



Habilitation à diriger des recherches

Spécialité :

Physique fondamentale et appliquée

2002/2003

Transitions de phases et propriétés piézoélectriques de monocristaux de $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{(1-x)}Ti_xO_3$

Hichem DAMMAK

Maître de Conférences

Ecole Centrale Paris

Laboratoire Structure, Propriétés et Modélisation des Solides

CNRS, UMR 8580, Grande Voie des Vignes

92295 Châtenay-Malabry

Soutenu le 17 Janvier 2003 devant :

Gilbert	CALVARIN	Directeur de recherche, ECP	Rapporteur
Bernard	CAPELLE	Directeur de recherche, Paris VI	Rapporteur
Michel	CLAVEL	Professeur, ECP	
Jean-Claude	NIEPCE	Professeur, Dijon	
Philippe	PAPET	Professeur, Montpellier II	
Jean-Pierre	ROZET	Professeur, Paris VI	
Jean-Claude	TOLEDANO	Professeur, Polytechnique	Rapporteur



I	CURRICULUM VITAE	2
I.1	Encadrement principaux de travaux de recherche.....	3
I.2	Liste Complète Des Publications et Communications	5
I.3	Enseignement	8
II	RECHERCHE	10
II.1	Préambule	10
II.2	Transitions de phases dans les métaux par forte excitation électronique induite par irradiation aux ions C_{60} de 10-40 MeV	12
II.2.1	En utilisant les ions monoatomiques de quelques GeV	12
II.2.2	En utilisant les ions poly-atomiques C_{60} de 10-40 MeV	13
II.3	Transitions de phases et propriétés piézoélectriques de monocristaux de $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{(1-x)}Ti_xO_3$,	16
II.3.1	PZN : influence du champ électrique sur les transitions de phases.....	16
II.3.2	PZN-9%PT : propriétés piézoélectrique géantes de la phase monoclinique	21
II.3.3	PZN-4,5%PT : Phase orthorhombique intermédiaire entre les phases Q et R	25
II.3.4	Origine structurale des propriétés piézoélectriques géantes.....	27
III	PROJETS DE RECHERCHE.....	29
III.1	Modélisation numérique du désordre chimique dans les pérovskites complexes	30
III.2	Matériaux nanostructurés à base de relaxeurs ferroélectriques	30
IV	BIBLIOGRAPHIE	32
V	PUBLICATIONS REPRESENTATIVES.....	34
VI	RESUME	35

I Curriculum Vitae

Hichem DAMMAK

Ecole Centrale Paris
Laboratoire SPMS, UMR8580 CNRS
Grande Voie des Vignes
92295 Chatenay-Malabry
Tel : 01 41 13 15 80,
Fax : 01 41 13 14 37
Mél : dammak@spms.ecp.fr

Maître de conférences à l'ECP depuis 1994

Activités et responsabilités

1996-1999	Membre élu du Conseil du Collège du Corps Enseignant de l'ECP.
Février 2001-	Membre élu du Conseil de la formation de l'ECP.
Avril 2002-	Membre titulaire de la Commission de Spécialistes de Physique, Université de Picardie Jules Vernes, Amiens.

Sujets de Recherche

1994-2000	Traces latentes et changements structuraux dans les métaux par forte excitation électronique induite par irradiation aux ions C_{60} de 10-40 MeV.
1994-	Transitions de phases ferroélectriques et influence de la structure en domaines sur les propriétés piézoélectriques de monocristaux de $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{(1-x)}Ti_xO_3$.
2001-	Modélisation numérique du désordre chimique dans les pérovskites complexes.
2002-	Etude des propriétés diélectriques et structurales de matériaux nanostructurés à base de relaxeurs ferroélectriques.

Formation

1986-1988	Classes préparatoires, Lycée Masséna, Nice.
1988-1991	Diplôme d'ingénieur de l'Ecole Centrale Paris, option Ingénieur Physicien.
1990-1991	D.E.A. Sciences des Matériaux Paris VI.
1991-1994	Docteur en physique de l'Ecole Polytechnique. (thèse soutenue le 09/02/94)
2003-	Habilité à diriger des recherches

I.1 ENCADREMENTS PRINCIPAUX DE TRAVAUX DE RECHERCHE

Les publications et les communications qui ont eu lieu sur les sujets encadrés sont indiquées par [P..] et [C..], en suivant le même ordre de présentation que celle de la liste donnée au §I.2..

Thèses

A. Idoumou Ould

Elaboration et caractérisation structurale et diélectrique de matériaux relaxeurs ferroélectriques dans le système PMN-PZN

Ecole Centrale Paris :
soutenue le
02/04/97

Sujet encadré: Etude structurale et diélectrique de monocristaux de $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$
[C11, P1]

Codirecteurs : G. Calvarin, P. Garnier (directeur)

A. Lebon

Influence de la direction de polarisation sur la coexistence de phases du ferroélectrique-relaxeur $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$: Une étude sur monocristal par diffraction des rayons X et diffusion Raman

Ecole Centrale Paris :
soutenue le
29/06/01

[P1, P5, P14, C8, C9]

Codirecteur : G. Calvarin (directeur),

A. Renault

Propriétés piézoélectriques géantes dans les monocristaux PZN-x%PT (x= : Relation conditions de polarisation–structures en domaines.

Ecole Centrale Paris :
soutenue le
27/11/02

[P3, P12, C1, C4, C5, C6]

Bourse BDI
(CNRS/Thales)

Codirecteur : G. Calvarin (directeur),

Collaborateurs : M. Pham Thi, P. Gaucher (Thales Research & Technology, Orsay)

Post-doctoraux

M. Angiolini (50%)

Un an 98/99

Etude des traces latentes créées dans le titane par irradiation avec des ions fullerènes de 10-40 MeV

[P4]

Collaborateur : A. Dunlop, (LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau)

Stages DEA

A. Renault

Etude des propriétés piézoélectriques de monocristaux $Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$

DEA sciences des
matériaux Paris VI
soutenu Juillet 1999

Collaborateur : P. Gaucher (Thales Research & Technology, Orsay)

C. Augier

Etude d'un transducteur ultrasonore large bande utilisant des monocristaux piézoélectriques dans un mode de flexion.

3^{ème} année d'étude
ENSCP de
Bordeaux

DEA Electronique

Soutenu 22/07/02

Collaborateurs : M. Pham Thi, P. Gaucher (Thales Research & Technology, Orsay), O. Lacour (Thales Under-water System)

Stage de Maîtrise

F. Puyraimond

Etude de l'effet de broyage et caractérisation pyroélectrique de la transition de phase de monocristaux de $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Maîtrise, Univ. Marne
la vallée :
Soutenu Sept. 1996

A. Haboudou

Influence de la teneur en Ba sur les propriétés diélectriques de céramiques de l'oxyde $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Maîtrise en sciences
des matériaux,
Univ. Orsay
Soutenu Juillet 1998

S. Bimbot

Détermination de la teneur en Titane dans des monocristaux $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO_3$, et mesure des coefficients piézoélectriques par diffraction des Rayons X.
[C5]

Magistère de Physique
Fondamentale,
Univ. Orsay
Soutenu Sept. 2001

I.2 LISTE COMPLETE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications dans des revues avec comité de lecture

1. The cubic to rhombohedral phase transition of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$: a high-resolution X-ray diffraction study on single crystals
A. Lebon, H. Dammak, G. Calvarin, I. Ould Ahmedou
J. Phy : Condens. Matter., Vol. 14.(2002) 7035-7043.
2. Structural evolution and polar order in $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$.
C. Ménoret, J-M. Kiat, B. Dkhil, M. Dunlop, H. Dammak, O. Hernandez
Phys. Rev. B Vol. 65 (2002) 224104).
3. Domain structures in Monoclinic PZN-9%PT poled single crystals
A-E. Renault, H. Dammak, G. Calvarin, M. Pham Thi and P. Gaucher.
Japanease Journal of Applied Physiscs, 41 (2002) pp 1-5.
4. ω phase in individual tracks induced by irradiation of α -titanium with MeV fullerenes
M. Angioloni, H. Dammak and A. Dunlop,
Philosophical Magazine Letters, 82 (2002) 81-89.
5. Translational and orientational order in Lead Zinc Niobate : an optical and Raman study
A. Lebon, M. El Marssi, R. Farhi, H. Dammak and G. Calvarin
J. Appl. Phys. Vol 89, Issue 7, (2001) pp 3947-3954.
6. Study of irradiation-induced $\alpha \rightarrow \omega$ phase transformation in titanium : kinetics and mechanism,
H. Dammak, A. Dunlop and D. Lesueur
Philosophical Magazine A, 79 (1999) 147-166.
7. Tracks in Metals by MeV Fullerenes
H. Dammak, A. Dunlop, D. Lesueur, A. Brunelle, S. Della-Negra and Y. Lebeyec
Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1135-1138.
8. Existence of a direct phase transformation from haematite to maghemite
S. Meillon, H. Dammak, E. Flavin and H. Pascard
Phil. Mag. Lett., vol. 72 (1995) 105-110.
9. Ion Tracks in Metals and Intermetallic Compounds
A. Barbu, H. Dammak, A. Dunlop and D. Lesueur
Mat. Res. Soc. (MRS) Bulletin, Volume XX, nombre 12 (1995) 29-34.
10. *Effects induced by high electronic excitations in pure metals : a detailed study in iron*
A. Dunlop, D. Lesueur, P. Legrand, H. Dammak and J. Dural
Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. (NIMB) 90 (1994) 330-338.
11. *Alpha/Omega phase transformation induced in titanium during ion irradiations in the electronic slowing-down regime*
H. Dammak, A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur and N. Lorenzelli
Phil. Mag. Lett., Vol. 67, (1993) 253-259.

Publications dans des congrès avec comité de lecture

12. Domain Engineering of PZN-9%PT Single Crystals and Piezoelectric Related Properties
A-E. Renault, H. Dammak, P. Gaucher, M. Pham Thi and G. Calvarin
Accepté dans *IEEE, ISAF Proceeding*, (XIIIth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics 2002 May 28-June 1(Nara, Japon)).)
13. Synthesis of nanometric cubic $BaTiO_3$ by using an original chemical route : Freezing-Drying method
C. Bogicevic, F. Laher-Lacour, C. Malibert, B. Dkhil, C. Ménoret, H. Dammak, M. L. Giorgi, J.M. Kiat.,
Ferroelectrics 270 (2002) 57-62 (Proceeding of 10th International Meeting on Ferroelectricity (IMF10).
14. Kinetic study of PZN polarization under a static electric field
H. Dammak, A. Lebon and G. Calvarin
Ferroelectrics vol 235 1999 151-158 (Proceeding of the second international seminar on Relaxor Ferroelectrics

(ISRFII).

15. TEM observations of iron and nickel foils irradiated by fullerene ions at room temperature
H. Dammak and A. Dunlop
NIMB (Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. Section B, Proceeding of the International Conference on Swift Heavy ions in Matter (SHIM 98)) 146 **1998** (285).
16. Track formation in metals by electronic processes using atomic and cluster ions
A. Dunlop, H. Dammak and D. Lesueur
NIMB (Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res.) 112 (**1996**) 23-25.
17. Phase transformation induced by swift heavy ion irradiation of pure metals
H. Dammak, A. Dunlop and D. Lesueur
NIMB (Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. Section B, Proceeding of the International Conference on Swift Heavy ions in Matter (SHIM 95)) 107 (**1996**) 204-211.
18. Phenomenological model of damage creation by high electronic excitations in pure metals
H. Dammak, D. Lesueur, A. Dunlop, P. Legrand and J. Morillo
Radiation Effects and Defects in Solids (Proceeding of the International Conference SHIM 92), **1993**, vol. 126, 111-114.
19. Displacement damage and chemical disordering in short-range ordered alloys irradiated by swift heavy ions
C. Dimitrov, H. Dammak, P. Legrand, A. Dunlop and D. Lesueur
Radiation Effects and Defects in Solids (Proceeding of the International Conference SHIM 92), 1993, vol. 126, 115-118.
20. A new pressure optical sensor for distributed sensing
P. Lecoy, A. Malki, H. Dammak, M. Ketata, O. Latry and R. Miry
Distributed and multiplexed Fiber Optic Sensors, SPIE, the international society for optical engineering, 4-5 Sept. 1991, Boston Ma. vol. 1586-11, pp. 96-106.

Communications

1. **Affiche+Présentation Orale** : Contribution of the Engineered Domain Configurations in Piezoelectric Properties of PZN-9%PT single crystals
H. Dammak, A.-E. Renault, P. Gaucher, M. Pham Thi and G. Calvarin
7th International Symposium on Ferroic Domains and mesoscopic structures (Presque Ile de Giens, September 15-19, 2002)
2. **Affiche+Présentation Orale** : Structural Properties of Homogeneous Nanosized $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$
C. Ménoret, C. Bogicevic, H. Dammak, B. Dkhil, P. Gemeiner and J.M. Kiat
7th International Symposium on Ferroic Domains and mesoscopic structures (Presque Ile de Giens, September 15-19, 2002)
3. **Affiche** : Towards The Structural Phase Diagram of $Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_x]O_3$ System
R. Haumont, B. Dkhil, J. M. Kiat et H. Dammak
Electroceramics VIII 2002 (25-28 August 2002, Rome, Italy)
4. **Affiche** : Domain engineering of PZN-0.9%PT single crystals and piezoelectric related properties
A.-E. Renault, H. Dammak, G. Calvarin, M. Pham Thi and P. Gaucher
The XIIIth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF) 28 Mai-1 Juin 2002, Nara (Japon).
5. **Exposé** : Détermination des coefficients piézoélectriques $d_{33}^{[001]}$ et $d_{31}^{[001]}$ des monocristaux $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -9% $PbTiO_3$ par diffraction des rayons X.
H. Dammak, A.-E. Renault, S.Bimbot, G. Calvarin, M. Pham Thi et P. Gaucher
Journées Maghreb-Europe, Les Matériaux et leurs Applications aux Dispositifs Capteurs Physiques, Chimiques et Biologiques (MADICA), Hammamet (Tunisie) 29-31 Octobre 2001.
6. **Exposé** : Optimisation des conditions de polarisation électrique dans les monocristaux $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -9% $PbTiO_3$ pour transducteurs acoustiques
A.-E. Renault, H. Dammak, S.Bimbot, G. Calvarin, M. Pham Thi and P. Gaucher
Journées Maghreb-Europe, Les Matériaux et leurs Applications aux Dispositifs Capteurs Physiques, Chimiques et Biologiques (MADICA), Hammamet (Tunisie) 29-31 Octobre 2001.
7. **Affiche** : Synthesis of nanometric cubic $BaTiO_3$ by using an original chemical route : Freez-Drying method.

C. Bogicevic, F. Laher-Lacour, C. Malibert, B. Dkhi, C. Ménoret, H. Dammak, M. L. Giorgi, J.M. Kiat
10th International Meeting on Ferroelectricity (IMF) 3-7 September 2001, Madrid (Spain).

8. **Exposé** : Etude de la phase ferroélectrique du $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PZN) par diffraction des neutrons et diffusion Raman

A. Lebon, H. Dammak, G. Calvarin, J. M. Kiat, R. Farhi et M. El Marssi

3^{ème} journées d'études à Lyon "Matériaux et composants piezo-pyro-ferroélectriques et leurs applications". 16-17 septembre 1999.

9. **Exposé** : Kinetic study of PZN polarisation under a static electric field

H. Dammak, A. Lebon and G. Calvarin

The second international seminar on Relaxor Ferroelectrics (ISRFII), Dubna, Russia, June 23-26, 1998.

10. **Exposé** : TEM observations of iron and nickel foils irradiated by fullerene ions at room temperature

H. Dammak and A. Dunlop,

The fourth International Symposium on Swift Heavy Ions In Matter (SHIM 98), Berlin, Germany, May 11-15, 1998.

11. **Affiche** : Elaboration, caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et monocristaux dans le système (1-x)PMN-(x)PZN

A. Idoumou ould, Z. Lu, H. Dammak, G. Calvarin, P. Garnier

Vth European Conference on Solid State Chemistry September 4-7 1995 Montpellier France

12. **Exposé (invité)** : Phase transformation induced by swift heavy ion irradiation of pure metals

H. Dammak, A. Dunlop and D. Lesueur

Proceeding of the third International Conference on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 95) Caen, France, May 15-19, 1995.

13. **Affiche** : *Phenomenological model of damage creation by high electronic excitations in pure metals,*

H. Dammak, D. Lesueur, A. Dunlop, P. Legrand and J. Morillo

Second International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 92) Bensheim/Darmstadt, Germany, May 19-22, 1992.

I.3 ENSEIGNEMENT

Mes diverses activités d'enseignement à l'Ecole Centrale Paris sont présentées ci-après. Le nombre de séances de 1h30 est indiqué entre parenthèses, pour les cours et les travaux dirigés.

I.3.1. Cours

- La spectroscopie : du macroscopique au microscopique (97-2002) : Ce cours (20) est donné dans le cadre des modules optionnels pour un groupe de 15-20 élèves en 1^{ère} année d'études. L'objectif de ce module est de permettre une meilleure assimilation, par des exemples illustrés, des concepts de base enseignés en cours de tronc commun. La présentation est limitée, pour des questions de temps et de simplicité, à l'aspect moléculaire. Quelques exemples de molécules sont traités avec une introduction à la symétrie moléculaire et son rôle dans la simplification des études. Sont abordées les spectroscopies d'absorption (UV-visible, infrarouge, micro-onde), de diffusion (RAMAN) ou de résonance (RMN) ainsi que quelques applications. Ce module s'est enrichi au fil des années, par l'utilisation de programmes de simulation numériques et par des recherches bibliographiques faites par les élèves sur des sujets bien précis concernant les applications.
- Propriétés microscopiques fonctionnelles (2001) : Il s'agit d'une intervention de 4 séances où j'expose, aux élèves de 3^{ème} année de l'option physique appliquée, les symétries dans les cristaux et leurs conséquences sur les propriétés physiques. Je présente en particulier les propriétés diélectriques et piézoélectriques de quelques nouveaux composés avec une présentation de quelques dispositifs pour les capteurs et l'échographie médicale. Le contenu de cet enseignement est en cours d'évolution pour donner une part plus importante aux applications.

I.3.2. Travaux dirigés

J'interviens dans toutes les matières de la thématique physique du Tronc commun : Physique quantique (8), Physique Statistique (10), et Matière et énergie (8) en 1^{ère} année d'études et Physique de la matière (9) et Electromagnétisme (7) en 2^{ème} année d'études. Ceci m'a permis d'avoir une vision complète de l'enseignement de la physique dans le tronc commun. Ce qui explique la tâche qui m'a été confié durant un an et demi (1999-2001) par la direction des études de l'ECP, pour la coordination et l'animation d'un chantier de réflexion sur l'évolution de la thématique « physique ». Les conclusions obtenues ont permis par la suite aux enseignants de la physique de mettre en place à partir de l'année scolaire 2001-2002 un nouvel enseignement plus attrayant pour les élèves et plus cohérent avec le projet de formation de l'Ecole Centrale.

I.3.3. Projets d'applications scientifiques

Réalisation de deux documents vidéo dans le cadre des projets en 2^{ème} année, avec la collaboration du service audiovisuel de l'ECP, intitulés :

- « Détermination structurale d'un cristal » Ce film a été sélectionné pour concourir officiellement au 15^{ème} festival international du film scientifique, ORSAY : IMAGES de SCIENCES, 25-28 Avril 2000.
- « Lumière sur la matière » Spectroscopies IR et RAMAN.

Ces films sont utilisés comme compléments pédagogiques dans les cours et les travaux pratiques.

I.3.4. Travaux pratiques

Dès mon arrivée au laboratoire SPMS, j'ai été chargé de l'organisation et de l'encadrement de doctorants du laboratoire intervenants dans des travaux pratiques destinés aux élèves de l'ECP.

Les travaux pratiques se déroulent généralement sur 5 journées de 6h pendant une période de 3 semaines.

- « Détermination complète de la structure de TiO_2 (24) » (entre 1994 à 1998) et « Absorption infrarouge (24) » (entre 1994 et 2000), 3^{ème} année de l'option physique.
- Depuis, de nouveaux sujets de travaux pratiques, directement liés à nos sujets de recherche sont mis en place sur le thème « Propriétés diélectriques et piézoélectriques de monocristaux relaxeurs ferroélectriques ».

I.3.5. Tutorat

Suivi individuel de 12 élèves (6 élèves par promotion) durant leur scolarité en tronc commun (1^{ère} et 2^{ème} années). Mon rôle est d'établir et de maintenir des rapports privilégiés et personnalisés avec ces élèves. Des entretiens individuels permettent de faire le point sur leur scolarité, d'informer et d'aider chaque élève à préciser son projet de carrière professionnelle.

II Recherche

II.1 PREAMBULE

Dès mon arrivée au laboratoire SPMS (Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, CNRS UMR 8580) en septembre 94, je me suis intégré dans une équipe de recherche qui étudie les propriétés structurales et diélectriques des oxydes relaxeurs ferroélectriques.

Le but des études vise à comprendre les propriétés diélectriques inhabituelles et exceptionnelles des oxydes de structure pérovskite ABO_3 lorsqu'on effectue une substitution sur le site B de cette structure. En particulier, il existe une classe de pérovskites $PbB_xB'_{(1-x)}O_3$ présentant un effet relaxeur caractérisé par l'existence dans un large intervalle de température d'une forte permittivité diélectrique et par une relaxation diélectrique dans une large gamme de fréquences. Ces composés sont caractérisés, d'un point de vue structural, par un désordre des cations B et B'. Les principaux composés étudiés 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 (~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.

Je me suis intéressé au composé PZN, qui est de la même famille que PMN, car la relaxation diélectrique de ce composé est suivie par une transition de phase ferroélectrique diffuse. Ce matériau permet d'étudier le mécanisme du changement de comportement relaxeur \leftrightarrow ferroélectrique. Sur ce sujet j'ai participé à l'encadrement des travaux de I. Ould Ahmedou (Thèse ECP 97) et j'ai encadré A. Lebon (Thèse ECP 2001).

Le PZN est étudié sous forme de monocristaux car il ne peut être obtenu sous forme de céramiques comme le PMN dans les conditions habituelles de frittage. Dès que les monocristaux ont pu être synthétisés au laboratoire par la méthode de flux, il a fallu mettre en place, assez rapidement pour des raisons d'autonomie, les diverses techniques d'orientation par la méthode de Laue, de découpe et de métallisation.

Pour caractériser les propriétés diélectriques de ces monocristaux, j'ai développé les techniques de mesure, de la permittivité électrique, du courant pyroélectrique et du cycle d'hystérésis. Ce service de caractérisation diélectrique est utilisé non seulement par les chercheurs du laboratoire mais aussi par les élèves-ingénieurs de l'ECP dans le cadre de leur formation aux méthodes expérimentales.

Mon intérêt s'est ensuite porté vers l'étude de monocristaux de PZN dopés au Titane car des études, réalisées principalement à Pennsylvania State University [Park 1997], ont mis en évidence des effets piézoélectriques exceptionnels dans les monocristaux de solutions solides $Pb[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}Ti_xO_3$. Ces effets se caractérisent par une déformation induite sous champ électrique supérieure à 1%, ce qui est un ordre de grandeur plus grand que la déformation obtenue dans les matériaux piézo-céramiques conventionnels PZT ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$) ou dans les matériaux électrostrictifs (PMN). Depuis 1999, j'étudie ces composés dans le cadre d'une collaboration entre notre laboratoire et le laboratoire TRT (Thales Research & Technology) à Orsay en relation avec la division sonar TUS (Thales Under-water System) à Sophia-Antipolis. Les compétences en caractérisation piézoélectrique du laboratoire TRT complètent nos compétences en caractérisation structurale des transitions de phases. Ce qui m'a permis d'enrichir mes connaissances et d'élargir le service de mesures diélectriques, en développant les techniques de mesures piézoélectriques. J'ai encadré les travaux de A. Renault (Thèse ECP 2002) et j'encadre actuellement les travaux de la thèse de C. Augier qui a débuté en novembre 2002.

Parallèlement à ce changement complet de thématique par rapport à mes travaux de thèse, j'ai poursuivi ma recherche sur les traces latentes et les transitions de phases dans les métaux par forte excitation électronique induite par irradiation aux ions C_{60} de 10–40 MeV. En effet, dans le cadre de ma thèse (septembre 1991-février 1994) j'ai montré que le rôle de la forte excitation électronique (induite par les ions U, Pb, Ta de 1-4GeV) peut être important, au point de provoquer une transformation de phase dans un métal pur comme le titane. La mise en évidence de cette transition de phase constitue un résultat original et soulève de nouvelles questions sur les mécanismes de transitions de phase dans le cas de dépôt local d'énergie par forte excitation électronique. Depuis 1994, des ions poly-atomiques, en particulier des fullerènes C_{60} de quelques dizaines de MeV, sont accélérés au TANDEM à Orsay. Ces ions induisent dans les matériaux une excitation électronique équivalente à celle obtenue par les ions monoatomiques. Il m'a paru important de poursuivre cet axe de recherche, dans le but d'observer l'endommagement du titane par des ions fullerènes et de le comparer à celui déjà obtenu en utilisant les ions U ou Pb.

Dans la suite, je présente de façon synthétique les résultats de recherche les plus significatifs. Pour plus de détail, une sélection d'articles est jointe à la fin de ce mémoire.

II.2 TRANSITIONS DE PHASES DANS LES METAUX PAR FORTE EXCITATION ELECTRONIQUE INDUITE PAR IRRADIATION AUX IONS C_{60} DE 10-40 MEV

Les ions sont ralentis dans les matériaux par deux mécanismes presque indépendants : (i) collisions avec les noyaux de la cible, (ii) collisions avec les électrons de la cible (excitation électronique). Dans tous les types de cibles, les collisions avec les noyaux induisent des déplacements atomiques qui créent du désordre et des défauts. En revanche, les excitations électroniques sont connues pour endommager seulement quelques types de cibles, en conduisant par exemple, à la création des centres colorés dans les cristaux ioniques, des traces latentes dans les isolants et les polymères, ... Dans les métaux, et uniquement pour les ions de haute énergie (obtenus grâce au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds depuis 1983), il a été montré qu'au dessus d'un seuil de dépôt d'énergie ($S_e = -dE/dx$), la forte excitation électronique peut créer, malgré la forte mobilité des électrons de conduction, de l'endommagement dans certains métaux (Fe, NiZr₂, ...) [Dunlop 1990, Barbu 1991].

II.2.1 En utilisant les ions monoatomiques de quelques GeV

Dans le titane, un ion laisse le long de sa trajectoire une trace constituée de boucles de dislocations, situées en majorité dans les plans prismatiques, d'une taille de l'ordre de 3 nm. A forte fluence et après recouvrement des traces, un grain initialement dans la phase α (h.c.p.) devient un assemblage de domaines (12 nm) de la phase ω (hexagonale) stabilisé par la présence de dislocations et de fautes d'empilements [Dammak 1993a]. Ces domaines ω obéissent aux relations d'orientations $\{\mathbf{a}_\alpha \parallel \mathbf{c}_\omega ; \mathbf{c}_\alpha \parallel \mathbf{a}_\omega\}$. La transition de phase est obtenue au cours des irradiations à basse température (20-90 K) et pour un dépôt d'énergie supérieur à 33 keV/nm. A plus haute température ou pour des dépôts d'énergie compris entre 26 et 33 keV/nm, le recouvrement des traces conduit à la formation d'un réseau de dislocations assez dense dans la phase α [Dammak et al 1996].

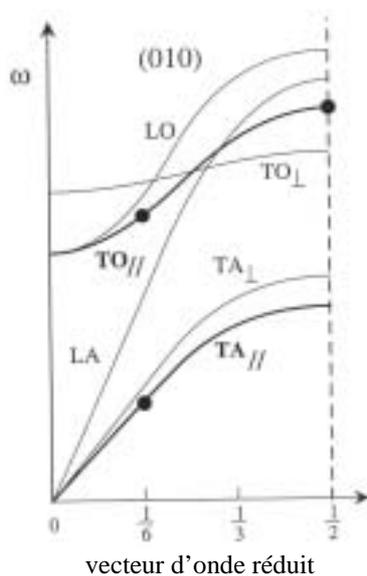


Figure 1 : Branches acoustique et optiques du Ti suivant la direction (010). Sur les branches $TA_{||}$ et $TO_{||}$, sont indiqués les trois phonons décrivant la transition de phase directe $\alpha \rightarrow \omega$.

D'autre part, l'endommagement par forte excitation électronique mis en évidence par des mesures de résistivité électrique dans les métaux tels que le fer ou le zirconium, est sous forme de petits amas de défauts non observables au microscope électronique à transmission (MET). Cependant, nous avons constaté que les métaux purs, qui sont sensibles à la forte excitation électronique (Ti, Fe, Zr, ...) [Dammak 1993b], sont tous sensibles, d'après la littérature, à l'application d'une forte pression ou d'une onde de choc. Le Fe se transforme de la phase cubique centrée à la phase hexagonale compacte, et le Zr se transforme comme le Ti, de la phase hexagonale compacte à la phase hexagonale ω .

Dans un premier temps, un mécanisme pouvant expliquer le changement de phase dans le titane a été proposé : il est basé sur des cisaillements des plans prismatiques [Dammak 1996], en accord avec le schéma de déplacement atomique déjà proposé pour la transition de phase directe $\alpha \rightarrow \omega$ [Rabinkin et al 1981]. Ensuite, le schéma de déplacement atomique a été décrit, dans le cadre de la propagation d'une onde de déplacement localisée des rangées denses $[100]_\alpha$, par deux phonons transverses optiques et un phonon transverse acoustique [Dammak 1999] (Figure1). Il est à noter que la description en terme de phonons n'était connue que pour la transformation indirecte via la phase β (c.c.) : $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \omega$ [Vohra 1980].

En comparant les résultats de l'endommagement du Ti par les ions lourds de haute énergie et ceux des études réalisées par ailleurs sur son comportement sous l'action d'une pression constante ou une onde de choc, un mécanisme d'endommagement (création de traces) par forte excitation électronique a alors été proposé. En effet, dans le modèle de l'explosion coulombienne, par exemple, le résultat de cette conversion d'énergie correspond à une variation, très brève dans le temps, de l'énergie cinétique radiale des atomes localisés autour du trajet de l'ion. Le résultat du transfert de l'énergie des électrons, vers les noyaux situés autour de la trajectoire, peut-être assimilé à une onde de choc [Lesueur 1993]. L'amplitude de la pression de l'onde de choc générée dépend du taux de dépôt d'énergie par unité de longueur, de la masse de l'atome de la cible et de la fréquence plasma des électrons du métal ou du coefficient de couplage électron phonon. La réponse d'un matériau à une telle sollicitation et l'endommagement résultant sont alors directement liés à ces propriétés mécaniques et structurales sous haute pression [Dammak 1996].

II.2.2 En utilisant les ions poly-atomiques C_{60} de 10-40 MeV

L'irradiation avec ces ions est intéressante, car ils induisent dans les matériaux une excitation électronique équivalente à celle obtenue par les ions monoatomiques, alors que leur vitesse est beaucoup plus faible. Deux questions alors se posent :

1. Peut-t-on obtenir dans le Fe et le Zr des traces : un endommagement visible et similaire à celui observé dans les expériences d'application de haute pression ou d'onde de choc ?
2. Est-il possible d'obtenir une transformation de phase dans une trace ?

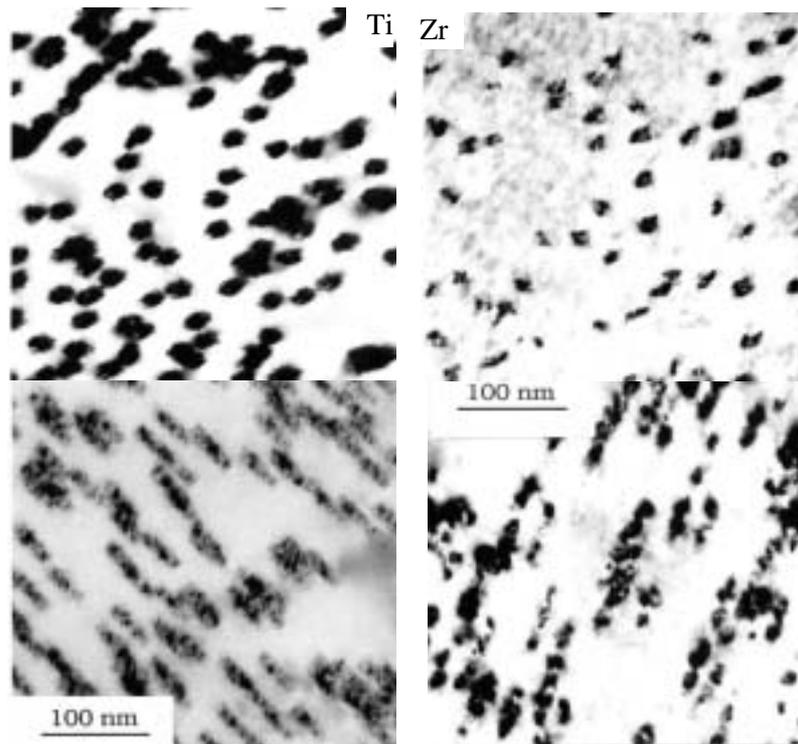


Figure 2 : Traces induites dans le Ti (à gauche) et dans le Zr (à droite) par les ions C_{60} de 18 MeV à température ambiante. En haut les traces sont perpendiculaires au plan de la figure. En bas les traces sont inclinées de 30° environ.

II.2.2.1 Des traces géantes

Des ions C_{60}^{+1} de 20 MeV traversent une lame de titane de 100-300 nm en déposant de l'énergie de façon quasi-uniforme. L'énergie déposée est cédée essentiellement aux électrons de la cible et elle est de l'ordre de 40 keV/nm le long du trajet. Cette forte excitation électronique

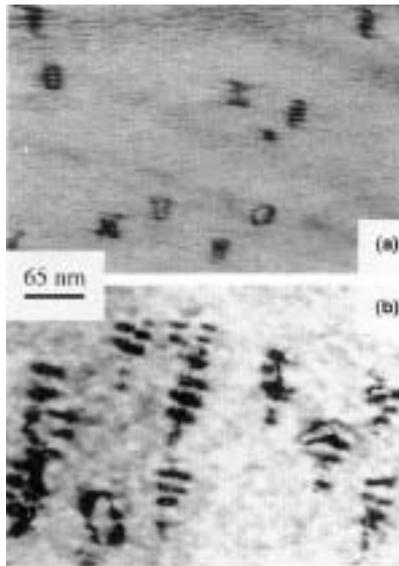


Figure 3 : Traces induites dans le fer à température ambiante par irradiation aux ions C_{60} de 20 MeV (a) et de 40 MeV (b). Les traces sont inclinées de 20-30° environ.

zirconium les ions C_{60} créent des traces discontinues constituées d'un alignement de chapelets d'une taille de 10 à 20 nm (Figure 2). Dans le fer la trace créée est constituée d'une boucle de dislocation, allongée suivant la trajectoire de l'ion et ayant plusieurs formes (Figure 3). D'autre part, le diamètre des traces dans le Ti le Zr et le Fe augment quand l'énergie des ions C_{60} croît de 10 MeV à 40 MeV.

II.2.2.2 Transition de phase dans une trace

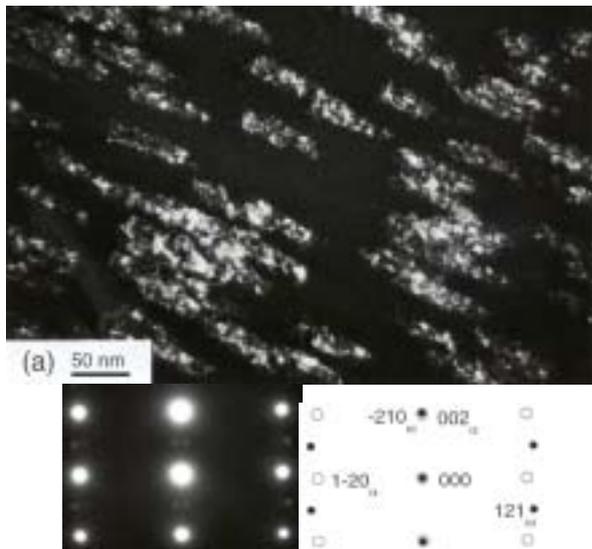


Figure 4 : (a) image en fond noir montrant la phase ω dans les traces (inclinées). (b) Cliché de diffraction électronique et son indexation (c) montrant le spot $(121)_{\omega}$ sélectionné pour l'obtention de l'image (a).

conduit, dans le titane, à un fort endommagement dans un cylindre de $\sim 15-25$ nm de diamètre autour du trajet de l'ion (Figure 2). Ce résultat est spectaculaire si on le compare aux traces obtenues dans le Ti par les ions U qui sont discontinues et avec un diamètre de 3-5 nm.

Pour ces deux types d'ions, la différence observée dans l'endommagement est directement liée à la différence importante entre leurs vitesses. En effet, la distribution angulaire et l'énergie cinétique, des électrons primaires (δ) véhiculant l'énergie déposée, sont directement liées à la vitesse du projectile. Dans le cas des ions U de 1 GeV, le parcours des électrons est de l'ordre de 1000 nm, alors qu'il est de l'ordre de quelques distances interatomiques pour les ions C_{60} . Pour ces derniers, la densité volumique d'énergie déposée est très grande, elle est de l'ordre de $10 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ (100 eV/atome). Ceci explique la modification structurale importante observée : l'endommagement est localisé dans un cylindre dont le diamètre est 10 fois supérieur à celui où l'énergie est déposée initialement.

Cette forte densité d'énergie déposée a conduit aussi à un endommagement visible dans le zirconium et le fer. Dans le

Nous avons adapté, en 1999, un cryostat à azote liquide sur la ligne du tandem d'Orsay, afin d'étudier l'influence de la température sur l'endommagement. Nous avons mis en évidence la présence de la phase ω dans les traces créées dans le titane, après une irradiation à 80 K par des ions C_{60} de 30 MeV (Figure 4). La relation d'orientation entre les deux phases α et ω est identique à celle observée dans le cas de l'irradiation à forte fluence avec des ions U de 1 GeV. Les observations au MET montrent des franges de Moiré le long des traces dont l'interfrange, de l'ordre de 3.2 nm, est directement lié aux distances réticulaires $d_{(020)}^{\alpha}$ et $d_{(030)}^{\omega}$ (Figure 5).

Après une irradiation à 300K, seule la réflexion $(030)_{\omega}$, donnant naissance aux franges de Moiré, a pu être observée, ce qui est insuffisant pour déterminer sans ambiguïté la structure exacte à l'intérieur de la trace. Dans ce cas, la transformation de phase est partielle : la

structure est ordonnée suivant la direction perpendiculaire aux plans prismatiques, alors qu'elle est désordonnée parallèlement à ces plans.

Rappelons qu'avec les ions U de 1 GeV, la transition de phase est obtenue uniquement après recouvrement de traces. Avec les ions C_{60} , la *transformation de phase* est observée dans *une trace*. Ceci est donc une conséquence directe de la forte perturbation induite par l'ion durant son passage. Ce résultat important confirme que cette perturbation (forte excitation électronique) génère une onde de choc autour du trajet de l'ion. Ainsi, l'endommagement obtenu est directement relié au comportement du matériau sous l'action d'une onde de choc, comme cela a été suggéré [Dammak 1996].

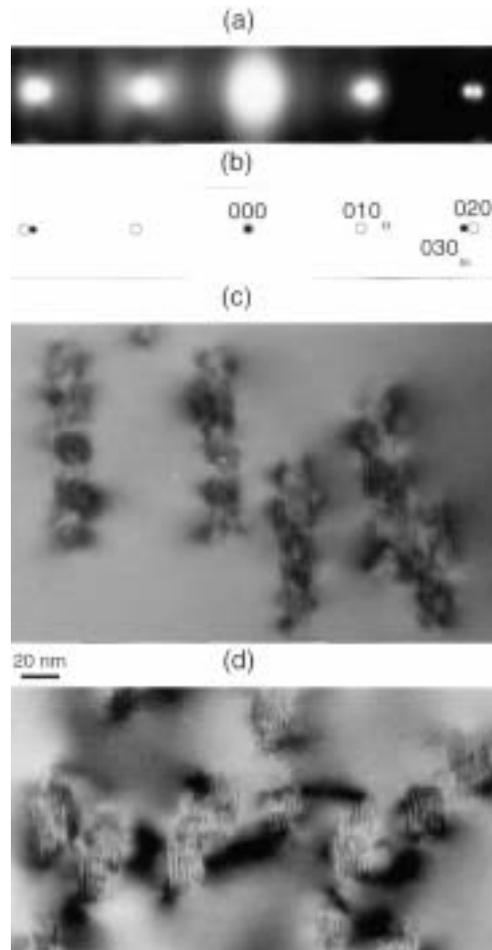


Figure 5 : Ti irradié à 300K (a, c) et 80K (d) avec des ions C_{60} de 30 MeV. Le cliché de diffraction électronique (a) montre les deux spots $(020)_\alpha$ et $(030)_\omega$ donnant naissance aux franges de Moiré observées le long des traces inclinées.

II.3 TRANSITIONS DE PHASES ET PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES DE MONOCRISTAUX DE $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{(1-x)}Ti_xO_3$.

$Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{(1-x)}Ti_x]O_3$ (PZN-x%PT) est l'une des familles de perovskites complexes pour lesquelles plusieurs cations (Zn, Nb et Ti) se partagent de façon aléatoire le site B dans la structure de base ABO_3 . A haute température ces composées sont dans la phase cubique (C), en dessous de la température de curie différentes phases ferroélectriques peuvent être obtenues. On obtient, comme dans $BaTiO_3$: quadratique (Q), orthorhombique (O) et rhomboédrique (R) (Figure 6).

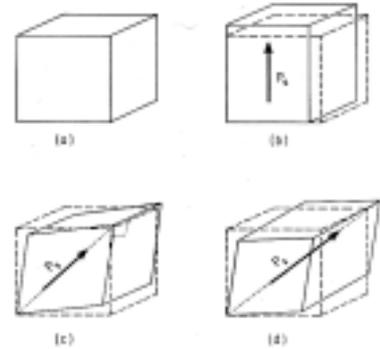


Figure 6 : Direction du moment dipolaire électrique selon la structure cristallographique : (a) cubique, (b) quadratique, (c) orthorhombique et (d) rhomboédrique.

Les phases ferroélectriques obtenues dépendent du taux de dopage en Ti. C'est pour cette raison que les résultats sont présentés de façon séparée pour PZN (Cf. II.3.1) et PZN-9%PT (Cf. II.3.2). Les résultats concernant PZN-4,5%PT sont présentés, de façon comparative par rapport à PZN-9%PT, dans la partie (II.3.3). La partie II.3.4. présente une synthèse et une discussion sur les récents développements concernant l'établissement d'un diagramme de phase température-taux de dopage et l'origine des propriétés piézoélectriques importantes.

II.3.1 PZN : influence du champ électrique sur les transitions de phases

Le PZN est étudié sous forme de monocristaux car il ne peut être obtenu sous forme de céramique comme le PMN ($Pb[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$) dans les conditions habituelles de frittage. Les monocristaux de PZN étudiés sont synthétisés au laboratoire, selon une procédure de synthèse par la méthode de flux, mise au point par A. Idoumou Ould [Thèse ECP 1997].

Les études antérieures [Kuwata 1979] montrent (i) que PZN est un relaxeur dans le domaine de température autour de 410 K où sa permittivité relative atteint 40000 à 1 kHz et (ii) qu'il transite spontanément de la phase cubique paraélectrique vers une phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique à partir de 390 K. Depuis 1994, un intérêt grandissant pour le PZN et le PZN dopé est constaté en raison de leurs propriétés piézoélectriques intéressantes mises en évidence par Yamashita [1994]. Cependant peu d'études structurales ont été réalisées depuis 1980. Pour comprendre l'origine de la relaxation diélectrique et son lien avec la transition de phase ferroélectrique, notre étude a porté sur le mécanisme de la transition de phase spontanée et l'influence d'un champ électrique sur la symétrie de la phase obtenue.

II.3.1.1 Transition $C \rightarrow R$ et structure des domaines ferroélectriques

[A. Lebon et al 2001, A. Lebon et al 2002]

Dans le domaine de température où PZN est ferroélectrique ($T < T_{CR} \approx 385$ K) nous avons montré que la phase rhomboédrique (R) apparaît spontanément sous forme de micro-domaines (~600 nm). Elle coexiste avec la phase C et devient majoritaire vers $T_R \approx 325$ K (Figure 7). De plus, la coexistence de 8 familles de domaines ferroélectriques R (8 directions $\langle 111 \rangle$) génère des champs de déformation importants qui conduisent à

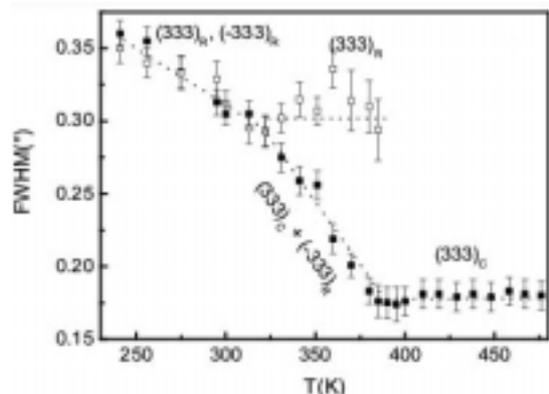


Figure 7 : Largeur à mi-hauteur des raies de diffraction $(333)_C$, $(333)_R$ et $(33-3)_R$.

des élargissements importants des raies de diffraction, notamment les $\{00h\}$.

D'autre part, l'application d'un champ électrique suivant $[111]$ conduit à la formation d'un état polarisé sous forme de macro-domaines, avec la disparition des champs de déformation préexistants (Figure 8). Les observations optiques en lumière polarisée montrent que des macro-domaines, d'une taille de quelques microns, voire 100 microns suivant certaines directions, coexistent avec des domaines qui n'ont pas été orientés.

L'étude par diffusion Raman montre qu'un macro-domaine est homogène, c'est à dire que les déplacements relatifs des atomes sont corrélés à longue distance. L'intensité des bandes observées se comporte de deux façons différentes : certaines bandes ($\sim 800, 400 \text{ cm}^{-1}$) restent pratiquement inchangées en fonction de la température, alors que d'autres bandes ($\sim 60, 260, 600 \text{ cm}^{-1}$) ont leurs intensité qui diminue quand la température diminue (Figure 9). Les premières bandes, qui existent même à haute température, reflètent la brisure de symétrie de translation due au désordre chimique sur le site B. Le comportement de la deuxième famille de bandes est relié directement à la transition de phase. Nous avons en particulier mis en évidence, en dessous de T_{CR} , un dédoublement de la bande basse fréquence $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ qui est associé au mode de vibration de l'atome Pb.

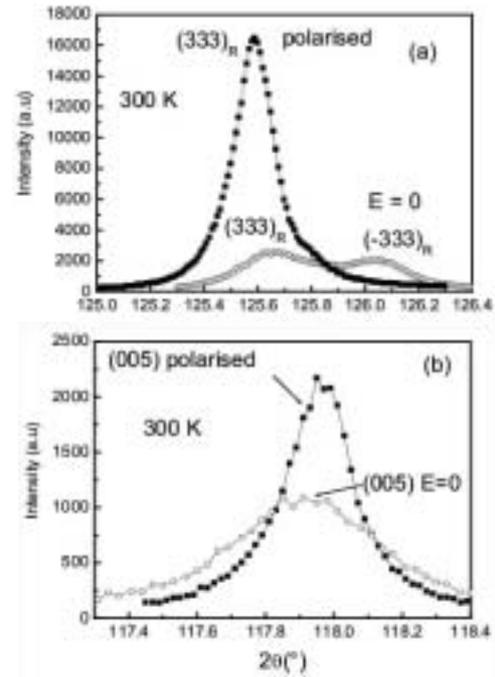


Figure 8 Comparaison des raies de diffraction (333) et (005) avant et après polarisation à température ambiante par application d'un champ électrique suivant la direction $[111]$.

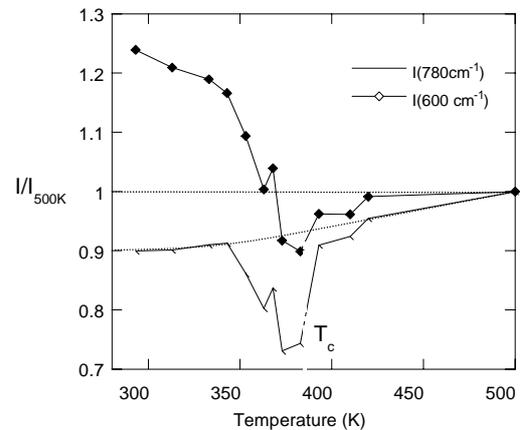


Figure 9 Evolution en fonction de la température des intensités des modes autour de 600 et 780 cm^{-1} du spectre en polarisation $//$. Les intensités sont normalisées à leur valeur à 500 K . L'anomalie observée autour de 380 K correspond au début de la transition $C \rightarrow R$.

II.3.1.2 Cinétique de la transformation micro-domaines → macro-domaines sous champ électrique

☞ [Dammak et al 1998]

Nous avons mis en évidence des effets cinétiques durant la polarisation sous champ électrique constant. En effet, la transformation de l'état micro-domaines (non polarisé) n'a lieu qu'au delà d'un certain temps d'incubation τ . Ce temps dépend à la fois de la température et de l'amplitude du champ appliqué, suivant la loi : $\tau \propto \exp[(W + k\delta/E)/kT]$. Par exemple, sous l'action d'un champ électrique de 1 kV/cm, τ est de l'ordre de 30 mn à température ambiante (Figure 10).

Les temps mesurés sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à ceux connus pour l'inversion de la polarisation dans les monocristaux de $BaTiO_3$, qui se mesurent en microsecondes [Merz 1954]. Ce phénomène, qui est aussi observé dans le composé $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) [Colla 1995], a été expliqué récemment par Vugmeister [2001] en considérant l'évolution d'un état initial hors équilibre (état nano-domaines gelé, communément appelé état « verre » par analogie avec les verres de spin). La variation de la polarisation est décrite par un modèle polynomial de type Landau avec un coefficient linéaire dépendant du temps.

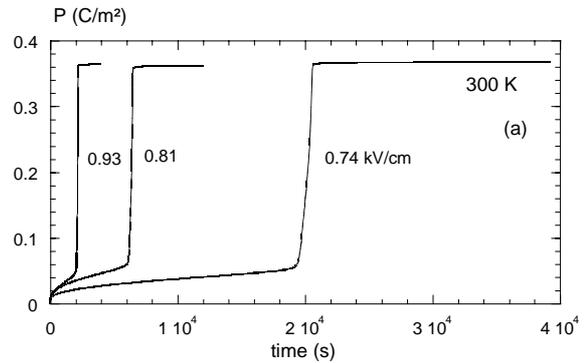


Figure 10 : Evolution en fonction du temps de la polarisation électrique d'un monocristal de PZN soumis à un champ électrique constant suivant la direction [111]. $P(t) = P_{\infty}(T) \times f\left(\frac{t}{\tau(E,T)}\right)$

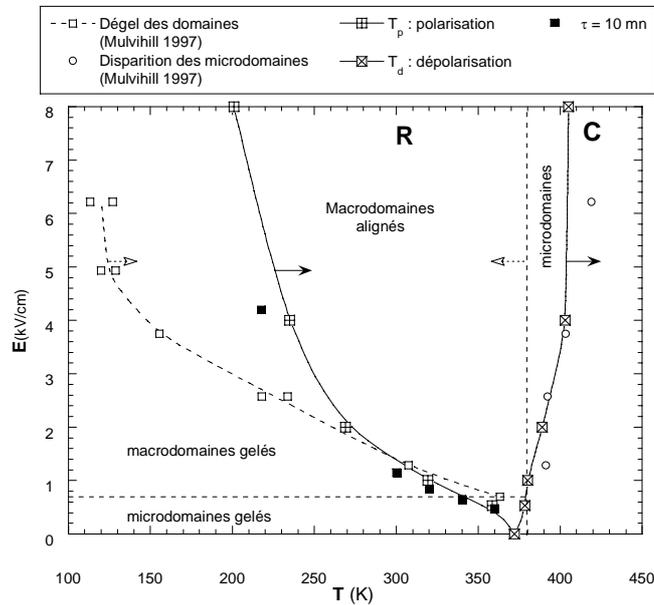


Figure 11 : Diagramme champ électrique-température de PZN suivant [111]. Les courbes « Dégel des domaines », « Disparition des microdomaines » et celle correspondant à la frontière entre microdomaines et macrodomaines gelés ($E \approx 0,7$ kV/cm) sont celles obtenues par Mulvihill (1997). Nous avons superposé sur ce diagramme les courbes $T_p(E)$ et $T_d(E)$ déduites des mesures pyroélectriques réalisées avec une rampe égale à 4 K/mn. Les champs de polarisation $E(T)$, correspondant à une cinétique avec un temps d'incubation de 10 mn, sont aussi représentés.

Ce phénomène de cinétique nous a conduit à définir des critères pour la mesure des champs critiques de polarisation. Nous avons mis en place au laboratoire une nouvelle méthode de polarisation qui consiste à faire croître le champ électrique dans le temps avec une rampe constante ($kV\ cm^{-1}\ mn^{-1}$). Dans ce cas, le champ seuil de la polarisation, mesuré à une température donnée, est défini pour une rampe donnée. D'autre part, les anomalies déterminées à partir des mesures de courant pyroélectrique (variation de la polarisation électrique en fonction de la température) sont aussi définies pour une rampe de refroidissement ou de chauffage donnée. Toutes ces précautions permettent désormais de construire des diagrammes champ électrique–température (E-T) avec une très bonne reproductibilité. Nous avons, par exemple, apporté des modifications dans le diagramme E-T du PZN suivant la direction [111] établi par Mulvihill [1997] (Figure 11).

II.3.1.3 Transition de phase induite par un champ électrique

✍ Ces résultats sont en cours de publication

Dans le domaine de température de la phase cubique ($T > T_{CR}$) nous avons mis en évidence par diffraction des rayons X une transition *réversible* induite par l'application d'un champ électrique E . La phase induite est rhomboédrique (R) ou quadratique (Q) suivant que le champ E est appliqué parallèlement à [111] ou [001] respectivement. Cependant, la déformation longitudinale (S_3) observée est beaucoup plus importante dans le dernier cas et la transition s'effectue pratiquement à volume constant (Figure 12). Pour les faibles valeurs de champ électrique, le matériau présente un comportement électrostrictif ($S_3 \propto E^2$). Pour les valeurs plus élevées, un comportement piézoélectrique est observé ($S_3 \propto E$). Le champ électrique $E_{e-p}(T)$, caractérisant la frontière entre ces deux comportements, est défini au point d'inflexion de la courbe de déformation. Ce champ électrique diminue quand la température s'approche de celle de la transition de phase T_{CR} (Figure 13).

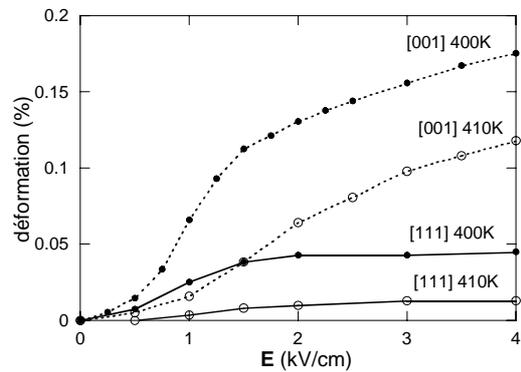


Figure 12 : Déformation longitudinale induite par l'application d'un champ électrique constant suivant les directions [001] et [111] pour deux températures : 400 et 410 K.

Nous avons aussi mis en évidence que le comportement piézoélectrique induit est accompagné par la suppression de la relaxation diélectrique. En effet, la température du maximum de la permittivité $T_{max}(E)$ dépend fortement du champ électrique et se comporte différemment pour les deux directions. On constate en particulier que le comportement relaxeur est supprimé au dessus d'un champ E de l'ordre de 3 et de 1,7 kV/cm pour [111] et [001] respectivement. Ces résultats nous amènent à proposer que le comportement relaxeur est le résultat de la compétition entre deux ordres polaires de type R et Q et que les nano-domaines polaires, à l'origine de la relaxation, sont probablement de symétrie quadratique.

Dans le domaine de température où PZN adopte spontanément la phase R ($T < T_{CR}$), la transition de phase induite par l'application d'un champ électrique E parallèlement à [001] est *irréversible*. La phase quadratique induite est stable après suppression du champ et coexiste avec la phase R. Dans le domaine de température 370-385 K, la phase quadratique est majoritaire alors qu'en dessous de 370 K c'est la phase R qui l'emporte (Figure 13).

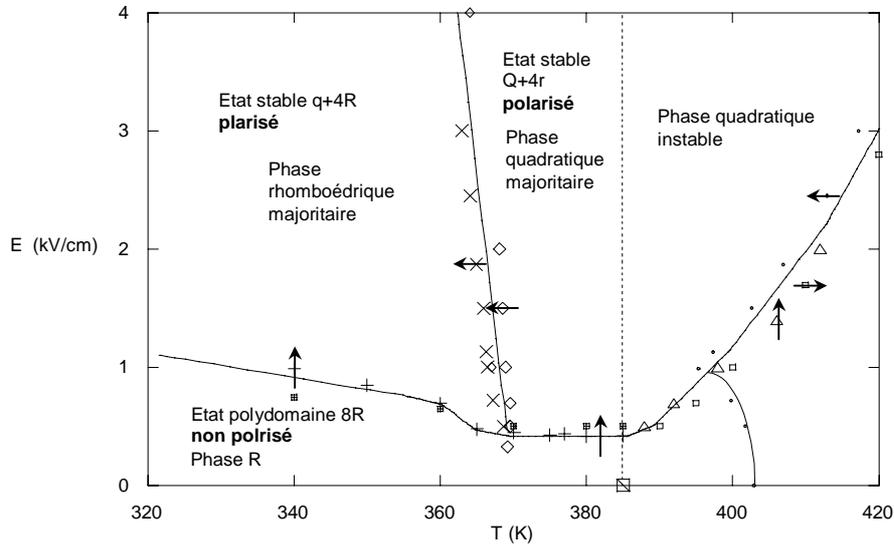


Figure 13 : Diagramme champ électrique-température de PZN suivant [001]. Au dessus de 385 K sont représentés, les points $E_{c-p}(T)$ issus de la diffraction des rayons X, les points $T_{max}(E)$ issus de la mesure de la permittivité électrique, et les points $T_d(E)$ issus des mesures de courant pyroélectriques. En dessous de 385 K sont représentés, les points $E_p(T)$ qui séparent les états polarisés et non polarisés et qui sont issus des mesures de courant de fuite lors d'une polarisation à température constante. La frontière entre l'état quadratique majoritaire (Q+4r) et l'état rhomboédrique majoritaire (q+4R) est déterminée par des mesures diélectriques et pyroélectriques.

Ce phénomène de compétition entre les deux ordres polaires et l'aptitude que montre PZN à changer de symétrie sous l'action d'un champ électrique peuvent s'expliquer à partir de résultats de déterminations structurales, obtenus dans PMN, qui montrent un désordre de déplacement de l'atome Pb [Dkhil, 2001].

II.3.2 PZN-9%PT : propriétés piézoélectrique géantes de la phase monoclinique

Les premières études réalisées par Kuwata *et al.* [Kuwata 1981] montrent que le dopage de PZN, par substitution des cations Zn et Nb par Ti, fait apparaître la phase quadratique entre les phases cubique et rhomboédrique (Figure 14). Autour d'un taux de substitution de 9%, la transition de phase Q-R a lieu à température ambiante et les monocristaux présentent un mélange de phases. Cette composition est appelée composition morphotropique.

Des études récentes, des propriétés physiques de monocristaux de ce système [Park, 1997], montrent que le coefficient piézoélectrique d_{33} et le coefficient de couplage électromécanique k_{33} sont plus importants que ceux connus pour les céramiques du système $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($d_{33} < 600$ pC/N, $k_{33} < 70\%$) utilisées couramment dans les transducteurs. Les valeurs sont optimales autour d'un dopage de 9% ($d_{33} \sim 2000$ pC/N, $k_{33} \sim 90\%$) et pour des monocristaux polarisés suivant [001] (Figure 15). Les premières explications, qui ont été proposés, sont basées sur la coexistence des phases R et Q à température ambiante [Park 1997].

Notre expérience et nos connaissances sur les propriétés structurales de monocristaux de PZN nous ont conduit naturellement vers l'étude de ce système. Une collaboration a débuté en 1999 entre notre laboratoire et Thales Research & Technology (TRT) à Orsay en relation avec la division Thales Under-Water System à Sophia-Antipolis. L'objectif est, d'une part, de caractériser et de comprendre les corrélations entre la structure microscopique des domaines ferroïques et le fort effet piézoélectrique et, d'autre part, de caractériser et d'optimiser ces propriétés piézoélectriques dans le cadre d'applications en imagerie médicale (échographie) et détection sous-marine (sonars).

Des monocristaux de petite taille (<5mm) ont d'abord été synthétisés dans notre laboratoire, puis des monocristaux de taille centimétrique ont pu être obtenus, de manière reproductible, au laboratoire TRT par Alexandra Renault [thèse ECP 2002].

II.3.2.1 Phase monoclinique et états en domaines

☞ [Renault 2002a, 2002b]

Les études par diffraction des rayons X, sur des monocristaux polarisés, nous ont permis de mettre en évidence, qu'à température ambiante, la structure est plutôt monoclinique (M) avec une direction de la polarisation proche de la direction $[10\bar{1}]$. Les paramètres de la maille monoclinique a_M et c_M sont peu différents ($a_M = 4.0617(1)$, $b_M = 4.027(2)$, $c_M = 4.0628(1)$ Å et $\beta \sim 90.19(2)$), on peut donc la comparer à une symétrie orthorhombique de maille double ($a_O = 5.736(1)$, $b_O = 4.027(2)$ et $c_O = 5.754(1)$ Å). D'autres chercheurs [Cox 2001] ont mis en évidence cette nouvelle phase en même temps que nous, en précisant qu'elle était de symétrie orthorhombique sur la base de l'analyse des raies de diffractions (200) (220) et (222). C'est grâce aux cartographies $2\theta-\omega$, autour des raies de diffraction (005) et $(30\bar{3})$, que nous avons pu montrer que la symétrie réelle est monoclinique Pm . Un monocristal polarisé suivant $[10\bar{1}]$ est alors dans un état quasi-

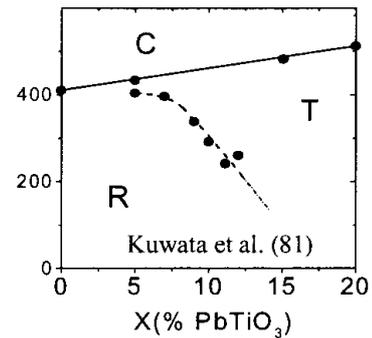


Figure 14 : Diagramme de phase température-taux de dopage en titane des composés PZN-x%PT.

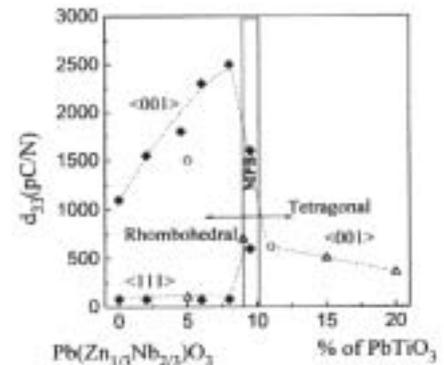


Figure 15 : Evolution du coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} en fonction du taux de dopage. D'après Park et al (1997).

monodomaine ferroélectrique, puisque la polarisation électrique est presque strictement parallèle à $[10\bar{1}]$ (Figure 16). Nous appellerons par la suite cet état (1M).

D'autre part, quand le cristal est polarisé suivant $[001]$ deux états multi-domaines monoclinique polarisés peuvent être obtenus : (i) un état de symétrie macroscopiques $4mm$ (4M) avec quatre directions possibles pour la polarisation locale $[101]$, $[\bar{1}01]$, $[011]$, et $[0\bar{1}1]$ (ii) et un état de symétrie macroscopique $2mm$ (2M) avec deux directions possibles $[101]$ et $[\bar{1}01]$ ou $[011]$ et $[0\bar{1}1]$.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence que la transition de phase quadratique \leftrightarrow monoclinique est caractérisée par une large hystérésis thermique ($\sim 50K$) autour de la température ambiante. Ce résultat

1. nous a permis d'expliquer l'origine de la grande dispersion des valeurs de la permittivité électrique mesurée à température ambiante sur des monocristaux non polarisés, car les deux phases monoclinique et quadratique coexistent avec des proportions variables d'un échantillon à un autre
2. et nous a incité à établir des diagrammes champ électrique-température pour relier les conditions de polarisation de l'échantillon à ses propriétés piézoélectriques.

Rappelons qu'un monocristal brut de synthèse, est spontanément dans un état polydomaine et présente une polarisation macroscopique nulle. Pour faire une caractérisation piézoélectrique il est nécessaire de le polariser par l'application d'un champ électrique. Comme le montre le diagramme champ-température (Figure 17), il est possible de polariser l'échantillon, soit par application d'un champ électrique supérieur à $1kV/cm$, au cours d'un refroidissement à partir de la phase cubique (Mode FC : field cooling), soit par application d'un champ électrique plus important

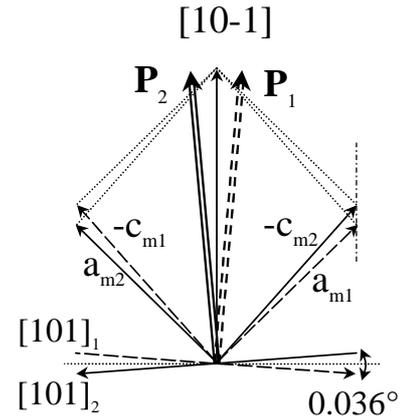


Figure 16 : Relations d'orientations entre les deux familles de domaines ferroélectriques monocliniques. La polarisation électrique est orientée à quelques degrés par rapport à la direction moyenne $[10-1]$.

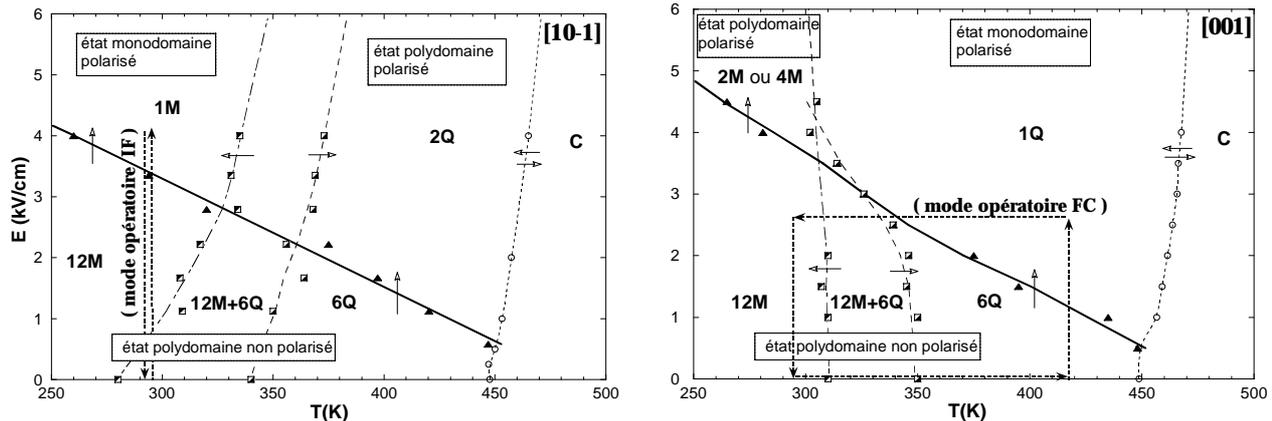


Figure 17 : Diagramme champ électrique-température pour les deux directions $[10-1]$ et $[001]$. La courbe en ligne continue représente la frontière entre un état polarisé et un état non polarisé. Les flèches dessinées sur les courbes désignent le sens du déplacement dans le diagramme, qui a permis d'observer les anomalies correspondantes, durant des mesures de pyroélectricité (\leftarrow , \rightarrow) ou de du courant de fuite (\uparrow). Il faut noter que les points dans la région de l'état non polarisé peuvent aussi correspondre à un état polarisé. Par exemple, le cycle dessiné sur le diagramme pour la direction $[001]$, partant de la température ambiante à champ nul, passe par l'état polarisé monodomaine quadratique (1Q) et transite ensuite dans l'état polarisé (2M ou 4M). Une fois polarisé, l'échantillon garde sa polarisation tant qu'il ne passe pas dans la phase cubique.

(> 4 kV/cm) à température ambiante (mode IF : increasing field). Pour chaque direction cristallographique de polarisation, les meilleures performances sont obtenues lorsque le chemin parcouru dans le diagramme champ température passe par un état monodomaine. Pour la direction $[10\bar{1}]$, il suffit de polariser directement à température ambiante, puisque c'est la direction préférée par le moment dipolaire électrique de la phase monoclinique. Pour la direction $[001]$, il faut polariser en refroidissant à partir de la phase quadratique tout en appliquant un champ électrique constant.

II.3.2.2 Relation propriétés électromécaniques – état polarisé

✍ Ces résultats sont en cours de publication

Orientation	[001]		[10-1]	
	Etat polarisé		1M	2Q
	2M-4M 295 K	1Q 360 K	295 K	360 K
Permittivité diélectrique relative ϵ_{33}	5300	2300	1000	11000
Vitesse de son longitudinale v_1 (m/s)	2200	2550	3200	2600
Compliance élastique s_{33} (pN/m ²)	184	52	18	20
Coefficient piézoélectrique d_{33} (pC/N)	2730	830	250	550
Coefficient de couplage électromécanique k_{33} %	93	80	60	40

Tableau 1 : Propriétés électromécaniques du mode longitudinal (33) des monocristaux PZN-9%PT pour divers états polarisés. Les températures de mesure sont 295 K et 360 K pour la phase monoclinique et quadratique respectivement.

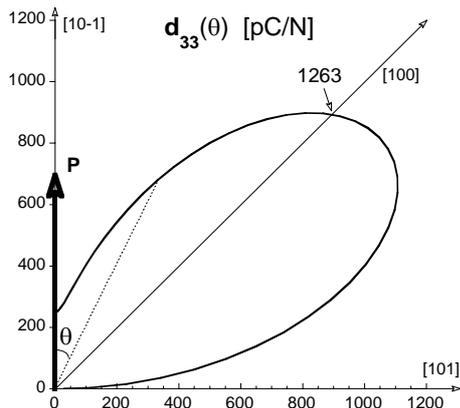


Figure 18 : Représentation en coordonnées polaires du coefficient d_{33} , calculé suivant une direction faisant un angle θ par rapport au moment dipolaire électrique.

Le tableau 1 montre la comparaison des propriétés piézoélectriques du mode longitudinal, entre la phase monoclinique et la phase quadratique, pour les deux orientations cristallographiques $[001]$ et $[10\bar{1}]$. On constate que (i) pour les deux orientations, le coefficient de couplage électromécanique k_{33} est plus important dans la phase monoclinique et (ii) pour une direction donnée, la permittivité diélectrique ϵ_{33} , la compliance élastique s_{33} et le coefficient piézoélectrique d_{33} sont plus grands pour l'état polydomaine. Pour comprendre ce dernier effet nous avons déterminé les propriétés intrinsèques de l'état (1M) en assimilant sa symétrie à celle d'une phase orthorhombique (voir début du II.3.2.1.). Les coefficients piézoélectriques pour une orientation donnée sont alors calculés, par changement de repère, à partir du tenseur piézoélectrique $[d_{i\alpha}]$ défini dans la maille orthorhombique ($[101]$, $[0\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$).

La figure 18 montre que le coefficient piézoélectrique passe par un maximum pour une direction faisant un angle de l'ordre de 53° par rapport au moment dipolaire électrique. La forte valeur de ce maximum (1330 pC/N) est due au fort coefficient de cisaillement $d_{15} = 3180$ pC/N. Nous expliquons ainsi pourquoi le coefficient d_{33} est plus important suivant la direction $[001]$ ($\theta = 45^\circ$) que suivant la direction $[10\bar{1}]$ (et même $[111]$).

D'autre part, on constate que les valeurs calculées pour d_{33} (ainsi que d_{31}) sont 2 fois plus faibles que celles mesurées (Tableau 2), alors que pour la permittivité relative ϵ_{33} les valeurs mesurées et calculées sont très proches. Cette différence est attribuée à un effet de coexistence de domaines (Figure 19). En effet, un domaine soumis à un champ électrique, faisant un angle par rapport à sa direction de polarisation électrique, subit des cisaillements en plus des déformations longitudinales et transverses. Pour une famille de domaines de l'état 2M par exemple, avec une polarisation électrique située à 45° par rapport au champ électrique bas niveau, les composantes de

déformation non nulles sont S_1 , S_2 , S_3 , et S_5 (Figure 19). La deuxième famille de domaines subit les mêmes déformations mais avec un cisaillement inverse ($-S_5$). La coexistence de ces deux familles de domaines fait que des contraintes internes sont créées pour s'opposer à ce cisaillement (Figure 19). Des contraintes sont donc indirectement induites par le champ électrique et, par conséquent, le coefficient piézoélectrique mesuré dépend aussi des compliances élastiques $s_{\alpha\beta}$. Les contraintes créées dépendent fortement de la structure et de la répartition des domaines dans le volume du cristal (orientations et densité des parois de domaines).

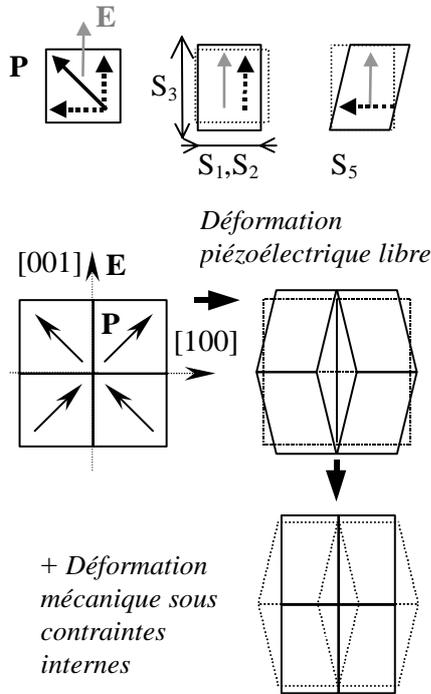


Figure 19 : Contribution de la coexistence des domaines dans la déformation piézoélectrique. La composante du moment dipolaire perpendiculaire au champ électrique conduit au cisaillement d'un domaine.

Orientation		[001]	[10-1]
Etat polarisé		2M-4M	2T
ϵ_{33}	Mesuré	5300	12000
	Calculé	5200	11000
d_{33} (pC/N)	Mesuré	2730	550
	Calculé	1264	--

Tableau 2 : Permittivité diélectrique relative et coefficient piézoélectrique mesurés pour les états polydomaines. Les valeurs calculées correspondent à une seule famille de domaines ayant la même orientation : elles sont déduites, par changement d'axes, à partir des valeurs intrinsèques mesurées sur l'état 1M. $d_{33}^{[001]} = (d_{33} + d_{31} + d_{15}) / (2\sqrt{2})$. $\epsilon_{33}^{[001]} = (\epsilon_{33} + \epsilon_{11}) / 2$.

Les travaux publiés dans la littérature concernent généralement les propriétés des monocristaux polarisés suivant [001] et la caractérisation de cet état polydomaine dans sa globalité. Yin *et al* [2000, 2002], par exemple, caractérisent des monocristaux de PZN-4.5%PT en comparant les états polydomaines de symétrie macroscopique $2mm$ et $4mm$, (2R et 4R, polarisés dans la phase rhomboédrique), alors qu'aucune caractérisation de l'état monodomaine (1R) n'est faite. La comparaison des valeurs mesurées et calculées est inexistante sur ce type de composés de perovskites complexes, elle n'existe que pour quelques composés simples tel que $KNbO_3$ [Nakamura 2000, 2001]. La symétrie de ce composé à température ambiante est orthorhombique et une évolution de $d_{33}(\theta)$, similaire à PZN-9%PT (Figure 18) a aussi été présentée

récemment par Nakamura [2001]. Cependant, les valeurs obtenues sont d'un ordre de grandeur plus faibles ($d_{33cal}^{[001]} = 87,2$ pC/N) que celles de PZN-9%PT ($d_{33cal}^{[001]} = 1264$ pC/N). De plus, d'après ces auteurs, la valeur de d_{33} calculée pour l'état 2O (équivalent à 2M dans notre cas) est de l'ordre de 12% inférieure à la valeur mesurée.

Pour l'état polydomaine polarisé, la différence entre valeurs calculées et mesurées est très importante pour PZN-9%PT, alors que pour le composé $KNbO_3$ cette différence est faible. Ces comportements différents peuvent être reliés aux différences dans les propriétés structurales et mécaniques de ces deux composés :

1. La distorsion ferroélastique de la maille polaire, par rapport à la maille cubique, est plus importante pour les composés simples ($KNbO_3$: 1,6%) que pour les composés complexes (PZN-9%PT : 0,8%). Les déformations locales entre domaines à « 90° » sont donc deux fois plus faibles pour PZN-PT.
2. Les compliances élastiques sont deux fois plus faibles pour les composés simples ($KNbO_3$: $s_{33} = 5,4$ et

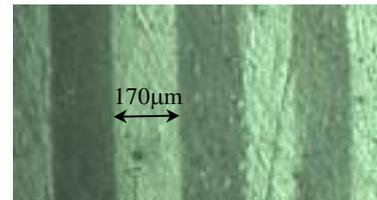


Figure 20 : Domaines ferroélectriques observés à la surface métallisée [001] d'un monocristal PZN-9%PT dans l'état 2M.

$s_{55} = 40 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ que pour les composés complexes (PZN-9%PT : $s_{33} = 18$ et $s_{55} = 187 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$). Pour la même déformation d'un monodomaine, la contrainte est 3 fois plus faible pour PZN-PT.

En conséquence, pour un état poly-domaine donné, l'énergie de déformation élastique est environ dix fois plus faible pour PZN-PT. Ceci conduit à la formation de domaines de taille comparables à celle du cristal, pour les composées simples, avec une densité faible de parois de domaines. Alors qu'un état poly-domaine, avec une densité de parois plus importante peut être stable dans le cas de PZN-PT. Ce qui explique les petites tailles de domaines observées ($\sim 100 \mu\text{m}$, figure 20) et un « pavage » en 3 dimensions du cristal PZN-PT. Dans ce matériau, les domaines interagissent beaucoup plus fortement et la contribution extrinsèque de la coexistence des domaines peut être importante.

Cette explication reste à confirmer, par une estimation de la contribution des contraintes internes à partir de quelques modèles de configurations de domaines.

II.3.3 PZN-4,5%PT : Phase orthorhombique intermédiaire entre les phases Q et R

L'existence de l'hystérésis thermique observée dans le domaine 280–350 K, représente un obstacle dans l'utilisation des monocristaux PZN-9%PT pour les transducteurs large barge. En effet, pour les applications, il est souhaité que les propriétés électromécaniques varient peu et de façon réversible en fonction de la température autour de leur température de fonctionnement *i.e.* dans le domaine 273–380 K pour les S.O.N.A.R.S. ou autour de 310 K pour les sondes échographiques.

D'après le diagramme de phase binaire PZN-x%PT, la température de transition entre les deux phases ferroélectriques, augmente quand le taux de dopage en Ti diminue [Kuwata, 1981]. D'autre part, le coefficient de couplage électromécanique $k_{33}^{[001]}$ varie peu en fonction du taux de dopage et reste supérieur à 80% [Park, 1997]. On a donc choisi de s'intéresser aux monocristaux de PZN-4,5%PT pour lesquels la transition $R \leftrightarrow Q$ a lieu autour de 380 K.

Orientation	[001]	$[10\bar{1}]$
Etat polarisé	4R	2R
Permittivité diélectrique relative ϵ_{33}	5341	5190
Vitesse de son longitudinale v_1 (m/s)	2276	2844
Compliance élastique s_{33} (pN/m ²)	112	54
Coefficient piézoélectrique d_{33} (pC/N)	2048	1355
Coefficient de couplage électromécanique k_{33} %	89%	85%

Tableau 3 : Propriétés électromécaniques du mode longitudinal (33) des monocristaux PZN-4,5%PT pour deux directions de polarisations à 295 K. Les états 4R et 2R désignent les états poly-domaine polarisés dans la phase rhomboédrique.

Le tableau 3 montre que les coefficients d_{33} et k_{33} mesurés sont aussi intéressants que ceux des monocristaux PZN-9%PT. La figure 21 montre bien que la composition 4,5% convient mieux pour les applications, car l'hystérésis thermique est située au-dessus du domaine d'application.

L'étude de l'influence de la direction du champ électrique, sur la transition de phase $R \leftrightarrow Q$, a permis de mettre en évidence une phase intermédiaire dont la symétrie est très probablement orthorhombique. En effet, en polarisant suivant la direction $[10\bar{1}]$, on constate que dans un large intervalle de température dans lequel une transition entre deux états poly-domaines de forte

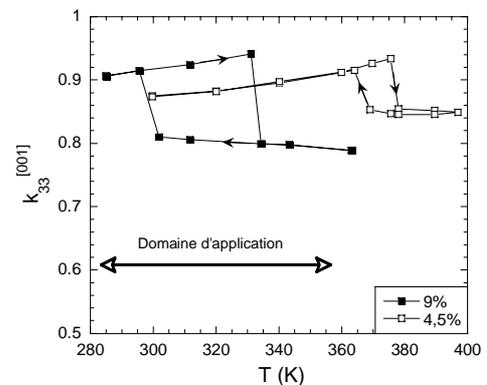


Figure 21 : Comparaison des évolutions thermiques des coefficients de couplage électromécanique entre PZN-9%PT et PZN-4,5%PT.

permittivité ($2Q \rightarrow 2R$) est attendu, la permittivité électrique devient relativement faible (figure 22). De plus, la largeur de cet intervalle augmente quand le champ électrique augmente. Dans ce même intervalle de température, la distance réticulaire $d_{(20\bar{2})}$ subit une augmentation importante indiquant un allongement de la maille suivant la direction $[10\bar{1}]$ ce qui est caractéristique de la phase orthorhombique (Figure 6, page 16).

On peut décrire dans ces conditions la séquence de transitions de la façon suivante : $2Q \rightarrow 1O \rightarrow 2R$. Il reste à confirmer la symétrie orthorhombique de cette phase intermédiaire, par une étude structurale plus complète, comme nous l'avons fait dans le cas de la phase monoclinique pour PZN-9%PT [Renault 2002].

D'autre part, cet état intermédiaire est aussi retrouvé dans le domaine de température 375–390 K au cours d'un chauffage sans champ électrique appliqué (Figure 22). D'une façon générale, cette phase intermédiaire n'est observée que si les monocristaux sont polarisés. En effet les résultats des études structurale ou diélectrique de monocristaux non polarisés ne montrent aucun signe relatif à son existence. Ceci montre que la phase orthorhombique ne peut être stable que s'il y a une corrélation à longue portée de la polarisation locale (*i.e.* phase mère dans l'état macro-domaines).

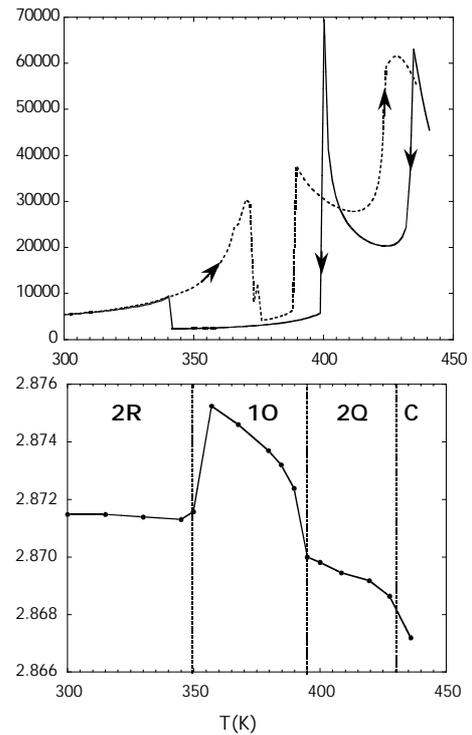


Figure 22 : Permittivité diélectrique (en haut) lors d'un refroidissement sous champ électrique suivant $[10\bar{1}]$ (2kV/cm) et lors d'un chauffage sans champ électrique appliqué. Distance réticulaire $d_{(20\bar{2})}$ mesurée lors d'un refroidissement sous un champ électrique de 1kV/cm suivant $[10\bar{1}]$.

II.3.4 Origine structurale des propriétés piézoélectriques géantes

Rappelons que le composé PZN transite spontanément de la phase C à la phase R de façon très diffuse (C→R). Avec un champ électrique appliqué (~ 1 kV/cm) suivant [001], une phase quadratique (Q) intermédiaire est induite (C→Q→R).

En l'absence de champ, PZN-4,5%PT transite de la phase C à la phase Q puis de manière diffuse vers la phase R : C→Q→R. Avec un champ électrique appliqué suivant $[10\bar{1}]$, une phase orthorhombique (O) intermédiaire est induite (C→Q→O→R).

PZN-9%PT transite spontanément de la phase C à la phase Q et puis de manière diffuse vers la phase monoclinique : C→Q→M. Contrairement au deux premiers composés, la phase R n'est jamais observée, même durant l'application d'un champ électrique suivant [111].

Le caractère diffus des transitions de phase, peut être expliqué par la formation d'un état micro-domaines ferroélastiques. En effet, dans les monocristaux non polarisés, la taille des domaines est très petite (de ~0,07µm pour PZN jusqu'à quelques µm pour PZN-9%PT) et par conséquent l'énergie élastique due à la coexistence des domaines ferroélastiques, doit jouer un rôle important dans la compétition entre phases. Rappelons que le modèle de Landau, ne prenant en compte que l'énergie du volume à contrainte nulle, reproduit bien le comportement des perovskites simples, tels que BaTiO₃, PbTiO₃ ... pour lesquels la taille des domaines est comparable à celle du cristal. De plus, pour PZN et PZN-4.5%PT, l'effet de l'énergie élastique, due à la coexistence de micro-domaines, conduit à l'absence de certaines phases ferroélectriques qui ne peuvent être stabilisées que par l'application d'un champ électrique.

Par ailleurs, les composés PZN-PT montrent une aptitude plus importante à se déformer, sous l'action d'un champ électrique appliqué dans une direction différente de celle du moment dipolaire :

1. La phase R de PZN subit une faible distorsion monoclinique irréversible quand un champ électrique est appliqué suivant [001] [Thèse A. Lebon 2001]. Ce type de distorsion a aussi été observé dans PZN-8%PT, la symétrie de la phase monoclinique est C_m (noté M_A) [Ohwada 2001]. En d'autres termes le moment dipolaire électrique s'écarte de la direction [111] pour se rapprocher de la direction [001] (Figure 23).
2. Dans PZN-9%PT polarisé suivant [001], l'écart entre les paramètres (c_M - a_M) de la maille monoclinique M de symétrie Pm (noté aussi M_C) est plus important que celui déterminé quand on polarise le monocristal suivant $[10\bar{1}]$. Ceci suggère que le moment dipolaire électrique de la maille M_C est plus écarté de la direction $[10\bar{1}]$ (Figure 23).

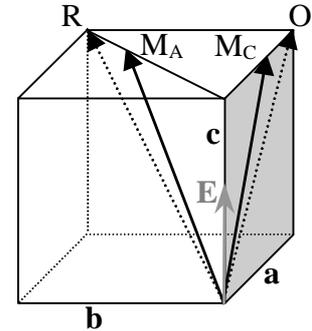


Figure 23 : Direction des moments dipolaires électriques des phases ferroélectriques, R, M_A , O et M_C .

$-d_{31}^{[001]}$ [pC/N]	4R (PZN-4,5%PT)	4M (PZN-9%PT)
Transverse [110]	1114	1110
Transverse [100]	827	1840

Tableau 4 : Coefficient piézoélectrique transverse mesuré pour deux directions de propagation différentes [110] et [100] sur des monocristaux polarisés suivant [001].

Ce comportement structural des composés PZN-PT est à l'origine de leurs propriétés piézoélectriques importantes. En effet, c'est la polarisation suivant [001] qui donne les plus forts coefficients piézoélectriques longitudinal et transverse ($d_{33}^{[001]}$, $d_{31}^{[001]}$), pour les taux de dopage 4,5% et 9%, dont les états polarisés sont poly-domaines 4R et 4M respectivement. Le tableau 4 montre

que le coefficient piézoélectrique transverse¹ $d_{31}^{[001]}$ est plus important, dans l'état 4R pour la direction [110] et dans l'état 4M pour la direction [100]. Or nous avons vu au § II.3.2.2., que les coefficients piézoélectriques de cisaillement, intrinsèques à la maille polaire, interviennent lorsque la direction de la mesure fait un angle par rapport au moment dipolaire. Il s'agit du coefficient de cisaillement relatif à la rotation du moment dipolaire dans le plan ([001] ;[110]) pour le coefficient $d_{31}^{[001]/[110]}$ de l'état 4R, et du coefficient de cisaillement relatif à la rotation du moment dipolaire dans le plan ([001] ;[100]) pour le coefficient $d_{31}^{[001]/[100]}$ de l'état 4M. Ces observations sont conformes aux distorsions structurales décrites ci-dessus en items 1 et 2 (Figure 23).

Enfin, les valeurs des rapports des coefficients piézoélectriques d_{15}/d_{33} , et des compliances élastiques s_{55}/s_{33} présentées au tableau 5 montrent bien cette particularité du composé PZN-9%PT par rapport aux composés simples comme $KNbO_3$ et $BaTiO_3$.

	PZN-9%PT Symétrie O	$KNbO_3$ symétrie O	$BaTiO_3$ symétrie Q
d_{15}/d_{33}	13	7	5
s_{55}/s_{33}	10	5	2

Tableau 5 : Rapports des coefficients piézoélectriques d_{15}/d_{33} , et des compliances élastiques s_{55}/s_{33} calculés à partir des grandeurs intrinsèques de la maille polaire.

¹ La déformation piézoélectrique est mesurée suivant une direction perpendiculaire à la polarisation macroscopique [001]

III Projets de Recherche

Comme l'ont montré nos études sur les composés PZN-PT, la famille des perovskites complexes dopées au titane manifeste de très fortes propriétés piézoélectriques. Ces réponses géantes sont observées dans certaines régions du diagramme de phase (température–composition) de solutions solides telles que $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT, avec $x \approx 0.48$), $(PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3)_{1-x}-(PbTiO_3)_x$ (PZN-PT, avec $x \approx 0.09$), $(PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)_{1-x}-(PbTiO_3)_x$ (PMN-PT, avec $x \approx 0.35$) ... appelées **zones morphotropiques**. Nous envisageons de poursuivre l'étude de ces systèmes dans un but fondamental mais aussi dans le cadre d'applications.

Ces matériaux présentent un intérêt important pour la fabrication de transducteurs générant des ultrasons, car la bande passante acoustique est directement liée au coefficient de couplage électromécanique. Cependant, l'utilisation de ces matériaux à l'état céramique, (comme le $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ depuis 50 ans) dans la fabrication des sondes échographiques ou les sonars, ne permettra pas d'exploiter pleinement les performances mises en évidence sur des monocristaux de PMN-35%PT ou de PZN-9%PT (la synthèse de gros monocristaux de PZT n'étant pas encore réussie actuellement). Il s'avère donc nécessaire d'étudier la faisabilité de transducteurs en utilisant des monocristaux. On commencera par étudier la modification des propriétés piézoélectriques du monocristal sous l'action de contraintes telles que, un fort champ électrique, une contrainte mécanique, un cycle thermique, ... Cette étude se déroule actuellement, dans le cadre du renouvellement de la collaboration avec le laboratoire TRT (Thales, Orsay) et d'un financement de la division sonars de Thales (TUS à Sophia Antipolis) (Thèse C. Augier qui vient de débiter)².

La structure réelle de ces composés est un peu mieux comprise depuis la mise en évidence, ces dernières années, de nouvelles phases de symétrie autre que quadratique ou rhomboédrique (PZT [Noheda 2001], PZN-PT [Renault 2002], PMN-PT [Ye 2001]). Dans le cas des céramiques PZT, par exemple, le diagramme de phase vient d'être modifié après la découverte d'une nouvelle phase (monoclinique centré) [Noheda 2001] ; découverte qui serait due, d'après les auteurs, à l'obtention de céramiques plus homogènes en composition. Dans tous ces composés, les diagrammes montrent une très grande sensibilité de la structure au taux de dopage en Ti. Les symétries déterminées par diffraction représentent une moyenne à l'échelle macroscopique, et ne peuvent donc nous renseigner sur les fluctuations de symétrie à l'échelle microscopique. Le désordre des cations métalliques, sur le site B de la structure perovskite, est le point commun de tous ces composés complexes, il semble être à l'origine des propriétés observées. Il est donc intéressant d'étudier la répartition des cations, de valence différente, occupant le même site et de préciser son influence sur la symétrie macroscopique de la maille. J'ai commencé cette étude, depuis un an, en faisant appel à la modélisation numérique, en collaboration avec Marc Hayoun (laboratoire LSI, Ecole Polytechnique).

Enfin, il m'a été confié l'animation de l'opération scientifique « Nano-poudres et nano-matériaux » créée depuis le renouvellement du contrat d'association du laboratoire avec le CNRS. Cette opération vise à étudier l'influence de la *réduction de la taille des grains* sur les propriétés physiques des composés synthétisés au laboratoire par la méthode de lyophilisation, méthode qui a été mise en place depuis trois ans. Cette méthode permet, en plus d'obtenir des *composés dopés* qui sont très *homogènes* et dont la taille des grains approche les 10 nm. Ces deux atouts de la méthode m'intéressent particulièrement pour l'étude des perovskites complexes.

² Cette étude, étant une poursuite de la recherche déjà réalisée, n'est pas développée dans cette partie.

III.1 MODELISATION NUMERIQUE DU DESORDRE CHIMIQUE DANS LES PEROVSKITES COMPLEXES

Collaboration : Marc Hayoun, Laboratoire des Solides Irradiés, (CEA/Ecole Polytechnique, Plaiseau)

Il a été mis en évidence, par microscopie électronique à transmission et par diffraction des rayons X, des zones ordonnées d'une taille de l'ordre de 5 nm et de symétrie apparente $Fm\bar{3}m$ dans les composées PMN [Dkhil 1999], PZN [Lebon 2001]. Ces zones ordonnées sont de deux types : (i) un ordre de type 1:1 dans les composés $A[B^{+3}]_{1/2}[B'^{+5}]_{1/2}O_3$ où les cations B et B' occupent des sites distincts notés α et β et (ii) un ordre de type 1:2 dans les composés $A(B^{+2}_{1/3}B'^{+5}_{2/3})O_3$ où le site β n'est occupé que par les cations B'^{+5} , alors que le site α est occupé de façon aléatoire par les cations B et B' : $A[B_{2/3}B'_{1/3}]_{1/2}[B'^{+5}]_{1/2}O_3$. Par exemple, dans $Pb(Mg^{+2}_{1/3}Nb^{+5}_{2/3})O_3$ les domaines ordonnés 1:2 ne représentent que 12% environ du volume total [Dkhil 1999].

Le but de cette étude est d'essayer de déterminer la distribution la plus favorable des cations B et B', de charge différente, pour en déduire la structure localement adoptée (nano-domaine) et une évaluation du champ local qui joue un rôle important dans les propriétés diélectriques.

La collaboration, qui vient de débiter, concerne la simulation numérique à l'échelle atomique de ces composés. Leur caractère fortement ionique, associé à la substitution du cation B par des cations de charge différente, nous a conduit à nous interroger sur la contribution des interactions purement coulombiennes, est-elle dominante ou pas dans la distribution des cations B. Nous avons donc commencé par une étude générique, en modélisant les interactions par les seuls termes coulombiens et en utilisant un réseau rigide. Nous recherchons les configurations d'énergie minimum, notamment à basse température, en échantillonnant l'espace des configurations par la méthode de Monte Carlo. Nous venons de mettre en évidence, dans la structure de type 1:2, un ordre particulier des cations sur les sites α (sous réseau c.f.c. des sites B). Nous poursuivons l'étude de la transition ordre désordre de cet ordre particulier (figure 24).

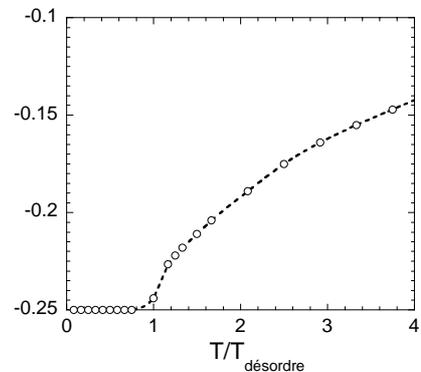


Figure 24 : Evolution du paramètre d'ordre sur le site α de la structure de type 1:2 en fonction de la température.

Selon les résultats obtenus, nous envisagerons des niveaux de modélisation plus complets, incluant des termes non coulombiens d'ions rigides, voire éventuellement des termes rendant compte de la polarisation des ions. Dans ce cas, nous ne chercherons pas à reproduire les propriétés d'un composé bien déterminé, mais une liste de propriétés en fonction d'un paramètre d'ordre, de la taille des ions et du nombre de cations se partageant le site B.

III.2 MATERIAUX NANOSTRUCTURES A BASE DE RELAXEURS FERROELECTRIQUES

Il existe de nombreuses études montrant l'influence de la taille des grains sur les propriétés diélectriques de composés ferroélectriques classiques tels que $BaTiO_3$ ou $PbTiO_3$ [Bernabeni 1995]. Dans $BaTiO_3$, la réduction de la taille des grains conduit à un abaissement des températures critiques de transition de phase avec une diminution, et une diffusivité croissante, de la constante diélectrique, jusqu'à disparition complète pour des tailles de grains de l'ordre de 100 nm [Gaboche 1993, Niepce 2001]. Cet écroulement des propriétés diélectriques est associé à la disparition des phases ferroélectriques. Or, dans les composés relaxeurs (PMN, PZN, PSN, ...) les propriétés diélectriques ne sont pas associées à l'établissement d'un ordre ferroélectrique à longue portée. Il est donc probable que ces propriétés continuent d'exister pour des tailles de grains beaucoup plus petites. L'élaboration de matériaux relaxeurs ferroélectriques sous forme *nano-cristalline* présente alors un intérêt évident par la possibilité d'obtenir des compositions plus *homogènes* chimiquement.

La méthode sol-gel est le procédé le plus couramment utilisé pour la synthèse de nano-matériaux ferroélectriques sous forme de couche mince [Yuzyuk 2001]. La méthode de lyophilisation n'a pas été utilisée jusqu'ici, pour élaborer des ferroélectriques classiques ou relaxeurs, sans doute en raison de la difficulté à solubiliser les oxydes. Nous venons juste de réussir à synthétiser, par cette technique, $BaTiO_3$ (~25nm, figure 25) qui est le composé de base pour les études et les applications de la ferroélectricité [Bogicevic 2002], et $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ [Ménoret 2002], composé utilisé pour l'élaboration de couches minces. Sur ce dernier, nous avons pu tester l'homogénéité du dopage en comparant deux céramiques, la première obtenue par frittage de la nano-poudre et la deuxième obtenue par la méthode classique de mélange d'oxydes. Comme le montre la 26, les raies de diffraction des rayons X de la première céramique sont beaucoup mieux définies, avec de faibles largeurs à mi-hauteur.

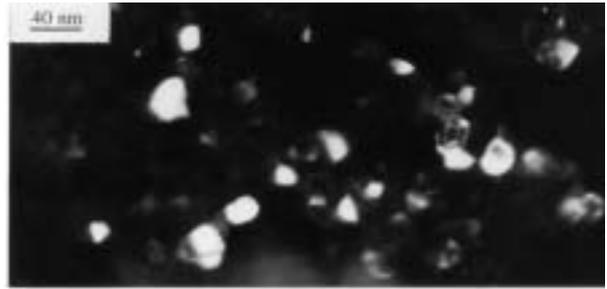


Figure 25 : Grains de la nano-poudre $BaTiO_3$ obtenue par lyophilisation. Image en fond noir obtenue au Microscope électronique à transmission.

Nous envisageons d'autres matériaux relaxeurs à base de plomb, en particulier PMN-PT, PZN-PT et PZT. Il s'agit dans un premier temps d'étudier l'effet de la taille des grains sur la structure cristallographique et l'ordre chimique, par diffraction des rayons X et diffusion Raman. Les mesures de la permittivité diélectrique, de la polarisation électrique, ... seront effectuées sur des céramiques denses nécessitant l'utilisation d'un dispositif de frittage sous charge pour éviter un grossissement important des grains.

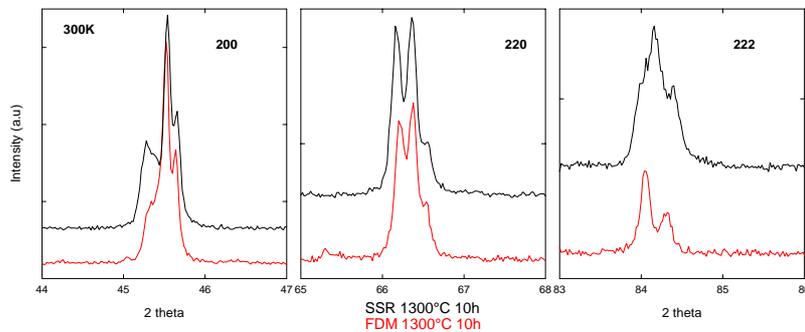


Figure 26 : Diagrammes de diffraction des rayons X ($Cu K\alpha$) sur les céramique $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ obtenues : par frittage de la nano-poudre (en bas, FDM : freeze drying method) et par la méthode classique de mélange d'oxydes (en haut, SSR : solid state reaction). La structure à température ambiante est quadratique.

IV Bibliographie

- M. Angioloni, H. Dammak and A. Dunlop, *Philosophical Magazine Letters*, 82 **2002** 81-89.
- A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur and R. S. Averback, *Europhysics Letters*, 15 (1991) 37.
- C. Bogicevic, F. Laher-Lacour, C. Malibert, B. Dkhil, C. Ménoret, H. Dammak, M. L. Giorgi, J.M. Kiat., *Ferroelectrics* 270 (**2002**) 57-62 (*Proceeding of 10th International Meeting on Ferroelectricity (IMF10)*).
- N. Bernabeni, A. Leriche, B. Thierry, J.C. Nièpce and R. Waser, *Fourth Euroceramics*, 5 (1995) 203-210.
- G. Caboche, F. Chaput, J.P. Boilot, J.C. Nièpce, *Silicates Industriels*, 58 (1993) 103-107.
- E.V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva and S. B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 1681-84.
- D.E. Cox, B. Noheda, G. Shirane, Y. Uesu, K. Fujishiro and Y. Yamada: *Appl. Phys. Lett.* 79(3) (2001) 400.
- H. Dammak, A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur and N. Lorenzelli, *Phil. Mag. Lett.*, **1993a**, Vol. 67, 253-259.
- H. Dammak, D. Lesueur, A. Dunlop, P. Legrand and J. Morillo, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **1993b**, vol. 126, 111-114.
- H. Dammak, A. Dunlop, D. Lesueur, A. Brunelle, S. Della-Negra and Y. Lebeyec, *Phys. Rev. Lett.* 74 (**1995**) 1135-1138.
- H. Dammak, A. Dunlop and D. Lesueur, *NIMB (Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. Section B)*, 107 (**1996**) 204-211.
- H. Dammak and A. Dunlop, *NIMB (Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. Section B)*, 146 **1998** (285).
- H. Dammak, A. Dunlop and D. Lesueur, *Philosophical Magazine A*, 79 **1999** 147-166.
- H. Dammak, A. Lebon and G. Calvarin, *Ferroelectrics vol 235* **1999** 151-158.
- B. Dkhil, *Thèse Ecole Centrale Paris*, (1999).
- B. Dkhil, J. M. Kiat, G. Calvarin, G. Baldinozzi, S. B. Vakhrushev and E. Suard, *Phys. Rev. B* **65**,(2001) 24104.
- A. Dunlop, D. Lesueur, J. Morillo, J. Dural, R. Spohr, and J. Vetter, *Nucl. Instr. & Meth.* B48 (1990) 419-424.
- J. M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, Malibert C., G. Calvarin, *Physical Review*, 65 (2002) 064106
- J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Ferroelectrics*, 22 (1979) 863-867.
- J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Ferroelectrics.*, 37 (1981) 579-582
- D. La-Orautapong, B. Noheda, Z. G. Ye, P. M. Gehring, J. Toulouse, D. E. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 144101
- A. Lebon, *Thèse Ecole Centrale Paris*, (2001).
- A. Lebon, M. El Marssi, R. Farhi, H. Dammak and G. Calvarin, *J. Appl. Phys.* Vol 89, Issue 7, (**2001**) pp 3947-3954.
- A. Lebon, H. Dammak, G. Calvarin, I. Ould Ahmedou *J. Phy : Condens. Matter.*, Vol. 14.(**2002**) 7035-7043
- D. Lesueur and A. Dunlop, *Radiat. Effects Defects in Solids*, 126 (1993) 163.
- Y. Lu, D.Y. Jeong, Z.Y. Cheng, T. Shrout and Q.M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(11) (2002) 1918-1920.
- C. Ménoret, C. Bogicevic, H. Dammak, B. Dkhil, P. Gemeiner and J.M. Kiat, *7th International Symposium on Ferroic Domains and mesoscopic structures* (Presque Ile de Giens, September 15-19, 2002)
- W.J. Merz, *Phys. Rev.*, 95 (1954) 690-699.
- M. Mulvihill, L. e. Cross, W. Cao and K. Uchino, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1462-68.
- K. Nakamura, T. Tokiwa et Y. Kawamura (2001). *Proceedings of the 12th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, (IEEE Service Center, Piscataway, NJ, 2000), **II**, 717
- K. Nakamura and Y. Kawamura, *IEEE, Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 47 (2000) 750
- J. C. Nièpce, "Diélectriques à grains très fins", *ARAGO 27 (2001) pp 149, Observatoire Français des Techniques Avancé.*
- B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross, *Physical Review*, vol. 63, no. 1, (2001) 014103-014200
- B. Noheda, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, no. 1, (2002) 27-34.
- K. Ohwada, K. Hirota, P.W. Rehrig, P.M. Gehring, B. Noheda, Y. Fujii, S.E. Park and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**(9) (2001) 2778-2783.
- S. E. Park and T.R. Shrout, *J. Appl. Phys.*, **82**(4) (1997) 1804.
- A. Rabinkin, M. Talianker, and O. Botstein, *Acta metall.*, 29 (1981) 6914.
- J-M. Raulot, G. Baldinozzi, R. Seshadri and P. Cortona, *Solid State Sciences*, 4 (2002) 467-474.

- A-E. Renault, H. Dammak, G. Calvarin, M. Pham Thi and P. Gaucher, *Japanease Journal of Applied Physiscs*, 41 (2002a) pp 1-5.
- A-E. Renault, H. Dammak, P. Gaucher, M. Pham Thi and G. Calvarin, *Accepté dans IEEE, ISAF Proceeding, (XIIIth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics 2002b* May 28-June 1(Nara, Japon).)
- Y.K. Vohra, S. K. Sikka, E. S. K. Menon and R. Krishnan, *Acta. Met.* 28 (1980) 683.
- B.E. Vugmeister and H. Rabitz, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 024111.
- Y. Yamashita, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 (1994).
- Z. G. Ye, B. Noheda, M. Dong; D. Cox, and G. Shirane, *Physical Review*, vol. 64, no. 18, (2001), pp. 184114
- J. Yin and W. Cao, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 7438.
- J. Yin and W. Cao, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 444.
- Yu. I. Yuzyuk, V. A. Alyoshin, I. N. Zakharchenko, and E. V. Sviridov, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 134107

V Publications Représentatives

TEM observations of iron and nickel foils irradiated by fullerene ions at room temperature

H. Dammak and A. Dunlop

ω phase in individual tracks induced by irradiation of α -titanium with MeV fullerenes

M. Angioloni, H. Dammak and A. Dunlop

Kinetic study of PZN polarisation under a static electric field

H. Dammak, A. Lebon and G. Calvarin

The cubic to rhombohedral phase transition of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$: a high-resolution X-ray diffraction study on single crystals

A. Lebon, H. Dammak, G. Calvarin, I. Ould Ahmedou

Domain structures in Monoclinic PZN-9%PT poled single crystals

A-E. Renault, H. Dammak, G. Calvarin, M. Pham Thi and P. Gaucher.

Domain Engineering of PZN-9%PT Single Crystals and Piezoelectric Related Properties

A-E. Renault, H. Dammak, P. Gaucher, M. Pham Thi and G. Calvarin

VI Résumé

Nos études structurales et piézoélectriques sur les monocristaux de solutions solides $Pb[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}Ti_xO_3$ (PZN-xPT), de la famille des perovskites complexes dopées au titane, montrent que des propriétés piézoélectriques importantes peuvent être optimisées et atteindres, par exemple, les valeurs suivantes pour le composé $x=0.09$ polarisé suivant $[001]$: $\epsilon_{r33}^{[001]} = 5300$, $d_{33}^{[001]} = 2700 pC/N$ et $k_{33} = 93\%$. Les propriétés mesurées dépendent des propriétés intrinsèques de la phase ferroélectrique, et de la direction de polarisation macroscopique qui est déterminante pour la structure en domaines obtenue. Des diagrammes champ électrique–température montrant les phases et les états en domaines, ont été établis.

Contrairement aux composés PZN et PZN-4,5%PT, pour lesquels la maille polaire à température ambiante est de symétrie rhomboédrique (R), nous avons montré que la phase ferroélectrique du composé PZN-9%PT est de symétrie monoclinique (M) de type orthorhombique distordue. La forte valeur mesurée du coefficient de cisaillement de cette phase $d_{15}^M = 3800$ (alors que $d_{33}^M = 250 pC/N$ seulement) permet d'expliquer pourquoi le coefficient d_{33} est plus important suivant la direction $[001]$ que la direction $[101]$ ou $[111]$. De plus nous avons montré que la structure de l'état polydomaines obtenu, avec une densité importante de parois de domaines, contribue de façon importante à l'augmentation des coefficients piézoélectriques.

Enfin, les études structurales montrent une aptitude importante de ces composés à se déformer, voir même à changer de symétrie, sous l'action d'un champ électrique appliqué dans une direction différente de celle du moment dipolaire. Ce qui montre que les propriétés piézoélectriques géantes sont directement liées à la faculté que possède le moment dipolaire électrique de changer de direction.

Structural and piezoelectric studies of single crystals $Pb[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}Ti_xO_3$ (PZN-xPT) show that the dielectric and piezoelectric properties can be optimized to reach values as high as $\epsilon_{r33}^{[001]} = 5300$, $d_{33}^{[001]} = 2700 pC/N$ and $k_{33} = 93\%$ for PZN-9%PT poled along $[001]$. The measured properties depend on the symmetry of the polar phase and on the multi-domain structure related to the macroscopic poling direction. This is shown by using the established field–temperature phase diagrams.

We show that for PZN-9%PT, the polar phase, at room temperature, is monoclinic (M) contrary to the well-known rhombohedral phase expected for PZN and PZN-4.5%PT. The monoclinic phase can be described as a distorted orthorhombic one for which the piezoelectric tensor is simpler. The high value of the shear coefficient $d_{15}^M = 3800 pC/N$ (though $d_{33}^M = 250 pC/N$ only) allows us to explain why the piezoelectric coefficient d_{33} is usually more important along the $[001]$ direction than along $[101]$ or $[111]$. In addition, we show that the obtained multi-domain structure, having an important domain walls density, leads to an enhancement of the piezoelectric coefficients.

Finally, structural studies of crystals, under an electric field applied along a direction different from that of the polar moment, show that the induced strains are important and the symmetry of the polar phase can be easily changed. The giant piezoelectric properties are related to the possibility of the polar moment to rotate around its average direction.