



HAL
open science

Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x%PT

Mouhamed Amin Hentati

► **To cite this version:**

Mouhamed Amin Hentati. Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x%PT. Autre. Ecole Centrale Paris; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2013. Français. NNT : 2013ECAP0039 . tel-01003354

HAL Id: tel-01003354

<https://theses.hal.science/tel-01003354>

Submitted on 10 Jun 2014

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.



Faculté des Sciences de Sfax
Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques

Ecole Centrale Paris
Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides

Mémoire de Thèse intitulé :

**EFFETS DES INHOMOGENEITES LOCALES
ET DES CONTRAINTES EXTERIEURES SUR LES
PROPRIETES DIELECTRIQUES ET
STRUCTURALES DES MONOCRISTAUX
PZN-X%PT.**

présenté par


Mouhamed Amin HENTATI

Entrant dans le cadre de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences des
Matériaux

2012-2013

Soutenu le 15/06/2013 devant le jury :

M. Ahmed MAALEJ	Professeur à la FSS	Président
M. Kamel KHIROUNI	Professeur à la FSG	Rapporteur
M. Laurent LEBRUN	Professeur à l'INSA	Rapporteur
M. Jérôme ROUQUETTE	Chargé de Recherche CNRS	Examineur
M. Hichem DAMMAK	Professeur à l'ECP	Encadreur
M. Hamadi KHEMAKHEM	Professeur à la FSS	Encadreur



Juste un petit mot pour dire merci !

A mon Père et ma Mère

A ma Chère Randa

A mon petit Ahmed

A mon frère

A mes sœurs

A tous qui me sont chers.

Mouhamed Amin



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques (LMF) de la Faculté des Sciences de Sfax sous la direction de M. Hamadi KHEMAKHEM et au laboratoire Structures, Propriétés et Modélisations des Solides (SPMS) de l'Ecole Centrale Paris sous la direction de M. Jean-Michel KIAT, que je tiens à les remercier pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je suis profondément reconnaissant à mon encadreur M. Hamadi KHEMAKHEM, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, pour son encouragement, ses qualités d'écoute et de rigueur, son aide, sa compétence, ses conseils précieux qui m'ont impressionné sur le plan humain et scientifique.

Il m'est très difficile d'exprimer en un peu de mots tout ce que je dois envers M. Hichem DAMMAK, Professeur à l'Ecole Centrale Paris, pour l'importance qu'il a accordée à mes travaux, avec compétence, beaucoup de gentillesse et d'efficacité, qu'il trouve ici le témoignage de ma très grande reconnaissance.

J'exprime mes plus profonds respects et reconnaissances à M. Ahmed MAALEJ, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, de me faire l'honneur d'avoir accepté de présider le jury de cette Thèse.

J'exprime mes plus profonds respects et reconnaissances à M. Kamel KHIROUNI, Professeur à la Faculté des Sciences de Gabes, et M. Laurent LEBRUN, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de rapporter ce travail.

J'exprime mes plus profonds respects et reconnaissances à M. Jérôme ROUQUETTE, Chargé de Recherche CNRS, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Pendant cette thèse j'ai eu de la chance d'être recruté comme Assistant de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Sfax, Je suis très reconnaissant à M. Fathi BAHRI Maître assistant à la Faculté des Science de Sfax et M. Chiheb CHAKER Maître assistant à la Faculté des Sciences de Sfax, pour m'avoir bénéficié de leur savoir et pour leur soutien durant ce travail.

Je remercie aussi Nicolas GUIBLIN, Ingénieur de recherche à l'ECP, Michel GRAMOND, Ingénieur d'études au CNRS et Agnès BÉNARD, Technicienne en informatique, pour leur aide et leur bienveillance.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mes collègues Hedi KHLIFI, Zied ABDELKAFI, Issa KRIAA , Helmi ABDELKAFI, Mickaël THIERCELIN, Walid ELGARBI, Mahdi KHARROUBI, Abdelhédi AYDI, Imen KALLEL et Imen YENGUI, qui, soit par leur aide, soit par leur encouragement ou tout simplement par leur amitié ont rendu mon travail plus facile et plus agréable.

Je souhaite que mes parents trouvent dans ce modeste mémoire une récompense à tout ce qu'ils ont donné d'eux-mêmes pour mon éducation. Aucun mot ne saurait témoigner de l'étendue de mes sentiments que j'éprouve à leur égard.

Je remercie également toute ma famille, en particulier la famille DJERBI, et tous mes amis qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide au cours de mes études.

Mouhamed Amin HENATI

Table des matières

<i>Introduction</i>		p.1
<i>Chapitre I</i> structure et dopage	Le $PZN - x\%PT$: Propriétés électromécaniques,	p.7
<i>Chapitre II</i> caractérisation	Préparation des échantillons et les techniques de	p.23
<i>Chapitre III</i> cristaux $PZN - 6\%PT$:	Caractérisations diélectriques et structurales des Influence d'un champ électrique statique	p.40
<i>Chapitre IV</i> dans le $PZN - x\%PT$	Anomalie diélectrique à température cryogénique	p.65
<i>Chapitre V</i> monocristaux $PZN - x\%PT$	Effet intrinsèque du dopage au manganèse dans les	p.104
<i>Chapitre VI</i> manganèse	Modélisation de l'effet intrinsèque du dopage au	p.131
<i>Conclusion générale</i>		p.156

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le lecteur qui est familiarisé par la thématique « ferroélectricité et piézoélectricité » pourra commencer la lecture à partir de la troisième partie de cette introduction.

1. Définitions et terminologies

« Piézo » est un préfixe grec qui signifie serrer ou presser. On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) de créer ou de changer leur polarisation électrique suite à l'application d'une contrainte mécanique : c'est *l'effet piézoélectrique direct*. L'effet piézoélectrique est réversible, en effet, l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau : c'est *l'effet piézoélectrique inverse*.

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée au groupe ponctuel de symétrie du cristal. En effet, on montre que parmi les 32 groupes ponctuels seuls 20 sont piézoélectriques, dont 10 pyroélectriques (présentent une polarisation électrique spontanée qui dépend de la température ; cristaux polaires) (1). Au sein de ces derniers, les matériaux ferroélectriques présentent la particularité d'avoir une polarisation macroscopique qui peut être inversée ou réorientée sous l'action d'un champ électrique, c'est-à-dire que leur axe polaire (axe cristallographique support de la polarisation) est mobile par un champ électrique (ils peuvent se polariser suivant deux sens ou plus).

Pour des raisons de minimisation de l'énergie interne du matériau ferroélectrique, différentes régions du cristal (appelées *domaines* : des zones du cristal pour lesquelles la polarisation est homogène) se polarisent dans des directions cristallographiques (capables de porter la polarisation) différentes, on parle ainsi d'un état *polydomaine*. On parle d'un état *monodomaine* (le cristal comporte un seul domaine) dans le cas particulier où la polarisation est homogène dans tout le cristal.

La région séparant deux domaines est appelée *paroi de domaine*. Cristallographiquement, cette dernière représente une macule. De ce fait, un cristal polydomaine est un polycristal, mais dans le cas des matériaux ferroélectriques on parle toujours d'un monocristal.

2. Historiques

Le phénomène de pyroélectricité est découvert par *Theophrastus* en 314 avant Jésus Christ. Au 19^{ème} siècle, beaucoup d'expériences ont essayé de caractériser ce phénomène d'une manière qualitative. Ces études ont conduit à la découverte de la piézoélectricité directe par les frères *Jacques* et *Pierre Curie* en 1880 sur le quartz. En effet, ils se sont rendu compte que la différence entre la charge développée suite à un chauffage uniforme ou non est due en fait à la « pression thermique » créée dans le matériau pyroélectrique (2). Ils ont annoncé qu' : « une lame convenablement taillée dans un cristal et placée entre deux feuilles d'étain (métal) constitue un condensateur susceptible de se charger lui-même quand on le comprime ». Une année plus tard, *Gabriel Lipman* démontre théoriquement l'effet piézoélectrique inverse, cet effet est vérifié expérimentalement par les frères *Curie* (2).

Les premiers développements mathématiques de la piézoélectricité ont été menés par *Waldemar Voigt* en 1910 où apparaît la théorie de l'élasticité des matériaux. Il faudra cependant attendre *Paul Langevin* en 1917 pour voir la première utilisation industrielle : « les générateurs des ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous marine (les SONARs) ». Un peu plus tard, *Walter Cady* développait les oscillateurs radioélectriques à quartz (pour les montres à quartz et les microbalances).

3. Les Matériaux piézoélectriques

La découverte pour la première fois des matériaux ferroélectriques par *Joseph Valasek* en 1920 a amélioré beaucoup les propriétés piézoélectriques. Pendant plus de 20 ans, le terme ferroélectrique est resté attaché au sel de la Rochelle et au *KDP* et ses isomorphes. La deuxième découverte de la ferroélectricité est due essentiellement à *Wul* et *Goldman*, en 1945, qui ont élaboré le premier matériau ferroélectrique de structure pérovskite (ABO_3) : le titanate de baryum ($BaTiO_3$). La facilité avec laquelle cette structure peut être modifiée par dopage chimique ou encore par formation d'une solution solide avec une autre pérovskite, confère à ces matériaux des champs d'applications très divers : on les retrouve par exemple aussi bien dans les condensateurs, les mémoires non-volatiles, les détecteurs pyroélectriques, les actionneurs, les transducteurs acoustiques... En particulier, pour les applications utilisant leurs propriétés de forte constante diélectrique et de hauts coefficients piézoélectriques, les céramiques piézoélectriques tels que $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$,

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3\dots$, qui sont facilement réalisables, présentent des caractéristiques remarquables.

Ces trente dernières années, les chercheurs ont remarqué (vu le développement technologique de la préparation) que les monocristaux ferroélectriques tel que le $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ et le $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ont des propriétés piézoélectriques exceptionnelles et très supérieures à celles des céramiques. En effet, comparé aux céramiques de *PZT* (les plus utilisés pour les applications), le *PZN – 9%PT* possède un coefficient piézoélectrique longitudinale qui dépasse 2000 pC/N alors qu'il est limité à 700 pC/N pour les céramiques. Ceci intéresse de nouveaux laboratoires de recherches afin d'améliorer les méthodes de préparation et de comprendre l'origine de ces propriétés (pour pouvoir les contrôler) en vue de leur industrialisation.

4. Motivation

Actuellement, les procédés d'élaboration du *PZN – PT* ainsi que les caractérisations électromécaniques et structurales à la température ambiante ont été largement étudiés.

Les modifications de ces propriétés par application de contraintes extérieures (température, champ électrique statique, pression, ...) ou par une substitution (ou dopage) ont commencé également à être étudiées. Les interprétations microscopiques des effets induits par ces modifications divergent souvent malgré une simplification de la microstructure par le passage de la céramique au cristal.

De plus, ces matériaux sont peu étudiés au dessous de la température ambiante. Néanmoins, leur caractérisation à basse température est intéressante pour les applications spatiales telles que les actionneurs piézoélectriques qui fonctionnent à des températures allant de 150 à 10 K . On s'attend à ce que dans ce domaine de température, les contributions extrinsèques aux propriétés physiques de ces matériaux soient gelées de qui faciliterait la détermination des origines possibles de leurs propriétés électromécaniques « géantes ».

C'est dans ce contexte que se situe cette thèse dont le but est de caractériser les cristaux *PZN – PT* et de comprendre les origines de quelques propriétés observées.

5. L'objectif

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre le Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques (*LMF*) de la Faculté des Sciences de Sfax et le laboratoire Structures, Propriétés et Modélisations des Solides (*SPMS*) de l'Ecole Centrale Paris. Il concerne essentiellement la caractérisation diélectrique et structurale des monocristaux de type $PZN - x\%PT$ purs et dopés au manganèse ainsi que la simulation de quelques propriétés électromécaniques par la méthode de la dynamique moléculaire. Il se compose de six chapitres :

Le chapitre I est consacré à une revue bibliographique sur les principales propriétés structurales et électromécaniques du $PZN - PT$.

Le chapitre II est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées le long de ce travail : méthodes de préparation et de caractérisation.

La détermination des transitions de phase dans le $PZN - 6\%PT$ via une étude diélectrique et structurale, sous et sans champ électrique statique fera l'objet du chapitre III. L'influence de l'orientation du champ électrique par rapport aux axes de la maille prototype sur la symétrie cristalline et la structure en domaines est déterminée à l'aide de la diffraction des rayons X .

Le chapitre IV porte sur la caractérisation diélectrique et structurale à basse température des cristaux $PZN - x\%PT$ pour $x = 0\%, 4,5\%, 6\%, 9\%$ et 12% ainsi que sur l'évolution thermique de quelques propriétés piézoélectriques. Une discussion portera sur les origines possibles des comportements observés.

Le cinquième chapitre s'intéresse à la détermination de l'effet du dopage au manganèse sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques des monocristaux $PZN - 12\%PT$ dans leurs états mono-domaines. Les résultats obtenus sont expliqués à l'aide d'un modèle basé sur l'hypothèse de la présence des moments dipolaires de défaut.

Pour confirmer cette hypothèse, nous nous sommes intéressés, dans le chapitre VI, à la simulation, par la méthode de la dynamique moléculaire, d'un système ferroélectrique simple ($BaTiO_3$) contenant des défauts ponctuels. En particulier, nous

avons étudié l'effet du pourcentage du dopage sur les cycles d'hystérésis et de déformation et sur les transitions de phases ferroélectriques de ce système.

5 Bibliographie

1. J. F. Nye, Oxford : Clarendon Press (1957).
2. M. E. Lines, and A. M. Glass, Oxford : Clarendon Press (1977).

Chapitre I

**LE PZN-X%PT :
PROPRIÉTÉS
ÉLECTROMÉCANIQUES,
STRUCTURE ET DOPAGE**

Sommaire

1	Introduction	9
2	Structure pérovskite.....	10
2.1	Les pérovskites simples	10
2.2	Les pérovskites complexes	10
3	Différence entre Ferroélectrique classique et relaxeur.....	11
3.1	Ferroélectriques classiques	11
3.2	Ferroélectriques relaxeurs.....	12
3.2.1	Effet Relaxeur	12
3.2.2	Les ferroélectriques relaxeurs.....	13
4	La solution solide Ferroélectrique-Relaxeur PZN-PT : Une redécouverte de la piézoélectricité	14
4.1	Propriétés structurales.....	14
4.1.1	Diagramme de phase.....	14
4.1.2	Transitions de phase induite	16
4.2	Propriétés électromécaniques	16
4.2.1	Effet de l'ajout du titane	16
4.2.2	Effet du choix de la direction de polarisation.....	17
4.3	Effet du dopage.....	18
4.3.1	Sur l'état mono-domaine	18
4.3.2	Sur l'état poly-domaine	19
5	Conclusion et résumé de la thèse	20
6	Bibliographie :	21

1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les principales différences entre les ferroélectriques et les relaxeurs et des données bibliographiques concernant le ferroélectrique-relaxeur ***PZN – x%PT***.

2 Structure pérovskite

La plus part des matériaux ferroélectriques tels que le titane de baryum $BaTiO_3$ (BT) le titane de plomb $PbTiO_3$ (PT) et les relaxeurs tel que le $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)... ont une structure de type pérovskite (figure I.1). Ce nom est donné historiquement aux cristaux de calcite ($CaTiO_3$). Par extension, la structure pérovskite désigne de façon générale les matériaux de formule générale ABO_3 . La phase prototype (paraélectrique) est un cube dont les sommets sont occupés par les cations A^{n+} et le centre par B^{m+} . Les anions d'oxygènes occupent le centre des faces décrivant ainsi un octaèdre. C'est cette famille de matériaux qui sera traitée dans la suite, car elle concerne aussi bien les monocristaux de type PT, les monocristaux de type $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) ainsi que les monocristaux dopés de type $PZN_x - PT_{(1-x)}$ dont ce mémoire fait l'objet.

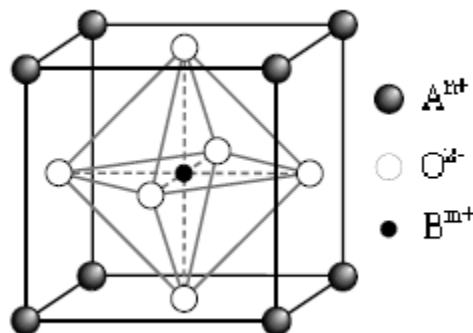


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

2.1 Les pérovskites simples

Les pérovskites simples sont, par définition, les pérovskites pour lesquelles le site A et le site B sont occupés par un seul élément chimique. Il est à noter qu'un grand nombre de composés, appartenant à cette famille, présente au refroidissement, une transition de phase ferroélectrique dite classique.

2.2 Les pérovskites complexes

Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents. La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Selon leur caractère ordonné ou désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, des ferroélectriques à caractère relaxeur ou des relaxeurs.

3 Différence entre ferroélectrique classique et relaxeur

Parmi les matériaux de structure pérovskite, il est possible de distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition de phase et leur comportement diélectrique en fréquence, les ferroélectriques classiques et les relaxeurs.

3.1 Ferroélectriques classiques

Les ferroélectriques classiques présentent au moins une transition de phase structurale passant ainsi d'une phase cubique paraélectrique à une phase polaire ferroélectrique. Cette transition peut être du premier ou du second ordre selon que la polarisation subit une discontinuité ou non. A la température de transition T_C la courbe de permittivité diélectrique présente un maximum étroit. Au dessus de T_C , la permittivité diélectrique suit une loi de Curie-Weiss et son maximum se situe près de la température de Curie quelque soit la fréquence de mesure.

Le titanate de plomb ($PbTiO_3$) est un ferroélectrique classique typique de structure pérovskite dont le site A est occupé par Pb^{2+} et le site B par Ti^{4+} . Il présente une seule transition vers la phase quadratique à $T_C = 490^\circ C$. L'évolution des paramètres de la maille est donnée par la figure I.2.

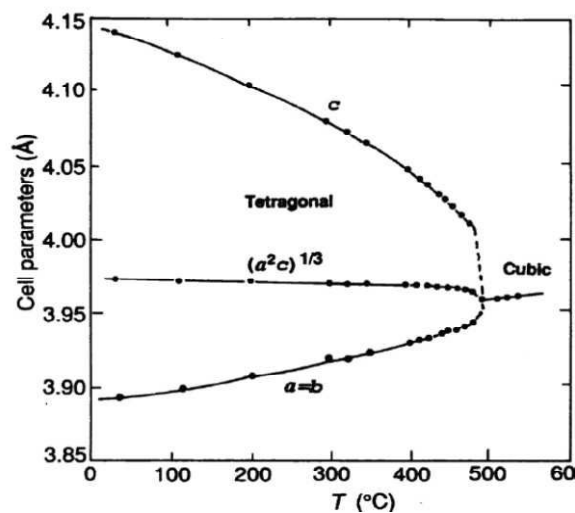


Figure I.2: Variation des paramètres de la maille quadratique en fonction de la température pour $PbTiO_3$ (1).

La transition de phase s'accompagne d'un pic étroit de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ'_r (figure I.3) dont la température du maximum ne dépend pas de la fréquence de mesure.

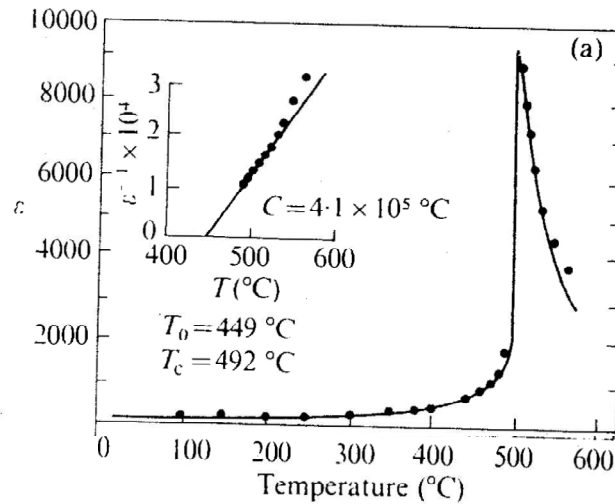


Figure I.3 : Variation de la permittivité diélectrique du $PbTiO_3$ en fonction de la température .

$PbTiO_3$ présente de bonnes propriétés piézoélectriques à température ambiante. En effet, son coefficient piézoélectrique d_{33} atteint 120 pm/V , il est supérieur au 90 pm/V de $BaTiO_3$ dans son état mono-domaine quadratique, et très supérieur au $2,3 \text{ pm/V}$ du quartz.

3.2 Ferroélectriques relaxeurs

3.2.1 Effet Relaxeur

L'effet relaxeur n'apparaît que dans les pérovskites complexes pour lesquelles les sites A ou/et B sont occupés par au moins deux cations différents. Il est caractérisé par l'existence dans un large intervalle de température d'une forte permittivité diélectrique et par une relaxation diélectrique (diminution de maximum de ϵ'_r et augmentation de la température de ce maximum T_m lorsque la fréquence de mesure augmente) dans une large gamme de fréquences. Les composés présentant l'effet relaxeur sont caractérisés, d'un point de vue structural, par un désordre des cations. Les principaux composés à base de plomb, sont typiquement $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN), $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PZN), $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN) ... Le PMN par exemple, qui est utilisé industriellement pour la fabrication des condensateurs, a son maximum de permittivité diélectrique à une valeur proche de 20000 autour de la température ambiante. Contrairement aux ferroélectriques classiques, ce composé ne présente aucune transition de phase et se caractérise par l'absence d'une polarisation macroscopique (2).

3.2.2 Les ferroélectriques relaxeurs

Dans certains matériaux, la relaxation diélectrique est anticipée par une transition de phase ferroélectrique diffuse. On assiste ainsi à un changement de comportement relaxeur-ferroélectrique. L'exemple type de ces composés est le *PZN*.

Dans *PZN*, des ions Zn^{2+} et Nb^{5+} occupent de façon désordonnée les sites *B* de la pérovskite. Les études antérieures montrent que *PZN* est un relaxeur dans le domaine de température autour de 410 K où sa permittivité relative atteint 56000 à 1 kHz et qu'il transite spontanément de la phase cubique paraélectrique vers une phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique à partir de 390 K (3). Des études plus récentes, faites par *A. Lebon et al.* montrent que, dans le domaine de température où *PZN* est ferroélectrique ($T < T_{CR} \approx 390 K$), la phase rhomboédrique (*R*) apparaît spontanément sous forme de micro-domaines ($\sim 600 nm$). Elle coexiste avec la phase cubique (*C*) et devient majoritaire vers $T_R \approx 325 K$ (4). La variation de la permittivité diélectrique de ce composé montre bien l'effet relaxeur (figure I.4).

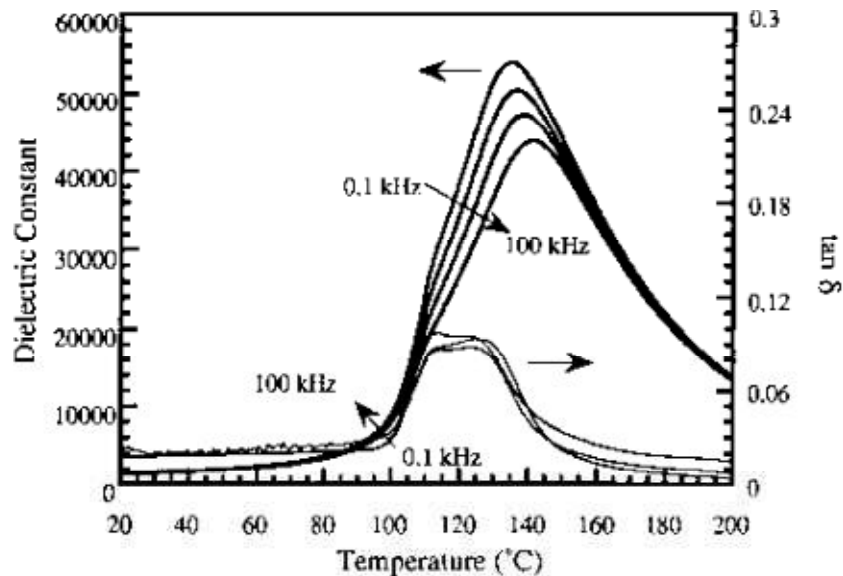


Figure I.4 : Evolution thermique de la permittivité diélectrique du *PZN* (polarisé suivant la direction [111]) pour différentes fréquences de mesure (5).

Ces monocristaux présentent des propriétés électromécaniques qui changent avec la direction de polarisation. En effet, polarisé selon une direction $[001]_C$ (l'indice *C* indique que c'est la direction par rapport à la maille prototype cubique) qui n'est pas la direction de la polarisation spontanée, *PZN* présente des propriétés diélectriques et piézoélectriques remarquables : coefficient de couplage $k_{33} = 85\%$

et coefficient piézoélectrique $d_{33} = 1100 \text{ pm/V}$ qui est très supérieur à 100 pm/V obtenu pour une polarisation suivant [111] (la direction de la polarisation spontanée (6)).

4 La solution solide Ferroélectrique-Relaxeur PZN-PT : Une redécouverte de la piézoélectricité

La substitution partielle des éléments occupant le site *B* par du titane a permis d'améliorer les performances diélectriques, piézoélectriques et mécaniques des relaxeurs.

Les premières publications sur la famille de cristaux de composition $(1-x)PZN - xPT$ remontent aux années 1970. Dans les années 80, *J. Kuwata et al.* ont publié les premiers résultats en terme de couplage électromécanique $k_{33} = 92\%$ et de coefficient piézoélectrique $d_{33} = 1500 \text{ pm/V}$ (7) (8). C'est à partir des années 90 que les chercheurs s'intéressent de nouveau à ces composés et depuis l'intérêt pour ces matériaux ne cesse de croître.

Avec ces excellentes performances, les monocristaux *PZN - PT* sont considérés comme les matériaux les plus prometteurs pour la prochaine génération de capteurs électromécaniques dans une large gamme d'applications avancées, telles que l'imagerie médicale et la communication sous-marine. La rupture technologique par rapport aux meilleures céramiques ferroélectriques est nette : gain d'un facteur 2 sur les couplages latéraux et d'un facteur 4 sur les constantes d_{ij} (1).

L'intérêt donc d'étudier ce type de matériaux est double. Un intérêt technologique vu leurs propriétés électromécaniques « géantes » qui peuvent conduire à une nouvelle génération de matériaux électro-actifs et un intérêt théorique dans le but de comprendre l'origine microscopique de ces propriétés.

4.1 Propriétés structurales

4.1.1 Diagramme de phase

Le premier diagramme de phase de la solution solide *PZN - PT*, construit à partir de mesures diélectriques, est proposé par *J. Kuwata et al.* (7) (figure I.5.a). Dans ce diagramme, la phase haute température est de symétrie cubique quelque soit

la composition. Au dessous de la température de Curie, une distorsion de la maille cubique apparaît : à température ambiante, les compositions riches en titane ($x > 0,09$) ont une symétrie quadratique et celles où il y a peu de titane ($x < 0,09$) ont une symétrie rhomboédrique. Ces deux régions sont séparées par une ligne quasi-verticale, appelée zone morphotropique, constituée d'un simple mélange de phases quadratique et rhomboédrique. Ce diagramme de phase est resté inchangé jusqu'à la découverte de la présence d'une phase monoclinique dans la zone morphotropique du PZT (9) (10). Depuis ces travaux, des phases monocliniques ont été mises en évidence dans la zone morphotropique de la solution solide PZN – PT (11) (12) (13). De ce fait, des nouveaux diagrammes de phase ont été proposés par *D. E. Cox et al.* (14) (figure I.5.b) et *D. La-Orauttapong et al.* (15) (figure I.5.c).

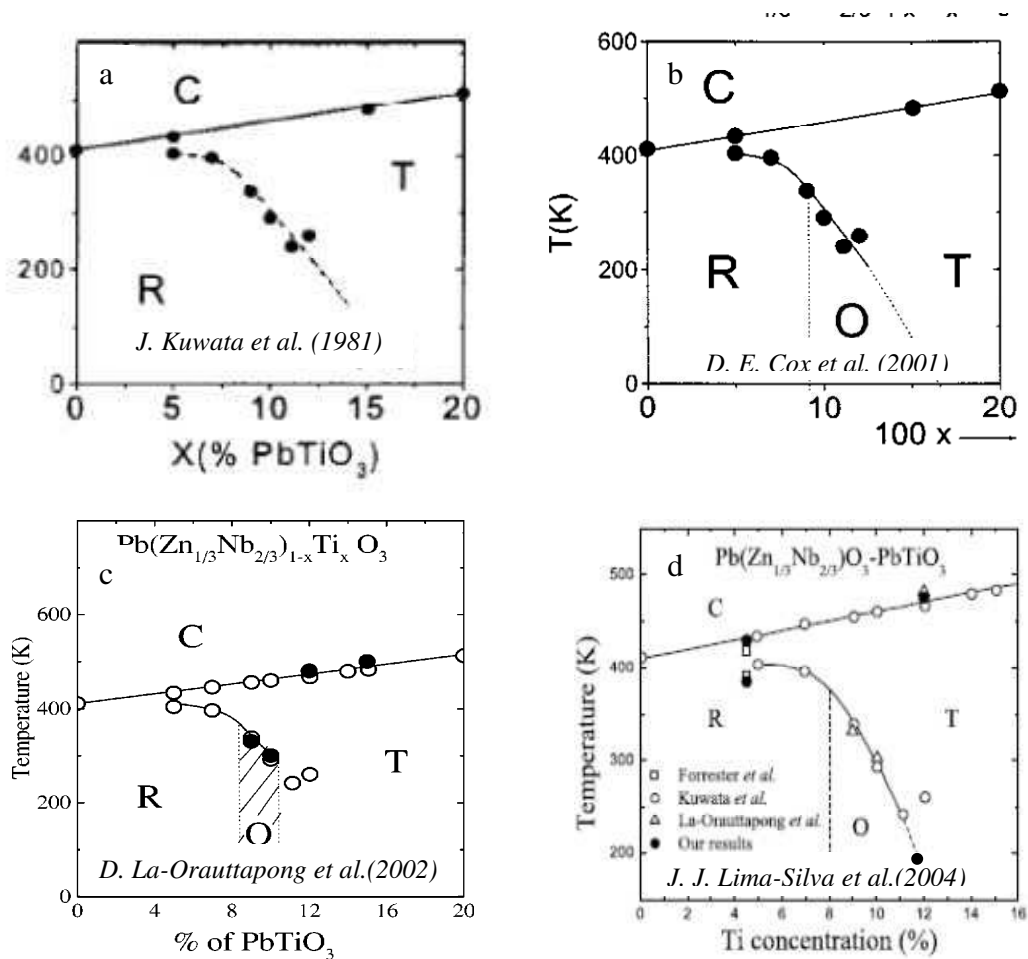


Figure I.5 : Evolution chronologique du diagramme de phase du système PZN – PT.

Le dernier diagramme publié est celui de *J. J. Lima-Silva et al.* (16) (figure I.5.d) qui reprend et complète le diagramme publié en 2002 par *D. La-Orauttapong et al.* (15). La zone morphotropique de ces diagrammes est de symétrie orthorhombique

bien que des phases de plus basses symétries aient été observées par diffraction des neutrons (11) et des rayons X (17) et par microscopie optique (18).

4.1.2 Transitions de phase induite

Dans le $PZN - PT$, vu la fragilité de l'équilibre des phases en compétition, on peut observer également des transitions de phases induites par une variation de pression (19) ou de champ électrique statique (20). Par exemple, un champ électrique appliqué suivant une direction $[001]_C$, peut induire une transition d'une phase rhomboédrique à une phase quadratique (figure I.6).

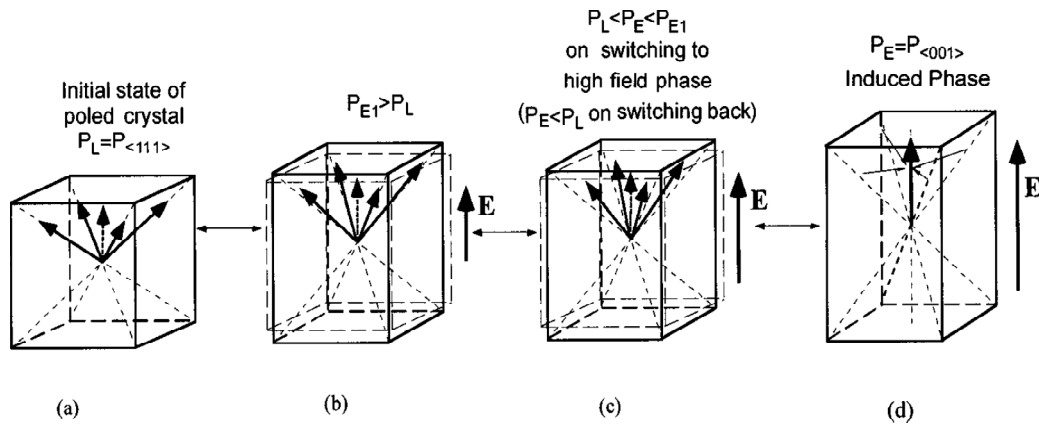


Figure I.6 : Schéma de l'évolution des vecteurs de la polarisation spontanée pour les cristaux rhomboédriques sous champ électrique statique appliqué suivant la direction $[001]$ (20).

À température ambiante, les champs nécessaires pour induire ces transitions sont relativement élevés, de l'ordre de 35 kV/cm (20). Cependant, le changement de température peut favoriser une phase par rapport une autre, ce qui peut diminuer leurs valeurs.

Pour faire une caractérisation piézoélectrique, il est nécessaire de polariser l'échantillon par application d'un champ électrique. Sa direction ainsi que sa valeur peuvent influencer, en plus de la structure, les températures de transitions. Des nouveaux diagrammes de phase sont alors proposés dans le cas des échantillons polarisés (21).

4.2 Propriétés électromécaniques

4.2.1 Effet de l'ajout du titane

Les propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques des solutions solides $PZN - PT$ varient très fortement en fonction de la concentration en titane. En effet, la figure I.7, montre que le coefficient piézoélectrique d_{33} et le coefficient de

couplage électromécanique k_{33} d'un cristal polarisé suivant une direction cristallographique donnée présentent un maximum pour une concentration en titane proche de 9% (zone morphotropique).

On remarque aussi que les propriétés piézoélectriques dans la phase rhomboédrique (zone pauvre en titane) sont plus importantes que celles de la phase quadratique (zone riche en titane), c'est pour cette raison que les chercheurs se sont intéressés plus à la première zone qu'à la deuxième. Pour la zone morphotropique, plusieurs modèles ont tenté d'expliquer sa piézoélectricité « géante » ; ils sont basés généralement sur des considérations énergétiques (*coexistence de plusieurs phases d'énergies très proches sous forme de nano-domaine* (22) (23) (24) (25)) ou des considérations cristallographiques (*la présence d'une phase monoclinique qui peut faciliter la rotation de la polarisation dans son plan de symétrie* (26) (12)). Plusieurs modèles sont débattus jusqu'à aujourd'hui et les explications divergent souvent à cause de la complexité des études structurales et la grande sensibilité à la variation de la composition chimique.

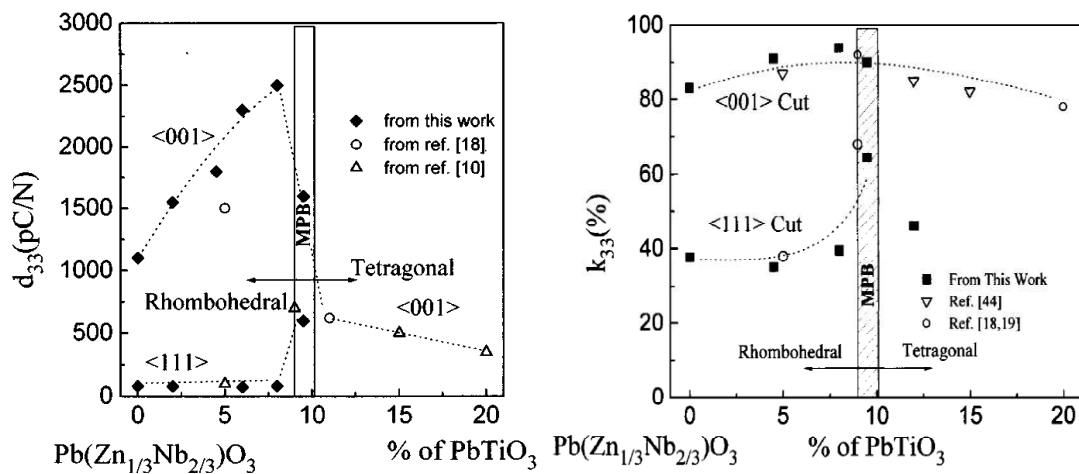


Figure I.7 : Coefficient piézoélectrique d_{33} et coefficient de couplage électromécanique k_{33} en fonction de la concentration en titane pour deux directions de polarisation différentes (27)

(6).

4.2.2 Effet du choix de la direction de polarisation

A la température ambiante et pour les faibles concentrations en titane ($x < 10\%$), les propriétés électromécaniques maximales, de la solution solide $PZN - PT$, sont obtenues par polarisation suivant une direction autre que celle de la polarisation

spontanée (7) (8) (6) (voir figure I.7). Ceci est attribué selon *J. Kuwata et al.* à une forte anisotropie caractérisée par un quotient d_{15}/d_{33} important, où d_{15} et d_{33} sont les coefficients piézoélectriques de l'état mono-domaine (8). En effet, selon ces auteurs, pour une direction de polarisation $[001]_C$ et pour une symétrie rhomboédrique le coefficient piézoélectrique d_{33}^* mesuré est égal à

$$d_{33}^* = \frac{(2\sqrt{2}d_{22} + 2d_{31} + d_{33} + 2d_{15})}{3\sqrt{3}}$$

et puisque d_{15} du cristal mono-domaine est très élevé (de l'ordre de 3200 pC/N pour PZN – 9%PT), d_{33}^* de l'état poly-domaine l'est aussi.

4.3 Effet du dopage

Au delà du choix de la composition et de l'orientation cristallographique, les performances des monocristaux PZN – PT peuvent être optimisées par l'ajout de dopant. En effet, malgré leurs propriétés piézoélectriques remarquables, ils présentent en général un faible facteur de qualité mécanique, ce qui est un inconvénient pour les applications en puissance telles que les transducteurs pour thérapies par ultrasons. Par analogie avec des études antérieures, le manganèse a été identifié comme un dopant pertinent pour surmonter ce problème (28) (29) (30). Nous présenterons, dans ce qui suit, une synthèse de l'effet du dopage au manganèse sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques des monocristaux PZN – PT.

4.3.1 Sur l'état mono-domaine

Commençons par la comparaison des propriétés des deux monocristaux PZN – 9%PT et PZN – 12%PT dans leurs états mono-domaine. Ces mesures sont réalisées par *A. Renault* (31), *M. Guennou* (32) et *S. Zhang* (30) pour des taux de dopage compris entre 0,5 et 1% molaire. Les différentes valeurs, mesurées par la méthode de résonance électromécanique à la température ambiante, sont rassemblées dans le tableau I.1.

Nous remarquons tout d'abord une nette augmentation du facteur de qualité mécanique Q_{33} par le dopage.

Pour la composition PZN – 12%PT, le dopage n'a pas d'effet remarquable sur les propriétés électromécaniques mesurées. Ces coefficients peuvent être

considérés comme égaux à l'exception du coefficient piézoélectrique d_{31} qui présente une légère augmentation.

Tab. I.1 : Comparaison des propriétés piézoélectriques et diélectriques du PZN – 9%PT et PZN – 12%PT dopés et non dopés au manganèse dans leurs états mono-domaines.

Propriétés	PZN – 9%PT		PZN – 12%PT	
	Non dopé (31)	Dopé (32)	Non dopé (30)	Dopé (30)
ϵ_{11}	9565	5730±400	-	-
ϵ_{22}	21306	11900±200	-	-
ϵ_{33}	990	760±40	870	870
d_{31} (pm/V)	145	126±5	-200	-231
d_{32} (pm/V)	-267	-339±20	-200	-231
d_{33} (pm/V)	250	226±20	580±20	560±40
d_{15} (pm/V)	3180	2700±200	-	-
Q_{33}	300	1000±200	125	300

Les coefficients diélectriques et piézoélectrique mesurés par application d'un champ électrique perpendiculaire à la polarisation spontanée sont les plus affectés par le dopage pour la composition 9%. En effet, d_{15} , ϵ_{11} et ϵ_{22} baissent d'au moins 15, 40 et 44% respectivement.

4.3.2 Sur l'état poly-domaine

Le tableau I.2 rassemble les propriétés électromécaniques des états poly-domaine, obtenus par polarisation suivant la direction [001], des compositions 4,5, 7 et 9% respectivement. C'est dans ces configurations en domaine que les propriétés optimales sont observées. Le taux de dopage au manganèse est de 1% *molaire* et les valeurs sont mesurées par la méthode de résonance électromécanique à la température ambiante.

Pour toutes les compositions étudiées, nous remarquons l'augmentation des facteurs de qualité mécanique ainsi qu'une baisse des coefficients piézoélectriques et de la permittivité diélectrique. Les origines de ces effets de dopage seront discutées dans le chapitre V.

Tab. I.2 : Comparaison des propriétés piézoélectriques et diélectriques du PZN – 4,5%PT, PZN – 7%PT et PZN – 9%PT et dopés et non dopés au manganèse dans leurs états poly-domaines.

Propriétés	PZN – 4,5%PT (33)		PZN – 7%PT (28)		PZN – 9%PT (32)	
	Non dopé	Dopé	Non dopé	Dopé	Non dopé	Dopé
ϵ_{33}	5650	3500	4460	3410	4950	3600±500
d_{31} (pm/V)	-1034	-542	-935	-810	-1840	-1140±200
d_{33} (pm/V)	2492	1560	1900	1485	2730	1900±100
Q_{31}	150	374	70	225	57	670±100
Q_{33}	-	-	100	470	61	200±50

5 Conclusion et résumé de la thèse

Cette revue de littérature montre que le composé PZN – x%PT a été intensément étudié. Cependant, son diagramme de phases reste un sujet de débat, d'autant plus que les phases présentes dans le matériau peuvent souvent être modifiées de façon irréversible par : application d'un champ électrique, changement de l'orientation cristallographique, application d'une pression hydrostatique, variation de la composition chimique (lors de la synthèse),... De plus, en termes de composition, quelques compositions de ce diagramme (la composition $x = 6\%$ par exemple) sont peu étudiées et en termes de température, la région basse température est peu exploitée (au dessous de la température ambiante). C'est dans ce cadre que se situe la première partie de cette thèse (chapitres III et IV).

La seconde partie de ce mémoire (chapitres V et VI) s'intéresse principalement à l'étude de l'effet du dopage au manganèse sur les propriétés électromécaniques de l'état mono-domaine et à la simulation par la méthode de la dynamique moléculaire de cet état dans le but de comprendre les origines microscopiques de ces effets.

6 Bibliographie :

1. B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe. New York : Academic Press INC (1971).
2. P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Gavarrri, A.W. Hewat, A. Morell, Journal of Solid State Chemistry **91**, 350 (1991).
3. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, Ferroélectrics **22**, 863 (1979).
4. A. Lebon, M. El Marssi, R. Farhi, H. Dammak and G. Calvarin, J. Appl. Phys. **89**, 3947 (2001).
5. M. L. Mulvihill, L. E. Cross, W. Cao, and K. Uchino, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1462 (1997).
6. S.-E. Park and T. R. Shrout, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **44**, 1140 (1997).
7. J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, Ferroelectrics **37**, 579 (1981).
8. J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982).
9. D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S-E. Park, Appl. Phys. Lett. **74**, 2059 (1999).
10. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, and L. E. Cross, Phys. Rev. B **63**, 014103 (2000).
11. J.-M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert, and G. Calvarin, Phys. Rev. B **65**, 064106 (2002).
12. B. Noheda, Current Opinion in Solid State and Materials Science **6**, 27 (2002).
13. J. Cheng, Y. Yang, Y.-H. Tong, S.-B. Lu, J.-Y. Sun, K. Zhu, Y.-L. Liu, G. G. Siu, and Z. K. Xu, J. Appl. Phys. **105**, 053519 (2009).
14. D. E. Cox, B. Noheda, G. Shirane, Y. Uesu, K. Fujishiro, and Y. Yamada, Appl. Phys. Lett. **79**, 3 (2001).
15. D. La-Orauttapong, B. Noheda, Z.-G. Ye, P. M. Gehring, J. Toulouse, D. E. Cox, and G. Shirane, Phys. Rev. B **65**, 144101 (2002).
16. J.J. Lima-Silva, I. Guedes, J. Mendes Filho, A.P. Ayala, M.H. Lente, J.A. Eiras and D. Garcia, Solid State Communications **131**, 111 (2004).
17. R. Bertram, G. Reck and R. Uecker, Journal of Crystal Growth **253**, 212 (2003).

18. K. Fujishiro, R. Vlokh, Y. Uesu, Y. Yamada, J.-M. Kiat, B. Dkhil and Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5246 (1998).
19. M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **100**, 084103 (2006).
20. S.-F. Liu, S.-E. Park, T. R. Shrout and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **85**, 2810, (1999).
21. Y. Lu, D.-Y. Jeong, Z.-Y. Cheng, T. Shrout, and Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 11 (2002).
22. Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li, and D. Viehland, *J. Appl. Phys.* **94**, 3629 (2003).
23. Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li and D. Viehland, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197601 (2003).
24. Y. U. Wang, *Phys. Rev. B.* **76**, 024108 (2007).
25. Y. U. Wang, *Phys. Rev. B.* **73**, 014113 (2006).
26. H. Fu and R. E. Cohen, *Nature* , (2000). Vol 403, 281-283 .
27. T. R. Shrout, S. E. Park, *J. Appl. Phys.* **82**, 4 (1997).
28. C. Augier, Ecole Centrale Paris, PhD thesis (2005).
29. D. Kobor, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, PhD thesis (2005).
30. S. Zhang, L. Lebrun, C. A. Randall, and T. R. Shrout, *Phys. Stat. Sol. (a)* **202**, 151 (2005).
31. A.-E. Renault, Ecole Centrale Paris, PhD thesis (2002).
32. M. Guennou, Ecole Centrale Paris, PhD thesis (2007).
33. D. Kobor, L. Lebrun, G. Sebald and D. Guyomar, *Journal of Crystal Growth* **275**, 580 (2005).

Chapitre II

**PRÉPARATION DES
ÉCHANTILLONS ET LES
TECHNIQUES DE
CARACTÉRISATION**

Sommaire

1	Introduction	25
2	Préparation des monocristaux	26
2.1	Synthèse des monocristaux	26
2.2	Orientation des cristaux	26
2.3	Découpage et polissage des échantillons	27
2.4	Métallisation	28
3	Techniques de caractérisation.....	28
3.1	Mesures diélectriques	28
3.1.1	Montage expérimental	29
3.1.2	Principe de mesure.....	30
3.2	Mesures pyroélectriques	30
3.2.1	Montage expérimental	30
3.2.2	Principe de mesure.....	31
3.3	Mesure piézoélectrique	31
3.3.1	Montage expérimental	31
3.3.2	Principe de mesure.....	31
3.4	Caractérisation structurale : Diffraction des rayons X.....	33
3.4.1	Description technique du goniomètre	33
3.4.2	Collecte des diffracto-grammes.....	35
3.5	Spectroscopie Raman.....	36
3.5.1	Le spectromètre Raman	37
3.5.2	Principe de la spectroscopie Raman	38
4	Bibliographie.....	39

1 Introduction

Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus sur des échantillons monocristallins. Dans ce chapitre consacré aux techniques expérimentales, nous nous proposons de décrire les différentes étapes qui interviennent entre la préparation et la caractérisation des échantillons monocristallins. Puis nous expliquerons le principe à la base de chaque technique.

2 Préparation des monocristaux

Tous les échantillons monocristallins utilisés dans ce travail de thèse ont été fournis par le laboratoire des nano-composites et matériaux multifonctionnels de la société « Thales Research and Technology France ».

2.1 Synthèse des monocristaux

Les monocristaux utilisés dans cette étude sont synthétisés par la méthode de « Flux » décrite dans la thèse d'*Alexandra Renault* (1). Les cristaux obtenus sont de taille centimétrique ; ils sont transparents de couleur jaune (figure II.1.a). Quand ils sont dopés au manganèse, ils sont opaques d'un brun foncé, voir noir (figure II.1.b).

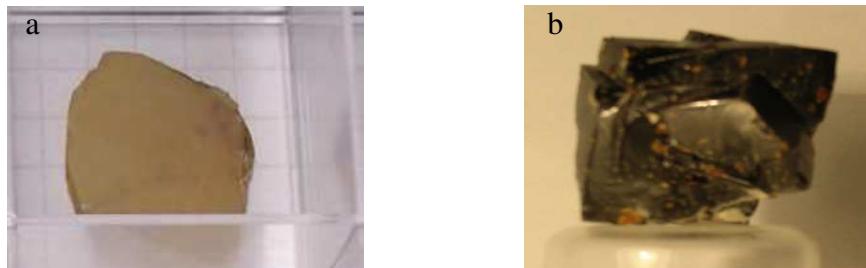


Fig. II.1 : les cristaux PZN – 12%PT (a) purs (b) dopés au manganèse.

2.2 Orientation des cristaux

L'orientation des monocristaux est réalisée grâce à la méthode de Laue en retour qui sert à orienter un cristal de symétrie connue.

Pour cela, l'échantillon est collé par une résine sur une tête goniométrique à deux degrés de liberté de rotations. Cette tête est placée à une distance de 3 cm d'un film sensible aux rayons X (figure II.2).

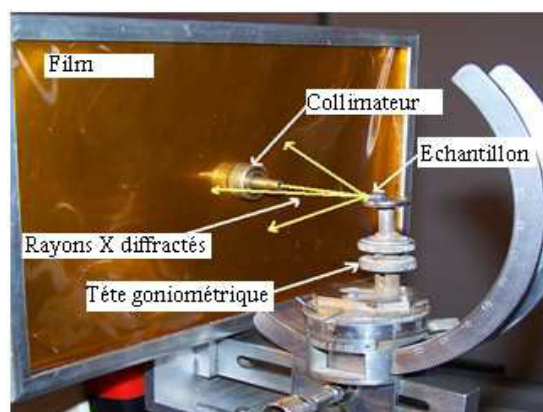


Fig. II.2 : Dispositif expérimental de la méthode de Laue en retour.

Un faisceau de rayons X (poly-chromatique) perpendiculaire à l'échantillon donne naissance à des rayons diffractés dans des directions bien déterminées. Après 15 minutes d'exposition, le cliché de diffraction est obtenu en utilisant un scanner. Enfin pour corriger ou déterminer l'orientation on le superpose à un abaque de Greninger.

Les diagrammes de Laue typiques pour les directions $[001]$, $[110]$ et $[111]$ sont donnés sur la figure II.3.

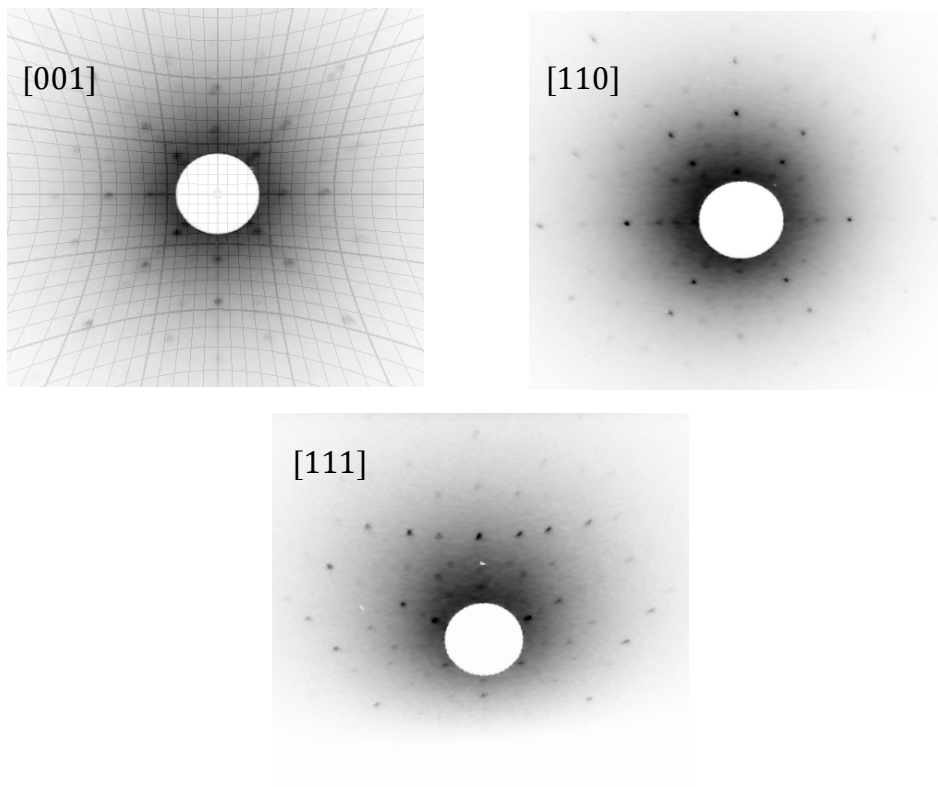


Fig. II.3 : Diagrammes de Laue pour les orientations $[001]$, $[110]$ et $[111]$.

2.3 Découpage et polissage des échantillons

La découpe des monocristaux orientés (placés sur la même tête goniométrique) est effectuée à l'aide d'une scie à fil en tungstène de $30 \mu m$ de diamètre (figure II.4). Une pâte abrasive, mélange d'huile de glycérine et du carbure de silicium, est utilisée pour faciliter la découpe.

L'étape précédente induit aux surfaces des rayures et des contraintes. Pour les éliminer, on polit les surfaces de façon graduelle en utilisant des papiers abrasifs 1200, 2400 et 4000 (taille de grains $2,5 \mu m$).



Fig. II.4 : Scie à fil. Le cristal à découper est collé sur la tête goniométrique, la même ayant servi pour l'orienter.

2.4 Métallisation

La métallisation des échantillons se fait par pulvérisation cathodique de l'or. Cette étape est précédée par une pulvérisation du chrome utilisée pour faire mieux adhérer la couche d'or à la surface. L'épaisseur de l'électrode varie entre 100 et 300 *nm* selon le temps de pose et la pression dans l'enceinte. Dans le cas où il ne faut pas chauffer l'échantillon (échantillon polarisé), une couche de laque d'argent peut être utilisée.

La figure II.5 présente quelques échantillons obtenus.

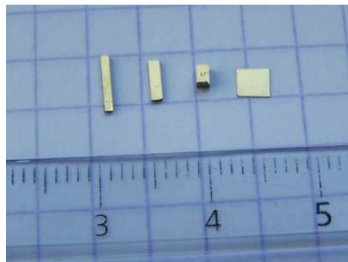


Fig. II.5 : Les échantillons dans leur état final.

3 Techniques de caractérisation

3.1 Mesures diélectriques

Le but d'une telle étude est de déterminer les points remarquables présents dans les courbes de permittivité en fonction de la température et de la fréquence. Ces points sont exploitables pour déterminer plusieurs caractéristiques de notre composé.

3.1.1 Montage expérimental

Le dispositif comprend un analyseur d'impédance (Hewlett Packard : *HP4192A*), un électromètre Keithley 195, une station d'acquisition des données et une enceinte équipée d'un régulateur de température appelée cryofour (figure II.6.a).

L'analyseur d'impédance mesure des impédances et admittances complexes. Toutes les mesures avec le *HP4192A* reposent sur le principe d'un pont électrique de Wheatstone généralisé. La source d'alimentation fournit une tension sinusoïdale de faible amplitude ($0,02 - 1 V$) et de fréquences modulables comprises entre $5 Hz$ et $13 MHz$. Le domaine de températures est compris entre $80 K$ et $500 K$. L'échantillon est monté entre une électrode et une pointe en platine appliquée sur la surface de l'échantillon par un système de vis de manière à ne pas appliquer de contrainte mécanique qui pourrait fausser la mesure (figure II.6.b). Une sonde de type résistance électrique en platine est placée près de l'échantillon et permet une lecture précise de sa température. Le chauffage et le refroidissement sont assurés par un régulateur programmable de type Eurotherm *BT400*. Toute la chaîne de mesure est automatisée par une carte d'interface *IEEE* et un ordinateur. Le dispositif ainsi décrit peut être complété par un générateur de haute tension, pouvant fournir une tension maximale de $5 kV$.

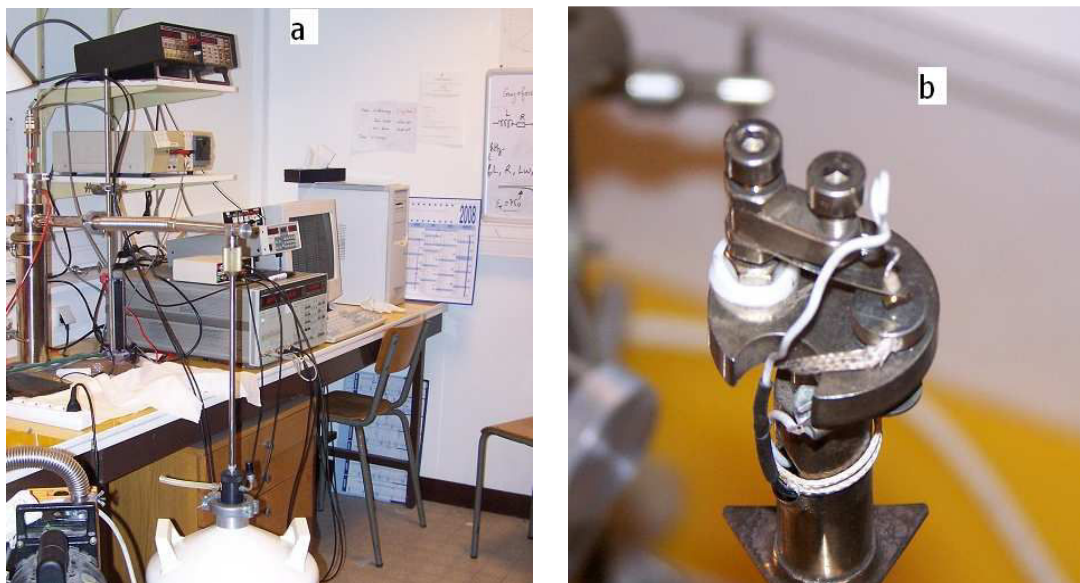


Fig. II.6 : Cellule de mesures diélectriques.

3.1.2 Principe de mesure

L'échantillon est soumis à une tension sinusoïdale de faible amplitude ($< 1V$) afin de mesurer son admittance en fonction de la température. Cette technique permet d'accéder à la valeur de la constante diélectrique.

Un matériau diélectrique est modélisé par une capacité due à l'existence de la polarisation contribuant à l'effet capacitif. Aucun matériau n'étant électriquement parfait, il existe toujours des fuites électriques qui sont modélisées par une résistance. Le circuit complet équivalent peut être décrit comme étant constitué d'une capacité et d'une résistance de fuite montée en parallèle. Ce circuit possède une admittance complexe qui s'exprime comme suit :

$$Y = Y' + j Y''$$

La détermination de la capacité et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) se déduit directement à partir de la partie réelle et imaginaire de l'admittance :

$$C = \frac{Y''}{2\pi f} \quad , \quad \tan \delta = \frac{Y'}{Y''}$$

où f est la fréquence de mesure.

La valeur de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique est calculée à partir des relations :

$$\varepsilon_r' = \frac{C e}{S \varepsilon_0} \quad , \quad \varepsilon_r'' = \varepsilon_r' * \tan \delta$$

où e est la distance inter-électrodes, S la surface de l'électrode et ε_0 la permittivité du vide.

3.2 Mesures pyroélectriques

3.2.1 Montage expérimental

La cellule de mesure diélectrique est utilisée pour la mesure du courant pyroélectrique. L'intensité est mesurée par un électromètre Keithley 617, avec une précision de l'ordre de $1pA$.

3.2.2 Principe de mesure

L'échantillon préalablement polarisé est placé dans le cryofour et on mesure le courant pyroélectrique $i(T)$ en dépolarisant thermiquement l'échantillon. La vitesse de variation de la température b est de 2 K/min . La mesure est faite toutes les 10 secondes en moyennant 5 mesures successives.

La valeur de la polarisation en fonction de la température s'obtient en intégrant la courbe du courant de dépolarisation $i(T)$.

3.3 Mesure piézoélectrique

3.3.1 Montage expérimental

La cellule de mesure et l'impédancemètre *HP4192A* sont utilisés pour les mesures piézoélectriques en fonction de la température. Pour les mesures piézoélectriques à l'ambiante, nous avons utilisé l'impédancemètre Agilent 4294A avec le montage d'essai Agilent 16034E.

3.3.2 Principe de mesure

Les coefficients piézoélectriques sont mesurés par la méthode de résonance électromécanique (*IRE*) qui consiste à exciter, par une tension électrique de faible amplitude (de l'ordre du volt) et oscillante, un échantillon polarisé et à mesurer son impédance complexe en fonction de la fréquence.

Vu le couplage électromécanique, cette excitation donne naissance à un système de 3 ondes élastiques dans chaque direction. Les ondes se réfléchissent sur les faces parallèles et entrent en interférence avec les ondes incidentes. Quand la longueur d'onde du signal exciteur est égale au double d'une des dimensions de l'échantillon ($2l = \lambda$), il s'établit dans cette direction une onde acoustique stationnaire et l'échantillon entre en résonance mécanique. La mesure de l'impédance électrique en fonction de la fréquence permet la détermination des coefficients liés à la direction dans laquelle est observée la résonance électromécanique.

Le balayage sur un intervalle étendu de fréquence d'excitation permet l'observation des résonances liées aux trois dimensions de l'échantillon.

Néanmoins, pour éviter des recouvrements d'un mode fondamental avec des harmoniques d'autres modes, on joue sur la géométrie des échantillons. Aussi, les

normes *IRE* imposent que les divers coefficients soient mesurés à partir de plusieurs échantillons de coupes différentes et de dimensions particulières (2). Ces dimensions sont définies de manière à découpler les différents modes de vibration.

Durant ce travail, nous nous sommes intéressés aux vibrations en mode 33, 31 et 15. Les formes géométriques des différents échantillons utilisés ainsi que la disposition des faces par rapport aux axes cristallographiques de la maille prototype cubique sont présentées sur la figure II.7 (la couleur jaune est celle de la métallisation).

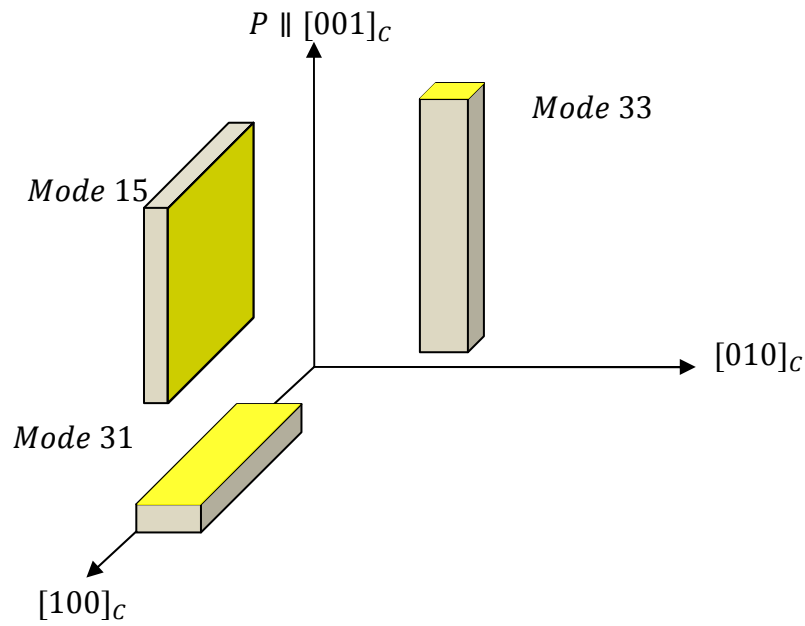


Fig. II.7 : Géométries utilisées pour les différents modes étudiés.

D'après les normes *IRE*, un rapport de 1 à 3 entre la longueur (L) et les deux autres dimensions suffit pour observer le mode fondamental à la plus basse fréquence alors que dans le cas des ondes de cisaillement un rapport en 1 à 8 entre l'épaisseur (e) et la longueur (L) de l'échantillon est exigé pour réduire le couplage des modes de vibrations (2).

Les facteurs de couplage électromécanique des différents modes 33, 31 et 15, respectivement, sont donnés par les relations suivantes :

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\varepsilon_{33}^T s_{33}^E} \quad k_{31}^2 = \frac{d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^T s_{11}^E} \quad k_{15}^2 = \frac{d_{15}^2}{\varepsilon_{11}^T s_{55}^E}$$

A partir des mesures de la fréquence de résonance f_r (impédance électrique minimale) et d'antirésonance f_a (impédance électrique maximale) déduites du spectre de l'impédance complexe $Z = f(f)$ pour chaque mode nous pouvons déterminer les souplesses mécaniques à champ constant, la permittivité diélectrique longitudinale à contrainte constante et les coefficients de couplage électromécanique. En effet :

$$S_{33}^E = \frac{1}{4L^2 \rho f_a^2} \quad S_{11}^E = \frac{1}{4L^2 \rho f_r^2} \quad S_{55}^E = \frac{1}{4e^2 \rho f_a^2}$$

où ρ est la masse volumique de l'échantillon

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot \frac{\pi f_r}{2 f_a} \quad k_{31}^2 = \frac{1}{\frac{\tan \frac{\pi f_a}{2 f_r}}{1 - \frac{\pi f_a}{2 f_r}}} \quad k_{15}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot \frac{\pi f_r}{2 f_a}$$

$$\varepsilon_{33}^T = \frac{C_{BFL}}{\varepsilon_0 S_1} \quad \varepsilon_{33}^T = \frac{C_{BFL}}{\varepsilon_0 S_2} \quad \varepsilon_{11}^T = \frac{C_{BFL}}{\varepsilon_0 S_3}$$

où C_{BF} est la capacité à basse fréquence et $S_1 = l * e$, $S_2 = L * l$ et $S_3 = l * L$.

Les coefficients piézoélectriques se déduisent de ces mesures à partir des relations suivantes :

$$d_{33}^2 = k_{33}^2 S_{33}^E \varepsilon_{33}^T \quad d_{31}^2 = k_{31}^2 S_{11}^E \varepsilon_{33}^T \quad d_{31}^2 = k_{15}^2 S_{55}^E \varepsilon_{11}^T$$

3.4 Caractérisation structurale : Diffraction des rayons X

Sur un goniomètre original conçu par des chercheurs et des techniciens du laboratoire *SPMS* et réalisé par la société Microcontrol (France), nous avons enregistré des diagrammes de diffraction des échantillons monocristallins et poudres. Le rayonnement X est produit par une anode tournante en cuivre (Rigaku) d'une puissance de 18 kW ($k_{\alpha_1} = 1,540562 \text{ \AA}$, $k_{\beta} = 1,3922 \text{ \AA}$). Le goniomètre utilise la géométrie de diffraction par réflexion dite Bragg-Brentano. Cette technique permet la détermination des propriétés structurales des matériaux.

3.4.1 Description technique du goniomètre

Ce goniomètre possède la particularité d'avoir un déplacement des plateaux θ et 2θ indépendants par rapport à l'embase fixe. Chacun de ces plateaux est entraîné par un moteur pas à pas qui permet des déplacements élémentaires de $2 \cdot 10^{-4}$ degrés

en θ . Un bloc de commande électronique permet un mode de fonctionnement couplé $\theta/2\theta$, et un mode $\omega = \theta$.

Les deux moteurs sont commandés par la même source de fréquence (celle du moteur 2θ); les plateaux θ et 2θ ont alors un sens de rotation opposé afin d'obtenir une vitesse relative $-\dot{\theta}$ entre eux. Un capteur rotatif incrémental de type photoélectrique *ROD 7000* (Heidenhain, *RFA*) monté sur l'embase permet de mesurer directement l'angle réel de rotation du plateau 2θ et d'obtenir une précision mécanique réelle du 10 millièmes de degrés sur tout le cercle goniométrique. Un grand rayon de focalisation (500 mm) confère à ces appareils un pouvoir de résolution de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ degré d'angle pour un angle θ de 30° pour des poudres bien cristallisées. L'indépendance des commandes mécaniques des deux plateaux, ainsi que le positionnement des portes-échantillons en translation par une table motorisée par pas de $1\mu m$, permet un réglage du zéro et du centrage de l'échantillon optimal et reproductible. La fente d'analyse et le détecteur (compteur proportionnel) coulissent sur un rail fixé sur la platine de détection : le rayon de focalisation peut donc en fait varier de 250 à plus de 600 mm. La fente d'analyse et celle limitant la divergence équatoriale du faisceau sont réglables en verticalité et en translation, leurs lèvres de hautes définitions ont une ouverture réglables de 0 à 1 mm avec une précision de $1\mu m$. Un système de fentes de Soller (divergence axiale 1°), constituées par les lamelles antidiffusantes de grandes longueurs (110 mm) placées à l'arrière dans un tube sous vide de 400 mm de longueur, complète la définition de la géométrie du faisceau. Nous avons utilisé un monochromateur en Graphite courbe devant le détecteur afin de sélectionner une longueur d'onde k_β du cuivre et diminuer le bruit de fond. En regard avec le fait que le facteur de diffusion (donc l'intensité diffusée) décroît rapidement avec l'angle de diffraction, les temps de comptage ont été adaptés en conséquence pour les raies situées aux grands angles.

Pour les études en température, nous disposons d'un cryofour à simple enceinte, dans lequel l'échantillon est refroidi avec de l'azote liquide par convection gazeuse. Dans ces conditions, nous avons pu travailler entre 80 et 470 K avec une précision absolue et une stabilité thermique d'environ 0,1 K. Le cryofour a été placé sur un double berceau goniométrique Huber qui permet des basculements d'angle ± 20 degrés.

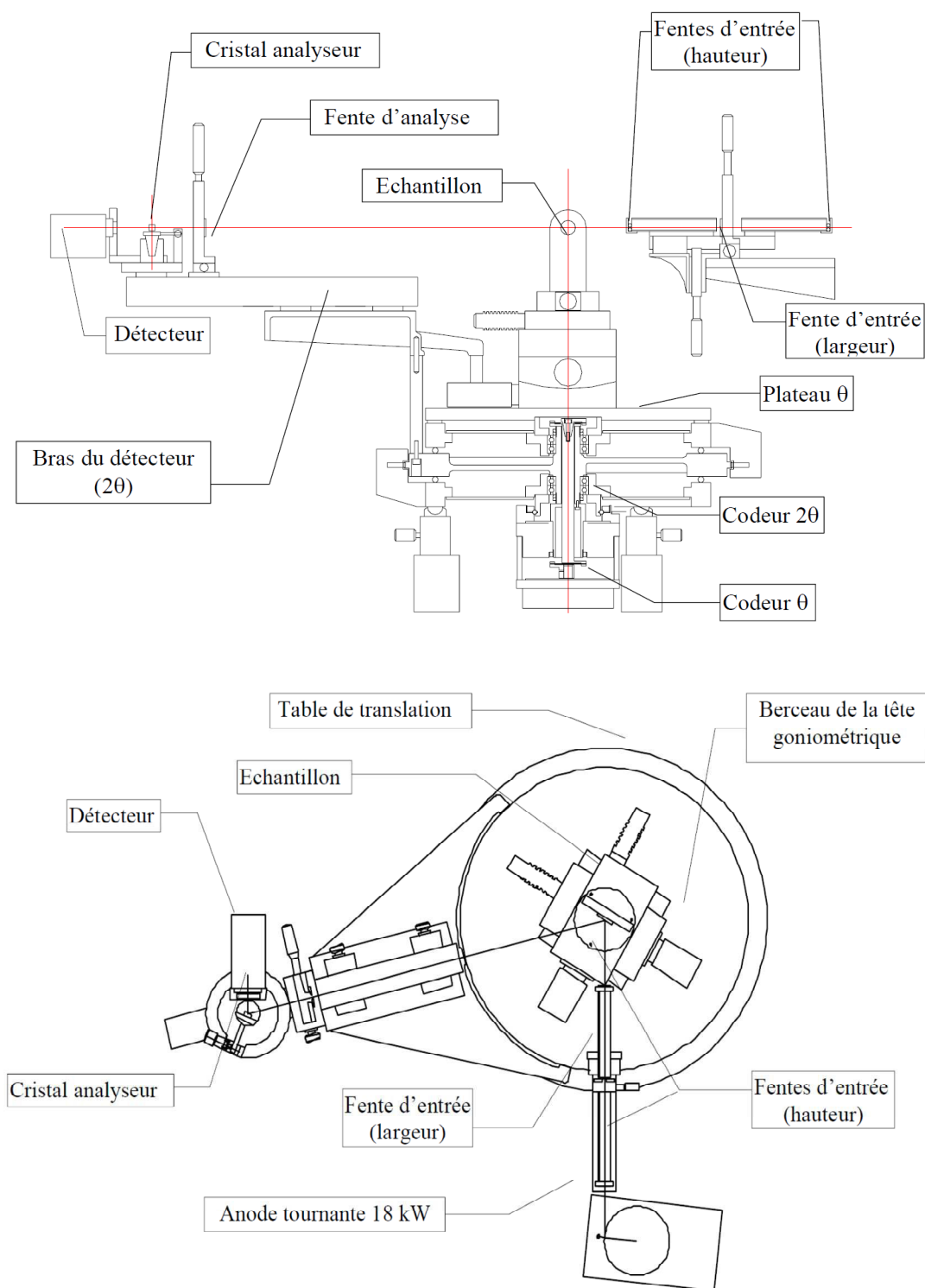


Fig. II.8 : Schéma du goniomètre 2-axes haute résolution en coupe et en vue de dessus.

3.4.2 Collecte des diffracto-grammes

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode $\theta/2\theta$ couplé ou en mode $\omega = \theta$.

3.4.2.1 Mode $\theta/2\theta$ couplé

On considère un échantillon ayant une forme plane (un cristal orienté suivant un plan (hkl) ou une poudre tassée) et \vec{N}_{hkl} un vecteur appartenant au réseau réciproque. Le mode $\theta/2\theta$ correspond à un mouvement de $-\theta$ du bras porte échantillon couplé à un mouvement de θ du bras du détecteur. Pour que le plan (hkl) diffracte, il faut satisfaire la condition de Bragg :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_d - \vec{k}_i = \vec{N}_{hkl}$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont les vecteurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde diffractée.

Cette relation est vérifiée pour un couple $(\theta, 2\theta)$ particulier correspondant au maximum du pic de diffraction. Pour tous les autres couples $(\theta, 2\theta)$ $\Delta\vec{k}$ et \vec{N}_{hkl} sont colinéaires mais inégaux.

Le mode $\theta/2\theta$ permet de mesurer une ou plusieurs distances réticulaires à partir d'un même pic. Il existe également des informations sur le profil d'un pic ou d'une de ses composantes. Par exemple, la largeur à mi-hauteur peut donner une information sur la dimension de l'objet diffractant parallèlement au vecteur de diffusion.

3.4.2.2 Mode $\omega = \theta$

Pour un couple $(\theta, 2\theta)$ tel que $\Delta\vec{k} = \vec{N}_{hkl}$, le bras du détecteur est bloqué à sa position 2θ et le bras du porte échantillon est tourné. $\Delta\vec{k}$ reste constant en norme et on sonde cette fois des directions \vec{N} perpendiculaires au vecteur de diffusion.

Ce mode $\omega = \theta$ donne une information sur l'état en domaine du cristal. Un pic en θ et une seule distance en 2θ signale un système monophasé et une région du cristal mono-domaine. Deux pics en θ associés à deux distances réticulaires différentes seront caractéristiques d'un état en domaine.

3.5 Spectroscopie Raman

Cette technique est complémentaire aux techniques précédemment décrites (DRX et mesures diélectriques). Elle est sensible à l'ordre local existant au sein du

matériau. Tous les spectres Raman étudiés ont été enregistrés au Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques.

3.5.1 Le spectromètre Raman

Le spectromètre utilisé est un LabRam HR800 de Horiba Jobin-Yvon équipé d'une caméra CCD, d'un filtre Notch adapté aux trois sources laser disponibles : 632 nm (rouge), 514 nm (vert), 488 nm (bleu) et d'un microscope confocal ce qui permet l'analyse au point focal (figure II.9). Il permet de réaliser des mesures Raman en rétrodiffusion, c'est à dire que l'excitation et la collecte s'effectuent grâce au même objectif de microscope (les vecteurs d'onde de l'onde incidente \vec{k}_i et de l'onde diffusée \vec{k}_d sont opposés).

Il s'agit d'un système Raman intégré dont le microscope, qui permet de focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser. Le spectromètre est constitué d'un réseau et disperse la lumière en intervalles de longueur d'onde. Il est équipé d'un détecteur CCD (Charged Coupled Device) qui comptabilise simultanément les photons diffusés pour chacun des intervalles de longueur d'onde. Ce détecteur amplifie et convertit le signal lumineux en signal électrique. La partie électronique du détecteur est refroidie par une platine Peltier.

Le spectromètre est équipé en standard d'une source laser He – Ne interne montée à l'arrière de l'instrument. Il émet à une longueur d'onde de 632.815 nm précisément, à une puissance maximale de 20 mW. Une autre entrée permet l'utilisation d'un autre laser, tel que le laser Argon (514.5 nm) pouvant fournir une puissance allant jusqu'à 50 mW. Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope, induisant une tache lumineuse d'un diamètre moyen d'environ 1 μm pour un objectif de grandissement $\times 100$ à la longueur d'onde du rouge. Pour cette longueur d'onde, la résolution spectrale est d'environ 1 cm^{-1} en utilisant le réseau 1800 traits/mm. L'autre réseau disponible est de résolution plus faible, il dispose seulement de 600 traits/mm. Le spectromètre est équipé d'un filtre interférentiel Notch (coupe-bande) qui permet d'éliminer la longueur d'onde de la radiation excitatrice (raie Rayleigh) et les raies de fréquences supérieures. Le reste du spectre Raman est transmis à travers ce filtre vers le trou (diaphragme) confocal ajustable et puis vers la fente d'entrée du spectromètre.



Fig. II.9 : Spectromètre Raman HR800.

Pour nos mesures, nous avons utilisé le laser *He – Ne*, l'objectif $\times 50$, un filtre Notch (50 cm^{-1}) et le réseau plan de 600 traits/mm .

Les mesures en fonction de la température sont effectuées dans une platine chauffante. Elle est connectée à un régulateur de température précis, de marque Linkam (modèle *THMS 600*), et à une pompe *LNP*, de même marque que le régulateur, qui assure le refroidissement du système en faisant circuler un courant d'azote gazeux dans la platine. Cette dernière assure une variation de température entre 80 et 600 K.

3.5.2 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, est une méthode non-destructive permettant de caractériser la composition moléculaire ou la structure d'un matériau. L'échantillon étant excité par un laser de fréquence ν_0 . La lumière diffusée n'est pas monochromatique. La raie centrale du spectre obtenu (la Rayleigh), qui est la plus brillante, correspond à une fréquence identique à celle de la lumière incidente (diffusion élastique). De part et d'autre de celle-ci on observe de nombreuses raies d'intensité plus faible, et dont les positions, en fréquence ou en nombre d'onde, se situent symétriquement de part et d'autre de la Rayleigh : les raies Stokes et anti-Stokes (figure II.10).

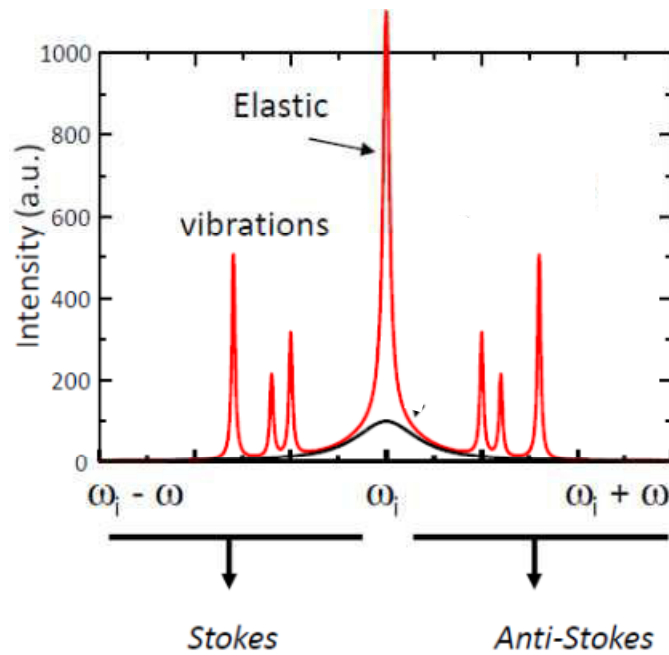


Fig. II.10 : Spectre de la diffusion Raman.

Les différences entre la fréquence initiale et les fréquences de spectre de diffusion correspondent à des modes de vibration de la molécule ou du matériau, qui sont caractéristiques de sa composition et de sa symétrie locale. Un décalage de ces fréquences renseigne sur un état de contrainte, ou de température. L'intensité d'une raie Raman permet de faire une analyse quantitative, et la largeur à mi-hauteur témoigne du désordre structural à longue et à courte distance.

Dans la pratique, on utilise un filtre pour masquer la Rayleigh et les raies anti-Stokes. Les raies Stokes étant plus intenses que les raies anti-stokes.

4 Bibliographie

1. A.-E. Renault, Ecole Centrale Paris, PhD thesis (2002).
2. IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Society, The Institute of Electrical and Electronics Engineers (1987).

Chapitre III

**CARACTÉRISATIONS
DIÉLECTRIQUES ET
STRUCTURALES DES
CRISTAUX PZN-6%PT :
INFLUENCE D'UN CHAMP
ÉLECTRIQUE STATIQUE**

Sommaire

1	Introduction	42
2	Transitions de phase – cas des échantillons vierges	43
2.1	Etude diélectrique	43
2.1.1	Températures des transitions de phase	43
2.1.2	Vérification de la composition.....	45
2.1.3	Ordre des transitions	46
2.2	Etude structurale par DRX.....	47
2.2.1	Identification d'une transition de phase.....	47
2.2.2	Conditions expérimentales et résultats	48
3	Transitions de phases sous champ électrique statique : Etat polarisé	51
3.1	Protocole de polarisation	52
3.2	Structures en domaine.....	53
3.3	Optimisation de la valeur du champ électrique	54
3.4	Transitions de phase sous champ électrique statique : le « Field Cooling » .54	
3.4.1	Cristaux orientés suivant [110].....	54
3.4.2	Cristaux orientés suivant [001].....	56
3.4.3	Cristaux orientés suivant [111].....	57
3.5	Stabilité de la phase induite : le « Zero Field Heating after Field Cooling » 58	
4	Propriétés électromécaniques.....	60
4.1	Détermination expérimentale.....	60
4.2	Instabilité de la structure en domaine	61
4.3	Propriétés électromécaniques des cristaux polarisés suivant [001].....	62
5	Conclusion.....	63
6	Bibliographie.....	63

1 Introduction

Dans les matériaux ferroélectriques en général, les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont liées à la symétrie cristalline. Dans les ferroélectriques de structure perovskite, tel que le système $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{(1-x)}Ti_xO_3$ ($PZN - x\%PT$), dont il va être question, les changements de cette symétrie s'accompagnent par de faibles distorsions de la maille cubique de la phase haute température. Les études structurales fines jouent donc un rôle tout à fait central dans la compréhension des propriétés de ces matériaux.

Dans le diagramme des phases du $PZN - x\%PT$, c'est la région de faible composition en titane qui a fait l'objet de plusieurs études. Cependant, dans cette zone, les travaux sont focalisés, surtout, sur les compositions $x = 0\%$, 4,5%, 8% et 9%. A partir de la composition 8%, une phase morphotropique apparaît caractérisée par des propriétés électromécaniques optimales (1). Cependant, l'instabilité thermique des propriétés physiques dans cette région, due à la transition de phase ferroélectrique-ferroélectrique observée au voisinage de la température ambiante, représente un handicap pour leur utilisation dans plusieurs applications.

Pour décaler cette transition de phase de l'ambiante, nous avons opté sous le choix d'une composition inférieure à celle de la région morphotropique. Pour cela, nous avons étudié la composition $x = 6\%$. Une comparaison des résultats par rapport à ceux déjà obtenus sur la composition 4,5% sera présentée au cours de ce travail.

Ce chapitre s'intéresse à la détermination des transitions de phase de cette composition via une étude diélectrique et structurale, sous et sans champ électrique statique. Une discussion portera sur l'influence de l'orientation du champ électrique par rapport aux axes de la maille prototype cubique. La dernière partie est consacrée à l'étude de l'évolution thermique de quelques propriétés piézoélectriques.

2 Transitions de phase – cas des échantillons vierges

Les matériaux ferroélectriques présentent, en fonction de la température, une ou plusieurs transitions de phase structurales. Chaque transition est caractérisée par le passage d'une symétrie à une autre. Dans cette première partie nous présenterons l'évolution thermique de la permittivité, en température croissante (Zero Field Heating : *ZFH*) et décroissante (Zero Field Cooling : *ZFC*), afin de localiser les lieux des transitions. La symétrie de chaque phase est déterminée à l'état spontané par diffraction des rayons *X* sur poudre.

2.1 Etude diélectrique

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques sur une plage de températures est une méthode adéquate pour la détermination des transitions de phase qui se produisent dans les matériaux ferroélectriques. Si nous considérons le cas de *BaTiO₃*, une nette discontinuité de la permittivité est observée à la température de Curie. Des anomalies sont également observées au niveau des transitions de phase ferroélectrique-ferroélectrique (2). De plus, pour le système *PZN – x%PT*, le premier digramme de phase construit a été obtenu à partir des mesures diélectriques (3).

2.1.1 Températures des transitions de phase

La partie réelle de la permittivité diélectrique relative ϵ et les pertes diélectriques $\tan \delta$ des cristaux *PZN – 6%PT*, vierge (non polarisé), ont été mesurées, en température croissante (*ZFH*) puis décroissante (*ZFC*), pour les fréquences : 1 *kHz*, 10 *kHz* et 100 *kHz*, entre 300 et 500 *K* (figure III.1). La vitesse de chauffage est de 2 *K/min*. Les mesures ont été effectuées, sur trois cristaux orientés suivant les directions cristallographiques [001], [110] et [111] de la phase prototype cubique.

Pour l'état vierge et quelque soit la direction de mesure, on s'attend à une évolution thermique isotrope de la permittivité diélectrique ainsi à des anomalies (transition) aux mêmes températures. Cependant, on remarque que les courbes ne se superposent que pour des températures supérieures à 450 *K*. Les causes de cette anisotropie diélectrique sont multiples. Nous citons ; les facteurs de formes (4) , les hétérogénéités de composition d'un échantillon à un autre et dans le même échantillon (5) (6), les différences entre les structures en domaine, la présence de nano-régions polaires, etc...

En température croissante, l'évolution thermique de la permittivité relative des cristaux de $PZN - 6\%PT$ présente trois anomalies pour les différentes directions cristallographiques.

La première, qui correspond à une transition ferroélectrique – ferroélectrique, se manifeste sur les courbes de la permittivité et des pertes diélectriques à une température voisine de 386 K pour les directions $[110]$ et $[111]$. Pour la direction $[001]$, cette anomalie s'étale sur un intervalle allant de 364 à 394 K . Ceci peut être dû, à une hétérogénéité de composition.

La deuxième, appelée T_d^{heat} (la température de dépolariation mesurée pendant un chauffage sans champ appliqué, elle est équivalente à la température de Curie T_C pour les ferroélectriques classique), se manifeste par un épaulement sur la permittivité relative et par un pic sur les pertes diélectriques. Elle traduit une transition ferroélectrique – relaxeur (7). Elle est située à une température de 424 K pour la direction $[110]$, de 426 K pour la direction $[111]$ et au voisinage de 430 K pour la direction $[001]$. Notons que ces deux températures de transition, varient peu avec la fréquence de mesure.

La troisième correspond à la température de maximum de la permittivité diélectrique T_m qui vaut 430 K pour une fréquence de 1 kHz (433 K pour la direction $[001]$). T_m présente une dispersion en fréquence caractéristique d'un état relaxeur.

En température décroissante, l'évolution thermique de la permittivité relative et des pertes diélectriques ne présente pas la même allure. En effet, pour les directions $[110]$ et $[111]$, elle passe par un maximum, qui correspond à la température de maximum de la permittivité, pour $T = 432\text{ K}$ ($f = 1\text{ kHz}$) puis décroît d'une façon monotone jusqu'à 300 K . Cette évolution est caractéristique des systèmes $PZN - x\%PT$ et $PMN - x\%PT$ pour les faibles concentrations en titane (6). Comme nous le verrons par la suite, l'absence des deux autres anomalies ne traduit pas l'absence des transitions de phase. Ceci est dû, probablement, à une évolution différente de la structure en domaine et des nano-régions polaires en ZFC et ZFH . Pour la direction $[001]$, une autre anomalie s'ajoute entre 350 et 390 K .

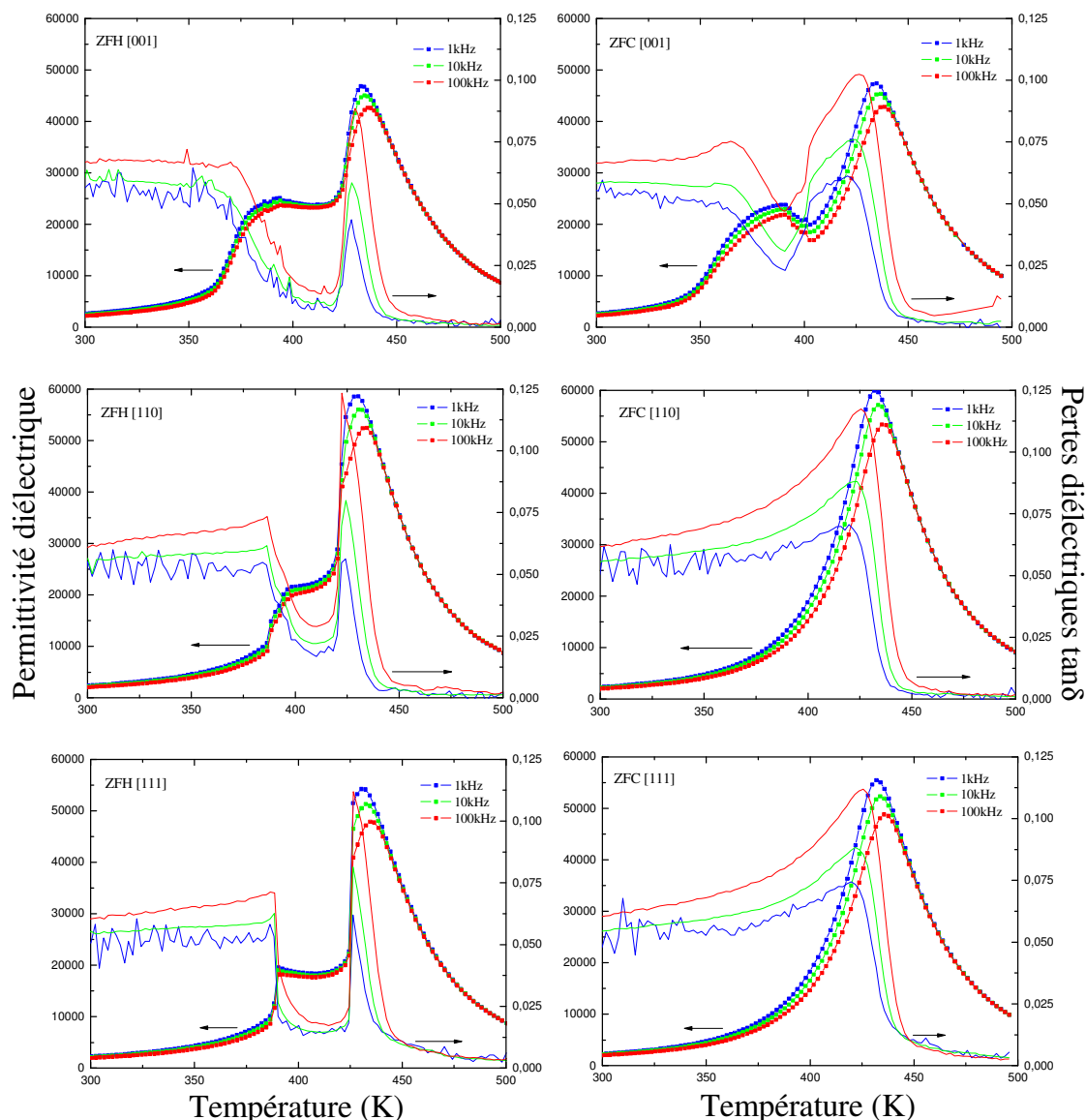


Figure III.1 : Evolution thermique de la permittivité relative et des pertes diélectriques aux différentes fréquences pour les directions cristallographiques [001], [110] et [111] en chauffage (à gauche) et en refroidissement (à droite).

2.1.2 Vérification de la composition

A partir des valeurs de la température de dépolarisation T_d^{heat} , nous avons calculé la composition moyenne de quelques échantillons en utilisant une loi empirique suivante établie par *M. Davis* (6) :

$$x = \frac{T_d^{heat} - 374}{8,87} \quad (x \leq 9,3\%)$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.1

Tab. III.1 : *La composition moyenne pour quelques échantillons utilisés.*

Echantillon	Dimensions (<i>mm</i>)	Orientations	T_d^{heat} (K)	<i>x</i> %
A	8,48 × 3,9 × 1,58	[001]	430 ± 4	6,3 ± 0,5
B	6,87 × 2,82 × 2,03	[110]	424 ± 1	5,6 ± 0,2
C	7,45 × 2,64 × 2,35	[110]	424 ± 1	5,6 ± 0,2
D	6,17 × 1,63 × 0,92	[111]	426 ± 1	5,9 ± 0,2
E	5,84 × 1,75 × 0,87	[111]	426 ± 1	5,9 ± 0,2
F	6,29 × 1,93 × 0,98	$[\bar{1}\bar{1}2]$	426 ± 1	5,9 ± 0,2
G	7,16 × 2,02 × 1,00	$[\bar{1}\bar{1}2]$	430 ± 1	6,3 ± 0,2
I	8,48 × 1,44 × 1,58	[001]	432 ± 4	6,5 ± 0,5

On constate que les résultats sont dans l'ensemble assez homogènes. Cependant, pour les échantillons orientés suivant [001] (issus de la même partie du cristal mère), nous remarquons une augmentation de la concentration de titane. Bien que cette augmentation soit faible, elle peut affecter les propriétés de l'échantillon puisque, au voisinage de la région morphotropique, les propriétés du *PZN – x%PT* sont très sensibles à la variation de composition.

2.1.3 Ordre des transitions

La superposition des courbes de la permittivité diélectrique en *ZFC* et en *ZFH* des trois directions cristallographiques pour une fréquence de 10 *kHz*, montre la présence de deux hystérésis thermiques au voisinage des températures 415 et 370 *K* (figure III.2).

Ces hystérésis thermiques sont distinctives d'une transition de premier ordre (8) caractérisée, au voisinage de la température de transition, par la présence d'un mélange de phases contenant les phases haute et basse température. Ceci, sera confirmé par diffraction des rayons *X*.

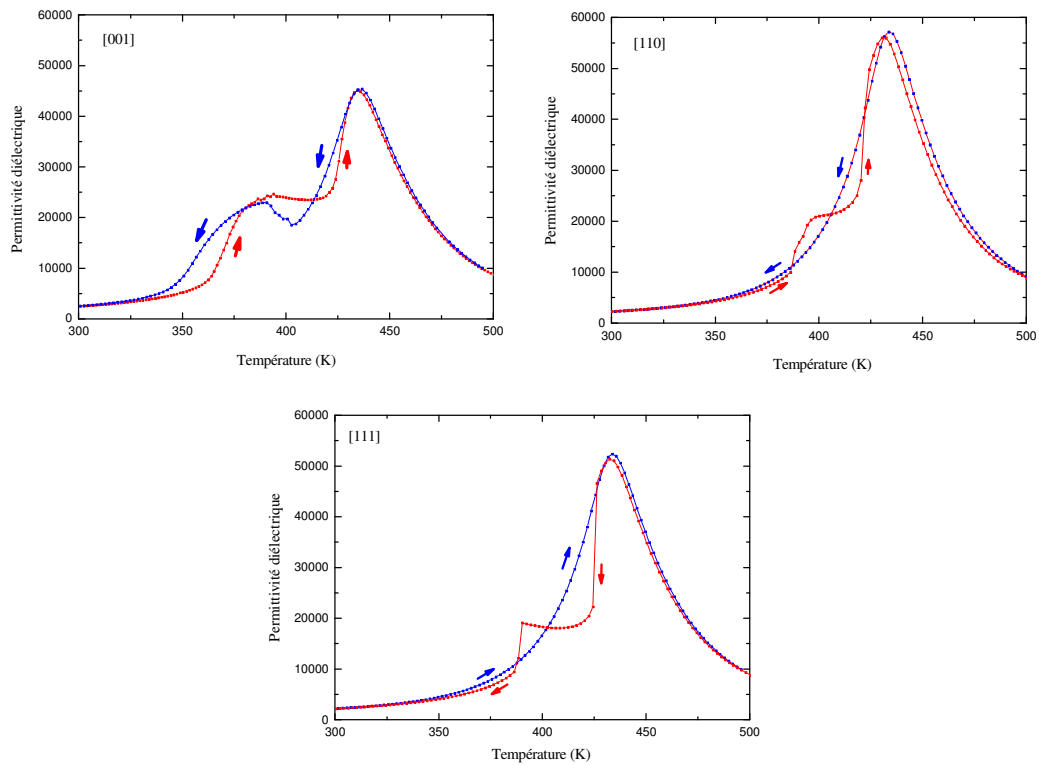


Fig. III.2 : *Hystérésis thermiques pour les trois directions cristallographiques.*

2.2 Etude structurale par DRX

En parallèle de l'étude diélectrique précédente, nous avons procédé à l'analyse structurale par diffraction de rayons X (DRX) à fin d'identifier les différentes phases présentes.

2.2.1 Identification d'une transition de phase

D'après les expressions des distances réticulaires d_{hkl} dans les différents systèmes cristallins, on montre qu'une transition structurale entre une phase de haute symétrie et une phase de symétrie inférieure se traduit, sur les diffractogrammes poudres, par une levée de dégénérescence de certaines raies (hkl). Le tableau III.1 donne, pour trois familles de raies cubiques (200), (220) et (222), les indices des raies théoriques pour différents systèmes cristallins.

Tab. III.2 : Indices des raies (200), (220) et (222) dégénérées, selon le système cristallin.

<i>Cubique</i>	<i>Quadratique</i>	<i>Rhomboédrique</i>	<i>Monoclinique</i>		<i>Orthorhombique</i>
$Pm\bar{3}m$	$P4mm$	$R3m$	Pm	Cm	$Cmm2$
a	a, c	a, α	a, b, c, β	$a\sqrt{2}, b\sqrt{2}, c, \beta$	$a\sqrt{2}, b\sqrt{2}, c$
200	200	200	020	002	202
	002		200	220	020
			002		
220	022	022	202	$\bar{2}22$	400
	220	$02\bar{2}$	220	222	004
			$02\bar{2}$	040	222
			$20\bar{2}$	400	
222	222	$22\bar{2}$	222	$\bar{4}02$	420
		222	$22\bar{2}$	042	024
				402	

2.2.2 Conditions expérimentales et résultats

Nous avons enregistré les raies associées aux réflexions cubiques (200), (220) et (222) de diffraction des rayons X sur poudres (cristal broyé et tamisé). Les rayons X utilisés ont la longueur d'onde du cuivre k_{β} ($\lambda = 1,3922 \text{ \AA}$). L'enregistrement s'est fait en fonction de la température avec un pas de 10 K.

2.2.2.1 Enregistrement en température décroissante (ZFC)

L'enregistrement s'est fait en température décroissante de 470 K à 300 K. Les raies des températures 460, 400, 360 et 300 K sont représentées sur la figure III.3. La dé-convolution des pics est faite grâce à un affinement par le programme Topas, en utilisant les fonctions pseudo-Voigt et la fonction pseudo-Voigt spéciale (antisymétrique).

A $T = 460 \text{ K}$, dans la phase paraélectrique, toutes les raies sont simples, comme attendu pour une phase cubique (C).

Pour les températures 420 et 370 K, (voir les raies pour la température 400 K), dans le domaine de la première phase ferroélectrique, les raies (200) et

(220) présentent un épaulement, tandis que la raie (222) reste simple. Cette évolution est compatible avec une phase quadratique (T).

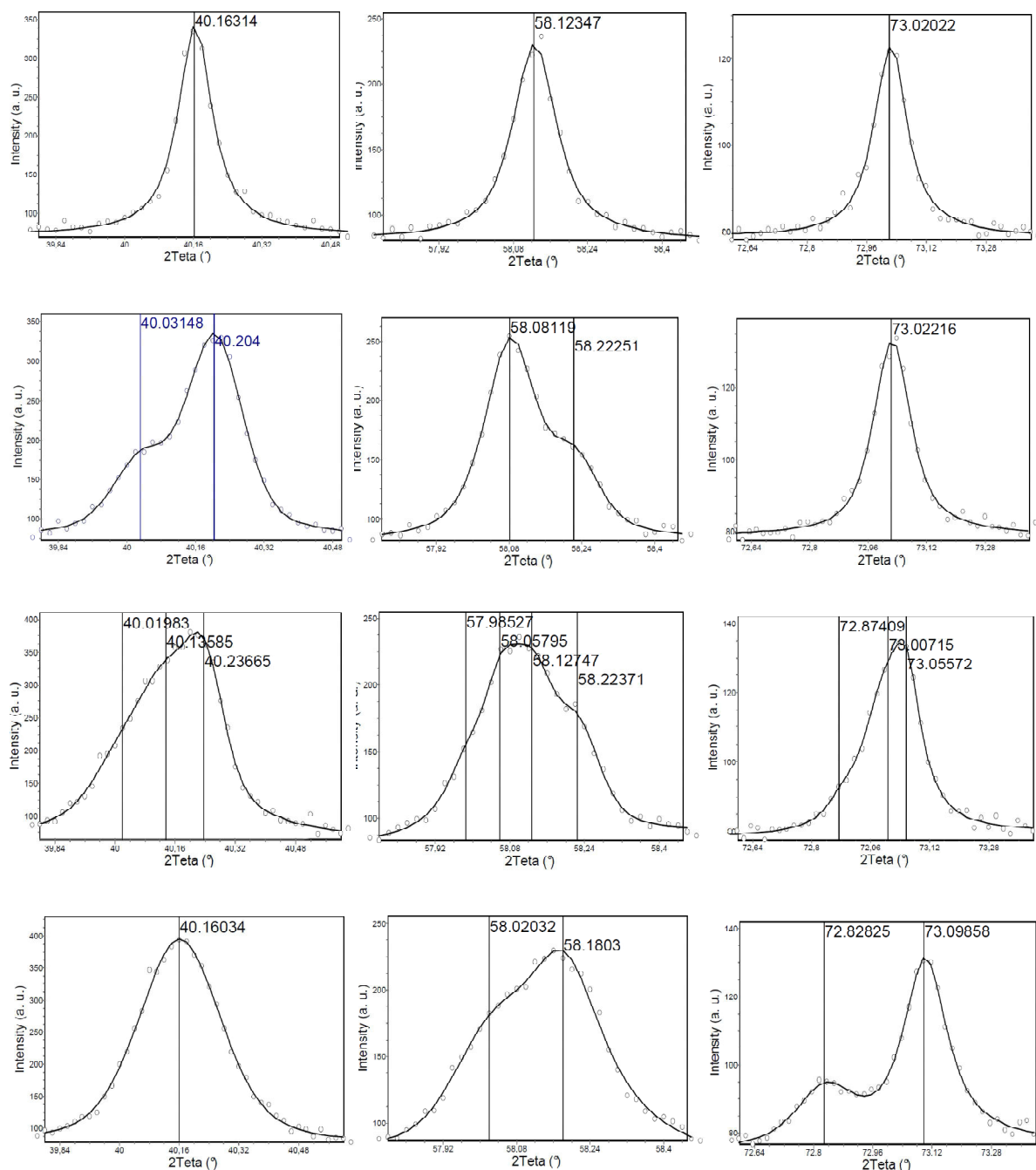


Fig. III.3 : Les raies (200), (220) et (222) enregistrées respectivement pour les températures 460 K, 400 K, 360 K et 300 K.

Au voisinage de la température de transitions $C \rightarrow T$ (420 K), nous avons remarqué un élargissement des pics de diffractions ce qui peut être dû à un mélange de phases caractéristique d'une transition de premier ordre. Ceci est en accord avec

nos résultats diélectriques et les études structurales antérieures faites sur le système $PZN - x\%PT$ (9) (10) (11).

Pour les températures entre 365 et 355 K (voir les raies de la température 360 K) les raies (200) et (220) présentent 3 composantes, tandis que la raie (222) présente un quadruplet. Cette évolution confirme l'hypothèse de coexistence des phases quadratique et rhomboédrique (R) annoncée lors de l'étude diélectrique.

A $T = 300$ K, dans le domaine en températures de la deuxième phase ferroélectrique, le profil de la raie (200), semble être simple, tandis que celui des raies (222) et (220) présente un doublet. Ces résultats sont compatibles avec une symétrie rhomboédrique.

En conclusion, en ZFC , $PZN - 6\%PT$ présente la séquence de transitions de phase $C \rightarrow C + T \rightarrow T \rightarrow T + R \rightarrow R$. Cette séquence est en accord avec celle du $PZN - 6\%PT$ (9) et du $PZN - 4,5\%PT$ (10) (11) (12) (13).

L'évolution des paramètres de maille des différentes phases, déterminés à partir des distances réticulaires, est donnée sur la figure III.4.

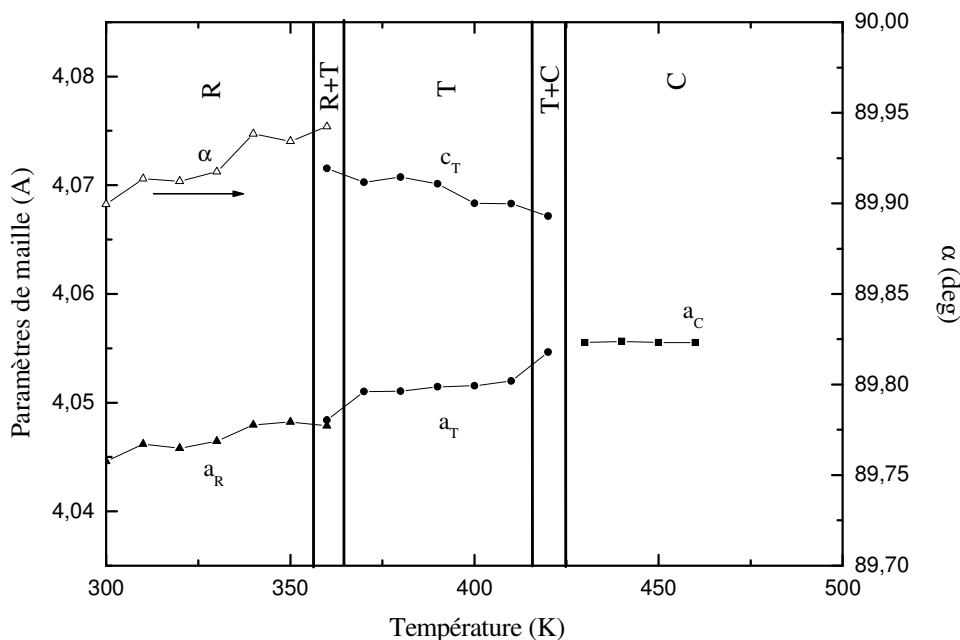


Fig. III.4 : Evolution thermique des paramètres de maille de chaque phase du $PZN - 6\%PT$ au refroidissement.

2.2.2.2 Enregistrement en température croissante (ZFH)

L'enregistrement s'est fait en température croissante de 300 K à 470 K. Le matériau subit la même séquence de transitions de phases ($C \rightarrow C + T \rightarrow T \rightarrow T + R \rightarrow R$). La coexistence des phases cubique et quadratique est observée, clairement au chauffage, dans un intervalle de températures plus large. En ZFH, le domaine d'existence de la phase T est très étroit (~ 10 K). Ceci est observé aussi sur le PZN – 4,5%PT (10).

L'évolution thermique des paramètres de maille des différentes phases est représentée sur la figure III.5.

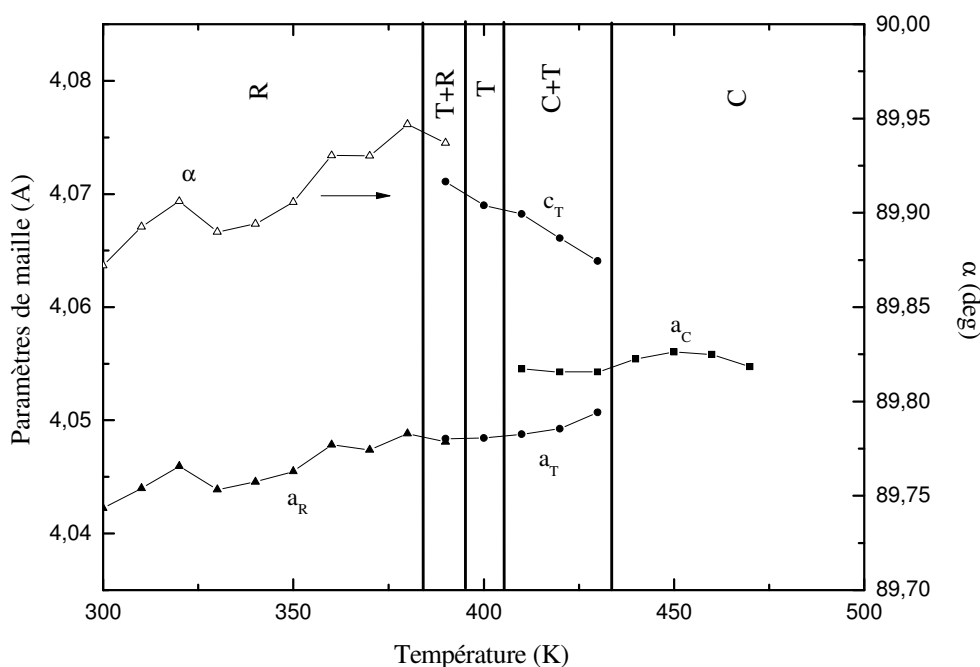


Fig. III.5 : Evolution thermique des paramètres de maille de chaque phase du PZN – 6%PT au chauffage.

3 Transitions de phases sous champ électrique statique : Etat polarisé

Dans le paragraphe précédent, la structure des cristaux PZN – 6%PT était considérée dans leur état spontané. Dans cet état, les moments dipolaires sont orientés de manière statistiquement équiprobable dans toutes les directions déterminées par la structure cristallographique. Les propriétés macroscopiques d'un tel échantillon sont

le résultat d'une moyenne des contributions de tous les domaines ferroélectriques. En particulier, sa polarisation et ses coefficients piézoélectriques macroscopiques sont nuls.

D'un point de vue pratique, ce n'est pas dans cet état qu'un matériau piézoélectrique est intéressant : pour utiliser l'effet piézoélectrique dans un dispositif comme un transducteur, il est nécessaire d'orienter les moments dipolaires de manière à créer une polarisation macroscopique non nulle. Ceci est réalisé au moyen d'un champ électrique qui favorise énergétiquement une orientation ou plusieurs orientations équivalentes.

Des études antérieures ont montré que le champ électrique utilisé pour polariser l'échantillon peut aller jusqu'à favoriser énergétiquement une phase par rapport à une autre et donc il peut modifier la séquence de transitions de phases de l'état vierge (voir chapitre I).

De ce fait, cette partie s'intéresse à l'étude des transitions de phases dans les monocristaux *PZN – 6%PT* dans leur état polarisé. On réalise, pour cela, des mesures de permittivité en fonction de la température sous champ électrique statique, des études structurales par diffraction des rayons *X (DRX)*, des mesures pyroélectriques et piézoélectriques.

3.1 Protocole de polarisation

La façon la plus simple pour polariser un échantillon est de lui appliquer un champ électrique. Deux méthodes sont couramment utilisées :

- ***Increasing Field (IF)*** : On part d'un état vierge dans la phase ferroélectrique et on applique un fort champ électrique. Les moments dipolaires se réorientent en minimisant l'angle entre la polarisation et le champ. Les champs électriques sont de l'ordre de quelques *kV/cm*. Il est bien sûr possible de diminuer la valeur du champ en montant en température tout en restant en dessous de la température de Curie. Cette expérience revient à établir la première courbe de polarisation d'un cycle d'hystérésis.
- ***Field Cooling (FC)*** : On applique un champ électrique à l'échantillon dans la phase cubique et on descend en température jusque dans la phase ferroélectrique en maintenant le champ appliqué. À la température de Curie,

les domaines qui se forment s'orientent dans le sens du champ (ou au plus près). L'avantage de cette méthode est que les champs appliqués sont beaucoup plus faibles, inférieurs à 1 kV/cm , ce qui évite le claquage des échantillons et les effets induits par un fort champ électrique (14).

Dans cette partie de thèse, c'est la polarisation en field cooling avec un suivi de la permittivité et des distances réticulaires en fonction de la température qui a été utilisée systématiquement.

3.2 Structures en domaine

Le résultat immédiat d'une expérience de polarisation est la création d'une structure en domaine contenant un ou plusieurs domaines ferroélectriques équivalents. Cette structure va dépendre de l'orientation du champ par rapport à la direction du moment dipolaire de la phase ferroélectrique. La figure III.6 présente les différents états en domaines, qui peuvent être théoriquement obtenus pour les phases T , R et O (orthorhombique).

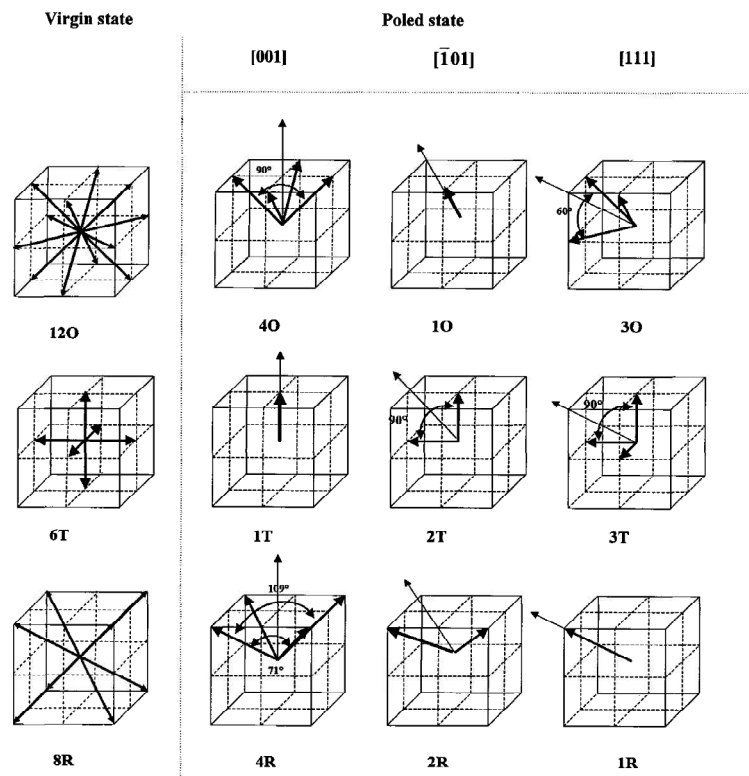


Fig. III.6 : Représentation schématique des états en domaines des phases orthorhombique (O), quadratique (T) et rhomboédrique (R) à l'état spontané et dans les états polarisés suivant $[001]$, $[101]$ et $[111]$. (12)

3.3 Optimisation de la valeur du champ électrique

Pour fixer la valeur du champ électrique à appliquer lors de la polarisation des monocristaux, une étude d'optimisation a été faite sur un échantillon sous forme de barreau de *PZN – 6%PT* orienté [001]. Différents champs électriques ont été appliqués pour polariser le matériau par le processus du *FC*. La polarisation rémanente à température ambiante, mesurée en se basant sur le courant pyroélectrique, est donnée sur la figure III.7.

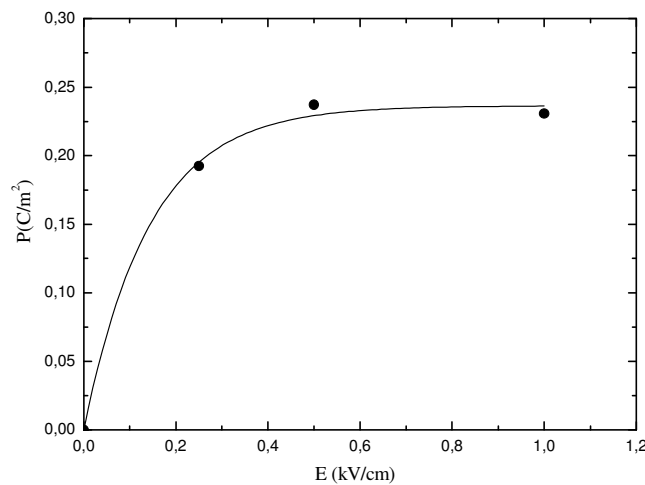


Fig. III.7 : Polarisation rémanente pour différents champs de polarisation utilisés lors d'un *FC* avec une rampe de température de 2 K/min.

Au vu de ces résultats, on remarque qu'à partir d'une certaine valeur du champ appliqué (0,5 kV/cm), la polarisation ne varie plus en fonction de *E* et on obtient un palier. De ce fait, un champ supérieur ou égal à 0,5 kV/cm est suffisant pour que le matériau soit totalement polarisé. Par conséquent, le protocole de polarisation est fixé à un champ électrique de 0,5 kV/cm, pour les trois directions cristallographiques.

3.4 Transitions de phase sous champ électrique statique : le « Field Cooling »

3.4.1 Cristaux orientés suivant [110]

La figure III.8.a montre les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques réalisées entre 500 et 300 K avec une vitesse de 2K/min et une

fréquence de 10 *kHz* sous champ électrique appliqué suivant la direction [110]. Sur le même monocristal, nous avons déterminé par *DRX* en *FC*, l'évolution thermique de la distance réticulaire d_{330} (figure III.8.b).

La permittivité diélectrique présente un maximum vers une température de $T_m = 434\text{ K}$ caractéristique d'un état relaxeur. Au dessous de cette température, la permittivité diélectrique, la tangente des pertes ainsi que la distance réticulaire subissent trois discontinuités aux températures 428, 370 et 325 *K*.

La température 428 *K* correspond à la température de Curie. Entre 428 et 370 *K* la phase ferroélectrique est de symétrie quadratique (*T*), par analogie avec la symétrie de l'état non polarisé. L'état en domaine est, donc, poly-domaine *2T*.

Entre 370 et 325 *K* les variations ne peuvent s'interpréter que si l'on suppose l'introduction d'une phase intermédiaire, entre la phases *T* et la phase basse température, par le champ électrique. Dans ce domaine de température la distance d_{330} présente une augmentation, dans le même intervalle de température où la permittivité est minimale. Ces résultats sont compatibles avec une phase ferroélectrique dont le moment dipolaire est dirigé suivant [110], donc de symétrie orthorhombique *O*. En effet, dans ces composés, il est généralement remarqué qu'une faible permittivité diélectrique est mesurée suivant la direction de la polarisation spontanée. Dans ce même intervalle, on remarque une augmentation de l'intensité diffractée de la raie (330) (figure III.8.c) et une diminution de sa largeur à mi-hauteur (figure III.8.d), qui sont signe de la formation d'un état mono-domaine. Ceci est en accord avec la symétrie *O* proposée, puisque le cristal doit être mono-domaine dans cet intervalle. En littérature, cette phase induite *O* est typique des monocristaux *PZN – PT* et *PMN – PT* polarisés en *FC* suivant la direction [110] (12) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21).

La phase au dessous de la température 325*K* est interprétée sur le *PZN – 4,5%PT* par *Renault et al* (12) comme étant rhomboédrique *R* par analogie avec la symétrie à basse température de cristal non polarisé. En revanche, *Yao et al* l'ont identifié (par diffraction des rayons *X* haute résolution) à une phase monoclinique M_B qui sert comme un « pont » structurale permettant le passage de la phase *O* à la phase *R* (16). Cependant, aucune transition vers la symétrie *R* n'est observée jusqu'à la

température ambiante. Ceci est confirmé par nos mesures diélectriques jusqu'à une température de 80 K. Dans ce même contexte, *Y. U. Wang* a montré, théoriquement, que les pics de DRX des nano-domaines de symétrie *R* sont similaires à ceux de la symétrie M_B , et que les symétries monocliniques généralement annoncées par les auteurs ne sont que des nano-domaines de symétrie *R* et *T* (22). Ceci est en faveur de la première hypothèse que nous adopterons par la suite

En conclusion, la séquence de transition de phase du *PZN – 6%PT* en *FC* est $C \rightarrow T \rightarrow O \rightarrow R$, ce qui implique les structures en domaine $C \rightarrow 2T \rightarrow 1O \rightarrow 2R$ (voir la figure III.6 pour les notations).

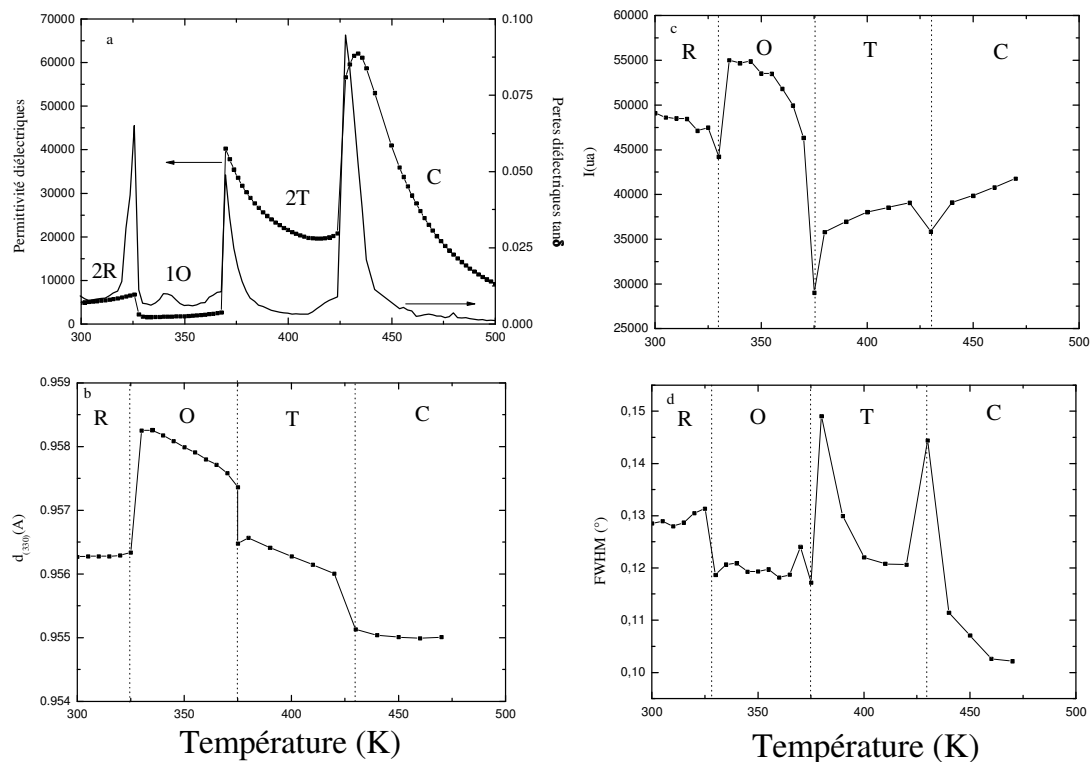


Fig. III.8 : Evolution thermique en FC ($E = 0,5 \text{ kV/cm}$) de (a) la permittivité relative et des pertes diélectriques à 10 kHz pour la direction [101], (b) de la distance réticulaire d_{330} (c) de l'intensité et (d) de la largeur à mi-hauteur FWHM de la raie (303).

3.4.2 Cristaux orientés suivant [001]

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques, réalisées dans les mêmes conditions que précédemment suivant la direction [001], sont présentées sur la figure III.9.a.

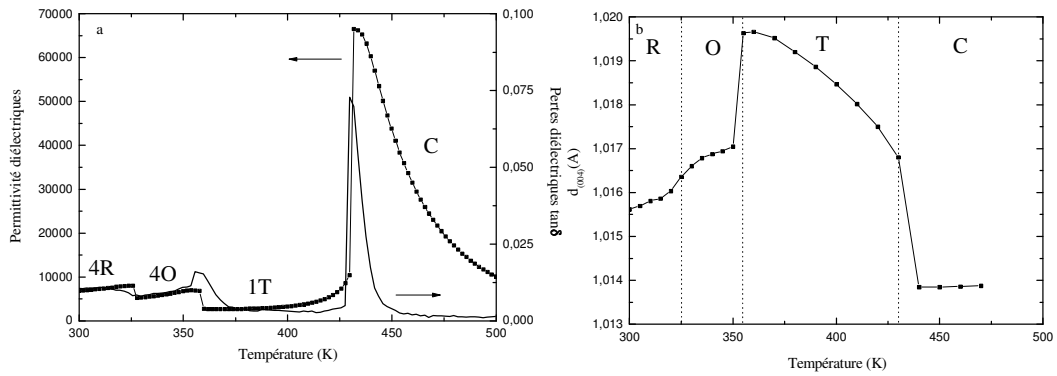


Fig. III.9 : Evolution thermique en FC ($E = 0,5 \text{ kV/cm}$) de (a) la permittivité relative et des pertes diélectriques à 10 kHz pour la direction [001], (b) de la distance réticulaire d_{004} .

La permittivité diélectrique ainsi que la tangente des pertes présentent trois anomalies pour les températures 430, 355 et 325 K, qui peuvent être associées à la même séquence de transitions de phase observée pour la direction [110].

L'évolution thermique de la distance réticulaire d_{004} (figure III.9.b) présente des anomalies aux mêmes températures que celles des mesures diélectriques. Cette distance présente une augmentation entre 430 et 355 K, dans le même domaine de température où il est observé la plus faible valeur de la permittivité. Ces résultats sont compatibles avec une phase quadratique dont le moment dipolaire est strictement dirigé suivant [100]. Le domaine d'existence de la phase O induite s'est réduit de 45 à 30 K puisque le champ électrique stabilise la phase T. Les structures en domaine associées à ces transitions de phase sont $C \rightarrow 1T \rightarrow 4O \rightarrow 4R$.

Il est à noter que dans le $PMN - 30\%PT$ (composé similaire au $PZN - 6\%PT$), *Cao et al* ont montré, en FC, que les deux séquences de transitions de phase diffèrent suivant que le champ est appliqué le long de la direction [001] ou [110] (18).

3.4.3 Cristaux orientés suivant [111]

Les mesures des pertes diélectriques, réalisées en FC sous champ électrique appliqué suivant la direction [111], sont données sur la figure III.10.a. Elles présentent trois anomalies pour les températures 426, 368 et 364 K, qui peuvent être associées aux transitions de phase $C \rightarrow 3T \rightarrow 3O \rightarrow 1R$. Par rapport aux autres directions cristallographiques, le domaine d'existence de la phase O est très réduit

($\sim 4 K$). Ceci est dû à ce que le champ électrique stabilise la phase basse température R .

Par opposition à l'évolution diélectrique, la distance réticulaire d_{222} (figure III.10.b) présente deux discontinuités aux températures 424 et 368 K. L'absence de la troisième anomalie, caractéristique de la phase induite O , est expliquée par le fait que son domaine d'existence ($\sim 4 K$) est inférieur au pas mesure en DRX (= 10 K).

Cette phase O n'est pas toujours observée en FC sous champ électrique appliqué suivant la direction [111]. En effet, Shen *et al* ont montré que la phase O induite dans PZN – 4,5%PT disparaît au profit de la phase R si la valeur du champ électrique dépasse une valeur seuil de l'ordre de 0.87 kV/cm (23). Ce résultat est confirmé par les mesures de Renault *et al* (12). Ceci explique pourquoi nous avons choisi de polariser avec un champ électrique le plus faible possible, afin d'éviter les effets induits par un champ plus fort.

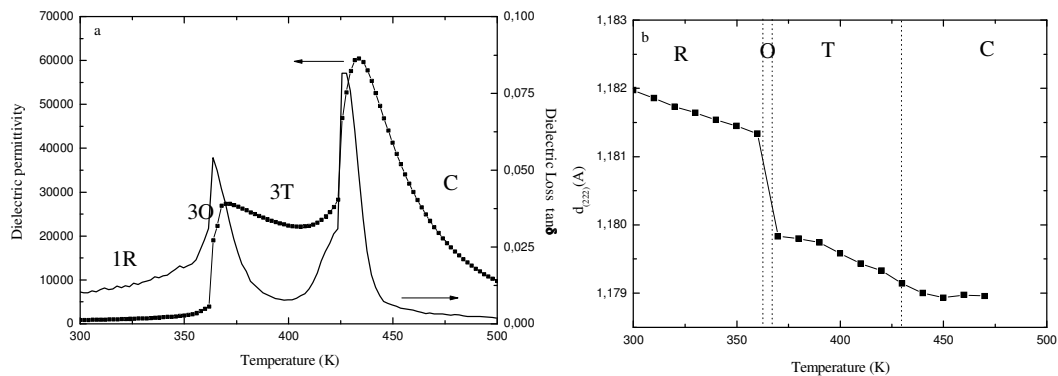


Fig. III.10 : Evolution thermique en FC ($E = 0,5 \text{ kV/cm}$) de (a) la permittivité relative et des pertes diélectriques à 10 kHz pour la direction [111], (b) de la distance réticulaire d_{222} .

3.5 Stabilité de la phase induite : le « Zero Field Heating after Field Cooling »

Les mesures de diffraction des rayons X et de permittivité diélectrique effectuées en absence de champ électrique, indiquent que PZN – 6%PT transite directement ($T \rightarrow R$) sans passer par la phase intermédiaire O . Ce résultat nous a incité à vérifier la stabilité de cette phase après polarisation, en déterminant les évolutions thermiques de la permittivité diélectrique, du courant pyroélectrique et de

polarisation spontanée à champ nul, en température croissante, c'est-à-dire durant une dépolarisation (*ZFHaFC*). Ces évolutions sont représentées sur la figure III.11, pour les trois directions de polarisation. Elles montrent que la transition de phase $R \rightarrow T$ se fait par l'intermédiaire de la phase O . Le domaine d'existence de cette phase est de l'ordre de 8 K pour $[111]$, et de 17 K pour les deux autres directions. Ainsi après polarisation, et quelque soit la direction de polarisation, la séquence de transitions de phases en température croissante est $R \rightarrow O \rightarrow T \rightarrow C$.

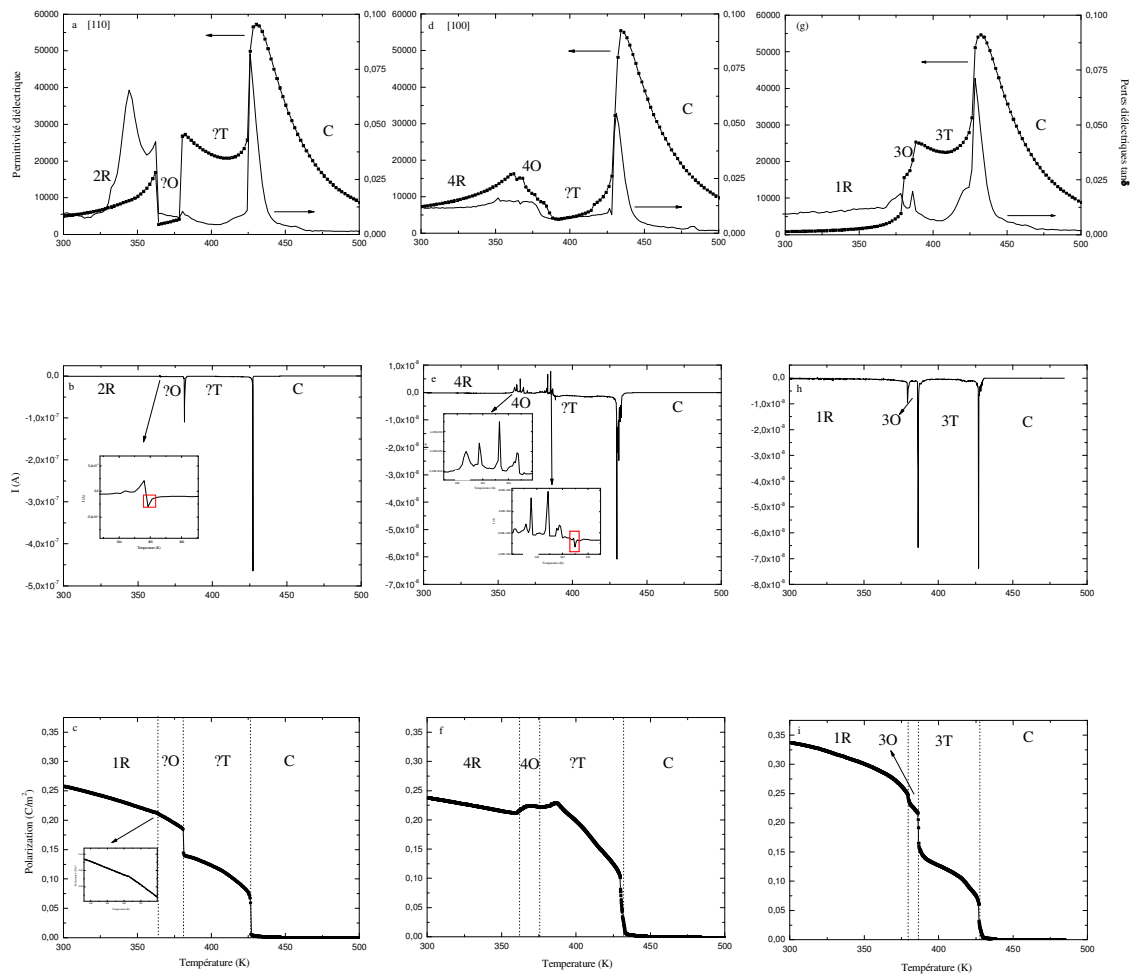


Fig. III.11 : *Permittivité relative et pertes diélectriques en température croissante à 10 kHz pour les directions (a) [110], (d) [001] et (g) [111]. Courant pyro-électrique en fonction de la température pour les directions (b) [110], (e) [001] et (h) [111]. Evolution thermique de la polarisation pour les directions (c) [110], (f) [001] et (i) [111].*

Les évolutions thermiques du courant pyroélectrique I ainsi que celle de la polarisation spontanée P sont données sur la même figure. Ces évolutions confirment

les transitions de phase observées dans les mesures diélectriques ainsi que la stabilité de la phase induite.

Cependant, pour les directions [110] et [001] une composante négative du courant pyroélectrique est observée (encadré en rouge), indiquant ainsi une dépolarisation due à une déstabilisation de la structure en domaine. Les structures en domaine correspondantes à la séquence de transition de phase sont représentées sur la figure III.11.

Le tableau III.3 rassemble les valeurs de la polarisation rémanente à la température ambiante des trois directions cristallographiques.

Tab. III.3 : *Polarisation rémanente pour les différentes directions cristallographiques à 300 K.*

Echantillon	[001]	[110]	[111]
P_r mesurée $(\frac{C}{m^2})$	0,23	0,26	0,34
P_r calculée $(\frac{C}{m^2})$	0,20	0,27	–

En admettant que la symétrie à température ambiante est rhomboédrique, les polarisations suivant les directions [001] et [110] ne sont que la projection de la polarisation suivant [111] sur ces directions. Elles sont données par les relations :

$$P_{r [001]} = P_{r [111]} \times \cos(55^\circ) \quad ; \quad P_{r [110]} = P_{r [111]} \times \cos(35^\circ)$$

L'accord entre les valeurs calculées et mesurées confirme l'hypothèse de la symétrie rhomboédrique.

4 Propriétés électromécaniques

4.1 Détermination expérimentale

Le coefficient piézoélectrique d_{31} et le coefficient de couplage électromécanique k_{31} de l'échantillon I polarisé suivant la direction [001] sont déterminés par la méthode *IRE* décrite dans le chapitre II. Les dimensions de cet échantillon (I) sont données dans le tableau III.1. La polarisation de l'échantillon et le

champ électrique excitateur sont suivant l'axe [001]. La vibration est selon l'axe correspondant à la longueur ([100]).

Un exemple de spectre d'impédance $Z = f(f)$, pour la température 300 K, est présenté sur la figure III.12.

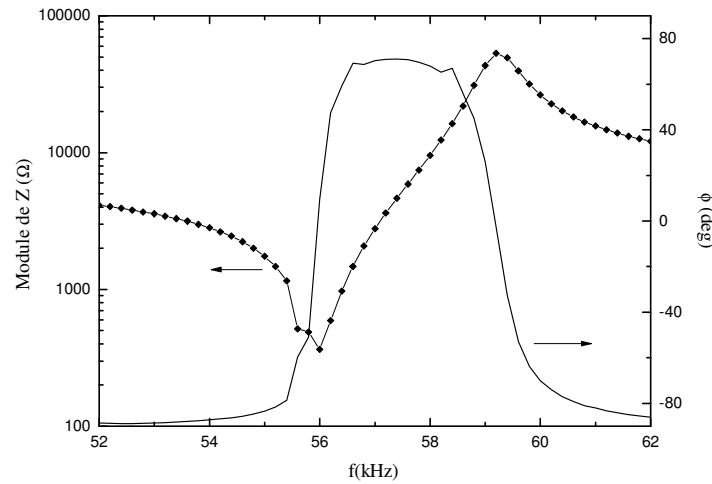


Fig. III.12 : Spectre d'impédance du mode 31 pour la température 300 K.

4.2 Instabilité de la structure en domaine

Les spectres d'impédance montrent, jusqu'à une température de 380 K, une allure similaire à celle de la figure III.12.

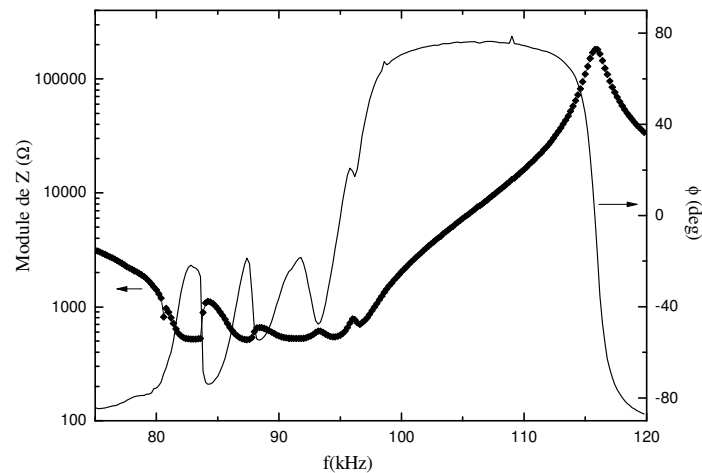


Fig. III.13 : Spectre d'impédance du mode 31 pour la température 390 K.

A partir de cette température, des modes de vibration parasites apparaissent (figure III.13) ce qui confirme l'instabilité de la structure en domaine évoquée dans le paragraphe précédent.

De ce fait, nous nous sommes limités à la température 380 K pour les mesures piézoélectriques.

4.3 Propriétés électromécaniques des cristaux polarisés suivant [001]

L'évolution thermique du coefficient piézoélectrique d_{31} et du coefficient du couplage électromécanique k_{31} des monocristaux PZN – 6%PT polarisés suivant [001] est tracée sur la figure III.14.

Nous remarquons que le coefficient piézoélectrique d_{31} augmente progressivement dans la phase rhomboédrique et atteint son maximum dans le domaine de la phase orthorhombique. En effet, la valeur de d_{31} est de 900 pC/N à la température ambiante et 2400 pC/N dans le domaine de la phase O.

Le coefficient du couplage électromécanique k_{31} garde une valeur presque constante dans la phase R (~35%). Ceci est important pour les applications nécessitant une stabilité thermique de ce facteur. Dans l'intervalle de la phase O, il augmente d'une manière brutale jusqu'à une valeur de 90%.

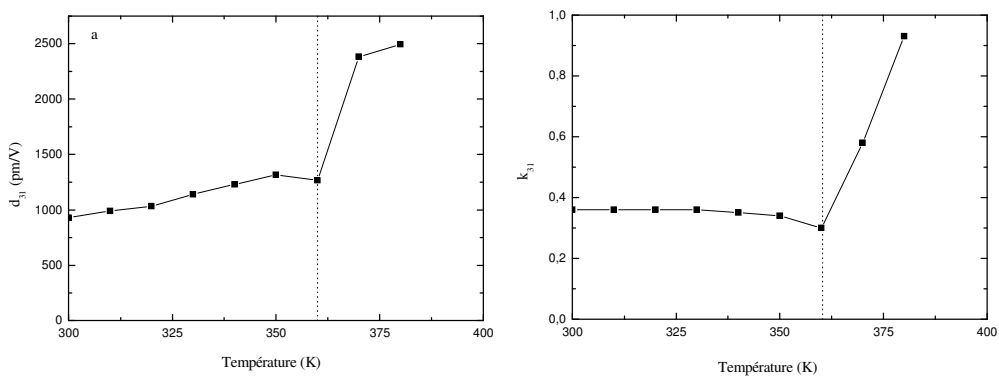


Fig. III.14 : Evolution thermique (a) du coefficient piézoélectrique d_{31} et (b) du coefficient de couplage électromécanique k_{31} , des monocristaux PZN – 6%PT polarisés suivant la direction [001].

5 Conclusion

En conclusion, nous avons déterminé les propriétés diélectriques et structurales du système $PZN - 6\%PT$. Ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs, à savoir ; l'orientation de l'échantillon, le chemin thermique suivi (chauffage ou refroidissement), la présence et la direction d'application d'un champ électrique statique.

Pour l'état vierge, et quelque soit l'orientation de l'échantillon, le $PZN - 6\%PT$ subit la séquence de transition de phase $C \rightarrow T \rightarrow R$, où C , T et R sont, respectivement, les phases cubique, quadratique et rhomboédrique. Ces transitions sont qualifiées de premier ordre.

En appliquant un champ électrique de polarisation de valeur $E = 0,5 \text{ kV/cm}$ suivant les directions $[001]$, $[110]$ et $[111]$, une phase orthorhombique O est induite entre les phases T et R . Cette phase reste stable même après coupure du champ électrique.

Le coefficient piézoélectrique d_{31} et le coefficient du couplage électromécanique k_{31} atteignent leurs maximums dans l'intervalle de cette phase induite.

6 Bibliographie

1. S.-E. Park and T. R ShROUT, J. Appl. Phys. **82**, 4 (1997).
2. W. J. Merz, Phys. Rev. **76**, 1221 (1949).
3. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, Ferroelectrics **37**, 579 (1981).
4. A.-E. Renault, Ecole Centrale Paris, PhD thesis (2002).
5. M. Matsushita, Y. Tachi, and K. Echizenya, J. Crystal Growth **237**, 853 (2002).
6. M. Davis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, PhD thesis (2006).
7. A. A. Bokov, Z.-G. Ye, Journal of Materials Science **41** (2006).
8. K. C. Kao, Elsevier Academic Press (2004).

9. W. S. Chang, L. C. Lim, P. Yang, C.-S. Ku, H.-Y. Lee, and C.-S. Tu, *J. Appl. Phys.* **108**, 044105 (2010).
10. J. S. Forrester, E. H. Kisi, K. S. Knight, *Physica B.* **385**, 160 (2006).
11. L. C. Lim, W. S. Chang, K. K. Rajan, M. Shanthi, P. Yang, H. O. Moser, C.-S. Tu, F.-T. Wang, C.-T. Tseng, A. S. Bhalla, and R. Guo, *J. Appl. Phys.* **103**, 084122 (2008).
12. A.E. Renault, H. Dammak, G. Calvarin, P. Gaucher, and M.P. Thi, *J. Appl. Phys.* **97**, 044105 (2005).
13. J S Forrester, R O Piltz, E H Kisi and G J McIntyre, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 825 (2001).
14. S.-F. Liu, S.-E. Park, T. R. Shrout, and L. E. Cross. *J. Appl. Phys.* **85**, 2810 (1999).
15. Y. Lu, D.-Y. Jeong, Z.-Y. Cheng, T. Shrout, and Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 11 (2002).
16. J. Yao, H. Cao, W. Ge, J. Li, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 052905 (2009).
17. K.K. Rajan, M. Shanthi, W.S. Chang, J. Jin, L.C. Lim, *Sensors and Actuators A.* **133**, 110 (2007).
18. H. Cao, F. Bai, N. Wang, J. Li, and D. Viehland, G. Xu, and G. Shirane. *Phys. Rev. B.* **72**, 064104 (2005).
19. H. Cao, J. Li, D. Viehland G. Xu and G. Shirane, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072915 (2006).
20. H. Cao, J. Li, D. Viehland, and G. Xu, *Phys. Rev. B.* **73**, 184110 (2006).
21. Z. Li, Z. Xu, X. Yao, and Z.-Y. Cheng, *J. Appl. Phys.* **104**, 024112 (2008).
22. Y. U. Wang, *Phys. Rev. B.* **76**, 024108 (2007).
23. M. Shen and W. Cao, *J. Appl. Phys.* **95**, 8124 (2004).

Chapitre IV

**ANOMALIE DIÉLECTRIQUE
À TEMPÉRATURE
CRYOGÉNIQUE DANS LE
PZN-x%PT**

Sommaire

1	Introduction	67
2	Etat de l'art	69
2.1	Comportement diélectrique à température cryogénique dans le système <i>PZN - x%PT</i>	69
2.2	Comportement diélectrique à température cryogénique dans le système <i>PMN - x%PT</i>	72
2.3	Synthèse et conclusion.....	73
3	Propriétés diélectriques et structurales du <i>PZN - x%PT</i> à température cryogénique	73
3.1	Etat vierge (non soumis à un champ électrique statique)	73
3.1.1	Etude diélectrique : influence de la composition.....	73
3.1.2	Dispersion en fréquence et relaxation.....	78
3.1.3	Etude structurale : absence d'une transition de phase	79
3.1.4	Etude vibrationnelle par spectroscopie Raman.....	82
3.1.5	Conclusion	86
3.2	Influence d'un champ électrique : état polarisé.....	86
3.2.1	Influence de la valeur du champ électrique de polarisation	86
3.2.2	Etude diélectrique : influence de la composition.....	88
3.2.3	Influence de la direction d'application du champ.....	91
3.2.4	Etude de la polarisation	91
3.2.5	Etude structurale	93
4	Propriétés électromécaniques	95
4.1	Propriétés mécaniques	95
4.2	Propriétés piézoélectriques	96
5	Discussion et conclusion	97
6	Bibliographie	101

1 Introduction

Les matériaux piézoélectriques sont bien connus pour leurs diverses applications à savoir les actionneurs, les transducteurs, les sondes échographiques, etc... Toutefois, la plupart des matériaux piézoélectriques perdent 75% de leur rendement à des températures inférieures à 80 K (1). Ceci est un inconvénient pour les applications cryogéniques telles que les applications spatiales. Heureusement, et comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les ferroélectriques-relaxeurs tels que le $PMN - PT$ et le $PZN - PT$ présentent des performances significativement élevées à température ambiante. Bien que leurs origines microscopiques restent, jusqu'à nos jours, l'objet de beaucoup de controverses, ces propriétés laissent penser que les performances piézoélectriques seront importantes à basse température.

Récemment, *M. Thiercelin et al.* ont montré une décroissance plus rapide des propriétés piézoélectriques ainsi qu'une diminution des souplesses mécaniques du $PMN - 38\%PT$ à basse température (2). Ceci traduit un blocage d'une contribution importante aux propriétés piézoélectriques « géantes » observées dans ce type de matériaux. Ce changement de pente est accompagné par l'apparition d'une anomalie diélectrique à basse température (2).

Pour le système $PZN - x\%PT$, les propriétés diélectriques sont généralement déterminées au dessus de la température ambiante. La région basse température est peu explorée. Toutefois, quelques travaux dévoilent l'existence d'une anomalie diélectrique similaire à celle observée dans le $PMN - PT$. Le but de ce chapitre, est d'illustrer la présence de cette anomalie dans le système $PZN - x\%PT$, de la caractériser et de déterminer son origine.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une revue bibliographique sur les principales propriétés diélectriques du système $PZN - x\%PT$ ainsi que des systèmes similaires à température cryogénique.

La seconde partie, porte sur la caractérisation diélectrique et structurale à basse température du $PZN - x\%PT$ pour $x = 0\%, 4,5\%, 6\%, 9\%$ et 12% .

Dans une troisième partie, nous présentons l'évolution thermique de quelques propriétés piézoélectriques et mécaniques.

Dans la dernière, nous discutons les origines physiques possibles de cette anomalie.

2 Etat de l'art

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques études diélectriques à basse température réalisées sur le système $PZN - x\%PT$ ainsi que sur des systèmes similaires.

2.1 Comportement diélectrique à température cryogénique dans le système $PZN - x\%PT$

Les premières mesures diélectriques qui ont illustré la présence d'une anomalie diélectrique à basse température dans le $PZN - x\%PT$, sont celles de *M. Mulvihill et al.* (3) (4) (figure IV.1). En effet, dans le PZN pur, elle a remarqué, à partir de $-70^{\circ}C$ ($\sim 200K$), l'apparition d'un large pic au niveau des pertes diélectriques. Ce pic présente une dispersion en fréquence qui ressemble au comportement relaxeur. Cette anomalie est expliquée par un « gel » des parois de domaine à basse température.

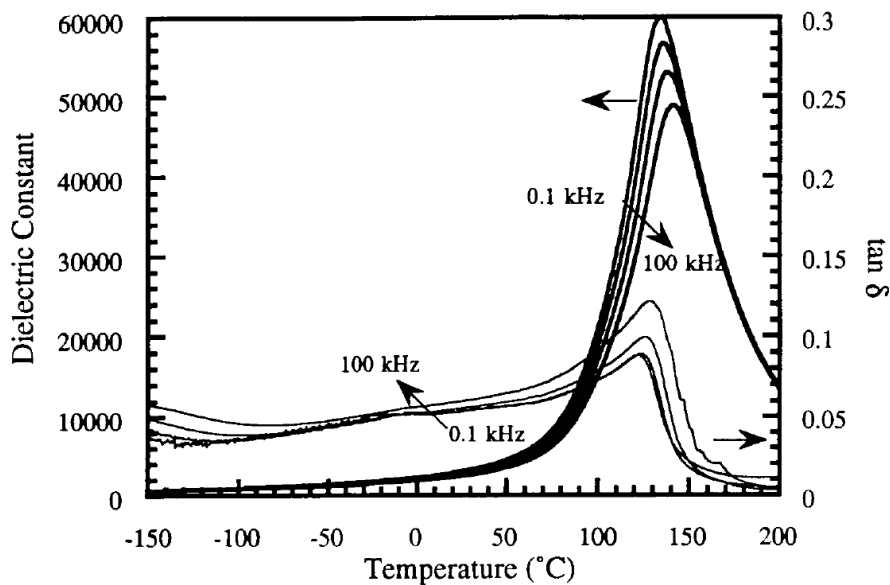


Figure IV.1 : Evolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques du PZN orienté suivant la direction [111] pour différentes fréquences de mesures (4).

Dans le cas du $PZN - 4,5\%PT$, *Yu et al.* ont montré la présence d'un pic (A dans la figure IV.2) dans les pertes diélectriques (5). La dépendance en température de la fréquence du maximum de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est faite en utilisant une loi d'Arrhenius (figure IV.2). L'énergie d'activation calculée est de $0.24 eV$ et le facteur pré-exponentiel τ_0 est de $10^{-15} s$.

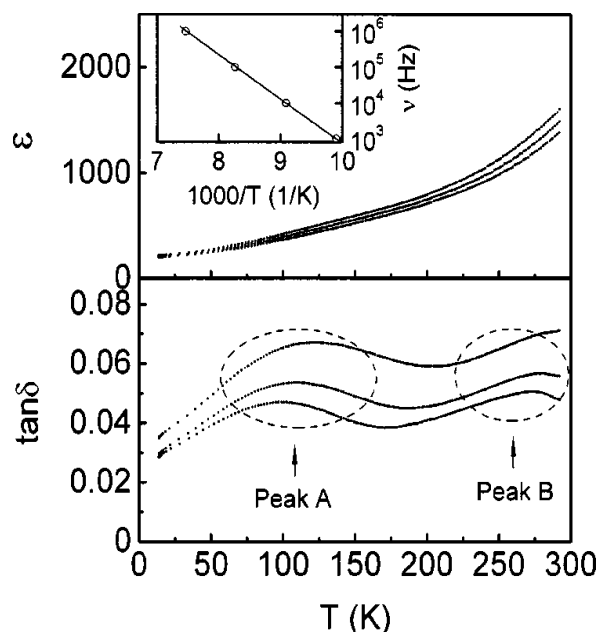


Figure IV.2 : Evolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques du PZN – 4,5%PT orienté suivant la direction [001] pour différentes fréquences (5).

L'application d'un champ électrique de polarisation rend cette anomalie plus prononcée et provoque un changement de pente dans la partie réelle de la permittivité. Ce comportement est attribué à la relaxation des parois des domaines.

Dans ce même article, les auteurs montrent que cette anomalie existe aussi pour les compositions 8% et 12%. Ceci est confirmé par *J.J Lima-Silva et al.* grâce à une étude diélectrique et par spectroscopie Raman du PZN – 12%PT (6). En effet, les pertes diélectriques présentent un pic au voisinage de la température 180 K accompagné par une diminution de partie réelle de la permittivité diélectrique (figure IV.3). A la même température, le rapport d'intensité de la diffusion Raman des modes de vibrations A_{1g} et E_g montre une discontinuité (figure IV.3). Cette anomalie est associée à une transition de phase quadratique-orthorhombique. Malgré son importance, cette hypothèse n'est basée sur aucune étude structurale.

Cette même interprétation est utilisée par *B.K. Singh et al.* pour expliquer la réponse diélectrique à basse température du PZN – 9%PT (7). Curieusement, les auteurs illustrent la présence de plusieurs anomalies diélectriques qui les associent à la séquence de transition de phase $C \rightarrow T \rightarrow M_B \rightarrow O \rightarrow M_C$, où C , T , M_B/M_C et O sont respectivement les phases cubique, quadratique, monoclinique et orthorhombique.

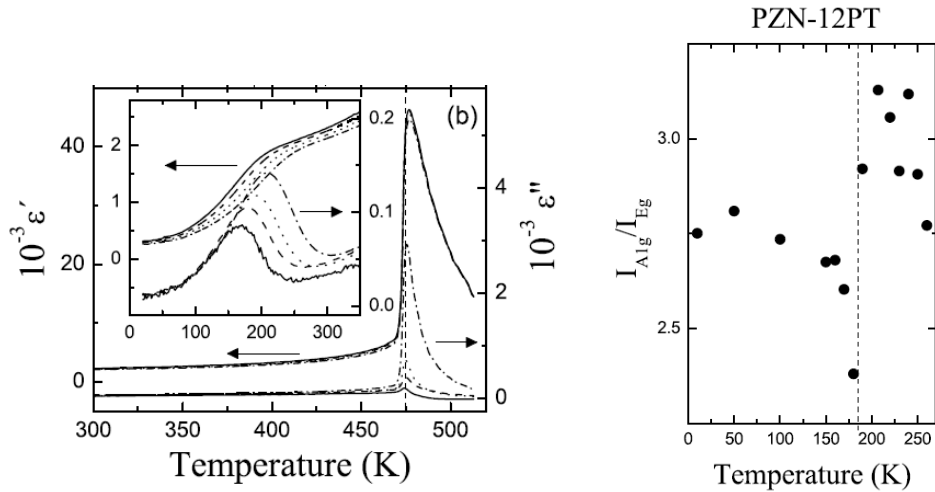


Figure IV.3 : Evolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques du PZN – 12%PT (à gauche). Rapport d'intensité de la diffusion Raman des modes de vibrations A_{1g} et E_g en fonction de la température (à droite) (6).

Contrairement à ces résultats, *Bao et al.* montrent qu'il n'y a qu'une seule anomalie dans PZN – 9%PT à basse température (8). En effet, un large pic dans les pertes diélectrique ainsi qu'une relaxation diélectrique sont observés en dessous de 180 K. Comme dans le cas du PZN – 4,5%PT, la polarisation des échantillons rend le pic des pertes diélectriques plus clair et réduit la dispersion en fréquence au dessus de 180 K (figure IV.4).

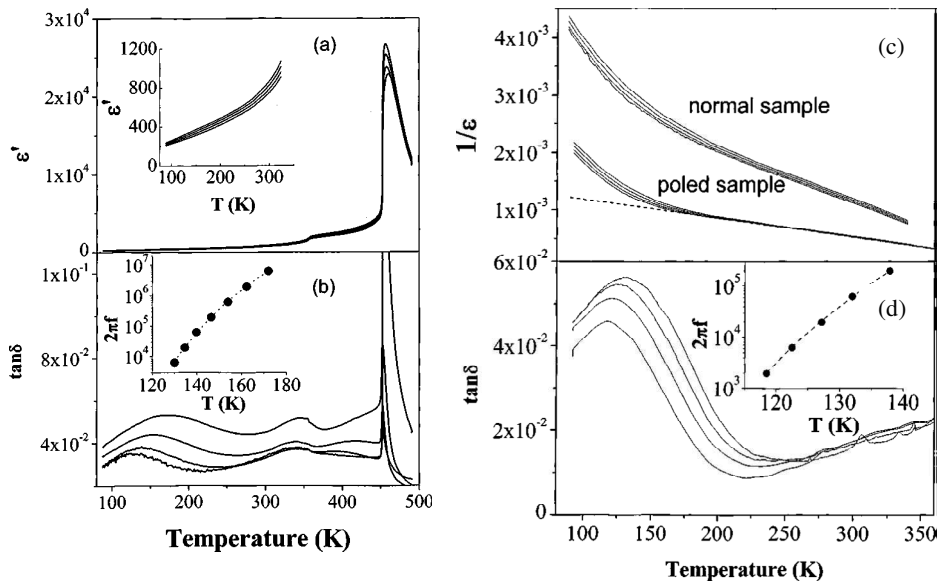


Figure IV.4 : Evolution thermique (a) de la permittivité diélectrique (b) et des pertes diélectriques du PZN – 9%PT non polarisé. Evolution thermique (c) de l'inverse de la permittivité diélectrique (d) et des pertes diélectriques du PZN – 9%PT polarisé (8).

L'inverse de la permittivité diélectrique présente une allure linéaire en fonction de la température entre 350 et 180 K (figure IV.4.c). Au dessous de cette température, ϵ' s'écarte à ce comportement et présente une dispersion en fréquence. Les auteurs attribuent cette anomalie au blocage des murs des domaines ferroélectriques induit par les défauts ponctuels.

2.2 Comportement diélectrique à température cryogénique dans le système $PMN - x\%PT$

L'évolution thermique des propriétés diélectriques à basse température du $PZN - x\%PT$ est assez semblable à celles observées dans $PMN - x\%PT$.

Ceci est illustré dans plusieurs travaux. Par exemple, *X. Wan et al.* interprètent l'anomalie diélectrique qu'ils trouvent à basse température dans $PMN - 38\%PT$ par une transition de phase $T - R$ (9). Cette dernière se manifeste aussi sur la vitesse de son. A leur tour, *S. Priya et al.* montrent la présence d'une relaxation diélectrique à basse température qui se manifeste sur les parties réelle et imaginaire de la permittivité et sur la tangente des pertes (figure IV.5) (10). Ils l'attribuent à la présence des irrégularités structurales à basse température. Cette même interprétation est adoptée par *Z. Li et al.* (11).

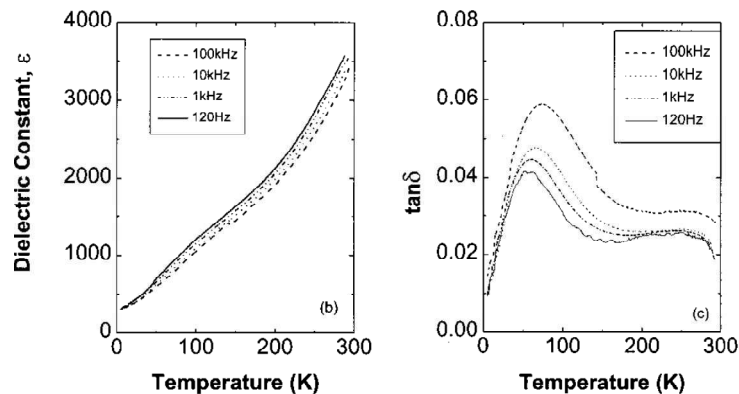


Figure IV.5 : Evolution thermique de la permittivité (à gauche) et des pertes diélectriques (à droite) du $PMN - 32\%PT$ (10).

Dernièrement, *M. Thiercelin et al.* ont montré une décroissance brutale du coefficient piézoélectrique d_{31} en fonction de la température ainsi qu'une diminution de la souplesse mécanique du $PMN - 38\%PT$, au voisinage de cette anomalie diélectrique (2).

Compte tenu des ressemblances entre le $PMN - PT$ et le $PZN - PT$, ces processus de relaxations diélectriques mentionnés ci-dessus doivent avoir les mêmes origines.

2.3 Synthèse et conclusion

L'anomalie observée à basse température dans $PMN - PT$ et $PZN - PT$ a été aussi observée dans d'autres ferroélectriques à base de plomb à savoir le PZT (12), $PLZT$ (13), $PNN - PT$ (14) et PBN (15), et dans des relaxeurs sans plomb comme le $BBZT$ (16). Les interprétations de ce comportement divergent souvent.

En conclusion, bien que de nombreuses équipes se soient intéressées aux propriétés diélectriques à basse température, il n'y a pas d'explication satisfaisante de l'origine physique de l'anomalie observée. Toutefois, dans la littérature, trois modèles différents sont généralement proposés. Le premier suggère que l'anomalie dans les pertes diélectriques observée à basse température est dominée par les mouvements/relaxations des parois des domaines (3) (4) (5). Le second associe cette anomalie à une transition de phase structurale entre deux phases ferroélectriques (6) (7) (9). Le dernier part du principe de l'existence des irrégularités structurales (clusters) à l'intérieur des domaines ferroélectriques qui sont responsable de la relaxation (10) (11).

Dans le but de mieux comprendre l'origine de cette anomalie, nous exposons par la suite nos mesures expérimentales. Les études bibliographiques montrent que cette anomalie est plus claire sur les pertes diélectriques et surtout pour les échantillons polarisés. Pour cela nous avons effectué les caractérisations des échantillons dans leurs états vierge et polarisé.

3 Propriétés diélectriques et structurales du $PZN - x\%PT$ à température cryogénique

3.1 Etat vierge (non soumis à un champ électrique statique)

3.1.1 Etude diélectrique : influence de la composition

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique relative ε ainsi que les pertes diélectriques des échantillons $PZN - x\%PT$ orientés suivant la

direction cristallographique [001], ont été mesurées, en température croissante (*ZFH*) pour les fréquences 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz, entre 80 et 300 K. La vitesse de chauffage est de 2 K/min. Les compositions étudiées sont $x = 0\%$, 4,5%, 6%, 9% et 12%. La superposition des courbes en température décroissante (*ZFC*) ne montre aucune différence (pas d'hystérésis thermique), pour cela nous ne traçons que les courbes obtenues pendant le chauffage (*ZFH*).

D'après les figures IV.6, IV.7 et IV.8, nous remarquons que la partie imaginaire de la permittivité et les pertes diélectriques, présentent une anomalie qui s'accompagne par des phénomènes de dispersion en fréquence et de relaxation diélectrique. Cette anomalie, dont l'origine n'est pas clairement établie, se manifeste, pour toutes les compositions étudiées, au voisinage d'une température de 200 K, bien au dessous des températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique où ferroélectrique-paraélectrique d'après le diagramme de phase de *PZN – x%PT* (17).

Au dessous de la température ambiante, les compositions 0%, 4,5% et 6%, ont une symétrie rhomboédrique ($3m$) dont la polarisation est parallèle aux directions $\langle 111 \rangle_c$. L'évolution thermique de la partie réelle de la permittivité de ces échantillons est monotone avec une dispersion en fréquence dans tout l'intervalle de température 80 – 300 K. La tangente des pertes présente un pic large dont la température du maximum et la valeur maximale dépendent de la fréquence de mesure. La partie imaginaire de la permittivité ϵ'' , qui traduit l'absorption diélectrique, dépend de la fréquence sur un intervalle entre 100 et 225 K. Pour les températures supérieures et inférieures, l'absorption est indépendante de la fréquence de mesure (figure IV.6).

La composition $x = 9\%$, dont la symétrie est orthorhombique $2mm$ (pour $T < 250 K$) et la polarisation est parallèle aux directions $\langle 110 \rangle_c$, montre une deuxième anomalie au niveau de toutes les propriétés diélectriques au voisinage de la température ambiante. Celle-ci est dû à la transition de phase quadratique-orthorhombique. À basse température, on observe le même comportement diélectrique que celui observé précédemment. La dispersion en fréquence est plus prononcée et les pertes sont plus élevées (figure IV.7).

ANOMALIE DIÉLECTRIQUE À TEMPÉRATURE CRYOGÉNIQUE DANS LE PZN-x%PT

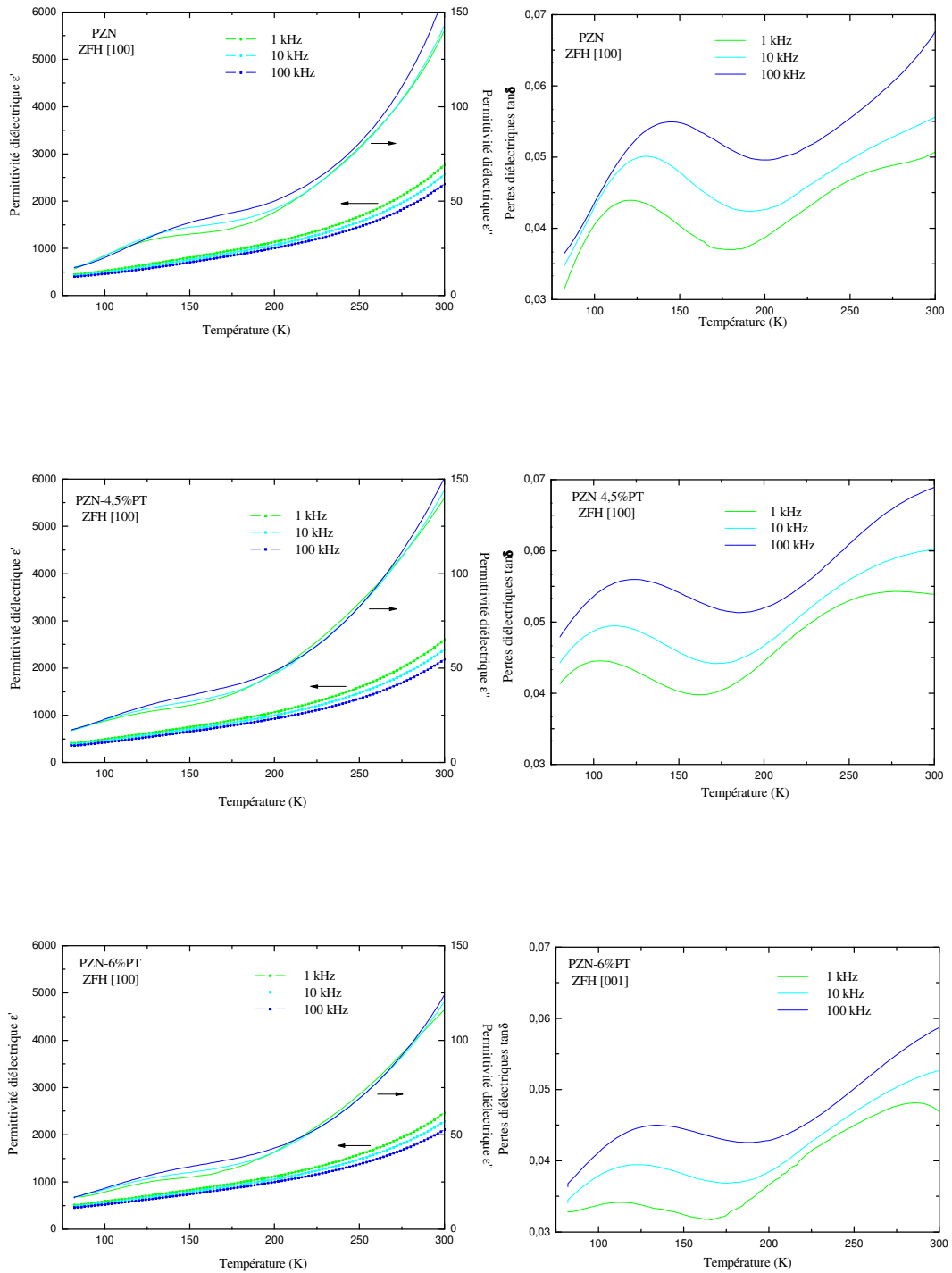


Figure IV.6 : Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la permittivité (à gauche) et des pertes diélectriques (à droite) du PZN – x%PT en chauffage pour différentes fréquences de mesures. Les compositions étudiées sont $x = 0\%$, $4,5\%$ et 6% (phase rhomboédrique). Les courbes de la partie réelle et la tangente des pertes diélectriques montrent des fluctuations en fonction de la température. Pour améliorer leurs représentations nous avons procédé à un lissage qui ne modifie ni l'allure ni les valeurs caractéristiques de ces deux propriétés.

Pour le PZN – 12%PT, présentant une structure quadratique (4mm), la courbe de la permittivité en fonction de la température montre un changement de pente vers 250 K. En effet, elle présente une valeur élevée et une stabilité relative entre 300 et 250 K, puis diminue fortement lorsque la température baisse. Ceci est accompagné par une dispersion en fréquence, un phénomène de relaxation et une anomalie au niveau de l'absorption et des pertes diélectriques (figure IV.8).

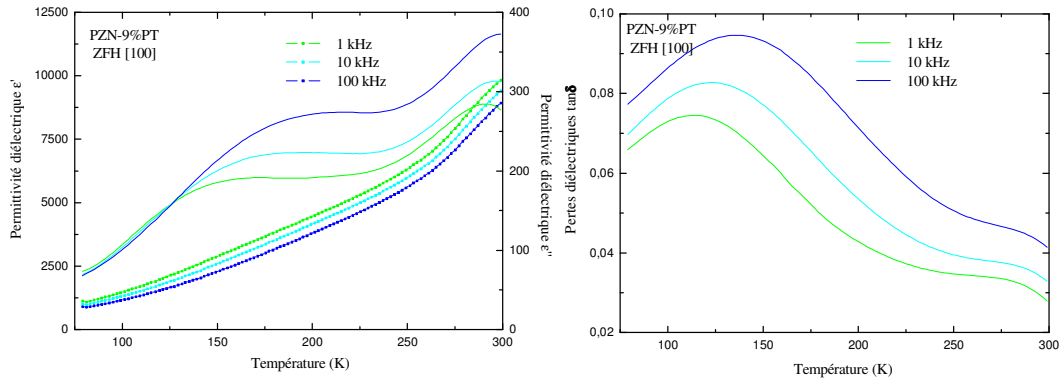


Figure IV.7 : Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la permittivité (à gauche) et des pertes diélectriques (à droite) du PZN – 9%PT (phase orthorhombique).

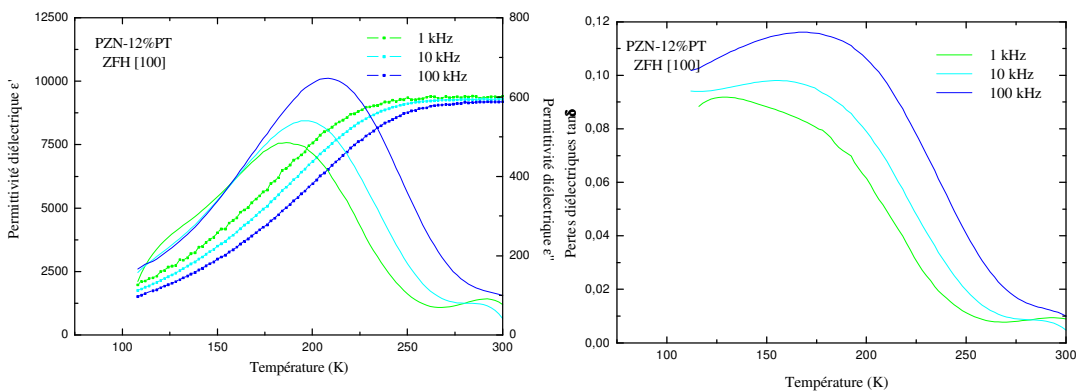


Figure IV.8 : Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la permittivité (à gauche) et des pertes diélectriques (à droite) du PZN – 12%PT (phase quadratique).

Afin de résumer cette étude, nous présentons quelques propriétés diélectriques en fonction de la composition.

La figure IV.9.a montre l'évolution des températures de maximum des pertes diélectriques T_m en fonction de la composition. On constate une diminution de T_m suivi par une augmentation lorsque la valeur de x augmente. Ce même comportement

est observé sur les variations des valeurs maximales de $\tan \delta$ à 10 kHz (figure IV.9.c) et des températures de début $T_{Début}$ et de fin T_{Fin} de la dispersion de l'absorption diélectrique (figure IV.9.d) en fonction de la composition. Nous remarquons que $\Delta T_m = T_m(100 \text{ kHz}) - T_m(1 \text{ kHz})$ garde une valeur constante (figure IV.9.b).

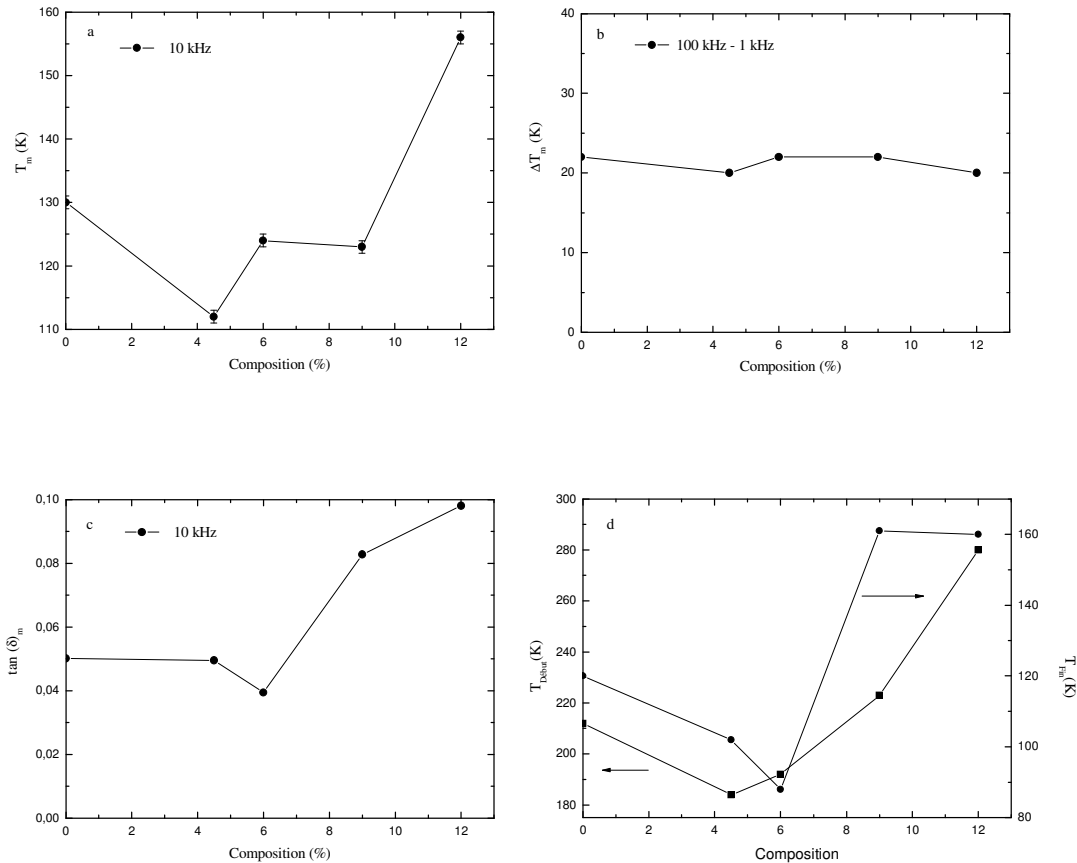


Figure IV.9 : Variation a) des températures de maximum des pertes diélectriques T_m b) de $\Delta T_m = T_m(100 \text{ kHz}) - T_m(1 \text{ kHz})$ c) des valeurs maximales de $\tan \delta$ à 10 kHz et d) des températures de début $T_{Début}$ et de fin T_{Fin} de la dispersion de l'absorption diélectrique en fonction de la composition.

En conclusion, le PZN - x%PT avec $0\% \leq x \leq 12\%$ montre l'existence d'une anomalie diélectrique pour des températures inférieures à 200 K. Cette anomalie se manifeste par un pic large, dont le maximum dépend de la fréquence de mesure, sur les pertes diélectriques. Dans la même gamme de températures, la partie imaginaire de la permittivité présente une dispersion en fréquence et un changement de pente alors que la partie réelle diminue d'une façon monotone entre 300 et 80 K où elle montre une dispersion sur tout cet intervalle. A l'exception de l'évolution thermique de la partie réelle de la permittivité qui ne présente pas de maximum, cette

dispersion diélectrique ressemble à celle observée lors des transitions ferroélectriques - relaxeurs.

Vu la similitude entre les réponses diélectriques à basse température des différentes compositions, nous nous ne sommes intéressés qu'à la caractérisation de la composition 6% peu étudiée en littérature. Les conclusions reportées peuvent être étendues pour les autres compositions.

3.1.2 Dispersion en fréquence et relaxation

Sur la figure IV.10, nous avons présenté les points de mesure donnant la fréquence du maximum des pertes diélectriques en fonction de la température correspondante pour la composition $x = 6\%$. L'ajustement est fait en utilisant les lois d'Arrhenius et de Vogel-Fülcher dont les expressions sont les suivantes :

$$f = f_0 e^{-E_a/(k_B T_m)}$$

$$f = f_0 e^{-E_a/(k_B(T_m - T_{VF}))}$$

où f est la fréquence de relaxation, f_0 le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann, T_m la température du maximum des pertes diélectriques et T_{VF} la température de Vogel-Fülcher.

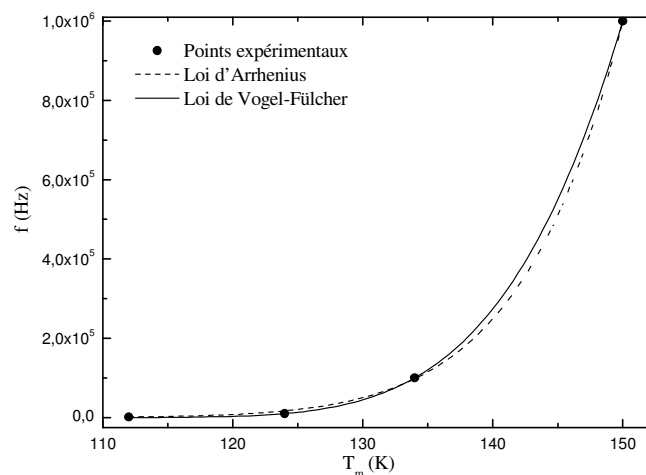


Figure IV.10 : La fréquence en fonction de T_m (K) pour la composition $x = 6\%$. La courbe en pointillé représente l'affinement par la loi d'Arrhenius et le trait plein représente l'affinement par la loi de Vogel-Fulcher.

En utilisant la loi d'Arrhenius, les paramètres d'affinements sont $E_a = 0.25 eV$ et $f_0 = 3 \cdot 10^{14} Hz$. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées pour $PZN - 4,5\%PT$ (5), bien que l'auteur a tracé la fréquence du maximum de la partie imaginaire de la permittivité et non pas des pertes diélectriques.

Par la loi de Vogel-Fülcher, les paramètres d'affinement sont $E_a = 0.05 eV$, $f_0 = 2 \cdot 10^9 Hz$ et $T_{VF} = 80 K$. Sur le $PZN - 9\%PT$, *P. Bao* calcule des valeurs de $0.14 eV$ pour l'énergie d'activation, $2,5 \cdot 10^{12} Hz$ pour le facteur pré-exponentiel et $50 K$ pour la température de Vogel-Fülcher (8). Nous remarquons que la valeur de la température de Vogel-Fülcher, trouvée sur le 6%, est presque égale à la température de fin de la dispersion dans l'absorption diélectrique.

3.1.3 Etude structurale : absence d'une transition de phase

Comme nous l'avons vu précédemment, l'un des modèles expliquant l'existence d'une anomalie diélectrique à basse température est la présence d'une transition de phase entre deux phases ferroélectriques.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré les raies, associées aux réflexions cubiques (200), (220) et (222), de diffraction des rayons X sur poudre (cristal broyé et tamisé) du $PZN - 6\%PT$. L'enregistrement s'est fait en fonction de la température de 80 à 300 K avec un pas de 20 K . Les raies des températures 280 et 100 K sont représentées sur la figure IV.11.

Pour ces deux températures, le profil de la raie (200), semble être simple, tandis que celui des raies (222) et (220) présente un doublet. Ces résultats sont compatibles avec une symétrie rhomboédrique. Ceci signifie que la présente anomalie n'est pas due à une transition de phase. Cela est en accord avec le diagramme des phases du $PZN - x\%PT$ établi par *La-Orauttapong et al.*, où aucune transition de phase n'est observée au dessous de la température ambiante (17).

L'évolution thermique des paramètres de la maille rhomboédrique (R), ainsi que des largeurs à mi-hauteur des différents pics de Bragg, sont représentées sur la figure IV.12. En température croissante, l'évolution thermique des paramètres de maille est monotone désapprouvant la présence d'une transition de phase. Cependant, les différents pics de Bragg montrent un élargissement au voisinage de la température de l'anomalie diélectrique.

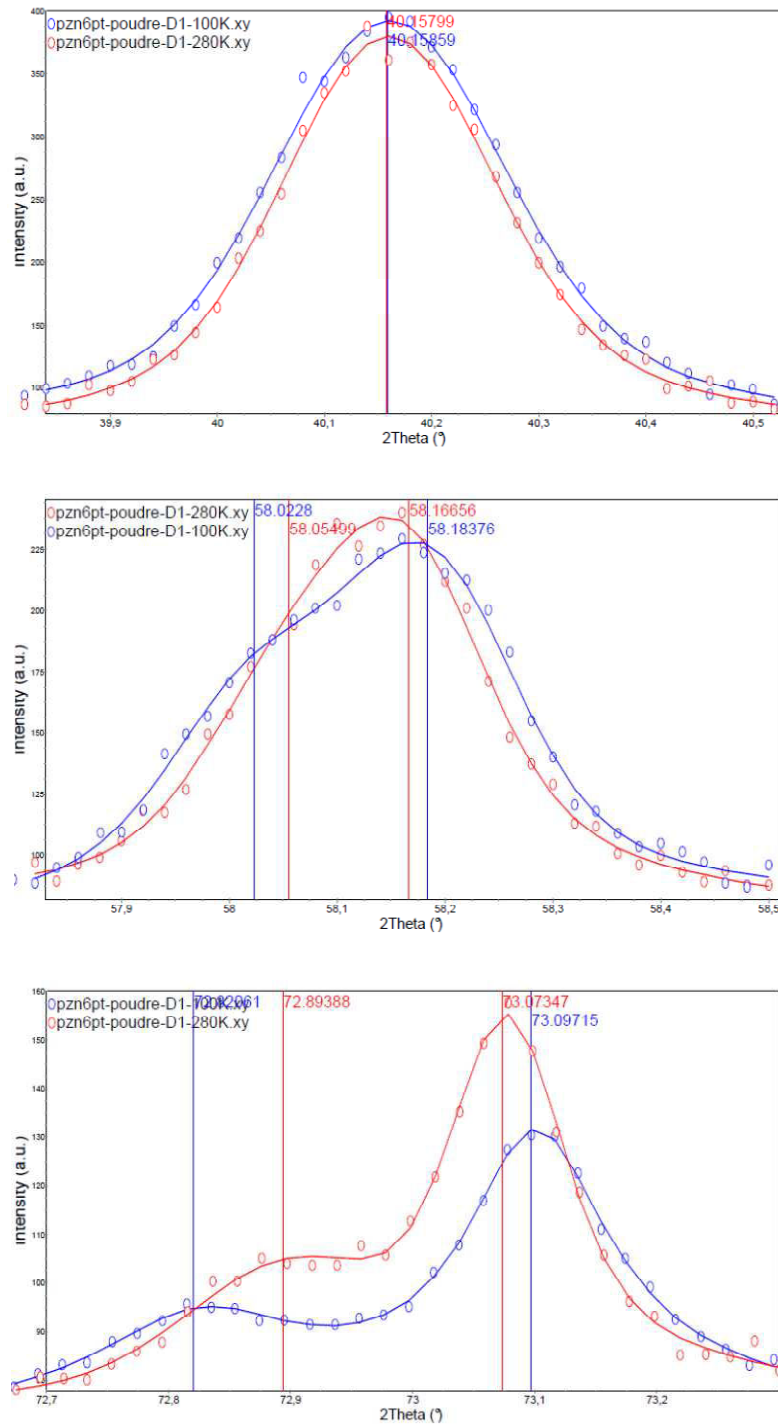


Figure IV.11 : Les raies (200), (220) et (222) de la phase cubique respectivement, enregistrées pour les températures 280 K et 100 K (sur poudre).

Ceci est probablement dû à une variation des microdéformations à l'intérieur du matériau. En effet, suite à une variation des contraintes internes, certaines régions de cristal sont en compression élastique. Les paramètres de maille sont donc légèrement différents les uns des autres ce qui engendre une dispersion des distances

inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne et donc un élargissement des taches de diffraction dans le réseau réciproque. Cette explication sera confirmée par la caractérisation mécanique présentée par la suite. Cet élargissement est aussi observé sur le PZN pur (18).

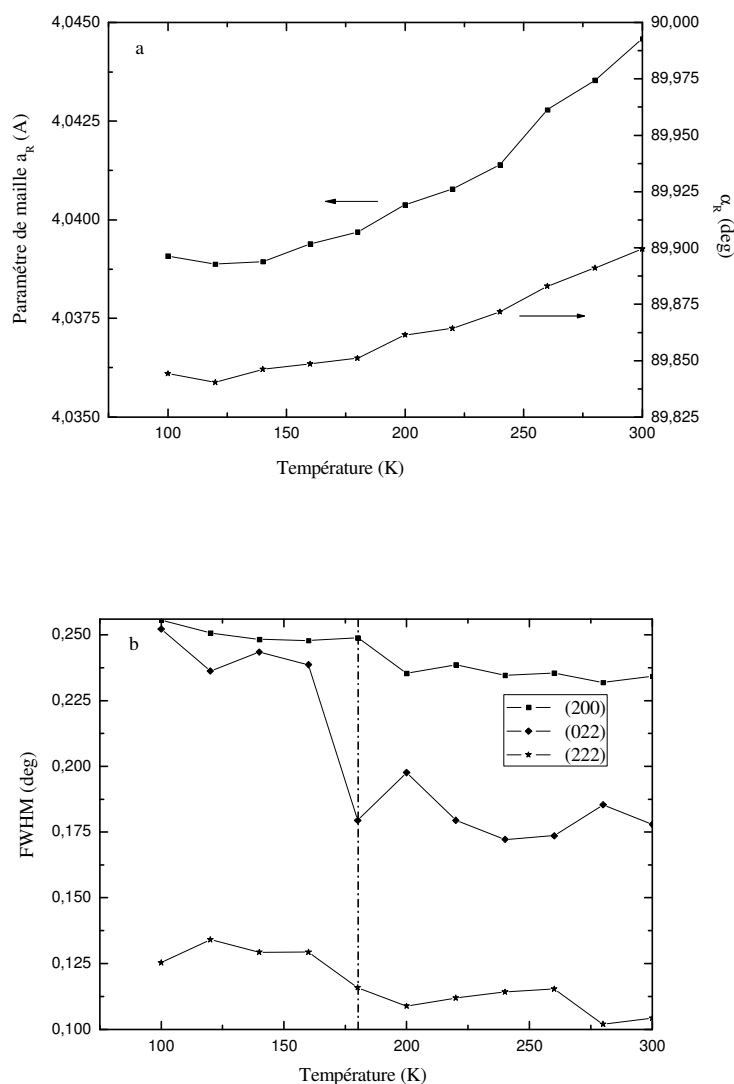


Figure IV.12 : Evolution thermique a) des paramètres de la maille rhomboédrique b) des largeurs à mi-hauteur des raies (200), (022) et (222) du PZN - 6%PT au refroidissement.

Pour s'assurer davantage de la nature de la phase à basse température, nous avons enregistré un diffractogramme poudre à une température beaucoup plus inférieure que celle de la température de l'anomalie diélectrique (20K) dans un domaine angulaire 2θ allant du 15° au 135° par pas de $0,02^\circ$. Les résultats obtenus ne montrent aucun écart à la symétrie R.

3.1.4 Etude vibrationnelle par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire aux techniques précédemment utilisées. Elle est sensible à l'ordre local au sein du matériau. Tous les spectres Raman ont été enregistrés au Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques (LMF), en fonction de la température de 300 à 80 K par pas de 20 K. La composition étudiée est $x = 6\%$ et l'échantillon est orienté suivant la direction $[100]_C$ (voir conditions d'enregistrement dans le chapitre II).

Dans cette étude, nous ne cherchons pas à interpréter de façon détaillée les spectres Raman enregistrés, mais à vérifier la manifestation de l'anomalie à basse température, détectée par les mesures diélectriques, sur la dynamique du réseau cristallin.

3.1.4.1 Introduction

Contrairement aux ferroélectriques classiques, l'existence de désordre sur le site B, des régions chimiquement ordonnées et des nano-régions polaires (PNRs) dans les ferroélectriques-relaxeurs rend les processus de diffusion très complexes et faie de l'attribution des modes de vibration un point délicat.

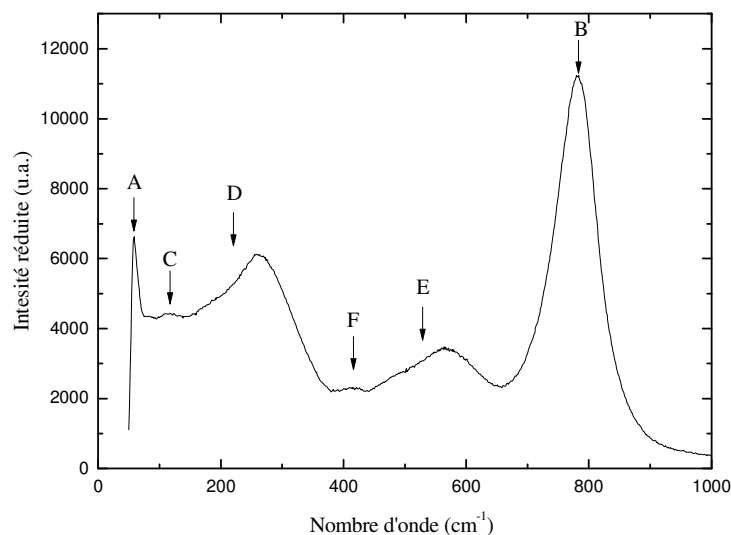


Figure IV.13 : Spectres Raman du PZN – 6%PT dans la phase cubique ($T = 500 K$).

Par exemple, à haute température (phase cubique), bien que la théorie des groupes ne prévoit aucune activité Raman, l'expérience montre l'apparition des raies

Raman à haute température (19). Ceci est confirmé par nos mesures présentées sur la figure IV.13. L'existence de ces raies Raman s'explique généralement par la présence d'un ordre cationique de type 1 : 1 sur le site B , et par la différence entre symétrie locale (sondée par la spectroscopie Raman) et la symétrie moyenne (déterminée par diffraction des rayons X). Pour ces raisons, de nombreux auteurs préfèrent parler de types de vibration en fonction de la bande de fréquences concernées plutôt que de modes bien définis (19).

Le spectre de la figure IV.13 ressemble fortement à ceux des autres relaxeurs comme le $PMN - PT$ (20) (19) et le $PZN - PT$ (6) (21). Il se compose de deux pics centrés approximativement sur 60 et 780 cm^{-1} appelés A et B (A représente la portion d'un pic car le filtre qu'on dispose ne permet pas de descendre au dessous de 50 cm^{-1}) et de quatre larges bandes nommées respectivement C , D , F et E (la bande E se compose de deux pics).

3.1.4.2 Evolution thermique des spectres Raman

Par souci de lisibilité, les spectres de quelques températures seront présentés dans la suite. L'intégralité des informations est restituée dans les évolutions des positions, des largeurs et des intensités relatives des divers pics.

La figure IV.14 représente les spectres Raman non polarisés d'un échantillon $PZN - 6\%PT$ vierge, orienté suivant la directions $[100]_C$, pour les températures 80, 160, 220, 240 et 500 K . Les différentes intensités de ces spectres sont corrigées par le facteur de Bose-Einstein et divisées par l'intensité du pic le plus intense (B), puis un décalage constant est imposé entre les différentes températures.

Comparer au spectre de la phase haute température, composé de 7 bandes de fréquence, le spectre de la température ambiante (280 K) montre un décalage en fréquence de quelques pics ainsi que l'apparition de nouveaux modes de vibration actifs en Raman. En effet, nous pouvons remarquer qu'il présente au moins 10 pics. Ceci est dû à la différence entre les symétries moyennes des deux phases. Avec la diminution de la température, l'évolution des différents spectres semble assez continue ; aucune discontinuité majeure n'est observée, en particulier au voisinage de l'anomalie basse température.

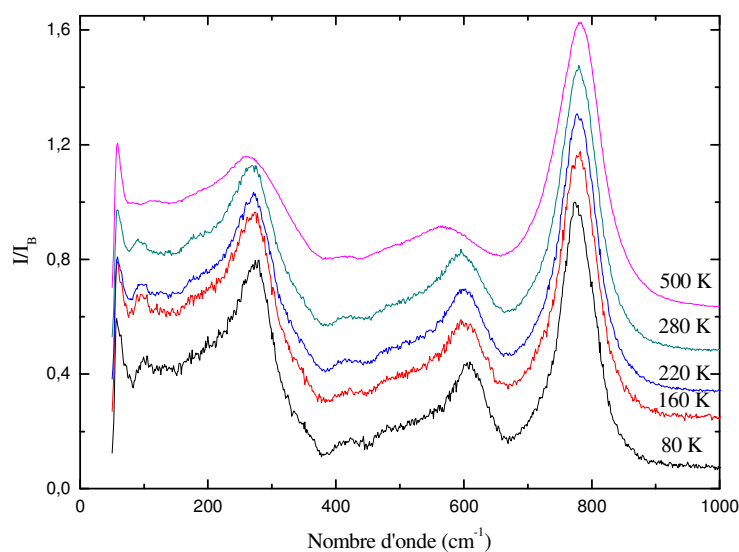


Figure IV.14 : Evolution thermique des spectres Raman du PZN – 6%PT au chauffage.

Nos spectres possèdent la même allure que ceux obtenus pour les faibles concentrations en titane du même système (6) (21). L'indexation de ces spectres est une difficulté majeure et la bibliographie n'attribue pas ces bandes de fréquence à des modes de vibration bien particuliers. Cependant, le traitement des spectres Raman se fait, quantitativement, à travers les intensités, les positions et la largeur à mi-hauteur des différents pics présents. Pour cela, nous avons procédé à une dé-sommation systématique des spectres, réalisée à l'aide du logiciel Labspec. En premier temps, les intensités sont normalisées par le facteur de Bose-Einstein. Puis, nous avons corrigé la ligne de base afin de ramener la base des bandes simulées à zéro. Ensuite, nous choisissons les positions des pics et leurs formes initiales. Finalement, le programme les affine en utilisant des profils pseudo-voigts. Un exemple de dé-sommation est donné sur la figure IV.15.

La figure IV.16 montre l'évolution thermique de la largeur à mi-hauteur, de la position et de l'intensité relative des bandes à 270, 600 et 780 cm^{-1} (l'intensité relative d'un pic est définie comme le rapport de son intensité par la somme des intensités de toutes les bandes présentes). Ces pics, sont les plus étudiés en littérature et leur attribution à des vibrations bien particulières diverge souvent (19).

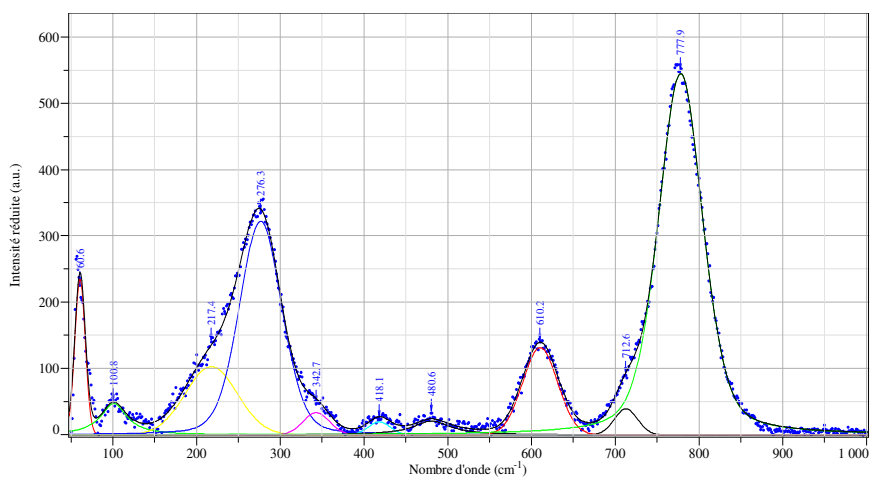


Figure IV.15 : Exemple de dé-sommation d'un spectre Raman du PZN – 6%PT enregistré à une température de 80 K.

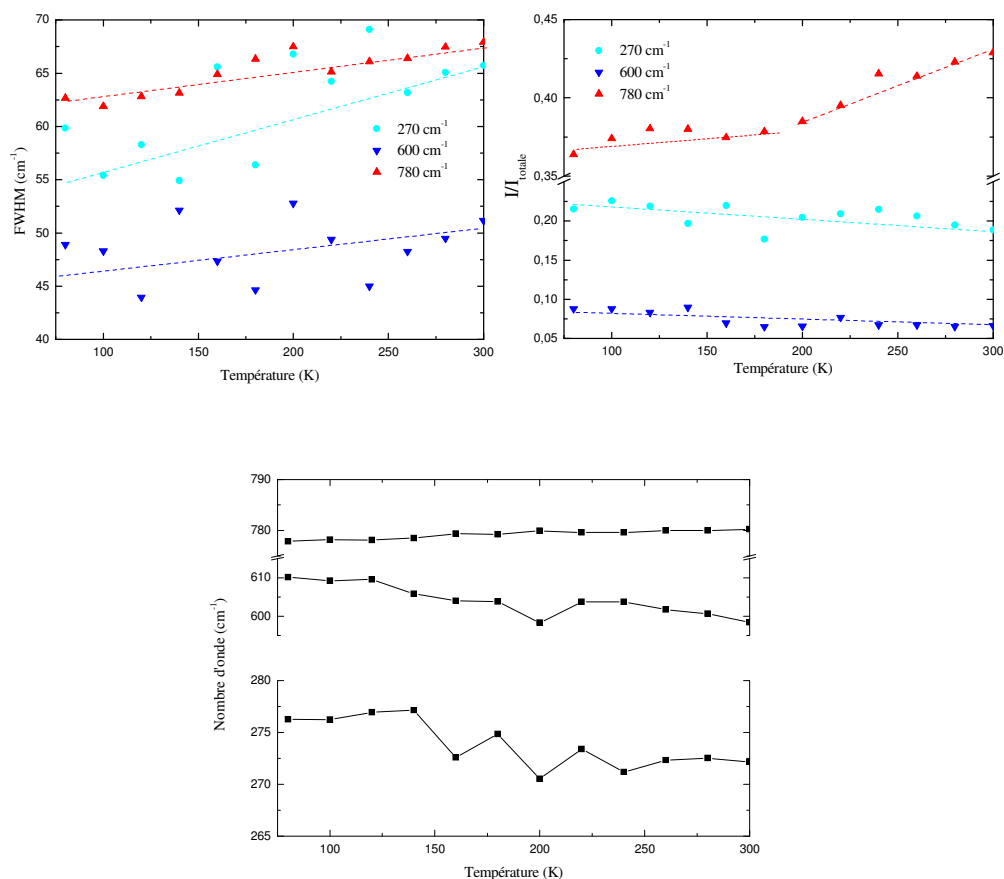


Figure IV.16 : Evolution thermique des largeurs à mi-hauteur, des intensités relatives et des positions des pics les plus intenses du spectre Raman du PZN – 6%PT.

D'après la figure IV.16, nous ne remarquons pas une variation significative des fréquences et des largeurs à mi-hauteur en fonction de la température. Toutefois,

nous constatons l'existence d'un léger accident dans la courbe de l'intensité pour la bande au voisinage de 780 cm^{-1} pour des températures voisines de celle de l'anomalie diélectrique (180 K). Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, cette variation ne peut pas être associée à une transition de phase. Pour nous et à ce stade, son origine n'est pas claire.

3.1.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que les échantillons du $PZN - x\%PT$, pour des compositions entre 0 et 12%, dans leur état non polarisé présentent une anomalie diélectrique à une température voisine de 200 K. Cette anomalie se manifeste par un pic large qui dépend de la fréquence de mesure sur les pertes diélectriques et par un changement de pente sur l'absorption diélectrique. L'étude structurale de ce même état montre qu'il n'existe pas une transition de phase. Cependant, un élargissement des pics de Bragg au niveau de cette température est observé. L'étude vibrationnelle ne montre pas des variations significatives dans le domaine de température étudié.

3.2 Influence d'un champ électrique : état polarisé

Nous montrons dans cette partie que l'application d'un champ électrique rend l'anomalie observée dans le cas des échantillons vierges plus marquée sur les courbes des pertes diélectriques et des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.

3.2.1 Influence de la valeur du champ électrique de polarisation

Afin de caractériser l'influence de la valeur du champ électrique sur l'anomalie basse température, nous avons mesuré $\varepsilon'' = f(T)$, en chauffage, pour deux champs électriques de polarisation différents (la polarisation est effectuée en *FC* jusqu'à la température ambiante). Les résultats, présentés sur la figure IV.17, ne montrent pas une grande différence surtout au niveau des températures T_m .

Pour aller plus loin, nous pouvons se référer aux travaux de *Yu et al.* sur le $PZN - 4,5\%PT$ où ils ont mesuré la variation thermique (refroidissement) de la permittivité et des pertes diélectrique (figure IV.18) pour une gamme de champ électrique allant de 0 à 10 kV/cm (la polarisation est effectuée en *IF* à la température ambiante) (5).

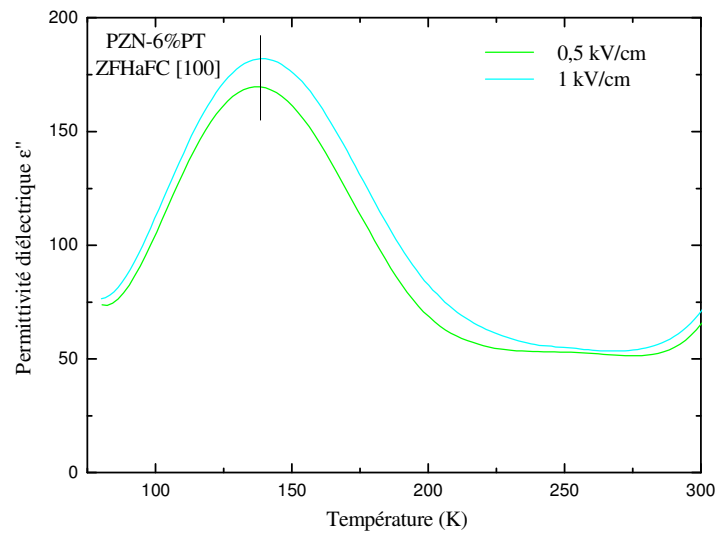


Figure IV.17 : Evolution thermique de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique du PZN – 6%PT sous différents champs électriques.

Le pic A, dans les pertes diélectriques, à environ 100 K est plus visible pour les échantillons polarisés (figure IV.18). Pour la partie réelle de la permittivité, bien qu'aucun pic ne soit observé, un changement de la pente se produit à la même température. En outre, il est également constaté que la température du maximum de ce pic est indépendante de la valeur du champ électrique appliqué.

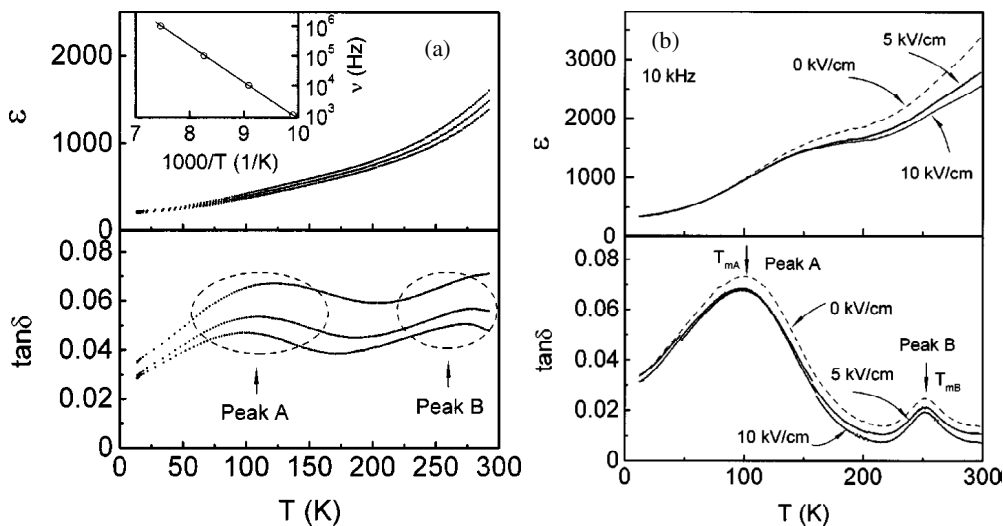


Figure IV.18 : Evolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques du PZN – 4,5%PT (a) de l'état vierge (b) après polarisation par différents champs électriques statiques (5).

En plus de cette anomalie, les auteurs ont montré la présence d'un autre pic dans les pertes diélectriques (pic *B* dans la figure IV.18) (5). Nos mesures montrent que sa présence dépend de la fréquence de mesure, du facteur de forme de l'échantillon et de la composition. Nous attribuons donc ce pic à des effets extrinsèques.

Dans ce qui suit, tous les échantillons étudiés, sont polarisés en *FC* par un champ électrique de $0,5 \text{ kV/cm}$ jusqu'à la température ambiante. Ensuite, ils sont refroidis jusqu'à une température de 80 K . Les mesures ont été effectuées durant un *ZFHaFC*.

3.2.2 Etude diélectrique : influence de la composition

Le champ électrique de polarisation est appliqué suivant la direction [001]. Nous avons mesuré l'évolution thermique des parties imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique en dépolarisation (*ZFHaFC*) du *PZN – x%PT*. Les compositions $x = 0\%, 4,5\%, 6\%, 9\%$ et 12% sont étudiées entre 80 et 300 K . Les courbes de la composition $x = 6\%$ sont tracées sur la figure IV.19.a. L'inverse de la permittivité $1/\varepsilon'$ est représenté sur la figure IV.19.b. Toutes les autres compositions présentent des allures similaires.

La polarisation des échantillons a pour conséquence directe la création d'un effet piézoélectrique macroscopique. Lorsqu'on applique un champ électrique de basse fréquence, l'échantillon peut être modélisé par un circuit *RC* parallèle (ou série). Cependant, en augmentant la fréquence et vu le couplage électromécanique l'échantillon entre en résonance mécanique ce qui modifie l'impédance électrique. Le circuit électrique équivalent n'est plus le même et les valeurs des permittivités diélectriques calculées ne sont plus correctes. Ceci réduit la plage d'étude en fréquence. Dans ce qui suit, nous présentons les mesures diélectriques pour des fréquences comprises entre 1 et 10 kHz .

Comme le montre la figure IV.19.a, la partie imaginaire de la permittivité de l'échantillon polarisé a un fond plus faible au dessus de l'anomalie. Ceci est dû au fait que la polarisation supprime la contribution des autres origines des pertes diélectriques typiquement dû aux mouvements des parois des domaines. Le pic d'absorption diélectrique est plus marqué et présente une dispersion en fréquence. En

utilisant les lois d'Arrhenius et de Vogel-Fülcher, les paramètres obtenus sont : $E_a = 0.34 \text{ eV}$ et $f_0 = 4 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$ pour la loi d'Arrhenius et $E_a = 0.08 \text{ eV}$, $f_0 = 6 \cdot 10^9 \text{ Hz}$ et $T_{VF} = 70 \text{ K}$ pour la relation de Vogel-Fülcher. Ces valeurs, obtenues à partir de ϵ'' , sont différentes de celles de l'état vierge obtenues à partir des pertes diélectriques ($\tan \delta$). Toutefois, il faut prendre ces valeurs avec précaution vu les erreurs qui les entachent (180% dans la valeur de T_{VF} par exemple). Ceci est dû au nombre limité et à la gamme réduite de fréquence que nous disposons.

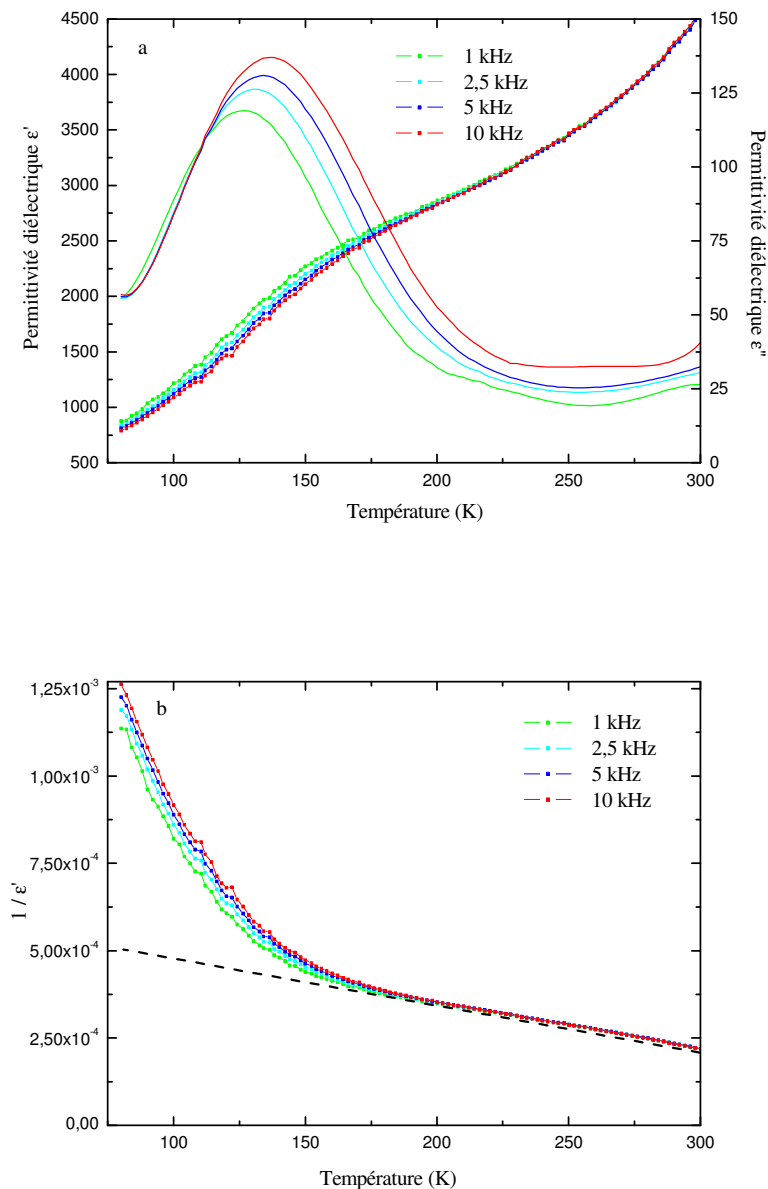


Figure IV.19 : Evolution thermique a) des parties imaginaire et réelle b) de l'inverse de la réelle de la permittivité du PZN – 6%PT en chauffage pour différentes fréquences.

Pour la partie réelle de la permittivité diélectrique (figure IV.19.a), nous constatons que l'échantillon polarisé présente un changement de pente avec une faible dispersion en fréquence au dessus de la température de l'anomalie. Un phénomène intéressant apparait dans ce même intervalle de température (entre 300 et 200 K) : l'inverse de ϵ' présente un comportement linéaire (figure IV.19.b). En dessous de cet intervalle, $1/\epsilon'$ s'écarte à ce comportement et présente une dispersion plus grande. Par analogie avec les relaxeurs, nous désignons par T_{dev} (température de déviation), la température pour laquelle l'inverse de la permittivité s'écarte à l'allure linéaire pour une fréquence de 10 kHz. Il est à noter que cette température ne change pas beaucoup avec la fréquence (figure IV.19.b).

Pour récapituler, nous présentons, sur la figure IV.20, quelques propriétés diélectriques en fonction de la composition.

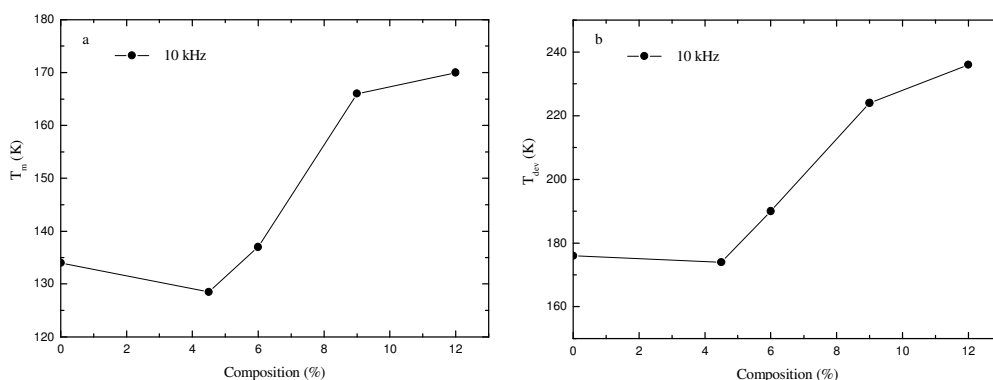


Figure IV.20 : Variation a) des températures du maximum de l'absorption diélectriques T_m b) de la température de déviation T_{dev} à 10 kHz en fonction de la composition.

La figure IV.20.a montre l'évolution des températures du maximum de l'absorption diélectriques T_m en fonction de la composition. On constate que T_m présente un palier puis une augmentation lorsque la valeur de x augmente. A partir de la composition 9% nous remarquons que cette augmentation devient plus douce. Ce même comportement est observé sur les variations de la température de déviation T_{dev} (figure IV.20.b).

En conclusion, même après polarisation, le $PZN - x\%PT$ avec $0\% \leq x \leq 12\%$ continu à présenter une anomalie diélectrique à basse température. La valeur du champ électrique ne modifie pas beaucoup la température du maximum du pic de

l'absorption diélectrique. Ces résultats remettent en cause le modèle de la relaxation des mouvements des parois des domaines. En effet, la contribution des mouvements des parois des domaines aux propriétés diélectriques des cristaux polarisés est faible et doit diminuer lorsque le champ électrique statique appliqué lors de la polarisation augmente.

3.2.3 Influence de la direction d'application du champ

La figure IV.21 montre l'évolution thermique (*ZFHaFC*) de l'absorption diélectrique et d'inverse de la permittivité des cristaux de *PZN – 6%PT* pour les différentes directions cristallographiques. Nous constatons que des pics similaires apparaissent également suivant les directions [110] et [111].

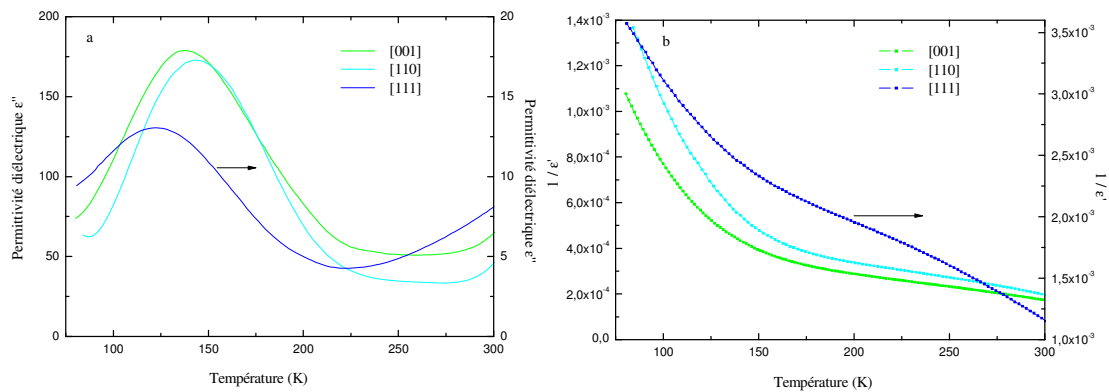


Figure IV.21 : Evolution thermique a) de la partie imaginaire b) de l'inverse de la partie réelle de la permittivité du *PZN – 6%PT* pour différentes directions cristallographiques à 10 kHz.

La différence la plus remarquable est observée entre la direction [111] et les deux autres directions. En effet, pour cette direction l'échantillon est mono-domaine caractérisé par une faible valeur de permittivité et toutes les contributions extrinsèques aux propriétés diélectriques sont nulles. Ceci montre bien que cette anomalie est d'origine *intrinsèque*.

3.2.4 Etude de la polarisation

Les évolutions thermiques du courant pyroélectrique I ainsi que celles de la polarisation P des cristaux de *PZN – 6%PT* pour les différentes directions cristallographiques sont présentées sur la figure IV.22.

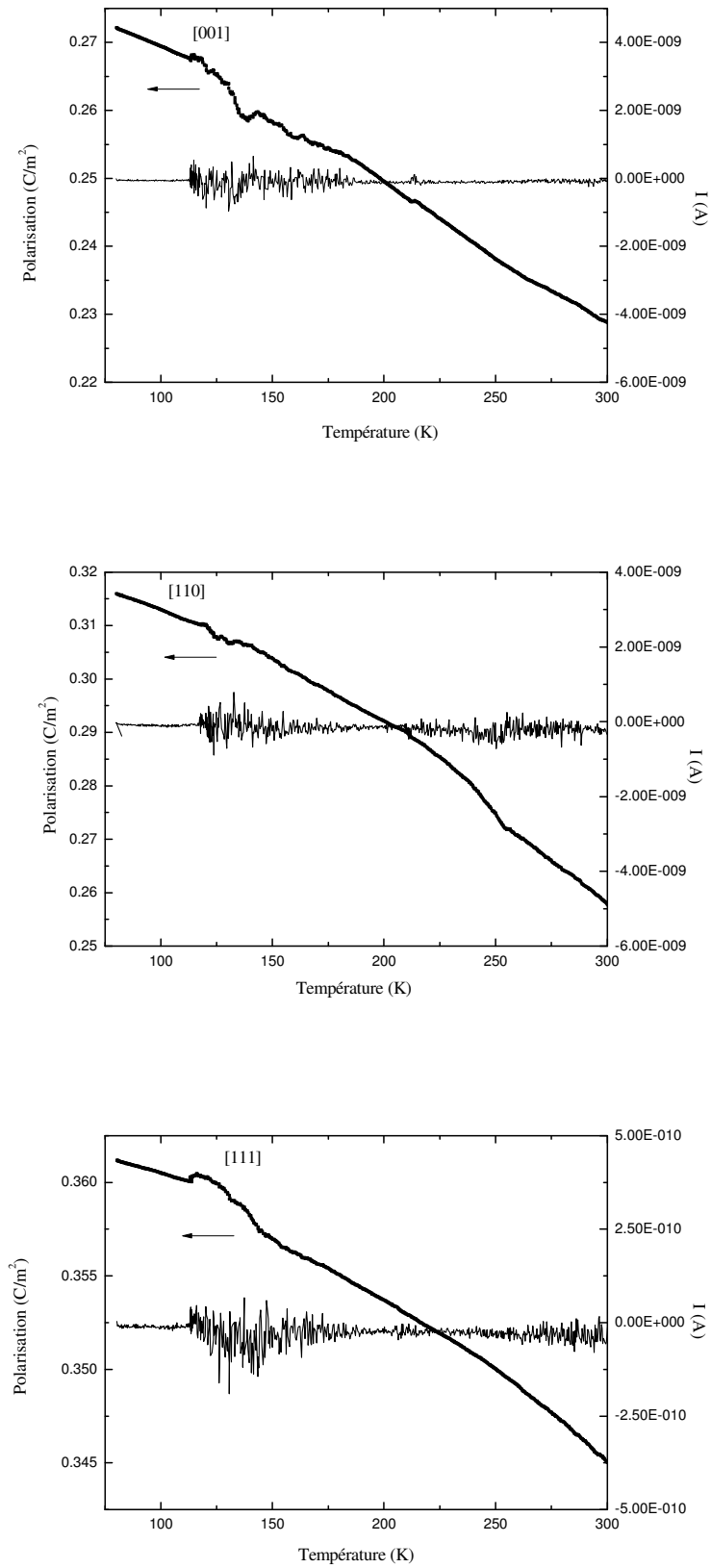


Figure IV.22 : Courant pyro-électrique et polarisation en fonction de la température pour les différentes directions cristallographiques.

A basse température, et dans la même région où nous avons observé l'anomalie diélectrique, nous remarquons une fluctuation du courant pyroélectrique ainsi que de la polarisation quelque soit la direction de mesure. Ce comportement est observé aussi sur le *PBN* (15). Il peut être dû à un changement structural, à une relaxation diélectrique ou à d'autres phénomènes.

3.2.5 Etude structurale

Nous avons tracé sur la figure VI.23 l'évolution thermique des distances réticulaires ainsi que des largeurs à mi-hauteur des différents raies de Bragg.

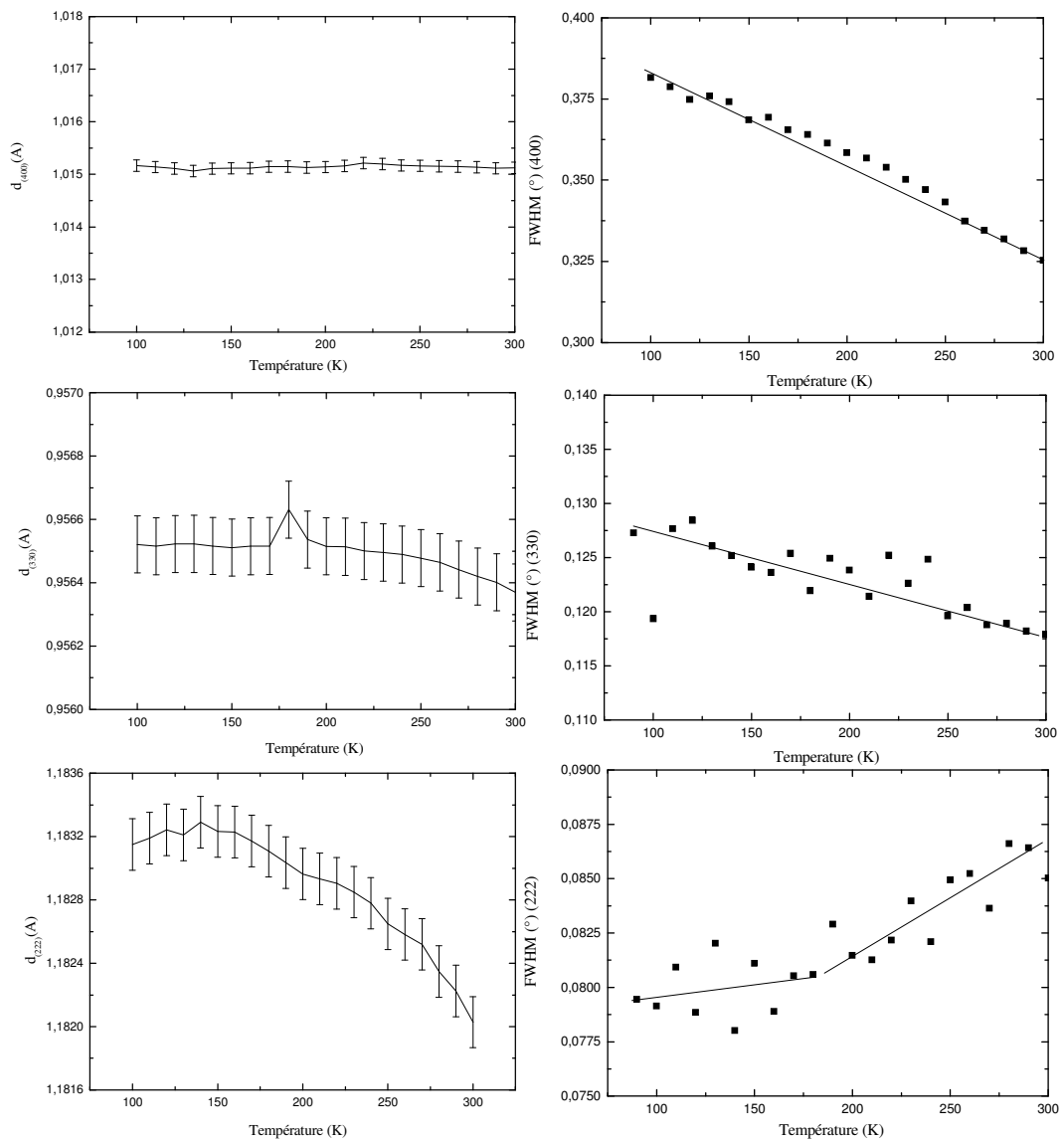


Figure IV.23 : Variation des distances réticulaires (à gauche) et des largeurs à mi-hauteur (à droite) des différents pics de Bragg en fonction de la température.

Les échantillons étudiés sont polarisés par applications d'un champ électrique parallèle aux vecteurs du réseau réciproque suivant lesquels nous avons réalisé la diffraction des rayons X .

Dans l'intervalle $80 - 300K$, les distances réticulaires d_{004} et d_{330} restent pratiquement inchangées alors que les largeurs à mi-hauteur associées augmentent en diminuant la température. Ceci est en accord avec la symétrie rhomboédrique proposée. Pourtant, en diminuant la température, la distance réticulaire d_{222} augmente jusqu'à une température de $180 K$ puis se stabilise sur un palier de $100 K$. En parallèle, la largeur à mi-hauteur présente un changement de comportement vers la même température. Notons que la différence majeure entre ces distances réticulaires est la structure en domaine des échantillons diffractés. En effet la distance réticulaire d_{222} , est obtenue à partir d'un échantillon mono-domaine $1R$ alors que les distances d_{004} et d_{330} sont obtenues à partir des échantillons poly-domaines $4R$ et $2R$ respectivement.

Pour s'assurer de la nature de la phase basse température, nous avons représenté une cartographie (θ, ω) de la raie (222) dans le plan du réseau réciproque perpendiculaire à la direction $[1\bar{1}0]$, d'un échantillon polarisé en FC par un champ électrique de $0,5 kV/cm$ appliqué suivant la direction $[111]$, à une température de $90 K$ (figure IV.24).

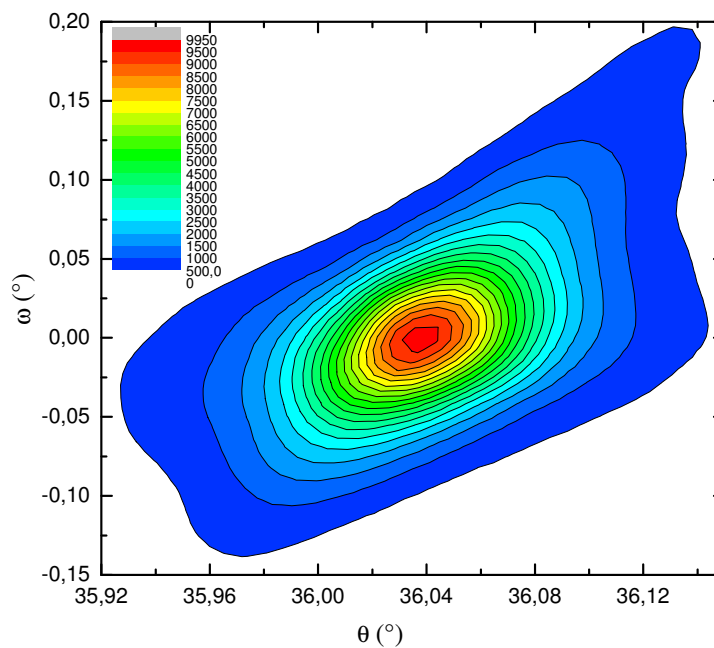


Figure IV.24 : Cartographie (θ, ω) de la raie (222).

Ces résultats montrent que l'échantillon est dans l'état mono-domaine rhomboédrique R . Toutefois, il est à remarquer qu'il existe de la diffusion diffuse au niveau du pied du pic de Bragg. Son origine sera discutée par la suite.

4 Propriétés électromécaniques

4.1 Propriétés mécaniques

La figure IV.25 présente la vitesse de propagation du son et la souplesse mécanique s_{11}^E d'un échantillon $PZN - 6\%PT$ polarisé en FC . Ses faces sont perpendiculaires aux directions $\langle 001 \rangle_c$.

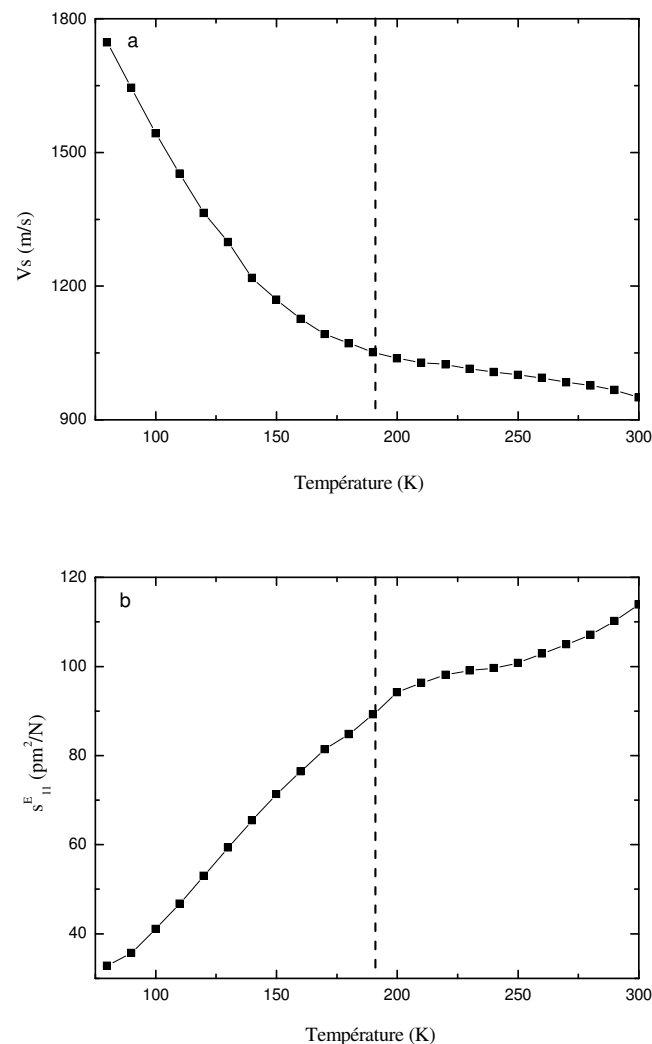


Figure IV.25 : Evolution thermique a) de la vitesse de propagation du son b) de la souplesse mécanique s_{11}^E du PZN - 6%PT.

Vers une température de 190 K, s_{11}^E présente un changement de pente. En effet, elle subit une diminution plus raide entre 190 et 80 K. Ceci montre un durcissement du matériau ce qui implique la création des contraintes internes dans le matériau. Ces dernières peuvent être à l'origine de l'élargissement des pics de Bragg vue dans les paragraphes 3.1.3 et 3.2.5. Le même comportement est aussi observé, vers 200 K, dans le PZN – 4,5%PT (22).

4.2 Propriétés piézoélectriques

Le coefficient piézoélectrique d_{31} et le coefficient du couplage électromécanique k_{31} sont déterminés par la méthode de résonance électromécanique (IRE) à partir des spectres d'impédance collectés pour différentes températures. L'évolution thermique de ces coefficients est représentée sur la figure IV.26.

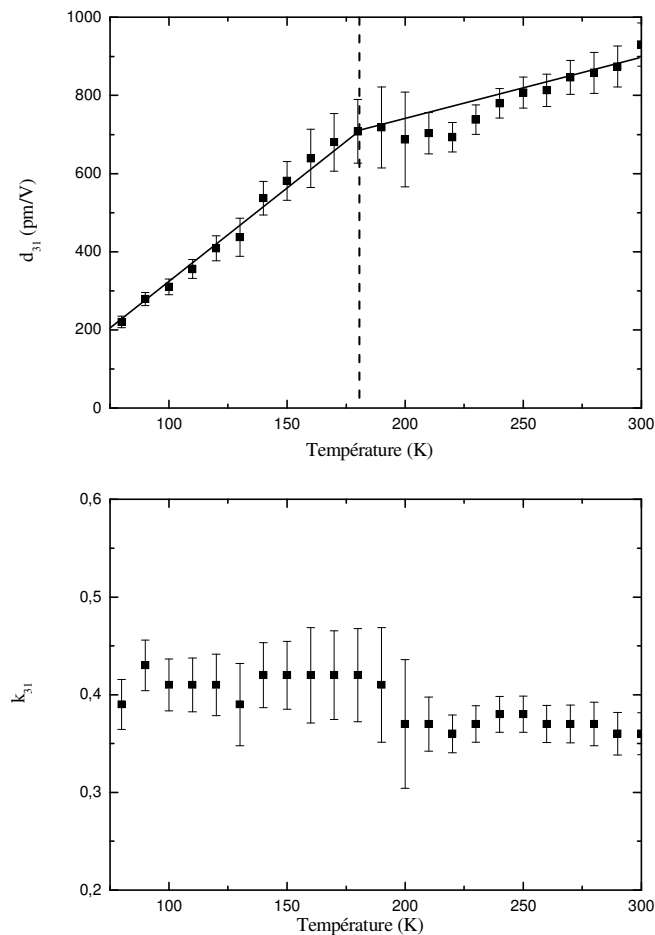


Figure IV.26 : Evolution thermique a) du coefficient piézoélectrique d_{31} b) du coefficient du couplage électromécanique k_{31} du PZN – 6%PT.

Dés les hautes températures, d_{31} diminue progressivement jusqu'à un changement de pente vers 180 K. Ceci traduit un blocage d'une contribution importante aux propriétés piézoélectriques. Cette température correspond aussi à l'anomalie dans la souplesse mécanique et à la température de déviation de l'inverse de la permittivité au comportement linéaire T_{dev} .

Le coefficient de couplage mécanique k_{31} montre une stabilité thermique dans tout le domaine de température étudié.

5 Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les évolutions thermiques des propriétés électromécaniques et structurales à température cryogénique du $PZN - x\%PT$.

Ces caractérisations montrent que toutes les compositions de ce système, avec $0\% \leq x \leq 12\%$, présentent une anomalie diélectrique à basse température. Pour l'état vierge, cette anomalie se manifeste par un pic large (ou un palier) qui dépend de la fréquence de mesure sur la partie imaginaire de la constante diélectrique et sur la tangente des pertes. L'étude structurale, par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, montre que cette anomalie ne correspond pas à une transition de phase. Cependant, un élargissement des pics de Bragg au niveau de la température de l'anomalie diélectrique est remarqué.

L'application d'un champ électrique de polarisation rend cette anomalie plus prononcée. En effet, ϵ'' présente un pic plus marqué, plus large et présentant une dispersion en fréquence. A une température décroissante, l'inverse de ϵ' montre un comportement linéaire en fonction de la température puis un changement de pente accompagné par un phénomène de dispersion. Dans le cas du $PZN - 6\%PT$, l'étude structurale ne montre aucun écart à la symétrie rhomboédrique.

Parallèlement à ce comportement électrique, la souplesse mécanique ainsi que le coefficient piézoélectrique d_{31} diminuent quand la température diminue. Ceci traduit un blocage d'une contribution importante aux propriétés piézoélectriques.

La question qui se pose maintenant : qu'elle est l'origine physique de ce comportement à basse température ?

Dans ce qui précède, nous avons remis en cause les deux modèles basés sur les hypothèses de transition de phase et de relaxation des parois des domaines. Pour cela nous nous sommes intéressés, dans ce qui suit, à développer le troisième modèle portant sur l'idée de la présence des irrégularités structurales. Ce modèle est approuvé par le fait que la dispersion diélectrique observée à basse température ressemble à celle trouvée lors des transitions ferroélectriques-relaxeurs généralement attribuée à la présence des nano-régions polaires (appelées aussi clusters).

Des mesures et des calculs récents, de la constante diélectrique ainsi que des coefficients piézoélectriques à très basse température d'un monocristal de $BaTiO_3$, montrent l'absence de toute anomalie dans le domaine de la phase rhomboédrique ($T < 200 K$) (23). Ce comportement affirme que l'origine de l'anomalie observée est très probablement due à la présence du désordre topologique. Ce désordre brise la symétrie de translation et conduit à la formation de nano-régions polaires (*PNRs*).

Il est admis que ces *PNRs* appariassent à une température supérieure à la température du maximum de permittivité appelée température de Burns T_B (24). Leurs tailles, de dimensions nanométriques, augmentent quand la température diminue. Lors d'une transition relaxeur-ferroélectrique (induite par un champ électrique ou non), ces *PNRs* servent comme des noyaux de nucléation des domaines ferroélectriques. En 2005 *Guanyong Xu* a pu montrer, sur le $PZN - 8\%PT$, la coexistence de l'ordre à courte portée (les *PNRs*) et de l'ordre à longue portée (les domaines ferroélectriques) (25). Cette compétition entre ces deux ordres est illustrée, dans plusieurs autres références bibliographiques (26) (27) (28) (29) (30) (31), par la présence de la diffusion diffuse au niveau des pieds de certains pics de Bragg des systèmes $PZN - PT$ et $PMN - PT$. Cette diffusion est observée aussi sur notre cartographie *DRX* de la raie de Bragg (222) (voir figure IV.18).

Dernièrement, *C. Stock et al.* ont montré, dans PMN , que l'intensité de la diffusion diffuse est due à deux contributions, à la fois statique et dynamique (32). La composante statique apparaît d'abord à la température de 400 K tandis que la composante dynamique se fige complètement en dessous de 200 K. L'intensité de la composante dynamique est maximale à la température du maximum de la permittivité diélectrique T_{max} lorsqu'elle est mesurée à 1 GHz (figure IV.27).

Plus récemment, cette même étude est reconduite sur la composition $PZN - 4,5\%PT$. Les résultats sont similaires ; la diffusion diffuse comporte deux composantes. L'intensité de la composante dynamique diminue avec la température et la composante statique de la diffusion atteint 90 % au dessous d'une température de 200 K (33). A 50 K, la diffusion est complètement statique ce qui montre le « gel » des $PNRs$ à basse température (34). C'est dans ce même domaine de température que nous avons observé l'anomalie dans les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique, le changement de pente de la décroissance de la souplesse mécanique et des coefficients piézoélectriques.

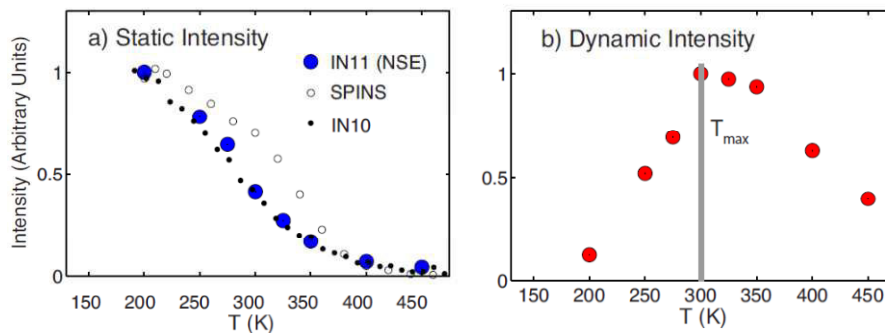


Figure IV.27 : Evolution thermique des composantes statique et dynamique de la diffusion diffuse du PMN (32).

A partir de toutes les expériences précédentes et les références bibliographiques citées nous proposons le modèle suivant. Au dessous de la température ambiante, la microstructure du $PZN - PT$ pourrait être décrite par une matrice ferroélectrique constituée de domaines de tailles macroscopiques au sein desquels existent des régions polaires nanométriques. D'après les références (27) (28) (26), ces $PNRs$ seraient de forme cylindrique et de polarisation dirigée suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et se trouveraient dans les composés jusqu'à une fraction de 20% en titane (35).

Au dessus de la température de l'anomalie diélectrique les $PNRs$ se trouvent dans un état de désordre dynamique, c'est-à-dire que leurs polarisations locales changent dans le temps et dans l'espace. Par analogie avec les transitions ordre-désordre, nous pouvons penser que chaque cluster se trouve dans un potentiel constitué par plusieurs puits équivalents. Pour des températures supérieures à la température de l'anomalie diélectrique, l'activation thermique permet au cluster de se

propager entre les différents puits d'une façon équiprobable. Lorsque cette agitation thermique n'est plus assez importante, le cluster se fige dans un seul puits et les *PNRs* passent dans un état de désordre statique (« gel »). Dans cet état les clusters gardent la même polarisation au cours du temps mais qui change d'un cluster à un autre. Avec ce modèle nous pouvons expliquer nos résultats expérimentaux observés sur le *PZN – PT*.

Au dessus de la température de l'anomalie diélectrique, les *PNRs* contribuent à la permittivité diélectrique (la polarisation des *PNRs* est très sensible au champ électrique (36)). A la température de début de l'anomalie diélectrique, les clusters commencent à passer dans un état de gel, ce qui diminue leur aptitude à se polariser, expliquant ainsi le changement de pente de décroissance observé sur la partie réelle de la permittivité diélectrique dans le cas des échantillons polarisés. Pour les échantillons non polarisés, les autres contributions extrinsèques, principalement dues aux vibrations des parois de domaines, masquent ce comportement.

En parallèle à ce phénomène de gel, la partie de l'énergie stockée dans le matériau grâce à la dynamique des clusters va être dissipée. Ceci est à l'origine des pics observés sur la partie imaginaire de la permittivité et sur la tangente des pertes diélectriques. Le phénomène de dispersion et le déplacement du maximum de ϵ'' vers les hautes températures sont éventuellement dus à une distribution de tailles des *PNRs*.

Le passage des clusters d'un état dynamique à un état statique crée dans le matériau des contraintes internes (l'image est équivalente à une matrice contenant un renfort), ce qui explique l'élargissement des pics de Bragg (figure IV.12), la diminution de la souplesse et l'augmentation de la vitesse de son (figure IV.25).

Au dessus de la température de l'anomalie diélectrique, la contribution des *PNRs* à la polarisation spontanée totale est nulle. Au début du passage à l'état de gel, la polarisation change (augmente ou diminue suivant que la projection de la polarisation des *PNRs* gelés est dans le même sens ou dans le sens contraire par rapport à la polarisation macroscopique). Lorsque tous les clusters relaxent et vu leur distribution homogène, la polarisation totale des *PNRs* redevient nulle et la polarisation spontanée rejoint son allure d'origine (voir figure IV.22).

Si nous acceptons que l'origine de l'anomalie diélectrique à basse température est le gel des *PNRs* alors nous pouvons attribuer le changement de pente observé sur le coefficient piézoélectrique d_{31} au même phénomène. Ceci montre bien que les nano-régions polaires contribuent aux propriétés piézoélectriques des cristaux *PZN – PT* et peuvent être à l'origine de leur piézoélectricité « géante ». En effet, ces cristaux sont attirants grâce à leurs propriétés piézoélectriques importantes. L'origine physique de ces propriétés a fait l'objet de beaucoup de débats. La plus part des modèles proposés concernent essentiellement la région morphotropique (*MPB*). Cependant, *PZN – PT* présente des propriétés piézoélectriques très importantes sur toute la partie gauche du diagramme des phases (voir le chapitre I). On considère que l'origine physique de ces propriétés doit tenir compte de toute la région où la piézoélectricité géante est observée. La chose commune à toutes ces compositions est la présence de ces clusters ce qui montre que, dans les monocristaux *PZN – x%PT*, l'effet piézoélectrique *extraordinaire* est probablement dû à la dynamique des *PNRs*. Cette explication est en accord avec celle proposée par *G. Xu et al.* en se basant sur l'étude du couplage entre les *PNRs* et le mode acoustique transverse responsable de l'effet piézoélectrique (28).

6 Bibliographie

1. Cryogenic Actuator Activities, JWST.
2. M. Thiercelin, H. Dammak, and M. P. Thi, IEEE (2010).
3. S.-E. Park, M. L. Mulvihill, G. Risch, and T. R. Shrout, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1154 (1997).
4. M. L. Mulvihill, L. E. Cross, W. Cao, and K. Uchino, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1462 (1997).
5. Z. Yu, C. Ang, E. Furman and L. E. Cross, Appl. Phys. Lett. **82**, 790 (2003).
6. J.J. Lima-Silva, I. Guedes, J. Mendes Filho, A.P. Ayala, M.H. Lente, and J.A. Eiras D. Garcia, Solid State Communications **131**, 111 (2004).
7. B.K. Singh, and B. Kumar, Materials Letters **63**, 625 (2009).
8. P. Bao, F. Yan, Y. Dai, J. Zhu, and Y. Wang, and H. Luo, Appl. Phys. Lett. **84**, 26 (2004).

9. X. Wan, R. K. Zheng, H. L. W. Chan, C. L. Choy, X. Zhao, and H. Luo, *J. Appl. Phys.* **96**, 6574 (2004).
10. S. Priya, D. Viehland, and K. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4217 (2002).
11. Z. Li, Z. Xu, Z. Xi, L. Cao, and X. Yao, *J. Electroceram* **21**, 279 (2008).
12. K. A. Schönau, M. Knapp, M. Maglione, and H. Fuess, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 122902 (2009).
13. X. Dai, Z. Xu, J.-F. Li, and D. Viehland, *J. Appl. Phys.* **77**, 3354 (1995).
14. S. P. Singh, A. K. Singh, D. Pandey, and S. M. Yusuf, *Phys. Rev. B* **76**, 054102 (2007).
15. R. Guo, A. S. Bhalla, C. A. Randall, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **67**, 6405 (1990).
16. A. Simon, J. Ravez, and M. Maglione, *Solid State Sciences* **7**, 925 (2005).
17. D. La-Orauttapong, B. Noheda, Z.-G. Ye, P. M. Gehring, J. Toulouse, D. E. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **65**, 144101 (2002).
18. G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z.-G. Ye, C. Stock, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **70**, 064107 (2004).
19. O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* **68**, 104107 (2003).
20. A. Slodczyk, P. Daniel, and A. Kania, *Phys. Rev. B* **77**, 184114 (2008).
21. O. Svitelskiy, J. Toulouse, W. Chen and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* **72**, 172106 (2005).
22. S. M. Farnsworth, E. H. Kisi, and M. A. Carpenter, *Phys. Rev. B* **84**, 174124 (2011).
23. G. Geneste, H. Dammak, M. Hayoun, and M. Thiercelin, *Phys. Rev. B* **87**, 014113 (2013).
24. G. Burns, and F. H. Dacol, *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
25. G. Xu, P. M. Gehring, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **72**, 214106 (2005).
26. G. Xu, P. M. Gehring, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **74**, 104110 (2006).
27. G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z.-G. Ye, and G. Shirane, *Nature Materials* **5**, 134 (2006).
28. G. Xu, J. Wen, C. Stock and P. M. Gehring, *Nature Materials* **7**, 562 (2008).

29. J. Wen, G. Xu, C. Stock, and P. M. Gehring, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 082901 (2008).
30. I.-K. Jeong, *Phys. Rev. B* **79**, 052101 (2009).
31. G. Xu, *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 011011 (2010).
32. C. Stock, L. Van Eijck, P. Fouquet, M. Maccarini, P. M. Gehring, G. Xu, H. Luo, X. Zhao, J.-F. Li, and D. Viehland, *Phys. Rev. B* **81**, 144127 (2010).
33. Z. Xu, J. Wen, G. Xu, C. Stock, J. S. Gardner, and P. M. Gehring, *Phys. Rev. B* **82**, 134124 (2010).
34. Z. Xu, J. Wen, E. Mamontov, C. Stock, P. M. Gehring, and G. Xu, *Phys. Rev. B* **86**, 144106 (2012).
35. M. Tachibana, K. Sasame, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **80**, 094115 (2009).
36. X. Weia, and X. Yao, *J. Appl. Phys.* **100**, 064319 (2006)

Chapitre V

**EFFET INTRINSÈQUE DU
DOPAGE AU MANGANÈSE
DANS LES MONOCRISTAUX
PZN-x%PT**

Sommaire

1	Introduction	106
2	Effet intrinsèque du dopage au manganèse	107
2.1	Généralité sur le dopage	107
2.1.1	Propriétés intrinsèques et extrinsèques	107
2.1.2	Rôle du dopage	107
2.2	Résultats expérimentaux	109
2.2.1	Symétrie cristalline	109
2.2.2	Valence du manganèse	110
2.2.3	Localisation du manganèse.....	110
2.2.4	Propriétés piézoélectriques et diélectriques intrinsèques	111
2.2.5	Stabilité de la structure mono-domaine	112
2.3	Origine microscopique de l'effet intrinsèque	113
2.3.1	Insuffisance du modèle du « blocage des parois de domaine » (domain wall pinning).....	113
2.3.2	Modèle de « l'effet de volume » (<i>X. Ren et al. (27)</i>).....	114
2.3.3	Effet intrinsèque du dopage	116
3	Mémoire microstructurale	118
3.1	Résultats et discussions.....	119
3.1.1	Echantillons non dopés	119
3.1.2	Echantillons dopés	120
3.1.3	Déstabilisation des moments dipolaires de défauts	122
3.2	Utilité pour les applications	123
4	De l'état bidomaine 2T à l'état monodomaine 1O	123
4.1	Anisotropie diélectrique dans la phase paraélectrique.....	123
4.1.1	Avant polarisation.....	124
4.1.2	Après polarisation et vieillissement.....	124
4.2	Phase orthorhombique induite	125
5	Conclusion.....	127
6	Bibliographie.....	128

1 Introduction

Ce chapitre entre dans le cadre des travaux réalisés, au sein de notre laboratoire, sur la question du dopage au manganèse et son effet sur les propriétés structurales et électromécaniques des monocristaux $PZN - x\%PT$, en allant de la composition 4,5% à la composition 12%.

Dans ce travail, nous présentons l'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des monocristaux $PZN - 12\%PT$ dopés à 1% molaire de manganèse dans leur état mono-domaine $1T$ à température ambiante. Les objectifs de cette étude sont :

- la détermination de l'effet du dopage au manganèse sur la contribution intrinsèque aux propriétés diélectriques et piézoélectriques,
- la détermination de l'influence du dopage sur la stabilité de la structure mono-domaine,
- l'explication microscopique des différents résultats.

Une étude complémentaire en fonction de la température est réalisée dans le but de savoir l'effet du dopage dans la phase paraélectrique.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'induction d'un nouvel état mono-domaine $1O$. Une discussion portera sur l'influence du dopage sur son intervalle d'existence.

2 Effet intrinsèque du dopage au manganèse

Dans cette partie, nous rappelons en premier lieu quelques généralités sur le dopage, en second lieu, nous nous proposons d'exposer l'effet intrinsèque du dopage au manganèse sur les monocristaux $PZN - 12\%PT$. Une explication microscopique est donnée en dernier lieu.

2.1 Généralité sur le dopage

2.1.1 Propriétés intrinsèques et extrinsèques

L'application d'un champ électrique suivant la direction de la polarisation spontanée induit un état monodomaine exempt de parois de domaine. Dans une telle configuration, les propriétés du cristal ne sont reliées qu'à la symétrie et la maille cristalline. Ainsi, les propriétés mesurées dans cette configuration sont appelées « propriétés intrinsèques » de la phase ferroélectrique.

Dans toutes autres configurations (céramique, cristal poly-domaine et cristal poly-domaine polarisé), la valeur des propriétés mesurées est la somme de deux contributions ; intrinsèque et extrinsèque due essentiellement au mouvement des parois de domaine (1).

2.1.2 Rôle du dopage

Le dopage est l'ajout, en faible quantité, d'un élément chimique à un produit lors de la synthèse. Par cette action, les propriétés physicochimiques des matériaux peuvent être modifiées.

En particulier dans les ferroélectriques de structure pérovskite, le dopage joue un rôle très important dans la modification des propriétés électromécaniques, des températures de transition de phases et même des symétries cristallines. Ce rôle dépend principalement de la valence du dopant et de l'élément substitué. On distingue souvent deux types de dopants :

2.1.2.1 Dopant donneur

Si l'ion substituant est de valence supérieure à l'ion substitué, il est dit donneur. Dans le cas des céramiques piézoélectriques tel que le PZT dopé par des ions de valence supérieure (La^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , W^{6+} , Nb^{5+}), le dopage provoque l'augmentation de la permittivité diélectrique et des coefficients piézoélectriques. En

contre partie, il entraîne une diminution du facteur de qualité mécanique et du champ coercitif et une augmentation des pertes électriques et mécaniques. Les matériaux dopés ont dans ce cas un caractère dit doux (2) (3) (4). Ces matériaux sont surtout intéressants pour la conception des actionneurs et des transducteurs de faible puissance (contrôle non destructif, échographie, etc...).

2.1.2.2 Dopant accepteur

Le dopant accepteur a une valence inférieure à celle de l'ion qu'il remplace. Dans le cas des céramiques piézoélectriques tel que le *PZT* dopées par des ions de valence inférieure (Fe^{3+} , $Mn^{2+,3+}$, Ni^{3+} , Co^{3+} , K^+), ce dopage provoque une augmentation du facteur qualité mécanique et du champ coercitif et une diminution des pertes électriques. Mais, il entraîne une diminution des performances diélectriques et piézoélectriques. Les matériaux dopés dans ce cas sont dits durs (2) (3) (4). Ils seront surtout intéressants pour des applications de forte puissance grâce à une meilleure stabilité sous des champs élevés.

Ces effets sont attribués généralement à une stabilisation des parois de domaine par les défauts (lacune, dopant ou impureté). Les mécanismes expliquant cette stabilisation se divisent en deux groupes : les *effets d'interface* et les *effets de volume*.

Pour les effets d'interface, lors du vieillissement, les défauts migrent vers les murs des domaines et les bloquent (5) (6), ce qui diminue la contribution extrinsèque aux propriétés électromécaniques.

Dans le cas des effets de volume, le réarrangement des défauts permet la création des moments dipolaires de défaut (P_d) qui s'alignent avec les moments dipolaires spontanés et diminuent, par la suite, la mobilité des parois de domaine (7).

En résumé, dans la plus part des travaux effectués sur le dopage des ferroélectriques de types pérovskite, c'est son influence sur la contribution extrinsèque qui est étudiée. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'étudier l'effet intrinsèque du dopage au manganèse.

2.2 Résultats expérimentaux

Les monocristaux utilisés lors de notre présent travail sont préparés par la méthode de flux avec un dopage de 1% molaire d'oxyde de manganèse MnO . Une fois synthétisés, des échantillons parallélépipédiques sont préparés suivant le processus décrit dans le chapitre II.

2.2.1 Symétrie cristalline

La figure V.1 montre l'évolution thermique de la permittivité diélectrique en polarisation sous champ électrique de 2 kV/cm (FC) suivant la direction cristallographique $[001]$ d'un cristal $PZN - 12\%PT$ dopé au manganèse (noté $Mn - PZN - 12\%PT$). En dessous de la température Curie (468 K) et jusqu'à la température ambiante, la faible valeur de permittivité indique que la polarisation spontanée est suivant $[001]$ et que la symétrie est quadratique. Ce résultat est confirmé par des mesures de diffraction des rayons X (8) (9). Ceci montre que le dopage ne change pas la symétrie par rapport à la même composition non dopée (10). La configuration en domaine ainsi obtenu est monodomaine $1T$. Il est à rappeler que dans cette configuration les parois de domaine n'existent pas.

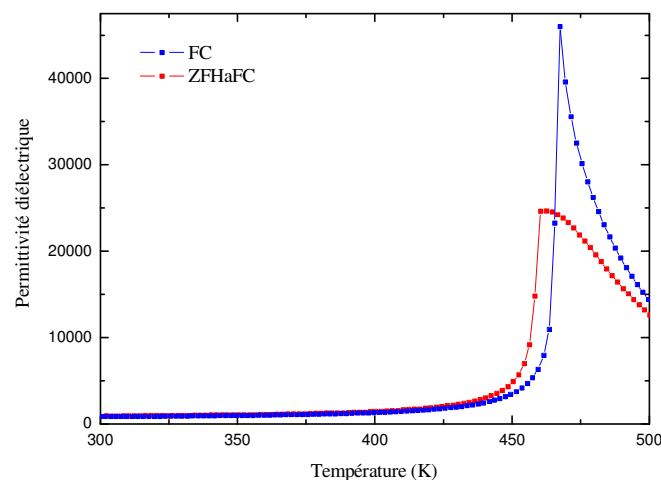


Fig. V.1 : Evolution thermique lors de la polarisation (FC) et la dépolariation ($ZFHaFC$) de la permittivité diélectrique suivant $[001]$ pour une fréquence de 10 kHz .

L'évolution thermique de la permittivité en dépolariation ($ZFHaFC$) montre la stabilité de la symétrie quadratique ainsi que l'état monodomaine. Cependant, une différence est observée au niveau de la température de Curie, qui est légèrement

inférieure dans le cas de *ZFHaFC*. Ceci est attendu car un champ électrique appliqué suivant la direction [001] stabilise la phase quadratique et déplace donc T_C vers les hautes températures.

2.2.2 Valence du manganèse

Considérant maintenant la valence de l'ion manganèse. Une particularité que le manganèse partage avec peu d'autres éléments est la multiplicité de ces états de valence ; Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} . Des études antérieures, faites sur le *PZN – 4,5%PT* (11) (12) et le *PZN – 8%PT* (13) dopés, par la technique de résonance de spin électronique (résonance paramagnétique électronique), montrent que le pourcentage des ions Mn^{2+} est le plus important (90%). Ainsi, les propriétés du monocristal seront surtout influencées par la présence des ions Mn^{2+} .

2.2.3 Localisation du manganèse

Généralement, la substitution d'un élément par un autre fait appel au facteur de Goldschmidt qui donne une idée sur la stabilité de la structure de type pérovskite. Ce facteur est donné par la relation suivante (14) :

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

où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A , B et O . La structure de type pérovskite n'est stable que pour $0,88 \leq t \leq 1,09$. Par ailleurs, elle sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

A partir des rayons ioniques des différents ions de la structure pérovskite (tableau V.1), ce facteur vaut, pour un ion de manganèse placé en site A , 0,708 (le rayon pondéré du site B est $r_B = 0,665 A$) et vaut, pour un ion de manganèse placé en site B , 0,987. Ceci montre que le manganèse occupe, très probablement, le site B .

Tab. V.1 : *Rayons ioniques des ions de PZN – PT. Le rayon pour l'ion Pb^{2+} est donné pour une coordinance de 12 (site A de la pérovskite). Tous les autres sont donnés pour une coordinance de 6 (site B de la pérovskite).* (15)

Ion	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Nb^{5+}	Ti^{4+}	O^{2-}	Mn^{2+}
Rayon (Å)	1,49	0,74	0,64	0,605	1,4	0,67

Pour savoir lequel des éléments du site B remplace le manganèse, on peut se référer aux travaux de *D. Kobor* sur des cristaux de $PZN - 4,5\%PT$ dopés (11) (12), où il a montré que le manganèse se substitue en majeure partie au titane Ti^{4+} .

En conclusion, et par extrapolation des résultats observés sur les compositions similaires, nous pouvons considérer le manganèse comme un dopant accepteur pour les cristaux $PZN - 12\%PT$.

2.2.4 Propriétés piézoélectriques et diélectriques intrinsèques

Les cristaux de $PZN - 12\%PT$ dopés ($Mn - PZNT$) sont tous polarisés selon la direction cristallographique $[001]$ en « field cooling » avec un champ électrique de 1 kV/cm . Ils sont donc dans un état monodomaine $1T$ exempt de parois de domaine et ceux ne sont que les propriétés structurales qui influent les performances électromécaniques. Dans cette configuration, les propriétés mesurées sont les propriétés intrinsèques du cristal. Les coefficients piézoélectriques et diélectriques de ces cristaux, mesurés par la méthode *IRE* (décrite dans le chapitre II), sont rassemblés dans le tableau V.2.

Tab. V.2 : Comparaison des propriétés piézoélectriques et diélectriques du $PZN - 12\%PT$ dopé et non dopé dans son état monodomaine. Les valeurs pour le cristal non dopé ont été déterminées par *M. Guennou*. (16)

Propriétés	$Mn - PZNT$	$Mn - PZNT$ (9)	$PZNT$ (16)
ϵ_{11}	6000	6000±1000	10000±500
ϵ_{33}	870	810±50	750±50
d_{31} (pm/V)	-230	-223±8	-207±10
d_{33} (pm/V)	-	568±30	541±30
d_{15} (pm/V)	-	400±80	653±100

On constate que la permittivité diélectrique transversale ϵ_{11} et le coefficient piézoélectrique de cisaillement d_{15} , diminuent au moins 25% et 15% respectivement suite au dopage. En revanche, les coefficients piézoélectriques d_{33} et d_{31} et la permittivité diélectrique ϵ_{33} peuvent être considérés comme inchangés aux incertitudes de mesure près.

Ces mêmes tendances sont remarquées aussi sur les états mono-domaine des monocristaux $PZN - 7\%PT$ (17), et $PZN - 9\%PT$ (8) (voir chapitre I).

En règle générale, nous remarquons que tous les coefficients piézoélectriques et diélectriques, mesurés par application d'un champ électrique suivant une direction parallèle à la polarisation spontanée, ne varient pas beaucoup, alors que ceux mesurés par l'application du champ électrique selon une direction perpendiculaire diminuent. Ces résultats prouvent que le dopage au manganèse affecte la contribution intrinsèque aux propriétés électromécaniques. Les origines de ces effets seront discutées par la suite.

2.2.5 Stabilité de la structure mono-domaine

L'échographie à haute fréquence a de nombreuses applications cliniques, du fait de l'amélioration de la résolution d'image (18). L'épaisseur de l'élément piézoélectrique utilisé dans ses sondes échographiques ne doit pas dépasser les $100 \mu m$ (19), qui est un défi technologique pour les céramiques piézoélectriques.

Des études antérieures faites par *H. Dammak et al.* (20), ont prouvé que le $PZN - 12\%PT$, dans son état polarisé mono-domaine $1T$, est un bon candidat pour remplacer les céramiques dans les sondes échographiques. Cependant, les auteurs ont montré que cet état en domaine est instable lorsque l'échantillon est aminci jusqu'à une épaisseur inférieure à $300 \mu m$. Cette instabilité est à l'origine de la dégradation des propriétés piézoélectrique et de l'augmentation de la permittivité diélectrique pour les faibles épaisseurs (figure V.2).

Ici, nous avons reproduit la même étude sur des échantillons de $Mn - PZN - 12\%PT$ en forme de plaquettes fines. Les plaquettes sont orientées selon une direction $[001]$ et polarisées en field cooling avec un champ électrique de $2 kV/cm$ appliqué selon leur épaisseur. Les résultats sont représentés sur la figure V.2.

Contrairement aux monocristaux non dopés, l'évolution de la permittivité diélectrique normalisée $\epsilon_{33}^T/\epsilon_{33}^{T_{massive}}$ est indépendante de l'épaisseur jusqu'à une épaisseur de $90 \mu m$. Ceci montre la stabilisation de l'état mono-domaine par le dopage.

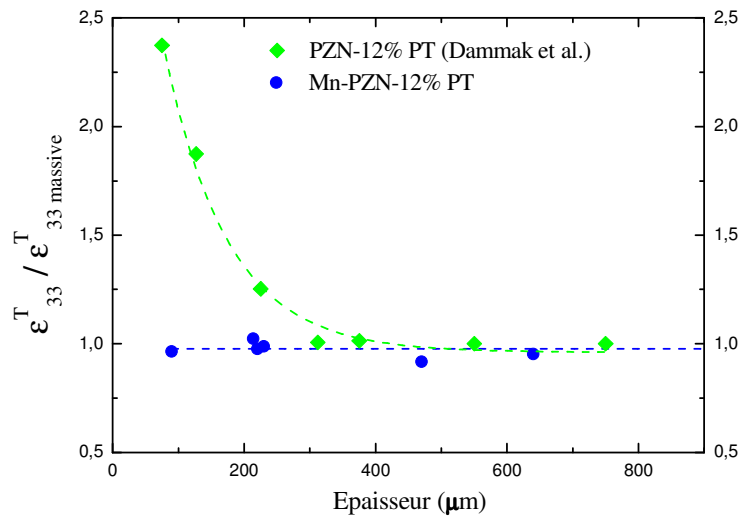


Fig. V.2 : Permittivité diélectrique normalisée $\epsilon_{33}^T / \epsilon_{33}^T \text{ massive}$ en fonction de l'épaisseur.

2.3 Origine microscopique de l'effet intrinsèque

2.3.1 Insuffisance du modèle du « blocage des parois de domaine » (domain wall pinning)

Généralement, le dopage au manganèse (considéré comme un accepteur) des matériaux pérovskites diminue les performances diélectriques et piézoélectriques tout en améliorant ces performances mécaniques (matériaux plus durs). Cet effet est attribué au blocage des parois de domaine par les défauts. Ceci est dû aux effets d'interface et de volume décrits précédemment.

Dans ce modèle, l'existence des parois de domaines est une condition nécessaire. Il s'ensuit qu'il devrait y avoir aucun effet de dopage dans un échantillon mono-domaine ce qui est en contradiction avec la présente étude.

En outre, ce modèle peut être adopté pour expliquer les effets de dopage dans des matériaux à contribution extrinsèque (typiquement dû aux mouvements des parois de domaine) importante comme le cas des céramiques *PZT* où elle dépasse 60% (21) (22). Cependant, pour les matériaux à faible contribution extrinsèques, tels que les cristaux polydomaines polarisés *PZN – PT* (11) (12) (23) (24) (8) et *PMN – PT* (25) où les même tendances sont observées (baisse des coefficients diélectriques et piézoélectriques : voir chapitre I), le modèle ne peut pas être adapté.

En effet, l'absence des mouvements des parois de domaine dans ces monocristaux polarisés a été expliquée par stabilité de la structure en domaine. Par exemple un cristal de symétrie rhomboédrique, contient huit orientations possibles de la polarisation spontanée dirigées le long des directions $\langle 111 \rangle_c$ (état en domaine $8R$: voir le chapitre III pour les notations). Lorsqu'un champ électrique suffisamment fort est appliqué selon la direction $[001]_c$, les quatre types de domaine dont le vecteur polarisation est suivant $[111]$, $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}11]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$ seront favorisés (état en domaine $4R$). Afin de mesurer la permittivité diélectrique ϵ_{33} et les coefficients piézoélectriques d_{33} et d_{31} , nous appliquons un champ électrique de faible amplitude le long de la direction $[001]_c$. Pour cette configuration, aucun type de domaine ne sera favorisé ce qui bloque le mouvement des parois de domaine et diminue la contribution extrinsèque.

M. Davis et al. (26) prouvent que la contribution intrinsèque dans les cristaux poly-domaines polarisés est beaucoup plus grande que la contribution extrinsèque. Cette dernière représente 20% du coefficient piézoélectrique d_{33} dans *PZN – 8 PT%*, à $40^\circ C$, et 5% dans *PZN – 4,5% PT* à la température ambiante.

En conclusion le modèle basé sur le principe du blocage des parois de domaine ne peut pas expliquer les effets du dopage au manganèse sur les propriétés électromécaniques dans les cas des états monodomaine et polydomaines polarisés.

2.3.2 Modèle de « l'effet de volume » (*X. Ren et al.* (27))

Le modèle de l'effet de volume est proposé pour la première fois par *G. H. Lambeck* (7). Ce modèle est basé sur l'hypothèse de l'existence des moments dipolaires de défauts P_D qui suivent, après vieillissement, la polarisation spontanée P_S des matériaux. Cette hypothèse est justifiée par les travaux de *X. Ren* (27) (28) (29) (30) en se basant sur le principe de « symétrie des défauts ponctuels ». Dans ce qui suit, nous présentons les idées principales de ce modèle en utilisant les références citées précédemment.

Le principe de « symétrie de défaut » décrit une relation entre la symétrie du cristal et de la « symétrie » de la distribution statistique d'ordre à courte portée des défauts ponctuels (dopants ou lacunes). Ici, nous considérons que les ions Mn^{2+} remplacent les ions Ti^{4+} (12) (11). Pour assurer la neutralité électrique du cristal, des

lacunes d'oxygène O^{2-} sont produites. Dans la phase paraélectrique (au dessus de T_C), le cristal possède une symétrie cubique comme le montre la figure V.3.a. Comme les six sites ($i = 1 - 6$) sont équivalents en raison de la symétrie cubique, il est naturel que la probabilité de trouver une lacune d'oxygène sur le site i , P_i^{Vo} , sont les mêmes pour tout le site d'oxygène; ainsi, la distribution de probabilité montre une symétrie cubique. Lorsque la température est inférieure à T_C , le cristal transite vers une phase ferroélectrique quadratique avec une polarisation spontanée P_S suivant les directions $\langle 001 \rangle_C$. Toutefois, les défauts ponctuels ne peuvent pas migrer au cours de ce processus parce que leur déplacement nécessite du temps, de l'énergie thermique, et un fort champ électrique (31), alors que la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique est rapide. Par conséquent, la distribution des défauts est figée dans la même symétrie que celle de l'état paraélectrique, c'est-à-dire cubique.

Après vieillissement (par un champ électrique appliqué de la phase haute température à la phase basse température, par exemple, comme dans notre cas), les lacunes d'oxygène peuvent migrer d'un site à un autre. Pour la structure quadratique, les sites d'oxygène ne sont pas équivalents. En effet, le premier voisin des sites d'oxygènes a la probabilité la plus grande d'être occupé par une lacune à cause des forces attractives de Coulomb entre le dopant de charge effective négative et la lacune d'oxygène de charge effective positive. Par conséquent, les probabilités pour qu'un site soit occupé par une lacune respectent l'inégalité suivante ; $P_1^{Vo} > P_2^{Vo} = P_3^{Vo} = P_4^{Vo} = P_5^{Vo} > P_6^{Vo}$ (figure V.3.b). Cela signifie que la distribution à courte portée des défauts a une symétrie quadratique, qui suit la symétrie du cristal (28) (29). La distribution non centro-symétrique des défauts crée une polarisation locale ou de défaut P_D dont le sens est le même que la polarisation spontanée P_S (comme le montre la figure V.3.b).

Ce modèle microscopique s'accorde bien avec les expériences de résonance paramagnétique électrique (32) et la modélisation théorique (33) (34) qui suggèrent que les moments dipolaires de défauts tendent à s'aligner le long de la direction de la polarisation spontanée.

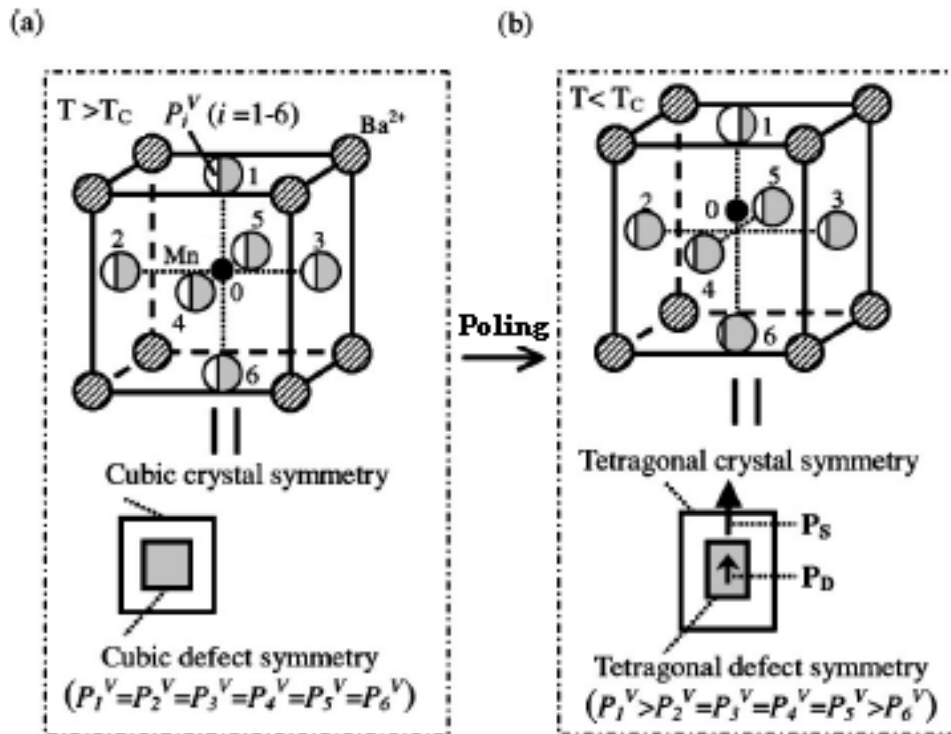


Figure V.3 : La symétrie des défauts. a) L'état paraélectrique. b) L'état ferroélectrique après polarisation.

2.3.3 Effet intrinsèque du dopage

2.3.3.1 Sur les propriétés de l'état mono-domaine

La conclusion la plus importante que nous pouvons tirer du modèle précédent est que les échantillons dopés contiennent deux types de moments dipolaires ; les moments dipolaires spontanés dont l'origine est le décalage entre le barycentre des charges positives et négatives (dans la phase ferroélectrique) appelés P_S et les moments dipolaires de défaut appelés P_D .

La différence entre eux, est leur comportement à l'égard de l'application d'un champ électrique. Si on applique un champ électrique selon une direction perpendiculaire à la polarisation, \vec{P}_S peut tourner, mais \vec{P}_D ne peut pas avoir un changement brusque (mécanisme de diffusion de défaut) (27). Ces derniers créent un champ électrique interne (27) (35) qui a une tendance à bloquer la polarisation \vec{P}_S dans sa direction initiale diminuant ainsi sa capacité à tourner sous champ électrique perpendiculaire. Ce champ électrique interne est à l'origine de la stabilisation de la structure mono-domaine observée dans le paragraphe 2.2.5.

Des essais de quantification de ce champ électrique, par des mesures des cycles d'hystérésis, sont réalisés dans ce travail. L'expérience montre la présence d'un déplacement du cycle suivant l'axe du champ électrique appliqué pour les échantillons dopés ou non, alors qu'il ne doit exister que pour les échantillons dopés. Ceci est dû, éventuellement, à des erreurs empiriques.

La permittivité diélectrique transversale et le coefficient piézoélectrique de cisaillement (d_{15}) décrivent la capacité de rotation du vecteur de polarisation ΔP_1 par application d'un champ électrique E_1 perpendiculairement à l'axe polaire (figure V.4). Ils sont donnés par les relations suivantes (36) :

$$\varepsilon_{11}^T = \frac{\Delta P_1}{\varepsilon_0 E_1} + 1$$

$$d_{15} = 2 \frac{\Delta P_1}{E_1} Q_{55} P_3$$

où P_3 est la polarisation spontanée et Q_{55} est le coefficient électrostrictif.

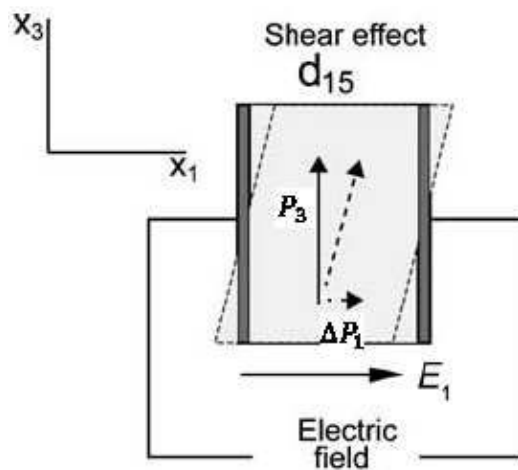


Figure V.4 : Relations entre le coefficient piézoélectrique de cisaillement et la permittivité transversale avec la rotation du vecteur polarisation.

Il s'ensuit que le blocage de la rotation de polarisation par le dopage diminue la permittivité diélectrique transversale et le coefficient piézoélectrique de cisaillement.

2.3.3.2 Sur les propriétés de l'état poly-domaine polarisé

En se basant sur le même principe de symétrie de défaut, *Z. Feng* (37) a montré la présence de la polarisation de défaut P_D dans les matériaux ferroélectriques de structure orthorhombique et rhomboédrique (comme dans la structure quadratique) qui prouvent la présence du même effet de dopage dans les états monodomains de ces structures.

De nombreuses études des monocristaux polydomaines rhomboédriques ($PZN - 4.5\%PT$ (11) (12) (23) et $PZN - 8\%PT$ (24)) et orthorhombique ($PZN - 9\%PT$ (8)) prouvent que le dopage au manganèse diminue la permittivité diélectrique et les coefficients piézoélectriques (voir chapitre I). Ces effets sont expliqués par un mécanisme de blocage des murs de domaines.

Nous avons vu au paragraphe 2.3.1 que nous ne pouvons pas utiliser ce modèle dans ces cas. Pour expliquer ce comportement, nous allons utiliser notre conclusion trouvée pour l'état monodomaine.

Dans le cas de l'état polydomaine, la contribution la plus importante aux coefficients piézoélectriques effectifs d_{33}^* et d_{31}^* et à la permittivité diélectrique effective ϵ_{33}^* des cristaux polarisés suivant la direction $[001]_C$ est celle du coefficient piézoélectrique de cisaillement d_{15} et de la permittivité diélectrique transversale ϵ_{11} de l'état monodomaine (36) (38). La diminution de ces derniers, par le dopage, implique donc une diminution de d_{33}^* , d_{31}^* et ϵ_{33}^* .

3 Mémoire microstructurale

Pour des raisons de minimisation de l'énergie interne du matériau ferroélectrique, lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique, il se scinde en différents domaines. Cet état est caractérisé par une polarisation macroscopique et un tenseur piézoélectrique nuls. Il est appelé état vierge.

L'application d'un champ électrique favorise une où plusieurs directions équivalentes, donnant ainsi lieu à une polarisation rémanente et des coefficients piézoélectriques non nuls.

Si on porte l'échantillon à une température supérieure à sa température de Curie, et en le refroidissant, il revient à son état vierge. Le résultat d'une telle

expérience est la dégradation des propriétés piézoélectriques. Ceci est un handicap pour les applications où il y a un risque de sur-chauffage ou dont la température de transitions est proche de celle de l'utilisation du matériau.

Dans ce qui suit, nous montrons que le dopage au manganèse provoque un effet de « mémoire microstructurale », qui peut surmonter ce handicap.

3.1 Résultats et discussions

Les échantillons du $Mn - PZN - 12\%PT$ et $PZN - 12\%PT$ utilisés sont orientés suivant les directions $\langle 001 \rangle_C$. Des mesures diélectriques successives sont réalisées pour caractériser la structure en domaine obtenue.

3.1.1 Echantillons non dopés

Pour le $PZN - 12\%PT$, les mesures de la permittivité en fonction de la température pour différents processus de mesure sont présentés sur la figure V.5 ci-dessous.

A partir de la phase paraélectrique, nous avons appliqué un champ électrique de 1 kV/cm jusqu'à la température ambiante (FC). L'échantillon se trouve donc dans un état monodomaine ($1T$) caractérisé par une valeur de permittivité proche de 1000 à 300 K .

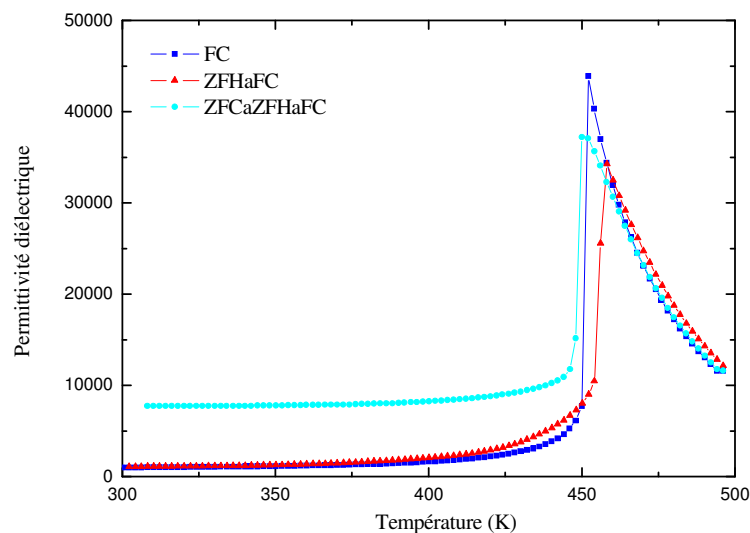


Figure V.5 : Evolution thermique en FC, ZFHaFC et ZFCaZFHaFC de la permittivité diélectrique suivant $[001]$ pour le $PZN - 12\%PT$.

Après 2 heures, nous avons dépolarisé l'échantillon (*ZFHaFC*). La courbe montre une stabilité de l'état $1T$ jusqu'à une température proche de T_C .

En le refroidissant de nouveau, sans champ électrique statique (*ZFCaZFHaFC*), la permittivité atteinte à température ambiante (7700) est caractéristique d'un état vierge. Dans ce dernier, la polarisation est nulle et la disposition des domaines est aléatoire et non contrôlée.

3.1.2 Echantillons dopés

La même démarche des mesures diélectriques est utilisée pour l'échantillon dopé. La seule différence est le temps de vieillissement, qui est de 6 mois pour l'échantillon dopé. Les résultats sont présentés sur la figure V.6.

Une différence frappante entre les courbes diélectriques est remarquée en *ZFCaZFHaFC*. En effet, nous remarquons qu'après avoir chauffé l'échantillon dopé à $T_C + 30 K$ et l'avoir laissé pendant 15 minutes à cette température, on retrouve l'état monodomaine au cours d'un refroidissement sans champ électrique. Sa permittivité électrique est de l'ordre de 800. Ceci rappelle l'effet de mémoire microstructurale observé lors des transformations martensitiques (29).

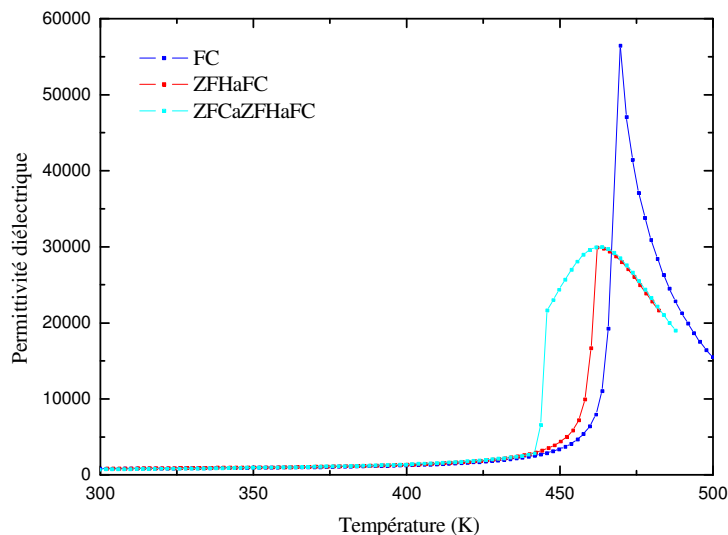


Figure V.6 : Evolution thermique en FC, *ZFHaFC* et *ZFCaZFHaFC* de la permittivité diélectrique suivant [001] pour le Mn – PZN – 12%PT.

Pour expliquer ce résultat nous utilisons le « principe de symétrie des défauts » décrit précédemment. Dans ce modèle, après polarisation et vieillissement, la symétrie de la distribution à courte portée des défauts suit la symétrie du cristal. Ceci est à l'origine de la création des moments dipolaires de défauts P_D dans le même sens de la polarisation spontanée P_S (figure V.7.b)

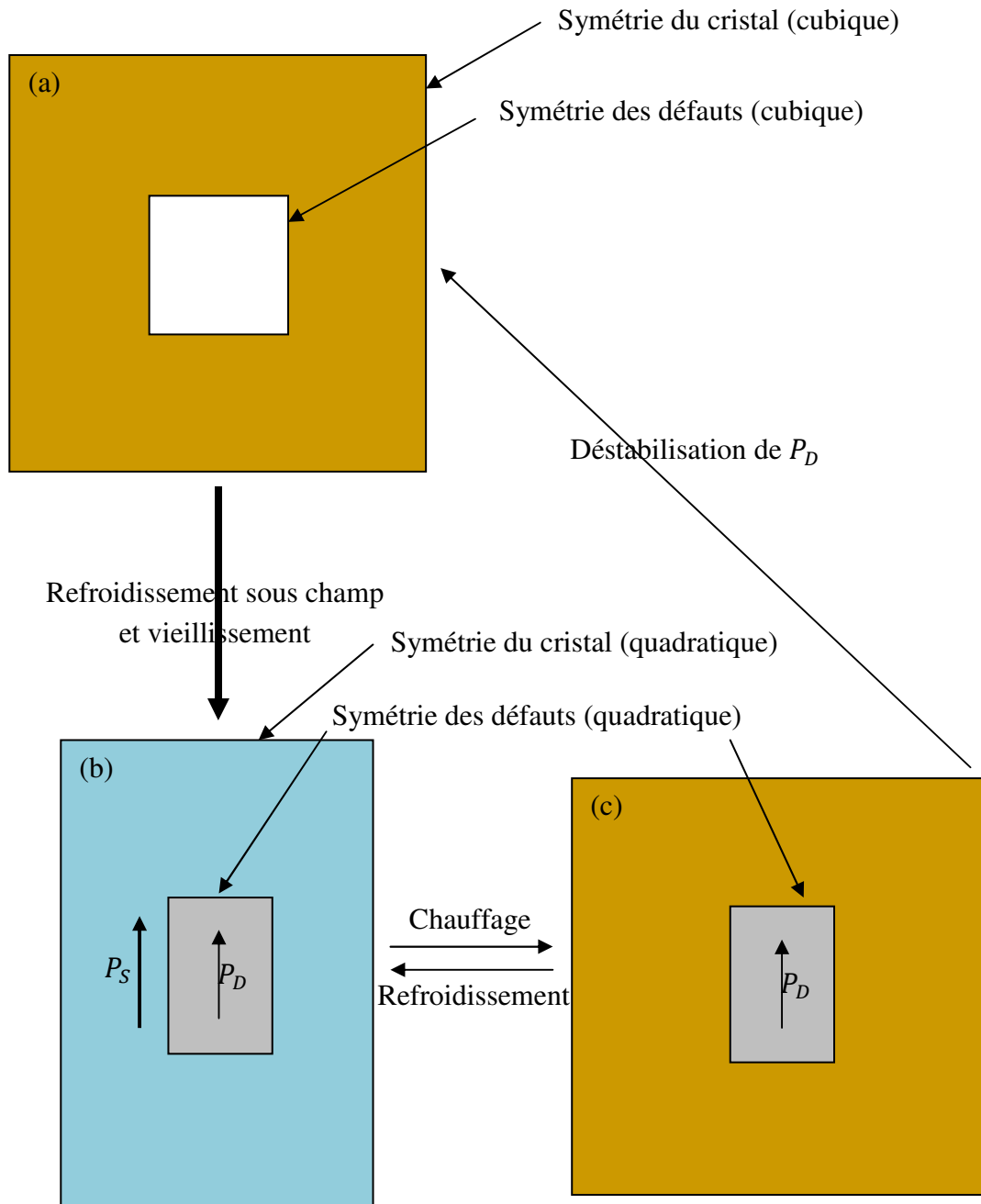


Figure V.7 : Illustration schématique de l'effet de la mémoire microstructurale.

Lorsque le matériau est porté à une température supérieure à sa température de transition ferroélectrique-paraélectrique, la symétrie du cristal devient cubique alors que celle des défauts ne peut pas avoir un changement brutal (mécanisme lent de diffusion des lacunes d'oxygène). Les moments dipolaires de défauts, ainsi que le champ électrique interne, persistent donc dans la phase cubique (figure V.7.c). Ceci a été mis en évidence aussi dans des céramiques de $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ dopées au manganèse (39).

Lors du refroidissement, ce champ électrique interne dû aux moments \vec{P}_D joue le rôle d'un champ électrique externe de polarisation et cette étape devient équivalente à une polarisation en *FC*. D'où la réapparition, à une température en dessous de T_C^1 , de l'état mono-domaine : c'est effet « *mémoire microstructurale* » schématisé sur la figure V.7.b.

3.1.3 Déstabilisation des moments dipolaires de défauts

Nous avons laissé l'échantillon dopé et vieilli pendant 6 mois à 300 K, 20 heures à une température de 480 K ($T_C + 20$ K). Nous avons ensuite mesuré la permittivité diélectrique en *ZFC*. Les résultats sont présentés sur la figure V.8.

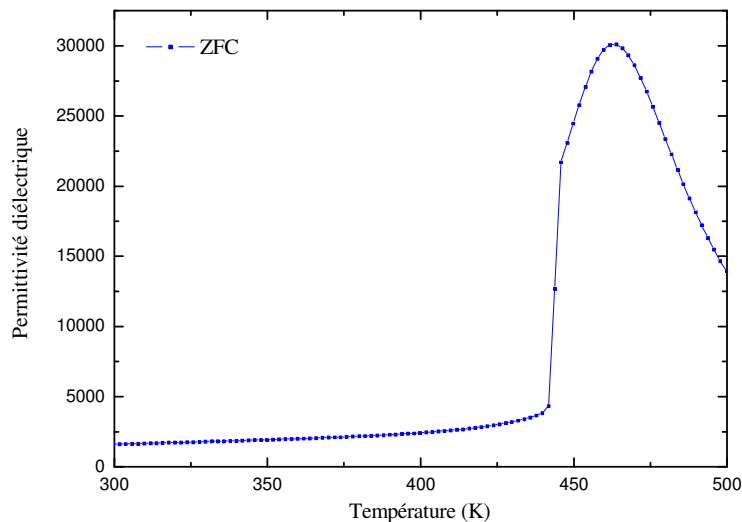


Figure V.8 : Evolution thermique en ZFC de la permittivité diélectrique suivant [001] pour le Mn – PZN – 12%PT.

¹ Le décalage de T_C entre le ZFHaFC et le ZFCaZFHaFC correspond à l'hystérésis thermique.

A température ambiante, la valeur de la permittivité électrique augmente (~ 1700) indiquant une déstabilisation partielle de l'état monodomaine. Ceci est dû, d'après notre modèle, à une diminution du champ interne créée par les défauts. En effet, le recuit de l'échantillon à haute température, pendant une durée de temps importante, permet d'amorcer le phénomène de diffusion des lacunes d'oxygène. Ceci détruit la symétrie quadratique des défauts et annule les moments dipolaires P_D (figure V.7.a)

3.2 Utilité pour les applications

L'existence d'une transition de phase dans un ferroélectrique proche de sa température d'utilisation est un handicap pour les applications où il y a un risque de sur-chauffage. En effet, pour les applications, il est souhaité que les propriétés électromécaniques varient peu et de façon réversible en fonction de la température. Alors qu'après la transition (à cause d'un sur-chauffage), le retour du matériau à la phase initiale s'accompagne, généralement, par un changement des propriétés électromécaniques, qui est dû essentiellement à une modification de la structure en domaines.

La présente étude montre que le dopage au manganèse induit dans le matériau un effet de mémoire de la microstructure. Donc en revenant à la phase initiale, le matériau dopé au manganèse retrouve la même microstructure (sa structure en domaine). D'où la réversibilité de ses propriétés en fonction de la température.

4 De l'état bidomaine $2T$ à l'état monodomaine $1O$

Jusqu'à présent, nous avons discuté l'effet du dopage sur les propriétés de l'état monodomaine $1T$. Cependant, nous savons que l'application d'un champ électrique de valeur suffisamment élevée suivant une direction autre que celle de la polarisation spontanée, peut induire des transitions de phase et donc d'autres états monodomaine (40). Dans ce qui suit, nous étudions l'effet d'un champ électrique appliqué suivant la direction $[110]$ pour les cristaux dopés et non dopés.

4.1 Anisotropie diélectrique dans la phase paraélectrique

L'application d'un champ électrique suivant $[110]$, crée, normalement, un état bidomaine $2T$. Les propriétés diélectrique de cet état diffèrent de celles de l'état en

domaine $1T$. Cependant, dans la phase cubique, la permittivité diélectrique devient isotrope. Afin de vérifier cette isotropie, nous avons mesuré la permittivité diélectrique en fonction de la température pour deux échantillons orientés suivant les directions $[001]$ et $[110]$ par différents protocoles de mesure.

4.1.1 Avant polarisation

La permittivité diélectrique du $Mn - PZN - 12\%PT$ est mesurée en température croissante (ZFH) avec une vitesse de $2K/min$ et à une fréquence de $10 kHz$. Elle est donnée sur la figure V.9.

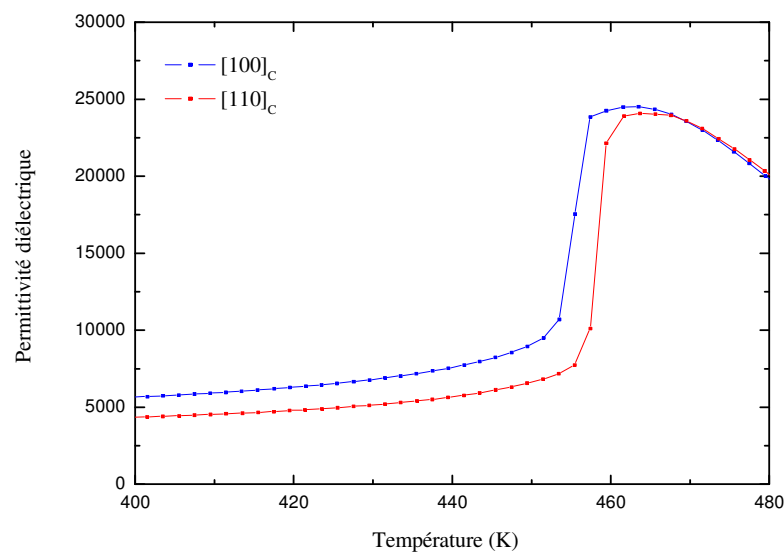


Figure V.9 : Permittivité diélectrique en fonction de la température pour deux directions cristallographiques $[001]$ et $[110]$ du $Mn - PZN - 12\%PT$ avant polarisation.

On remarque que les deux courbes se superposent pour $T > T_C$. Ceci est attendu car, dans la phase cubique, le tenseur de la permittivité diélectrique est isotrope, donc indépendant de la direction de la mesure.

4.1.2 Après polarisation et vieillissement

Les deux échantillons sont polarisés en FC par un champ électrique de $2kV/cm$ par. L'échantillon suivant $[001]$ est laissé vieillir pendant 6 mois, alors que celui orienté suivant $[110]$ n'est laissé que pendant quelques heures. La permittivité diélectrique mesurée en dépolarisation ($ZFHaFC$) avec une rampe de $2K/min$ et à une fréquence de $10 kHz$ est donnée sur la figure V.10..

Malgré cette différence entre les temps de vieillissement, on s'attend à avoir la même allure de l'évolution thermique de la permittivité pour des températures supérieures à T_C . Cependant, une nette différence est observée dans la phase cubique. En effet, par exemple, à une température de 480 K, la permittivité change d'au moins 15% d'une direction à une autre. Ceci confirme la présence des moments dipolaires de défaut dans la phase paraélectrique, qui sont à l'origine de cette anisotropie.

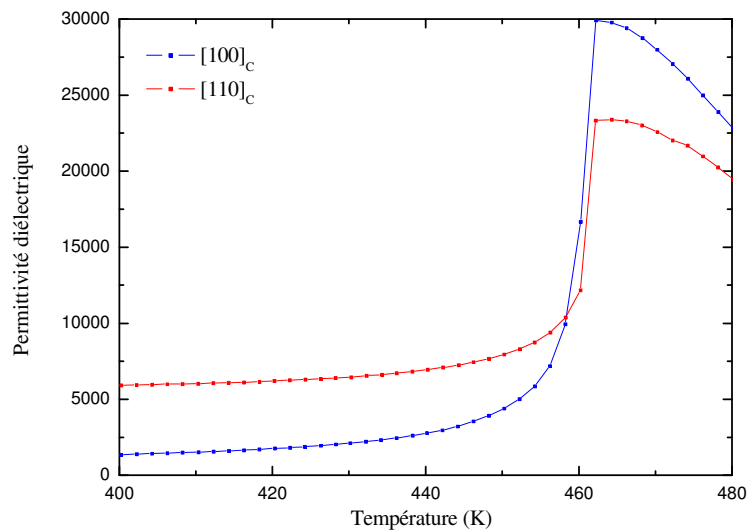


Figure V.10 : Permittivité diélectrique relative en dépolarisation à 10 kHz pour deux directions cristallographiques [001] et [110] après polarisation et vieillissement.

4.2 Phase orthorhombique induite

Lorsque le champ électrique dépasse une certaine valeur seuil, une transition de phase peut être induite. Pour un champ appliqué suivant [110], les moments dipolaires de l'état en domaine $2T$, initialement orientés suivant [100], peuvent être déstabilisés pour suivre la direction du champ (40), créant ainsi un état mono-domaine 10 . La présence de cet état ainsi que sa stabilité sont discutées par la suite.

L'évolution de la permittivité pendant une polarisation en *FC* avec différents champs électriques, pour le $Mn - PZN - 12\%PT$, est présentée sur la figure V.11.a.

Dans la gamme de température étudiée (de 200 à 500 K), et pour des valeurs des champs supérieurs à 5 kV/cm , une chute brutale de la permittivité est observée indiquant une deuxième transition de phase. Dans le domaine de cette nouvelle phase,

la valeur de la permittivité, de l'ordre de 1000, est distinctive d'un état monodomaine. Ceci montre qu'il s'agit d'une phase de symétrie orthorhombique 10 .

La faible valeur de permittivité, atteinte en polarisation, reste stable même après la coupure du champ. Les courbes de dépolarisation sont les mêmes, quelque soit le champ appliqué à la descente (figure V.11.b). L'état 10 ainsi induit, est stable en dessous de 300 K .

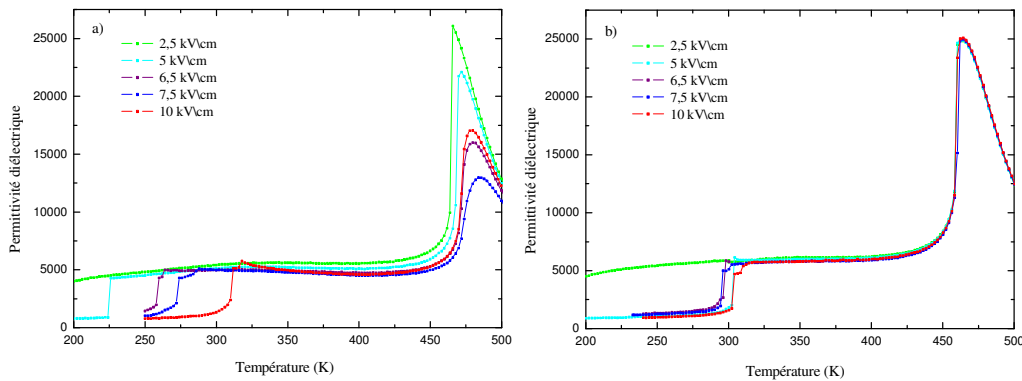


Figure V.11 : a) Évolution de la permittivité diélectrique pendant les polarisations en field cooling pour différents champs électriques selon $[110]$. b) Évolution de la constante diélectrique pendant la dépolarisation du Mn – PZN – 12%PT.

Cette séquence de phase est tout à fait semblable à celle observée dans le cristal non dopé (figure V.12). Néanmoins, la transition $2T \rightarrow 10$, brutale dans le cas du cristal dopé, est plus étalée en température (50 K) ; il semble que pour les cristaux non dopés, un état $2T$ est plus stable qu'un état 10 . La température de fin de l'anomalie de permittivité est considérée comme la température de transition $2T \rightarrow 10$ dans ce cas.

Notons enfin que le dopage modifie les températures de transitions en dépolarisation : la température de transition paraélectrique-ferroélectrique a baissé de quelques degrés ; la température de transition entre l'état $2T$ et l'état 10 est augmentée d'environ 70 K lors de la dépolarisation. Pour cette direction de polarisation, le dopage a donc pour effet principal de réduire la zone de stabilité de la phase quadratique au profit de la phase orthorhombique et de l'état monodomaine 10 .

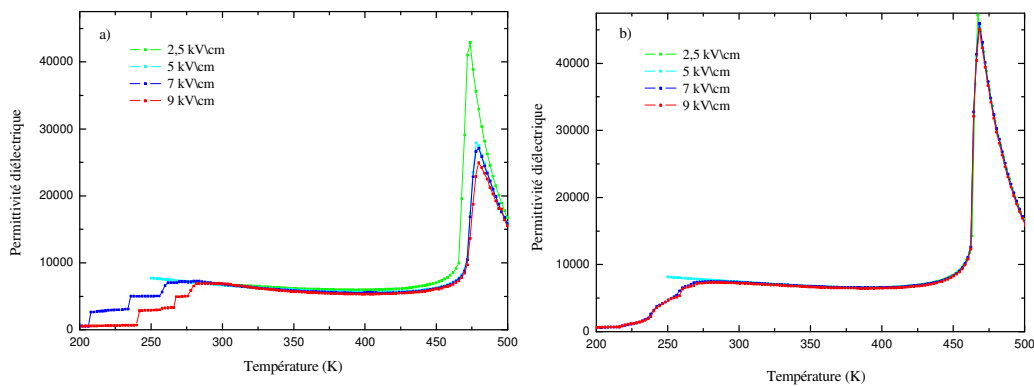


Figure V.12 : a) Évolution de la constante diélectrique pendant les polarisations en field cooling pour différents champs électriques selon [110]. b) Évolution de la constante diélectrique pendant la dépolarisation du PZN – 12%PT.

5 Conclusion

Dans les piézoélectriques classiques, telle que la céramique *PZT*, le dopage au manganèse baisse la permittivité diélectrique ϵ_{33} et les coefficients piézoélectriques d_{33} et d_{31} . Ces effets sont bien expliqués par la présence de lacunes d'oxygène, induites par le dopage par des ions accepteurs, qui réduisent la mobilité des parois de domaine : effets extrinsèques.

Dans le *PZN – 12%PT*, ces effets deviennent négligeables dans son état monodomaine. Néanmoins, le dopage affecte, principalement, la permittivité transverse ϵ_{11} et le coefficient piézoélectrique de cisaillement d_{15} . Ils diminuent au moins 25% et 15% respectivement. Ces mêmes tendances sont aussi observées sur les états monodomaines des monocristaux *PZN – 4,5%PT* (8), *PZN – 7%PT* (8) (17), et *PZN – 9%PT* (8). Ces effets sont qualifiés d'intrinsèques.

Ces résultats sont expliqués, qualitativement, en utilisant le modèle de symétrie des défauts proposé par X. Ren (41). Dans ce modèle, la distribution non centro-symétrique des défauts dans le matériau crée des moments dipolaires de défauts P_D qui s'alignent avec la polarisation spontanée P_S . Ces moments P_D sont à l'origine d'un champ électrique interne, responsable du blocage de la rotation de P_S , induisant, ainsi, la stabilité de la structure monodomaine et l'abaissement de ϵ_{11} et de d_{15} .

Les effets intrinsèques observés sur l'état monodomaine permettent d'expliquer la chute de la permittivité diélectrique ϵ_{33}^* et les coefficients piézoélectriques d_{33}^* et d_{31}^* des cristaux *PZN – 4.5%PT* (11) et *PZN – 8%PT* (24) et *PZN – 9%PT* (42) polarisés suivant la direction $[001]_C$ (état polydomaine) : la contribution la plus importante à ces coefficients est celle du coefficient piézoélectrique de cisaillement d_{15} et de la permittivité diélectriques transversale ϵ_{11} de l'état monodomaine (43) (38).

Contrairement à la polarisation spontanée, la polarisation de défaut ne peut pas être supprimée par un recuit au dessus de la température de Curie pendant une courte durée de temps. Ceci induit un effet de mémoire de la microstructure et permet, en refroidissement, de retrouver la même structure en domaine polarisée et donc les mêmes propriétés électromécaniques. Cet effet est très important pour les applications où il y a un risque de sur-chauffage.

Enfin, en appliquant un champ électrique suivant $[110]$ d'une valeur supérieure à 5 kV/cm , une phase orthorhombique est induite en *FC*. En comparant les échantillons purs et dopés, nous remarquons que le manganèse provoque une stabilisation de l'état monodomaine *1O* par rapport à l'état *2T* (phase quadratique).

6 Bibliographie

1. R. Herb U. Robels, H. Dederichs and G. Arlt, *Ferroelectrics* 98, **107** (1989).
2. B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press NY (1971).
3. D.A. Berlincourt, D.R. Curran and H. Jaffe, *Physical Acoustics: Principales and Methods*. Academic Press, NY (1964).
4. S.E. Park and T.R. Shrout, *IEEE Trans. UFFC* **44**, 1140 (1997).
5. V. S .Postnikov, V. S. Pavlov and S. K. Turkov, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1785 (1970).
6. K. H. Hardtl and K. Carl, *Ferroelectrics* **17**, 473 (1978).
7. G. H. Lambeck, P. V. Jonker, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 453 (1986).
8. M. Guennou, Ecole Centarle Paris, PhD thesis (2007).

9. M. A. Hentati, M. Guennou, H. Dammak, H. Khemakhem, and M. P. Thi, *J. Appl. Phys.* **107**, 064108 (2010).
10. J.J. Lima-Silva, I. Guedes, J. Mendes Filho, A.P. Ayala, M.H. Lente, J.A. Eiras, D. Garcia, *Solid State Communications* **131**, (2004).
11. D. Kobor, L. Lebrun, G. Sebald and D. Guyomar, *Journal of Crystal Growth* **275**, 580 (2005).
12. D. Kobor, Institut national des sciences appliquées de Lyon, PhD Theses (2005).
13. S. Zhang, L. Lebrun, C. A. Randall, and T. R. Shrout, *Journal of Crystal Growth* **267**, 204 (2004).
14. V. M. Goldschmidt, *Matemot Naturind Klasse 2* (1926).
15. R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751 (1976).
16. M. Guennou, H. Dammak, and M. P. Thi, *J. Appl. Phys.* **104**, 074102 (2008).
17. C. Augier, Ecole Centrale Paris, PhD thesis (2005).
18. M. J. Zipparo and K. K. Shung, *IEEE Eng. Med. Biol. Mag.* **15**, 20 (1996).
19. K. A. Snook, Z. Jian-Zhong, C. H. F. Alves, J. M. Cannata, C. Wo-Hsing, R. J. Meyer, T. A. Ritter and K. K. Shung, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Control* **49**, 169 (2002).
20. H. Dammak, M. Guennou, C. Katchazo, M. Pham Thi, F. Brochin, T. Delaunay, P. Gaucher, E. Le Clézio, G. Feuillard, *Proceeding ISAF IEEE* (2006).
21. S. P. Li, W. W. Cao, and L. E. Cross. *J. Appl. Phys.* **69**, 7219 (1991).
22. A. G. Luchaninov, A. V. Shilnikov, L. A. Shuvalov and I. JU. Shipkova, *Ferroelectrics* **98**, 123 (1989).
23. D. Kobor, A. Albareda, R. Perez, J. Garcia, L. Lebrun and D. Guyomar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 2258 (2005).
24. S. Priya, K. Uchino, *J. Appl. Phys.* **91**, 4515(2002).
25. Y.-H. Chen, S. Hirose, D. Viehland, S. Takahashi and K. Uchino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4843 (2000).
26. M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **100**, 084103 (2006).
27. X. Ren, *Nat. Mater* **3**, 91 (2004).

28. X. Ren, K. Otsuka, Nature **389**, 579 (1997).
29. X. Ren, K. Otsuka, Phys. Rev. Lett. **85**, 1016 (2000).
30. L. Zhang, X. Ren, Phys. Rev. B **73**, 094121 (2006).
31. L. Zhang, E. Erdem, X. Ren, and R.-A. Eichel, Appl. Phys. Lett. **93**, 202901 (2008).
32. W. L. Warren, G. E. Pike, K. Vanheusden, D. Dimos, B. A. Tuttle and J. Robertson, J. Appl. Phys. **79**, 12 (1996).
33. U. Robels, and G. Arlt, J. Appl. Phys. **73**, 7(1993).
34. R-A. Eichel, P. Erhart, P. Traskelin, K. Albe, H. Kungl, and M. J. Hoffmann, Phys. Rev. Lett. **100**, 095504 (2008).
35. Wei-Feng Rao, Tian-Le Cheng, and Yu U. Wang, Appl. Phys. Lett. **96**, 122903 (2010).
36. M. Davis, M. Budimir, D. Damjanovic and N. Setter, J. Appl. Phys. **101**, 054112 (2007).
37. Z. Feng, X. Ren, Phys. Rev. B **77**, 134115 (2008).
38. H. Dammak, A.-E. Renault, P. Gaucher, M. P. Thi and G. Calvarin, Jpn. J. Appl. Phys. **10**, 6477 (2003).
39. Dezhen Xue, Jinghui Gao, Lixue Zhang, Huixin Bao, Wenfeng Liu, Chao Zhou, Appl. Phys. Lett. **94**, 082902 (2009).
40. Shi-Fang Liu, Seung-Eek Park, Thomas R. ShROUT, and L. Eric Cross, J. Appl. Phys. **85**, 2810 (1999).
41. K. Otsuka, X. Ren, Phys. Rev. Lett. **85**, 5 (2000).
42. K. Harada, Y. Yamashita, Ferroelectrics **217**, 273 (1998).
43. M. Davis, M. Budimir, D. Damjanovic and N. Setter, J. Appl. Phys. **101**, 054112 (2007).

Chapitre VI

**MODÉLISATION DE
L'EFFET INTRINSÈQUE DU
DOPAGE AU MANGANÈSE**

Sommaire

1	Introduction	133
2	La dynamique moléculaire	134
3	Système simulé.....	134
3.1	Modèle d'interaction choisi	135
3.2	Introduction des défauts ponctuels	136
3.2.1	Modélisation du « dipôle défaut » et choix de sa valeur	137
3.2.2	Modification apportée à l'algorithme de dynamique.....	138
4	Résultats et discussions	139
4.1	Induction d'un champ électrique interne	140
4.2	Effet d'un champ électrique perpendiculaire : un double cycle d'hystérésis 143	
4.3	Effet sur les transitions de phase	148
4.3.1	Transition para-ferroélectrique (C – T).....	148
4.3.2	Transition quadratique-orthorhombique (T – O) et orthorhombique- rhomboédrique (O – R)	150
5	Conclusion.....	153
6	Bibliographie.....	154

1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la simulation, par la méthode de la dynamique moléculaire, d'un système ferroélectrique simple ($BaTiO_3$) contenant des défauts ponctuels. Après une présentation des principes de base de la méthode de la dynamique moléculaire nous exposons le modèle choisi pour décrire le système ferroélectrique $BaTiO_3$ contenant des moments dipolaires de défauts. Nous nous sommes intéressés à l'effet du pourcentage du dopage sur les cycles d'hystérésis et de déformation et des variations thermiques de la polarisation de ce système.

2 La dynamique moléculaire

La Dynamique Moléculaire est une méthode déterministe qui offre la possibilité de faire une description microscopique d'un système physique en tenant en compte de toutes les interactions impliquées. Dans une simulation numérique par la dynamique moléculaire, l'étude des propriétés thermodynamiques, structurales et de transport se fait à travers l'histoire d'un échantillon de N particules représentatif du système macroscopique réel. Les atomes du système, traités comme des masses ponctuelles (particules) en interaction mutuelle, sont supposés d'obéir aux équations de la mécanique classique. Les équations différentielles couplées régissant le mouvement de ces particules sont discrétisées (pas de temps δt) et ainsi transformées en équations algébriques qui sont résolues numériquement de façon itérative. A chaque itération, on calcule les nouvelles position et vitesse de chaque particule en supposant les forces constantes dans l'intervalle de temps δt . On simule alors le mouvement réel des atomes sous la forme d'une trajectoire aussi longue que souhaitée dans l'espace des phases. Les moyennes temporelles des grandeurs physiques calculées le long de cette trajectoire correspondent à la réalisation de l'approche de Boltzmann de la mécanique statistique. Plusieurs algorithmes existent pour la résolution des équations de mouvement. Avec cette méthode il est possible de simuler l'ensemble statistique microcanonique (NVE) en utilisant l'algorithme de Verlet par exemple, l'ensemble canonique (NVT) en utilisant un thermostat comme par exemple celui de Nosé ou de Langevin, l'ensemble NPT en combinant un barostat comme celui d'Andersen avec un thermostat. Pour le système $BaTiO_3$ nous avons choisi de travailler dans l'ensemble NPT afin de pouvoir calculer les déformations et polarisations spontanées, avec ou sans champ électrique appliqué, à une température fixée et une pression hydrostatique nulle.

3 Système simulé

Pour des raisons de complexité du système $PZN - x\%PT$ due à la présence du désordre topologique sur le site B ainsi que les effets qu'il produit telle que la création des régions d'ordre chimique, des nano-régions polaires ..., nous avons choisi de simuler un système plus simple dans le but d'étudier l'effet de la présence de « dipôles défauts » sur les températures de transitions de phases et sur les cycles d'hystérésis $P - E$ et $S - E$.

3.1 Modèle d'interaction choisi

Le composé simulé est le $BaTiO_3$, décrit avec le modèle du Hamiltonien effectif développé par *W. Zhong et al.* (1) (2). Dans ce modèle, on associe à chaque maille une particule fictive de masse réduite μ qui représente le mode optique polaire responsable de la ferroélectricité dans ce composé. Le dipôle ferroélectrique de la maille i s'écrit alors $\vec{p}_i = Z^* \vec{u}_i$ où \vec{u}_i est le vecteur de déplacement de la particule i par rapport à sa position d'équilibre dans la phase cubique et Z^* sa charge effective. Le Hamiltonien effectif (énergie potentielle) du système est constitué de cinq parties :

- la contribution des déplacements \vec{u}_i ($E^{self}(\{u\})$),
- l'interaction électrostatique entre dipôles à longue portée ($E^{dpl}(\{u\})$),
- les interactions entre dipôles à courte portée (jusqu'au troisième voisin) ($E^{short}(\{u\})$),
- l'énergie élastique associée à la déformation homogène des mailles η_l ($E^{elas}(\{\eta_l\})$) et
- le couplage entre les déplacements et les déformations ($E^{int}(\{u\}, \{\eta_l\})$).

Symboliquement il s'écrit sous la forme suivante :

$$E^{tot} = E^{self}(\{u\}) + E^{dpl}(\{u\}) + E^{short}(\{u\}) + E^{elas}(\{\eta_l\}) + E^{int}(\{u\}, \{\eta_l\})$$

Les expressions totales de ces différentes parties sont données dans la référence (2). Les valeurs des paramètres de cet Hamiltonien, déterminées à partir des calculs *ab initio* pour le $BaTiO_3$, sont présentées sur le tableau VI.1.

Tab. VI.1 : Les paramètres de l'Hamiltonien pour le $BaTiO_3$. Les énergies sont exprimées en hartrees (2). La masse molaire réduite utilisée est égale à 39g.

<i>self</i>	κ_2	0.0568	α	0.320	γ	-0.473
<i>dpl</i>	Z^*	9.956	ϵ_∞	5.24		
<i>short</i>	j_1	-0.02734	j_2	0.04020	j_5	0.00580
	j_3	0.00927	j_4	-0.00815		
	j_6	0.00370	j_7	0.00185		
<i>elas</i>	B_{11}	4.64	B_{12}	1.65	B_{44}	1.85
<i>int</i>	B_{1xx}	-2.18	B_{1yy}	-0.20	B_{4yz}	-0.08

Les coefficients j_i , par exemple, correspondent aux constantes qui interviennent dans l'énergie d'interaction à courte portée (jusqu'au troisième voisin) tels que représentés sur la figure VI.1. Les significations physiques des autres paramètres du Hamiltonien sont données par *W. Zhong et al.* (2).

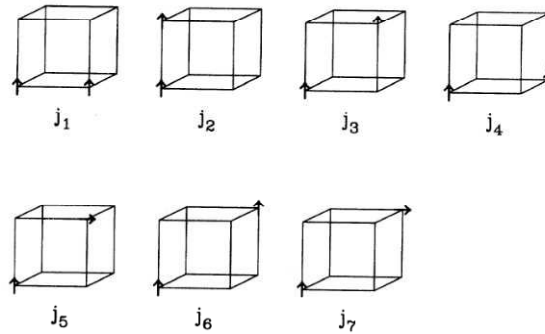


Figure VI.1 : Définition des coefficients j_i d'après (2). Chaque coefficient exprime un type d'interaction, entre dipôles voisins.

En utilisant la méthode de Monte Carlo dans l'ensemble NPT , c'est-à-dire à température et à pression constante, les auteurs ont montré qu'il est possible de retrouver, avec ce modèle, la séquence des transitions des phases ferroélectriques $C - T - O - R$ quand la température diminue. Les températures de transition de phase sont respectivement : 296, 232, 200 K. Ces températures de transition ont été retrouvées également par *G. Geneste et al.* en utilisant la dynamique moléculaire (3) (4). C'est cette méthode que nous allons utiliser par la suite.

3.2 Introduction des défauts ponctuels

Notre but est de déterminer l'effet dû à l'existence des « dipôles de défauts », qui permet d'expliquer plusieurs observations expérimentales sur l'état monodomaine du $PZN - 12\%PT$ dopé au manganèse et d'autres composés similaires (voir le chapitre V et ses références bibliographiques), ou plus exactement l'étude de l'influence de la « symétrie » des défauts sur les propriétés physiques de la phase ferroélectrique.

L'idée consiste à sélectionner au hasard une fraction ($\leq 1\%$ molaire) de dipôles pour lesquels on fixe l'orientation et le module. Nous avons choisi la méthode de dynamique moléculaire en utilisant un code existant et dans lequel nous avons ajouté des contraintes afin de simuler un cristal comportant une fraction donnée de

défauts. Le système simulé, utilisant les conditions aux limites périodiques, comporte $N = 12 \times 12 \times 12 = 1728$ dipôles disposés selon un réseau cubique simple. On tire au hasard p dipôles parmi les N et on modifie les équations de la dynamique pour tenir compte de la contrainte suivante : imposer la même valeur du moment électrique du « dipôle défaut » puisqu'il s'agit d'un dipôle permanent et non d'un dipôle ferroélectrique. Cette contrainte sera appliquée à toute température et en présence ou non de champ électrique externe.

3.2.1 Modélisation du « dipôle défaut » et choix de sa valeur

Le « dipôle défaut », comme cela a été décrit dans le chapitre V, correspond à un ion Mn^{2+} sur un site B à proximité d'une lacune d'oxygène. On peut estimer une valeur du moment dipolaire électrique associé à ce dipôle en considérant les deux mailles ayant en commun la lacune O^{2-} . Ces deux mailles contiennent un ion Ti^{4+} et un ion Mn^{2+} sur le site B (voir figure VI.2).

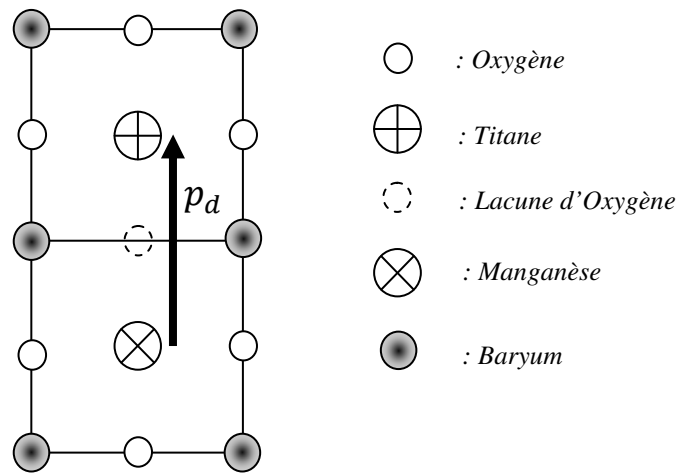


Figure VI.2 : Représentation schématique d'un « dipôle défaut ».

La charge totale de ces deux mailles est nulle mais le moment dipolaire électrique est égal à $e \times a$ où e et a sont la charge élémentaire et le paramètre de maille cubique, respectivement. Nous avons supposé dans cette estimation que les ions portent des charges nominales et occupent les positions symétriques de la maille cubique. Cette valeur du dipôle est environ 3 à 4 fois plus grande que celle du dipôle ferroélectrique de la maille quadratique qui est égale à environ $0,03 Z^*e \times a$. Ce « dipôle défaut » interagit alors avec les dipôles ferroélectriques des mailles voisines. Comme nous ne disposons pas d'un modèle d'interaction de ce type (les coefficients j_i par exemple ne sont pas les mêmes), nous avons choisi de représenter le « dipôle

défaut » de façon indirecte, c'est-à-dire en considérant le moment dipolaire ferroélectrique induit dans une maille voisine. On suppose que le « dipôle défaut » impose à une maille d'avoir un moment électrique non nul, du même ordre de grandeur que celui de l'état ferroélectrique quadratique, et ceci à toute température (même dans la phase cubique) et quelque soit le champ électrique appliqué. Cette représentation du défaut nous permet alors d'utiliser le même potentiel d'interaction entre dipôle induit et un autre ferroélectrique et entre dipôles ferroélectriques. Nous avons choisi de donner la valeur $0,027 Z^* e \times a$ au dipôle induit ($\parallel \langle 001 \rangle$), que nous continuerons d'appeler « dipôle défaut » par souci de simplification. La valeur choisie correspond à la valeur du dipôle ferroélectrique de la phase quadratique à la température $250K$, qui est située au milieu de la zone de stabilité de cette phase.

3.2.2 Modification apportée à l'algorithme de dynamique

A chaque pas de simulation, on calcule la force totale qui s'exerce sur les « dipôles-défauts » qu'on note \mathbf{F}_p :

$$\mathbf{F}_p = \sum_{i=1}^p \mathbf{f}_i$$

où \mathbf{f}_i est la force qui s'exerce sur chaque dipôle-défaut. Il s'agit ensuite d'appliquer une correction des forces afin de simuler le « blocage » de ces dipôles. On remet les forces \mathbf{f}_i à $\mathbf{0}$ pour $i = 1, \dots, p$ et on ajoute un terme à la force qui s'exerce sur chaque dipôle $i = p + 1, \dots, N$:

$$\mathbf{f}'_i = \mathbf{f}_i + \frac{1}{N-p} \mathbf{F}_p$$

Cette correction permet d'avoir une force totale inchangée afin de ne pas perturber la dynamique. On effectue également une correction du même type sur les vitesses initiales des dipôles quand celles-ci sont tirées au hasard dans une distribution Gaussienne à une température T . On annule les vitesses des dipôles-défauts et on ajoute un terme aux vitesses des autres dipôles $i = p + 1, \dots, N$:

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i + \frac{1}{N-p} \mathbf{V}_p$$

où

$$V_p = \sum_{i=1}^p v_i$$

En annulant ainsi les vitesses initiales et les forces à chaque instant, les dipôles défauts restent inchangés au cours du temps. Cependant les valeurs de ces dipôles défauts oscillent en suivant la déformation globale de la boîte de simulation à pression constante. Néanmoins les valeurs moyennes restent celles qui ont été choisies à l'état initial.

Les grandeurs moyennes présentées ci-après ont été calculées pour plusieurs (6 à 11) trajectoires d'équilibre de 200 000 à 500 000 *pas* de simulation avec un pas de temps égal à 10^{-15} s, soit pour un temps de simulation de l'ordre de 2 à 5 ns pour une température et un champ électrique donnés. Pour les cycles d'hystérésis, le champ électrique a été varié par pas de 10 *kV/cm* en effectuant 200 000 *pas* à chaque valeur. La fréquence du cycle correspond environ à 0,1 *GHz*. Cette fréquence est très grande devant les valeurs habituelles utilisées expérimentalement et qui varient entre 0.1 *Hz* et 10 *kHz*. Le temps de calcul étant de l'ordre de 12h pour 500 000 *pas*, et il est impossible de réduire cette fréquence si on veut obtenir des résultats avec un temps de calcul raisonnable. Nous avons utilisé le méso-centre de l'Ecole Centrale Paris pour pouvoir lancer les calculs en parallèle pour différentes conditions.

4 Résultats et discussions

Nous présentons dans cette partie les résultats de simulation de l'effet du dopage (donc la présence des moments dipolaires de défauts) sur :

1. Le déplacement du cycle d'hystérésis ferroélectrique.
2. Le renversement de la polarisation par application d'un champ électrique perpendiculaire à la polarisation spontanée à une température donnée.
3. Le déplacement de la température de transition de phase et la compétition entre phases ferroélectriques

Ces effets sont étudiés en faisant varier la température, le module et la direction d'application du champ électrique et la fraction des « dipôles défauts » p/N .

4.1 Induction d'un champ électrique interne

Comme nous avons vu dans le chapitre V, le $PZN - 12\%PT$ possède une symétrie quadratique à la température ambiante. Pour cela, nous avons choisi de commencer par étudier des défauts orientés suivant $[001]$ dans la phase quadratique à $250 K$. A cette température le module de la polarisation est égal à $0,276 C/m^2$. Lors de cette étude, nous avons traité les cas où $p = 0, 4, 8, 12$ et 17 qui correspondent aux fractions $0, 0,23, 0,46, 0,69$ et $0,98 \%$. Pour chaque fraction de défauts nous avons tracé le cycle d'hystérésis $P = f(E)$. Les résultats sont représentés sur la figure VI.3.

Dans ce qui suit on désigne par E_c le champ coercitif tel que $E_c = \frac{E_{c1} - E_{c2}}{2}$, où E_{c1} et E_{c2} sont les champs électriques nécessaires pour annuler la polarisation ayant initialement les valeurs de saturation $-P_{sat}$ et P_{sat} respectivement, et par E_i le champ électrique interne traduisant le décalages du centre du cycle d'hystérésis avec $E_i = -\frac{E_{c2} + E_{c1}}{2}$.

Nous constatons d'abord que la valeur du champ coercitif du système est assez importante ; elle est de l'ordre de $75 kV/cm$ dans le cas sans défauts. Celle-ci est due au fait qu'on étudie un système fini de petite taille (en appliquant les conditions aux limites périodiques), ne permettant pas la formation de plusieurs domaines dans la boîte de simulation. Autrement dit le nombre de degrés de liberté est très limité et dans chaque phase ferroélectrique, le système adopte toujours un état monodomaine. Une autre raison peut être aussi la forte valeur de fréquence utilisée ($\sim 0,1 GHz$), puisqu'il est connu que la valeur du champ coercitif augmente quand la fréquence du cycle augmente. En effet, nous avons testé un cycle avec une fréquence de l'ordre de $0,05 GHz$, le champ coercitif diminue et devient égal à environ $55 kV/cm$. Cependant, comme le but étant d'étudier l'effet du dopage, et de comparer par rapport à l'état non dopé nous pouvons utiliser les mêmes conditions de calcul pour tous les pourcentages étudiés.

Sur la figure VI.4, nous avons tracé les variations des champs coercitifs et des champs électriques internes. La comparaison de ces valeurs montre la présence de deux phénomènes importants. On constate, tout d'abord, que le champ coercitif diminue en fonction de la fraction du dopage. Ceci a été observé expérimentalement,

sur le *PZN – 12%PT* dopé (contenant des défauts ponctuels) où le champ coercitif a passé d'une valeur de $8,5 \text{ kV/cm}$ dans le cas non dopé à une valeur de $6,5 \text{ kV/cm}$ pour une concertation de $1\% \text{ molaire}$ en manganèse (5).

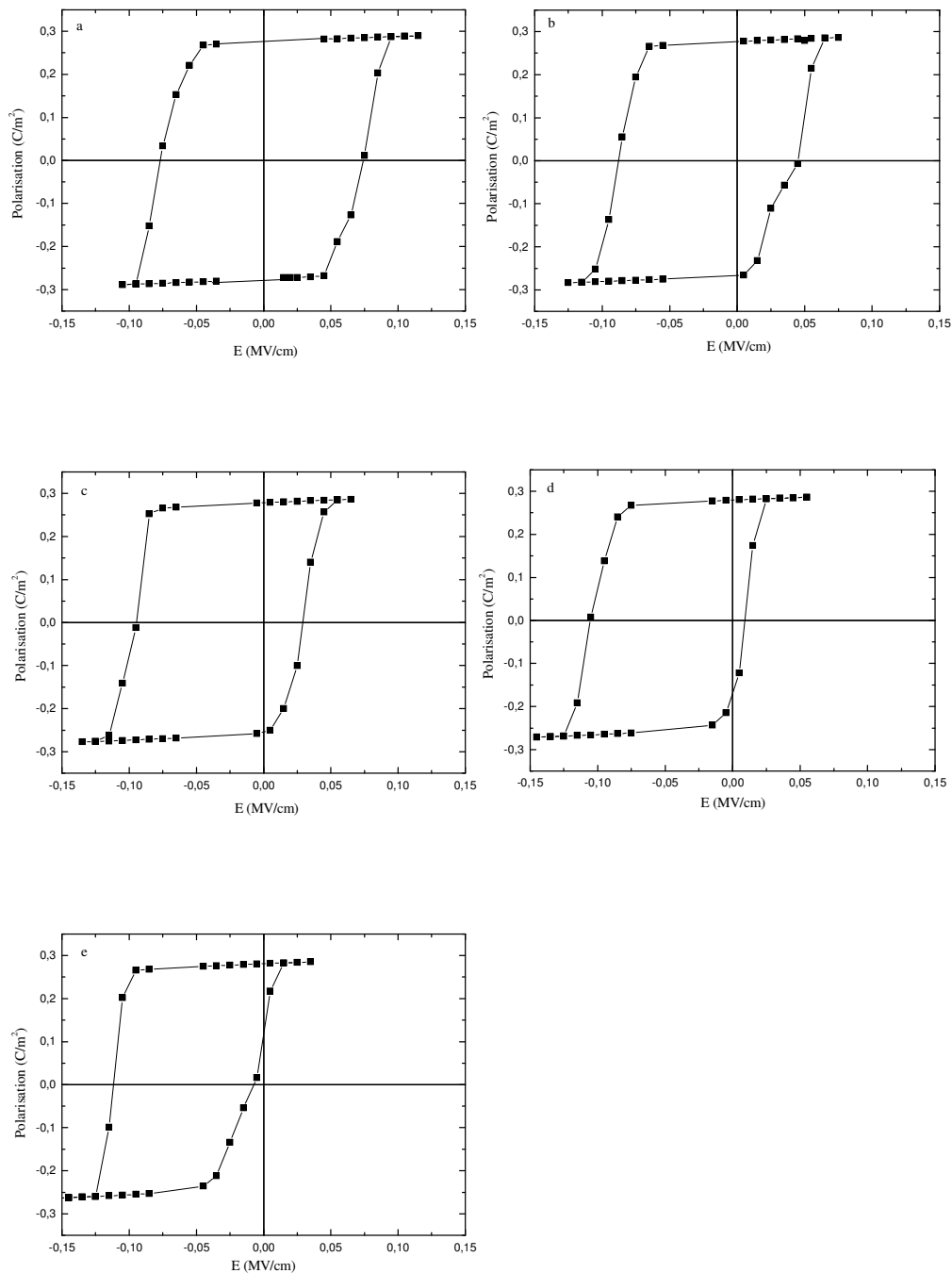


Figure VI.3 : Cycle d'hystérésis du BaTiO_3 en fonction de la fraction des dipôles défauts :

a) 0, b) 0,23, c) 0,46, d) 0,69 et e) 0,98.

L'autre effet le plus marqué du dopage, est l'influence importante de la fraction de défauts sur le champ électrique interne. Le centre du cycle d'hystérésis s'écarte de l'origine de l'axe, et le décalage augmente avec l'augmentation de la densité des dipôles-défauts ; il est de l'ordre de $- 60 \text{ kV/cm}$ à 0,98 % de défauts.

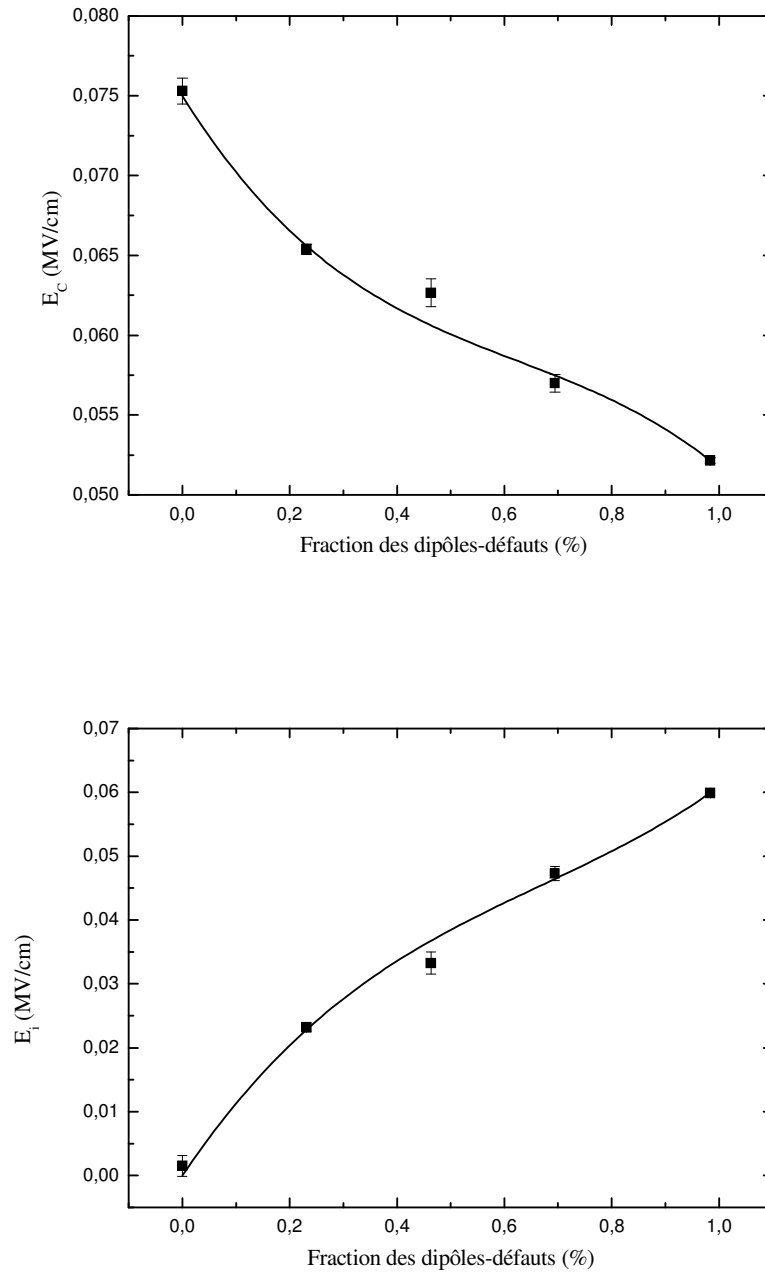


Figure VI.4 : *Champ coercitif (en haut) et champ électrique interne (en bas) en fonction de la fraction des dipôles-défauts.*

Cette valeur est comparable à celle du champ coercitif. Expérimentalement, ce champ électrique interne E_i est caractéristique des matériaux qui sont dopés (par un élément accepteur) et vieillis (présentant, selon le modèle de « symétrie des défauts » des moments dipolaires de défaut) (6) (7) (8). La valeur de E_i peut dépasser le double du champ coercitif dans des certains cas (7). Contrairement à certaines références bibliographiques citées précédemment, le cycle d'hystérésis se décale vers les champs électriques négatifs ce qui montre que le sens du champ interne est celui des moments dipolaires de défauts. Ceci est en bon accord avec les modélisations énergétiques faites en se basant sur la théorie de Ginzburg-Landau (9).

Les deux courbes précédentes sont modélisées par un polynôme de troisième degré. Expérimentalement, *P. V. Lambeck et al.*, ont montré que le champ électrique interne varie linéairement en fonction de la fraction des dipôles-défauts (6) (8). Ce comportement est observé pour les faibles concentrations de défaut.

Ce champ électrique interne est responsable du blocage de la rotation (ou du basculement) de la polarisation expliquant ainsi la diminution du coefficient piézoélectrique de cisaillement et de la permittivité électrique transversale observée dans le chapitre précédant. Il explique aussi la stabilisation de l'état monodomaine observée dans le cas des plaquettes de *PZN – 12%PT* dopé au manganèse.

4.2 Effet d'un champ électrique perpendiculaire : un double cycle d'hystérésis

Nous avons étudié également l'influence de la fraction des défauts introduits sur la rotation de la polarisation en appliquant un champ électrique suivant [001] perpendiculairement à la polarisation des défauts qui est suivant [100].

La figure VI.5 montre le cycle d'hystérésis d'un échantillon monodomaine contenant des « dipôles-défauts » orientés suivant la direction [100].

Nous constatons que la polarisation augmente avec l'augmentation du champ électrique appliqué puis elle se stabilise à une valeur de saturation de 0.276 C/m^2 . Lorsque le champ électrique diminue et s'annule, la polarisation transverse s'annule et redevient parallèle aux dipôles défauts. La même allure est observée pour les champs électriques inverses, sauf que la polarisation se transforme en négatif. Ainsi, nous observons un double cycle d'hystérésis $P - E$ ce qui montre que le dopage rend le basculement de la polarisation réversible.

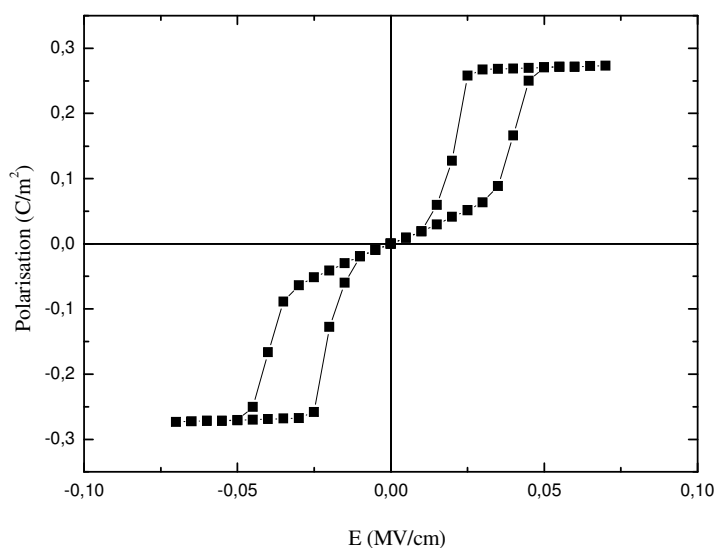


Figure VI.5 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique $P = f(E)$ pour le pourcentage 0,98%.

Pour comparer les champs de rotation de la polarisation, nous présentons sur la figure VI.6 les courbes de la première polarisation pour les fractions de défaut 0 et 0,98%.

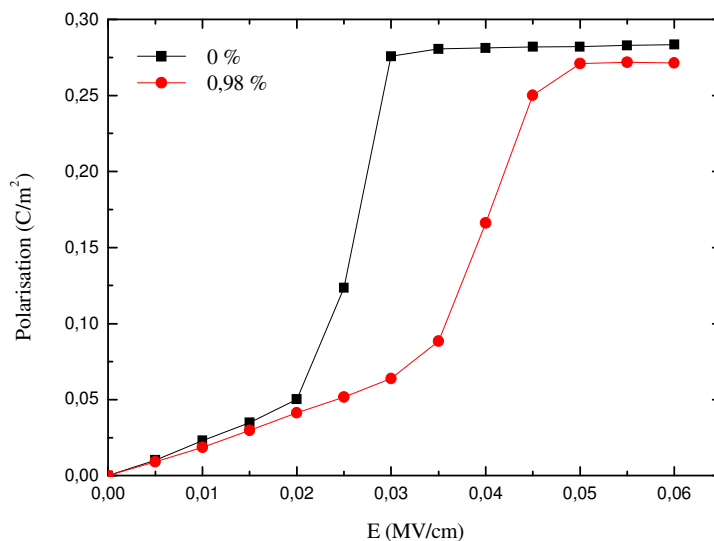


Figure VI.6 : Courbes de la première polarisation pour les fractions de défaut 0 et 0,98%.

On remarque aussi (figure VI.6) que le champ de basculement de la polarisation suivant le champ électrique est d'environ deux fois plus grand dans le cas où le système contient des « dipôles défauts ». Ceci est dû au fait que le champ extérieur appliqué doit surmonter le champ interne produit ce qui rend la rotation de polarisation plus difficile.

Vu la nature piézoélectrique des matériaux ferroélectriques, une variation de la polarisation est presque toujours associée à une déformation de l'échantillon. En effet, lors du cycle d'hystérésis la réorientation de la polarisation crée une déformation du matériau ce qui conduit à un cycle de déformation en « ailes de papillon ». Afin de tester l'effet des moments dipolaires de défaut sur l'allure de ce cycle, nous avons simulé la déformation S_3 en fonction d'un champ électrique appliqué suivant [001]. Les résultats sont représentés sur la figure VI.7.

Nous remarquons qu'en parallèle à la présence du double cycle d'hystérésis, le cycle $S - E$ présente une déformation réversible. En effet, la courbe montre que l'augmentation du champ entraîne un accroissement de la déformation jusqu'à une valeur maximale. Lorsque le champ est supprimé, la déformation relative S_3 devient nulle, ce qui est cohérent avec la réapparition de l'état monodomaine d'origine (avec une polarisation suivant [100]). La même allure est observée pour les champs électriques négatifs. Ainsi, nous observons une déformation réversible correspondante au double cycle d'hystérésis.

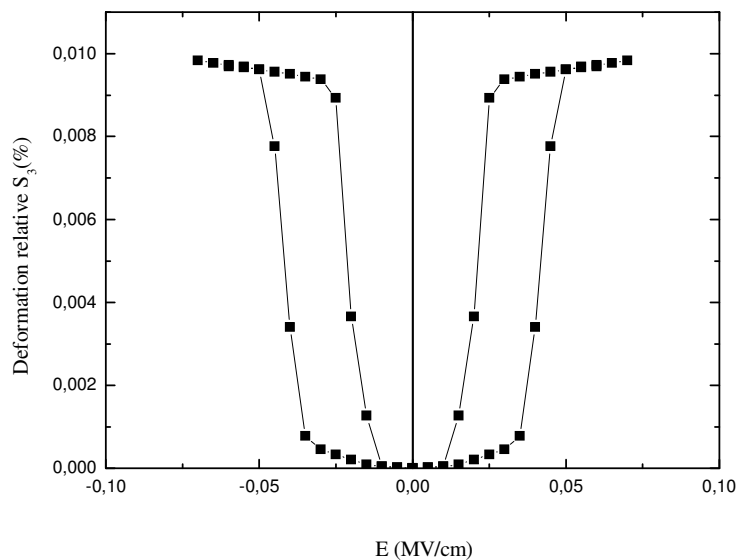


Figure VI.7 : Cycle de déformation $S_3 = f(E)$.

Le processus microscopique expliquant ces résultats est présenté sur la figure VI.8. Pour un champ E nul, les moments dipolaires de défaut et ferroélectriques ont la même direction [100] (figure VI.8.a). Lorsqu'un champ électrique est appliqué suivant [001], la polarisation spontanée suit sa direction alors que les moments

dipolaires de défaut gardent la même direction en créant ainsi un champ électrique interne. Pour un champ suffisamment élevé, un nouvel état monodomaine s'établit avec une polarisation spontanée perpendiculaire à la direction initiale, ce qui explique l'augmentation de la polarisation suivant la direction [001] (figure VI.8.b). En parallèle à ce basculement les axes cristallographiques des mailles changent. En effet, l'axe c qui était suivant la direction [100] devient suivant [001]. Ce qui correspond à une déformation relative $S_3 = \frac{c-a}{a} = \frac{c}{a} - 1$, où a et c sont les paramètres de la maille quadratique (figure VI.8.b). En annulant le champ électrique externe et dans le cas sans défaut, la polarisation et la déformation relative gardent une composante rémanente, mais en présence des dipôles défauts (suivant [100]) la polarisation revient vers sa direction d'origine [100] ce qui annule la polarisation $P_z = 0$ et la déformation S_3 . En conséquence, nous observons un double cycle d'hystérésis.

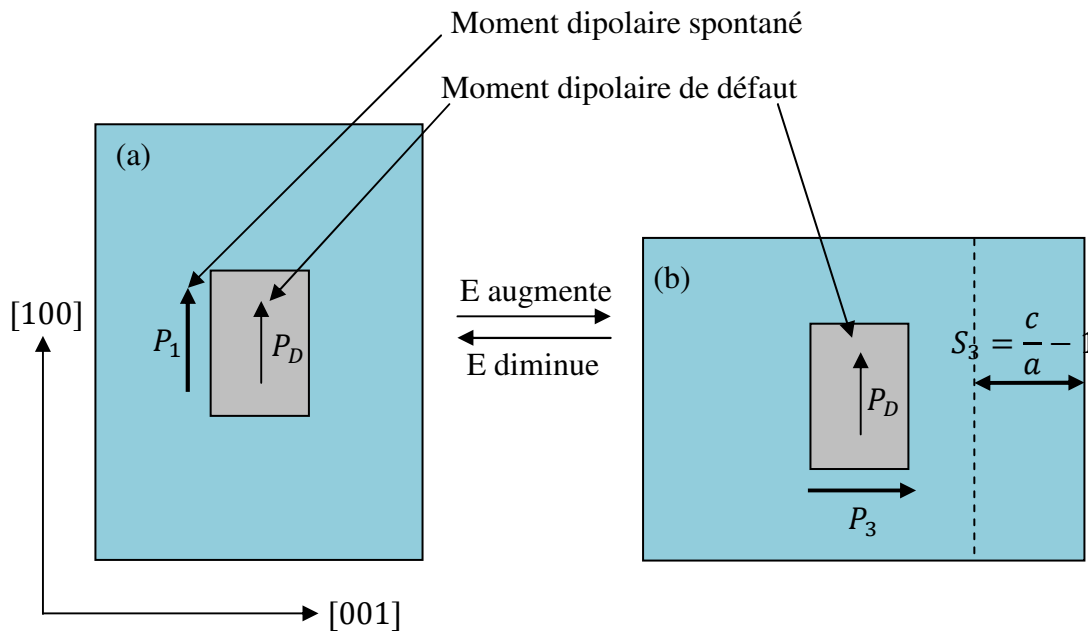


Figure VI.8 : Illustration schématique de l'origine microscopique du double cycle d'hystérésis.

Ces résultats de simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par *Zhang et al.* sur le $BaTiO_3$ dopé au manganèse (10). Sur des échantillons polarisés suivant [100] et après un traitement à $80^\circ C$ pendant deux semaines à champ nul, ces auteurs ont mesuré le cycle d'hystérésis $P = f(E)$ en appliquant le champ

perpendiculairement à la polarisation. Les courbes expérimentales (figure VI.9) montrent les mêmes allures que nos simulations. Les auteurs les interprètent par la présence de défauts dipolaires alignés avec la polarisation macroscopique. L'application du champ électrique sera trop rapide pour réorienter ces défauts dipolaires dans le sens du champ. A la coupure du champ, la persistance de ces dipôles favorisera le retour de l'ensemble du cristal dans son état monodomaine initial.

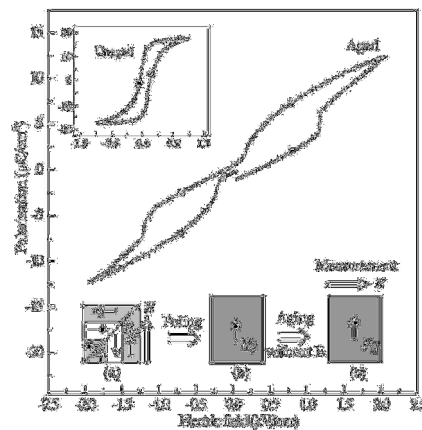


Figure VI.9 : Cycles d'hystérésis $P = f(E)$ du $BaTiO_3$ dopé au manganèse (10).

Pour le cycle déformation relative-champ électrique, on peut se référer aux travaux de *Zhang et al.* (11). Les auteurs ont vieilli le $BaTiO_3$ dans sa phase quadratique (état polydomaine) pendant deux semaines. Ensuite, ils ont mesuré le cycle $S = f(E)$. Cette courbe, représentée sur la figure IV.10, est expliquée par le basculement réversible induit par la présence des moments dipolaires de défauts. L'allure de cette courbe est similaire à nos résultats de simulation.

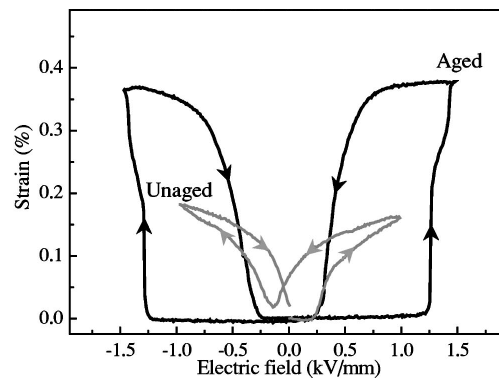


Figure VI.10 : Cycles $S = f(E)$ du $BaTiO_3$ dopé au manganèse veilli dans son état polydomaine (en noir) (11).

4.3 Effet sur les transitions de phase

Comme nous avons vu précédemment en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire, le $BaTiO_3$ subit trois transitions de phase ($C - T$, $T - O$ et $O - R$) pour les températures 296, 232 et 200 K. Le but de cette étude est de mettre en évidence le déplacement des températures de transition de phases en présence des moments dipolaires de défaut.

4.3.1 Transition para-ferroélectrique ($C - T$)

Nous avons commencé cette étude par se focaliser sur la transition de phase Quadratique-Cubique. Pour cela, nous avons considéré la boîte de simulation formée par des dipôles (spontanés et de défauts) initialement orientés suivant la direction [001], c'est à dire dans la phase quadratique. Nous avons simulé des trajectoires d'équilibre en faisant augmenter la température par pas de 5K, afin de déterminer la température de transition. L'existence d'une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique se traduit sur les courbes de la polarisation en fonction de la température par une variation plus ou moins brutale, ce qui permet de déterminer la température de transition (voir figure VI.11).

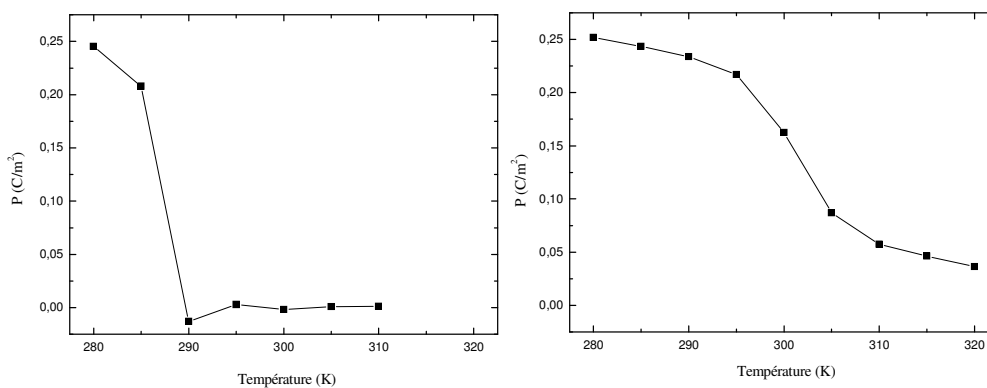


Figure VI.11 : Polarisation spontanée du $BaTiO_3$ pur (à gauche) et dopé à 0,98% molaire (à droite) en fonction de température.

Pour le $BaTiO_3$ pur, la discontinuité dans l'évolution thermique de la polarisation à la température de Curie (température de transition Cubique-Quadratique), indique, conformément aux résultats expérimentaux (12), une transition de premier ordre. En augmentant le taux de dopage, la discontinuité diminue jusqu'à

ce que la transition devient continue (voir figure VI.11 pour la fraction de défaut 0,98 %). Cette évolution est caractéristique d'une transition de second ordre.

La courbe donnant la variation de la température de Curie T_C en fonction de la fraction des moments dipolaires de défaut est représentée sur la figure VI.12.

Comme prévu, nous remarquons que la température de transition augmente en fonction de la fraction de dipôles-défauts. En effet, comme nous avons montré dans la première partie, l'augmentation de cette fraction entraîne l'augmentation du champ électrique interne qui stabilise la polarisation spontanée suivant la direction [001] et donc la phase quadratique. Ce champ électrique interne est le responsable du changement de l'ordre de la transition (13).

Expérimentalement, *D. Sun et al.* ont observé, sur le $BaTiO_3$ dopé au fer, une stabilisation de la phase quadratique (augmentation de la température de transition $T - C$) lorsque le temps de vieillissement augmente (14). Cette étude confirme nos résultats puisque ce qui change en fonction du temps de vieillissement est la concentration des dipôles-défauts.

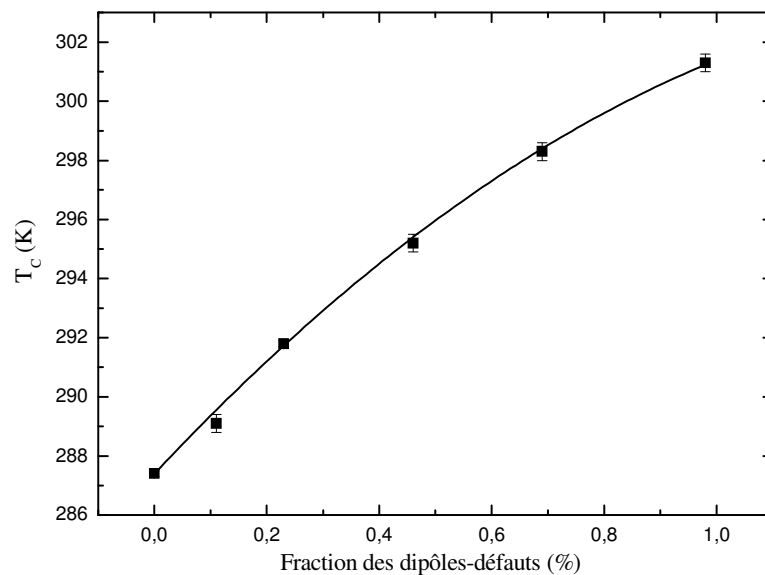


Figure VI.12 : Température de Curie et domaine en fonction de la fraction des « dipôles-défauts ».

4.3.2 Transition quadratique-orthorhombique ($T - O$) et orthorhombique-rhomboédrique ($O - R$)

Les moments dipolaires de défauts sont toujours orientés suivant la direction [001], ce qui revient à dire que nous étudions un cristal polarisé vieilli dans sa phase quadratique. La figure VI.13 présente l'évolution thermique des valeurs moyennes des composantes P_x , P_y et P_z de la polarisation spontanée sur le domaine de température des transitions $T - O - R$ pour les cas pur et dopé (0,98% molaire).

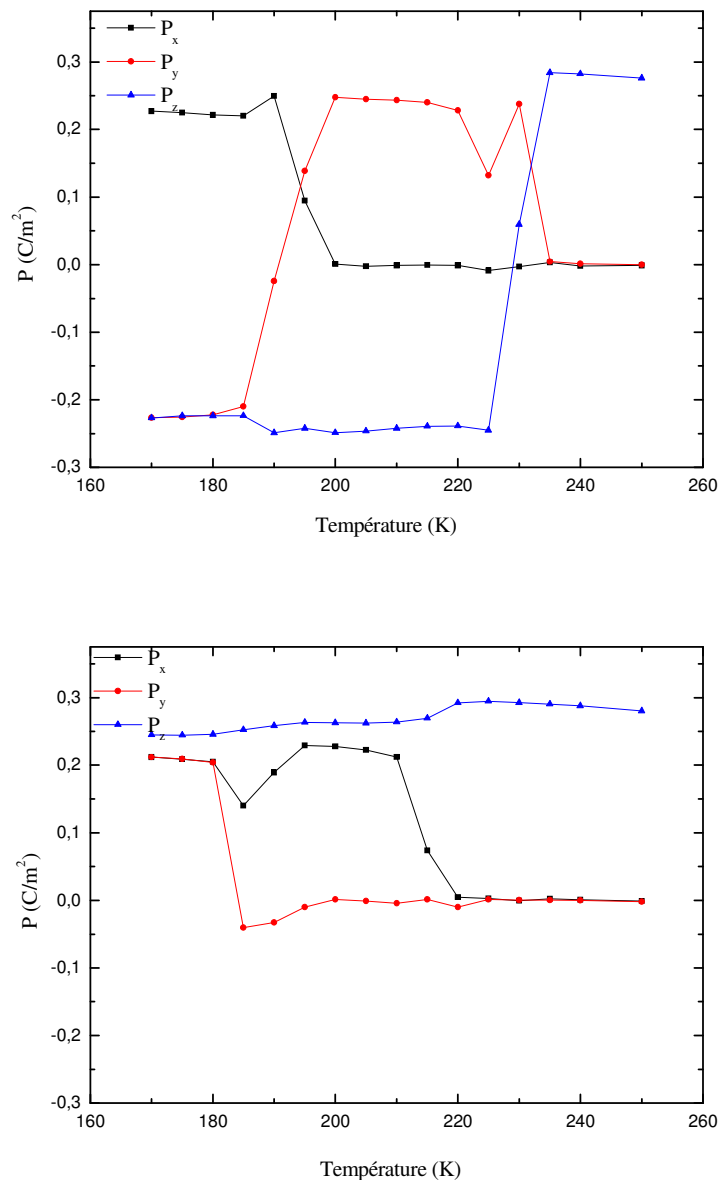


Figure VI.13 : L'évolution thermique des différentes composantes de la polarisation spontanée du BaTiO₃ pur (en haut) et dopé à 1% molaire (en bas).

La symétrie de la phase est quadratique lorsque l'une des composantes de la polarisation est non nulle, elle est orthorhombique lorsque deux composantes sont non nulles et égales (en valeur absolue) et elle est rhomboédrique lorsque les trois composantes sont non nulles et égales (en valeur absolue). Dans le cas sans défauts, les valeurs de P_x , P_y et P_z montrent la présence de deux transitions de phase $T - O$ et $O - R$. Pour une fraction de 0,98 % en « dipôles-défauts », les phases O et R subissent des faibles distorsions de type monoclinique. En effet, on remarque pour la phase R , par exemple, que $P_x = P_y$ mais différente de P_z . Malgré cela, nous continuons à indexer ces phases par les lettres O et R .

Durant les simulations, nous avons constaté que dans le cas sans défaut la polarisation peut-être suivant l'une des six directions $\langle 100 \rangle_c$ dans le cas de la phase quadratique, l'une des douze directions de polarisation $\langle 110 \rangle_c$ dans le cas de la symétrie orthorhombique et l'une des huit orientations $\langle 111 \rangle_c$ lorsque la symétrie est rhomboédrique. L'introduction des moments dipolaires de défauts (même en faible quantité) impose à une des composantes de la polarisation d'être toujours suivant la direction $[001]$ (celle des dipôles-défauts). Ceci réduit le nombre d'orientations possibles de la polarisation spontanée (à l'intérieur d'un domaine ferroélectrique). Ce résultat est très important. En effet, avant la découverte des phases monocliniques dans le système $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (15), la forte activité diélectrique et piézoélectrique dans la région morphotropique a été attribuée à la coexistence simultanée des phases rhomboédrique et quadratique, vu que la valeur de ces coefficients dépend du nombre des directions possibles de polarisation spontanée (16). Notre simulation montre que la présence des dipôles-défauts réduit le nombre d'orientations possibles et donc les propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Sur la figure VI.14 nous présentons les variations des températures de transition T_{T-O} et T_{O-R} . Cette évolution montre l'augmentation du domaine de stabilité de la phase quadratique (T) avec la concentration des dipôles-défauts. Ceci est dû à la présence du champ électrique interne suivant $[001]$. Pour la transition $O - R$, la direction du champ électrique interne se trouve à 45° (rep. 54°) de celle de la polarisation spontanée de la phase O (rep. R). Les dipôles défauts ont donc pour effet de stabiliser la phase O par rapport à la phase R , ce qui explique la diminution de la température de transition $O - R$.

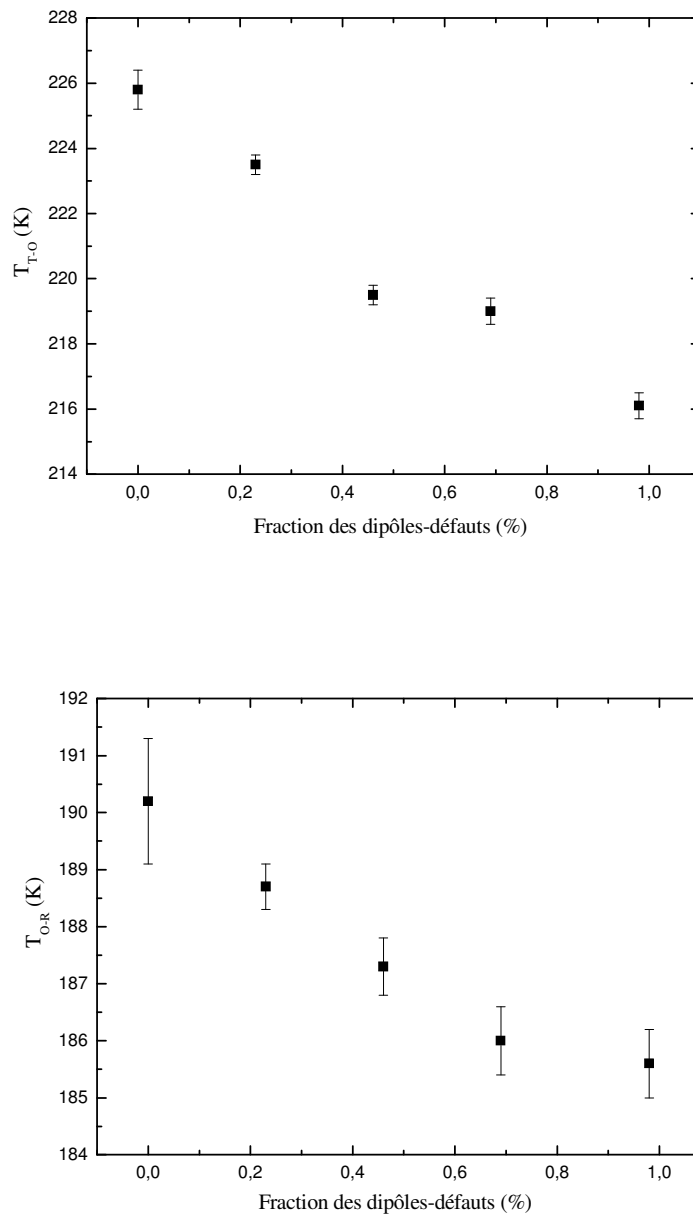


Figure VI.14 : Les températures T_{T-O} et T_{O-R} en fonction de la fraction des « dipôles-défauts ».

Pour récapituler, nous présentons le diagramme de fraction des défauts-température sur la figure VI.15. Pour le $BaTiO_3$ pur, la séquence de transition de phase est $C - T - O - R$ quand la température diminue. Les températures de transition de phase sont respectivement : 296, 232, 200 K. En augmentant le pourcentage des « dipôles-défauts » orientés suivant la direction [001], on remarque une stabilisation de la phase quadratique par rapport aux phases cubique et

orthorhombique et une stabilisation de la phase orthorhombique par rapport à la phase rhomboédrique. L'introduction des « dipôles défauts » montre que ces deux dernières phases présentent des faibles distorsions de type monoclinique.

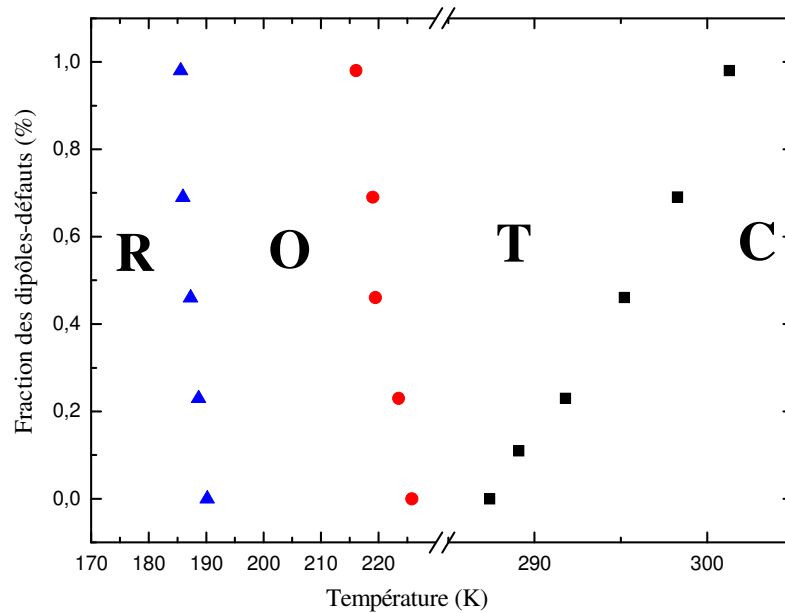


Figure VI.15 : Diagramme fraction de défauts-température.

5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons simulé l'effet de la présence des moments dipolaires de défauts fixes (dopage) sur les propriétés physiques de $BaTiO_3$.

D'après ces simulations nous avons montré que le dopage introduit un champ électrique interne responsable du décalage du cycle d'hystérésis vers les champs électriques négatifs. Ce champ interne augmente en fonction de la fraction des dipôles-défauts. Sa valeur est comparable à celle du champ coercitif dans le cas où le pourcentage des dipôles-défauts est de $\sim 1\%$. Ceci explique bien la stabilisation de l'état monodomaine dans les plaquettes minces dopées à 1% *molaire* en manganèse et l'effet de la mémoire microstructurale observés dans le chapitre précédent.

Nous avons étudié également l'influence des moments dipolaires de défaut sur la rotation de la polarisation par application d'un champ électrique perpendiculaire aux moments dipolaires de défauts et spontanés. Nos simulations, ont permis de mettre en évidence les doubles-cycles $P = f(E)$ et $S = f(E)$ déjà observés

expérimentalement (10). Le champ nécessaire pour le basculement de la polarisation est deux fois plus grand dans le cas où la boîte de simulation contient une fraction de dipôles-défauts de 1 %. Ceci explique la diminution du coefficient piézoélectrique de cisaillement et la permittivité diélectrique transversale (voir chapitre V).

Nous avons étudié également le déplacement des températures de transition de phase en fonction de la fraction des défauts orientés suivant la direction [001] de la phase prototype cubique. La simulation montre principalement une stabilisation de la phase quadratique par rapport aux phases cubique et orthorhombique. Celle-ci est due au fait que le champ électrique interne, créé par les moments dipolaires de défauts, stabilise la polarisation suivant sa direction.

6 Bibliographie

1. W. Zhong, D. Vanderbilt, and K.M. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1861 (1994).
2. W. Zhong, D. Vanderbilt and K.M. Rabe, *Phys. Rev. B* **52**, 6301 (1995).
3. G. Geneste, *Phys. Rev. B* **79**, 064101 (2009).
4. G. Geneste, H. Dammak, M. Hayoun, and M. Thiercelin, *Phys. Rev. B* **87**, 014113 (2013).
5. S. Zhang, L. Lebrun, C. A. Randall, and T. R. ShROUT, *Phys. Stat. Sol. (a)* **202**, 151 (2005).
6. G. H. Lambeck, and P. V. Jonker, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 453 (1986).
7. K. H. Hardtl and K. Carl, *Ferroelectrics* **17**, 473 (1978).
8. U. Robels, J. H. Caldetwooci, and G. Arlt, *J. Appl. Phys.* **77**, 4002 (1995).
9. Y. Zhang, J. Li, and D. Fang, *Phys. Rev. B* **82**, 064103 (2010).
10. L. Zhang, and X. Ren, *Phys. Rev. B* **73**, 094121 (2006).
11. L. X. Zhang, and X. Ren, *Phys. Rev. B* **71**, 174108 (2005).
12. M. E. Lines, and A. M. Glass. Clarendon Press - Oxford (1977).
13. H. Kliem, *Ferroelectrics* **425**, 54 (2011).
14. D. Sun, X. Ren and K. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 142903 (2005).

15. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross and S-E. Park, Appl. Phys. Lett. **74**, 14 (1999).

16. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, Academic Press (1971)

CONCLUSION GÉNÉRALE

Pour clore, nous souhaitons revenir sur quelques résultats importants que nous avons avancés.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons déterminé les propriétés diélectriques et structurales du système $PZN - 6\%PT$. Ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs, à savoir ; l'orientation du cristal, le chemin thermique suivi (chauffage ou refroidissement), la présence et la direction d'application d'un champ électrique statique. Pour l'état vierge, et quelque soit l'orientation de l'échantillon et le chemin thermique suivi, le $PZN - 6\%PT$ subit la séquence de transition de phase $C \rightarrow T \rightarrow R$, où C , T et R sont, respectivement, les phases cubique, quadratique et rhomboédrique. Ces transitions sont qualifiées de premier ordre. En appliquant un champ électrique de polarisation de valeur $E = 0,5 \text{ kV/cm}$ suivant les directions $[001]$, $[110]$ et $[111]$, une phase orthorhombique O est induite entre les phases T et R . Cette phase reste stable même après coupure du champ électrique. Le coefficient piézoélectrique d_{31} et le coefficient du couplage électromécanique k_{31} atteignent leurs maximums dans cette phase induite.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude des évolutions thermiques des propriétés électromécaniques et structurales à température cryogénique de la composition $PZN - x\%PT$. Ces caractérisations montrent que toutes les compositions de ce système, avec $0\% \leq x \leq 12\%$, présentent une anomalie diélectrique à basse température observée pour les états vierges et polarisés. Dans ce même domaine de température, l'étude structurale ne montre aucune transition de phase. Parallèlement à ce comportement électrique, la souplesse mécanique ainsi que le coefficient piézoélectrique d_{31} diminuent. L'ensemble de ces résultats sont interprétés moyennant un modèle basé sur la présence des nano-régions polaires.

En troisième partie nous avons déterminé les propriétés diélectriques et piézoélectrique du $PZN - 12\%PT$ dopé au manganèse dans son état monodomaine. Le dopage affecte, principalement, la permittivité transverse ϵ_{11} et le coefficient piézoélectrique de cisaillement d_{15} qui diminuent au moins 25% et 15% respectivement. Ces résultats sont expliqués, qualitativement, en utilisant le modèle de symétrie des défauts. Ce modèle explique aussi la stabilité de la structure monodomaine et l'effet de mémoire de la microstructure observée durant ce travail.

Dans la dernière partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la simulation de l'effet de la présence des moments dipolaires de défaut fixes (dopage) sur les propriétés physiques de $BaTiO_3$. Nous avons mis en évidence, que dans le cas d'un cristal vieilli dans la phase quadratique, le dopage introduit un champ électrique interne responsable du décalage du cycle d'hystérésis vers les champs électriques négatifs et de la stabilisation de la phase quadratique par rapport aux phases cubique et orthorhombique. Lorsqu'un champ électrique appliqué est perpendiculaire aux moments dipolaires de défaut, nous avons mis en évidence des doubles-cycles $P = f(E)$ et $S = f(E)$ déjà observés expérimentalement et qui mettent en évidence l'effet mémoire.