



**HAL**  
open science

## Diffraction des rayons X par un polycristallin et microstructure en domaines ferroélectriques

C. Valot, N. Floquet, M. Mesnier, J.-C. Niepce

► **To cite this version:**

C. Valot, N. Floquet, M. Mesnier, J.-C. Niepce. Diffraction des rayons X par un polycristallin et microstructure en domaines ferroélectriques. *Journal de Physique IV Proceedings*, 1996, 06 (C4), pp.C4-71-C4-89. 10.1051/jp4:1996408 . jpa-00254291

**HAL Id: jpa-00254291**

**<https://hal.science/jpa-00254291>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

## Diffraction des rayons X par un polycristallin et microstructure en domaines ferroélectriques

C. Valot, N. Floquet, M. Mesnier et J.-C. Niepce

*Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, URA 23 du CNRS, Université de Bourgogne, BP. 138, 21004 Dijon cedex, France*

**Résumé :** La diffraction des rayons X par les matériaux polycristallins, technique d'investigation de la matière déjà extrêmement riche, offre une possibilité nouvelle : *l'étude et le suivi de la microstructure en domaines dans les matériaux ferroélectriques.*

Les grains monocristallins d'un matériau ferroélectrique sont divisés en domaines de polarisation uniforme dont l'arrangement antiparallèle et perpendiculaire minimise la déformation et l'énergie électrostatique. Cet arrangement dépend du conditionnement du matériau (monocristal, poudre, céramique...) et il est influencé par les contraintes physiques externes telles que la température, la pression ou un champ électrique. Habituellement, l'observation de la microstructure en domaines ferroélectriques est le plus souvent obtenue par microscopie optique ou électronique. Celle de la structure des murs de domaines ferroélectriques peut être réalisée par microscopie électronique en transmission à haute résolution. Toutefois, de telles études sont exigeantes aussi bien au niveau de la qualité du matériau que de l'investigation proprement dite. Il est montré, sur l'exemple d'un matériau ferroélectrique très anciennement connu, le métatitanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ , comment la microstructure en domaines laisse son empreinte dans le diagramme de diffraction des rayons X.

A température ambiante,  $\text{BaTiO}_3$  cristallise avec un réseau quadratique et son axe polaire est suivant [001]. Les raies de diffraction d'un doublet 00h/h00 ont un profil dissymétrique comparé à celui symétrique d'un matériau quadratique non ferroélectrique et cette dissymétrie est localisée à l'intérieur du doublet. Une analyse approfondie du diagramme de diffraction en fonction de divers facteurs physiques tels que le champ électrique ou la température a permis de corréler les modifications du diagramme de diffraction à celles de la microstructure en domaines ferroélectriques et de les quantifier:

- les intensités relatives des raies des doublets traduisent l'état de polarisation du matériau,
- l'élargissement des raies hhh traduit l'état de microdistorsion de réseau que sont les murs de domaines ferroélectriques,
- le profil dissymétrique des raies des doublets ou des triplets traduit l'état de contrainte de la microstructure en domaines ferroélectriques.

Enfin, il est montré comment le diagramme de diffraction de  $\text{BaTiO}_3$  évolue quand les dimensions des grains diminuent; cette évolution est à associer à une évolution de la microstructure en domaines ferroélectriques.

### Abstract :

A new way of investigation with classical powder diffraction techniques is proposed; so, using, as an example, the case of the famous ferroelectric material, barium titanate  $\text{BaTiO}_3$ , it is shown how very relevant informations related to the ferroelectric domain microstructure of such a material and its evolution can be obtained.

At room temperature,  $\text{BaTiO}_3$  is tetragonal and ferroelectric. The single crystalline grains are divided into ferroelectric domains within the polarization vector is uniform. Two domain types are coexisting:  $180^\circ$  domains (antiparallel polarization vectors) and  $90^\circ$  domains (perpendicular polarization vectors) in order to minimize the overall deformation and electrostatic energies. The polar axis is [001]. The  $90^\circ$  domain walls are (101) and (011) planes. Therefore, the ferroelectric microstructure and the crystallographic structure are in close relation.

The originality of this work is to reveal how the ferroelectric microstructure influences the X-ray powder diffraction (XRPD) diagram of a ferroelectric material. Such a microstructure may change with physical factors as pressure, electric field or temperature. The evolution of the XRPD diagram (particularly 002-200 double lines and hhh lines) with the two last physical factors, has been shown to be correlated to the ferroelectric microstructure changes. So, three main features have been already detected and studied:

- the intensity ratio of the 002-200 double lines is changing with the applied electric field and is directly related to the material polarization,
- the width of the hhh lines decreases when heating a powder above the ferroelectric to paraelectric transition temperature ( $T_c = 120^\circ\text{C}$ ). This decrease could not be explained by a classical lattice microdistorsion relaxation, which usually occurs for higher temperatures. It can be interpreted by the relaxation of particular lattice microdistorsion : the ferroelectric domain walls.
- compared to the symmetric XRD line profiles of a non ferroelectric tetragonal material, the 002-200 double line profiles of  $\text{BaTiO}_3$  are very asymmetrical; this asymmetry looks like an unusual diffracted intensity between the two lines. This particular intensity has been proved to be closely related to the stress state of the ferroelectric microstructure.

The study of the ferroelectric microstructure effects in the whole XRPD diagram would allow the use of powder diffraction as a very useful tool for the ferroelectric microstructure characterization. Moreover, the evolution of the XRPD of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> versus grain size is recalled; this evolution has to be related to an evolution of the ferroelectric domain microstructure.

## 1. INTRODUCTION

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) d'un matériau polycristallin contient de très nombreuses informations que l'on utilise classiquement. Ces informations sont obtenues à partir des positions, des intensités et enfin des profils des raies de diffraction ou alors à partir de l'ensemble du diagramme considéré comme un tout.

Cependant, ces dernières années, il a été montré que les grandeurs représentatives des raies de DRX sont, dans le cas où le matériau polycristallin est un matériau ferroélectrique, également fortement influencées par la microstructure en domaines qui caractérise ces solides. Le présent article a pour objectif, dans le cas d'un matériau ferroélectrique très anciennement connu le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>, de montrer et d'interpréter les empreintes de cette microstructure qui existent dans le diagramme de DRX.

Le paragraphe qui fait suite à cette introduction est consacré à rappeler en quoi consiste une microstructure en domaines ferroélectriques ainsi que des notions élémentaires relatives à la structure cristalline de BaTiO<sub>3</sub>. Le paragraphe suivant apporte les informations expérimentales démontrant la présence d'empreintes de la microstructure en domaines ferroélectriques dans le diagramme de DRX. Enfin, dans le dernier paragraphe, il est montré que le diagramme de DRX de ce célèbre matériau ferroélectrique est également fortement dépendant des dimensions des grains, en dehors de tout "effet de taille des cristallites" classique sur les profils des raies. Les observations expérimentales permettront alors de préciser l'influence des dimensions des grains sur la microstructure en domaines ferroélectriques.

## 2. MICROSTRUCTURE EN DOMAINES FERROELECTRIQUES

### 2.1 Un matériau ferroélectrique: BaTiO<sub>3</sub>

A la température ambiante, la structure cristalline de BaTiO<sub>3</sub> est la structure perovskite déformée par une légère elongation de la maille, suivant un des axes d'ordre 4, associée à une déformation de l'octaèdre TiO<sub>6</sub>. Le réseau est alors quadratique avec une quadraticité  $c/a$  très légèrement supérieure à 1 ( $c/a = 1,0108$  à 0°C). Dans la maille les positions des divers atomes ou ions sont telles que, contrairement à ce qui se passe dans la structure perovskite non déformée, le barycentre de l'ensemble des "oxygènes" et celui de l'ensemble des "titanes" et des "baryums" ne coïncident plus. Il en résulte, dans chaque maille, un moment dipolaire permanent suivant l'axe d'ordre 4 : le matériau est ferroélectrique.

### 2.2 Domaines ferroélectriques et murs de domaines

Pour minimiser l'énergie électrique et l'énergie mécanique résultant de cette transformation de la structure perovskite, la transformation ne se reproduit pas systématiquement suivant le même axe cristallin et dans le même sens; chacun des trois axes d'ordre 4 de la structure perovskite non déformée peut subir la transformation. Les mailles présentant un moment dipolaire dirigé dans la même direction se regroupent en domaines: les domaines ferroélectriques.

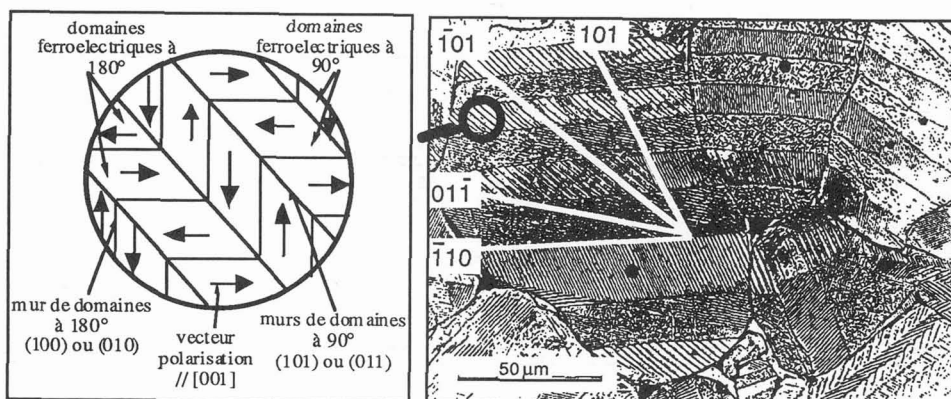
Il existe deux types de domaines (figure 1a):

- les domaines dits "à 180°" tels que dans deux domaines adjacents à 180° les vecteurs polarisation sont antiparallèles.
- les domaines dits "à 90°" tels que dans deux domaines adjacents à 90° les vecteurs polarisation sont perpendiculaires. Ces domaines à 90° sont de plus, dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, des domaines ferroélastiques.

Les domaines sont séparés par des murs de domaines qui sont développés parallèlement aux plans (100) et (010) pour les domaines à 180° et parallèlement aux plans (101) ou (011) pour les domaines à 90°.

La figure 1b donne la reproduction d'un cliché de microscopie de grains d'une céramique de BaTiO<sub>3</sub> (1): les domaines apparaissent comme de larges bandes traversant totalement les grains. Chacune de ces bandes est divisée en bandes beaucoup plus fines qui sont les domaines à 90°.

Les murs de domaines à  $90^\circ$ , dans une bande large, sont des plans soit  $(011)$  soit  $(01\bar{1})$  alors que dans la large bande adjacente ils sont des plans  $(101)$  ou  $(10\bar{1})$ . Deux larges bandes adjacentes sont séparées par des plans  $(110)$  ou  $(\bar{1}10)$ . Il est à signaler que, dans le cliché de la figure 1b, les domaines à  $180^\circ$  ne sont pas révélés; ils apparaîtraient avec un grossissement plus important tels que représentés dans la figure schématique 1a.



**Figure 1:** Relation entre la structure cristalline et la microstructure en domaines ferroélectriques dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  quadratique:

- (a) représentation schématique de la zone sélectionnée dans la loupe de la figure 1b,  
 (b) cliché de microscopie optique d'une céramique de  $\text{BaTiO}_3$  à gros grains d'après(1).

Relation between crystal structure and ferroelectric microstructure

- (a) schematical ferroelectric microstructure in a grain  
 (b) optical microscopy picture of a  $\text{BaTiO}_3$  ceramic grain

En raison de ces relations entre la structure cristalline et la microstructure en domaines ferroélectriques, un grain de  $\text{BaTiO}_3$  apparaît comme un cristal présentant de multiples macles. Le diagramme de DRX d'un tel matériau doit donc nécessairement contenir des empreintes de cette microstructure.

### 3. REVELATION DES EMPREINTES DE LA MICROSTRUCTURE EN DOMAINES FERROELECTRIQUES DANS LE DIAGRAMME DE DIFFRACTION.

Pour révéler ces empreintes, une solution simple consistait à faire varier d'une manière connue la microstructure en domaines ferroélectriques tout en enregistrant les diagrammes de DRX. Après une brève présentation du diagramme de DRX de  $\text{BaTiO}_3$ , il sera montré comment évolue ce diagramme, d'une part, en polarisant progressivement le matériau en le soumettant à un champ électrique progressivement croissant et, d'autre part, en le chauffant progressivement jusqu'à franchir la température de Curie.

#### 3.1 Le diagramme de diffraction de $\text{BaTiO}_3$

Le diagramme de DRX de la forme quadratique de  $\text{BaTiO}_3$  est représenté sur la figure 2. Comme pour le diagramme d'un matériau quadratique classique ayant une quadraticité voisine de 1, le diagramme est composé de raies simples hhh, de raies doubles hhl et de raies triples hkl. Les raies simples sont symétriques comme dans le cas d'un matériau quadratique classique.

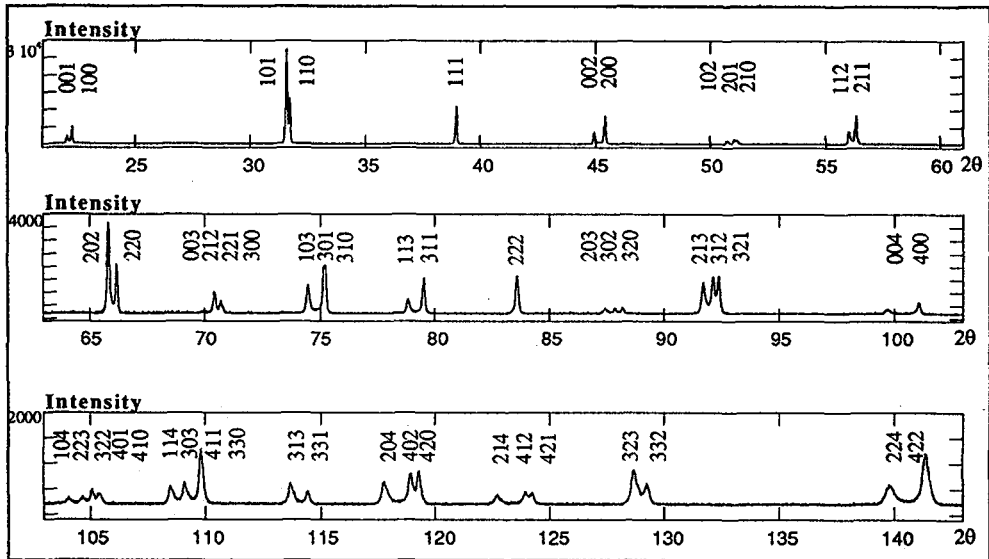


Figure 2 : Diagramme de DRX d'un échantillon pulvérulent de  $\text{BaTiO}_3$  quadratique à "gros grains".  
 $\text{BaTiO}_3$  XRD diagram

En revanche, les raies des doublets et des triplets présentent des profils particuliers qui peuvent être décrits de deux manières complémentaires. Considérons par exemple les raies 200 et 002 qui constituent un doublet. Ce doublet peut être décrit comme:

- la somme de deux raies dissymétriques (figure 3a);
- la moitié la plus large de chacune des deux raies est systématiquement située à l'intérieur du doublet.
- la somme de deux raies symétriques et d'une intensité diffractée particulière située entre les deux raies (figure 3b).

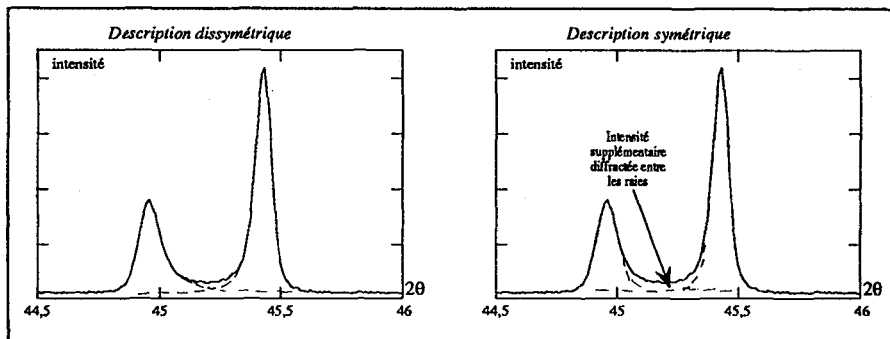


Figure 3 : Deux descriptions possibles du profil particulier d'un doublet  
 a) description dissymétrique b) description symétrique  
 Doublet lines description in the  $\text{BaTiO}_3$  XRD diagram  
 a) dissymmetric description b) symmetric description

L'étude de l'évolution du diagramme de DRX en fonction de facteurs physiques tels que la température et le champ électrique a permis de mettre en évidence deux empreintes de la microstructure en domaines ferroélectriques, - les intensités relatives des deux raies d'un

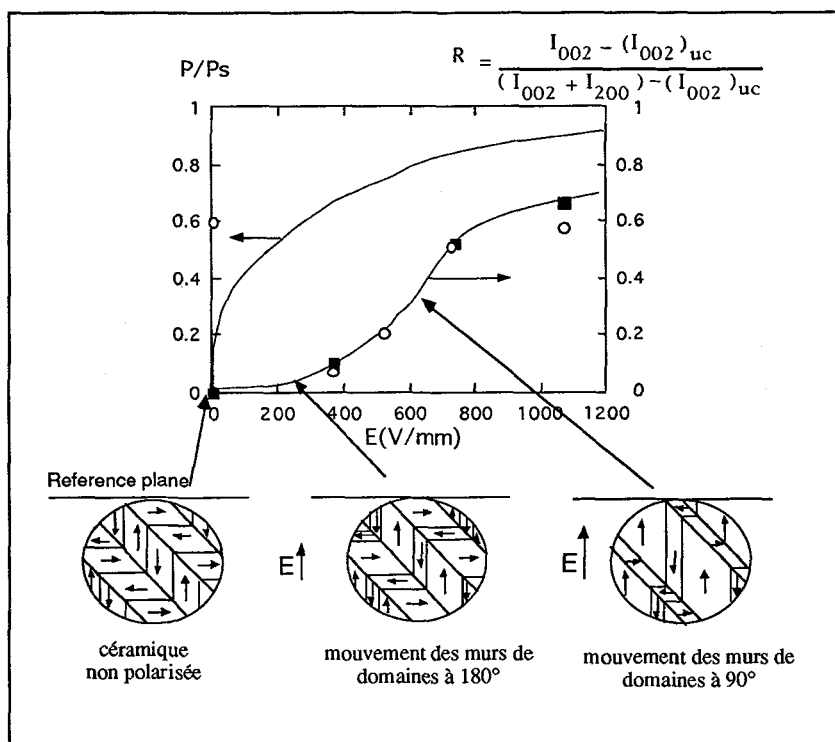
doublet, - les profils des raies simples symétriques. Elle a par ailleurs confirmé comme empreinte le profil particulier des doublets et des triplets.

### 3.2 Intensités relatives des raies et état de polarisation

Des expériences de diffraction des rayons X in-situ ont permis d'enregistrer le diagramme de diffraction d'un disque céramique de  $\text{BaTiO}_3$ , à "gros grains" ( $\Phi_{50} = 2\mu\text{m}$ ), non poli, lorsqu'un champ électrique est appliqué, perpendiculairement aux faces du disque. Un dispositif expérimental a été spécialement conçu dans ce but. Ainsi, les diagrammes de diffraction du matériau ont été enregistrés en fonction du champ électrique appliqué.

Pourquoi appliquer un champ électrique? Pour forcer le matériau à s'adapter à cette contrainte en modifiant sa microstructure en domaines et ainsi déceler les éventuelles modifications du diagramme de diffraction.

L'effet du champ électrique se traduit dans le diagramme de DRX par une évolution des intensités relatives des raies de diffraction. Par exemple dans le doublet 002/200, quand le champ électrique s'accroît, l'intensité de la raie 002 augmente aux dépens de la raie 200 (figure 4).



**Figure 4:** Comparaison de la courbe schématique de première polarisation obtenue par mesures électriques et de la courbe R obtenue par diffraction des RX quand un champ électrique croissant est appliqué perpendiculaire à la face d'un disque céramique ( $\text{BaTiO}_3$ ) (2). Evolution schématique correspondante de la microstructure en domaines ferroélectriques.  
 Comparison between a diagrammatic relative polarization curve and the R curve obtained by X-ray diffraction measurements. Corresponding schematic evolution of the ferroelectric domain microstructure

Ceci peut s'expliquer par le mouvement des murs de domaines ferroélectriques qui va dans le sens d'une croissance des domaines dont le vecteur polarisation est le plus proche du champ électrique. Le vecteur polarisation étant parallèle à l'axe  $c$  de la maille, la famille de plans (001) est favorisée par rapport à celle des plans (100) (figure 4). Les intensités relatives des raies traduisent donc l'état de polarisation du matériau.

Toutefois, la DRX ne distingue que les domaines à  $90^\circ$ ; elle ne peut distinguer deux domaines à  $180^\circ$ . De ce fait, la courbe de la figure 4 qui donne l'intensité relative de la raie 002 par rapport à celle de la raie 200 en fonction du champ appliqué, apparaît comme une courbe de première polarisation du matériau mais ne prenant en compte que les mouvements de parois de domaines à  $90^\circ$  alors qu'une courbe de première polarisation obtenue via des mesures électriques prend en compte les mouvements de toutes les parois de domaines. On peut remarquer (figure 4) que les deux courbes de première polarisation présentent des valeurs des pentes des tangentes à l'origine très différentes; la courbe résultant des mesures par DRX présente une pente quasi nulle à l'origine, cela signifie que la mise en mouvement des parois de domaines à  $90^\circ$  nécessite une énergie nettement supérieure à celle relative aux parois des domaines à  $180^\circ$ . Une étude permettant de distinguer quantitativement ces deux énergies est de ce fait tout à fait envisageable grâce à cette possibilité qu'offre la DRX.

### 3.3 Profils des raies simples et contribution des murs de domaines comme microdistorsions

Le profil des raies simples de type hhh est, à l'inverse de celui des raies des doublets, symétrique et très bien défini. La méthode de Williamson et Hall (3) permet d'apporter des données qualitatives sur l'évolution de la taille des domaines cohérents de diffraction et du taux de microdistorsions de réseau présentes dans le matériau. Le diagramme de Williamson et Hall est une droite dont la pente traduit le taux moyen apparent de microdistorsions de réseau et l'ordonnée à l'origine la dimension moyenne apparente des domaines cohérents de diffraction dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) considérés.

L'étude par cette méthode de l'élargissement des raies hhh avec la température a prouvé que les murs de domaines ferroélectriques se comportent comme des microdistorsions particulières (les enregistrements ont été réalisés au LURE sur le diffractomètre D23(4)). La figure 5 montre que pour des températures inférieures à  $T_c$ , la pente de la droite de Williamson et Hall diminue lorsque la température augmente.

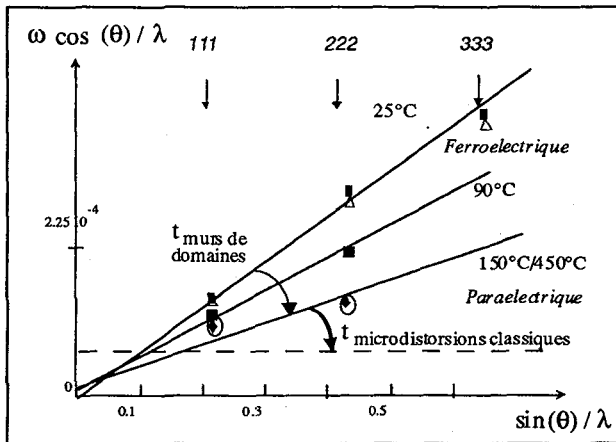
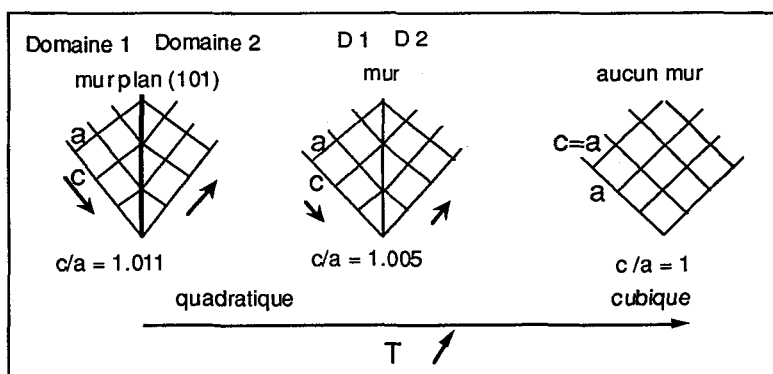


Figure 5 : Preuve expérimentale de la contribution des murs de domaines à l'élargissement des raies hhh par un comportement similaire à des microdistorsions de réseau classiques  
Experimental proof of the domain wall contribution as lattice microdistorsions to the line broadening

La diminution du taux de microdistorsions ne peut pas s'expliquer par une relaxation des microdistorsions de réseau classiques qui devrait avoir lieu à des températures bien supérieures ( $T_{\text{recuit}} = 1000^{\circ}\text{C}-1200^{\circ}\text{C}$ ) et devrait se poursuivre au delà de  $T_c$ . En revanche, il semble possible de relier cette diminution à une relaxation de microdistorsions particulières: les murs de domaines ferroélectriques.

Quand la température augmente, la quadraticité diminue, les murs de domaines séparent des zones dont le désaccord de réseau diminue jusqu'à disparaître quand le matériau devient cubique à  $T_c$ , c'est à dire quand il n'y a plus de domaines ferroélectriques et donc plus de murs de domaines (figure 6). Au dessus de cette température, la pente des droites de Williamson et Hall représente seulement le taux de microdistorsions classiques. Au refroidissement, la microstructure ferroélectrique réapparaît, la pente de Williamson et Hall reprend sa valeur initiale (aux faibles taux de microdistorsions relaxées à  $450^{\circ}\text{C}$  près).



**Figure 6 :** Représentation schématique de deux domaines ferroélectriques à  $90^{\circ}$  séparés par un mur de domaines à  $90^{\circ}$  en fonction de la température : lorsque la température augmente, le taux de microdistorsions que sont les murs de domaines diminue.  
Ferroelectric domain walls : particular lattice distortions

### 3.4 Profil particulier des doublets et triplets et état de contrainte de la microstructure en domaines ferroélectriques

3.4.1 : Evolution du profil particulier du doublet 002/200 en fonction du champ électrique appliqué et de la température.

#### 3.4.1.1 Influence d'un champ électrique appliqué à une céramique

La modification la plus visible du diagramme de diffraction en fonction du champ électrique est l'évolution des intensités des raies. Cependant, une étude approfondie montre que le profil particulier du doublet qui se traduit par une intensité diffractée supplémentaire entre les raies du doublet, évolue avec le champ électrique (figure 7).

En effet, cette intensité diffractée entre les raies du doublet,  $I_{002-200}$ , passe par un maximum en fonction du champ électrique (figure 8). La courbe donnant cette intensité particulière en fonction du champ appliqué apparaît comme la courbe dérivée de la courbe donnant le rapport des intensités des raies 002 et 200.

Ce maximum coïncide avec le maximum de déplacement des murs de domaines ferroélectriques à  $90^{\circ}$ , c'est à dire avec le point d'inflexion de la courbe représentant le rapport des intensités intégrées des deux raies,  $I_{002}/I_{200}$ , en fonction du champ. L'intensité diffractée entre les raies du doublet est donc bien caractéristique de la microstructure en domaines ferroélectriques. Elle semble reliée aux contraintes induites lors du déplacement des murs de domaines.



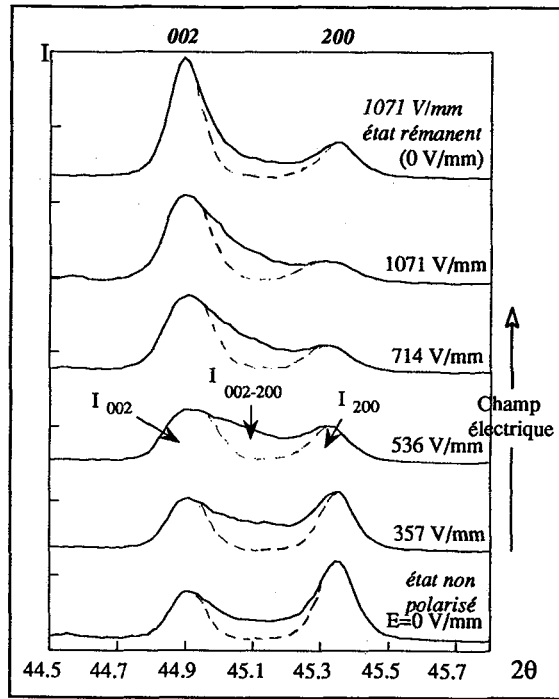


Figure 7 : Evolution du doublet 002/200 en fonction du champ électrique appliqué  
Evolution of the 002/200 doublet as the electric field increases

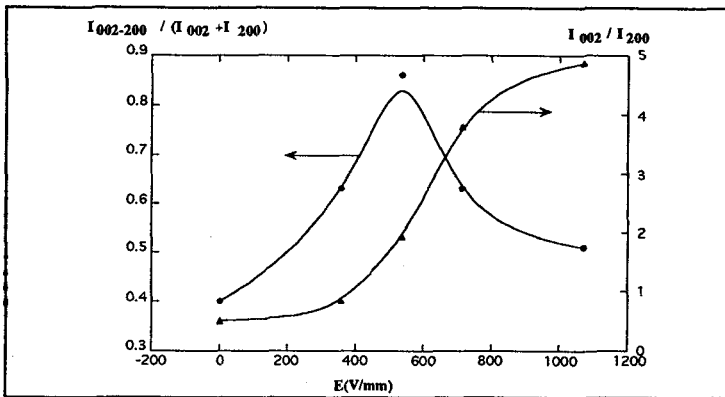
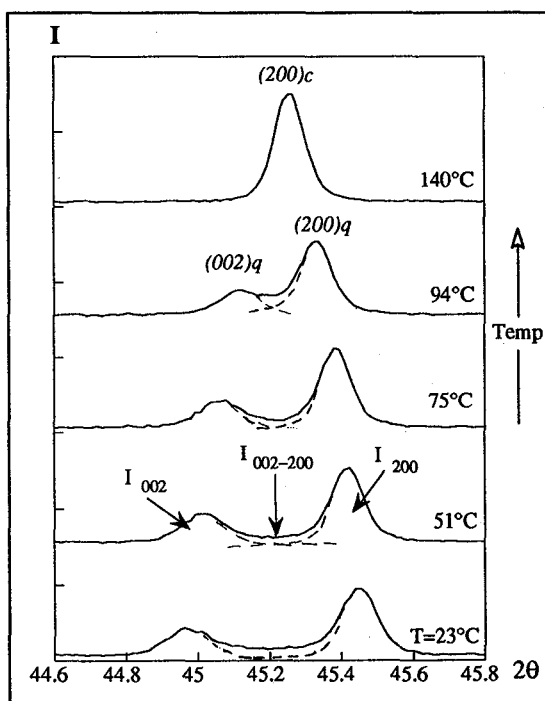


Figure 8 : Comparaison du rapport des intensités des raies 002 et 200 ( $I_{002}/I_{200}$ ) et de l'intensité particulière diffractée entre ces raies ( $I_{002-200}/(I_{002}+I_{200})$ ) en fonction du champ électrique(4).  
Comparison between the 002 and 200 line intensities and the particular intensity between the doublet lines as a function of electric

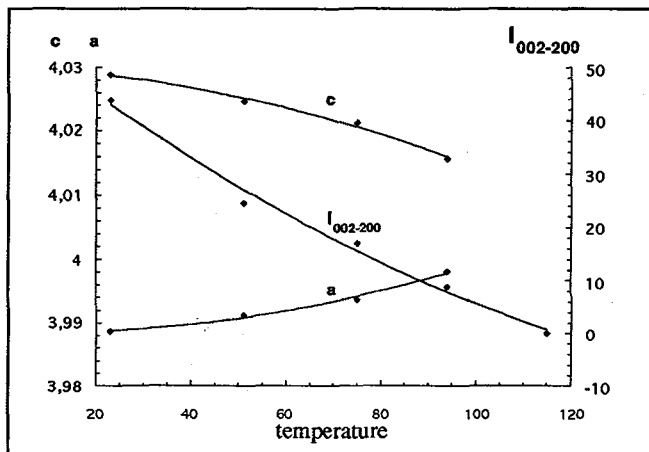
### 3.4.1.2- Influence de la température imposée à une poudre

Chauffer une poudre de  $\text{BaTiO}_3$  progressivement, jusqu'à une température supérieure à la température de Curie ( $T_c \approx 120^\circ\text{C}$ ), c'est à dire la température de transition quadratique-cubique, est une autre voie pour modifier et même faire disparaître la microstructure en domaines ferroélectriques. Quand la température augmente, l'intensité diffractée entre les raies du doublet décroît (figures 9 et 10), la quadraticité de la maille diminue, la microstructure en domaine s'évanouit progressivement. L'intensité diffractée entre les raies du doublet est une fois de plus en relation directe avec la microstructure en domaines ferroélectriques.

Il faut noter que l'intensité supplémentaire diffractée entre les raies du doublet est beaucoup plus importante dans une céramique frittée et même dans une pièce céramique crue que dans la poudre précurseur correspondante. Ceci est dû au fait que la microstructure en domaines est influencée par l'état de contrainte dans lequel se trouve le solide (5); celui-ci est certainement beaucoup plus important dans la céramique du fait des interactions mécaniques et électrostatiques entre les grains.



**Figure 9 :** Evolution du doublet 002/200 en fonction de la température.  
Evolution of the 002/200 doublet lines as a function of temperature



**Figure 10 :** Comparaison de l'évolution des paramètres de maille a et c avec l'évolution de l'intensité particulière diffractée entre les raies du doublet 002/200 en fonction de la température(6).  
Comparison between the lattice parameter evolution and the particular intensity between the doublet lines evolution as a function of temperature

### 3.4.2. Etude du profil particulier des doublets et des triplet : cohérence dans tout le diagramme de diffraction (6).

L'intensité diffractée particulière entre les deux raies du doublet 002/200 semble liée aux murs de domaines ferroélectriques. Etant donné qu'un mur de domaines coupe tous les types de plans cristallins excepté lui-même, l'effet des murs de domaines doit apparaître dans tout le diagramme de diffraction. C'est à dire que leur effet doit apparaître dans toutes les raies et de manière cohérente.

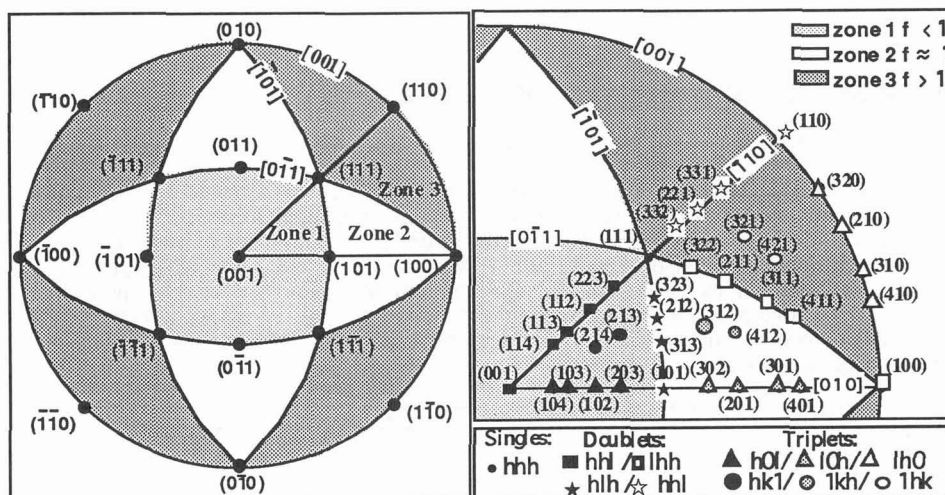
Deux méthodes complémentaires d'investigation ont été utilisées pour décrire le profil particulier des doublets et ainsi montrer la cohérence de cette particularité dans l'ensemble du diagramme. Le diagramme de diffraction utilisé dans cette étude a été enregistré dans les conditions suivantes: goniomètre  $\theta-2\theta$  SIEMENS D500,  $\lambda = \lambda_{K\alpha 1}$  de Cu. Une poudre de  $BaTiO_3$  dont la taille de grain moyenne est comprise entre 1 et 2  $\mu m$  a été choisie afin d'obtenir une séparation suffisante des raies des doublets et triplets (cf. § 4.1 et 4.2)

#### 3.4.2.1- Description dissymétrique des doublets et triplets.

Selon la première méthode d'investigation, un doublet ou un triplet est considéré comme la somme de deux ou trois raies dissymétriques. Toutes les raies du diagramme ont été ajustées à une fonction de Pearson VII dissymétrique sans aucun critère physique a priori et en utilisant le logiciel Profile de SIEMENS. La dissymétrie d'une raie est représentée par le rapport entre la largeur intégrale de la partie gauche et la largeur intégrale de la partie droite de la raie. Ce facteur de dissymétrie, noté  $f$ , est supérieur à 1 si la raie est dissymétrique à gauche, inférieur à 1 si la raie est dissymétrique à droite et égal à 1 si la raie est symétrique. Tous les ajustements aberrants qui surviennent lorsque les raies sont trop mélangées n'ont pas été pris en compte.

La projection stéréographique (001) donne une vue synthétique des résultats (figure 11a). Les méridiens [011], [101] et leurs équivalents interceptent les plans de types (111). Ils définissent ainsi trois zones qui correspondent à l'éclatement des raies lors de la transformation cubique-quadratique : une raie de la structure cubique éclate en trois raies de la structure quadratique.

La figure 11b est une projection agrandie de la zone de la figure 11a, relative aux raies hkl non équivalentes. On peut voir qu'il existe un arrangement des positions des pôles relatifs aux familles de plans contribuant aux raies des doublets et des triplets selon leur type.



**Figure 11 :** Facteur de dissymétrie des raies dans la projection stéréographique (001) de la structure de  $\text{BaTiO}_3$ .

- a) projection complète,  
 b) projection agrandie de la zone relative aux raies hkl non équivalentes.  
 (001) stereographic projection of  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal structure

Les raies des doublets sont sur les méridiens  $[1\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}01]$ . Les deux raies d'un doublet de type hhl/lhh sont sur les méridiens  $[1\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}1]$ , respectivement. Les deux raies d'un doublet de type hlh/hhl sont sur les méridiens  $[\bar{1}01]$ ,  $[1\bar{1}0]$ , respectivement. Les raies sur le méridien  $[1\bar{1}0]$  ont une intensité par rapport à celles qui sont sur les autres méridiens du fait de la différence de multiplicité.

Les raies des triplets de type h0l/l0h/lh0 sont sur des méridiens  $[010]$  et  $[001]$ . La première raie est sur le méridien  $[010]$  entre les plans (001) et (101). La seconde est sur le méridien  $[010]$  entre les plans (100) et (101). La troisième est sur le méridien  $[001]$  entre les plans (100) et (110). Chacune des raies des triplets de type hkl/lkh/lhk sont dans l'une des trois zones définies précédemment.

Le facteur de dissymétrie  $f$  est reporté sur la projection stéréographique pour chaque raie (figure 11). Il est ainsi possible de constater que : - les raies dissymétriques à droite ( $f = 0.6-0.8$ ) sont dans la zone 1, - les raies presque symétriques ( $f$  proche de 1) sont dans la zone 2, - les raies dissymétriques à gauche ( $f = 1.2-1.4$ ) sont dans la zone 3. Ces résultats montrent que les valeurs qui quantifient la dissymétrie des raies du diagramme de DRX sont cohérentes avec la structure cristalline de  $\text{BaTiO}_3$ .

Pour chacun des doublets, le rapport du facteur de dissymétrie de la première raie sur le facteur de dissymétrie de la seconde raie ( $f_1/f_2$ ) est quasi constant. Ceci prouve que la dissymétrie est la même quel que soit le doublet considéré. Il faut noter que dans un doublet la première raie est dissymétrique "à droite" et la seconde raie est dissymétrique "à gauche". Ce fait est en accord avec la description du profil particulier du doublet comme une intensité supplémentaire diffractée entre les deux raies.

Pour les triplets, la première raie est dissymétrique "à droite", la seconde est presque symétrique et la troisième est dissymétrique "à gauche". Cette observation montre qu'un triplet peut être analysé comme trois doublets en associant les raies deux à deux. Ainsi, la première raie est toujours dissymétrique à droite car ses raies associées sont la seconde ou la troisième raie. La troisième raie est toujours dissymétrique à gauche car ses raies associées sont la première et la seconde raie. La seconde raie, quant à elle, est plutôt symétrique car elle est dissymétrique à

gauche si la première raie lui est associée et dissymétrique à droite si la troisième raie lui est associée.

3.4.2.2- Description symétrique des doublets et triplets.

3.4.2.2.1. Manifestation d'un "plateau" d'intensité entre les raies des doublets.

Selon une seconde méthode d'investigation, le profil particulier d'un doublet est considéré comme la somme de deux raies symétriques et d'une intensité supplémentaire entre les raies. La partie gauche de la première raie et la partie droite de la seconde raie sont bien définies. Deux raies symétriques sont construites en faisant l'image de chacune des moitiés de raies bien définies. Les deux raies symétriques résultantes sont soustraites du profil expérimental du doublet. La différence apparaît comme une fonction rectangulaire ou "plateau" dont les extrémités correspondent à la position des deux raies symétriques. Tous les doublets peuvent être ainsi décrits (figure 12).

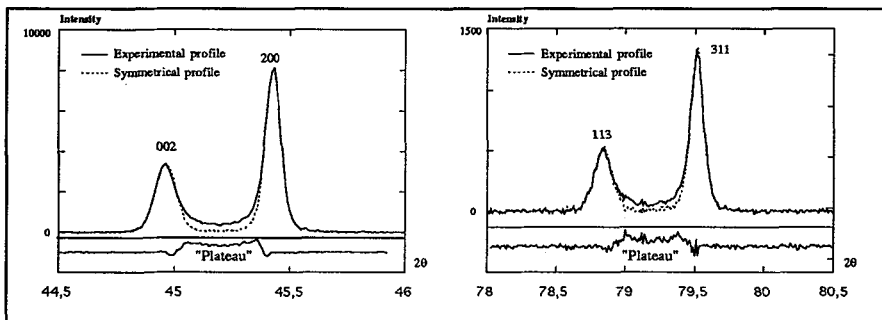


Figure 12 : Manifestation d'un "plateau" entre les deux raies d'un doublet.  
Manifestation of a "plateau" between the lines of a doublet.

L'intensité du plateau est de l'ordre de 8 à 12 % de l'intensité globale du doublet et cela quel que soit le doublet considéré.

L'intensité du doublet peut s'exprimer ainsi :  $I_{\text{doublet}} = (I_{\text{hhl}} + I_{\text{hhh}} + p_d)$

avec  $I_{\text{hhh}} = 2I_{\text{hhl}}$  si  $h < 1$  et  $I_{\text{hhl}} = I_{\text{hhh}}$  si  $h > 1$

$p_d = p_{\text{dmax}} \cdot \Delta 2\theta =$  intensité du plateau pour le doublet

$p_{\text{dmax}} =$  intensité maximale du plateau

$\Delta 2\theta =$  différence angulaire entre les positions des raies.

Si l'intensité du plateau rapportée à l'intensité du doublet est constante, l'intensité maximum du plateau dépend de la différence angulaire entre les deux raies.

3.4.2.2.2. Modèle du plateau appliqué au triplets.

Comme nous l'avons montré précédemment un triplet est composé de raies associées deux à deux. Le modèle du plateau peut donc être appliqué de la même façon qu'au doublet. L'intensité du triplet s'exprime par :  $I_{\text{triplet}} = (I_{\text{hkl}} + I_{\text{ikh}} + I_{\text{hik}} + p_t)$

Pour des raisons de clarté, on note  $I_{\text{hkl}} = I_1$ ,  $I_{\text{ikh}} = I_2$ ,  $I_{\text{hik}} = I_3$  avec  $I_1 = I_2 = I_3$

$p_t$  est l'intensité supplémentaire diffractée entre les trois raies du triplet.

$$p_t = p_{12} + p_{23} + p_{13}$$

$$\text{avec } p_{12} = p_{12\text{max}} \cdot \Delta 2\theta_{12},$$

$$p_{23} = p_{23\text{max}} \cdot \Delta 2\theta_{23},$$

$$p_{13} = p_{13\text{max}} \cdot \Delta 2\theta_{13}$$

Etant donné qu'un doublet est un triplet particulier, l'intensité supplémentaire entre les raies doit être la même dans un doublet ou un triplet.

$$p_t / I_{\text{triplet}} = p_d / I_{\text{doublet}} \quad \text{et} \quad p_{12} = p_{23} = p_{13} = p_t / 3$$

Dans un triplet, l'intensité au maximum des trois plateaux dépend de la position angulaire de la raie centrale par rapport aux deux autres raies. (figures 13b et 13c)

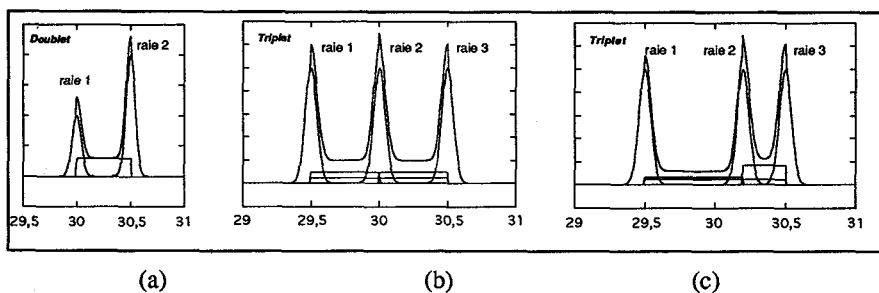


Figure 13 : Modèle du plateau pour un doublet (a) et appliqué aux triplets (b)(c).  
Plateau model for the doublet and the triplet

L'approche fondée sur une description dissymétrique des raies a montré que les doublets et les triplets peuvent être analysés de la même façon. Aucune famille de plans (hkl) ne semble être singulière. Le profil particulier des doublets et des triplets est cohérent dans tout le diagramme de diffraction.

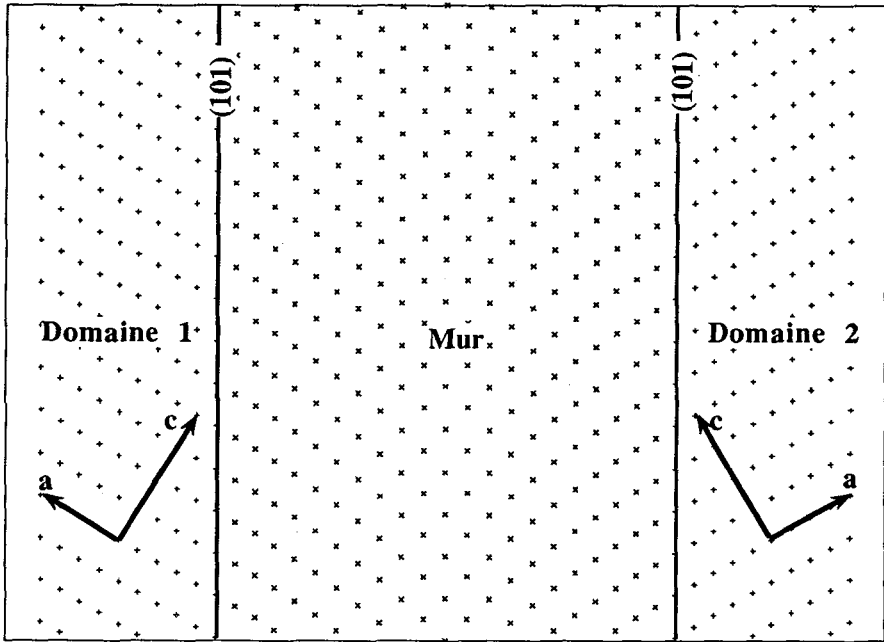
L'approche fondée sur une description symétrique des raies et sur l'existence d'une intensité diffractée entre les raies a montré que cette intensité supplémentaire a la forme d'un "plateau" d'intensité. Le modèle du plateau confirme lui aussi la cohérence de la particularité du profil dans tout le diagramme de DRX. Il permet en outre de bien distinguer la particularité du diagramme de diffraction d'un matériau ferroélectrique de celui d'un matériau quadratique classique

### 3.4.3. Modèle du plateau et description de la structure du mur de domaine ferroélectrique

Le profil particulier des doublets et des triplets semble pouvoir être interprété comme une distribution de la distance réticulaire au sein du matériau. Le modèle du plateau d'intensité montre que cette distribution est "constante" et que la distance interréticulaire varie continûment de la valeur qu'elle a pour la famille de plan considérée à la valeur relative à la famille de plans qui lui est associée. Deux plans associés se déduisent l'un de l'autre selon un miroir associé aux plans (101) ou (011). Il est intéressant de noter que deux domaines à 90° se correspondent par le même plan de symétrie qui est en fait le mur entre deux domaines à 90°.

En résumé, les deux raies symétriques d'un doublet résultent de la diffraction par chacun des deux domaines ferroélectriques à 90° alors que le plateau provient de la zone frontière de raccordement entre les deux domaines.

Cette interprétation décrit le mur de domaines comme une zone frontière de raccordement et non comme un simple plan de macule. L'épaisseur du mur est proportionnelle à l'intensité du plateau. Ce mur est constitué de plans cristallins dont la distance interréticulaire varie continûment de la valeur relative aux plans hkl dans le premier des domaines à 90° à la valeur relative aux plans lkh ou hlk associés dans le domaine à 90° adjacent.

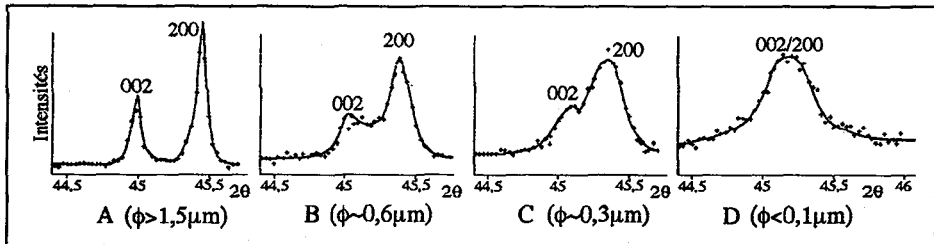


**Figure 14 :** Modèle du plateau et évolution du réseau cristallin dans un mur de domaine à  $90^\circ$ .  
Plateau model and evolution of the cristalline lattice inside a  $90^\circ$  domain wall

#### 4. DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE $\text{BaTiO}_3$ EN FONCTION DES DIMENSIONS DES GRAINS

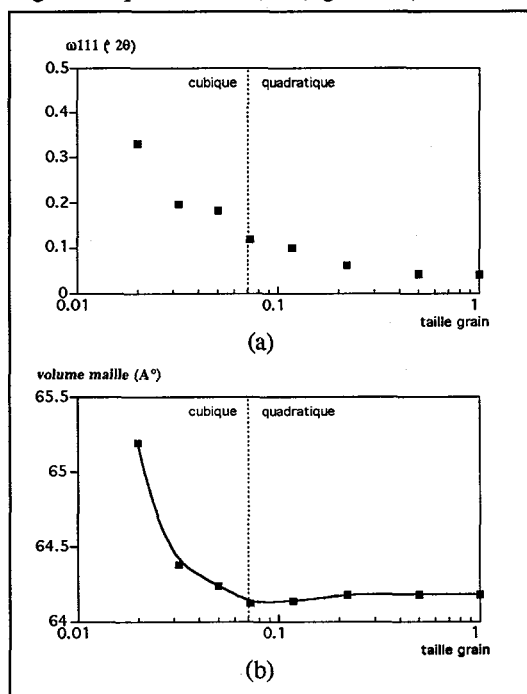
##### 4.1 L'observation expérimentale

Le diagramme de diffraction d'un solide polycristallin voit classiquement ses raies s'élargir lorsque l'approximation du cristal infini n'est plus satisfaite au niveau de chacun des cristallites de l'échantillon.  $\text{BaTiO}_3$  n'échappe pas à cette règle générale. Toutefois, pour des dimensions des cristallites nettement supérieures à celles pour lesquelles on observe habituellement cet élargissement, le diagramme de DRX des échantillons polycristallins de  $\text{BaTiO}_3$  présente une évolution très sensible et très particulière lorsque les dimensions des cristallites varient. La considération du doublet 002/200 permet de visualiser cette évolution (figure 15).



**Figure 15:** Couples de raies de DRX 002/200 de divers échantillons pulvérulents de  $\text{BaTiO}_3$  de dimensions moyennes des grains décroissantes de A vers D (7).  
Evolution of the 002/200 doublet lines of fine grain  $\text{BaTiO}_3$  samples as a function of grain size

Lorsque l'on passe d'un échantillon tel que A à B puis à C et à D, les raies de diffraction des doublets et des triplets s'élargissent de manière dissymétrique tout en se rapprochant alors que dans le même temps les profils symétriques des raies simples hhh n'évoluent pas sensiblement, pour des dimensions des grains supérieures à 0.2  $\mu\text{m}$  (figure 16a).



**Figure 16 :** Influence de la dimension des cristallites dans une série de poudres de BaTiO<sub>3</sub> ayant la même origine chimique et préparative (8):

a) sur la largeur à mi-hauteur de la raie 111.  
b) sur le volume de la maille.

Influence of the crystallite size of fine grain BaTiO<sub>3</sub> sample (same chemical origin and same preparation) (8):

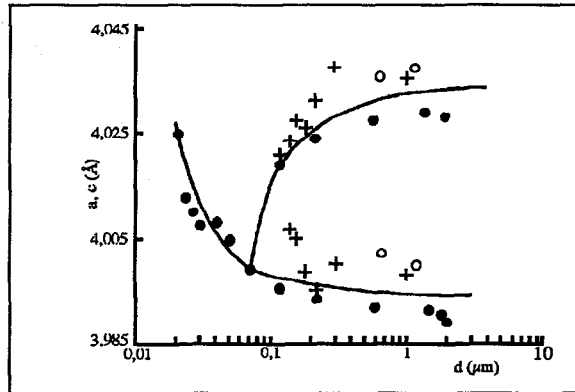
a) on the 111 line FWHM  
b) on the unit cell volume.

## 4.2 Evolution des positions des raies

Le rapprochement des raies de DRX de BaTiO<sub>3</sub> quadratique lorsque les dimensions des grains diminuent a été observé de longue date (9); il est dû à une diminution progressive de la quadraticité de la maille (figure 17) qui s'effectue à volume de maille constant (figure 16b).

Au dessus d'une valeur du diamètre des grains de l'ordre de 1 à 5  $\mu\text{m}$ , la quadraticité est constante et égale à celle donnée dans la littérature pour le monocristal à 298K(12). Au contraire, au dessous d'une valeur du diamètre légèrement inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$ , les grains apparaissent comme ayant une structure cubique avec un paramètre de maille qui croit, et donc un volume de maille qui augmente (figure 16b), quand les dimensions des grains continuent de diminuer. La variété cubique de BaTiO<sub>3</sub> est sa variété haute température, stable au dessus de 120°C; la diminution de la dimension des grains stabilise donc la phase haute température à la température ambiante. Ce phénomène était connu pour d'autres solides, en particulier la zirconne. Il a reçu une explication thermodynamique complète (13, 14).





**Figure 17:** Valeurs des paramètres de maille en fonction des dimensions des cristallites dans une série de poudres de  $\text{BaTiO}_3$  ayant la même origine chimique et préparative (● (10)); Valeurs obtenues par de précédents auteurs (○ (7), + (11)) ( $T=298 \text{ K}$ ,  $P= 10^5 \text{ P}$ ).  
Lattice parameters as a function of the crystallite size

### 4.3 Evolution des profils des raies

#### 4.3.1 Les évolutions des profils observées

Les évolutions observées des profils sont assez particulières. Leur première caractéristique est le fait qu'elles semblent n'affecter que certaines raies de diffraction. En effet, les raies hkl ou hhl qui éclatent, respectivement en trois ou en deux composantes, lors du passage de l'état cubique paraélectrique à l'état quadratique ferroélectrique, subissent une modification de profil plus ou moins importante. Dans le même temps, les raies hhh qui demeurent uniques lors de ce changement de phase ne semblent subir qu'un faible élargissement, du moins si les dimensions des cristallites demeurent supérieures à  $0,2 \mu\text{m}$ . Une seconde caractéristique est le fait qu'une raie hhl est dissymétrisée en sens inverse de la raie correspondante lhh du même doublet. Cet élargissement n'apparaît donc pas comme pouvant être dû aux causes habituelles d'élargissement, faibles dimensions des cristallites et présence de microdistorsions, qui se manifesteraient de manière similaire au niveau de toutes les raies de diffraction, compte tenu de la symétrie cristalline de  $\text{BaTiO}_3$ .

Une cause alors envisageable est une distribution des valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  qui entraîne une distribution de la position des raies de diffraction donc leur élargissement (7, 15). Les effets des distributions des valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  se compensent au niveau des raies hhh dont la largeur est quasi invariante pour des dimensions de cristallites qui demeurent supérieures à  $0,1 \mu\text{m}$ . Cette observation impose une relation entre les variations  $\delta a$  de  $a$  et  $\delta c$  de  $c$  à l'intérieur d'un même domaine diffractant:

$$\delta c = - 2 \delta a$$

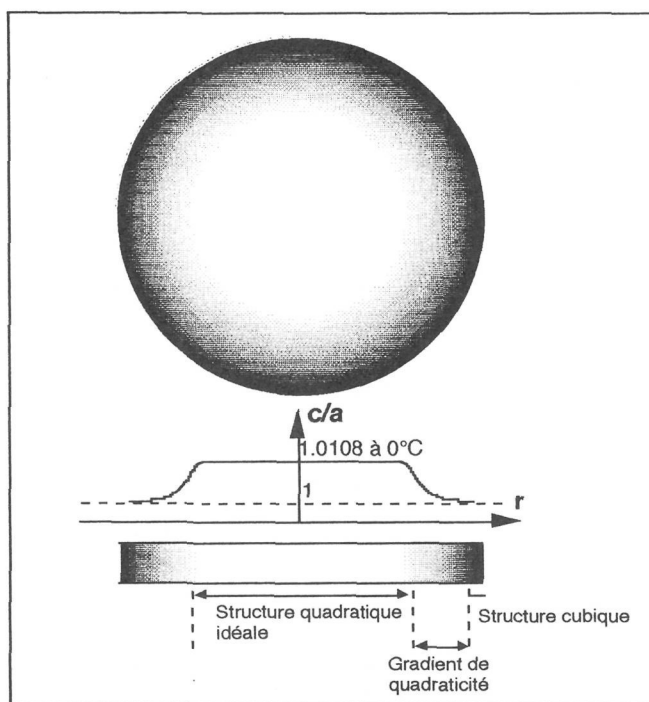
Cette relation équivaut à dire que, au premier ordre près, le volume de la maille demeure constant dans ces variations. Cette déduction est bien en accord avec les valeurs du volume de la maille calculées à partir des résultats des affinements des paramètres de maille en fonction des dimensions des cristallites (figure 16b).

*L'élargissement des raies dans des échantillons polycristallins de  $\text{BaTiO}_3$  quadratique est principalement dû à une distribution des valeurs des paramètres de maille et cette distribution dépend de la dimension des grains de l'échantillon.*

### 4.3.2 La première interprétation: le gradient de quadraticité

Il convenait alors d'établir l'origine de cette distribution des paramètres de maille dans les échantillons polycristallins de  $\text{BaTiO}_3$ . Une voie logique pour interpréter ce résultat est inspirée par deux considérations et développée dans (7). Tout d'abord, il a été montré plus haut (figure 17) qu'une diminution suffisante des dimensions des cristallites de  $\text{BaTiO}_3$  stabilise, à la température ambiante et sous la pression atmosphérique normale, sa forme cubique, haute température. Par ailleurs, dans un grain monocristallin d'un solide quelconque, les conditions d'équilibre entre les diverses forces agissant sur les ions et les atomes ne sont pas les mêmes au voisinage de la surface ou loin de la surface. Les paramètres de maille du réseau cristallin, fruits de cet état d'équilibre, ne doivent donc pas avoir exactement les mêmes valeurs à coeur et en surface. Il doit donc exister, à l'intérieur d'un grain monocristallin, une variation continue de ces paramètres de maille, de la surface où les phénomènes superficiels présentent une influence maximale, jusqu'à une certaine distance de la surface au-delà de laquelle ces phénomènes superficiels ont une influence négligeable.

Ces deux considérations amènent à penser qu'au voisinage de la surface des grains,  $\text{BaTiO}_3$  serait sous sa forme haute température, cubique, stabilisée par la présence de l'énergie de surface. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, la quadraticité de la maille augmenterait jusqu'à avoir la valeur connue pour  $\text{BaTiO}_3$  à l'état de cristal infini. Il y aurait donc un véritable "gradient de quadraticité" entre la surface et le coeur des grains de  $\text{BaTiO}_3$ . La figure 18 propose une représentation schématique de l'état structural à l'intérieur d'un grain de  $\text{BaTiO}_3$ , conforme à cette proposition d'interprétation des résultats expérimentaux.



**Figure 18:** Représentation schématique, à l'aide d'un dégradé de gris, du gradient de quadraticité de la surface vers le coeur à l'intérieur d'un grain monocristallin de  $\text{BaTiO}_3$ .

Schematic representation of the tetragonality gradient from the surface to the bulk inside a  $\text{BaTiO}_3$  monocristalline grain

Les résultats expérimentaux obtenus s'interprètent bien dans le cadre de cette hypothèse. Lorsque les grains sont gros, le volume diffractant est essentiellement constitué du coeur des grains : l'état structural dominant est l'état quadratique normal et les raies de DRX des doublets et des triplets sont disjointes. Au contraire, lorsqu'un échantillon est constitué de grains fins, les couches cristallines superficielles représentent une proportion non négligeable du volume diffractant : l'état structural dominant n'est alors plus l'état quadratique normal mais une situation intermédiaire entre cet état et l'état cubique et d'autant plus déplacée vers l'état cubique que les grains sont plus fins. Les raies de diffraction des doublets hhl/lhh connaissent alors l'évolution de A vers D donnée dans la figure 15.

L'investigation de l'état cristallin dans les grains de  $\text{BaTiO}_3$  semble avoir permis d'estimer à 5 nm l'épaisseur de la couche cubique à la surface des grains (16) mais conduit à des résultats qui montrent que cette hypothèse, à elle seule, ne peut pas permettre de rendre compte de la variation importante des profils des raies observés (8). La prise en compte d'une variation de la microstructure en domaines ferroélectriques avec les dimensions des grains est alors apparue comme une nécessité.

#### 4.3.3 Vision actuelle et conclusion: l'évolution de la microstructure en domaines ferroélectriques avec les dimensions des grains.

La microstructure en domaines ferroélectriques dépend effectivement de la dimension des grains. Arit et al (1) ont établi expérimentalement une relation entre les dimensions des domaines à  $90^\circ$  et les dimensions des grains (figure 19).

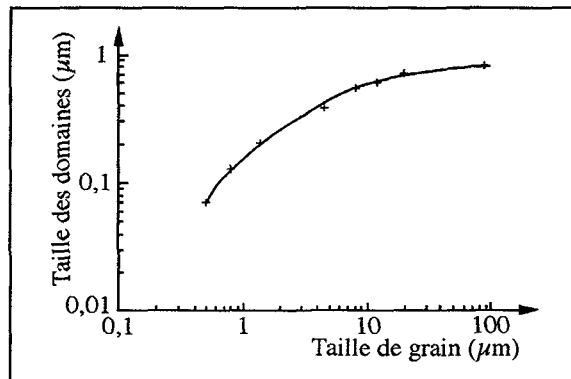


Figure 19 : Dimension moyenne des domaines ferroélectriques "à  $90^\circ$ " en fonction de la dimension des grains dans des céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  pur (1).

$90^\circ$  ferroelectric domain size as a function of the  $\text{BaTiO}_3$  ceramic grain size

D'après ces informations, il apparaît que lorsque les dimensions des grains de  $\text{BaTiO}_3$  diminuent, les dimensions des domaines ferroélectriques à  $90^\circ$  diminuent également; la densité en murs de domaines à  $90^\circ$  augmente donc dans le matériau. Pour une quantité de matière diffractante donnée, il en résulte donc qu'une proportion plus importante est constituée par de la matière contenue dans les murs de domaines. Cette matière contenue dans les murs de domaines contribue donc de plus en plus à l'intensité diffractée au fur et à mesure que les dimensions des grains de  $\text{BaTiO}_3$  diminuent.

Cette constatation montre que le diagramme de diffraction du titanate de baryum quadratique, ferroélectrique, devient de plus en plus complexe au fur et à mesure que les dimensions des grains diminuent. Dans ces conditions, une description complète du matériau, pour rendre compte pleinement de la totalité du diagramme de DRX, doit prendre en compte la distribution des paramètres de maille associée à la dimension des grains monocristallins ainsi que celle associée aux murs de domaines à  $90^\circ$ , la dimension des domaines conditionnée par la dimension

des cristallites et, bien évidemment, les variations des positions atomiques relatives qui sont associées, dans le cas de BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique, à toute variation de la quadraticité.

Seule une modélisation du matériau puis un calcul des diagrammes de DRX dans leur intégralité devrait pouvoir permettre, via une comparaison aux diagrammes expérimentaux, de proposer une description complète et cohérente de ce matériau ferroélectrique en fonction de la dimension des grains. Une première approche a été tentée (17). Elle a permis de se poser la question : quels sont les domaines cohérents de diffraction pour un matériau ferroélectrique dont les grains sont subdivisés en domaines ferroélectriques? Une modélisation plus approfondie de ce phénomène est en cours de développement.

### Remerciements.

Les auteurs remercient très chaleureusement J.F. Bézar (CNRS Grenoble), M. Bessières (LURE Orsay), D. Louër (CNRS Rennes) et J. Pannetier (Pechiney Vorepess) pour leur aide et les très fructueuses discussions qu'ils ont bien voulu rendre possibles.

### Références.

- (1) Arlt G., Hennings D. et De With G., *J.Appl.Phys.*, **58** (1985) 1619,1625.
- (2) Valot C.M., Berar J.F., Courtois C., Maglione M., Mesnier M. et Nièpce J.C., *Ferroelectrics Letters*, **17** (1994) 5,12.
- (3) Williamson G.K. et Hall W.H., *Acta. Met.*, **1** (1953) 22,.....
- (4) Valot C.M., Floquet N., Perriat P., Mesnier M. et Nièpce J.C., *Ferroelectrics*, (acceptée)
- (5) Sarrazin P., Thierry B. et Nièpce J.C., *J. Europ. Ceram. Soc.*, **15** (1995) 623,629.
- (6) Valot C.M., Floquet N., Mesnier M. et Nièpce J.C., *EPDIC IV*, Chester (GB) July 1995
- (7) Malbe S., Mutin J.C. et Nièpce J.C., *J.Chim.Phys.*, **89** (1992) 825,843.
- (8) Caboche G., Relation structure-dimensions des grains monocristallins: cas d'un matériau polaire, BaTiO<sub>3</sub>, Thèse, Dijon, Sept. 1991.
- (9) Anliker M., Brugger H.R. et Kanzik W., *Helv.Phys.Acta.*, **27** (1954) 99,124.
- (10) Caboche G., Chaput F., Boilot J.P. et Nièpce J.C., *Silicates Indus.*, **5-6** (1993) 103,107.
- (11) Uchino K., Sadanaga E. et Hirose T., *J.Amer.Ceram.Soc.*, **72** (1989) 1555,1558.
- (12) Beaucamps Y., Thèse, Dijon, 1984.
- (13) Perriat P., Nièpce J.C. et Caboche G., *J.Thermal Anal.*, **41** (1994) 635,649.
- (14) Perriat P. et Nièpce J.C., *J. High Temp.Chem.Proces.*, **3** (1995) 585,600.
- (15) Hoang M., Mutin J.C., Nièpce J.C. et Olivo O., *C.R.Acad.Sc.Paris*, **297** (1983) 899,902.
- (16) Takeuchi T., Ado K., Asai T., Kageyama H., Saito Y., Masquelier C. et Nakamura O., *J.Amer.Ceram.Soc.*, **77** (1994) 1665,1678.
- (17) Caboche G., Berar J.F., Mesnier M., Nièpce J.C., Pannetier J. et Ravet M.F., *Silicates Indus.*, **11-12** (1993) 239,243.