



**HAL**  
open science

**Modifications des propriétés structurales et  
électromécaniques de monocristaux piézoélectriques  
PZN-xPT : ingénierie des domaines et dopage au  
manganèse**

Mael Guennou

► **To cite this version:**

Mael Guennou. Modifications des propriétés structurales et électromécaniques de monocristaux piézoélectriques PZN-xPT : ingénierie des domaines et dopage au manganèse. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Centrale Paris, 2007. Français. NNT : . tel-00232606v2

**HAL Id: tel-00232606**

**<https://theses.hal.science/tel-00232606v2>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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



ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »

THÈSE  
présentée par

**Mael GUENNOU**

pour l'obtention du

**Grade de Docteur de l'École Centrale Paris**

Spécialité : Science des matériaux

Laboratoire d'accueil : Structures, Propriétés et Modélisation des Solides

Sujet :

**Modifications des propriétés structurales et électromécaniques  
de monocristaux piézoélectriques  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  :  
ingénierie des domaines et dopage au manganèse**

Soutenue le 4 décembre 2007 devant un jury composé de :

<b>B. CAPELLE</b>	Directeur de recherche au LMCP - Paris	<b>Examineur</b>
<b>H. DAMMAK</b>	Professeur à l'E.C.P.	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. EL MARSSI</b>	Professeur à l'université de Picardie	<b>Rapporteur</b>
<b>J. HAINES</b>	Chargé de recherche au LPMC - Montpellier	<b>Rapporteur</b>
<b>E. LE CLEZIO</b>	Maître de Conférence à l'université de Tours	<b>Examineur</b>
<b>M. PHAM THI</b>	Directrice du Laboratoire des nanocomposites et matériaux multifonctionnels - Thales RT	<b>Examinatrice</b>

2007 - 32

École Centrale Paris  
Grande Voie des Vignes  
92295 CHATENAY-MALABRY



Modifications des propriétés structurales et électromécaniques  
de monocristaux piézoélectriques  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  :  
ingénierie des domaines et dopage au manganèse



## Le jeu des remerciements

*Complétez le texte à trous à l'aide des noms figurant sur la page ix. À chaque blanc est associée une lettre. En les reportant au-dessus des noms comme dans l'exemple, vous retrouverez une citation de Pierre Desproges pleine de bon sens et source de méditation.*

« Gratitude » fait partie de ces mots dont les sonorités me semblent à l'opposé du sens qu'ils véhiculent. Le mot est lourd. Il déforme les lèvres, commence en s'écroulant et finit en impasse. Comment faire du bon travail avec de tels outils ? Laissons donc de côté le mot pour se concentrer sur la chose. . .

Ce rapport est le résultat d'un travail de trois ans réalisé au laboratoire Structures, propriétés et modélisation des solides (SPMS) de l'École Centrale de Paris sous la direction de Hicem Dammak. Certains trouveront sans doute que je me répète, mais c'est qu'il doit y avoir du vrai : je lui suis profondément reconnaissant pour ses qualités d'écoute et de rigueur, pour son encadrement à la fois suffisamment proche pour maintenir une ligne directrice et suffisamment souple pour laisser la place à l'initiative et à l'exploration. Je retiens avant tout de ces trois ans des relations de travail que je n'hésiterai pas à qualifier d'idéales, et tiens à l'en remercier chaleureusement.

Je remercie également mes rapporteurs    O    et    R    ainsi    R   , président du jury, pour leur lecture attentive de ce manuscrit et les discussions constructives qu'ils ont engagées.

Partant du principe qu'il faut disposer de plusieurs éclairages pour qu'un sujet commence à prendre du relief, j'ai très sincèrement apprécié le travail en collaboration dans le cadre du projet DÉMOCRITE, et plus généralement tout ce qui a concouru à ouvrir ce travail en direction du fameux *end user*. Un grand merci donc en premier lieu à    P    qui a joué ce rôle au SPMS. J'ai été également très heureux que cette dimension soit représentée dans mon jury de thèse par la présence de    S    et    A   . Merci à vous pour nos discussions fertiles, ainsi qu'aux autres personnes que j'ai rencontrées dans ce cadre, et qui nous ont souvent accueillis lors de nos réunions de travail, notamment    I    au LUSI,    N    au LGEF et    I    à IMASONIC.

Je tiens également à saluer la disponibilité et les compétences des personnes qui m'ont aidé à assouvir ma curiosité :    U    au LSI pour nos essais de spectroscopie RPE,    S    et    E    pour leur appui en diffusion Brillouin, ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire PMTM. Merci également à    R    pour nos discussions en général et notre semaine de spectroscopie acoustique en particulier.

Quant au bestiaire SPMS... Par quel bout peut-on le prendre ? En mémoire de nos saines lectures généthliques<sup>1</sup> matutinales, balayons l'horoscope.

Merci donc aux Bélier : à   S  , la coursière en chef des publis improbables ainsi qu'à   O   pour son aide dans la préparation d'échantillons.

Merci aux Taureau : à   J  , son rire et son ego que j'ai tenté de séduire par mes calendriers licencieux, sans grand succès hélas, ni grande logique sans doute. Certaines choses ne se commandent pas... Merci également à   P   pour son aide au quotidien sur... pas mal de choses, mais un peu sur tout et à   S   à qui je rends hommage pour sa connaissance presque surnaturelle des recoins et méandres les plus obscurs de cette école.

Merci aux Gémeaux : à   E   en l'occurrence, à qui je souhaite tout de bon pour les trois ans à venir.

Merci aux Cancer : à   P   pour ses efforts constants au concours du rire le plus sonore malgré la concurrence féroce.

Merci aux Lion : à   M  , responsable (mais pas coupable) de la bande de gens et de ses trois OS, à   S   spécialiste en faits divers anecdotiques et graveleux sans lesquels la lecture des journaux serait nettement plus fade.

Merci aux Vierge : à   È  , ~~star du X~~ responsable du centre de diffraction, et à nos deux tourtereaux   C   et   A   pour nous avoir apporté un peu de tendresse dans ce monde de chercheurs.

Merci aux Balance : à   E   ma boufonne préférée du matin, à   L   dont il faudra qu'on m'explique pourquoi c'est à lui et pas à moi qu'on demande de déplacer les armoires, à   O   pour son aide indispensable aux mesures diélectriques, à   Q   enfin, toujours là pour nous rappeler (bouffée d'oxygène) qu'il n'y a pas que les pérovskites dans la vie.

Merci aux Scorpion : à   P   pour les discussions sans fin sur l'Espagne, l'Allemagne, la fin du monde, le déclin de la recherche française, le choc des générations, le cours du pétrole et la qualité de la bière. À   T   également, qui vient d'arriver et que je connais tout juste suffisamment pour regretter de devoir partir maintenant.

Merci aux Sagittaire : à   U  , patriarche de la famille bidouille et bonne humeur, patron de l'anode tournante et un des principaux challengers au concours du jeu de mot le plus capillotracté, concours de très haut niveau en grande partie grâce à   P   que je remercie chaleureusement pour les petites mais nombreuses et fertiles discussions de café.

Merci aux Capricorne : à   N   avec qui je partage un certain sens de l'humour (sauf que lui il chante bien), à   A   pour son regard toujours un peu

---

<sup>1</sup>Merci au Larousse 2003 de nous avoir appris ce joli mot.

extérieur engageant au dialogue.

Enfin, merci aux Poisson : à T, maître es contrepèterie (c'est que c'est embêtant que la bise souffle jusqu'au banc) ainsi qu'à U qui aura frappé très fort et très audacieusement en convertissant le labo à la consommation de camomille.

Il faut réserver une mention spéciale à la ~~trime~~ dream team des thésards millésime 2007-2008, G.O. attirés, enfin réunis dans un même bureau au début 2007 : Q, E, I (et O qui a su lui aussi occuper le bureau de sa présence discrète et pelucheuse). Ensemble, nous avons formé une quasi-famille, même si non, je le répète, je ne suis pas le père de E et S, j'ai juste un peu pouponné pendant que maman préparait sa soutenance, c'est tout.

Qui n'ai-je pas encore cité ? Beaucoup de gens évidemment dont j'ai oublié le signe astrologique (ciel!) : E mon prédécesseur avignonnais, T avec qui j'ai partagé quelques cours de japonais, C, A, S... Je masquerai mes manquements sous des scrupules durablodéveloppementistes fallacieux : il faudrait trop de papier pour citer tout le monde. Aië, ne frappez pas tout de suite, un peu d'indulgence, je suis vieux et bientôt sénile, mais je promets une photo dédicacée à ceux qui se sentiraient lésés<sup>2</sup>. Tous, vous avez contribué à ce que ces trois ans soient un véritable plaisir et je vous en remercie.

Au-delà du labo, que deviendrait ce centre de recherche sans ce noeud névralgique que constitue la DR et son concentré de bonne humeur, diffusée sans compter dans toutes les directions par U, N, E et E ? Merci également pour leur présence quotidienne et souriante à S (plutôt le matin) et A (plutôt le soir).

Je passe la porte car il se trouve qu'il y a aussi une vie en dehors des murs du bâtiment recherche. Mon séjour en Allemagne m'avait privé d'improvisation pendant deux ans. J'ai été ravi de trouver à mon retour en France en A une bande d'amis qui m'ont initié bon gré mal gré au jargon centralien, et qui, s'ils m'ont permis de jouer le rôle envié de vieux con, m'auront aussi donné une bonne occasion de me défouler en entraînement ou en spectacle.

Et de défouloir, j'en avais besoin entre les aléas du travail de thésard et ceux de la fédération I dont j'ai occupé pendant ces trois ans divers postes au bureau national. Mon engagement dans cette association était une de mes motivations pour venir à Paris. Je n'ai pas été déçu, le défi était à la hauteur. Concilier le travail de thèse et les contraintes multiples associées à cet engagement fut tout sauf inintéressant et reposant. Connaissant notre tendance à nous perdre en digression, je me contenterai ici d'un salut collectif à tous ceux et celles, bénévoles et salariés, qui ont contribué aux belles avancées réalisées ces dernières années.

---

<sup>2</sup>Je n'ai pas dit que c'était une photo de moi, j'ai dit une photo dédicacée, c'est tout.



Je ne vais pas pouvoir citer tous les gens du \_\_\_A\_\_\_, mais merci aux KyoFox, Grubs, yam, sebonut et autres Plantex qui n'ont démontré par l'exemple qu'il était possible de faire des rencontres intéressantes sur internet et même accompagné, fut-ce virtuellement, lors de longues soirées IRC ou IRL.

De tout cela, je ne serais certainement pas arrivé au bout en un seul morceau sans les attentions, la patience, la tendresse de \_\_\_Q\_\_\_. J'ai puisé l'énergie dans ton regard. Sur ton épaule, je trouvais le repos. Excuse-moi, je ne peux pas résumer en une phrase tout ce que je te dois, mais je t'embrasse bien fort.

Enfin, tout le labo se joindra à moi dans une pensée tout particulière pour \_\_\_S\_\_\_ qui se livre aujourd'hui à un test rigoureux de notre système de santé et sonde les limites des connaissances de nos spécialistes les plus pointus, nous privant du même coup de son expertise en salacités burlesques.

*Trugarez braz d'an oll*

	Émile [		Karima [
	Blandine [	Christine [	Agnès [
		Lydie [	
	Guy Feuillard [		Benoît [
	Gilles [	Sobot [	
	Grégory [	Catherine [	Maxime [
		Ingénieurs Sans frontières [	Émmanuel Le Clézio [
la Lit de Camp [	<u>Hichem Dammak</u> [Z	Philippe Djémia [	Maud [
Thierry [	Marc-David [		
Thomas Delaunay [		Philippe Gaucher [	Brahim [
Bernard [	Élisa [	Anthony [	Pascale S. [
Joëlle [	Michel G. [	Bernard Capelle [	Yanzhong [
	Laurent Lebrun [	Martine [	
JMK [	Charlotte [	Géraldine [	Pascale G. [
Tigrou [		Fabienne [	Sandrine [
Frédéric Brochin [	Guilhem [	David [	Julien Haines [
	chan [	Mai Pham Thi [	Sonia [
	François [	Nono [	Julienne [
		François Beneu [	
	Pierre-Eymeric [	Christophe [	Julie [
	Mimoun El Marssi [		Caroline [
	Jacques [		Philippe Moch [
	Paulette [		



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Structure et états en domaines des PZN-PT</b>	<b>7</b>
<b>1 De PZN à PT, de la structure aux propriétés</b>	<b>13</b>
1.1 Les solutions solides relaxeur-PT . . . . .	14
1.2 Structures et diagrammes de phases . . . . .	17
1.3 Compléments sur la structure de PZN-12%PT . . . . .	21
<b>2 Polariser les monocristaux</b>	<b>25</b>
2.1 Objectifs et méthodologie . . . . .	26
2.2 Résultats à travers la zone morphotropique . . . . .	28
2.3 Conclusion . . . . .	36
<b>3 Limites de l'état monodomaine</b>	<b>37</b>
3.1 Instabilité de l'état monodomaine . . . . .	38
3.2 Déformations en surface . . . . .	41
3.3 Conclusion . . . . .	47
<b>II Ingénierie des domaines dans les PZN-PT</b>	<b>49</b>
<b>4 Caractérisation électromécanique complète d'un monodomaine</b>	<b>55</b>
4.1 Définitions . . . . .	55
4.2 Mesures par méthode IRE . . . . .	58
4.3 Mesures par spectroscopie acoustique . . . . .	61
4.4 Mesures par diffusion Brillouin . . . . .	62
4.5 Conclusion . . . . .	67
<b>5 Polydomaines : observations et mesures</b>	<b>71</b>
5.1 De la symétrie des cristaux polydomaines . . . . .	72
5.2 Un polydomaine 2T : PZN-12%PT polarisé suivant [101] . . . . .	77
5.3 Un polydomaine 3T : PZN-12%PT polarisé suivant [111] . . . . .	79
<b>6 Calcul des propriétés du polydomaine 2T</b>	<b>85</b>
6.1 Différentes contributions, différentes échelles . . . . .	86
6.2 L'effet d'encastrement dans le polydomaine 2T . . . . .	91
6.3 Applications numériques . . . . .	99

6.4	Conclusion . . . . .	102
<b>III</b>	<b>Monocristaux dopés au manganèse</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>Aspects microscopiques du dopage au manganèse</b>	<b>109</b>
7.1	Vieillissement et défauts ponctuels . . . . .	110
7.2	Environnement local du manganèse . . . . .	111
7.3	Conclusion . . . . .	116
<b>8</b>	<b>Effet du dopage sur les propriétés électromécaniques</b>	<b>117</b>
8.1	Le facteur de qualité mécanique . . . . .	118
8.2	Résultats rapportés dans la littérature . . . . .	118
8.3	Mesures sur les monocristaux . . . . .	120
8.4	Synthèse . . . . .	125
<b>9</b>	<b>Polariser les monocristaux dopés</b>	<b>127</b>
9.1	PZN-12%PT : une transition diffuse . . . . .	128
9.2	PZN-9%PT dopé : deux états monodomains stables . . . . .	130
9.3	PZN-7%PT . . . . .	136
9.4	PZN-4,5%PT . . . . .	139
9.5	Conclusion . . . . .	140
	<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>143</b>
	<b>Annexes</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Mesure de la composition d'un monocristal</b>	<b>151</b>
<b>B</b>	<b>Préparation des monocristaux</b>	<b>153</b>
<b>C</b>	<b>Relations utiles en piézoélectricité</b>	<b>155</b>
<b>D</b>	<b>Observations optiques en lumière polarisée</b>	<b>157</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>159</b>

# Table des figures

1.1	Maille pérovskite de $\text{PbTiO}_3$ . . . . .	14
1.2	PZN-PT : coefficient de couplage à travers la MPB . . . . .	16
1.3	Définition des phases $M_A$ , $M_B$ et $M_C$ . . . . .	18
1.4	PZN-PT : diagramme de phases . . . . .	19
1.5	Rotation de la polarisation induite par le champ électrique. . . . .	20
1.6	PZN-12%PT : suivi des paramètres de maille en température . . . . .	21
2.1	Représentation schématique et notation des états en domaines . . . . .	27
2.2	PZN-12%PT : polarisations en <i>field cooling</i> . . . . .	29
2.3	PZN-9%PT : polarisations en <i>field cooling</i> suivant [110] . . . . .	30
2.4	PZN-9%PT : polarisations en <i>field cooling</i> suivant [001] . . . . .	31
2.5	PZN-9%PT : polarisations en <i>field cooling</i> suivant [111] . . . . .	32
2.6	PZN-7%PT : polarisations suivant [110] et [111] . . . . .	34
2.7	PZN-4,5%PT : polarisations suivant [001], [110] et [111] . . . . .	35
3.1	PZN-12%PT : constante diélectrique et coefficient de couplage en fonction de l'épaisseur . . . . .	39
3.2	PZN-12%PT : effet d'un champ sur une plaquette fine . . . . .	40
3.3	PZN-12%PT : image d'un monodomaine en réflexion . . . . .	42
3.4	PZN-12%PT : contraintes en surface observées au microscope optique . . . . .	42
3.5	PZN-12%PT polarisé [001] : observations optiques en température . . . . .	43
3.6	PZN-12%PT : raie de diffraction (005) avec et sans champ appliqué. . . . .	44
3.7	PZN-12%PT : attaque chimique . . . . .	46
3.8	PZN-12%PT : schéma d'un monodomaine imparfait . . . . .	47
4.1	Modes de vibration exploités pour la méthode IRE . . . . .	60
4.2	Cube utilisé pour la spectroscopie acoustique . . . . .	61
4.3	Diffusion Brillouin : modes de volume et modes de plaque . . . . .	63
4.4	Diffusion Brillouin : géométries et spectres typiques . . . . .	65
5.1	Deux polydomaines 4R observés en microscopie optique . . . . .	74
5.2	Polydomaines 4R : influence de l'épaisseur . . . . .	74
5.3	Représentation schématique des domaines dans un polydomaine 4R . . . . .	75
5.4	PZN-12%PT polarisé suivant [101] : observations optiques . . . . .	76
5.5	Représentation schématique du bidomaine 2T de PZN-12%PT . . . . .	77
5.6	PZN-12%PT polarisé [111] : observations optiques . . . . .	81
5.7	PZN-12%PT : constante diélectrique à 300 K pour différents <i>field cooling</i> . . . . .	82

5.8	Configuration en domaines pour un cristal quadratique polarisé suivant [111] . . . . .	83
6.1	Structures en domaines « chargée » et « non chargée ». . . . .	93
6.2	Schéma d'une structure non chargée imparfaite . . . . .	102
7.1	PZN-12%PT dopé Mn : spectre RPE . . . . .	112
8.1	Circuit électrique équivalent à un résonateur piézoélectrique . . . . .	118
9.1	PZN-12%PT dopé Mn : polarisations suivant [001] . . . . .	128
9.2	PZN-9%PT dopé Mn : polarisations suivant [110] . . . . .	131
9.3	PZN-9%PT dopé Mn : polarisations suivant [111] . . . . .	133
9.4	PZN-9%PT dopé Mn : polarisations lente et rapide suivant [111] . . . . .	134
9.5	PZN-9%PT dopé Mn : polarisations suivant [001] . . . . .	135
9.6	PZN-7%PT dopé Mn : polarisations suivant [110] . . . . .	138
9.7	PZN-7%PT dopé Mn : polarisations suivant [111] . . . . .	140
9.8	PZN-4,5%PT dopé Mn : constante diélectrique en fonction de la température . . . . .	140

# Liste des tableaux

1.1	PZN-12%PT : paramètres de maille dans différents états . . . . .	22
4.1	PZN-12%PT : tenseur complet obtenu par méthode IRE . . . . .	59
4.2	Incertitudes sur les grandeurs calculées par méthode IRE . . . . .	60
4.3	PZN-12%PT : tenseur obtenu par spectroscopie acoustique . . . . .	62
4.4	Modules élastiques mesurés par diffusion Brillouin . . . . .	66
4.5	PZN-12%PT : exploitation des spectres Brillouin . . . . .	67
4.6	Comparaison des propriétés de PZN-12%PT mesurées par différentes méthodes . . . . .	69
5.1	PZN-12%PT polarisé [101] : propriétés électromécaniques . . . . .	79
6.1	Liste de tenseurs complets publiés . . . . .	87
6.2	Expressions analytiques de coefficients effectifs . . . . .	98
6.3	Polydomaine 2T de BaTiO <sub>3</sub> : comparaison des modèles . . . . .	99
6.4	PZN-12%PT polarisé [110] : comparaison entre calculs et mesures	101
7.1	Rayons ioniques des ions de PZN-PT . . . . .	114
8.1	Propriétés des PZN-12%PT dopés et non dopés polarisés [001] . . .	121
8.2	Propriétés des PZN-9%PT dopés et non dopés polarisés [101] . . .	122
8.3	Propriétés des PZN-9%PT dopés et non dopés polarisés [001] . . .	123
8.4	Propriétés des PZN-4,5%PT et PZN-7%PT dopés et non dopés polarisés [001] . . . . .	124
9.1	PZN-12%PT dopé Mn : paramètres de maille . . . . .	130





# Introduction



# Introduction

## Définitions

La piézoélectricité, du grec  $\pi\acute{\epsilon}\zeta\omega$  (presser, appuyer), désigne la propriété physique selon laquelle une contrainte exercée sur un matériau provoque une variation de polarisation électrique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Ces mêmes matériaux se déforment lorsqu'on leur applique un champ électrique ; c'est l'effet piézoélectrique inverse.

Parmi les piézoélectriques, certains possèdent une polarisation électrique spontanée qui varie avec la température ; on les appelle pyroélectriques. Parmi ceux-là enfin, il en existe dont la polarisation spontanée peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur ; ce sont les ferroélectriques.

L'existence de ces propriétés est intimement liée aux symétries de la maille cristalline. On pourra se référer à Nye [1] pour une description des classes cristallines piézo-, pyro-, et ferroélectriques.

Dans les cristaux ferroélectriques, on définit un domaine comme une région du cristal dans laquelle la polarisation est homogène. Un cristal est dans un état dit « monodomaine » quand la polarisation est homogène dans tout le volume. A l'inverse, si plusieurs directions de polarisation coexistent dans un même cristal, on parlera d'état « polydomaine ».

On parle d'un échantillon « non polarisé » quand sa polarisation totale, c'est-à-dire intégrée sur tout son volume, est nulle. C'est en général le cas des cristaux à l'état spontané. Quand la polarisation totale n'est pas nulle, on parle d'un échantillon « polarisé ». Le terme de polarisation – le vocabulaire n'est pas très heureux – désigne aussi le procédé par lequel on prépare un échantillon polarisé en partant d'un état non polarisé.

Notons enfin que selon la terminologie utilisée en cristallographie, un cristal polydomaine est un cristal maclé. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, l'usage fait que l'on continue à parler de monocristal.

## Historique

Certaines sources se contredisent sur la découverte de la piézoélectricité. On cite parfois le minéralogiste et cristallographe René Just Haüy et ses travaux sur le spath d’Islande qui l’amènèrent à publier en 1817 un article intitulé *Sur l’électricité produite dans les minéraux à l’aide de la pression*. Il apparaît toutefois que les phénomènes étudiés par Haüy ne présentent pas les caractéristiques de la piézoélectricité<sup>3</sup>, et ce en toute logique puisque le spath d’Islande n’est pas piézoélectrique. On pense aujourd’hui que les phénomènes qu’il a observés étaient liés à la triboélectricité, c’est-à-dire à l’électricité statique produite par frottement due aux imperfections des montages de l’époque.

C’est donc aux frères Pierre et Jacques Curie que doit être attribuée la démonstration en 1880 de l’effet piézoélectrique direct dans plusieurs matériaux dont le quartz, la tourmaline, la topaze et le sucre de canne. L’effet piézoélectrique inverse fut prédit l’année suivante par des calculs thermodynamiques de Gabriel Lippman et immédiatement vérifié par les Curie.

Dans un premier temps, la piézoélectricité ne fut guère plus qu’une curiosité de laboratoire. Les recherches portèrent surtout sur l’identification des classes cristallines présentant cette propriété. Ces travaux aboutirent en 1910 à la publication par Woldemar Voigt du *Lehrbuch der Kristallphysik* qui donne les vingt classes cristallines piézoélectriques et définit rigoureusement les constantes piézoélectriques dans le formalisme de l’analyse tensorielle.

Le premier bond technologique fut réalisé pendant la première guerre mondiale. Motivés par les lourdes pertes causées par les sous-marins allemands, des efforts furent entrepris pour trouver les moyens de détecter les objets immergés. L’équipe de Paul Langevin développa ainsi le premier sonar à base de lames de quartz. Des résultats prometteurs furent obtenus, pas tout à fait assez rapidement toutefois pour être mis en pratique avant la fin de la guerre. Le sonar de Langevin fut néanmoins utilisé comme sondeur et ce fut un succès qui marqua le coup d’envoi de l’application des piézoélectriques [2].

Le deuxième événement marquant dans l’histoire des matériaux piézoélectriques est la découverte à la fin de la seconde guerre mondiale des oxides ferroélectriques, au premier rang desquels le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ , et de leurs très bonnes propriétés piézoélectriques [3, 4]. Peu de temps après, la famille des céramiques de  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  [5] fut développée ; c’est aujourd’hui encore le matériau le plus largement utilisé dans l’industrie.

Un nouveau saut fut accompli au début des années 80 avec la découverte des coefficients piézoélectriques exceptionnels des monocristaux de PZN-PT [6] et

---

<sup>3</sup>Voir l’introduction aux leçons de René Just Haüy dans *Leçons de physique, de chimie et d’histoire naturelle - L’École normale de l’an III*, sous la direction d’E. Guyon, Éditions Rue d’Ulm (2006)

PMN-PT, près de quatre fois plus grands que ceux des PZT et mille fois supérieurs à celui du quartz. Ce sont sur ces cristaux que ce travail de thèse a porté ; ils seront décrits en détail dans la suite.

## Problématiques actuelles

Un piézoélectrique permet donc de convertir une sollicitation mécanique en signal électrique et inversement. Cette propriété est mise à profit dans une grande variété d'applications. L'effet piézoélectrique direct se prête à la réalisation de capteurs (capteurs de pression, hydrophone etc.), tandis que l'effet inverse permet la réalisation d'actionneurs (transducteurs acoustiques, micromanipulateurs, injecteurs etc.). Les matériaux de ce type sont également souvent utilisés en électronique pour leurs propriétés diélectriques.

Ces dernières années, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par une prise en compte croissante des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été progressivement mises en place, au Japon d'abord, puis en Europe, en Chine, aux Etats-Unis, dans le but de limiter les substances toxiques. Parmi les éléments visés figure notamment le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer. À l'autre extrémité du cycle du vie du produit, ces mesures sont complétées par des réglementations sur la récupération et le recyclage du matériel en fin de vie.

Dans l'Union Européenne, c'est la directive RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) qui règlemente les restrictions d'utilisation du plomb. Cette directive est entrée en vigueur au premier juillet 2006. On estimait un an plus tard que 90% des produits concernés n'étaient pas totalement conformes<sup>4</sup>. Même si les céramiques piézoélectriques sont explicitement exclues du champ d'application de la directive – pour le moment, le développement de matériaux sans plomb est un axe majeur de la recherche sur les piézoélectriques. Ces recherches ont amené à revisiter et modifier certains piézoélectriques classiques tels que les  $\text{KNbO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$ . La famille des  $\text{KNa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  (KNN) a notamment été identifiée comme une piste prometteuse [7].

Un autre axe est la compréhension des propriétés record des monocristaux PZN-PT et des autres membres de la famille. Il faut pour cela souligner que ces cristaux présentent de meilleures propriétés dans un état polydomaine que dans leur état monodomaine. Cette particularité a conduit à parler d'« ingénierie des domaines ». L'ingénierie des domaines (*domain-engineering*) peut se définir comme l'ensemble des techniques utilisées pour la formations d'états polydomaines stables dans une perspective d'optimisation des propriétés d'un matériau. Dans la littérature, l'adjectif *domain-engineered* est souvent utilisé pour désigner simplement un cristal polarisé dans un état polydomaine.

---

<sup>4</sup>cf. le rapport de Gary Nevison, <http://www.fr.farnell.com>

## Les objectifs de ce travail


Ce travail de thèse a été réalisé entre novembre 2004 et octobre 2007 au laboratoire SPMS de l'Ecole Centrale Paris. Il a été conduit en grande partie dans le cadre d'un projet visant à estimer l'intérêt de l'utilisation des monocristaux PZN-PT et PMN-PT pour les transducteurs acoustiques utilisés en imagerie médicale. On a cherché d'une part à contribuer à la compréhension des mécanismes de l'ingénierie des domaines, et d'autre part à évaluer et expliquer l'effet du dopage au manganèse sur les propriétés de ces cristaux.

Ce rapport s'articule en trois parties.

**La première partie** est consacrée à la caractérisation des propriétés structurales et des états en domaines des monocristaux. Les études structurales proprement dites ont déjà été conduites par de nombreux auteurs ces dernières années, on en présentera les résultats principaux. On explorera ensuite les états en domaines des cristaux par des mesures de permittivité en température. Le troisième chapitre sera consacré à une étude plus précise de l'état monodomaine dans PZN-12%PT.

**La deuxième partie** traite de l'ingénierie des domaines dans PZN-12%PT. Elle s'inscrit dans un objectif général de compréhension des mécanismes qui déterminent les propriétés effectives des cristaux polydomaines. On procédera en trois étapes. La première étape est la caractérisation complète des propriétés électromécaniques intrinsèques du cristal. On présentera ensuite des observations de structure en domaines et des mesures des propriétés de cristaux polydomaines. On présentera enfin un modèle simple de calcul des propriétés effectives qu'on comparera aux valeurs mesurées.

**La troisième partie** s'intéresse au dopage des cristaux par des ions manganèse. Le dopage est en effet une technique courante visant à l'amélioration des propriétés d'un matériau; les effets en sont bien connus dans le cas des matériaux piézoélectriques classiques. Dans le cas des cristaux de PZN-PT, certaines questions restent en suspens sur le rôle exact du manganèse et ses effets selon la composition choisie. On examinera dans cette dernière partie l'influence du dopage sur la structure et les propriétés des monocristaux et on discutera les éléments permettant de les expliquer.



Première partie

Structure et états en domaines des  
PZN-PT





---

L'étude des cristaux ferroélectriques PZN-PT commence avec la recherche de leur direction de polarisation spontanée. Celle-ci est liée aux propriétés structurales complexes que présentent ces cristaux en fonction de la composition, du champ électrique appliqué, de la température, de la pression. Le chapitre 1 reprend les différentes études structurales de ces dernières années, en les mettant en relation avec les fortes propriétés électromécaniques qui font l'intérêt pratique des monocristaux.

La direction de polarisation spontanée d'une maille cristalline étant connue, il est nécessaire de polariser les monocristaux pour en étudier les propriétés piézoélectriques. C'est pendant ce processus de polarisation qu'est déterminé l'état en domaines du cristal en fonction de sa structure la plus stable et de la direction du champ électrique appliqué. Le chapitre 2 s'attardera sur les conditions de polarisation des échantillons en montrant comment le suivi de la constante diélectrique en fonction de la température permet de tirer des informations sur l'état en domaine du cristal final.

Un état enfin joue un rôle particulier : il s'agit de l'état monodomaine, obtenu par application d'un champ électrique dans une direction de polarisation spontanée. Dans cet état, le cristal est supposé homogène. Le chapitre 3 s'attarde sur PZN-12%PT dans son état monodomaine en montrant les imperfections qu'il faudra prendre en compte pour poursuivre l'étude.



<b>1</b>	<b>De PZN à PT, de la structure aux propriétés</b>	<b>13</b>
1.1	Les solutions solides relaxeur-PT . . . . .	14
1.1.1	Le ferroélectrique modèle $\text{PbTiO}_3$ . . . . .	14
1.1.2	PZN pur : un ferroélectrique relaxeur . . . . .	14
1.1.3	Les solutions solides PZN- $x$ PT et leurs propriétés record . . . . .	15
1.1.4	Les autres membres de la famille . . . . .	16
1.2	Structures et diagrammes de phases . . . . .	17
1.2.1	Diagramme de phases . . . . .	17
1.2.2	Transition de phases induites dans les monocristaux . . . . .	19
1.2.3	Des effets de surface . . . . .	20
1.3	Compléments sur la structure de PZN-12%PT . . . . .	21
1.3.1	En température . . . . .	21
1.3.2	A température ambiante . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Polariser les monocristaux</b>	<b>25</b>
2.1	Objectifs et méthodologie . . . . .	26
2.1.1	Protocole de polarisation . . . . .	26
2.1.2	De la permittivité à la structure . . . . .	26
2.2	Résultats à travers la zone morphotropique . . . . .	28
2.2.1	PZN-12%PT : quadratique partout . . . . .	28
2.2.2	PZN-9%PT : instabilité du monodomaine 1R . . . . .	30
2.2.3	PZN-7%PT : passage par 4 phases . . . . .	33
2.2.4	PZN-4,5%PT : phase orthorhombique induite . . . . .	35
2.3	Conclusion . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Limites de l'état monodomaine</b>	<b>37</b>
3.1	Instabilité de l'état monodomaine . . . . .	38
3.1.1	Manifestations de l'instabilité . . . . .	38
3.1.2	Influence d'un champ électrique . . . . .	39
3.2	Déformations en surface . . . . .	41
3.2.1	Observations à température ambiante . . . . .	41
3.2.2	Observations en température . . . . .	43
3.2.3	Observations aux rayons X . . . . .	43
3.2.4	Attaque chimique . . . . .	45
3.3	Conclusion . . . . .	47



# Chapitre 1

## De PZN à PT, de la structure aux propriétés

Les PZN-PT font partie de la famille des solutions solides entre un ferroélectrique classique,  $\text{PbTiO}_3$ , et un ferroélectrique relaxeur, ici  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . Les premiers ferroélectriques classiques de structure perovskite sont connus et utilisés industriellement depuis la seconde guerre mondiale. Les seconds, de structure perovskite également, ont été synthétisés dans les années 50, mais font l'objet de recherches intensives depuis le début des années 90. Depuis la mise en évidence des propriétés remarquables des PZN-PT au début des années 80, de nombreuses solutions solides de ce type ont été synthétisées et sont déjà brevetées et utilisées industriellement.

Dans les matériaux ferroélectriques en général, les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont intimement liées au réseau cristallin. Dans les ferroélectriques de structure perovskite dont il va être question, elles sont liées à de faibles distortions de la maille perovskite cubique. Les études structurales fines jouent donc un rôle tout à fait central dans la compréhension des propriétés de ces matériaux.

Ce chapitre a pour but de reprendre les éléments principaux de ces études structurales. Quelques résultats obtenus au cours de ce travail de thèse sur la structure du PZN-12%PT sont également donnés.

## 1.1 Les solutions solides relaxeur-PT

### 1.1.1 Le ferroélectrique modèle $\text{PbTiO}_3$

Le titanate de plomb  $\text{PbTiO}_3$  est un ferroélectrique modèle de structure pérovskite dans laquelle le site A est occupé par un ion  $\text{Pb}^{2+}$  et le site B par un ion  $\text{Ti}^{4+}$ . Il présente à haute température une phase paraélectrique de maille cristalline cubique. À la température de Curie  $T_c = 493^\circ\text{C}$ , il devient quadratique avec une polarisation spontanée dirigée suivant l'axe  $c$  (figure 1.1). Dans la courbe d'évolution de la permittivité en fonction de la température, la transition est caractérisée par un pic fin. Il s'agit d'une transition displacive du premier ordre [8].

Microscopiquement, la diffraction des neutrons [9] montre que le passage à la phase ferroélectrique se caractérise par un déplacement des ions plomb et titane dans la même direction le long d'une arête du cube. À température ambiante, ils sont décalés dans le même sens de 0,47 et 0,30 Å respectivement par rapport au centre du cuboctaèdre et de l'octaèdre définis par les ions oxygène. Les paramètres de maille valent  $a = 3,899$  et  $c = 4,155$  Å.

$\text{PbTiO}_3$  présente de bonnes propriétés piézoélectriques à température ambiante. Son coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  atteint 120 pm/V ; il dépasse les 90 pm/V de  $\text{BaTiO}_3$  dans son état monodomaine et a fortiori les 2,3 pm/V du quartz.

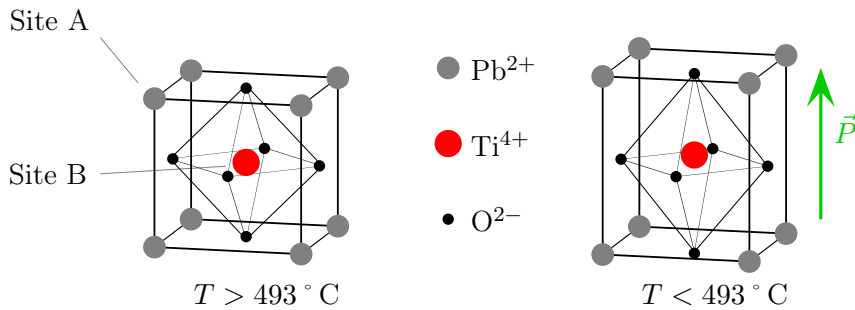


FIG. 1.1:  $\text{PbTiO}_3$  : maille pérovskite cubique (hautes températures) et quadratique (basses températures). La distortion quadratique et les déplacements des ions ne sont pas à l'échelle.

### 1.1.2 PZN pur : un ferroélectrique relaxeur

Dans  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN), des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$  occupent de façon désordonnée les sites B de la pérovskite. Contrairement aux ferroélectriques classiques, la permittivité ne présente pas de pic net lors d'une descente en température, mais un pic très élargi dont le maximum dépend fortement de la fréquence de

mesure [10]. Cette relaxation est liée à la présence de nano-régions polaires qui apparaissent en-dessous d'une température critique appelée température de Burns. Pour PZN, la température de Burns vaut 753 ° K [11].

La structure à basses températures de PZN à l'état spontané est sujette à débats. Deux modèles ont été proposés. Dans le modèle proposé par La-Orauttapong *et al.* [12], des nano-régions polaires de symétrie rhomboédrique sont plongées dans une matrice cubique. Dans le modèle de Bing *et al.* [13], des régions polaires, de symétrie rhomboédrique ou monoclinique, pavent complètement le cristal.

Il est acquis en revanche que PZN peut être polarisé et acquérir un ordre polaire à longue portée par l'application d'un champ électrique. Le champ, appliqué pendant une descente en température (polarisation en *field-cooling*), provoque alors l'apparition d'une transition de phase ferroélectrique. L'application d'un fort champ à une température fixée polarise également le cristal. Un état polydomaine à 4 familles de domaines monocliniques a ainsi été observée après *field cooling* selon [001] (Lebon *et al.* [14]). L'étude de la polarisation de PZN selon [111] a été réalisée par Mulvihill *et al.* [15] et complétée pour ses effets cinétiques par Dammak *et al.* [16].

Polarisé selon une direction [001], PZN présente déjà des propriétés diélectriques et piézoélectriques remarquables : coefficient de couplage  $k_{33} = 85\%$ , coefficient piézoélectrique  $d_{33} = 1100$  pm/V [17].

Pour des études générales sur les relaxeurs et leur microstructure en relation avec le désordre chimique et les nanorégions polaires, on pourra se référer aux articles de revue de Bokov et Ye [18] ainsi qu'à celui de Samara [19].

### 1.1.3 Les solutions solides PZN- $x$ PT et leurs propriétés record

La structure et les propriétés diélectriques et piézoélectriques des solutions solides  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZN-PT) varient très fortement selon la concentration en titane.

Alors que la polarisation spontanée dans la phase ferroélectrique est dirigée suivant une direction [111] pour les faibles concentrations en titane, elle s'aligne suivant la direction [001] pour les plus fortes concentrations. Ces deux extrêmes sont séparés par une zone appelée zone morphotrope que l'on trouve autour de  $x = 9\%$ . Dans cette zone, caractérisée par une structure complexe et l'existence de plusieurs phases ferroélectriques différentes, les propriétés diélectriques et piézoélectriques des cristaux polarisés suivant [001] sont exacerbées. En particulier, le coefficient de couplage électromécanique  $k_{33}$  atteint 94% [17] (figure 1.2) et le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  monte jusqu'à 2 500 pm/V pour des cristaux polarisés suivant [001] [6].



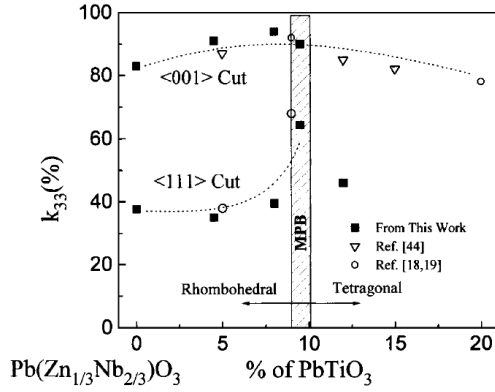


FIG. 1.2: Coefficient de couplage électromécanique  $k_{33}$  en fonction de la composition pour PZN- $x$ PT à travers la zone morphotrope (Morphotropic Phase Boundary – MPB). D’après Park et al. [17].

Ces propriétés font de ces matériaux des candidats prometteurs pour une large gamme d’applications. D’un point de vue plus théorique, l’intérêt de ces cristaux vient du fait que leurs excellentes propriétés sont obtenues en polarisant les échantillons suivant la direction [001] qui n’est pas leur direction de polarisation spontanée. C’est dans cette configuration que les cristaux ont été le plus souvent étudiés par la suite. Plus récemment, des mesures sur des cristaux polarisés suivant [110] ont également permis de mettre en évidence des coefficients  $k_{31}$  ou  $k_{32}$  de 86 à 94% dans les PZN- $x$ PT ( $x = 4, 5\%, 6\%, 8\%$ ) [20–24].

Les propriétés électromécaniques des cristaux dans la zone quadratique sont moins intéressantes. Ce sont leurs propriétés électro-optiques qui ont été l’objet de beaucoup d’attention, et ce dès les années 1970 [25–30].

Notons que les PZN-PT sont presque toujours étudiés sous forme de monocristaux. La synthèse de céramiques de PZN-PT est en effet délicate ; ce n’est que récemment que des résultats ont pu être obtenus par combinaison de mécanosynthèse et de frittage flash [31, 32].

#### 1.1.4 Les autres membres de la famille

A la suite des premiers résultats obtenus sur les PZN-PT, d’autres membres de la série des solutions solides relaxeur-PT ont également été intensivement étudiés.

Ce sont sans conteste les  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PMN-PT) qui ont fait l’objet de la littérature la plus abondante. Ceci s’explique par le fait qu’on peut les synthétiser beaucoup plus facilement sous forme de céramiques. Ils sont donc beaucoup plus attractifs pour les applications industrielles. Ce système présente une zone morphotrope autour de  $x = 35\%$ . Polarisés selon une direction [001], les cristaux y présentent des propriétés tout aussi remarquables que celles des PZN-PT, avec également des coefficients de couplage  $k_{33}$  et des coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  supérieurs à 90% et 2 000 pm/V respectivement [17, 33–35]. Les deux systèmes ont des comportements très voisins et les articles de revue mentionnés dans ce travail traitent d’ailleurs en général conjointement des deux familles

de cristaux.

D'autres solutions solides ont également fait l'objet de recherches, souvent motivées par la nécessité de matériaux à la température de Curie plus élevée (voir notamment Park [17] et les références incluses). Si ces mesures révèlent souvent des propriétés tout aussi remarquables, comme le coefficient  $d_{33}$  de 2 500 pm/V de PYN-PT [36], les données disponibles et les analyses fines sont bien moins nombreuses que pour les PMN-PT et les PZN-PT.

Au cours de ce travail, on se référera souvent au cas de PMN-PT. Les autres solutions solides ont en revanche été laissées de côté.

## 1.2 Structures et diagrammes de phases

Les études structurales des compositions de la zone morphotropique sont aussi complexes que les propriétés de ces cristaux sont bonnes. De manière générale, ces systèmes sont caractérisés par une compétition entre plusieurs phases d'énergies voisines, ce qui induit une très grande sensibilité à la composition (pourcentage en titane), à la pression, au champ électrique (direction et intensité). La forme de l'échantillon (monocristal ou poudre, taille de grains) et son historique ont également leur importance.

Les différentes phases en présence ne se distinguent que par des distortions très faibles, aussi ces études ont-elles parfois mené à des résultats en apparence contradictoires. Certains aspects sont encore débattus aujourd'hui. Les premiers travaux sur l'étude des zones morphotropiques sont recensés dans l'article de revue de Glazer *et al.* [37]. Une autre revue plus récente a été rédigée par Noheda et Cox [38].

### 1.2.1 Diagramme de phases

A l'origine, on pensait que la zone morphotropique était une ligne quasi verticale dans le diagramme de phase de PZN-PT ou des autres solutions solides de ce type. Il n'était alors question que de mélange de phases rhomboédrique et quadratique. Une avancée majeure a été la découverte de la présence d'une phase monoclinique à basses températures dans PZT [39]. Dans cette phase de basse symétrie, la polarisation n'est pas forcément alignée dans une direction cristallographique particulière, mais peut facilement tourner dans un plan. Ceci permet d'expliquer les fortes réponses diélectriques et piézoélectriques.

Depuis ces travaux, des phases monocliniques ont été mises en évidence dans les PMN-PT et les PZN-PT dans leurs zones morphotropiques respectives. En parallèle, des travaux théoriques basés sur la théorie de Landau [40] ou des calculs ab-initio [41] ont prédit ou retrouvé la stabilité de différentes phases monocli-

niques.

Pour décrire ces différentes phases monocliniques, on utilise les notations spécifiques  $M_A$ ,  $M_B$  et  $M_C$ . Ces notations renvoient à la direction de la polarisation selon les conventions définies figure 1.3. Les phases orthorhombique, rhomboédrique et quadratique, pour lesquelles la polarisation est alignée exactement dans les directions  $[110]$ ,  $[111]$  et  $[001]$  respectivement, sont notées  $O$ ,  $R$  et  $T$  (de l'anglais *tetragonal*).

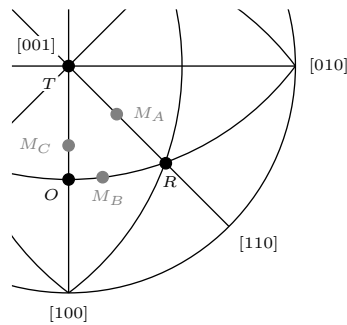


FIG. 1.3: Direction de la polarisation dans les phases quadratique  $T$ , rhomboédrique  $R$ , orthorhombique  $O$  et monocliniques  $M_A$ ,  $M_B$  et  $M_C$  en projection stéréographique. D'après Glazer *et al.* [37]

Mentionnons enfin que Jin *et al.* [42] ont donné une interprétation différentes de ces phases monocliniques : selon ces auteurs, la symétrie monoclinique ne serait qu'une symétrie apparente résultant d'une distribution de domaines quadratiques de taille nanométrique. Leur analyse de l'évolution en température des paramètres de maille de cristaux PMN-PT ainsi que des observations récentes [43] de nanodomains sur des céramiques de PZT semblent conforter cette explication.

Sans doute la difficulté de l'exercice explique-t-elle qu'il n'existe pas réellement de diagramme de phase complet de PZN-PT. Le dernier diagramme publié est celui de Lima-Silva *et al.* [44] (figure 1.4 (a)) qui reprend et complète le diagramme publié en 2002 par La-Orauttapong *et al.* [45]. Il n'est question dans ce diagramme que d'une zone de symétrie orthorhombique alors même que des phases de plus basses symétries avaient été observées dès 1998 par microscopie optique (Fujishiro *et al.* [46]). On peut notamment citer le travail de diffraction des rayons X sur poudre de Bertram *et al.* [47] dont les affinements Rietveld ont révélé la présence de la phase  $M_C$  et son domaine d'existence à température ambiante (figure 1.4 (b)).

Dans ce contexte, il est clair que la composition chimique est un paramètre déterminant qui doit faire l'objet d'un contrôle rigoureux. Les mesures directes de la composition des cristaux ne sont pourtant pas fréquentes dans la littérature. Bien souvent, la mesure de la température de transition vers la phase cubique est utilisée comme une vérification de la composition. Celle-ci est repérée par un maximum de la permittivité. Il faut toutefois être précis sur la définition exacte de la température à considérer. Sur la base d'articles parus depuis quelques années, M. Davis [48] a ainsi déterminé la loi empirique suivante entre température

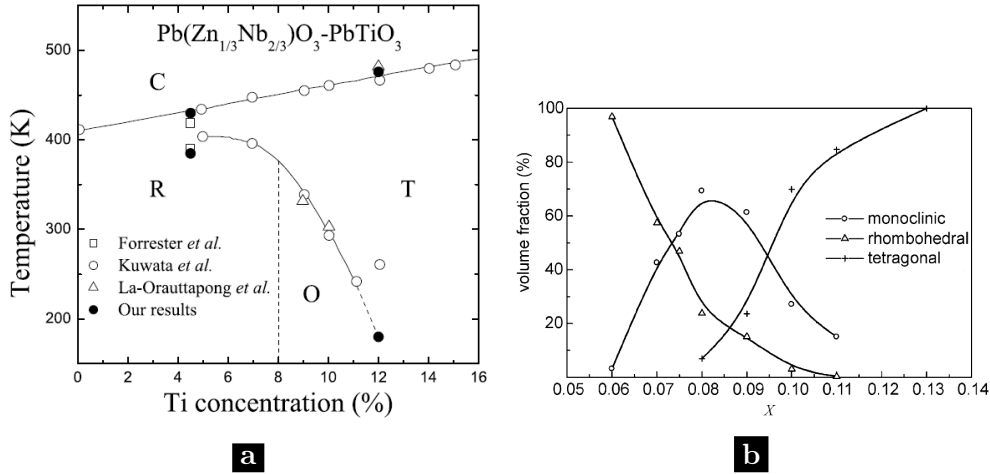


FIG. 1.4: **a** Diagramme de phase proposé pour PZN-PT par Lima-Silva *et al.* [44]. **b** Analyse des différentes phases en présence à température ambiante dans des poudres de PZN- $x$ PT [47]

critique et composition  $x$  :

$$T_m = (413 + 464x)^\circ \text{K} \quad x < 9,3\%$$

$$T_d = (374 + 878x)^\circ \text{K} \quad x < 9,3\% \quad (1.2)$$

où  $T_d$  est la température de dépolarisation mesurée pendant un chauffage sans champ appliqué et  $T_m$  la température correspondant au maximum de la permittivité mesurée à 1 kHz.

Pour ce travail, une mesure directe de la composition par spectroscopie d'absorption de flamme a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LGEF de l'INSA Lyon. Les résultats sont détaillés en annexe A et permettent de conclure à une bonne homogénéité des échantillons.

### 1.2.2 Transition de phases induites dans les monocristaux

Dans les monocristaux, la fragilité de l'équilibre des phases en compétition s'observe également grâce aux transitions de phases induites par la pression ou le champ électrique. Une revue de telles transitions rapportées dans la littérature a été réalisée par Davis *et al.* [49].

La figure 1.5 reprend pour PZN-4,5%PT et PZN-8%PT le chemin parcouru par la polarisation sous l'effet d'un champ électrique appliqué selon [001]. Ces transitions illustrent comment les phases monocliniques permettent de passer de manière quasi continue entre les phases de plus haute symétrie  $O$ ,  $R$  et  $T$ .

Les champs nécessaires pour induire ces transitions dépendent naturellement de

la température. Il s'agit dans tous les cas de champs relativement élevés. Pour les transitions observées par Ohwada *et al.* [50] dans PZN-8%PT, les champs de transitions de la phase  $R$  vers  $M_A$  et  $M_A$  vers  $M_C$  sont respectivement de 2 et 3,5 kV/cm à 330 K. Il faut noter que ces transitions ne sont pas entièrement réversibles : après un cycle, les cristaux restent dans une phase monoclinique  $M_A$ . À température ambiante, le passage dans la phase quadratique a été observé par Noheda *et al.* [51] à 37 et 18 kV/cm pour PZN-4,5%PT et PZN-8%PT respectivement.

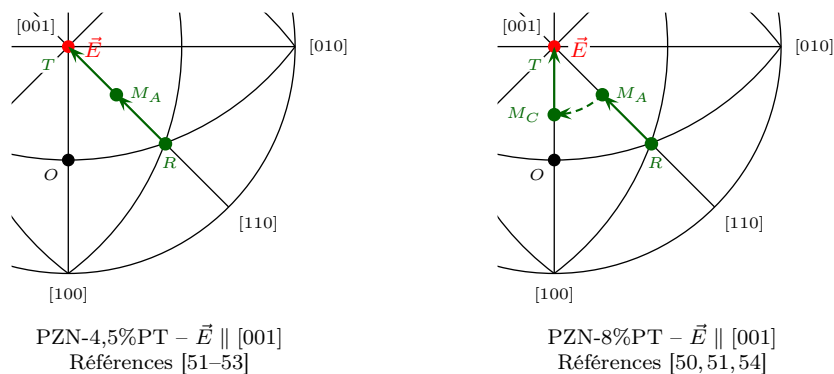


FIG. 1.5: Rotation de la polarisation induite par l'application d'un champ électrique croissant selon [001] pour PZN-4,5%PT et PZN-8%PT. D'après Davis *et al.* [49].

### 1.2.3 Des effets de surface

Sur les cristaux PZN-PT et PMN-PT, des études ont mis en évidence des différences significatives entre les structures cristallines à la surface et dans le volume du cristal. En procédant à des expériences de diffraction des rayons X à différentes énergies, Xu *et al.* [55] ont montré l'existence de plusieurs cas de figure. Ils rapportent que dans PZN et PMN-10%PT, la structure est cubique dans le volume et rhomboédrique en surface. Dans PZN-4,5%PT et PZN-8%PT, ils observent une structure rhomboédrique en surface comme dans le volume, mais avec des distortions rhomboédriques différentes.

Plus récemment, Chang *et al.* [56] ont également mis en évidence par diffraction des rayons X l'existence dans PZN-4,5%PT d'une couche superficielle fortement contrainte, avec distortion monoclinique, très sensible au polissage et au recuit de l'échantillon.

Ces résultats expliquent en partie les résultats contradictoires obtenus au cours des différentes études structurales : les sources conventionnelles de rayons X utilisées en laboratoire ne permettent pas en effet de sonder plus qu'une couche de quelques microns en raison de la forte absorption due en particulier au plomb.

### 1.3 Compléments sur la structure de PZN-12%PT

Dans le diagramme de phase de PZN-PT, c'est surtout le côté pauvre en titane qui a été l'objet de beaucoup d'attention. La zone riche en titane, dans laquelle le cristal est dans une phase quadratique à température ambiante, a été moins explorée, sans doute parce que leurs propriétés électromécaniques sont moins intéressantes. On rapporte ici quelques résultats de mesures de diffraction sur le PZN-12%PT.

#### 1.3.1 En température

Les paramètres de maille d'un monocristal de PZN-12%PT non polarisé ont été suivis en température montante par diffraction des rayons X. Leur évolution est caractéristique du passage d'une phase quadratique à une phase cubique avec une température de transition de 460 K (figure 1.6). La mesure à 460 K montre la coexistence des phases quadratique et cubique. D'autre part, la discontinuité des paramètres de maille confirme qu'il s'agit d'une transition de phase du premier ordre. Cette température est en bon accord avec le diagramme de phase de Lima-Silva *et al.* [44].

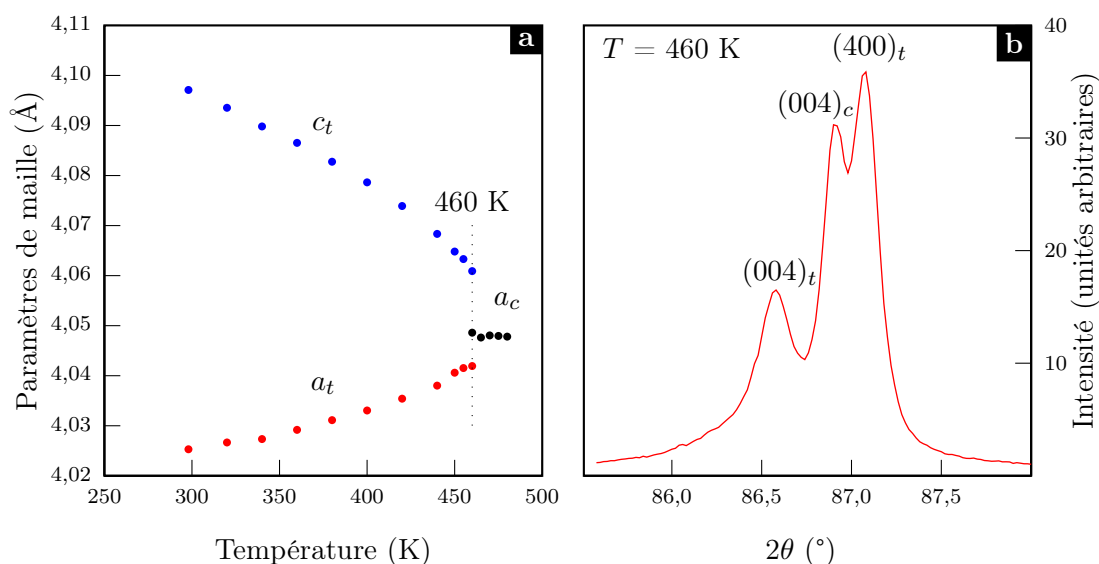


FIG. 1.6: PZN-12%PT : **a** Suivi des paramètres de la maille quadratique  $a$  et  $c$  pendant une montée en température depuis l'état non polarisé. **b** Coexistence des raies  $(400)_t$  et  $(004)_t$  de la maille quadratique et de la raie  $(400)_c$  de la maille cubique à la transition.

### 1.3.2 A température ambiante

On s'est également intéressé à la structure de PZN-12%PT à température ambiante dans différentes conditions.

Il faut préciser, en référence à ce qui vient d'être exposé sur les effets de peau section 1.2.3, que l'énergie du rayonnement utilisé au laboratoire (anode tournante de cuivre, longueur d'onde  $K_\beta = 1.39223 \text{ \AA}$ , tension de 50 kV) ne permet pas de pénétrer une épaisseur de plus de 9 microns. Ces mesures sont donc essentiellement des mesures des paramètres de maille en surface.

Le tableau 1.1 rassemble les paramètres de maille  $a$  et  $c$  dans les différents cas de figure.

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$
Poudre	4.029	4.090	1.0149
Poudre « polarisée »	4.025	4.099	1.0184
Cristal non polarisé	4.025	4.097	1.0178
Cristal polarisé selon [001]	4.026	4.098	1.0179
Cristal polarisé selon [101]	4.025	4.102	1.0192
Cristal polarisé selon [111]	4.025	4.099	1.0184

TAB. 1.1: Paramètres de maille à température ambiante pour PZN-12%PT sous différentes formes. Voir le texte pour le détail de la préparation de chaque échantillon.

La poudre a été obtenue par broyage de monocristaux non polarisés et recuite à  $400^\circ \text{C}$  pendant deux heures. Elle a été tamisée de façon à recueillir des grains de taille inférieure à  $45 \mu\text{m}$ . Cette taille de grain reste trop importante pour obtenir des intensités de pics reproductibles et exploitables. Il est néanmoins de déterminer les paramètres de maille. Ceux-ci ont été obtenus par affinement de l'ensemble du diagramme ( $2\theta = 17$  à  $130^\circ$ ), affinement réalisé à l'aide du programme Jana2000 [57].

La deuxième poudre, dite « polarisée » a été obtenue par broyage d'un monocristal polarisé en *field cooling*, c'est-à-dire par application d'un champ électrique constant pendant une descente en température, depuis la phase cubique paraélectrique jusqu'à température ambiante. Il s'agit d'un champ électrique de  $1 \text{ kV/cm}$  appliqué selon la direction [001]. Les guillemets rappellent que le terme « polarisé » s'applique à l'état du cristal initial et ne préjuge pas de la polarisation dans les grains obtenus *in fine*.

Les monocristaux ont été polarisés en *field cooling* avec un champ de  $1 \text{ kV/cm}$  pour les directions [001] et [101] et  $10 \text{ kV/cm}$  pour la direction [111]. Leurs paramètres de maille ont été obtenus par la mesure de plusieurs raies de diffraction

et affinement par la méthode des moindres carrés réalisé à l'aide du programme UnitCell [58].

On observe une différence frappante entre la poudre recuite et les autres échantillons. La distortion quadratique est beaucoup plus faible dans la poudre. Ceci suggère que la redescente en température jusqu'à l'état non polarisé donne lieu à la formation de domaines assez différents de ceux des monocristaux.

Les autres échantillons ont tous des paramètres voisins ; on remarque en particulier que les paramètres de la poudre « polarisée » sont très proches de ceux des monocristaux, ce qui laisse à penser que le broyage n'a que peu affecté la structure des cristallites.

Les paramètres de maille des monocristaux polarisés présentent peu de différences. La distortion quadratique semble légèrement plus grande dans le cristal polarisé suivant [101]. Cette différence reste faible malgré tout. On considèrera dans les chapitres suivants que la structure cristallographique de PZN-12%PT est la même dans tous les états étudiés.

Ces résultats ne permettent pas toutefois d'exclure un phénomène de relaxation en surface, en relation avec la taille des domaines. En effet, on constatera par des observations optiques (chapitre 5, page 77) que les domaines du cristal polarisé selon [101] sont de loin les plus petits (quelques microns). Dans le cristal non polarisé, la taille des domaines est de l'ordre d'une cinquantaine de microns ; dans les cristaux polarisés suivant [001] et [111], la taille des domaines est de l'ordre de (voire égale à) la taille du cristal lui-même.





# Chapitre 2

## Polariser les monocristaux

Dans le chapitre précédent, la structure des cristaux PZN-PT était considérée essentiellement dans leur état spontané. Dans cet état, les moments dipolaires sont orientés de manière statistiquement équiprobable dans toutes les directions déterminées par la structure cristallographique. Les propriétés macroscopiques d'un tel échantillon sont le résultat d'une moyenne des contributions de tous ces domaines. En particulier, sa polarisation et ses coefficients piézoélectriques macroscopiques sont nuls.

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

D'un point de vue plus fondamental, le suivi de la polarisation par différentes techniques est également porteur d'informations sur les mécanismes à l'oeuvre. En effet, le champ électrique utilisé pour polariser l'échantillon peut aller jusqu'à favoriser énergétiquement une phase par rapport à une autre. L'observation des processus de polarisation peut ainsi donner une image des rapports de force entre les différentes phases en compétition.

Ce chapitre s'intéresse donc à l'étude de la polarisation de monocristaux, dans le but de faire ressortir leurs directions privilégiées de polarisation, mais aussi la stabilité des phases ainsi induites par le champ électrique. On utilise pour cela essentiellement des mesures de permittivité en fonction de la température et du champ électrique appliqué et parfois des mesures de diffraction des rayons X.

## 2.1 Objectifs et méthodologie

### 2.1.1 Protocole de polarisation

On polarise un échantillon en favorisant énergétiquement une ou plusieurs orientations de la polarisation par rapport à d'autres. La façon la plus simple de le faire est d'appliquer un champ électrique sur un échantillon. Deux méthodes sont couramment utilisées.

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

***Field Cooling*** : On applique un champ électrique à l'échantillon dans la phase cubique et on redescend en température jusque dans la phase ferroélectrique en maintenant le champ appliqué. À la transition, les domaines qui se forment s'orientent dans le sens du champ (ou au plus près). Les champs appliqués peuvent être beaucoup plus faibles, inférieurs à 1 kV/cm.

On peut imaginer d'autres façons de faire : en appliquant un champ électrique mais aussi une contrainte, un mécanisme de polarisation a par exemple été proposé par Granzow *et al.* [59] pour des céramiques de PZT.

Dans ce travail de thèse, c'est la polarisation en *field cooling* avec un suivi de la permittivité en fonction de la température qui a été utilisée systématiquement.

### 2.1.2 De la permittivité à la structure

On a vu dans le chapitre précédent (section 1.2.1 page 17) que les structures attendues étaient les structures rhomboédrique, quadratique, ou orthorhombique (avec ou sans distorsion monoclinique). La figure 2.1 présente les orientations privilégiées des moments dipolaires quand un champ électrique est appliqué suivant les trois directions [001], [110] ou [111].

Une mesure de permittivité seule ne constitue évidemment pas une étude structurale. Toutefois, connaissant par ailleurs les phases possibles, l'évolution de la permittivité avec la température et en particulier les anomalies qu'elle présente peut donner des indications sur les phases en présence.

Plus précisément, l'expérience montre que la constante diélectrique  $\epsilon_{33}$  d'un état monodomaine mesurée dans le sens de la polarisation est de l'ordre de 600 à 1 000, selon la température. Mesurées perpendiculairement à la polarisation, les

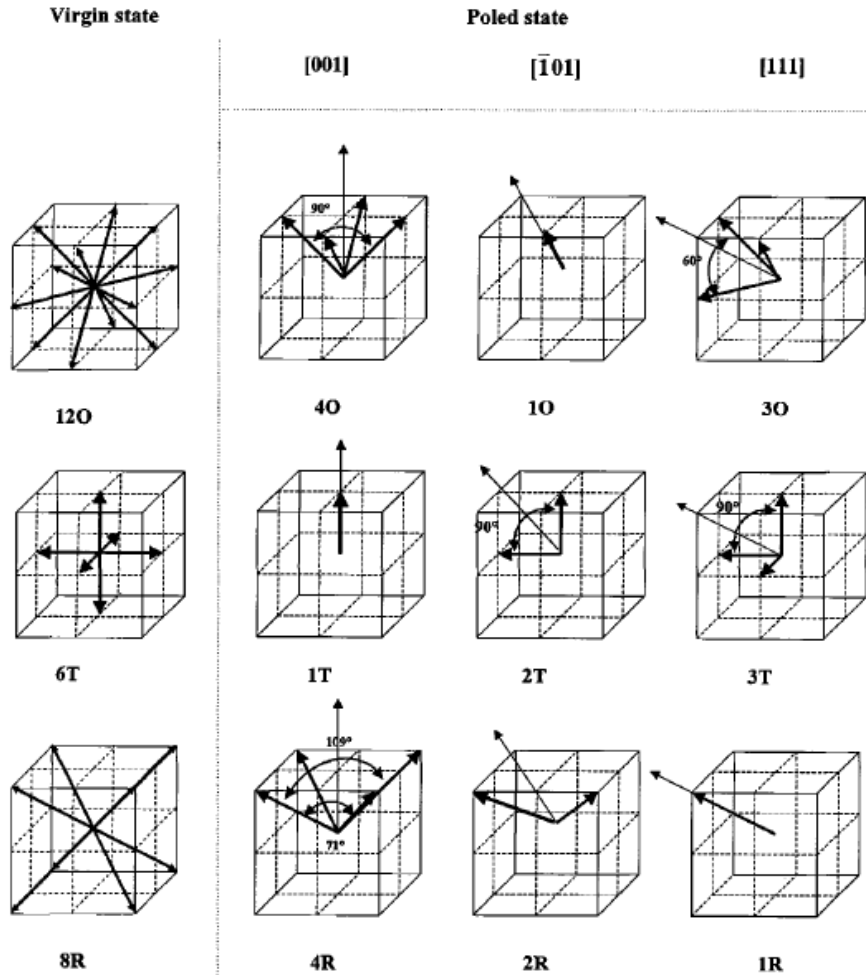


FIG. 2.1: Représentation schématique des directions de polarisation pour les phases quadratique (notée *T* de l'anglais tetragonal), orthorhombique (*O*) et rhomboédrique (*R*) dans les états vierge et polarisé suivant les trois directions  $[001]$ ,  $[110]$  et  $[111]$ . Les flèches fines correspondent à la direction du champ électrique et les plus épaisses aux directions des moments dipolaires. D'après Renault et al. [60].

valeurs  $\varepsilon_{11}$  ou  $\varepsilon_{22}$  atteignent facilement des valeurs 10 fois supérieures à la même température. On le reverra plus en détail dans le chapitre suivant consacré aux propriétés électromécaniques. On peut également se référer aux travaux de M. Davis *et al.* [61] pour une revue de ces valeurs sur plusieurs types de cristaux piézoélectriques.

D'autre part, lors d'une transition de phase, la polarisation change de direction. En conséquence, la constante diélectrique mesurée subit des variations très importantes sur un intervalle de température très étroit.

## 2.2 Résultats à travers la zone morphotropique

Les expériences menées pendant ce travail de thèse portent sur les compositions 12%, 9% et 7%; les résultats sont présentés dans les paragraphes qui suivent. Quelques résultats antérieurs sur les compositions 4,5% et 9% sont rappelés pour donner une image plus complète à travers la zone morphotropique.

### 2.2.1 PZN-12%PT : quadratique partout

PZN-12%PT est assez éloigné de la zone morphotropique. Les différentes études structurales montrent qu'il est quadratique à l'état spontané de  $T_c$  jusqu'à 15K [45].

Pour un champ appliqué selon [001], la transition de phase cubique-quadratique est décalée vers les hautes températures à mesure qu'on augmente le champ électrique (figure 2.2 (a)). Aucune autre anomalie n'est visible jusqu'à 100 K. Le pic de permittivité présente les caractéristiques d'une transition ferroélectrique classique : le pic est très fin et la position du maximum est indépendante de la fréquence de mesure entre 1 kHz et 1 MHz.

On peut résumer ces résultats dans un diagramme champ-température (ou diagramme  $E-T$ ) en reportant pour chaque valeur du champ appliqué en *field cooling* la température de transition de la phase cubique à la phase quadratique (figure 2.2 (b)).

Les courbes obtenues pour les polarisations selon [110] et [111] (figure 2.2 (c) et (d)) ne présentent pas non plus d'anomalie en dessous de la température de Curie. Les champs appliqués ne permettent pas d'induire une autre phase que la phase quadratique dans cette gamme de champs et de températures.

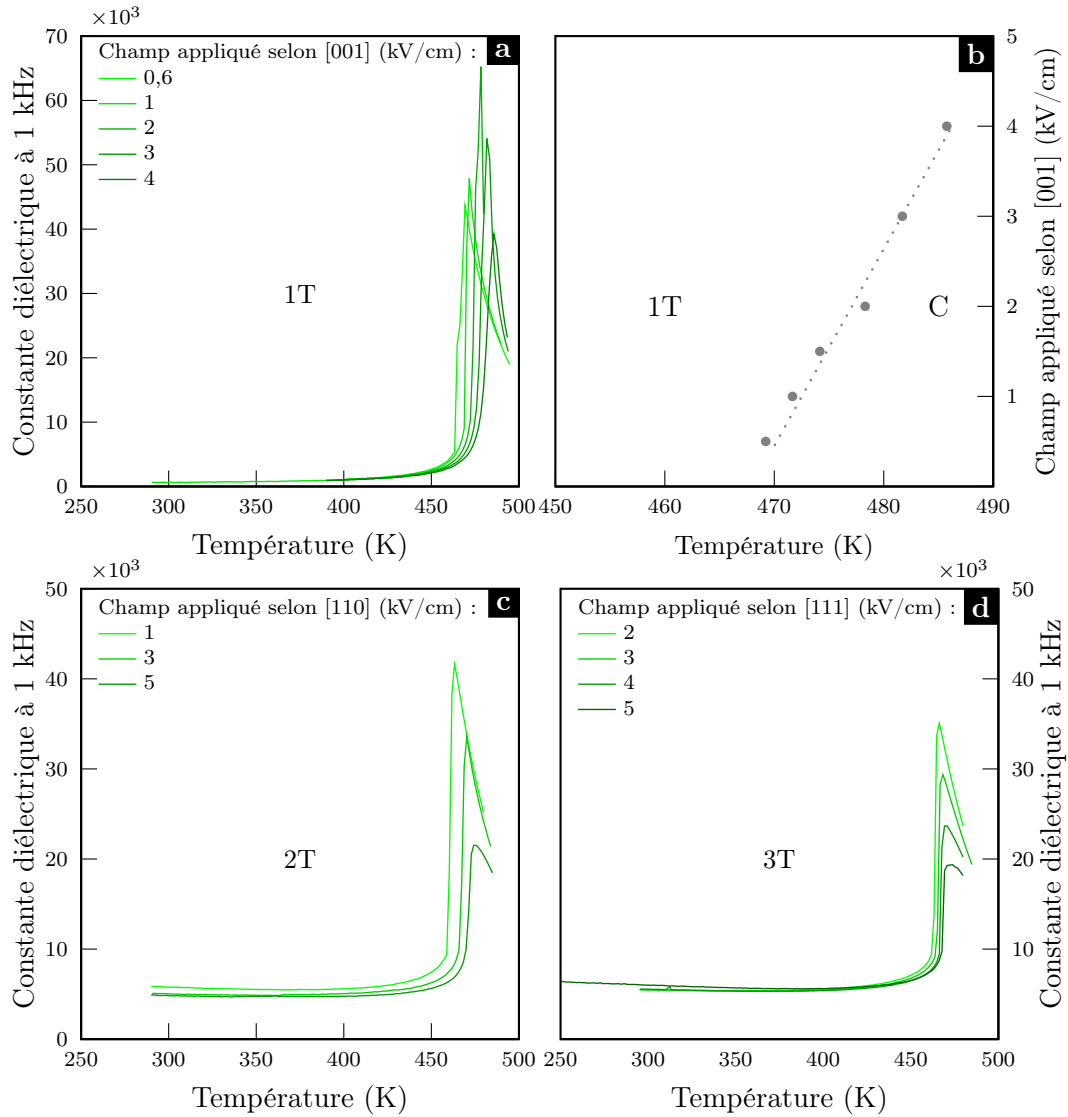


FIG. 2.2: PZN-12%PT : Polarisation en field cooling pour différents champs électriques **a** dans la direction [001], **b** diagramme E-T associé, **c** dans la direction [110] et **d** dans la direction [111].

## 2.2.2 PZN-9%PT : instabilité du monodomaine 1R

Avec PZN-9%PT, on se rapproche de la zone morphotropique. Les études structurales sur poudre rapportent l'existence de plusieurs phases qui peuvent coexister : une phase quadratique en dessous de  $T_c$  et un mélange de phases quadratique et monoclinique [47] ou orthorhombique [45] en dessous d'une seconde température caractéristique parfois notée  $T_{RT}$ .

Les diagrammes  $E$ - $T$  avaient déjà été réalisés par Alexandra Renault [20] pendant sa thèse de doctorat pour des champs appliqués suivant les directions [001] et [110]. Ces diagrammes sont repris ici et complétés par le diagramme  $E$ - $T$  suivant [111].

Selon la direction [110]

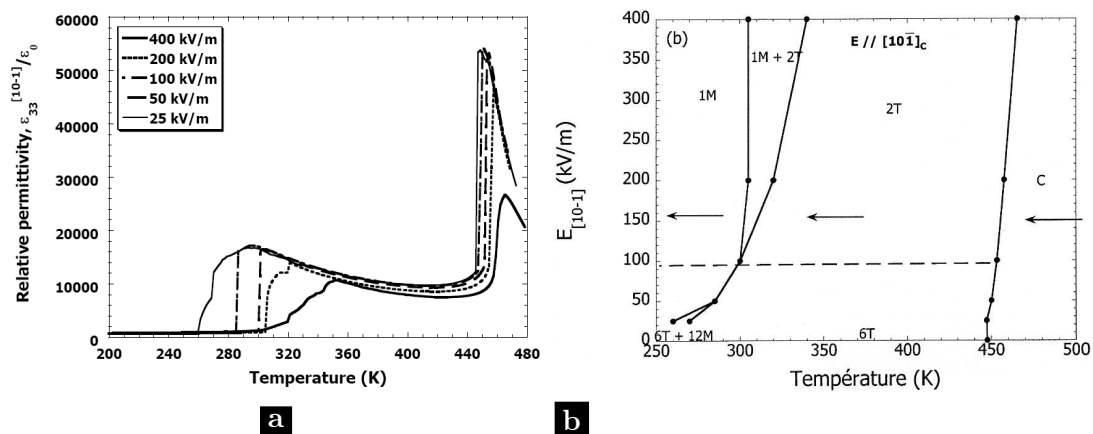


FIG. 2.3: **a** Polarisation en field cooling de PZN-9%PT selon [110] pour différents champs appliqués et **b** diagramme champ-température établi en field cooling (Renault et al. [60]).

Les polarisations en *field cooling* dans la direction [110] sont présentées figure 2.3. On constate que la constante diélectrique atteinte à température ambiante est basse dès les très faibles champs électriques. Ceci montre la stabilité du monodomaine 1M. La température de transition vers cet état monodomaine augmente avec l'augmentation du champ.

Selon la direction [001]

Lors d'une polarisation en *field cooling* selon [001] (figure 2.4), la présence du champ étend la zone de stabilité de la phase quadratique 1T dans laquelle le champ et la polarisation sont alignés. C'est également dans cette phase intermédiaire que la permittivité est la plus basse, ce qui est cohérent dans cette gamme de température avec un état monodomaine 1T.

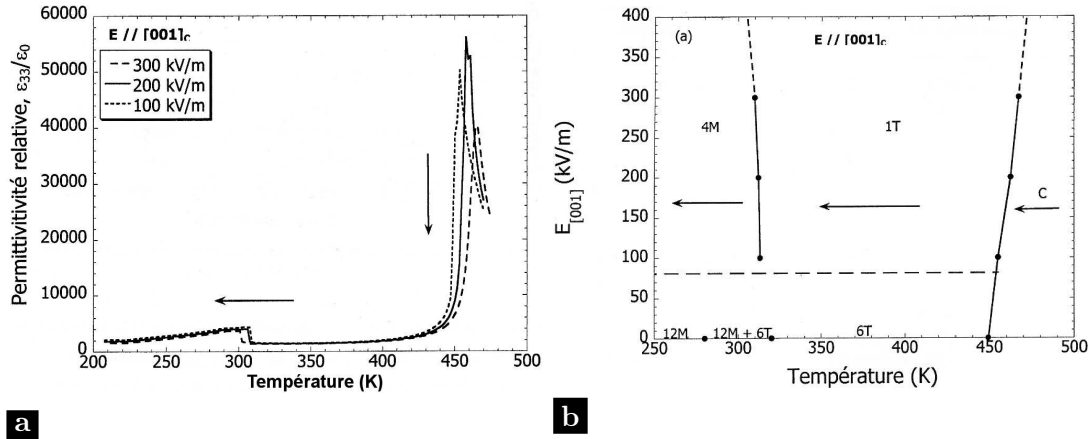


FIG. 2.4: **a** Polarisation en field cooling de PZN-9%PT selon [001] pour différents champs appliqués et **b** diagramme champ-température établi en field cooling (A. Renault [20]).

### Selon la direction [111]

Un champ appliqué selon [110] nous donne un état monodomaine stable ; un champ selon [001] un état polydomaine à très fortes propriétés piézoélectriques ; il est apparu utile d'étudier également l'effet de l'application d'un champ selon [111] afin de voir s'il est possible d'induire une phase rhomboédrique.

La figure 2.5(a) montre l'évolution de la constante diélectrique avec la température pour différentes valeurs de champ. On peut distinguer deux cas selon les valeurs du champ.

Pour des champs inférieurs à 4 kV/cm, la constante diélectrique à 300 K pendant la descente en température est élevée (de l'ordre de 5 000). Elle reste élevée à la remontée après coupure du champ. La structure en domaines obtenue est vraisemblablement 3O (ou 3M).

Pour des champs supérieurs à 4 kV/cm, la constante diélectrique à 300 K chute jusqu'à 1 000 environ. A la coupure du champ, elle remonte brutalement et atteint à température ambiante environ 4200. Le cristal est alors dans un état polydomaine. On peut supposer qu'il s'agit toujours vraisemblablement d'un état 3O (ou 3M) mais on remarque que la constante diélectrique est sensiblement différente de celle obtenue à champ faible.

La figure 2.5(b) présente les valeurs de la constante diélectrique à 300 K à la descente en *field cooling* et à la remontée après coupure du champ, mettant en évidence l'instabilité de la structure obtenue à champ fort.

Dans tous les cas, l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pendant le chauffage sans champ appliqué est la même (figure 2.5(c)).

Il semble donc que l'application d'un champ suivant [111] permet d'induire un



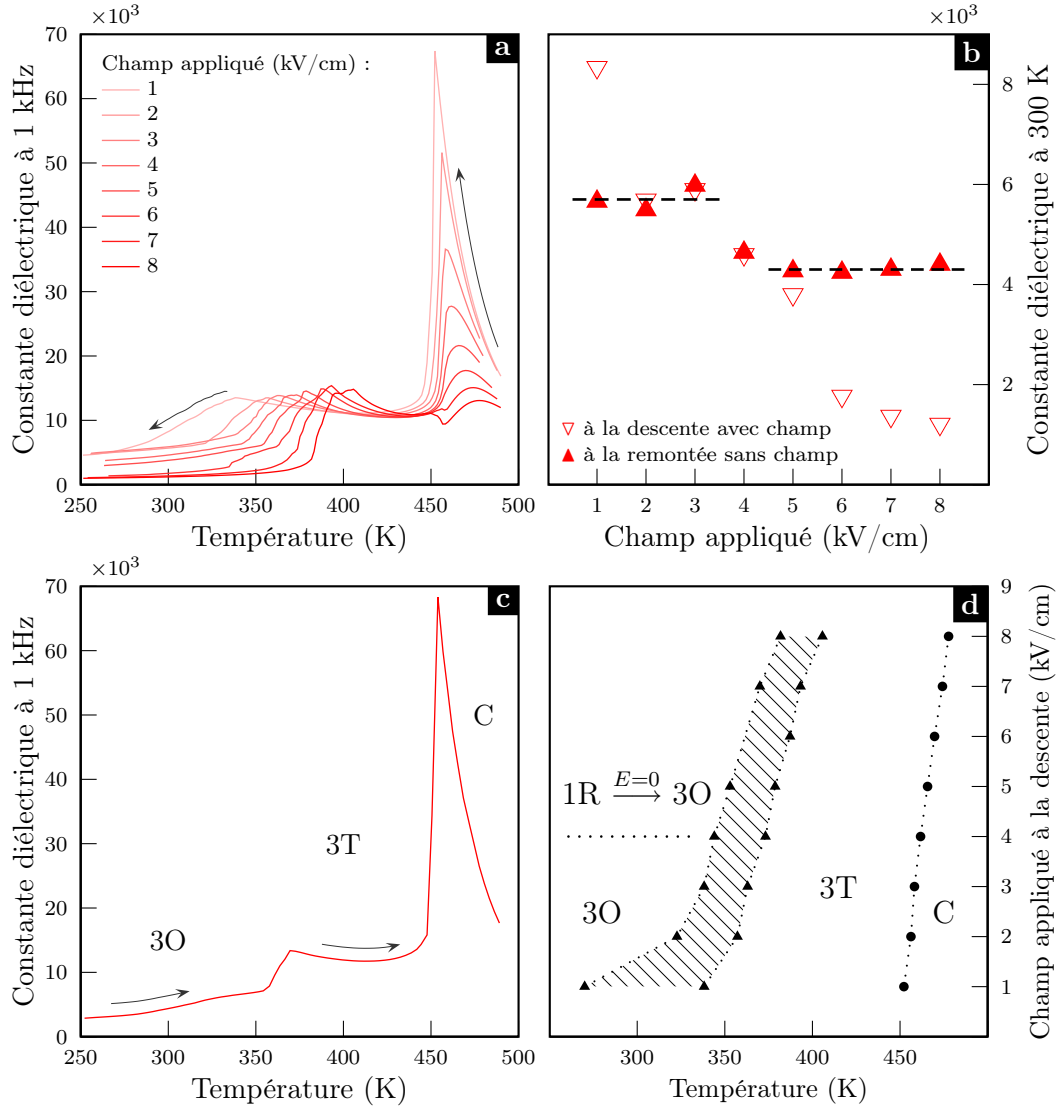


FIG. 2.5: **a** Polarisation en field cooling de PZN-9%PT avec champ électrique appliqué selon [111]. **b** Permittivité relative à 300K à la descente ( $\nabla$ ) avec champ appliqué et à la remontée ( $\blacktriangle$ ) après coupure du champ. **c** Evolution de la permittivité au cours de la dépoliarisation (chauffage sans champ appliqué,  $4^\circ/\text{min}$ ). **d** Diagramme champ-température.

état monodomaine instable 1R. Ceci amène à proposer le diagramme champ-température de la figure 2.5(d). Ce diagramme fait apparaître :

- la région paraélectrique cubique à haute température,
- la région quadratique (état en domaines 3T) dans une gamme de température intermédiaire,
- une région (hachurée) dans laquelle l'état en domaines n'est pas clair ; les phases O et R y sont probablement en compétition,
- une région à basses températures et champs forts, pour laquelle un état 1R est induit, mais devient 3O à la coupure du champ,
- une région à basses températures et champs faibles ( $< 4$  kV/cm), pour laquelle l'état en domaines est 3O avant et après coupure du champ.

### 2.2.3 PZN-7%PT : passage par 4 phases

#### Selon la direction [110]

La polarisation d'un échantillon de PZN-7%PT en *field cooling* avec un champ appliqué selon [110] (voir figure 2.6(a)) montre deux transitions de phase  $C \rightarrow T$  et  $T \rightarrow O$ .

La constante diélectrique est très faible à température ambiante pendant la polarisation, même pour les faibles champs. Elle reste faible après coupure du champ. Ceci montre la stabilité du monodomaine 1O. Les courbes de dépolarisation (figure 2.6(c)) sont identiques dans tous les cas de figure testés. Le champ appliqué pendant la polarisation a peu d'influence sur l'état final du cristal.

Le diagramme champ-température obtenu en *field cooling* (figure 2.6(e)) récapitule les différentes régions en fonction du champ appliqué à la descente.

#### Selon la direction [111]

L'évolution de la constante diélectrique pendant une polarisation selon [111] est plus complexe encore que dans le cas de PZN-9%PT. On note cette fois 3 anomalies (figure 2.6(b)).

À partir de 0,75 kV/cm, la constante diélectrique obtenue à température ambiante est déjà caractéristique d'un monodomaine. Contrairement au PZN-9%PT en revanche, elle ne remonte pas à la coupure du champ, ce qui suggère que ce monodomaine 1R est effectivement stable.

Pour des champs compris entre 0,75 et 2 kV/cm, une phase intermédiaire est clairement visible entre les phases quadratique (état en domaines 3T) et rhomboédrique (1R). Cette dernière anomalie disparaît pratiquement pour des champs plus élevés, pour laisser la place à une zone plus floue, sans transition nette,

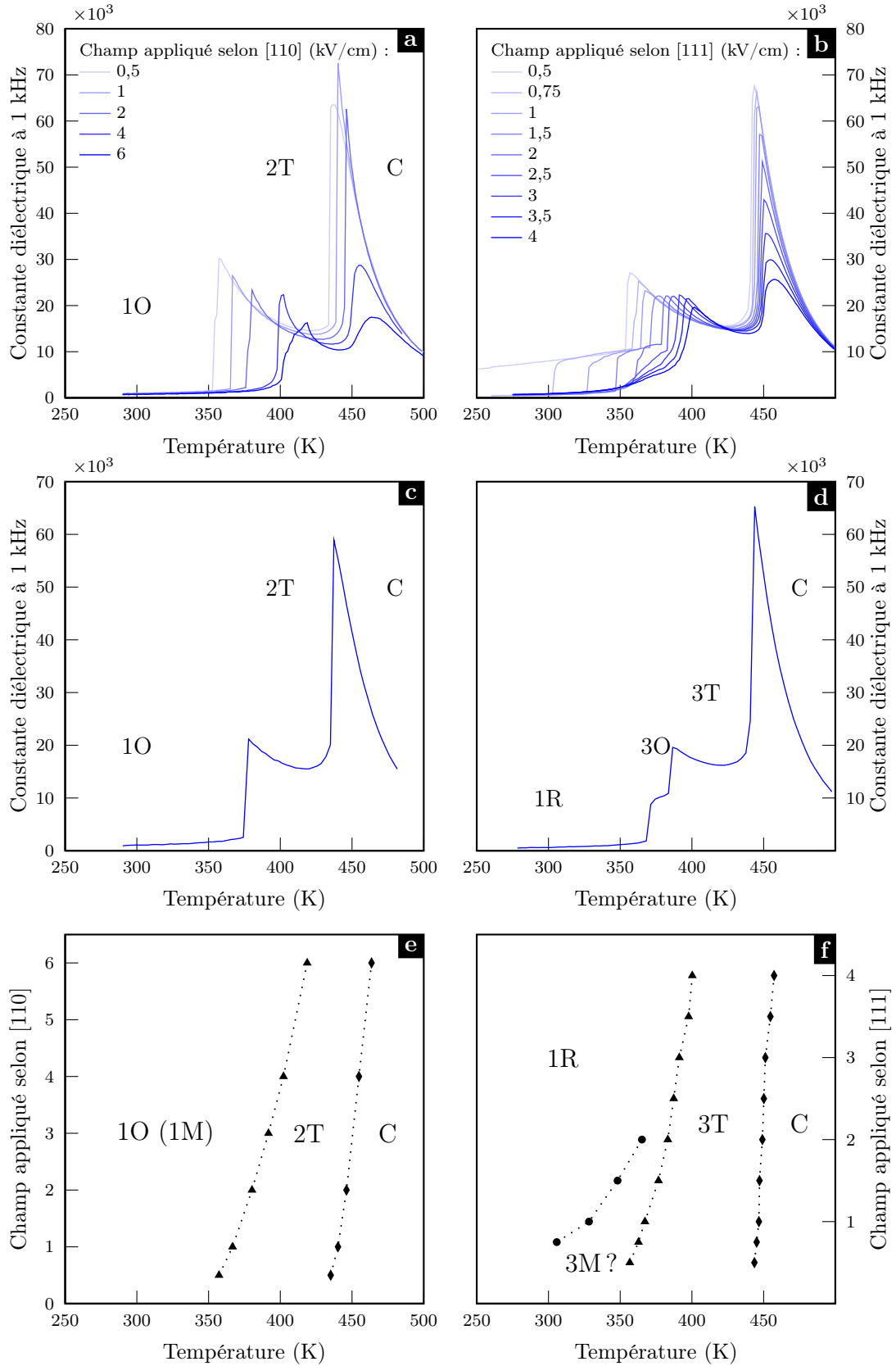


FIG. 2.6: PZN-7%PT - Polarisation suivant [110] et [111]. **a** et **b** : Polarisation en field cooling ( $2^\circ/\text{min}$ ) pour différents champs appliqués. **c** et **d** : Évolution de la constante diélectrique au cours de la dépolariation (chauffage sans champ appliqué,  $4^\circ/\text{min}$ ). **e** et **f** : Diagramme champ-température.

où les phases O et R sont probablement en compétition. Le diagramme champ-température (figure 2.6 (f)) indique la région d'existence de cette structure 3O.

Dans les deux cas, champ fort et champ faible, la constante diélectrique obtenue à température ambiante est la même. De plus, les courbes de dépolarisation sont toutes identiques pour toutes les valeurs du champ de polarisation appliqué. Un exemple typique est présenté figure 2.6(d). Cette courbe de dépolarisation présente elle aussi trois anomalies et confirme l'existence de cette phase intermédiaire sur une gamme de température réduite (une dizaine de degrés). Cette phase intermédiaire serait alors 3O (ou 3M).

## 2.2.4 PZN-4,5%PT : phase orthorhombique induite

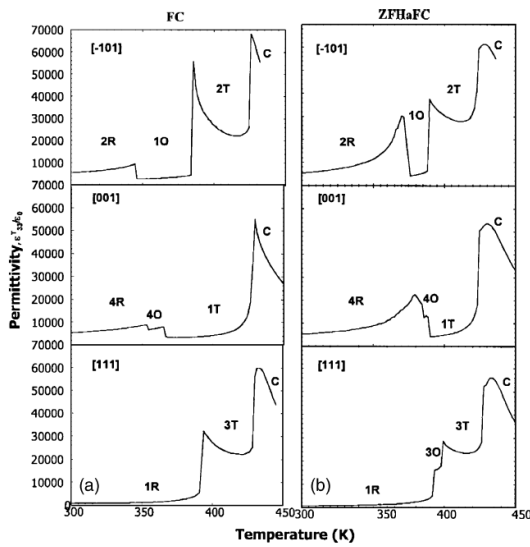


FIG. 2.7: Constante diélectrique  $\epsilon_{33}$  en fonction de la température pendant la polarisation (field cooling avec 1 kV/cm) et la dépolarisation de monocristaux de PZN-4,5%PT suivant [001], [110] et [111]. Renault *et al.* [60]

Les cristaux de PZN-4,5%PT à l'état spontané sont dans une phase rhomboédrique à température ambiante. Ils restent dans une phase rhomboédrique une fois polarisés suivant [001] (Kisi *et al.* [62], Piltz *et al.* [63, 64]).

Toutefois, malgré la stabilité de la phase rhomboédrique à température ambiante, Alexandra Renault *et al.* [60] a montré qu'une polarisation selon [110] même avec un champ faible de 1 kV/cm permettait d'induire une phase orthorhombique intermédiaire. La figure 2.7 présente les polarisations d'échantillons orientés selon les trois directions. L'état 1O intermédiaire n'apparaît pas pendant une polarisation selon [111], mais il apparaît très clairement pendant la polarisation selon [110] entre 380 et 350 K.

## 2.3 Conclusion

L'observation des polarisations pour différents champs électriques des échantillons de PZN-PT à travers la zone morphotropique permet de mettre en évidence l'évolution des rapports de force entre les différentes phases en compétition :

**Dans PZN-12%PT**, la phase quadratique n'est pas déstabilisée par le champ électrique dans les directions [110] et [111] pour la gamme de champs testés.

**Dans PZN-9%PT**, un état monodomaine rhomboédrique (avec distortion monoclinique) peut-être induit par le champ électrique, mais celui-ci n'est pas stable à la coupure du champ. L'état monodomaine le plus stable est le monodomaine 1O.

**Dans PZN-7%PT**, bien que la phase O paraisse plus stable à température ambiante, un état monodomaine stable 1R peut être obtenu également avec un champ appliqué selon [111].

Dans une perspective d'ingénierie des domaines, ces considérations sont importantes. On cherchera en effet à prédire les propriétés d'un cristal polydomaine à partir des propriétés d'un cristal monodomaine de même structure cristallographique. Ces expériences montrent qu'il faudra être prudent dans les hypothèses de structure cristallographique émises sur les cristaux polydomaines. Ainsi pour le cas de PZN-7%PT, dans la mesure où des états monodomaines 1R et 1O sont stables à température ambiante, il n'est pas simple a priori de trancher entre les structures 4R et 4O pour un cristal polarisé suivant [001].

De plus, le cas de PZN-9%PT polarisé suivant [111] met en évidence l'importance de l'histoire de l'échantillon. Quand il est polarisé avec un champ fort, sa constante diélectrique atteint 4 200 alors qu'elle monte jusqu'à 5 000 lorsqu'il est polarisé avec un champ faible. Si l'état en domaines est le même (3O ou 3M), alors il faut admettre l'existence de contributions d'une autre nature (contraintes internes, taille des domaines...) qui jouent différemment dans les deux cas.

# Chapitre 3

## Limites de l'état monodomaine

Dans le chapitre précédent, on a cherché les conditions permettant d'obtenir des cristaux dans un état monodomaine pour chacune des compositions testées. C'est en effet dans cet état qu'on aura accès à ses propriétés « intrinsèques », ce sera une étape importante pour la compréhension des mécanismes de l'ingénierie des domaines.

Un état monodomaine s'entend comme un état dans lequel la polarisation est homogène. On sait que dans le cas général, cet état n'est pas un état thermodynamiquement stable. Il ne minimise pas l'énergie du cristal, sauf dans des cas particuliers (Würfel et Batra [65]) pour lesquels le champ dépolarisant est totalement écranté par des charges libres. La stabilité d'un état monodomaine et de l'homogénéité réelle de la polarisation ne vont donc pas de soi.

Au cours de ce travail, deux phénomènes montrant des limites de l'état monodomaine ont été observés. Ils sont présentés dans les sections qui suivent. Le premier est une instabilité de la polarisation dans les plaquettes fines de PZN-12%PT, le second la présence de contraintes en surface.

## 3.1 Instabilité de l'état monodomaine

L'étude de l'influence de l'épaisseur sur les propriétés des cristaux s'inscrit dans le contexte très général de l'étude des effets de taille. Cette étude présente un intérêt pratique direct. En effet, les fréquences utilisées dans les transducteurs ultrasonores correspondent, étant données les propriétés mécaniques de ces cristaux, aux fréquences de résonance de plaquette d'épaisseurs inférieures à 100  $\mu\text{m}$ . Pour les utiliser dans des transducteurs de ce type, il est donc important de s'assurer que les propriétés électromécaniques, déterminées en général sur des cristaux plus épais, restent stables aux épaisseurs les plus fines.

### 3.1.1 Manifestations de l'instabilité

On étudie ici des échantillons de PZN-12%PT en forme de plaquettes fines. Les plaquettes sont orientées selon une direction [001] et polarisées en *field cooling* avec un champ appliqué selon leur épaisseur. On s'attend donc à obtenir un cristal avec une polarisation homogène et normale à la plaquette.

La constante diélectrique de ces échantillons en fonction de l'épaisseur est présentée figure 3.1(a). Pour des plaquettes épaisses (épaisseur supérieure à 300  $\mu\text{m}$ ), la constante diélectrique est bien égale à 750 environ, valeur caractéristique d'un état monodomaine. En dessous de cette limite en revanche, la constante diélectrique remonte progressivement et ne descend plus en dessous de 1 750 pour une épaisseur de 80  $\mu\text{m}$ . En parallèle, le coefficient de couplage, sur lequel on reviendra en détail dans le chapitre 4, chute de 63 à 42 % (figure 3.1(b)).

Le spectre d'impédance de l'échantillon évolue également avec l'épaisseur. Pour les échantillons épais, il présente une allure caractéristique de la résonance du mode de vibration en épaisseur de la plaquette. Pour les échantillons plus fins, on note l'apparition d'un second pic de résonance dont l'amplitude devient de plus en plus forte à mesure que l'épaisseur diminue (voir les inserts dans la figure 3.1(b)). Sachant que les ondes de cisaillement se déplacent plus lentement en général que les ondes de compression, et donc qu'un mode de cisaillement résonnera à plus basse fréquence qu'un mode de compression, il est raisonnable de supposer qu'il s'agit d'un mode de cisaillement parasite.

Ceci suggère l'existence dans la plaquette de domaines « couchés » dans le plan de la plaque, c'est-à-dire de domaines dont la polarisation (et l'axe  $c$  de la maille quadratique) sont contenus dans le plan de la plaque et non pas perpendiculaire à la plaque comme prévu. Une telle imperfection de la polarisation permet aussi d'expliquer la hausse de la permittivité : ces domaines couchés contribuent à la permittivité totale par la valeur  $\varepsilon_{11}$  du monodomaine. On verra dans le chapitre 4 (page 69) qu'elle est beaucoup plus importante que  $\varepsilon_{33}$ . De la sorte, même une fraction volumique faible de domaines couchés contribue de manière non négligeable à l'augmentation de la permittivité totale (figure 3.1 (a)).

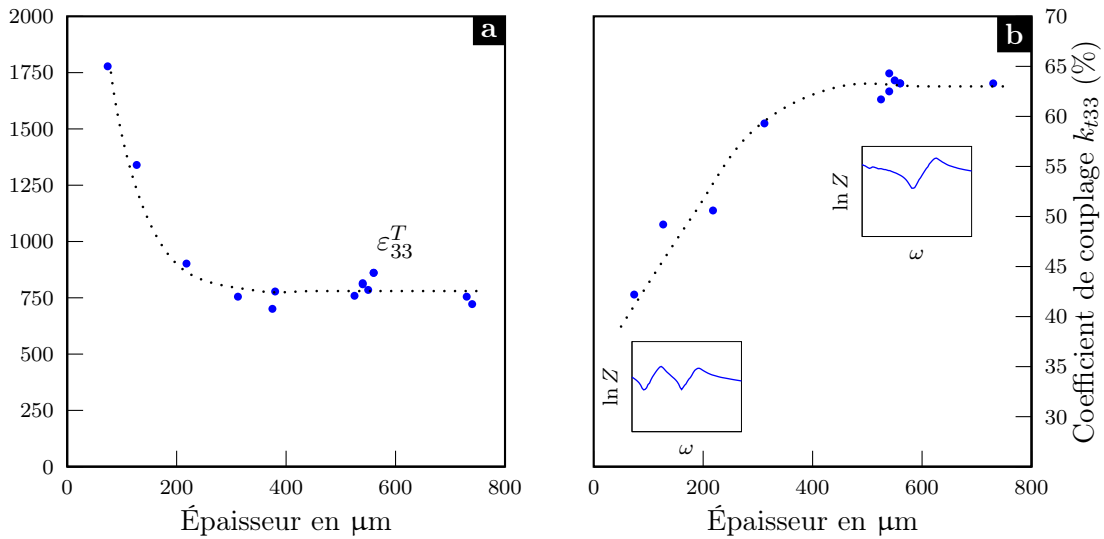


FIG. 3.1: PZN-12%PT : **a** constante diélectrique et **b** coefficient de couplage en fonction de l'épaisseur des échantillons. Les miniatures donnent l'allure de la courbe d'impédance des échantillons au voisinage de la résonance (voir figure 3.2 (e)).

La baisse du coefficient de couplage peut s'expliquer par le fait que le spectre d'impédance n'est plus le résultat d'un mode de plaque simple, mais d'un mode propre de vibration complexe dû à l'inhomogénéité de l'échantillon.

### 3.1.2 Influence d'un champ électrique

Étant admis que les échantillons fins de la section précédente sont imparfaitement polarisés, il est utile d'étudier leur repolarisation par un champ électrique, et de suivre différentes propriétés en fonction du champ. On applique un cycle avec un champ dans le sens de la polarisation, croissant lentement jusqu'à 8 kV/cm, puis décroissant jusqu'à 0.

Une mesure de constante diélectrique en fonction du champ est présentée figure 3.2(a) pour des échantillons de deux épaisseurs différentes. Pour l'échantillon le plus épais, la constante décroît très légèrement à mesure que le champ augmente jusqu'à atteindre environ 700 à 8 kV/cm. Elle remonte ensuite doucement quand le champ diminue et retrouve une valeur très proche de sa valeur initiale.

Pour l'échantillon le plus fin, la constante diélectrique initiale est beaucoup plus élevée (1 470). Elle décroît avec l'augmentation du champ de manière beaucoup plus spectaculaire et atteint la même valeur à champ fort que l'échantillon épais. Pendant la diminution du champ, la constante remonte jusqu'à une valeur finale d'environ 1 100 à champ nul. Cette valeur finale est plus faible que la valeur initiale, mais on remarque qu'après un certain temps, de l'ordre de quelques dizaines de minutes, elle remonte pour retrouver finalement sa valeur de départ.



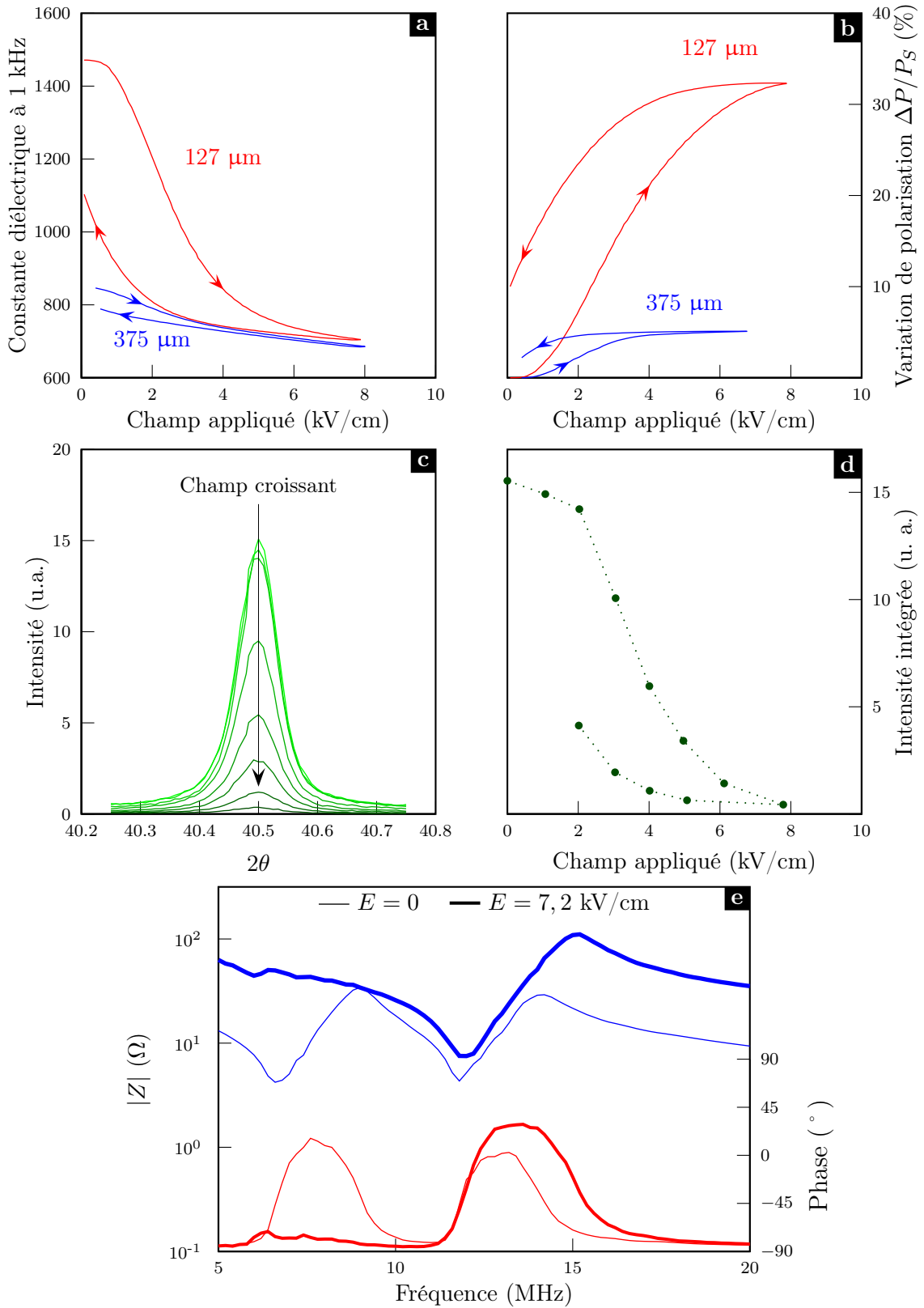


FIG. 3.2: PZN-12%PT : Application d'un champ sur une plaquette fine : **a** constante diélectrique et **b** variation de polarisation en fonction du champ appliqué. Pour l'échantillon de 127  $\mu\text{m}$  : **c** Diffraction des rayons X : raie (200) et **d** son intensité intégrée en fonction du champ **e** Spectre d'impédance avec et sans champ appliqué.

Les mesures du courant de fuite, et son intégration qui nous donne la variation de la polarisation de l'échantillon, permettent de montrer que l'échantillon fin gagne plus de polarisation que l'échantillon épais après le cycle ((figure 3.2(b)). On constate également que l'échantillon se dépolarise dans la partie descendante du cycle. Il se dépolarise encore davantage avec le temps après la fin du cycle.

Par diffraction des rayons X (figure 3.2(d) et (e)), on observe à champ nul la présence de la raie (200) près de la raie (002), ce qui confirme la présence des domaines couchés. Avec le champ appliqué, l'intensité de cette raie décroît avec la même allure que la permittivité, proportionnellement à la fraction volumique des domaines couchés. À la coupure du champ, la raie (200) réapparaît.

Enfin, par mesure du spectre d'impédance, on constate que la résonance parasite attribuée à un mode de cisaillement disparaît lorsqu'un champ fort est appliqué dans le sens de la polarisation (figure 3.2(c)).

Ces observations sont par ailleurs cohérentes avec les mesures de déformations de Jeong *et al.* [66] sur des plaquettes fines de PZN-12%PT : ces auteurs ont montré que la déformation totale sous l'effet d'un fort champ électrique croît à mesure que l'épaisseur diminue. Cette évolution a été attribuée au « redressement » de domaines couchés.

On peut conclure de ces différentes observations que l'état monodomaine n'est pas stable dans PZN-12%PT pour des épaisseurs inférieures à 300  $\mu\text{m}$ . Il est possible de restaurer une polarisation maximale par application d'un champ électrique permanent, mais l'échantillon se dépolarise partiellement à la coupure du champ.

## 3.2 Déformations en surface

### 3.2.1 Observations à température ambiante

Un aspect frappant des cristaux de PZN-12%PT monodomains est la présence de bandes visibles à l'oeil nu à la surface des échantillons, même pour des épaisseurs supérieures à 300  $\mu\text{m}$ . Ces stries peuvent être facilement imagées par microscopie optique en réflexion. La figure 3.3 ci-dessous en présente un exemple. Dans cet exemple, les bandes sont parallèles à la direction [010] de l'échantillon. Elles peuvent aussi être tournées de 45 ° dans le plan de la plaquette, soit parallèlement à la direction [110].

Une fois l'électrode retirée à l'aide d'un polissage léger<sup>1</sup>, on peut observer ces bandes en transmission en lumière polarisée (figure 3.4). Si le cristal était parfaitement monodomaine, on verrait une image entièrement noire, quelle que soit la position du cristal entre les deux polariseurs. C'est effectivement le cas quand le

<sup>1</sup>réalisé au papier abrasif SiC 4000, taille de grains 2,5  $\mu\text{m}$

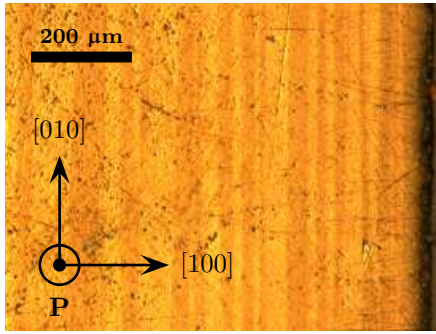


FIG. 3.3: Observation optique en réflexion d'un monodomaine PZN-12%PT épais (épaisseur d'environ 500  $\mu\text{m}$ ).

cristal est placé avec son axe  $[100]$  parallèle à l'analyseur (ou au polariseur). En revanche, lorsqu'il est tourné à  $45^\circ$ , il laisse apparaître une structure en bandes colorées de tailles variables, de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

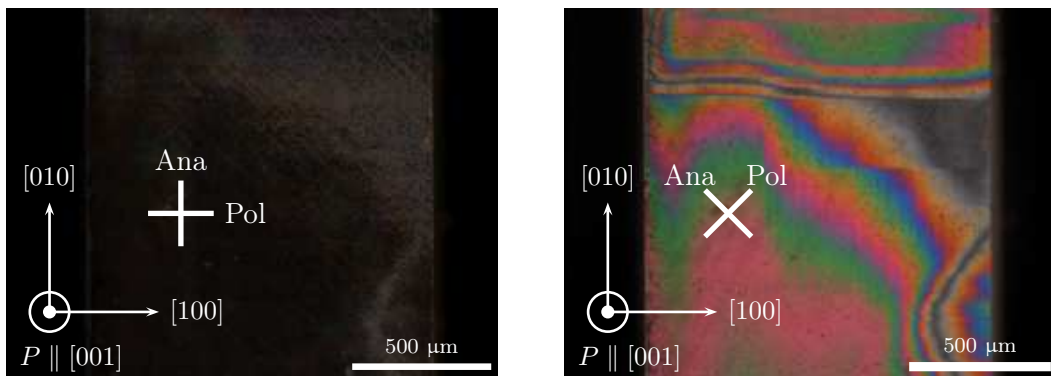


FIG. 3.4: Observation de lames de PZN-12%PT polarisé  $[001]$  de 310  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Des franges d'interférences apparaissent, montrant la présence de contraintes en surface.

Une bande donnée est parcourue par un gradient de couleurs identique à celui produit par des interférences en lumière blanche pour une différence de marche croissante, ainsi que le montre la carte de biréfringence de Michel-Lévy (une présentation en est donnée dans l'annexe D). Le passage d'une bande à une autre est marquée par un saut de couleur.

Ces bandes témoignent donc d'un gradient de biréfringence ou d'épaisseur de la couche biréfringente. Les ordres de grandeurs de la biréfringence  $|n_e - n_o|$  du cristal (de l'ordre de 0,03) et de l'épaisseur des échantillons utilisés (ici quelques centaines de microns) indiquent qu'il ne peut pas s'agir de domaines couchés : la différence de chemin optique entre les différentes longueurs d'onde serait bien plus importante, et leur superposition donnerait une couleur blanche. Ceci suggère des phénomènes n'agissant en surface que sur une fine couche.

On peut comparer ces images à des images de photoélasticimétrie. La photoélasticimétrie permet habituellement de visualiser des champs de déformation, et donc indirectement des champs de contraintes, par la variation d'indice de réfraction qu'elles provoquent. Sans pouvoir être quantitatif, on peut dire qu'on observe ici des déformations de la surface créant localement de la biréfringence.

### 3.2.2 Observations en température

Les observations optiques de ces bandes en température (figure 3.5) montrent qu'elles y sont très sensibles. Même avec un chauffage modéré, ces bandes se déplacent et se réorganisent, tandis que la biréfringence va en diminuant, pour disparaître presque complètement vers 340 K.

Cette température ne correspond à aucune anomalie dans l'évolution de la constante diélectrique ou des paramètres de maille  $a$  et  $c$ .

À la redescente en température, ces bandes se reforment dans un arrangement différent en général de l'arrangement initial.

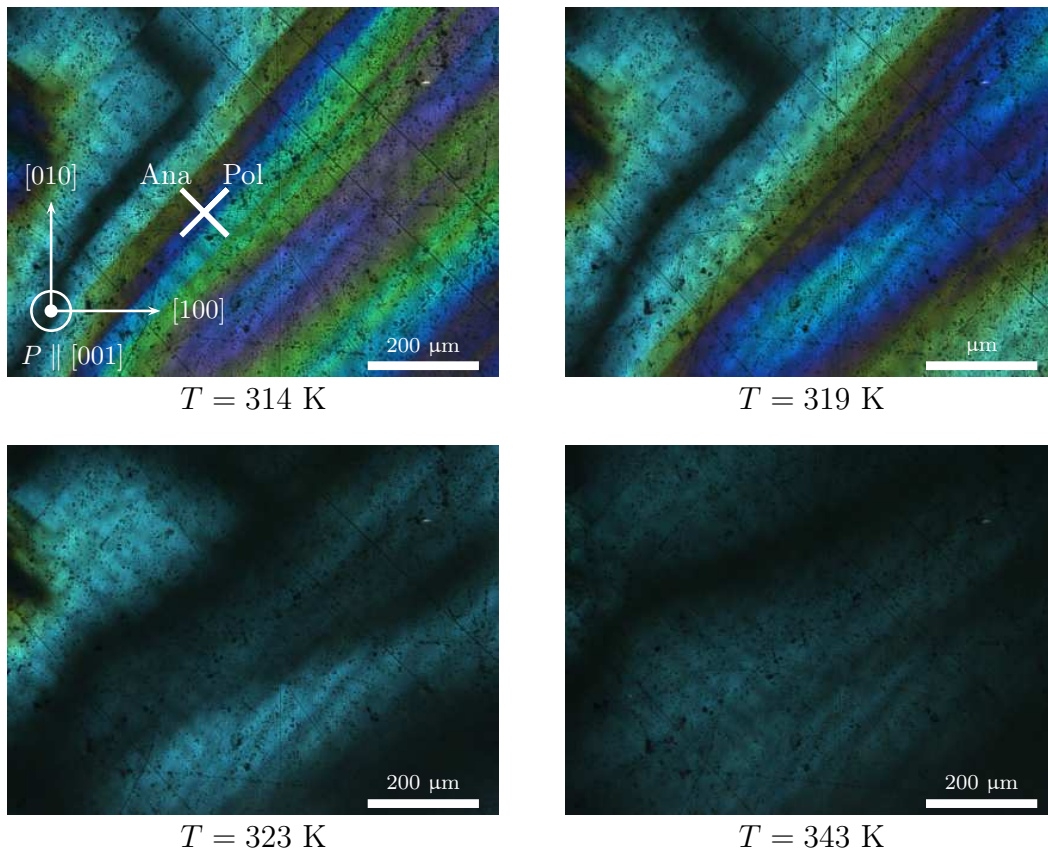


FIG. 3.5: *PZN-12%PT* : Observations optiques en température d'un monocristal polarisé [001].

### 3.2.3 Observations aux rayons X

La surface de l'échantillon de la figure 3.3 page 42 a été observée en diffraction des rayons X. La géométrie utilisée, et en particulier l'orientation des bandes en surface ainsi que la zone du réseau réciproque explorée, est précisée figure 3.6(a).

Ces expériences ne montrent aucune trace d'une éventuelle raie ( $h00$ ), ce qui confirme l'absence de domaines quadratiques couchés dans le plan de la plaque.

On observe en revanche un dédoublement de la raie (005) ainsi que le montre la cartographie de la figure 3.6(b). Ces deux pics voisins sont séparés de  $0,1$  à  $0,2^\circ$  selon l'angle  $\omega$ , mais correspondent au même paramètre de maille. Ceci suggère la présence de domaines quadratiques identiques, mais légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.

Ce doublet, sous l'application d'un champ électrique dans le sens de la polarisation, se fond en une raie unique dès les champs relativement faibles ( $1 \text{ kV/cm}$ ), comme le montre la figure 3.6(c). Il se redouble à la coupure du champ, avec un décalage en  $\omega$  qui peut être légèrement différent du décalage initial.

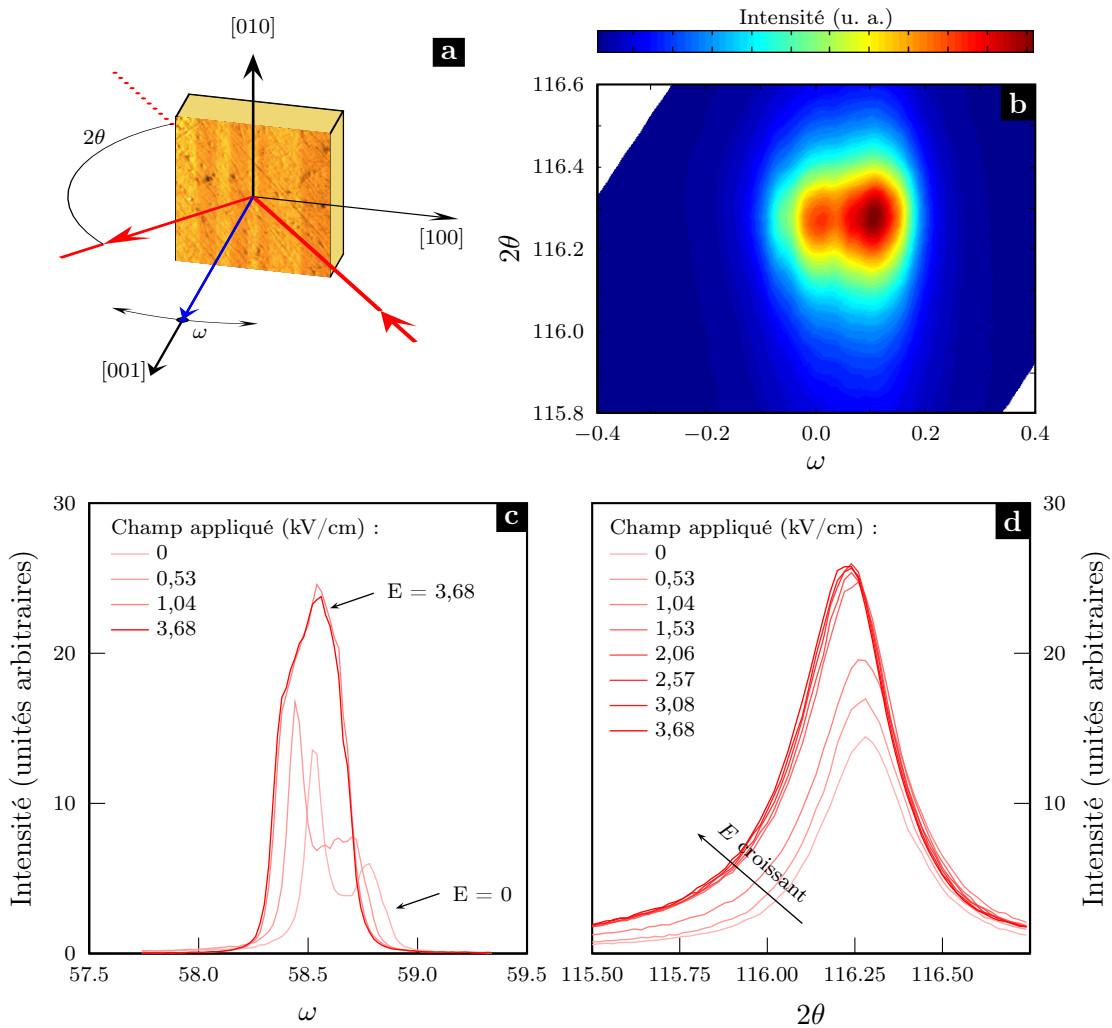


FIG. 3.6: PZN-12%PT : **a** Disposition du cristal **b** Cartographie  $\omega - 2\theta$  de la raie (005). **c** et **d** Évolution de la raie (005) en fonction du champ appliqué dans le sens de la polarisation en  $\omega$  et  $2\theta$ .

### 3.2.4 Attaque chimique

Afin d'explorer davantage la nature des distortions en surface, nous avons procédé à une attaque chimique sur des échantillons. L'attaque chimique est une technique classique d'imagerie des domaines ferroélectriques [67]. Elle repose sur le fait qu'un acide attaque les côtés + et - de la polarisation avec des vitesses différentes. Ainsi, dans  $\text{BaTiO}_3$ , le côté chargé positivement est attaqué plus rapidement que le côté chargé négativement. C'est l'inverse pour  $\text{LiNbO}_3$  [68]. Quand l'attaque est réalisée perpendiculairement à la polarisation, la vitesse est intermédiaire [69]. L'inconvénient principal de cette technique est bien entendu qu'elle est destructive.

Parmi les acides utilisés, on trouve HF tamponné par  $\text{NH}_4\text{F}$  (par exemple Iwata *et al.* [70] sur PZN-PT), HCl (Park *et al.* [71] ou Jayavel *et al.* [72] sur  $\text{BaTiO}_3$ ) ou encore HF +  $\text{HNO}_3$  (Nakamura *et al.* [73] sur  $\text{KNbO}_3$ ). On a utilisé ici une solution d'HCl à 30%. On est resté à température ambiante pour éviter une évolution due à la température. L'échantillon a été laissé 48h dans la solution.

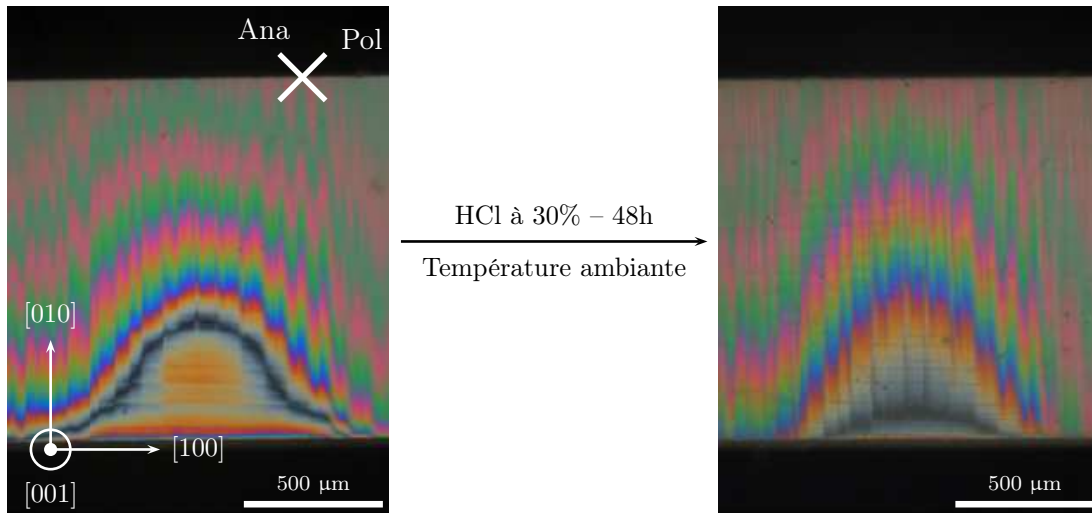
La figure 3.7 (a) présente des observations optiques de l'échantillon avant et après traitement. On observe que la biréfringence a diminué partout. Ceci peut s'interpréter comme une diminution de l'épaisseur de la couche biréfringente due à l'attaque de l'acide.

Des mesures de profils sur les faces supérieures et inférieures de l'échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope « Alicona Infinite Focus » qui permet de reconstituer le relief de la surface avec une précision de quelques nanomètres. Les images obtenues ainsi que des profils type sont présentés figure 3.7 (b). Ils montrent l'existence sur la face supérieure de fines bandes en relief parallèles aux directions [100] et [010]. À l'inverse, sur la face inférieure, on retrouve le même type de relief « en creux », sous forme de sillons.

Cette expérience nous amène à proposer l'image suivante, illustrée figure 3.8. Dans les cristaux de PZN-12%PT polarisé suivant [001], le monodomaine n'est pas parfait mais il subsiste des inclusions de domaines « couchés » proche de la surface. L'existence de ces domaines génère des contraintes et un cisaillement en surface. Il faut en effet rappeler que pour une paroi de domaine à  $90^\circ$ , l'angle n'est pas rigoureusement égal à  $90^\circ$  mais à  $2 \arctan(a/c)$  [74], soit  $89,0^\circ$  environ pour PZN-12%PT.

Pour les échantillons épais, la présence de ces domaines couchés modifie peu les propriétés macroscopiques du cristal. Ils représentent une fraction volumique négligeable. Le cisaillement induit par les contraintes provoque le dédoublement de la raie (005) observée au rayons X. Pour les échantillons fins, les contraintes de cisaillement en surface ne permettent plus de stabiliser l'état monodomaine, et la fraction de domaines couchés devient importante.

**a** OBSERVATION OPTIQUE AVANT ET APRÈS ATTAQUE CHIMIQUE



**b** SURFACES DE L'ÉCHANTILLON APRÈS ATTAQUE CHIMIQUE

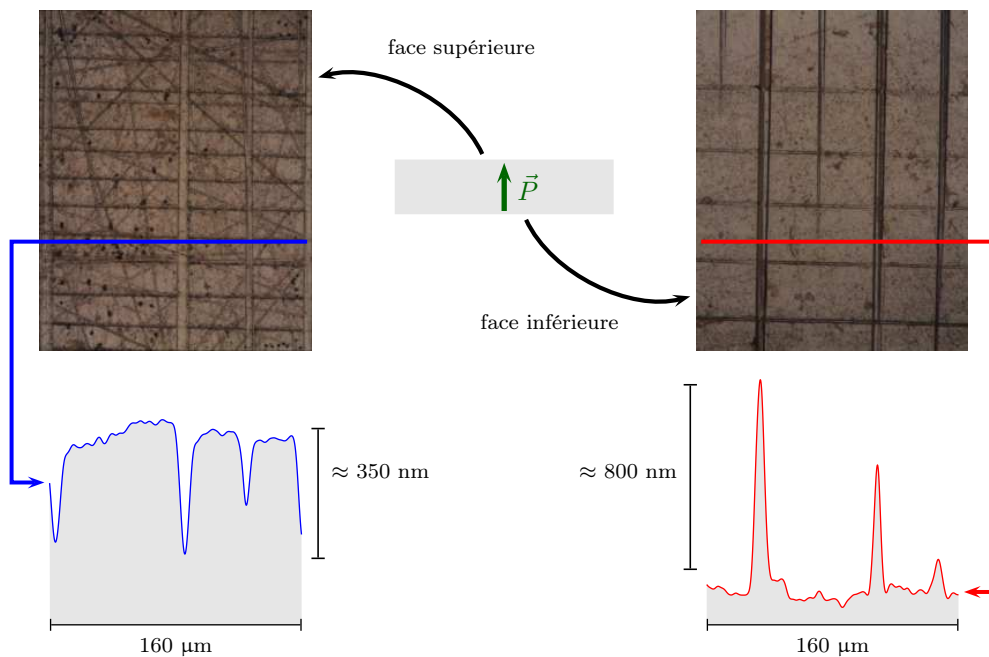


FIG. 3.7: Attaque chimique sur un échantillon de PZN-12%PT polarisé suivant [001]. **a** Observation en lumière polarisée avant et après traitement. **b** Photographies et profils des faces supérieure et inférieure après traitement.

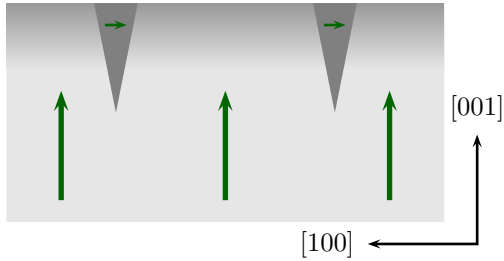


FIG. 3.8: Proposition de schéma d'un monodomaine imparfaitement polarisé.

### 3.3 Conclusion

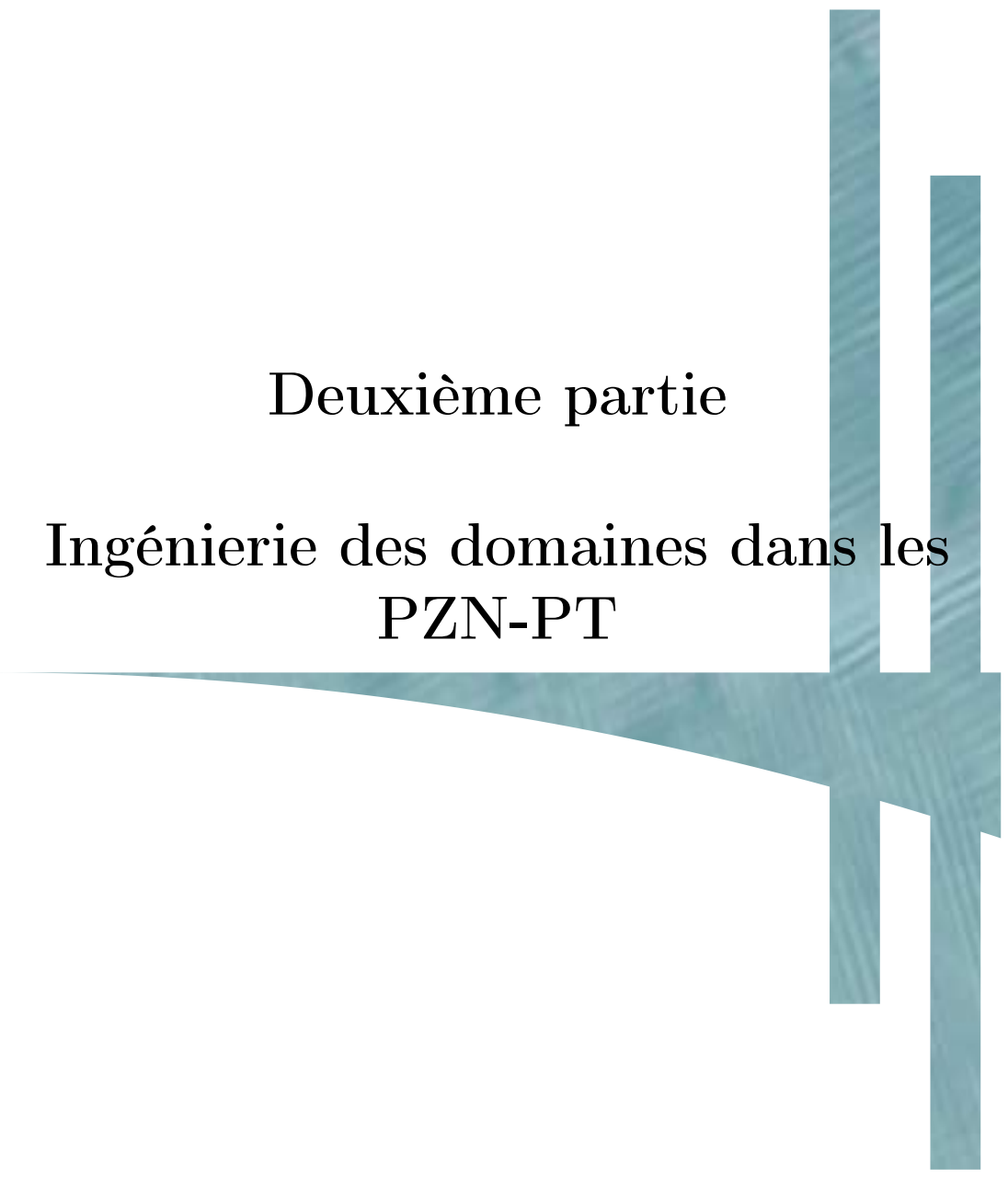
On a vu dans ce chapitre qu'on est confronté dans PZN-12%PT à un problème d'instabilité de l'état monodomaine. Pour des plaquettes fines d'épaisseur inférieure à 300  $\mu\text{m}$ , l'état monodomaine n'est plus stable ; la polarisation a tendance à se coucher dans le plan de la plaque. Il est cependant possible d'induire et de maintenir l'état monodomaine en appliquant un champ électrique extérieur.

Cette instabilité peut être problématique. Pour la caractérisation des cristaux, ces expériences nous indiquent qu'il ne faut recourir qu'à des échantillons suffisamment épais. D'un point de vue pratique, cette instabilité compromet l'utilisation de ces cristaux pour les transducteurs hautes fréquences ( $>10$  MHz) sous forme de plaquettes fines.

Toutefois, il faut souligner que tout ceci vaut pour les conditions de préparation des échantillons utilisés dans ce travail : préparation selon les méthodes décrites en annexe B, polarisation en *field cooling* à partir de 490 K environ. Il n'est bien sûr pas exclu que des protocoles différents puissent accroître la stabilité de l'état monodomaine.







Deuxième partie

Ingénierie des domaines dans les  
PZN-PT



---

Un cristal polydomaine est un matériau inhomogène. L'ingénierie des domaines passe par une compréhension de son comportement et le calcul de ses propriétés effectives. C'est l'objet de cette deuxième partie.

Il faudra dans un premier temps caractériser complètement le cristal dans son état monodomaine, ou en d'autres termes déterminer ses propriétés intrinsèques. On fera appel à plusieurs techniques de mesure ; cela sera présenté dans le chapitre 4.

La seconde étape consiste à identifier la structure en domaines, c'est-à-dire l'arrangement particulier des domaines dans le cristal polydomaine. De cet arrangement dépendra la symétrie macroscopique du cristal ainsi que les propriétés effectives. On peut faire des hypothèses a priori à partir des états en domaines dont on a déjà parlé au chapitre 2, mais il est préférable de visualiser expérimentalement cette structure en domaines quand c'est possible. Ceci fera l'objet du chapitre 5. On en profitera pour mesurer leurs propriétés électromécaniques. Il faudra également s'assurer que le cristal peut être considéré comme homogène à une échelle de longueur qui convient.

Enfin, il nous faudra un modèle bien choisi qui prenne en entrée les propriétés intrinsèques du cristal et l'arrangement des domaines qu'on aura déterminé, et nous permette de calculer les propriétés du cristal polydomaine considéré comme un milieu homogène. Plusieurs approches sont possibles. Un tel calcul fera l'objet du chapitre 6.



<b>4</b>	<b>Caractérisation électromécanique complète d'un monodomaine</b>	<b>55</b>
4.1	Définitions . . . . .	55
4.1.1	Propriétés électromécaniques - tenseur piézoélastique . . . . .	55
4.1.2	Energie, coefficients de couplage électromécanique . . . . .	57
4.2	Mesures par méthode IRE . . . . .	58
4.2.1	Principe . . . . .	58
4.2.2	Résultats sur PZN-12%PT . . . . .	59
4.3	Mesures par spectroscopie acoustique . . . . .	61
4.4	Mesures par diffusion Brillouin . . . . .	62
4.4.1	Principe . . . . .	62
4.4.2	Modes de volume, modes de plaque . . . . .	62
4.4.3	Géométries utilisées et résultats . . . . .	64
4.5	Conclusion . . . . .	67
4.5.1	Tenseur complet de PZN-12%PT . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Polydomaines : observations et mesures</b>	<b>71</b>
5.1	De la symétrie des cristaux polydomaines . . . . .	72
5.1.1	Approches théoriques . . . . .	72
5.1.2	Dans la littérature . . . . .	73
5.1.3	Baisse de la symétrie dans des polydomaines 4R . . . . .	73
5.2	Un polydomaine 2T : PZN-12%PT polarisé suivant [101] . . . . .	77
5.2.1	Observations optiques . . . . .	77
5.2.2	Propriétés électromécaniques . . . . .	78
5.2.3	Un bon candidat . . . . .	79
5.3	Un polydomaine 3T : PZN-12%PT polarisé suivant [111] . . . . .	79
5.3.1	Observations optiques . . . . .	80
5.3.2	Propriétés diélectriques . . . . .	82
5.3.3	Un cristal inhomogène . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Calcul des propriétés du polydomaine 2T</b>	<b>85</b>
6.1	Différentes contributions, différentes échelles . . . . .	86
6.1.1	Les contributions à la piézoélectricité . . . . .	86
6.1.2	Calculs des propriétés des polydomaines . . . . .	89
6.2	L'effet d'encastrement dans le polydomaine 2T . . . . .	91
6.2.1	Application d'un champ $E_2$ : contraintes induites . . . . .	92
6.2.2	Application d'un champ $E_3$ : champ électrique induit . . . . .	94
6.2.3	Application d'un champ $E_1$ . . . . .	96
6.2.4	Application d'une contrainte . . . . .	96
6.2.5	Expressions analytiques de coefficients effectifs . . . . .	97
6.3	Applications numériques . . . . .	99
6.3.1	Polydomaine 2T de $BaTiO_3$ . . . . .	99
6.3.2	Polydomaine 2T de PZN-12%PT . . . . .	100
6.4	Conclusion . . . . .	102



# Chapitre 4

## Caractérisation électromécanique complète d'un monodomaine

Jusque là, il n'a été question que de la structure cristallographique et de l'état en domaines (monodomaine ou polydomaine) des monocristaux. On va s'intéresser ici aux mesures de leurs propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques. Ce sont en effet des données d'entrées indispensables pour la compréhension des mécanismes d'ingénierie des domaines.

Au cours de ce travail, différentes méthodes de mesures ont été utilisées : mesures d'impédance complexe, spectroscopie acoustique, diffusion Brillouin. Dans ce chapitre, on présentera ces méthodes et les résultats obtenus sur les monocristaux de PZN-12%PT polarisés suivant [001], c'est-à-dire dans leur état monodomaine quadratique. La comparaison de ces résultats permettra de mettre en lumière les spécificités et les limitations de ces méthodes, ainsi que des difficultés propres à la caractérisation de ces cristaux.

### 4.1 Définitions

#### 4.1.1 Propriétés électromécaniques - tenseur piézoélastique

Par définition, un matériau piézoélectrique présente un couplage entre les grandeurs électriques (champ électrique  $E$  ou potentiel électrostatique  $\Phi$ , déplacement électrique  $D$  ou polarisation  $P$ ) et les grandeurs mécaniques (contraintes  $T$ , déformation  $S$  ou champ de déplacements  $u$ ). Il est donc nécessaire, pour étudier les propriétés mécaniques d'un matériau piézoélectrique, de préciser les conditions électriques dans lesquelles on se place et vice-versa. On distingue donc la constante diélectrique à contrainte constante (en général nulle)  $\varepsilon^T$  de la constante diélectrique à déformation constante  $\varepsilon^S$ , ou encore les modules élastiques à champ électrique constant  $c^E$  et à déplacement électrique constant  $c^D$ . C'est l'ensemble



des propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques qu'on désigne par le terme de propriétés électromécaniques.

Il existe quatre formulations équivalentes des équations de la piézoélectricité selon le jeu de variables indépendantes choisies : le champ électrique  $E$  ou le déplacement électrique  $D$  pour les grandeurs électriques, les contraintes  $T$  ou les déformations  $S$  pour les grandeurs mécaniques. Les notations usuelles, ainsi que les relations entre ces différentes représentations sont rappelées en annexe C. La pertinence de l'une ou l'autre de ces formulations dépend du problème considéré et en particulier de ses conditions aux limites.

Les propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques sont représentées par des tenseurs d'ordre 2, 3 et 4 respectivement. Ces deux derniers sont en général notés de manière condensée en utilisant les conventions de Voigt rappelées en annexe C. Dans la suite, on écrira les équations sous la forme

$$\left\{ \begin{array}{l} T_\alpha = c_{\alpha\beta}^E S_\beta - e_{i\alpha} E_i \\ D_j = e_{j\beta} S_\beta + \varepsilon_{ij}^S E_i \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} S_\alpha = s_{\alpha\beta}^E T_\beta + d_{i\alpha} E_i \\ D_j = d_{j\beta} T_\beta + \varepsilon_{ij}^T E_i \end{array} \right.$$

Dans le cas le plus général, il faut 21 coefficients élastiques, 18 coefficients piézoélectriques et 6 constantes diélectriques pour caractériser un matériau. Les symétries du cristal réduisent le nombre de coefficients non nuls et indépendants (voir par exemple Nye [1]). Pour le groupe ponctuel  $4mm$  qui est celui de PZN-12%PT polarisé suivant  $[001]$ , il suffit alors de 11 coefficients indépendants pour décrire entièrement les propriétés électromécaniques du milieu.

Notons que dans le cas de cristaux polydomaines, la symétrie à considérer pour le tenseur piézoélastique est la symétrie macroscopique du cristal, qui est souvent différente de la symétrie locale d'un domaine.

Pour plus de lisibilité, on regroupe les trois tenseurs dans une seule matrice de taille  $9 \times 9$ . Dans un repère qui coïncide avec les axes cristallographique de la maille tétragonale avec la direction 3 selon l'axe  $c$ , en prenant  $T$  et  $E$  comme variables indépendantes, les équations s'écrivent alors sous la forme  $Y = AX$  :

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & & & & & & \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & & & & & & \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & & & & & & \\ & & & s_{44}^E & & & & & \\ & & & & s_{44}^E & & & & \\ & & & & & s_{66}^E & & & \\ \hline & & & & & & d_{15} & & \\ & & & & & & & d_{15} & \\ & & & & & & & & \varepsilon_{11}^T \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & & & & & & \varepsilon_{33}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

### 4.1.2 Energie, coefficients de couplage électromécanique

Avec ce choix de variables indépendantes, le potentiel thermodynamique pertinent est l'enthalpie  $H = U - T_\alpha S_\alpha - E_i D_i$  [8]. L'enthalpie est minimale à l'équilibre, ce qui se traduit mathématiquement par le fait que la matrice  $A$  ci-dessus est définie positive. Comme elle est de plus symétrique, elle a tous ses déterminants mineurs principaux positifs. Ceci impose un certain nombre de contraintes sur les coefficients de la matrice. On a en particulier les relations suivantes :

$$\begin{aligned} s_{11}^E \varepsilon_{33}^T - d_{31}^2 &> 0 \\ s_{33}^E \varepsilon_{33}^T - d_{33}^2 &> 0 \\ s_{55}^E \varepsilon_{11}^T - d_{15}^2 &> 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

À propriétés mécaniques et diélectriques fixées, les coefficients piézoélectriques sont donc bornés. Ceci conduit à définir les coefficients de couplage électromécanique  $k_{31}$ ,  $k_{33}$  et  $k_{15}$  tels que :

$$k_{31}^2 = \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E \varepsilon_{33}^T} \quad ; \quad k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E \varepsilon_{33}^T} \quad ; \quad k_{15}^2 = \frac{d_{15}^2}{s_{55}^E \varepsilon_{11}^T} \quad (4.3)$$

Ces coefficients de couplage, compris entre 0 et 1, traduisent l'aptitude du matériau à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique et inversement. On verra qu'ils peuvent se déterminer assez simplement par des mesures d'impédance sur des échantillons vibrant taillés en forme de barreaux.

Ces coefficients permettent également de relier simplement les compliances élastiques à champ constant et à induction constante. En utilisant les relations entre les représentations données en annexe C, on aboutit aux relations :

$$\begin{aligned} s_{11}^D &= s_{11}^E (1 - k_{31}^2) \\ s_{33}^D &= s_{33}^E (1 - k_{33}^2) \\ s_{55}^D &= s_{55}^E (1 - k_{15}^2) \end{aligned} \quad (4.4)$$

On rencontrera également un autre coefficient de couplage noté  $k_{t33}$ . Il est pertinent si on choisit  $S$  et  $D$  comme variables indépendantes et s'écrit

$$k_{t33}^2 = \frac{e_{33}^2}{c_{33}^D \varepsilon_{33}^S}. \quad (4.5)$$

Expérimentalement, il peut se déterminer par des mesures d'impédance électrique complexe d'échantillons en forme de plaquettes fines.

Notons que Kim *et al.* ont également défini un coefficient de couplage effectif généralisé pour des situations intermédiaires [75, 76]. Ces définitions permettent de passer continument de  $k_{33}$  à  $k_{t33}$  en fonction du facteur de forme d'un échantillon.

## 4.2 Mesures par méthode IRE

### 4.2.1 Principe

La méthode IRE est une méthode standard de mesure des propriétés électromécaniques d'un matériau. Les détails de cette méthode sont présentés dans les standards IEEE [77], assortis de nombreuses références.

Cette méthode est basée sur la résonance mécanique d'échantillons excités au moyen d'une faible tension oscillante. On travaille avec des plaquettes de faible épaisseur ou des barreaux de faible section de manière à exciter des ondes planes simples. On mesure les fréquences pour lesquelles ces ondes planes, en se réfléchissant sur les faces libres de l'échantillon, deviennent stationnaires, faisant ainsi entrer l'échantillon en résonance. Ces fréquences sont identifiables par des extrema dans le spectre d'impédance de l'échantillon.

On déduit immédiatement de ces fréquences la vitesse de l'onde acoustique considérée, la constante élastique associée et le coefficient de couplage pour cette onde. Une mesure de capacité à basse fréquence donne ensuite une valeur de permittivité  $\varepsilon^T$  ; une mesure à deux fois la fréquence de résonance donne une valeur de  $\varepsilon^S$ . Tout ceci permet enfin de calculer un coefficient piézoélectrique.

Des mesures sur un nombre suffisant d'échantillons d'orientations et de géométries complémentaires permettent de remonter à différents coefficients du tenseur. Certains coefficients ne peuvent être mesurés directement, mais il est possible d'utiliser les équations de la piézoélectricité pour les déduire des valeurs mesurées.

Afin de bien isoler les modes de vibration simples, les échantillons doivent présenter des facteurs de forme importants. Le cas des ondes de cisaillement est particulièrement contraignant. Cao *et al.* [78] ont montré qu'un rapport en 1 à 20 entre l'épaisseur et la longueur de l'échantillon était nécessaire pour réduire le couplage et déterminer le coefficient de couplage en cisaillement  $k_{15}$ . Pour des vibrations de plaquettes, un rapport de 1 à 10 entre l'épaisseur et la plus petite des dimensions est recommandé. Pour les vibrations de barreaux, un rapport de 1 à 4 suffit.

L'extension de cette méthode à la détermination des parties imaginaires des différents coefficients a également été proposée par Du *et al.* [79, 80]. Toujours à partir de mesures d'impédance, mais avec une approche itérative, Alemany *et al.* ont également déterminé les parties imaginaires de céramiques piézoélectriques [81–84].

On peut également mentionner une variante proposée par Jin *et al.* [85] : elle consiste à exciter l'échantillon avec un échelon en tension et à en mesurer la réponse temporelle en impédance.

## 4.2.2 Résultats sur PZN-12%PT

Dans le cas d'une symétrie quadratique  $4mm$ , tout le tenseur est en principe accessible par la mesure de 5 modes de vibration différents (Geng *et al.* [86]). Les échantillons utilisés pour les différents modes de vibration et les valeurs obtenues pour PZN-12%PT sont présentés figure 4.1. Les valeurs manquantes se déduisent de ces mesures par les expressions suivantes qu'il est possible d'obtenir à partir des relations rappelées en annexe C :

$$\begin{aligned}
 e_{33} &= k_{t33} \sqrt{\varepsilon_{33}^S c_{33}^D} \\
 e_{31} &= \frac{\varepsilon_{33}^T - \varepsilon_{33}^S - d_{33} e_{33}}{2d_{31}} \\
 s_{13}^E &= \frac{d_{33} - e_{33} s_{33}^E}{2e_{31}} \\
 s_{12}^E &= -s_{11}^E + \frac{2(s_{13}^E)^2}{s_{33}^E - 1/c_{33}^E} \\
 s_{66}^E &= 4s_{11}^{E*} - 2(s_{11}^E + s_{12}^E)
 \end{aligned}$$

On aboutit aux valeurs finales récapitulées dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Compliances élastiques (pm <sup>2</sup> /N)					
$s_{11}^E$	$s_{12}^E$	$s_{13}^E$	$s_{33}^E$	$s_{44}^E$	$s_{66}^E$
20,1	-4,6	-18,2	54,5	19,5	17,2
Coeff. piézo. (pm/V)			Permittivité		
$d_{15}$	$d_{31}$	$d_{33}$	$\varepsilon_{11}^T$		$\varepsilon_{33}^T$
653	-206	541	10000		790

TAB. 4.1: Tenseur complet de PZN-12%PT obtenu par la méthode IRE

Il faut toutefois prendre quelques précautions dans le calcul des coefficients. Zhang *et al.* [87, 88] ont en effet souligné l'importance des incertitudes pesant sur les résultats de tels calculs pour les cristaux à forts coefficients de couplage. Pour s'en assurer dans notre cas, une rapide analyse des incertitudes a été réalisée à partir des mesures de PZN-12%PT. Elle est présentée dans le tableau 4.2. Dans ce tableau, on visualise comment une incertitude de 1% sur chacun des coefficients d'entrée se répercute sur les coefficients calculés.

On constate que les grandeurs obtenues en bout de calcul, tout particulièrement  $s_{12}^E$  et  $s_{66}^E$ , sont entachées d'incertitudes tellement grandes qu'il est difficile d'accorder une valeur à ces résultats. Le cas le plus criant est celui de  $s_{12}^E$  dont la valeur perd tout son sens ( $\pm 212\%$ ) dès que l'incertitude sur  $k_{33}$  atteint 1%.

Ce tableau montre également que ce sont le coefficient de couplage  $k_{33}$  et le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  qui influent le plus sur les incertitudes sur les valeurs

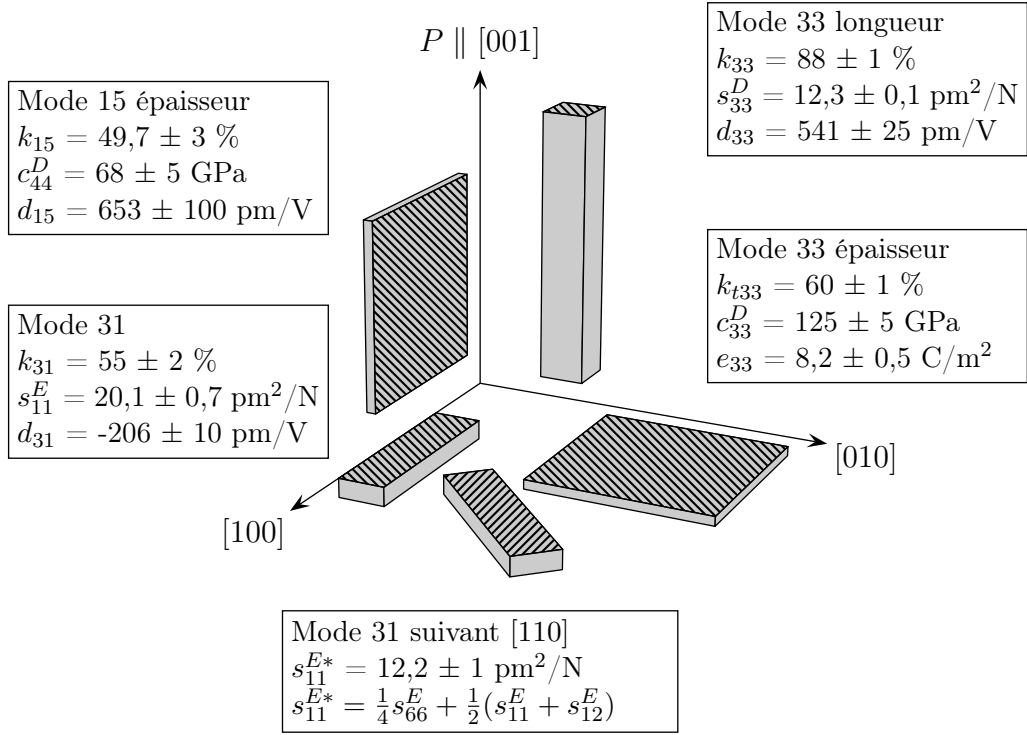


FIG. 4.1: Différents modes de vibrations utilisés et valeurs mesurées pour PZN-12%PT.

	$\varepsilon_{33}^T$	$\varepsilon_{33}^S$	$k_{t33}$	$k_{33}$	$c_{33}^D$	$s_{33}^D$	$s_{11}^E$	$s_{11}^E(45^\circ)$	$d_{33}$	$d_{31}$
$s_{33}^E$				7		1				
$c_{33}^E$			1		1					
$e_{33}$			1							
$e_{31}$	7	4	4		2				4	1
$s_{13}^E$	6	1	1	35		5			10	1
$s_{12}^E$	41	8	3	212	3	36	4		75	7
$s_{66}^E$	22	4	2	113	2	19			3	40
$c_{66}^E$	18	4	2	53	2	16			3	67

 TAB. 4.2: Incertitudes sur les grandeurs calculées à partir des équations de la piézoélectricité. Le tableau se lit de la façon suivante :  $\frac{\Delta e_{31}}{e_{31}} = 7 \frac{\Delta \varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_{33}^T}$ .

calculées. Il s'agit là d'un problème spécifique aux matériaux à forts coefficients de couplage : plus ceux-ci sont forts, plus il devient difficile de connaître avec précision le tenseur électromécanique par ce moyen.

Jiang *et al.* [89] souligne ces erreurs et la possibilité d'adopter une meilleure stratégie s'il est possible de coupler des mesures d'impédances avec des mesures directes de vitesses d'ondes ultrasonores (méthode *pulse-echo*).

### 4.3 Mesures par spectroscopie acoustique

La spectroscopie acoustique consiste à faire résonner un solide grâce à l'excitation de ses modes propres de vibration et à mesurer le spectre associé. Cette méthode a été utilisée par Ogi *et al.* [90,91] pour la détermination des propriétés de  $\text{LiNbO}_3$ , mais elle reste assez peu utilisée pour les solides piézoélectriques en général.

Cette méthode a été utilisée pour déterminer le tenseur complet de PZN-12%PT dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LUSI de l'université de Tours. Le montage a été mis au point par Thomas Delaunay [92] dans le cadre de sa thèse et l'échantillon utilisé, un cube de 7mm de côté environ, a été préparé au laboratoire SPMS.

Les modes propres de cet échantillon cubique sont excités par un générateur de signaux et identifiés en mesurant une cartographie des vitesses de déplacement sur une face par interférométrie laser. Les valeurs du tenseur piézoélastique sont ensuite affinées de façon à reproduire les fréquences de ces modes.

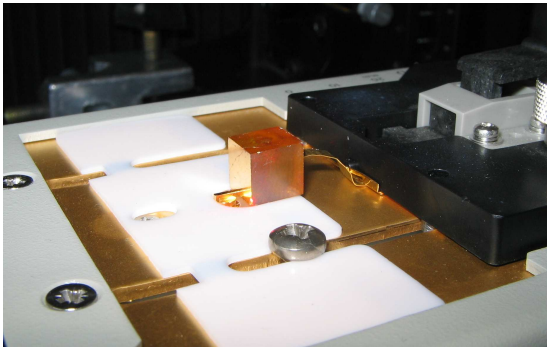


FIG. 4.2: Cube utilisée pour la spectroscopie acoustique. La surface métallisée est balayée par un interféromètre laser afin de déterminer les déformées modales pour chaque mode propre.

Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter qu'un seul échantillon, alors que la méthode précédente en requiert au moins cinq. D'autre part, les valeurs du tenseur sont déterminées par un affinement global sur l'ensemble des modes mesurés et non pas par itération à partir des équations de la piézoélectricité.

Le tenseur complet du PZN-12%PT déterminé par cette méthode est présenté table 4.3. On se rapportera à la thèse de Thomas Delaunay [92] pour une description complète de la méthode.

Modules élastiques (GPa)					
$c_{11}^E$	$c_{12}^E$	$c_{13}^E$	$c_{33}^E$	$c_{44}^E$	$c_{66}^E$
152 ±2	87 ±1	90 ±0,5	84 ±2	37 ±3	22 ±1
Coeff. piézo. (C/m <sup>2</sup> )			Permittivité		
$e_{15}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$\epsilon_{11}^S$	$\epsilon_{33}^S$	
35 ±3	-3 ±0,5	4 ±1	2420±150	331 ±50	

TAB. 4.3: Tenseur complet de PZN-12%PT déterminé par spectroscopie acoustique (De-launay [92]).

## 4.4 Mesures par diffusion Brillouin

### 4.4.1 Principe

On appelle diffusion Brillouin la diffusion inélastique de la lumière par des ondes acoustiques. Un cristal est éclairé par un faisceau laser. On collecte la lumière diffusée, à une fréquence différente, par le cristal. Le décalage en fréquence est relié à la vitesse de l'onde acoustique diffusante. La direction de propagation et la fréquence de cette onde sont déterminées par la conservation de l'énergie et de l'impulsion. On peut ainsi calculer la vitesse de l'onde acoustique, puis les modules élastiques associés.

La diffusion Brillouin est une méthode standard pour la détermination des propriétés mécaniques des matériaux purement élastiques. Une présentation complète en a été faite par Vacher et Boyer [93].

Les études par diffusion Brillouin sur les matériaux piézoélectriques sont moins courantes, en raison notamment de leur symétrie plus basse et du plus grand nombre de coefficients à déterminer. Certains tenseurs ont toutefois été déterminés notamment pour les ferroélectriques modèles BaTiO<sub>3</sub> [94], KNbO<sub>3</sub> [95], PbTiO<sub>3</sub> [96], ainsi que plus récemment pour le relaxeur PMN [97]. Plus proche du cas qui nous occupe, ce type d'étude a été réalisé sur des cristaux de PZN-4,5%PT dans un état monodomaine polarisé suivant [111] [98], le second sur PMN-33PT polarisé suivant [001] [34], c'est-à-dire dans un état polydomaine de symétrie macroscopique supposée tétragonale.

### 4.4.2 Modes de volume, modes de plaque

Les trois géométries courantes en diffusion Brillouin sont la diffusion à 90°, la rétrodiffusion (en incidence normale) et la géométrie plaquette en incidence. Ces deux dernières seront utilisées dans la suite ; elles sont illustrée figure 4.3

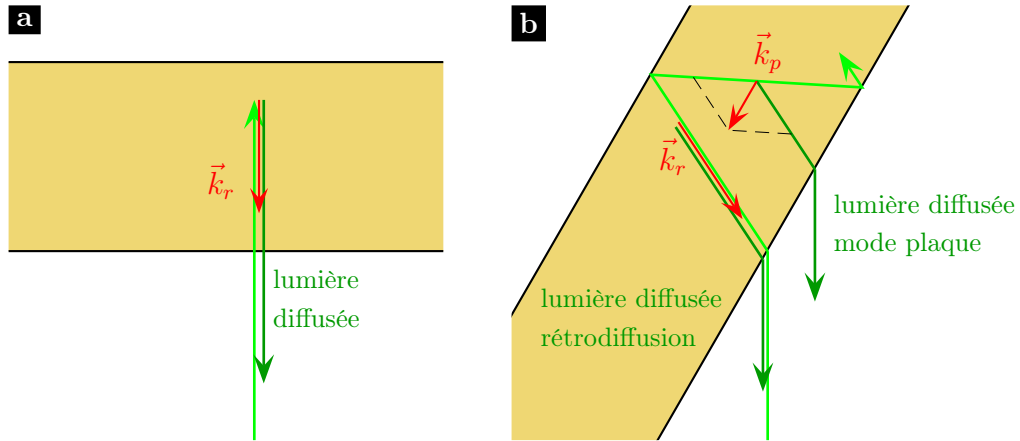


FIG. 4.3: Diffusion Brillouin : **a** en rétrodiffusion **b** en géométrie de type plaquette mise en incidence. Dans ce dernier cas, la lumière collectée provient de la diffusion du laser par des ondes élastiques de vecteur d'onde  $\vec{k}_r$  (mode « rétrodiffusion ») mais aussi par des ondes se propageant dans le plan de la plaque, de vecteur d'onde  $\vec{k}_p$  (mode « plaque »).

La géométrie de type plaquette est particulièrement intéressante. En effet, la lumière collectée provient de la diffusion par des ondes se propageant dans le sens du faisceau incident, mais aussi par des ondes se propageant dans le plan de la plaque (modes dits « de plaque ») comme expliqué figure 4.3. Dans ces deux cas de figure, les relations liant la vitesse  $V$  de l'onde au décalage en fréquence  $\Delta f$  mesuré sont respectivement

$$V = \frac{\lambda \Delta f}{2n} \quad \text{et} \quad V = \frac{\lambda \Delta f}{2 \sin \alpha} \quad (4.6)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser,  $n$  l'indice de réfraction du milieu pour cette longueur d'onde et  $\alpha$  l'angle d'incidence du faisceau laser sur la plaquette. La deuxième expression pour les modes de plaques ne fait pas intervenir l'indice de réfraction. On peut donc estimer la valeur de l'indice par comparaison entre les mesures d'une même vitesse dans les deux géométries. Si le milieu est biréfringent, comme PZN-12%PT, on peut obtenir la valeur de la biréfringence en jouant sur la polarisation du laser.

Cette géométrie permet en outre de mesurer des vitesses d'ondes se propageant dans n'importe quelle direction dans le plan de la plaquette. Il est ainsi possible de faire tourner une plaquette autour de son axe et mesurer l'ensemble des courbes de dispersion dans le plan de la plaque.

L'intensité d'un mode Brillouin dépend de la capacité de l'onde acoustique à modifier l'indice de réfraction du milieu, de la direction et de la polarisation des faisceaux incident et diffusé. Ceci entraîne l'existence de règles de sélection qui permettent de prédire quels sont les modes observables dans des conditions



données. L'intensité des modes dépend ensuite des coefficients photoélastiques du matériau, c'est-à-dire de la relation entre les déformations associées à l'onde et les variations d'indices de réfraction.

Les règles de sélection en fonction des directions de propagation et de polarisation des faisceaux incident et diffusé sont données par Vacher et Boyer [93].

### 4.4.3 Géométries utilisées et résultats

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Philippe Djémia et Philippe Moch au laboratoire PMTM de l'université Paris 13. Le laser incident est un laser monomode à argon ( $\lambda = 514$  nm). La lumière diffusée est analysée par deux interféromètres de Fabry-Pérot et collectée sur un photomultiplicateur. La puissance du laser a été maintenue en dessous de 100 mW sur l'échantillon afin d'éviter un éventuel échauffement du cristal.

Trois échantillons notés A, B et C en forme de plaquettes ont été utilisés. Leurs orientations, leurs dimensions approximatives et les géométries de diffusion utilisées sont présentées figure 4.4.

Dans le cas de la rétrodiffusion en incidence normale, seul le mode longitudinal a été observé, conformément aux règles de sélection. Un tel spectre Brillouin est présenté figure 4.4. Les vitesses de ces ondes élastiques longitudinales se propageant selon des directions de haute symétrie nous donnent directement<sup>1</sup> :

- selon une direction [100] :  $c_{11}^E$
- selon une direction [110] :  $(c_{11}^E + c_{12}^E + 2c_{66}^E)/2$
- selon une direction [001] :  $c_{33}^E + e_{33}^2/\varepsilon_{33}^S$

Pour les plaquettes en incidence à  $60^\circ$ , trois modes ont été observés :

- 2 modes se propageant dans la direction du faisceau laser dans l'échantillon, c'est-à-dire incliné environ à  $19^\circ$  par rapport à la normale ; il s'agit de deux modes quasi-longitudinal et quasi transverse respectivement, détaillés dans le paragraphe suivant.
- 1 mode à plus basse fréquence correspondant au mode longitudinal se propageant dans le plan de la plaque.

Aucun mode transverse de plaque n'a été observé. Un exemple typique est présenté figure 4.4 (b).

Pour remonter aux modules élastiques, il est nécessaire de considérer la propagation d'une onde dans une direction quelconque dans le plan (001) avec un vecteur d'onde de coordonnées  $(\cos \theta, \sin \theta, 0)$ . L'angle  $\theta$  est ici l'angle entre la normale à la plaquette et la propagation du faisceau à l'intérieur de l'échantillon ; il est relié à l'angle d'incidence  $\alpha$  par  $n \sin \theta = \sin \alpha$  où  $n$  est l'indice de réfraction. Dans ce

---

<sup>1</sup>Pour la théorie de la propagation des ondes élastiques planes dans les matériaux piézoélectrique, et en particulier la définition du tenseur de Christoffel, on peut se référer par exemple à Dieulesaint et Royer [99].

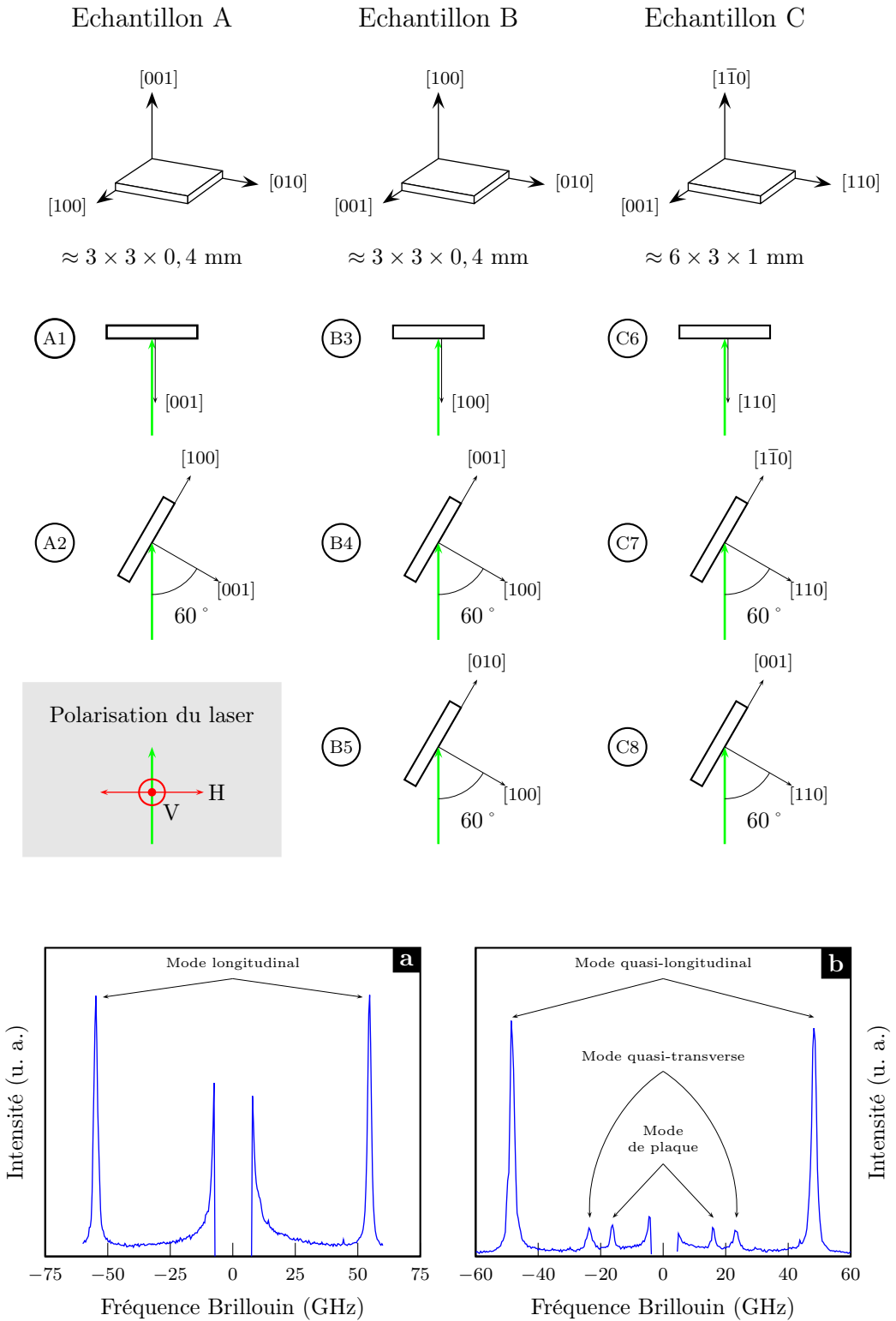


FIG. 4.4: Géométries de diffusion utilisées pour les trois échantillons A, B et C. Spectres Brillouin typiques obtenus **a** en incidence normale et **b** avec une incidence de  $60^\circ$ .

cas, le tenseur de Christoffel s'écrit

$$\begin{pmatrix} c_{11}^E \cos^2 \theta + c_{66}^E \sin^2 \theta & (c_{12}^E + c_{66}^E) \sin \theta \cos \theta & 0 \\ (c_{12}^E + c_{66}^E) \sin \theta \cos \theta & c_{66}^E \cos^2 \theta + c_{11}^E \sin^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & c_{44}^E + e_{15}^2 / \varepsilon_{11}^S \end{pmatrix}.$$

On a donc :

- une onde purement transverse polarisée suivant l'axe  $c$ , qui fait intervenir le coefficient piézoélectrique  $e_{15}$  et dont la vitesse est indépendante de l'angle  $\theta$  ;
- deux ondes, une quasi-longitudinale et une quasi-transverse, dont les vitesses dépendent de l'angle  $\theta$ , qui ne font pas intervenir les coefficients piézoélectriques.

Les règles de sélection indiquent par ailleurs que le premier mode est interdit en rétrodiffusion alors que les deux derniers sont autorisés.

Plus précisément, notons  $\Gamma_1(\theta)$  et  $\Gamma_2(\theta)$  les modules élastiques pour ces deux derniers modes. Ils sont solution de l'équation

$$\begin{aligned} X^2 &- X(c_{11}^E + c_{66}^E) \\ &+ \left( c_{11}^E c_{66}^E (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) + [c_{66}^{E2} + c_{11}^{E2} - (c_{12}^E + c_{66}^E)^2] \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right) = 0 \end{aligned}$$

On a donc la relation

$$\Gamma_1(\theta) + \Gamma_2(\theta) = c_{11}^E + c_{66}^E$$

et ceci quel que soit l'angle  $\theta$ . Connaissant  $c_{11}^E$  par les mesures directes, on peut donc en déduire  $c_{66}^E$ , puis  $c_{12}^E$ .

On peut faire, au moins formellement, le même raisonnement que précédemment en tournant dans le plan (010), c'est-à-dire avec un vecteur d'onde de la forme  $(\cos \theta, 0, \sin \theta)$ . Le tenseur de Christoffel est plus compliqué (les expressions explicites sont données par exemple dans l'article de Xu *et al.* [34]) et il n'est pas possible d'en déduire simplement des coefficients supplémentaires. Pour aller plus loin, il serait nécessaire de mesurer les courbes de dispersion complètes dans le plan et de faire un affinement sur ces courbes.

Les résultats retenus pour le calcul des constantes élastiques sont donnés dans le tableau 4.5 page 67, et les résultats finaux sont résumés dans le tableau 4.4.

$c_{11}^E$	$c_{12}^E$	$c_{66}^E$	$c_{33}^D$	
153 ± 1	83 ± 4	72 ± 2	147 ± 2	GPa

TAB. 4.4: Modules élastiques mesurés par diffusion Brillouin

Coeff.	Géométrie	incid.	Mode	indice	V (km/s)	$\rho V^2$
$c_{11}^E$	A1	60 °	plaque		4256	152
	B3	0 °	rétro	$n_e$	4270	153
	B3	0 °	rétro	$n_o$	4270	153
	B5	60 °	plaque		4291	154
$c_{33}^E + e_{33}^2/\varepsilon_{33}^S = c_{33}^D$	A1	0 °	rétro	$n_o$	4180	146
	C8	60 °	plaque		4220	149
	B4	60 °	plaque		4160	145
$(c_{11}^E + c_{12}^E + 2c_{66}^E)/2$	C6	0 °	rétro	$n_e$	4380	196
	C6	0 °	rétro	$n_o$	4380	196
	C7	60 °	plaque		4760	190
$c_{11}^E + c_{66}^E = \Gamma_1 + \Gamma_2$	C7	60 °	rétro	$n_e$	-	226
	B5	60 °	rétro	$n_e$	-	224
Indices de réfraction : $n_o = 2,69$		$n_e = 2,66$				

TAB. 4.5: Liste des résultats obtenus par diffusion Brillouin. La colonne géométrie se réfère à la numérotation des géométries de la figure 4.4 page 65. L'indice de réfraction est celui qui intervient en rétrodiffusion dans l'équation 4.6. Il est choisi en fonction de la polarisation du laser.

## 4.5 Conclusion

### 4.5.1 Tenseur complet de PZN-12%PT

Tous les résultats obtenus sur PZN-12%PT sont regroupés dans le tableau 4.6 et comparés aux résultats obtenus par Zhang *et al.* [100]. La comparaison de tous ces résultats amène quelques commentaires.

Sur la méthode IRE, on note que l'accord entre les valeurs mesurées pendant ce travail et les valeurs mesurées par Zhang *et al.* est bon. Toutefois, les incertitudes (sur  $k_{33}$  notamment) restent suffisamment importantes pour mettre en cause la pertinence des valeurs déduites par calcul (cf. page 59), tout particulièrement les valeurs de  $s_{13}^E$  et  $s_{12}^E$ .

La comparaison entre les valeurs obtenues par diffusion Brillouin et les autres méthodes de mesures donnent plus de matière à interrogations. En effet, la comparaison montre que les valeurs de  $c_{11}^E$  et  $c_{12}^E$  sont en très bon accord avec les mesures de spectroscopie acoustique. Il y a en revanche une différence significative sur les valeurs de  $c_{66}^E$  et de  $c_{33}^D$ .

La valeur de  $c_{33}^D$  est par ailleurs encore différente quand elle est mesurée par la

méthode IRE sur un mode d'épaisseur, soit dans des fréquences de l'ordre du MHz. La mesure de cette valeur est liée à la propagation d'une onde élastique selon la direction [001].

Des tels désaccords avaient déjà été remarqués. Les auteurs qui ont réalisé les mesures Brillouin sur BaTiO<sub>3</sub> [94] et KNbO<sub>3</sub> [95] ont noté que l'accord avec les coefficients mesurés par d'autres méthodes à plus basses fréquences est bon sur les coefficients élastiques, mais nettement moins bons sur les coefficients piézoélectriques. Ils l'attribuent à une dépendance en fréquence de la permittivité  $\varepsilon_{33}^S$  qui intervient elle aussi dans la vitesse de propagation de l'onde.

De manière générale, il n'est pas possible de déterminer par des mesures Brillouin seules les coefficients piézoélectriques et les constantes diélectriques car elles interviennent toujours ensemble dans les équations. Pour obtenir un tenseur complet, il est nécessaire de disposer d'une mesure indépendante des constantes diélectriques dans la gamme de fréquence des signaux Brillouin, soit vers 10 GHz. Ces mesures sont difficiles et la valeur choisie s'inspire en général de mesures réalisées à plus basses fréquences, comme par exemple dans les travaux de Ahart *et al.* sur PZN-4,5%PT [98].

Kalinichev [96] mentionne également le peu de précision obtenue sur les coefficients piézoélectriques de PbTiO<sub>3</sub> en montrant deux affinements de qualité comparable donnant des coefficients piézos différents. La détermination des coefficients piézoélectriques par diffusion Brillouin reste donc une opération délicate.

Les données présentées ici semblent confirmer cela : l'accord est bon sur  $c_{11}^E$  et  $c_{12}^E$ , c'est à dire pour des ondes qui ne sont pas affectées par le caractère piézoélectrique du matériau ; il ne l'est plus pour  $c_{33}^D$ . Dans le cas de  $c_{66}^E$  en revanche, une autre explication reste à trouver.

Enfin, on remarque que les coefficients de couplage calculés à partir des mesures de spectroscopie acoustique sont sensiblement plus faibles que les coefficients calculés directement à partir des spectres d'impédance. Ceci peut probablement s'expliquer en partie par les imperfections de l'échantillon utilisé : on a pu voir des fissures, bien visibles dans le cristal transparent.

	Brillouin	Méthode IRE	Sp. acoustique	Ref. [100]	
$k_{31}$		54,6 ± 2	47	54	%
$k_{33}$		87,8 ± 1	67	87	
$k_{t33}$		60,0 ± 1	25	55	
$k_{15}$		49,7 ± 3			
$s_{33}^D$		12,3 ± 0,2	31,2		pm <sup>2</sup> /N
$s_{11}^E$		20,4 ± 1	18,5	22,4	
$s_{12}^E$		-4,6	3,1		
$s_{13}^E$		-18,2	-23		
$s_{33}^E$		54,5 ± 4	62	58	
$s_{44}^E$		19,5 ± 4	27		
$s_{66}^E$		17,2	45		
$c_{11}^E$	153 ± 1	157	152 ± 2		GPa
$c_{12}^E$	83 ± 4	117	87 ± 1		
$c_{13}^E$		92	90 ± 0,5		
$c_{33}^E$		80 ± 5	84 ± 2		
$c_{44}^E$		51	37 ± 3		
$c_{66}^E$	72 ± 2	58	22 ± 1		
$c_{33}^D$	147 ± 2	125 ± 6	89		
$c_{44}^D$		68 ± 5	94		
$d_{31}$		-207 ± 10	-158	-207	pm/V
$d_{33}$		541 ± 30	386	560	
$d_{15}$		653 ± 100	946		
$e_{31}$		-1,7	-3 ± 0,5		C/m <sup>2</sup>
$e_{33}$		8,2	4 ± 1		
$e_{15}$		33,5	35 ± 3		
$\varepsilon_{11}^T$		10000 ± 500	6160		$\varepsilon_0$
$\varepsilon_{33}^T$		750 ± 50	612	870	
$\varepsilon_{11}^S$		7530	2420 ± 150		
$\varepsilon_{33}^S$		170	331 ± 50	211	

TAB. 4.6: Comparaison des propriétés de PZN-12%PT mesurées par différentes méthodes. Les valeurs grisées sont les valeurs mesurées directement, les autres sont calculées à partir de celles-ci grâce aux équations de la piézoélectricité. Les valeurs déterminées par Zhang et al. [100] par la méthode IRE sont indiquées pour comparaison.



# Chapitre 5

## Polydomaines : observations et mesures

On s'est concentré dans le chapitre précédent sur la caractérisation des états monodomaines, essentiellement à travers l'exemple du PZN-12%PT ; on va maintenant s'intéresser aux cristaux dans leurs états polydomaines.

On va chercher à identifier la structure en domaines des échantillons. Il s'agit de déterminer la taille des domaines et leur arrangement géométrique. Cela doit permettre de vérifier deux hypothèses : l'homogénéité de l'échantillon d'une part et la symétrie macroscopique d'autre part.

Après une présentation des différentes approches théoriques sur la symétrie macroscopique des cristaux polydomaines, on présentera plusieurs observations. On s'appuiera pour cela principalement sur deux cas : le PZN-12%PT polarisé suivant [101] (polydomaine 2T) et [111] (polydomaine 3T).

Un autre aspect sera la caractérisation des propriétés électromécaniques des polydomaines. Ces mesures se feront par méthode IRE. Techniquement, elles ne diffèrent pas de ce qui a été présenté dans le chapitre 4. Le but est ici de mettre en évidence l'existence (ou l'absence) d'une composante extrinsèque aux propriétés électromécaniques par comparaison entre ces mesures et les résultats calculés simplement à partir des propriétés du monodomaine.



## 5.1 De la symétrie des cristaux polydomaines

Les représentations et les notations introduites au chapitre 2 (figure 2.1 page 27) prennent uniquement en compte les directions de polarisation énergétiquement équivalentes. Elles ne disent rien de l'arrangement géométrique des domaines dans le cristal polydomaine final.

Suivant ces conventions, pour un cristal quadratique tel que PZN-12%PT polarisé suivant [101] (ou [111]), on fait en général l'hypothèse d'une symétrie macroscopiques  $mm2$  (respectivement  $3m$ ). Ces hypothèses sont des bornes « hautes » : ce sont les plus hautes symétries qu'il est possible d'obtenir a priori. Pour les obtenir effectivement, il faut notamment que les 2 ou 3 familles de domaines équivalents soient présentes avec des fractions volumiques égales. Mais la symétrie réelle d'un échantillon donné peut être plus basse. Un exemple extrême serait un échantillon polarisé suivant [101] dans lequel une seule famille de domaine serait représenté : la symétrie d'un tel échantillon serait alors simplement  $m$ . Un exemple de ce genre a d'ailleurs été observé dans  $\text{KNbO}_3$  par Nakamura *et al.* [73].

### 5.1.1 Approches théoriques

Les approches théoriques sur les structures en domaines ont deux motivations. Il s'agit d'une part d'identifier les symétries macroscopiques accessibles pour un polydomaine donné et d'autre part, si possible, de donner les conditions de champ électrique et de contraintes permettant de stabiliser une configuration en domaines désirée.

La question a été étudiée par Litvin *et al.* [101] par la théorie des groupes. En s'inspirant des méthodes connues pour l'étude des symétries des matériaux composites, les auteurs ont pu déduire la liste exhaustive de toutes les symétries possibles pour des cristaux polydomaines, polarisés ou non, avec des fractions volumiques de domaines quelconques (cf. Litvin *et al.* [102] et les références de cet articles pour la théorie complète). Ceci a été fait explicitement dans quelques cas particuliers importants : pour les cristaux dans leur phase rhomboédrique (Fuksa et Janovec [103]) et monoclinique  $Cm$  [104].

De plus, en prenant en compte la symétrie d'une contrainte ou d'un champ électrique appliqué, il est possible de prédire lesquels permettent de lever des dégénérescences entre différentes structures et donc de favoriser une famille de domaines par rapport aux autres.

Cette approche reste purement statistique. Elle ne prend pas en compte l'arrangement géométrique des domaines dans l'espace. Or, tous les arrangements ne se valent pas. Si l'on veut minimiser les contraintes dans un cristal polydomaine, il est nécessaire de s'intéresser aux orientations de parois de domaines qui permettent une continuité de la déformation spontanée. La majorité des parois de

domaines qui ont été observées dans les ferroélectriques respectent en effet cette condition [8]. L'inventaire des orientations possibles a été réalisé par Fousek et Janovec [105].

Partant de ce résultat, Erhart et Cao [106] ont dérivé les possibles configurations en domaines dans les 3 cas les plus usuels, pour des phases ferroélectriques  $4mm$ ,  $3m$  et  $mm2$ . Les auteurs soulignent que parmi les structures possibles, si vraiment les différentes familles de domaines équivalents doivent avoir des fractions volumiques égales, très peu permettent de paver régulièrement un cristal en deux dimensions. Dans le cas d'un cristal tétragonal, les symétries possibles pour les polydomaines 2T sont seulement  $mm2$  et  $m$ . Quant au polydomaine 3T, il n'existe aucune configuration en domaines permettant de réaliser un pavage en deux dimensions. En particulier une symétrie  $3m$  n'est pas réalisable dans ces conditions.

### 5.1.2 Dans la littérature

La technique privilégiée d'observation des structures en domaines reste la microscopie optique. Son grand avantage est qu'elle permet de sonder le volume de l'échantillon contrairement aux techniques qui ne donnent des informations que sur la surface, telles que la microscopie en champ proche.

En contrepartie, cette technique présente aussi naturellement des contraintes. Il est notamment souvent difficile d'observer la structure en domaines d'échantillons trop épais.

Un certain nombre de résultats ont été rapportés dans la littérature. Les échantillons polydomaines 4R, c'est à dire les PZN-PT et les PMN-PT dans leur phase rhomboédrique polarisés suivant [001] ont naturellement fait l'objet de nombreuses observations dans le cadre des recherches sur leurs excellentes propriétés électromécaniques. Ainsi, Han *et al.* [107] ont observé une structure en couches de bidomaines 2R dans PMN-32PT en observant l'échantillon à plusieurs profondeurs différentes (figure 5.1(a)). Dans ce cristal, la symétrie macroscopique est bien  $4mm$  comme annoncé généralement. En revanche, Yin *et al.* [108, 109] ont montré des observations de PZN-4,5%PT avec une symétrie  $mm2$ , donc plus basse, qui provient de fractions volumiques très inégales entre les différentes familles de domaines (figure 5.1 (b)). Les auteurs montrent aussi un certain nombre d'arrangements en domaines de symétries encore plus basses.

### 5.1.3 Baisse de la symétrie dans des polydomaines 4R

Des expériences ont également été réalisées au laboratoire sur des plaquettes fines de polydomaines 4R : PZN-4,5%PT, PZN-7%PT, PMN-28%PT et PMN-32%PT. Les deux premiers ont été produits par Thales Research and Technology dans le

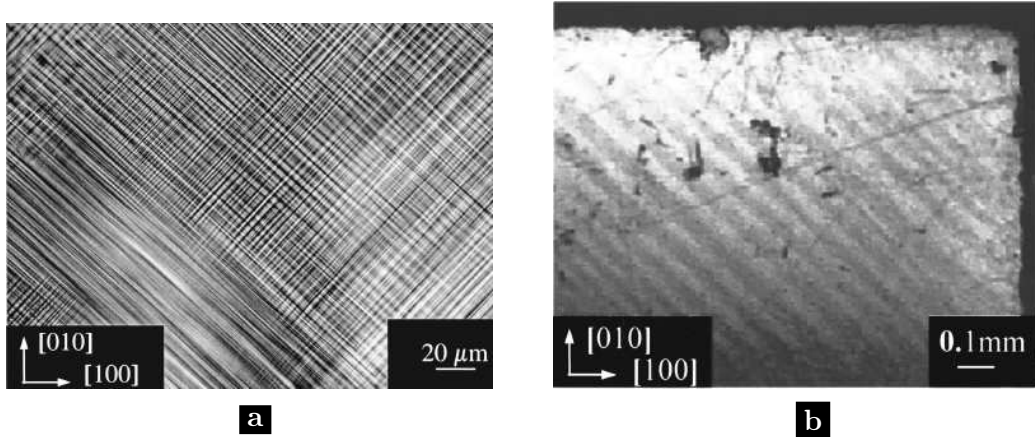


FIG. 5.1: **a** Observations de PMN-32%PT polarisé suivant [001] de symétrie 4mm Han et al. [107] **b** PZN-4,5%PT polarisé suivant [001] de symétrie 2mm Yin et al. [109]

cadre de la collaboration avec le laboratoire SPMS, les autres sont des cristaux achetés dans le commerce.

Ces expériences avaient pour but de tester l'influence de l'épaisseur sur ces cristaux polydomaines. En effet, s'il doit y avoir un effet lié à l'homogénéité et à la taille des domaines, on s'attend à ce que celui-ci soit de plus en plus important à mesure qu'on diminue l'épaisseur, particulièrement si on arrive à des épaisseurs comparables à la taille des domaines.

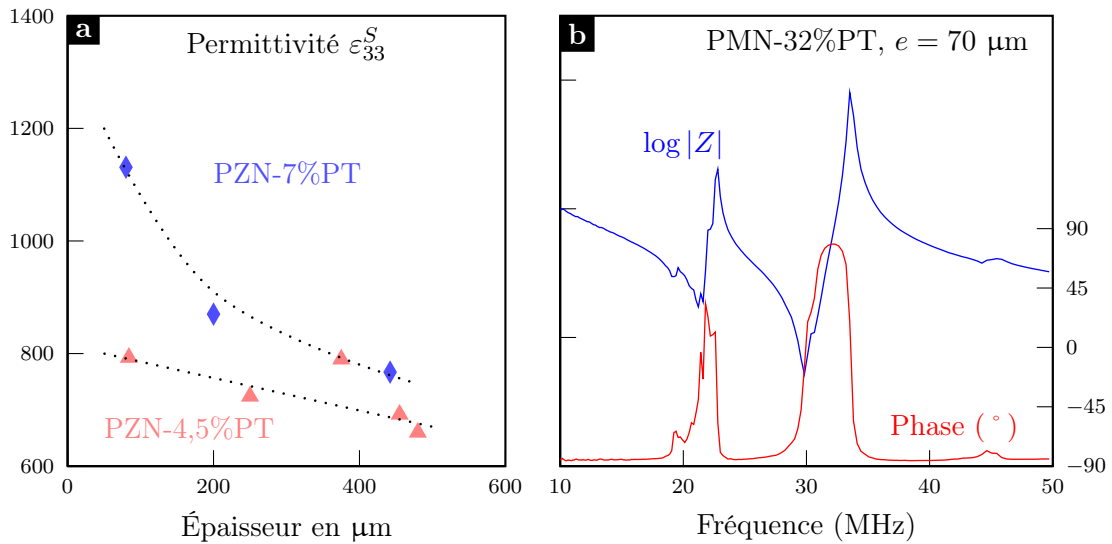


FIG. 5.2: Polydomaines 4R : **a** Permittivité en fonction de l'épaisseur pour PZN-4,5%PT et PZN-7%PT. **b** Spectre d'impédance pour une plaquette fine de PMN-32%PT

Qualitativement, on observe sur ces cristaux polydomaines les mêmes phénomènes que sur les monodomaines quadratiques de PZN-12%PT (voir section 3.1

page 38) : augmentation de la permittivité quand l'épaisseur diminue (figure 5.2 a), apparition d'un mode de cisaillement parasite à côté du mode principal d'épaisseur (figure 5.2 b). Toutefois, l'augmentation de la permittivité est beaucoup plus faible dans le cas de l'état monodomaine. D'autre part, le mode de cisaillement n'apparaît pas de manière systématique.

Mais si les phénomènes observés sur les polydomaines et les monodomaines sont similaires, les explications ne peuvent être les mêmes. En effet, dans un cristal polydomaine  $4R$ , tous les domaines quelle que soit leur orientation contribuent de la même manière à la permittivité (même en cas de dépolarisation partielle). On le verra plus en détail dans le chapitre suivant consacré aux propriétés des cristaux polydomaines.

On peut interpréter l'apparition du mode de cisaillement par un abaissement de la symétrie du cristal due à des fractions volumiques de domaines inégales. Ceci est illustré figure 5.3 ci-dessous. Dans chaque domaine tourné de  $\pm 54^\circ$  par rapport à la direction 3, un champ électrique appliqué dans la direction 3 provoque une déformation de cisaillement  $\pm S_5$ . Dans un cristal épais, on suppose que le nombre de domaines est très élevé et leurs fractions volumiques statistiquement égales. On a donc une polarisation macroscopique dirigée perpendiculairement à la plaquette, on peut considérer l'échantillon comme homogène de symétrie  $4mm$ . Les cisaillements antagonistes créés dans chaque domaine se bloquent mutuellement ; la déformation macroscopique est donc nulle. Dans un échantillon fin, il est statistiquement plus difficile de respecter l'équilibre entre les familles de domaines, de sorte que la polarisation totale peut s'écarter de la normale. Le cisaillement n'est plus alors totalement bloqué. Ces observations nous fournissent

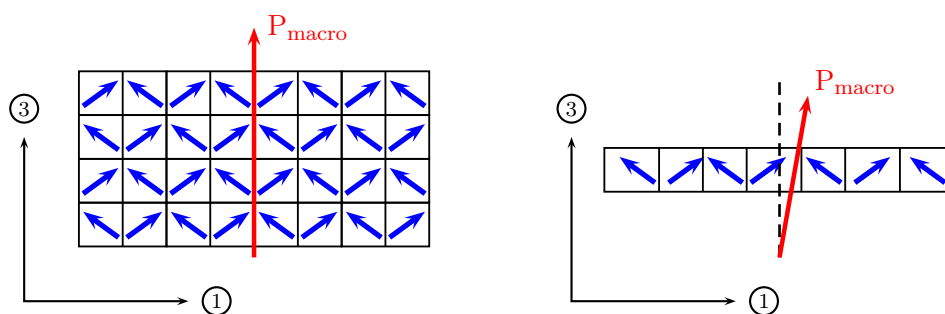


FIG. 5.3: Représentation schématique des domaines dans un cristal polydomaine  $4R$  pour un échantillon épais et pour un échantillon fin.

un exemple où la symétrie macroscopique est manifestement plus basse que prévue. Elles montrent qu'il est nécessaire de s'assurer autant que faire se peut que la structure en domaines est conforme aux attentes avant de tenter des calculs des propriétés de cristaux polydomaines.

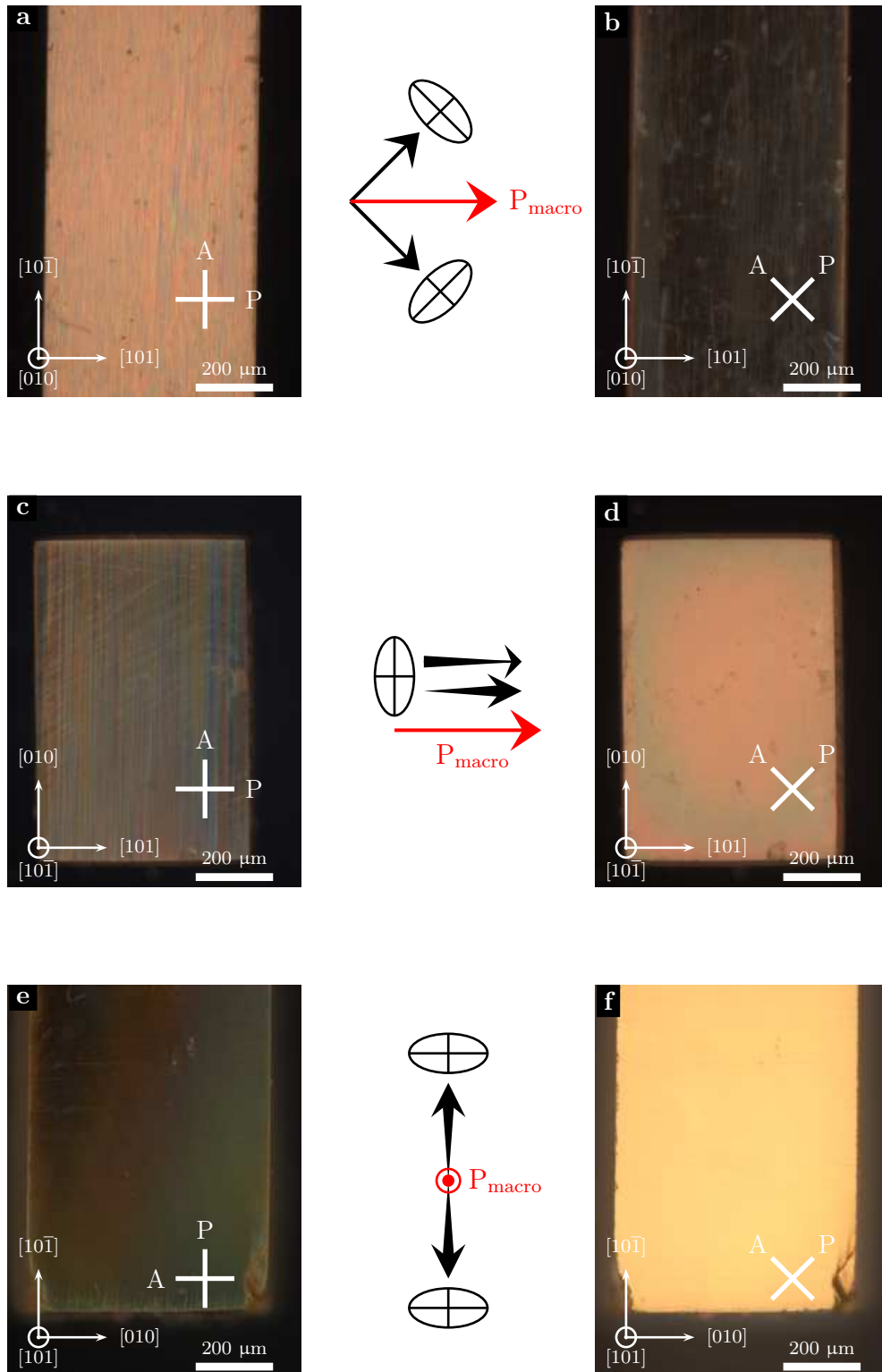


FIG. 5.4: PZN-12%PT : Observations optiques du bidomaine 2T.

## 5.2 Un polydomaine 2T : PZN-12%PT polarisé suivant $[101]$

### 5.2.1 Observations optiques

Le cas du bidomaine est sans doute le plus simple des polydomaines. La figure 5.4 présente une observation en lumière polarisée d'un cristal bidomaine 2T selon ses trois directions. Afin de pouvoir observer une fine couche de cristal, il a été nécessaire d'amincir doucement le cristal polarisé. Le polissage a été très doux de manière à ne pas altérer la structure en domaines en surface. L'épaisseur finale de ces échantillons, entendue ici comme la dimension dans la direction de l'axe optique du microscope, est d'environ  $200 \mu\text{m}$ .

Dans les deux directions perpendiculaires à la polarisation macroscopique (photographies (a) à (d)), les observations montrent une structure en bandes fines, d'une épaisseur de l'ordre du micron. Observé dans le sens de la polarisation en revanche, aucune démarcation n'est visible (figure 5.4 (e) et (f)).

Dans tous les cas, les extinctions présentées par le cristal sont tout à fait conformes aux attentes. Les ellipses des indices de réfraction pour les deux familles de domaines sont indiqués à côtés des clichés; on peut vérifier que les extinctions se produisent lorsque que le polariseur et l'analyseur sont dirigés selon les axes propres de l'ellipse.

Ces observations suggèrent que le polydomaine est composé d'un empilement de fines couches polarisées alternativement à  $90^\circ$ , comme représenté schématiquement figure 5.5. Les domaines sont bien de très petite taille par rapport aux dimensions de l'échantillon. Dans ces conditions, on peut considérer que l'hypothèse de symétrie  $mm2$  est justifiée.

On remarque de plus que dans cette configuration, toutes les parois de domaines sont des parois dites « non chargées » : les charges liées se compensent d'un côté et de l'autre de la paroi.

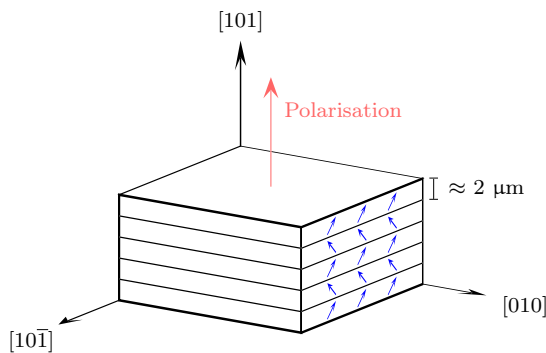
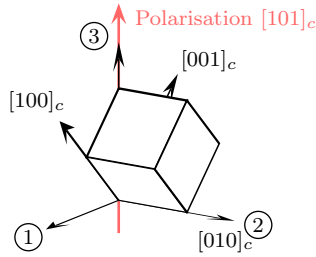


FIG. 5.5: Représentation schématique du bidomaine 2T de PZN-12%PT

## 5.2.2 Propriétés électromécaniques



On adoptera les conventions de notation des axes 1, 2 et 3 présentées ci-contre : pour une polarisation suivant une direction  $[101]$  relativement à la maille cubique, l'axe 3 est celui de la polarisation macroscopique, l'axe 2 est celui de la direction  $[010]$  et l'axe 1 est pris selon la direction  $[10\bar{1}]$ .

Le tableau 5.1 rassemble les propriétés mesurées par méthode IRE sur des cristaux de PZN-12%PT polarisés suivant  $[101]$ . Tous les cristaux ont été polarisés en field cooling avec un champ électrique de 1 kV/cm. Des tests de polarisation avec des valeurs de champ plus élevées ont été réalisés mais n'ont pas amené de différence notable. Les valeurs mesurées par Zhang *et al.* (référence [100]) sont également données pour comparaison. Le tableau donne enfin les valeurs calculées par une simple rotation du tenseur du monodomaine PZN-12%PT donné au chapitre 4 (tableau 4.6, page 69).

Les notations  $\varepsilon_{ij}^T$ ,  $d_{i\alpha}$  et  $s_{\alpha\beta}$  restent réservées aux coefficients du tenseur du monodomaine. Les valeurs mesurées sur le polydomaine sont notées  $\varepsilon_{ij}^{T'}$ ,  $d'_{i\alpha}$  et  $s'_{\alpha\beta}$ . Enfin, les valeurs calculées par rotation du tenseur sont notées  $\varepsilon_{ij}^{T*}$ ,  $d_{i\alpha}^*$  et  $s_{\alpha\beta}^*$ .

Il faut rappeler ici que les mesures d'impédances ne permettent pas de déterminer le signe des constantes piézoélectriques. On a choisi pour les  $d'_{i\alpha}$  les mêmes signes que les coefficients  $d_{i\alpha}^*$ .

L'objectif de ces mesures est de mettre en évidence les coefficients sur lesquels joue une forte composante extrinsèque, ce qu'on peut faire en comparant les valeurs calculées par rotation du tenseur du monodomaine et les valeurs mesurées.

Les coefficients  $s_{11}^{E'}$ ,  $s_{33}^{E'}$ ,  $d'_{31}$  et  $d'_{33}$  ne permettent pas vraiment de conclure car les valeurs calculées souffrent des incertitudes importantes dont sont affectées les valeurs de  $d_{15}$ ,  $s_{55}^E$  et  $s_{13}^E$ .

Les coefficients  $s_{22}^{E'}$  et  $d'_{32}$  se déduisent très simplement des coefficients du monodomaine. Les mesures sur le polydomaine sont en assez bon accord avec ces calculs. Il n'y a donc pas pour ces coefficients de contribution extrinsèque significative.

On note un effet significatif sur les deux autres compliances élastiques. Le calcul nous donne  $s_{11}^{E*} = s_{33}^{E*}$ . Expérimentalement, cette égalité n'est pas vérifiée, ni pour nos mesures, ni pour celles de Zhang *et al.* Il y a ici un effet extrinsèque.

De même, le calcul nous donne  $\varepsilon_{11}^{T*} = \varepsilon_{33}^{T*}$ .  $\varepsilon_{33}^{T'}$  est à peu près égale à la valeur calculée, mais  $\varepsilon_{11}^{T'}$  est presque 6 fois plus faible. La valeur de  $\varepsilon_{22}^{T'}$  est tout aussi surprenante : alors qu'elle est toujours mesurée selon un axe propre des domaines tournés, la valeur mesurée est 2 fois plus faible que la valeur attendue. C'est sur

	ce travail	Ref. [100]	calcul	expression	
$k'_{31}$	$42 \pm 0,5$	29,7			%
$k'_{32}$	$14 \pm 0,5$	14,5			
$k'_{33}$	$63 \pm 0,5$	61,5			
$d'_{31}$	$-431 \pm 10$	-244	-113	$(d_{31} + d_{33} - d_{15})/\sqrt{8}$	pm/V
$d'_{32}$	$-136 \pm 5$	-121	-146	$(d_{31} \quad \quad \quad )/\sqrt{2}$	
$d'_{33}$	$570 \pm 10$	530	349	$(d_{31} + d_{33} + d_{15})/\sqrt{8}$	
$s_{11}^E$	$17,8 \pm 0,3$	16,6	14,5	$(s_{11}^E + s_{33}^E + 2s_{13}^E + s_{55}^E)/4$	pm <sup>2</sup> /N
$s_{22}^E$	$19,2 \pm 0,3$	19,3	20,4	$s_{22}^E = s_{11}^E$	
$s_{33}^E$	$15,8 \pm 0,4$	15,1	14,5	$(s_{11}^E + s_{33}^E + 2s_{13}^E + s_{55}^E)/4$	
$\varepsilon_{11}^T$	$975 \pm 50$		5375	$(\varepsilon_{11}^T + \varepsilon_{33}^T)/2$	$\varepsilon_0$
$\varepsilon_{22}^T$	$6300 \pm 300$		10000	$\varepsilon_{22}^T = \varepsilon_{11}^T$	
$\varepsilon_{33}^T$	$6000 \pm 500$	5500	5375	$(\varepsilon_{11}^T + \varepsilon_{33}^T)/2$	

TAB. 5.1: PZN-12%PT polarisé suivant [101] : coefficients de couplage, constantes élastiques et piézoélectriques mesurés. Les valeurs de Zhang et al. [100] ont été également obtenues par mesure d'impédance. Les valeurs calculées sont obtenues par une simple rotation des tenseurs du monodomaine.

ces valeurs de permittivité que l'effet extrinsèque est le plus frappant.

### 5.2.3 Un bon candidat

Les observations optiques de PZN-12%PT polarisé suivant [101] montrent qu'il peut être considéré comme homogène, avec des tailles de domaines de quelques microns. On a pu observer une structure en domaines en couches. D'autre part, on a identifié dans les propriétés électromécaniques les coefficients qui présentent les plus fortes composantes extrinsèques, et celles dont la contribution semble se résumer à la contribution de chaque domaine tourné.

PZN-12%PT est donc un bon candidat qui nous permettra de discuter l'importance de l'effet extrinsèque. On y reviendra dans le chapitre suivant.

## 5.3 Un polydomaine 3T : PZN-12%PT polarisé suivant [111]

Le cas du polydomaine 3T est particulièrement important : c'est en effet dans ce cas de figure, en polarisant BaTiO<sub>3</sub> selon une direction [111], que Wada et



*al.*  $[110, 111]$  ont mis en évidence une dépendance entre la taille des domaines et le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  : plus le champ électrique appliqué pendant la polarisation est fort, plus les domaines sont petits et plus le coefficient  $d_{33}$  mesuré selon  $[111]$  est fort.

### 5.3.1 Observations optiques

#### Orientations des parois de domaines

Dans un cristal de PZN-12%PT polarisé suivant  $[111]$ , on s'attend à la coexistence de 3 familles de domaines quadratiques. Une paroi de domaine compatible pour la déformation spontanée peut alors avoir six orientations différentes selon les 6 plans équivalents  $\{110\}$  (voir [105]). Puisqu'on observe l'échantillon suivant un axe  $[111]$ , on peut les séparer en deux groupes :

- 3 plans perpendiculaires à la face  $(111)$  de l'échantillon. Il s'agit des plans  $(\bar{1}01)$ ,  $(\bar{1}10)$  et  $(0\bar{1}1)$ ; ils sont parallèles à l'axe optique du microscope. Les parois de domaines orientées de cette manière sont des parois chargées.
- 3 plans formant un angle de  $35^\circ$  environ avec la face  $(111)$  de l'échantillon. Il s'agit des plans  $(110)$ ,  $(101)$  et  $(011)$ . Ils coupent l'axe optique du microscope. Les parois orientées de cette manière sont des parois non chargées.

Les figures 5.6 (a) et (b) représentent ces deux groupes de plans. Elles se distinguent par l'angle qu'elles peuvent former avec la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  à la surface du cristal dans un plan  $(111)$ . Les représentations en projection stéréographique sont également données.

#### Observations

Les figures 5.6 (c) à (e) présentent les observations réalisées sur un cristal après une polarisation en field cooling suivant  $[111]$  avec un champ assez fort de 5 kV/cm. L'épaisseur de l'échantillon est de 370  $\mu\text{m}$ .

La première observation remarquable est la présence d'une large surface (région 1) présentant une extinction lorsque le polariseur est orienté suivant la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  ou  $[11\bar{2}]$ . Ceci est caractéristique d'un domaine orienté suivant  $[001]$  qui traverse toute l'épaisseur de l'échantillon.

Aucune autre extinction n'est observée sur tout l'échantillon quelle que soit la position du cristal. Ce domaine est donc le seul à traverser l'épaisseur de l'échantillon, toutes les autres régions contiennent au moins deux domaines empilés.

Les régions 2 et 3 situées de part et d'autre de la région 1 ne présentent pas d'extinction. La trace de la paroi qui les sépare de la région 1 forme un angle de  $\pm 60^\circ$  par rapport à la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . D'après les schémas, on en déduit qu'on a affaire à une paroi de domaine oblique telle que représenté en (b). Un autre

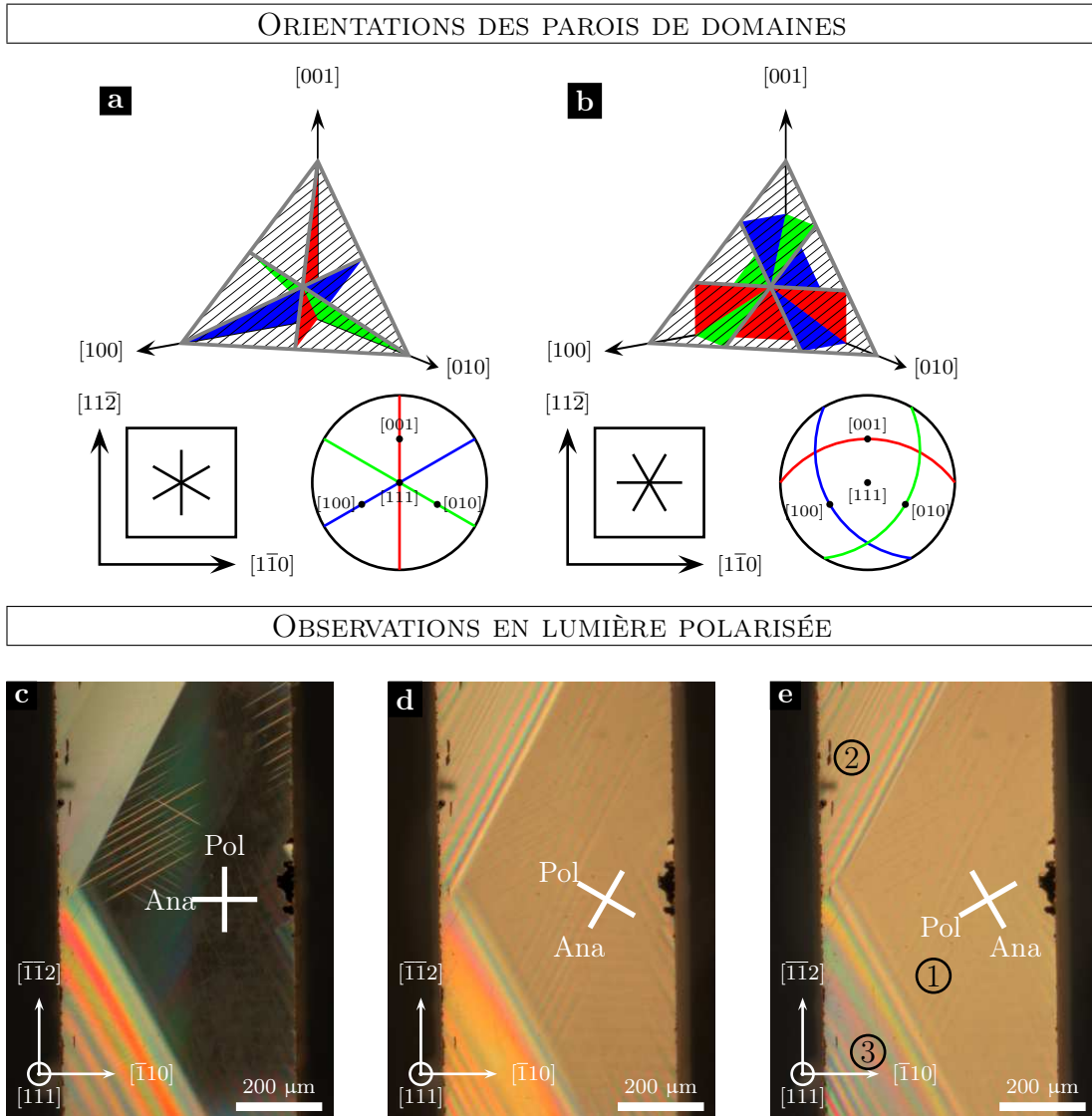


FIG. 5.6: PZN-12%PT polarisé suivant  $[111]$  : **a** et **b** : orientations des parois de domaines en représentation stéréographique et dans le plan de la face  $(111)$ . **c** à **e** Observations en lumière polarisée avec analyseur et polariseur croisés.

domaine se glisse donc au-dessus (ou en-dessous) du domaine de la région 1.

On note d'autre part que les régions 2 et 3 se comportent différemment. La région 2 présente un dégradé de couleurs caractéristique d'une différence de marche croissante à partir de 0. Ceci laisse à penser que dans cette région, on a uniquement deux domaines superposés. Dans la région 3 en revanche, les couleurs ne correspondent pas à ce motif; il est probable que la lumière traverse plusieurs parois, rendant l'interprétation précise plus difficile.

Au sein de la région 1, on note enfin la présence de raies fines orientées à  $30^\circ$  par rapport à la direction  $[\bar{1}10]$ . Elles se distinguent particulièrement bien sur la photo (c), lumineuses sur fond d'ombre. Certaines de ces raies sont attachées à la face du cristal, mais d'autres sont complètement incluses dans la région 1. En jouant avec la mise au point du microscope, on constate que des raies sont très proches de la surface du cristal. L'orientation de ces raies correspond à l'orientation des parois de domaine représentées en (a). On peut supposer qu'il s'agit de petites parois de domaines chargées.

### 5.3.2 Propriétés diélectriques

La figure 5.7 présente les valeurs des permittivité obtenues après des polarisations successives à champ croissant, de 1 à 5 kV/cm. Ceci montre une augmentation significative de la permittivité pour cet échantillon. Ces valeurs restent de plus assez nettement en-dessous de la valeur donnée par une simple rotation du tenseur ( $7600\varepsilon_0$ ). Enfin, ces mesures se sont montrées très sensibles à l'historique de l'échantillon : des polarisations réalisées par la suite ont livré des valeurs variant entre 5300 et 6600  $\varepsilon_0$ .

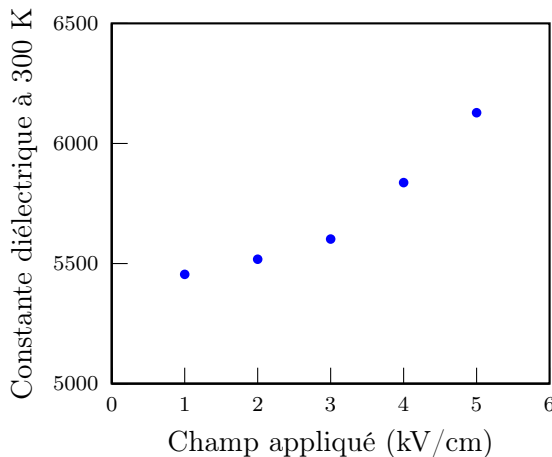


FIG. 5.7: *PZN-12%PT polarisé [111] : constantes diélectriques à 300 K obtenues après des polarisations en field cooling avec des champs de plus en plus forts.*

Quelle que soit l'explication de cette évolution, elle fera intervenir des éléments qui vont au-delà d'un simple modèle d'homogénéisation. On peut imaginer une influence de variations de la taille des domaines, et de contraintes internes.

### 5.3.3 Un cristal inhomogène

De ces observations, il paraît clair qu'il n'est pas possible de considérer un tel cristal comme homogène : la taille des domaines n'est absolument pas négligeable devant les dimensions de l'échantillon. En conséquence, il est difficile de lui attribuer une symétrie macroscopique qui ait du sens. Il est également impossible de tirer des propriétés électromécaniques pertinentes de mesures IRE sur un tel échantillon. D'ailleurs, il a été très difficile lors des expériences sur ces échantillons d'obtenir des courbes d'impédances claires.

Les 4 structures en domaines identifiées par Erhart et Cao [106] pour un cristal quadratique polarisé suivant  $[111]$  sont reproduites figure 5.8. Toutes ces configurations supposent la formation de parois de domaines chargées alors qu'on a observé en majeure partie des parois de domaines non chargées.

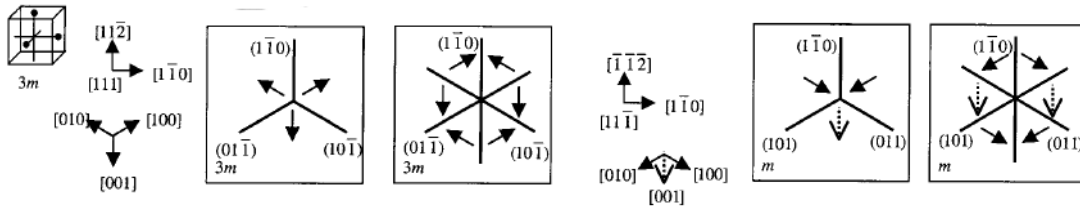


FIG. 5.8: Configuration en domaines compatibles avec les déformations spontanées pour un cristal quadratique polarisé suivant  $[111]$  d'après Erhart et Cao [106]. Les flèches pleines et pointillées correspondent à des directions de polarisation pointant vers l'avant et l'arrière du plan de la feuille respectivement. La symétrie effective de chaque configuration est indiquée en bas à gauche dans chacun des 4 cas.

Le polydomaine 3T dans PZN-12%PT n'est donc pas une configuration idéale pour le calcul de propriétés homogénéisées. Il soulève en revanche d'autres questions et mérite certainement d'être exploré davantage afin de déterminer notamment les configurations accessibles ou l'influence des conditions de polarisation sur la taille des domaines.



# Chapitre 6

## Calcul des propriétés du polydomaine 2T

Voici le troisième et dernier chapitre consacré à l'ingénierie des domaines. Le chapitre 4 était consacré à une caractérisation électromécanique complète de PZN-12%PT dans son état monodomaine. Le chapitre 5 a été consacré à la caractérisation de ses états polydomaines 2T et 3T. On a vu que le polydomaine 2T se prête bien à un calcul de propriétés effectives.

Il reste la question du calcul des propriétés effectives des cristaux polydomaines. Ce problème a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Plusieurs approches différentes ont été testées, et plusieurs modèles ont été développés.

Le modèle qui est présenté ici a pour but d'estimer simplement l'influence de l'encastrement des domaines, c'est-à-dire du blocage de certaines composantes des déformations ou du déplacement électrique du fait de la coexistence des domaines, sur les propriétés macroscopique du cristal polydomaine 2T étudié dans le chapitre précédent.

## 6.1 Différentes contributions, différentes échelles

### 6.1.1 Les contributions à la piézoélectricité

La complexité de l'étude des cristaux polydomaines provient notamment de l'existence de plusieurs contributions à la piézoélectricité totale. En effet, si l'on définit la piézoélectricité comme la propriété physique reliant macroscopiquement champ électrique et déformation, ou contrainte et polarisation, il faut distinguer plusieurs contributions de natures différentes.

#### La contribution intrinsèque

On a déjà évoqué la contribution *intrinsèque* qui désigne la contribution d'un domaine isolé. Les déformations et la polarisation sont celles de la maille cristalline. Par opposition, on désigne par composante *extrinsèque* tout ce qui s'ajoute à cette contribution.

Expérimentalement, on mesure les propriétés intrinsèques dans un état monodomaine. Plusieurs tenseurs piézoélastiques complets ont été rapportés dans la littérature ; ils sont donnés dans le tableau 6.1 pour des cristaux monodomaines ou polydomaines. Il faut noter que certains de ces résultats sont à prendre avec précautions. Sans revenir sur les aspects spécifiques à chaque méthode mentionnés au chapitre 4, notons que les valeurs données par He *et al.* pour PMN-35%PT ne respectent pas toutes les relations de la piézoélectricité rappelées en annexe C, peut-être en raison de larges incertitudes sur certains coefficients.

Une autre difficulté plus fondamentale est illustrée par les mesures du monodomaine PMN-33%PT de Zhang *et al.* [112]. Elles ont été réalisées en forçant l'état monodomaine rhomboédrique par l'application d'un fort champ électrique suivant [111]. Or on a vu dans le chapitre 1 que la maille cristalline des PMN-PT dans la zone morphotropique était plutôt monoclinique. Cette phase monoclinique a effectivement été observée dans PMN-33%PT polarisé suivant [001] par Bokov *et al.* [113]. Il est donc hasardeux d'utiliser les mesures de Zhang *et al.* [112] pour le calcul des propriétés d'un tel polydomaine.

#### La contribution des parois de domaines

La contribution des parois de domaines désigne la contribution d'un déplacement des parois de domaines aux réponses diélectrique et piézoélectrique.

La contribution des parois de domaines aux propriétés diélectriques a été particulièrement étudiée pour l'inconvénient qu'elle peut représenter pour les applications : non linéarité, irréversibilité, dispersion (voir par exemple la revue de

Matériau	État	Référence	Méthode
PZN-8%PT	4R	[88, 114]	<i>Pulse-echo</i>
PZN-7%PT	2R	[22]	Mesures d'impédance
PZN-7%PT	4R	[115]	<i>Pulse-echo</i> et impédance
PZN-(6-7)%PT	1R	[116]	<i>Pulse-echo</i>
PZN-4,5%PT	1R	[98]	Diffusion Brillouin
PZN-4,5%PT	4R	[117]	<i>Pulse-echo</i> et impédance
PMN-42%PT	1T	[118]	<i>Pulse-echo</i> et impédance
PMN-38%PT	1T	[119]	Mesures d'impédance
PMN-35%PT	1T	[120]	<i>Pulse-echo</i>
PMN-33%PT	1R	[112]	<i>Pulse-echo</i>
PMN-33%PT	4M	[34, 35]	Brillouin, <i>Pulse-echo</i> et impédance
PMN-30%PT	4R	[33]	Mesures d'impédance
PMN-29%PT	2R	[23]	<i>Pulse-echo</i> et impédance
KNbO <sub>3</sub>	1O	[121]	Multiples
KNbO <sub>3</sub>	1O	[95]	Diffusion Brillouin
BaTiO <sub>3</sub>	1T	[122]	Multiples
BaTiO <sub>3</sub>	1T	[94]	Diffusion Brillouin
PbTiO <sub>3</sub>	1T	[96]	Diffusion Brillouin
LiNbO <sub>3</sub>	1T	[90]	Spectroscopie acoustique

TAB. 6.1: Liste des tenseurs complets publiés à notre connaissance pour les monocristaux PZN-PT et PMN-PT. Quelques références pour les tenseurs des ferroélectriques classiques sont également données. La méthode pulse-echo n'est pas présentée dans ce rapport. Elle consiste à mesurer des vitesses d'ondes acoustiques par émission d'une impulsion et détection de son écho.



Setter *et al.* [123] section 4.C). Elle a également été mise en évidence dans les céramiques de BaTiO<sub>3</sub> et de PZT [124].

Sa contribution à la piézoélectricité totale des monocristaux polydomaines est plus limitée. En particulier elle n'intervient pas dans le coefficient  $d_{33}$  des polydomaines 4R ou 4M tels que PZN-4,5%PT polarisé suivant [001] [125, 126]. Des travaux théoriques sur cette contribution extrinsèque à la piézoélectricité ont été réalisés pour KNbO<sub>3</sub> par Topolov [127] et sur RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> par Kopal *et al.* [128].

Expérimentalement, il est possible d'estimer cette contribution par des mesures en fonction de la fréquence et de l'amplitude du champ d'excitation (Damjanovic *et al.* [129, 130]). Zhang *et al.* [131] ont également proposé une façon de distinguer l'effet intrinsèque de la contribution des parois de domaine en mesurant séparément le coefficient piézoélectrique en pression hydrostatique  $d_h$  et les coefficients  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  et  $d_{33}$ . Une identification de la contribution des parois de domaines a également été réalisée par Jones *et al.* [132, 133] par diffraction des neutrons en suivant dans le temps la variation de fractions volumiques de domaines.

### Basculement de domaines

Les pérovskites dont il est question dans ce travail sont ferroélectriques ; elles sont aussi ferroélastiques : la polarisation est indissociable d'une déformation de la maille cristalline. Ainsi, dans un cristal quadratique, si on applique un champ électrique suffisamment fort perpendiculairement à la polarisation, on peut aller jusqu'à la faire basculer dans le sens du champ. Ce basculement à 90 ° s'accompagne alors d'une grande déformation liée à l'inversion des axes  $a$  et  $c$  de la maille.

Bien souvent, ce phénomène n'apparaît qu'à fort champ et n'est pas réversible. Burcsu *et al.* [134, 135] l'ont tout de même mis à profit en proposant un mécanisme de très grande déformation dans des cristaux de BaTiO<sub>3</sub>. Liu *et al.* [136] ont également invoqué ce procédé pour expliquer les déformations exceptionnelles de BaTiO<sub>3</sub> polarisé suivant une direction [207] observées par Chu *et al.* [137].

Dans la mesure où on se limite ici à la réponse piézoélectrique à champs faibles, on ne tiendra pas compte de ce phénomène dans ce qui va suivre.

### L'effet d'encastrement

On a vu la différence entre la permittivité d'un cristal libre (à contrainte nulle)  $\varepsilon_{ij}^T$  et celle d'un cristal encastré (à déformation nulle)  $\varepsilon_{ij}^S$ , ainsi que la différence entre les propriétés élastiques mesurées à champ électrique ou à déplacement électrique constant. De manière générale, les conditions aux limites électriques et mécaniques appliquées à un cristal, ou à un domaine dans un cristal polydomaine, en modifient les propriétés électromécaniques.

C'est cet effet qui fera l'objet de la suite de ce chapitre.

## 6.1.2 Calculs des propriétés des polydomaines

### La composante intrinsèque

Une première étape est naturellement l'évaluation de la contribution intrinsèque. Elle se calcule simplement à partir du tenseur du monodomaine par un changement de repère, ce qui ne pose aucune difficulté dès lors que le tenseur complet de l'état monodomaine est connu. On notera dans la suite  $d_{i\alpha}$  les coefficients piézoélectriques du monodomaine et  $d_{i\alpha}^*$  les coefficients obtenus par rotation.

Le calcul des  $d_{i\alpha}^*$  permet de prédire les directions dans lesquelles le coefficient piézoélectrique est maximal [107, 129, 138, 139] ou, comme dans le chapitre précédent, de mettre en évidence la présence d'une contribution extrinsèque [110, 140, 141].

Un résultat particulièrement important est le fait que le coefficient piézoélectrique  $d_{33}^*$  présente un maximum en dehors de la direction de polarisation spontanée si les coefficients piézoélectriques du monodomaine (supposé ici quadratique) vérifient la relation [20] :

$$d_{15} > \frac{3}{2}d_{33} - d_{31} \quad (6.1)$$

Cette condition est vérifiée par PZN-12%PT et BaTiO<sub>3</sub> à température ambiante mais elle ne l'est pas pour PbTiO<sub>3</sub>. Les cristaux de PZN-PT et PMN-PT près de la zone morphotrope ne sont pas quadratique dans leur état monodomaine, mais vérifient facilement des relations analogues du fait de leur très fort coefficient de cisaillement  $d_{15}$ . Il a ainsi été montré dans PMN-33%PT [139] que  $d_{33}$  atteint ce maximum dans une direction très proche de la direction [001] et suffisait à expliquer la forte valeur mesurée.

### Les différents modèles

Une première approche consiste à généraliser les méthodes d'homogénéisation utilisées pour le calcul des propriétés effectives des matériaux purement élastiques. Ces méthodes reposent sur l'étude de l'inclusion d'un grain de propriétés et d'orientation connues dans une matrice de propriétés différentes. Les propriétés homogénéisées du matériau peuvent se calculer par une résolution autocohérente [142].

Elles conduisent notamment à définir les approximations de Reuss et Voigt qui donnent dans le cas élastique un encadrement du tenseur effectif. L'approximation de Voigt consiste à supposer que les déformations sont uniformes dans tout le volume; elle conduit à une estimation par excès du tenseur des modules effectifs. L'approximation de Reuss à l'inverse revient à supposer les contraintes

homogènes ; elle conduit à une estimation par excès du tenseur des souplesses effectives [143]. Dans le cas piézoélectrique, le tenseur effectif n'est pas obligatoirement compris entre ces deux bornes ; ceci dépend du jeu de variables indépendantes choisies [142].

On peut se référer pour cette méthode aux travaux de J. Y. Li [142] (et aux auteurs cités dans cet article) qui l'applique au calcul des propriétés effectives de céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  en fonction de leur texture. Ahart *et al.* [98] ont également appliqué ce modèle au calcul des bornes de Voigt et Reuss pour PZN-4,5%PT polarisé suivant [001].

Les méthodes autocohérentes présentent toutefois l'inconvénient de ne prendre en compte qu'une seule échelle de longueur. Elles conduisent à un modèle de matériau homogène et ne permettent donc pas de modéliser les aspects microscopiques de ces matériaux, notamment la concentration des contraintes aux parois de domaines ou aux joints de grains. Ceci est rendu possible par des méthodes de calculs multi-échelle par éléments finis. Un tel modèle a été proposé par Uetsuji *et al.* [144] et utilisé sur des polycristaux de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$  (voir également les références de cet article pour un inventaire des travaux similaires).

Enfin, une dernière approche consiste à partir d'une structure en domaine observée ou supposée et à calculer les propriétés effectives d'un volume élémentaire bien défini. Erhart et Cao [145] ont ainsi calculé les propriétés effectives d'une brique élémentaire composée de deux domaines, mais une erreur relevée par Rödel [146] fausse leurs résultats. Sur ce même principe, Liu et Li ont étudié une structure en domaines laminaire à un ou deux niveaux de lamination, l'appliquant d'abord à  $\text{BaTiO}_3$  polarisé suivant [111] (voir [147]) puis à PMN-PT [148] avant d'en donner une formulation plus générale [149]. S'inspirant de la structure en domaine observée par Han *et al.* [107] (voir figure 5.1 page 74), Delaunay *et al.* [150] ont également développé un modèle dans lequel la présence de parois de domaines chargées est prise en compte par l'introduction d'une couche conductrice infiniment fine. Dernièrement, Rödel [146] a également donné une autre solution, s'appuyant sur les nombreux travaux antérieurs sur les matériaux composites laminaires.

Les hypothèses qu'on va adopter dans ce qui va suivre ne sont pas différentes de celles de Erhart et Cao, Liu et Li ou Rödel. Mais l'approche diffère en ce sens qu'on va chercher à examiner dans le détail les effets agissant sur différents coefficients pour aboutir à des expressions analytiques de cette composante extrinsèque.

Dans ce qui va suivre, on va se restreindre au cas du polydomaine 2T de PZN-12%PT : c'est un polydomaine simple, dont a vu qu'on pouvait le considérer comme homogène. On dispose du tenseur complet du cristal dans son état monodomaine, ainsi que de mesures d'un certain nombre de coefficients de son état polydomaine. De plus, les cristaux de PZN-12%PT sont tous issus du même tirage ; la composition est assez éloignée de la zone morphotropique, on peut donc plus sûrement négliger l'influence d'une éventuelle variation de la composition,

toujours problématique pour les cristaux de la zone morphotropique.

## 6.2 L'effet d'encastrement dans le polydomaine 2T

On considère un polydomaine 2T semblable à PZN-12%PT polarisé suivant [101]. On choisit ici le champ électrique et les contraintes comme variables indépendantes ; les propriétés électromécaniques seront donc représentées par  $s_{\alpha\beta}^E$ ,  $d_{i\alpha}$  et  $\varepsilon_{ij}^T$ . On omettra les exposants  $E$  et  $T$  dans la suite pour alléger les notations. Les conventions sont les mêmes que celle du chapitre précédent :

- les axes 1, 2 et 3 sont numérotés d'après les conventions de la section 5.2.2 page 78,
- $s_{\alpha\beta}$ ,  $d_{i\alpha}$  et  $\varepsilon_{ij}$  désignent les coefficients du tenseur du monodomaine dans ses axes propres,
- $s_{\alpha\beta}^*$ ,  $d_{i\alpha}^*$  et  $\varepsilon_{ij}^*$  désignent les propriétés calculées par une rotation du tenseur précédent
- $s_{\alpha\beta}^{\text{eff}}$ ,  $d_{i\alpha}^{\text{eff}}$  et  $\varepsilon_{ij}^{\text{eff}}$  désignent les propriétés effectives du polydomaine.

Dans un tel polydomaine, il existe deux types de domaines obtenus du monodomaine initial par rotation de  $\pm 45^\circ$  autour de l'axe 2. On suppose que toutes les propriétés sont homogènes dans un domaine. Chaque grandeur ou constante  $A$  peut donc prendre localement deux valeurs différentes qu'on notera  $A^+$  ou  $A^-$ . La valeur moyenne d'une grandeur, qu'on notera  $A^M$ , est simplement la somme pondérée par les fractions volumiques des domaines. Si on suppose de plus que les fractions volumiques sont égales, il s'agit d'une simple moyenne arithmétique.

On suppose que le cristal polydomaine a une symétrie macroscopique  $mm2$ . Le tenseur effectif contient donc 17 coefficients indépendants :

$$\left[ \begin{array}{ccc|ccc}
 s_{11}^{\text{eff}} & s_{12}^{\text{eff}} & s_{13}^{\text{eff}} & & & d_{31}^{\text{eff}} \\
 s_{12}^{\text{eff}} & s_{22}^{\text{eff}} & s_{23}^{\text{eff}} & & & d_{32}^{\text{eff}} \\
 s_{13}^{\text{eff}} & s_{23}^{\text{eff}} & s_{33}^{\text{eff}} & & & d_{33}^{\text{eff}} \\
 & & & s_{44}^{\text{eff}} & & d_{24}^{\text{eff}} \\
 & & & & s_{55}^{\text{eff}} & d_{15}^{\text{eff}} \\
 & & & & & s_{66}^{\text{eff}} \\
 \hline
 & & & & d_{15}^{\text{eff}} & \varepsilon_{11}^{\text{eff}} \\
 & & & d_{24}^{\text{eff}} & & \varepsilon_{22}^{\text{eff}} \\
 d_{31}^{\text{eff}} & d_{32}^{\text{eff}} & d_{33}^{\text{eff}} & & & \varepsilon_{33}^{\text{eff}}
 \end{array} \right] \quad (6.2)$$

alors que le tenseur des propriétés locales obtenu par rotation de  $\pm 45^\circ$  a une symétrie plus basse et s'écrit :

$$\left[ \begin{array}{cccc|ccc}
 s_{11}^* & s_{12}^* & s_{13}^* & \pm s_{15}^* & \pm d_{11}^* & & d_{31}^* \\
 s_{12}^* & s_{11}^* & s_{23}^* & \pm s_{25}^* & \pm d_{12}^* & & d_{32}^* \\
 s_{13}^* & s_{23}^* & s_{33}^* & \pm s_{35}^* & \pm d_{13}^* & & d_{33}^* \\
 & & & s_{44}^* & & d_{24}^* & \\
 \pm s_{15}^* & \pm s_{25}^* & \pm s_{35}^* & & d_{15}^* & & \pm d_{35}^* \\
 & & & \pm s_{46}^* & s_{55}^* & & \\
 & & & & & s_{66}^* & \pm d_{26}^* \\
 \hline
 \pm d_{11}^* & \pm d_{12}^* & \pm d_{13}^* & & \varepsilon_{11}^* & & \pm \varepsilon_{13}^* \\
 & & & d_{24}^* & & \pm d_{26}^* & \\
 & & & & & & \varepsilon_{22}^* \\
 d_{31}^* & d_{31}^* & d_{33}^* & \pm d_{35}^* & \pm \varepsilon_{13}^* & & \varepsilon_{33}^*
 \end{array} \right] \quad (6.3)$$

On constate que les coefficients compatibles avec la symétrie  $mm2$  vérifient  $a^+ = a^-$  tandis que les autres vérifient  $a^+ = -a^-$ . Une moyenne volumique avec des fractions volumiques égales redonnera donc bien un tenseur macroscopique de symétrie  $mm2$ , mais on a vu que cette simple moyenne volumique n'était pas satisfaisante.

L'alternance des signes indique qu'une contrainte ou un champ électrique appliqué créera des effets opposés dans les domaines  $+$  et  $-$ . Ces effets ne sont pas pour autant incompatibles. La compatibilité d'une déformation ou d'un déplacement électrique dépend de l'arrangement entre les domaines.

Le principe des calculs qui vont suivre est similaire aux approximations de Voigt et Reuss. On supposera les déformations, les déplacements électriques, les contraintes ou les champs électriques homogènes dans le but d'obtenir des encadrements des propriétés effectives. En revanche, on fera ces hypothèses non pas globalement mais composante par composante.

On sera donc amené dans la suite à « bloquer » certaines déformations  $S_\alpha$ , ce qu'on appellera « encastrement mécanique ». De même, on fera l'hypothèse que certains déplacements électriques  $D_i$  sont bloqués. Par analogie on parlera simplement d'« encastrement électrique ». Il faut souligner qu'on utilisera le terme « encastrement » bien que certaines composantes des déformations ou du déplacement électriques seulement seront considérés comme bloqués.

### 6.2.1 Application d'un champ $E_2$ : contraintes induites

Commençons par examiner l'effet de l'application d'un champ électrique  $E_2^M$  selon la direction 2. Ceci doit nous permettre de calculer les coefficients effectifs  $\varepsilon_{22}^{\text{eff}}$  et  $d_{24}^{\text{eff}}$ . Les équations s'écrivent macroscopiquement

$$\begin{bmatrix} S_4^M \\ 0 \\ D_2^M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{44}^{\text{eff}} & 0 & d_{24}^{\text{eff}} \\ 0 & s_{66}^{\text{eff}} & 0 \\ d_{24}^{\text{eff}} & 0 & \varepsilon_{22}^{\text{eff}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_2^M \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

et localement

$$\begin{bmatrix} S_4^\pm \\ S_6^\pm \\ D_2^\pm \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{44}^* & \pm s_{46}^* & d_{24}^* \\ \pm s_{46}^* & s_{66}^* & \pm d_{26}^* \\ d_{24}^* & \pm d_{26}^* & \varepsilon_{22}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_4^\pm \\ T_6^\pm \\ E_2^\pm \end{bmatrix}. \quad (6.5)$$

Commençons par supposer le champ électrique  $E_2^M$  homogène dans tout l'échantillon, i.e.  $E_2^M = E_2^+ = E_2^-$ . La symétrie  $mm2$  impose  $S_6^M = 0$ . On peut imaginer deux façons extrêmes de le réaliser :

- en supposant  $T_6^M = T_6^+ = T_6^- = 0$  : contrainte homogène et nulle, le domaine est libre.
- en supposant  $S_6^M = S_6^+ = S_6^- = 0$  : déformation homogène et nulle, le domaine est encastré.

Ces deux cas extrêmes sont réalisés dans deux cas de structure en domaines illustrés figure 6.1. Ces deux structures sont parfaitement laminaires. La première est un empilement de domaines dans la direction 3. Les parois de domaines sont donc perpendiculaires à cette direction, elles sont toutes non chargées. On appellera cette structure « structure non chargée » dans la suite. La seconde en revanche est une structure qu'on appellera « chargée ». Elle est formée de domaines placés côte à côte dans la direction 2 ; elle ne contient que des parois de domaines chargées.

On peut constater que la condition  $T_6 = 0$  est bien réalisée sous l'application d'un champ  $E_2$  dans la structure chargée : des déformations  $S_6$  opposées dans des domaines voisins sont tout à fait compatibles à la paroi de domaine. Rien ne s'oppose donc à la déformation et les contraintes  $T_6$  sont nulles partout. La déformation  $S_6$  est localement non nulle mais reste nulle en moyenne ; la symétrie macroscopique  $mm2$  est toujours respectée.

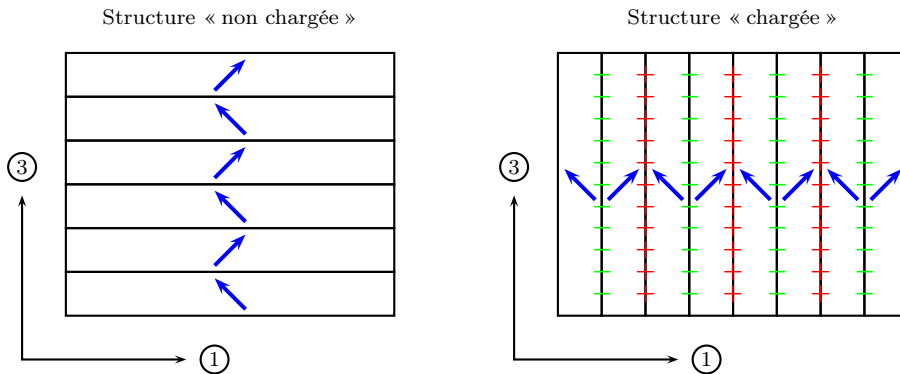


FIG. 6.1: Deux structures en domaines possibles pour le polydomaine 2T. La première ne contient que des parois de domaines non chargées, alors que la seconde ne contient que des parois de domaines chargées.

Ce n'est pas le cas dans la structure non chargée : des déformations  $S_6$  opposées dans deux domaines voisins ne respectent pas l'équation de continuité à la paroi. Elles sont donc bloquées et nulles partout (toujours sous réserve de fractions volumiques égales). Si on retient cette hypothèse, alors il existe des contraintes

locales qui compensent l'action du champ électrique. L'équation 6.5 nous indique que ces contraintes peuvent être a priori  $T_4^\pm$  et  $T_6^\pm$ . La nullité de  $T_4^M$  et  $T_6^M$  et l'égalité des fractions volumiques des domaines entraînent  $T_4^+ = -T_4^- \equiv T_4$  et  $T_6^+ = -T_6^- \equiv T_6$ . Tout ceci s'écrit maintenant

$$\begin{bmatrix} S_4^\pm \\ 0 \\ D_2^\pm \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{44}^* & \pm s_{46}^* & d_{24}^* \\ \pm s_{46}^* & s_{66}^* & \pm d_{26}^* \\ d_{24}^* & \pm d_{26}^* & \varepsilon_{22}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \pm T_4 \\ \pm T_6 \\ E_2^M \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

d'où

$$S_6^\pm = 0 = s_{46}^* T_4 \pm s_{66}^* T_6 \pm d_{26}^* E_2^M \quad (6.7)$$

La nullité de  $S_6^M$  impose de plus la nullité de  $T_4$ . En effet, toujours avec des fractions volumiques égales :

$$\begin{aligned} S_6^M &= \frac{1}{2}(S_6^+ + S_6^-) \\ &= \frac{1}{2} \left( 2s_{46}^* T_4 + s_{66}^* (T_6 - T_6) + d_{26}^* (E_2^M - E_2^M) \right) \\ 0 &= s_{46}^* T_4 \end{aligned} \quad (6.8)$$

Il ne reste donc plus que la contrainte  $T_6$  qui s'écrit

$$T_6 = -\frac{d_{26}^*}{s_{66}^*} E_2^M. \quad (6.9)$$

Cette contrainte contribue aussi aux déformations  $S_4^\pm$  et aux déplacements électriques  $D_2^\pm$ . Les grandeurs macroscopiques s'écrivent finalement

$$S_4^\pm = S_4^M = s_{46}^* T_6 + d_{24}^* E_2^M = -s_{46}^* \frac{d_{26}^*}{s_{66}^*} E_2^M + d_{24}^* E_2^M \quad (6.10)$$

$$D_2^\pm = D_2^M = d_{26}^* T_6 + \varepsilon_{22}^* E_2^M = -d_{26}^* \frac{d_{26}^*}{s_{66}^*} E_2^M + \varepsilon_{22}^* E_2^M \quad (6.11)$$

d'où l'on tire des expressions pour  $d_{24}^{\text{eff}}$  et  $\varepsilon_{22}^{\text{eff}}$  :

$$d_{24}^{\text{eff}} = d_{24}^* \left[ 1 - \frac{d_{26}^* s_{46}^*}{d_{24}^* s_{66}^*} \right] = d_{24}^* \left[ 1 - \frac{s_{44} - s_{66}}{s_{44} + s_{66}} \right] \quad (6.12)$$

$$\varepsilon_{22}^{\text{eff}} = \varepsilon_{22}^* \left[ 1 - \frac{(d_{26}^*)^2}{\varepsilon_{22}^* s_{66}^*} \right] = \varepsilon_{22}^* \left[ 1 - \frac{d_{24}^{*2}}{\varepsilon_{22}^* (s_{44} + s_{66})} \right] \quad (6.13)$$

On commentera ces valeurs dans le paragraphe 6.2.5

## 6.2.2 Application d'un champ $E_3$ : champ électrique induit

On considère cette fois l'application d'un champ  $E_3^M$ , toujours supposé homogène dans tout l'échantillon. Ceci doit nous permettre de calculer les coefficients  $\varepsilon_{33}^{\text{eff}}$ ,  $d_{33}^{\text{eff}}$ ,  $d_{32}^{\text{eff}}$  et  $d_{31}^{\text{eff}}$ . Ce champ provoque dans chaque domaine quatre composantes  $S_1$ ,

$S_2$ ,  $S_3$  et  $D_3$  compatibles avec la symétrie macroscopique  $mm2$ , et deux composantes incompatibles  $S_5$  et  $D_1$ .

Reprenons les approximations dans le cas des deux structures en domaines chargée et non chargée.

**Dans la structure non chargée,** des déformations  $S_5$  de signes opposés sont compatibles dans deux domaines adjacents. D'autre part, les conditions aux limites sur le déplacement électrique autorisent une discontinuité de sa composante tangentielle, ici  $D_1$ . Dans cette configuration, le cristal n'est pas encastré du tout, il n'y a pas de composante extrinsèque. Ceci a d'ailleurs été également souligné par Rödel [146].

**Dans la structure chargée,** les déformations  $S_5$  de signes opposés dans deux domaines adjacents sont tout aussi compatibles. En revanche, les conditions aux limites interdisent une discontinuité de  $D_1$  à l'interface. Dans ce cas, on peut dérouler le même raisonnement que précédemment avec  $D_1 = 0$  et  $T_5 = 0$ . Le calcul est formellement tout à fait similaire et on aboutit à l'expression du champ électrique « dépolarisant »  $E_1$  :

$$E_1^\pm = \mp \frac{\varepsilon_{13}^*}{\varepsilon_{11}^*} E_3^M \quad (6.14)$$

et enfin les expressions des coefficients effectifs  $\varepsilon_{33}^{\text{eff}}$  et  $d_{3\alpha}^{\text{eff}}$  données dans le tableau 6.2 page 98.

Le blocage de la déformation  $S_5$  n'est réalisé dans aucune de ces deux structures en domaines tant qu'on considère un cristal libre. On peut toutefois imaginer la bloquer au moins par la pensée.

Si on bloque artificiellement  $S_5$  dans la structure non chargée, on se retrouve dans le même cas de figure que dans le paragraphe précédent. On peut calculer sans difficulté  $T_5$  puis les coefficients piézoélectriques et diélectriques effectifs. Ils sont reportés dans le tableau final.

Si on bloque artificiellement  $S_5$  dans la structure chargée, il faut résoudre conjointement les équations pour  $T_5^\pm$  et  $E_1^\pm$  ce qui conduit à un système de deux équations à deux inconnues, analogue de l'équation (6.9) :

$$\begin{aligned} T_5 = 0 &= \pm s_{55} T_5 \pm d_{15} E_1 \pm d_{35} E_3^M \\ D_1 = 0 &= \pm d_{15} T_5 \pm \varepsilon_{11} E_1 \pm \varepsilon_{13} E_3^M \end{aligned} \quad (6.15)$$

La résolution de ce système conduit à des expressions toujours analytiques mais sensiblement plus lourdes que les précédentes :

$$\begin{aligned} d_{3\alpha}^{\text{eff}} &= d_{3\alpha}^* \left[ 1 + \frac{s_{\alpha 5}^* (\varepsilon_{11}^* d_{35}^* - \varepsilon_{13}^* d_{15}^*) + d_{1\alpha}^* (-d_{15}^* d_{35}^* + \varepsilon_{13}^* s_{55}^*)}{d_{3\alpha}^* (d_{15}^{*2} - s_{55}^* \varepsilon_{11}^*)} \right], \quad \alpha = 1, 2, 3 \\ \varepsilon_{33}^{\text{eff}} &= \varepsilon_{33}^* \left[ 1 + \frac{d_{35}^* (\varepsilon_{11}^* d_{35}^* - \varepsilon_{13}^* d_{15}^*) + \varepsilon_{13}^* (-d_{15}^* d_{35}^* + \varepsilon_{13}^* s_{55}^*)}{\varepsilon_{33}^* (d_{15}^{*2} - s_{55}^* \varepsilon_{11}^*)} \right] \end{aligned}$$



Ce résultat n'est pas la somme des contributions individuelles provenant des hypothèses  $S_5 = 0$  et  $D_1 = 0$ . Il est évidemment plus difficile de tirer des conclusions de ces expressions. On ne les donnera pas par la suite, mais il sera bien sûr possible de les calculer numériquement.

### 6.2.3 Application d'un champ $E_1$

Dans le cas de l'application d'un champ  $E_1$ , un début de raisonnement semblable aux précédents conduit aux équations locale et macroscopique respectivement

$$\begin{bmatrix} S_1^\pm \\ S_2^\pm \\ S_3^\pm \\ S_5^\pm \\ D_1^\pm \\ D_3^\pm \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^* & s_{12}^* & s_{13}^* & \pm s_{15}^* & \pm d_{11}^* & d_{31}^* \\ s_{12}^* & s_{11}^* & s_{23}^* & \pm s_{25}^* & \pm d_{12}^* & d_{32}^* \\ s_{13}^* & s_{23}^* & s_{33}^* & \pm s_{35}^* & \pm d_{13}^* & d_{33}^* \\ \pm s_{15}^* & \pm s_{25}^* & \pm s_{35}^* & s_{55}^* & d_{15}^* & \pm d_{35}^* \\ \pm d_{11}^* & \pm d_{12}^* & \pm d_{13}^* & d_{15}^* & \varepsilon_{11}^* & \pm \varepsilon_{13}^* \\ d_{31}^* & d_{31}^* & d_{33}^* & \pm d_{35}^* & \pm \varepsilon_{13}^* & \varepsilon_{33}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \pm T_1 \\ \pm T_2 \\ \pm T_3 \\ \pm T_5 \\ E_1^M \\ \pm E_3 \end{bmatrix} \quad (6.16)$$

et

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ S_5^M \\ D_1^M \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^{\text{eff}} & s_{12}^{\text{eff}} & s_{13}^{\text{eff}} & & & d_{31}^{\text{eff}} \\ s_{12}^{\text{eff}} & s_{22}^{\text{eff}} & s_{23}^{\text{eff}} & & & d_{32}^{\text{eff}} \\ s_{13}^{\text{eff}} & s_{23}^{\text{eff}} & s_{33}^{\text{eff}} & & & d_{33}^{\text{eff}} \\ & & & s_{55}^{\text{eff}} & d_{15}^{\text{eff}} & \\ & & & d_{15}^{\text{eff}} & \varepsilon_{11}^{\text{eff}} & \\ d_{31}^{\text{eff}} & d_{32}^{\text{eff}} & d_{33}^{\text{eff}} & & & \varepsilon_{33}^{\text{eff}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ E_1^M \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.17)$$

Dans la structure non chargée, les déformations  $S_1$  et  $S_2$  ainsi qu'un déplacement électrique  $D_3$  de signes opposés dans des domaines voisins ne sont pas compatibles et sont donc bloqués. En revanche, la déformation  $S_3$  est compatible.

Dans le cas de la structure chargée,  $S_2$  et  $S_3$  sont bloquées tandis que  $S_1$  et  $D_3$  ne le sont pas.

On voit donc que les résultats analytiques sont accessibles, mais plus aussi simples que précédemment. Dans le tableau récapitulatif 6.2, on ne reportera que les contributions individuelles pour chacune des conditions isolées correspondant au blocage de  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  et  $D_3$ . Il est entendu, comme mentionné plus haut, que l'effet total n'est pas la somme des effets individuels, mais on verra qu'il sera possible d'en tirer quelques commentaires utiles.

### 6.2.4 Application d'une contrainte

On n'a traité jusqu'à présent que du cas de l'application d'un champ électrique. Le cas de l'application d'une contrainte est formellement tout à fait semblable. Le cas de la contrainte  $T_4^M$  par exemple donnera par un cheminement tout à fait analogue à celui développé dans la section 6.2.1 des expressions pour les coefficients effectifs  $d_{24}^{\text{eff}}$  et  $s_{44}^{\text{eff}}$ . On peut ainsi vérifier que l'expression pour le coefficient piézoélectrique

est la même que celle qui a été obtenue par l'application d'un champ électrique  $E_2^M$ .

## 6.2.5 Expressions analytiques de coefficients effectifs

De manière générale, pour chaque contrainte ou champ électrique appliqué, on peut choisir une approximation et calculer les coefficients effectifs correspondant.

Le tableau 6.2 recense les expressions analytiques simples obtenues de cette façon pour les coefficients les plus faciles à mesurer par la méthode IRE. Ces expressions correspondent à chaque fois au blocage d'une seule composante de la déformation ou du déplacement électrique. Les conditions pertinentes dans le cas des structures chargée et non chargée sont également indiquées.

Avant de donner des valeurs numériques et de les comparer avec les mesures du chapitre précédent, on peut déjà faire quelques remarques qualitatives.

Le tableau nous indique immédiatement que parmi les coefficients recensés, seules les constantes diélectriques  $\varepsilon_{11}^{\text{eff}}$  et  $\varepsilon_{22}^{\text{eff}}$  sont affectées par le blocage des domaines pour une structure non chargée. Pour la structure chargée, tous les coefficients de la liste sont modifiés à l'exception de  $\varepsilon_{22}^{\text{eff}}$ .

De manière générale, on retrouve le fait que l'encastrement provoque une baisse de la permittivité et un durcissement du matériau, de la même manière que  $\varepsilon_{ij}^S \leq \varepsilon_{ij}^T$  et  $s_{\alpha\beta}^D \leq s_{\alpha\beta}^E$ . Les expressions pour les constantes diélectriques et les constantes de souplesse peuvent d'ailleurs s'écrire respectivement comme  $\varepsilon_{ii}^{\text{eff}} = \varepsilon_{ii}^* (1 - k^2)$  ou  $s_{\alpha\alpha}^{\text{eff}} = s_{\alpha\alpha}^* (1 - k^2)$  où les  $k$  ont la forme de coefficients de couplage électromécanique.

On constate de plus que la baisse de  $\varepsilon_{22}$  est directement reliée au coefficient  $d_{24}$  ( $= d_{15}$ ) du monodomaine. Ce coefficient piézoélectrique est déjà élevé dans PZN-12%PT et il est d'autant plus élevé qu'on se rapproche de la zone morphotropique et que la polarisation tourne plus facilement. Comme on l'a vu, c'est aussi ce même coefficient qui est à l'origine de l'existence d'un maximum du coefficient piézoélectrique  $d_{33}^*$  hors de la direction de polarisation.

Un des effets remarquables qui avaient été notés dans le chapitre précédent est le non respect des égalités  $s_{11}^* = s_{33}^*$  et  $\varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{33}^*$ . On constate ici que c'est un effet d'encastrement mécanique que de briser cette égalité pour les constantes diélectriques : le blocage des déformations  $S_1$ ,  $S_2$  ou  $S_3$  provoque une baisse de  $\varepsilon_{11}^*$  alors que la valeur de  $\varepsilon_{33}^*$  n'est pas modifiée. C'est l'inverse pour les compliances  $s_{11}$  et  $s_{33}$  : c'est la condition  $D_1 = 0$  (encastrement électrique) qui a un effet différent sur  $s_{11}$  et  $s_{33}$ , brisant ainsi l'égalité. Le blocage de la déformation  $S_5$  (si tant est qu'il existe) provoque une baisse des deux compliances dans des proportions identiques.

TAB. 6.2: Expressions analytiques de quelques coefficients effectifs. Pour un coefficient  $a$ , les expressions rapportées sont les écarts à la valeur intrinsèque, c'est à dire les  $G$  tels que  $a^{\text{eff}} = a^* (1 + G)$ . La condition d'encastrement mécanique ou électrique est indiquée à chaque fois. Les cases colorées indiquent les conditions pertinentes dans le cas de la **structure chargée** et de la **structure non chargée**.

Coeff.	Encastrement mécanique	Encastrement électrique
$\bar{c}_{11}^{\text{eff}}$	$S_1 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{11}^{*2}}{\varepsilon_{11}^* s_{11}^*} = -\frac{(d_{31}+d_{33}+d_{15})^2}{(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33})(s_{11}+2s_{13}+s_{33}+s_{55})}$	$D_3 = 0 \Rightarrow -\frac{\varepsilon_{13}^{*2}}{\varepsilon_{33}^* \varepsilon_{11}^*} = -\left(\frac{\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33}}\right)^2$
	$S_2 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{12}^{*2}}{\varepsilon_{11}^* s_{22}^*} = -\frac{d_{32}^2}{(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33}) s_{22}}$	
	$S_3 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{13}^{*2}}{\varepsilon_{11}^* s_{33}^*} = -\frac{(d_{31}+d_{33}-d_{15})^2}{(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33})(s_{11}+2s_{13}+s_{33}+s_{55})}$	
$\bar{c}_{22}^{\text{eff}}$	$S_6 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{26}^{*2}}{\varepsilon_{22}^* s_{66}^*} = -\frac{d_{24}^2}{\varepsilon_{22} (s_{44}+s_{66})}$	0
$\bar{c}_{33}^{\text{eff}}$	$S_5 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{35}^{*2}}{\varepsilon_{33}^* s_{55}^*} = -\frac{(d_{31}-d_{33})^2}{(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33})(s_{11}-2s_{13}+s_{33})}$	$D_1 = 0 \Rightarrow -\frac{\varepsilon_{13}^{*2}}{\varepsilon_{33}^* \varepsilon_{11}^*} = -\left(\frac{\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33}}\right)^2$
$d_{31}^{\text{eff}}$	$S_5 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{35}^* s_{15}^*}{d_{31}^* s_{55}^*} = \frac{d_{31}-d_{33}}{d_{31}+d_{33}-d_{15}} \frac{s_{11}-s_{33}}{s_{11}-2s_{13}+s_{33}}$	$D_1 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{11}^* \varepsilon_{13}^*}{d_{31}^* \varepsilon_{11}^*} = -\frac{-d_{31}-d_{33}-d_{15}}{d_{31}+d_{33}-d_{15}} \frac{\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33}}$
$d_{32}^{\text{eff}}$	$S_5 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{35}^* s_{25}^*}{d_{32}^* s_{55}^*} = \frac{d_{31}-d_{33}}{d_{32}} \frac{s_{12}-s_{23}}{s_{11}-2s_{13}+s_{33}}$	$D_1 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{12}^* \varepsilon_{13}^*}{d_{32}^* \varepsilon_{11}^*} = + \frac{\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33}}$
$d_{33}^{\text{eff}}$	$S_5 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{35}^* s_{35}^*}{d_{33}^* s_{55}^*} = \frac{d_{31}-d_{33}}{d_{31}+d_{33}+d_{15}} \frac{s_{11}-s_{33}}{s_{11}-2s_{13}+s_{33}}$	$D_1 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{13}^* \varepsilon_{13}^*}{d_{33}^* \varepsilon_{11}^*} = -\frac{-d_{31}-d_{33}+d_{15}}{d_{31}+d_{33}+d_{15}} \frac{\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33}}$
$s_{11}^{\text{eff}}$	$S_5 = 0 \Rightarrow -\frac{s_{51}^{*2}}{s_{11}^* s_{55}^*} = -\frac{(s_{11}-s_{33})^2}{(s_{11}+2s_{13}+s_{33}+s_{55})(s_{11}-2s_{13}+s_{33})}$	$D_1 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{11}^{*2}}{\varepsilon_{11}^* s_{11}^*} = -\frac{(d_{31}+d_{33}+d_{15})^2}{(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33})(s_{11}+2s_{13}+s_{33}+s_{55})}$
$s_{22}^{\text{eff}}$	$S_5 = 0 \Rightarrow -\frac{s_{52}^{*2}}{s_{22}^* s_{55}^*} = -\frac{(s_{12}-s_{23})^2}{s_{22} (s_{11}-2s_{13}+s_{33})}$	$D_1 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{12}^{*2}}{\varepsilon_{11}^* s_{22}^*} = -\frac{d_{32}^2}{(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33}) s_{22}}$
$s_{33}^{\text{eff}}$	$S_5 = 0 \Rightarrow -\frac{s_{53}^{*2}}{s_{33}^* s_{55}^*} = -\frac{(s_{11}-s_{33})^2}{(s_{11}+2s_{13}+s_{33}+s_{55})(s_{11}-2s_{13}+s_{33})}$	$D_1 = 0 \Rightarrow -\frac{d_{13}^{*2}}{\varepsilon_{11}^* s_{33}^*} = -\frac{(d_{31}+d_{33}-d_{15})^2}{(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{33})(s_{11}+2s_{13}+s_{33}+s_{55})}$

Notons enfin qu'on ne peut rien dire a priori sur les variations des coefficients piézoélectriques. Ils peuvent augmenter ou diminuer selon les rapports entre les coefficients  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  et  $d_{15}$ .

## 6.3 Applications numériques

### 6.3.1 Polydomaine 2T de BaTiO<sub>3</sub>

On va ici comparer les valeurs calculées par notre modèle avec les valeurs calculées par Rödel [146] pour des structures laminaires chargée et non chargée. Ceci permet de valider les expressions analytiques et estimer la pertinence des approximations choisies. La comparaison est faite dans le tableau 6.3.

	Structure non chargée		Structure chargée		
	ce travail	Rödel [146]	ce travail	Rödel [146]	
$-d_{31}$	–	–	-117%	-117%	
$-d_{32}$	–	–	+94%	+94%	
$d_{33}$	–	–	-76%	-76%	
$s_{11}$	–	–	-35%	-34%	
$s_{22}$	–	–	-0,4%	-0,3%	
$s_{33}$	–	–	-22%	-22%	
$\varepsilon_{11}$	$\left\{ \begin{array}{l} S_1 = 0 \rightarrow -35\% \\ S_2 = 0 \rightarrow -0,4\% \\ D_3 = 0 \rightarrow -89\% \end{array} \right\}$		-91%	$\left\{ \begin{array}{l} S_2 = 0 \rightarrow -0,4\% \\ S_3 = 0 \rightarrow -22\% \end{array} \right\}$	-30%
$\varepsilon_{22}$	-34%	-34%	–	–	
$\varepsilon_{33}$	–	–	-89%	-89%	

TAB. 6.3: Effet de l'encastrement sur un polydomaine 2T de BaTiO<sub>3</sub> et comparaison avec les résultats calculés par Rödel [146] pour les deux structures laminaires.

Dans les deux cas, on retrouve que certains coefficients ne sont pas affectés du tout par la coexistence des domaines, ainsi que mentionné dans le paragraphe précédent.

Parmi les coefficients qui sont modifiés, les calculs de Rödel montrent que certains sont égaux au résultat obtenu en calculant la borne de Voigt (déformations parfaitement homogènes). Pour ceux là, l'expression analytique donnée dans le tableau 6.2 redonne exactement la valeur calculée par le modèle de Rödel. Pour la structure non chargée, il s'agit de la constante diélectrique  $\varepsilon_{22}$ . Pour la structure chargée, il s'agit des coefficients  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{33}$ ,  $s_{33}$  et  $\varepsilon_{33}$ .

Les derniers coefficients qui sont modifiés s'écartent du résultat de la borne de Voigt. Pour la structure chargée, c'est le cas des deux compliances élastiques  $s_{11}$  et  $s_{22}$ . Mais l'écart est finalement minime. Les expressions analytiques donnent une très bonne approximation de la valeur finale.

Enfin, il reste à traiter le cas de  $\varepsilon_{11}$ . Dans les deux structures, la diminution de  $\varepsilon_{11}$  provient de plusieurs contributions différentes. Le tableau reprend les contributions calculées à partir des expressions analytiques pour chacune des déformations bloquées. La diminution totale n'est pas la somme des trois contributions, mais leur comparaison permet de voir les effets qui prédominent.

Pour la structure chargée, on constate que la condition  $S_2 = 0$  contribue très peu à la réduction de la constante diélectrique. La condition  $S_3 = 0$  seule est prépondérante et rend mieux compte de l'effet observé. Pour la structure non chargée, c'est la condition  $D_3 = 0$  qui entraîne la baisse la plus importante. Ceci nous indique que la baisse de la constante  $\varepsilon_{11}$  est essentiellement dû à l'effet d'encastrement électrique.

Ces résultats demanderaient à être comparés à l'expérience, mais nous n'avons pas réalisé de mesures des propriétés de BaTiO<sub>3</sub> polarisé [101], et nous n'avons pas trouvé de travaux publiés à ce sujet.

### 6.3.2 Polydomaine 2T de PZN-12%PT

On peut maintenant comparer les valeurs numériques obtenues avec les mesures réalisées sur PZN-12%PT polarisé suivant [101]. On a vu dans le chapitre précédent que la structure du polydomaine 2T de PZN-12%PT approchait la structure non chargée (figure 5.5 page 77). Le tableau 6.4 donne les valeurs calculées pour la structure non chargée. Afin de comparer des mesures réalisées par la même méthode, on a choisi comme tenseur de départ le tenseur déterminé par la méthode IRE (tableau 4.6 page 69). Ces comparaisons amènent les commentaires suivants.

On a vu que dans le cas de la structure non chargée, seuls les coefficients  $\varepsilon_{11}$  et  $\varepsilon_{22}$  étaient affectés par la coexistence des domaines. Ceci est tout à fait en accord avec ce qui a été dit au chapitre 5, où l'on avait insisté sur le fait que ce sont sur ces coefficients que la contribution extrinsèque était la plus frappante. Numériquement, la baisse calculée est un peu plus faible que la baisse mesurée.

Les valeurs mesurées et calculées des coefficients piézoélectriques  $d_{31}$  et  $d_{33}$  présentent aussi de grandes différences. Pour le coefficient  $d_{32}$  en revanche, l'accord est bon. C'est aussi le coefficient pour lequel le calcul est le plus fiable : il est calculé par une relation particulièrement simple ( $d_{32}^* = d_{31}/\sqrt{2}$ ) alors que les deux autres font intervenir les trois coefficients piézoélectriques du monodomaine et donc le  $d_{15}$  dont on a vu au chapitre 4 que la détermination était particulièrement délicate.

	valeur intrinsèque	valeur mesurée	structure non chargée		
$d_{31}$	-113	-431	-113	pm/V	
$d_{32}$	-146	-136	-146		
$d_{33}$	349	570	349		
$s_{11}^E$	14,5	17,8	14,5	pm <sup>2</sup> /N	
$s_{22}^E$	20,4	19,2	20,4		
$s_{33}^E$	14,5	15,8	14,5		
$\varepsilon_{11}^T$	5375	975	$\left\{ \begin{array}{l} S_1 = 0 \rightarrow 4430 \\ S_2 = 0 \rightarrow 5260 \\ D_3 = 0 \rightarrow 1400 \end{array} \right.$	$\varepsilon_0$	
$\varepsilon_{22}^T$	10000	6300			8690
$\varepsilon_{33}^T$	5375	6000			5375

TAB. 6.4: PZN-12%PT polarisé suivant 110 : comparaison entre les valeurs mesurées, les contributions intrinsèque et les valeurs calculées pour une structure non chargée.

Plus précisément, ces résultats laissent à penser que le coefficient  $d_{15}$  du monodomaine a été sous-estimé. Un coefficient de 1 000 pm/V (c'est-à-dire proche de la valeur mesurée par spectroscopie acoustique) porterait les valeurs calculées de  $d_{31}$  et  $d_{33}$  à -235 et 472 pm/V respectivement, et  $\varepsilon_{22}$  à 6 900, ce qui est beaucoup plus proche des valeurs mesurées.

Enfin, sur les compliances élastiques, on a souligné que les résultats étaient à prendre avec précautions car ils dépendaient fortement de la valeur de  $s_{13}$  qui est donnée avec une très grande incertitude. On ne cherchera pas à tirer de conclusion des valeurs de ces constantes.

On peut en revanche souligner à nouveau la différence entre les valeurs mesurées pour  $s_{11}$  et  $s_{33}$ . Cette différence n'existe pas dans une structure non chargée parfaite. Le tableau 6.2 nous montre que l'égalité peut être brisée par un blocage du déplacement électrique  $D_1$ . Il faut donc attribuer cet écart aux imperfections de la structure en domaines, et à la présence d'une certaine proportion de parois de domaines chargées.

Ceci peut être obtenu dans une situation où les domaines se chevauchent, comme représenté schématiquement figure 6.2, et sont séparés par des parois de domaines légèrement obliques. La différence ( $s_{33}^E - s_{11}^E$ ) peut être vue comme une mesure de ces imperfections, et faire l'objet d'un suivi en fonction de différents paramètres dans le but, par exemple, d'étudier l'influence du protocole de polarisation sur la structure en domaines.

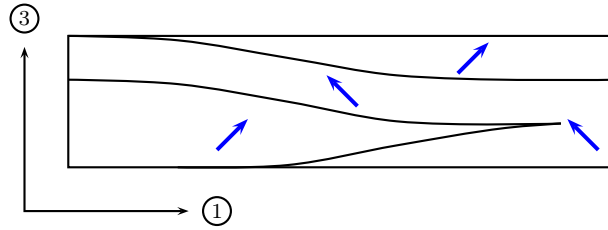



FIG. 6.2: Représentation d'une structure non chargée imparfaite dans laquelle existe une faible proportion de parois de domaines chargées.

## 6.4 Conclusion

Dans cette partie, on a examiné l'effet de l'encastrement sur les propriétés électromécaniques. On a notamment montré le rôle important que jouait cet effet dans l'expression des constantes diélectriques mesurées perpendiculairement à la polarisation totale. On a vu qu'en prenant pour hypothèse l'homogénéité de certaines déformations ou de certains déplacements électriques, on aboutissait à des expressions analytiques simples qui donnent une bonne estimation des propriétés du polydomaine 2T. On a vu le rôle important joué par le coefficient piézoélectrique de cisaillement  $d_{15}$  dans la baisse des permittivités.

Il serait utile de disposer de mesures plus nombreuses sur de tels polydomaines afin de valider la pertinence de ces estimations.



Troisième partie

Etude de monocristaux dopés au  
manganèse





---

Dans la recherche constante d'amélioration des performances des matériaux, le dopage, c'est à dire l'ajout d'impuretés variées en faibles proportions, est une technique courante. Les matériaux piézoélectriques ne font pas exception à la règle.

Les monocristaux de PZN-PT et PMN-PT présentent certes des propriétés piézoélectriques remarquables, mais ils ont aussi leurs limites. En particulier, ils présentent en général un faible facteur de qualité mécanique, ce qui est un inconvénient pour les applications en puissance telles que les transducteurs pour thérapies par ultrasons. Les pertes diélectriques, les fortes valeurs de leurs constantes diélectriques peuvent être des inconvénients selon les applications envisagées.

Les possibilités d'utilisation de ces cristaux pour des applications aux transducteurs ultrasonores pour l'imagerie médicale ont été explorées au laboratoire SPMS dans le cadre d'un projet baptisé DEMOCRITE, en collaboration avec Thales Research and Technology, IMASONIC, le laboratoire LGEF de l'INSA Lyon et le laboratoire LUSSI de l'université de Tours. Pour cette application particulière, il est nécessaire d'améliorer les propriétés mécaniques des cristaux, tout en gardant intactes les excellentes propriétés piézoélectriques qui font leur avantage compétitif par rapport aux céramiques qui dominent aujourd'hui le marché.

Par analogie avec des études antérieures, le manganèse a été identifié comme un dopant pertinent. Des cristaux de PZN-PT avec addition de manganèse ont donc été synthétisés pour comparaison avec les cristaux purs. Cette partie présente les résultats de cette étude.

On commencera par se pencher (chapitre 7) sur les aspects microscopiques du dopage au manganèse. Les effets du dopage sur les propriétés macroscopiques des cristaux seront ensuite analysés pour les PZN-PT de 4,5 à 12% (chapitre 8). On s'efforcera notamment de déterminer si le dopage affecte les propriétés intrinsèques des cristaux par des mesures sur des états monodomains. Enfin, par des mesures de constantes diélectriques en température, on approfondira dans le chapitre 9 l'effet du dopage sur la structure des monocristaux.



<b>7</b>	<b>Aspects microscopiques du dopage au manganèse</b>	<b>109</b>
7.1	Vieillessement et défauts ponctuels . . . . .	110
7.1.1	Dans les ferroélectriques classiques . . . . .	110
7.1.2	Dans les relaxeurs et PZN-PT . . . . .	111
7.2	Environnement local du manganèse . . . . .	111
7.2.1	Expériences de RPE . . . . .	111
7.2.2	Localisation du manganèse . . . . .	113
7.2.3	Valence des ions . . . . .	115
7.2.4	Présence de lacunes en oxygène . . . . .	115
7.3	Conclusion . . . . .	116
<b>8</b>	<b>Effet du dopage sur les propriétés électromécaniques</b>	<b>117</b>
8.1	Le facteur de qualité mécanique . . . . .	118
8.2	Résultats rapportés dans la littérature . . . . .	118
8.3	Mesures sur les monocristaux . . . . .	120
8.3.1	PZN-12%PT : une influence limitée . . . . .	120
8.3.2	PZN-9%PT : très forte baisse des constantes diélectriques .	122
8.3.3	PZN-7%PT et PZN-4,5%PT . . . . .	124
8.4	Synthèse . . . . .	125
<b>9</b>	<b>Polariser les monocristaux dopés</b>	<b>127</b>
9.1	PZN-12%PT : une transition diffuse . . . . .	128
9.1.1	Deux températures caractéristiques . . . . .	128
9.1.2	Polarisation à champs croissants . . . . .	129
9.1.3	En diffraction des rayons X . . . . .	130
9.2	PZN-9%PT dopé : deux états monodomains stables . . . . .	130
9.2.1	Selon [110] : baisse de $T_c$ . . . . .	130
9.2.2	Selon [111] : stabilisation de l'état 1R . . . . .	132
9.2.3	Selon [001] : instabilité à température ambiante . . . . .	134
9.3	PZN-7%PT . . . . .	136
9.3.1	Selon [110] : déstabilisation de la phase 1O . . . . .	137
9.3.2	Selon [111] : stabilité de la phase 1R . . . . .	139
9.4	PZN-4,5%PT . . . . .	139
9.5	Conclusion . . . . .	140



# Chapitre 7

## Aspects microscopiques du dopage au manganèse

Le dopage au manganèse des monocristaux PZN-PT a pour but d'améliorer leurs propriétés électromécaniques. Mais avant d'aborder l'effet du dopage sur ces propriétés macroscopiques, on va se pencher sur les conséquences de l'introduction de manganèse à l'échelle microscopique.

Pour cela, on fera appel à différents résultats de la littérature donnant des informations sur l'environnement local du manganèse dans les ferroélectriques classiques, puis dans les PZN-PT et PMN-PT. Ceci nous conduira à aborder la question du vieillissement dans les ferroélectriques. En effet, les phénomènes de vieillissement sont intimement liés aux défauts ponctuels présents dans les cristaux et de leur diffusion. Ces défauts peuvent être présents naturellement ou provoqués par un dopage. Du reste, on verra que les études sur le vieillissement des ferroélectriques ont souvent été menées sur des cristaux dopés.

## 7.1 Vieillissement et défauts ponctuels

### 7.1.1 Dans les ferroélectriques classiques

Le vieillissement se définit comme l'évolution des propriétés d'un matériau en fonction du temps dans des conditions statiques de température, pression, champ électrique etc. Il se distingue de la fatigue qui désigne une dégradation des propriétés sous l'effet de conditions cycliques. Expérimentalement, le vieillissement dans les ferroélectriques est marqué par une baisse de la constante diélectrique et une modification de la courbe d'hystérésis  $P(E)$ , en général une baisse de la polarisation rémanente, et un décalage de l'ensemble de la courbe selon l'axe du champ électrique  $E$ . Ce décalage est appelé champ électrique interne.

Ces effets sont liés aux défauts présents dans les cristaux. Le défaut ponctuel type est la lacune d'oxygène, éventuellement associée à un ion accepteur. Dans les céramiques de PZT, BaTiO<sub>3</sub> ou PbTiO<sub>3</sub>, les ions titane et zirconium ont une valence +4. La présence de lacunes d'oxygène associées au dopage par des ions accepteurs (par exemple Mn<sup>2+</sup>) est donc naturellement imposée par l'équilibre des charges. Dans le cas du manganèse, la concentration en lacunes est fortement dépendante de la valence de l'ion (+2, +3 ou +4). Il est possible de faire changer cette valence par des traitements thermiques appropriés (recuits sous atmosphère oxydante ou réductrice). Des effets de vieillissement différents sont alors observés [151].

Plusieurs mécanismes impliquant un réarrangement de ces défauts ont été proposés. On peut les diviser schématiquement en deux groupes : les effets de volume et les effets aux interfaces. Les interfaces sont les parois de domaines, les joints de grain ou la surface de l'échantillon.

Dans le cas des effets de volume, ce réarrangement est une réorientation de défauts dipolaires par le déplacement de lacunes d'oxygène dans une maille cristalline. Lambeck et Jonker [151], se basant sur des mesures de vieillissement dans BaTiO<sub>3</sub> dans différentes configurations et en particulier dans son état monodomaine dopé au manganèse, ont bien mis en évidence l'existence de ces effets de volume. La pression effectivement exercée sur les parois de domaines suite à ces réarrangement a été estimée par Robels et Arlt [152].

Des mesures plus récentes de Zhang *et al.* [153,154] toujours sur BaTiO<sub>3</sub> dopé au manganèse ont montré un effet de vieillissement particulièrement spectaculaire. Polarisés suivant [001] et après un traitement à 80 ° C pendant deux semaines, ces auteurs ont mesuré des cycles d'hystérésis en appliquant le champ perpendiculairement à la polarisation. Ils ont observé par microscopie optique le basculement des domaines induit par le champ et leur retour à leur direction d'origine à la coupure du champ. Le dopage rend donc ce basculement réversible. Ils expliquent ce résultat par la présence de défauts dipolaires alignés avec la polarisation macroscopique. L'application du champ électrique serait trop rapide pour réorienter

ces défauts dipolaires dans le sens du champ. A la coupure du champ, la persistance de ces dipôles favoriserait le retour de l'ensemble du cristal dans son état polarisé initial. Ce même mécanisme a été invoqué pour expliquer la baisse de la constante diélectrique dans des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> [155] ou des céramiques à base de KNbO<sub>3</sub> [156].

Dans le cas des phénomènes d'interface, on considère la migration de défauts ponctuels sous l'effet de champs dépolarisants et leur accumulation au voisinage des interfaces. Genenko et Lupascu [157, 158], à partir de la simulation de la diffusion de défauts chargés et des pressions exercées sur les parois de domaines, ont abouti à la conclusion que ce mécanisme était prépondérant par rapport aux effets de volume.

### 7.1.2 Dans les relaxeurs et PZN-PT

La question du vieillissement dans les relaxeurs est plus délicate que dans les ferroélectriques classiques [159]. Commençons par remarquer que dans ces cristaux, le site B de la perovskite est déjà occupé par des ions de valences diverses : Zn<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ti<sup>4+</sup>. L'effet sur la chimie des défauts ne peut être vu seulement comme l'introduction de lacunes en oxygène. A notre connaissance, aucune étude de traitements thermiques semblable à celle de Lambeck et Jonker n'a été publiée pour ces monocristaux. Il faut dire que ces études sont plus difficiles : la présence du plomb interdit les traitements thermiques au-delà de 800 ° C.

Les cristaux de PZN-PT et PMN-PT, dopés ou non, ont plus été étudiés dans leur comportement en fatigue qu'en vieillissement. Dans les études sur la fatigue [160–162], les différents auteurs pointent l'importance de champs aléatoires et l'existence de défauts dipolaires, même dans le cas des cristaux non dopés. Il n'est donc pas facile de savoir a priori en quoi l'introduction d'ions accepteurs modifie ce comportement. Le terme « accepteur » doit être pris avec précaution puisqu'il suppose de savoir à quel ion il se substitue.

## 7.2 Environnement local du manganèse

### 7.2.1 Expériences de RPE

#### Principe

De manière générale, la résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique de choix pour l'exploration de l'environnement local. C'est une technique sensible aux ions paramagnétiques. L'échantillon est placé dans une cavité résonante dans laquelle il est soumis à un champ magnétique statique et un



champ oscillant (onde radiofréquence stationnaire). Sous l'effet du champ statique, le spin total de l'ion effectue un mouvement de précession à la fréquence de Larmor. Il y a résonance (absorption de l'onde radiofréquence) lorsque la fréquence de l'onde est égale à cette fréquence de précession. L'analyse fine du signal de résonance (structure et anisotropie) permet de glaner des informations sur la valence et l'environnement local des ions.

Le manganèse se prête particulièrement bien aux mesures de RPE. En effet, il présente un seul isotope stable de spin nucléaire total  $I = 5/2$ . Les transitions entre deux niveaux d'énergie sont donc marquées par une structure hyperfine composée de 6 raies équidistantes, séparées par la constante de structure hyperfine. Cette signature est caractéristique de la présence du manganèse.

### PZN-PT dopé au manganèse

Des études RPE ont été rapportées dans la littérature sur PZN-4,5%PT [163], PZN-8%PT [164] et PZT [165, 166]. Un essai a également été réalisé pendant ce travail de thèse en collaboration avec François Beuneu, chercheur au Laboratoire des Solides Irradiés de l'École Polytechnique. Ce spectre est réalisé dans la bande X à une fréquence d'environ 9,44 GHz, pour un champ magnétique statique  $H_0$  variant de 0 à 7000 Gauss. L'échantillon est un cristal de PZN-12%PT dopé au manganèse polarisé suivant [001], donc dans son état monodomaine. Le champ magnétique statique  $H_0$  est appliqué suivant la direction de la polarisation, perpendiculairement au champ oscillant de l'onde radiofréquence. Un spectre typique est présenté figure 7.1 ; il est très semblable aux spectres rapportés dans la littérature sur les PZN-PT et les PZT.

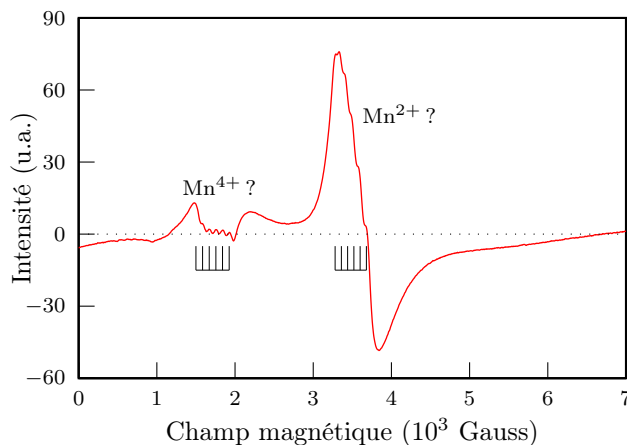


FIG. 7.1: PZN-12%PT dopé Mn : Spectre obtenu par RPE dans la bande X à température ambiante. L'échantillon est polarisé suivant [001]. Le champ magnétique  $H_0$  est parallèle à la polarisation.

Ce spectre RPE est marqué par une ligne de base mal définie, des raies très larges et très asymétriques. On devine les 6 raies caractéristiques du manganèse vers 1500 et 3400 Gauss, comme indiqué sur la figure. Cette qualité est somme toute médiocre quand on la compare aux premiers spectres obtenus sur des perovskites plus classiques dopées au manganèse telles que  $\text{SrTiO}_3$  [167, 168] ou  $\text{PbTiO}_3$  [169]. Ceci peut s'expliquer par deux effets.

Un premier effet est dû à la forte concentration en manganèse. Bien que faible (de l'ordre de 1%) cette concentration est déjà très forte pour la RPE qui est une technique sensible. Elle l'est d'ailleurs à tel point que beaucoup d'études se font sur des cristaux sans dopage, les impuretés présentes dans les réactifs de départ suffisant à produire un signal clair. Lorsque la concentration de manganèse augmente, on observe un élargissement des raies qui finissent par noyer complètement la structure hyperfine. Cet élargissement a été très bien mis en évidence par Hayashi *et al.* [170] sur les céramiques de  $\text{PbTiO}_3$ . Il est attribué à l'existence de couplages magnétiques entre les ions manganèse. Il a également été souligné par Azzoni *et al.* [171]. Dans cette situation paradoxalement, une meilleure résolution du spectre peut être obtenue à plus haute température. Ceci a été montré par Figaj sur des céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  dopées à 1% mol de manganèse [172]. Quelques essais à plus hautes températures ont été réalisés pendant ce travail mais ils n'ont pas été concluants.

D'autre part, on observe pendant les expériences une très forte atténuation de la résonance de la cavité lorsqu'on y plonge l'échantillon. Cette forte atténuation peut s'expliquer par une forte absorption des cristaux dans la gamme des radiofréquences utilisée. Des expériences de spectroscopie à hautes fréquences ont en effet montré une forte augmentation des pertes diélectriques (voir l'article de revue de Buixaderas *et al.* [173]).

Dans ces conditions, il est malheureusement difficile de recueillir des informations détaillées sur la valence ou l'environnement local du manganèse. On va revenir sur ces deux aspects dans les paragraphes qui suivent.

## 7.2.2 Localisation du manganèse

Les rayons ioniques des ions manganèse et des ions présents dans les PZN-PT sont repris dans le tableau 7.1 d'après R. Shannon [174]. Les rayons des ions manganèse sont voisins de 0,6 Å, proches de ceux des ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  qui occupent le site B de la perovskite, et très inférieurs au rayon ionique de l'ion plomb.

On peut faire une première hypothèse en s'appuyant sur le facteur de tolérance de Goldshmidt. Ce facteur est défini en fonction de rayons ioniques des ions  $\text{O}^{2-}$   $R_O$  et de ceux des ions placés sur les site A et B de la pérovskite par

$$t = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} \quad (7.1)$$

et donne une idée de la stabilité de la structure perovskite. Il est égal à un pour un empilement de sphères parfait. Dans les perovskites, ce facteur varie entre 0,8 et 1,05. En prenant pour le rayon  $R_B$  une moyenne pondérée des rayons des trois ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  de 0,667, ce facteur pour un ion manganèse sur le site A vaut au plus 0,71 ce qui indique clairement une structure instable. Quelle que

soit sa valence, il est donc plus probable que le manganèse se place sur le site B de la maille perovskite.

Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>
1,49	0,74	0,64	0,605	0,67	0,58	0,53	1,40 Å

TAB. 7.1: Rayons ioniques des ions de PZN-PT. Le rayon pour l'ion Pb<sup>2+</sup> est donné pour une coordinance de 12 (site A de la perovskite). Tous les autres sont donnés pour une coordinance de 6 (site B de la perovskite).

Pour autant, il n'est pas exclu que des ions manganèse puissent occuper le site A. Des études ont montré que ce cas pouvait être rencontré :

- Dans des céramiques de PbTiO<sub>3</sub>, Hennings et Pomplun [169] ont montré l'existence d'une substitution sur le site A. Ils ont aussi souligné que la substitution sur le site B était la plus importante si la synthèse s'effectuait sous une forte pression partielle en PbO. Leurs résultats ont été cependant contestés par Cook *et al.* [175] (voir ensuite [176] pour la réponse de Hennings).
- Dans des céramiques de SrTiO<sub>3</sub>, il a été montré (Laguta *et al.* [177] et Tkach *et al.* [178]) que le manganèse s'installe préférentiellement sur le site A si la céramique est synthétisée avec un déficit de strontium. Dans ce cas, l'ion manganèse est fortement décalé du centre du cuboctaèdre et le dipole ainsi créé est responsable de phénomènes de relaxation.

Dans le cas qui nous occupe, les cristaux qui ont été étudiés ont été synthétisés par la méthode du flux, c'est-à-dire avec un excès de plomb. Il est donc raisonnable de supposer que les ions manganèse ne vont se loger que sur le site B de la perovskite.

Expérimentalement, il faut noter que la localisation de l'ion manganèse par RPE réclame des spectres particulièrement bien résolus. Des études de ce type ont été réalisées par Laguta *et al.* [179] et Keeble *et al.* [180] sur des monocristaux de PbTiO<sub>3</sub> sans dopage intentionnel. Des impuretés de manganèse présentes dans les réactifs suffisent à produire un signal. Dans ces cristaux, ces auteurs ont pu résoudre la structure superhyperfine d'ions Mn<sup>4+</sup>, c'est à dire la structure prenant en compte une levée de dégénérescence due au couplage avec les états de spin des ions voisins Pb<sup>2+</sup>. L'analyse de ce niveau de détail indique la présence de quatre plus proches voisins Pb<sup>2+</sup>. Ceci indique que le manganèse est bien sur le site B. On retrouve le résultat attendu par la comparaison des rayons ioniques.

Etant admis que le manganèse se place sur le site B de la perovskite, il reste à savoir quel ion il remplace parmi les trois espèces en présence Zn<sup>2+</sup>, Nb<sup>5+</sup> et Ti<sup>4+</sup>. On peut se référer pour cela aux études de D. Kobor sur des cristaux de PZN-4,5%PT dopé. Ses mesures de concentrations des ions par spectroscopie d'absorption atomique à flamme avec deux taux de dopage différents indiquent que le manganèse se substitue en majeure partie au titane. D'un autre côté, la même analyse conduite sur les monocristaux de PZN-9%PT dopés (résultats présentés en annexe A) nous montre que malgré la présence du manganèse, la concentration en titane est proche de sa valeur nominale (elle est même légèrement

supérieure). Il est possible que cette différence s'explique par des méthodes de croissance différentes (Bridgman pour PZN-4,5%PT, méthode du flux pour PZN-9%PT). La question de l'ion (ou des ions) substitué(s) par le manganèse reste posée.

### 7.2.3 Valence des ions

Tous les travaux de RPE sur les PZN-PT et les PZT dopés au manganèse mentionnés plus haut sont effectués dans la bande X et rapportent l'existence d'un pic large vers 3 400 Gauss attribué à  $\text{Mn}^{2+}$  et d'un second pic à 1 500 Gauss attribué à  $\text{Mn}^{4+}$ . Cette affectation est habituellement justifiée par des références à des papiers antérieurs qui se ramènent in fine aux premiers travaux réalisés sur des céramiques de  $\text{PbTiO}_3$  par Ikushima et Hayakawa [181] et Hennings et Pomplun [169].

Dans ces premiers travaux, l'attribution de la valence se faisait sur plusieurs critères. En particulier, le signal de  $\text{Mn}^{2+}$  (configuration électronique  $3d^5$ ) était identifié sans ambiguïté par la présence de 5 sextets correspondant aux 5 transitions permises de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  dans son état de spin fort ( $S = 5/2$ ,  $|\Delta M_S| = 1$ ). Il a été montré plus tard (Robertson [182]) que l'état de spin fort était en effet le plus probable pour un ion manganèse sur le site B. La présence de  $\text{Mn}^{4+}$  (configuration électronique  $3d^3$ ) était marquée par un fort signal autour de 3400 Gauss, mais surtout identifiée d'après sa sensibilité aux conditions de recuits : il était obtenu après recuit de la céramique sous atmosphère d'oxygène (oxydante) tandis que le premier signal était obtenu après recuit sous atmosphère d'azote (réductrice).

Mais le critère retenu par la plupart des auteurs suivants [169, 180, 183, 184] pour l'identification de la valence des ions à partir des spectres RPE est moins la valeur du champ magnétique (ou plus précisément la valeur du coefficient gyromagnétique  $g$  effectif) que la valeur de la constante de structure hyperfine  $A$ . Cette constante est difficile à déterminer précisément sur les spectres obtenus.

Soulignons enfin qu'il est tout à fait possible que le signal vers 3 400 Gauss provienne de la superposition de signaux dûs à des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . De tels cas ont été mentionnés par différents auteurs [170, 171, 183].

### 7.2.4 Présence de lacunes en oxygène

Il est en principe possible de détecter la présence d'une lacune en oxygène à proximité d'un ion manganèse. Deux façons de le faire ont été rapportées. La première se base sur une très forte anisotropie du signal. Ceci s'explique par un fort champ cristallin dû à la lacune [167]. La seconde est la présence d'une raie unique attribuée à une lacune seule [183]. Il faut noter que la détection des lacunes d'oxygène dans les mesures de RPE du manganèse dans  $\text{PbTiO}_3$  n'est absolument

pas systématique. Même dans le cas où l'équilibre des charges impose la présence d'une lacune, cette compensation ne s'effectue pas nécessairement au voisinage immédiat de l'ion manganèse.

Des mesures de conductivité ont également été faites par D. Kobor [185] sur les cristaux de PZN-4,5%PT dans le but de mettre en évidence une contribution des lacunes d'oxygène. Ses résultats montrent clairement l'existence de mécanismes de conduction supplémentaires dans les cristaux dopés. L'affectation à des lacunes d'oxygène n'est pas sans ambiguïté : l'énergie d'activation trouvée pour ce mécanisme de conduction (1,59 eV) est très supérieure à celles observées habituellement pour les lacunes dans les perovskites (1 eV).

### 7.3 Conclusion

Dans les piézoélectriques classiques, les effets du dopage au manganèse sont bien expliqués par la présence de lacunes d'oxygènes induites par le dopage par des ions accepteurs. L'association du dopage au manganèse  $Mn^{2+}$  et la présence de lacunes d'oxygène a été établie et permet d'expliquer les effets de vieillissement observés.

Dans les PZN-PT, le mécanisme n'est pas aussi clair. Il s'avère difficile de recueillir des éléments qui prouveraient que l'introduction de manganèse entraîne l'apparition ou l'augmentation de la concentration de lacunes d'oxygène. Il n'est pas facile d'établir avec certitude la valence ou l'environnement local des ions manganèse.

On va maintenant suivre et caractériser dans le chapitre suivant l'influence du dopage sur les propriétés électromécaniques.

# Chapitre 8

## Effet du dopage sur les propriétés électromécaniques

On en revient maintenant à l'objectif initial du dopage, en analysant son effet sur les propriétés électromécaniques des monocristaux.

Le manganèse a été choisi comme dopant pour les effets qu'il induit dans les ferroélectriques classiques, et notamment l'augmentation du facteur de qualité mécanique. Un premier objectif de cette partie est de vérifier que les effets dans les monocristaux PZN-PT sont bien analogues, malgré les zones d'ombres qui subsistent sur les aspects microscopiques de l'ajout de manganèse.

D'autre part, on va chercher à déterminer si le dopage affecte les propriétés intrinsèques ou extrinsèques des cristaux. Pour ce faire, il faut disposer de mesures sur des cristaux de même composition, dans les états monodomaine et polydomaine : cela sera fait pour PZN-9%PT. On présentera également des mesures sur PZN-12%PT dopé dans son état monodomaine.

Enfin, sur les compositions PZN-4,5%PT et PZN-7%PT, on rappellera des résultats de la littérature. Cela nous permettra de présenter une synthèse de l'effet du dopage sur les propriétés électromécaniques pour les monocristaux PZN-PT à travers la zone morphotropique.

## 8.1 Le facteur de qualité mécanique

On va s'intéresser dans ce chapitre au facteur de qualité mécanique  $Q_m$  des monocristaux pour un mode de vibration donné. Il s'agit d'un indicateur qui caractérise la finesse de la résonance mécanique d'un échantillon. C'est un paramètre important pour les applications qui utilisent souvent les cristaux au voisinage de la résonance. On le calcule à partir de la courbe d'impédance (ou d'admittance) comme le rapport de la fréquence de résonance  $f_r$  sur la bande passante à 3 dB  $\Delta f$  :

$$Q_m = \frac{f_r}{\Delta f} \quad (8.1)$$

Au voisinage de la résonance, la courbe d'impédance peut être simulée par un schéma électrique équivalent contenant une branche R-L-C en parallèle avec une capacité (figure 8.1 ci-dessous). Le facteur de qualité de ce résonateur est donné par

$$Q = \frac{1}{R_1} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \quad (8.2)$$

Cette expression fournit un autre moyen d'estimer le facteur de qualité quand le circuit équivalent reproduit convenablement la courbe mesurée. Les différents essais que nous avons réalisés nous ont montré que cette méthode fonctionne convenablement pour les modes de vibration des barreaux. Dans le cas des modes d'épaisseur, l'affinement des paramètres du circuit équivalent ne permet pas en général une aussi bonne reproduction de la courbe expérimentale.

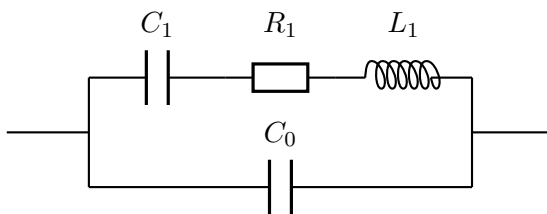


FIG. 8.1: Circuit électrique équivalent à un résonateur piézoélectrique. Une résistance est parfois ajoutée en parallèle pour représenter les pertes diélectriques à basses fréquences.

## 8.2 Résultats rapportés dans la littérature

Dans les céramiques PZT, il a été relevé [186] que le dopage par des cations accepteurs (Fe, Mn, Ni, Co) conduit à

- une baisse de la constante diélectrique,
- un durcissement du matériau,
- une nette augmentation du facteur de qualité mécanique  $Q_m$ ,
- un vieillissement important.

Le dopage par des cations donneurs (La, Sb, Bi, W) provoque des effets opposés.

Dans la famille des monocristaux de PZN-PT, des travaux sur l'influence du dopage au manganèse ont été réalisés sur les compositions PZN pur [186], PZN-4,5%PT [163, 185, 187, 188], PZN-7%PT [189], PZN-8%PT [190, 191], PZN-9%PT [192] et PZN-12%PT [100]. Il s'agit dans tous les cas d'études sur des monocristaux. Dans les PMN-PT, les compositions PMN-10%PT [193], PMN-29%PT [194, 195], PMN-33%PT [196] et PMN-35%PT [197] ont été étudiées. La concentration de dopant est de 0,25% à 1% en mole selon les cas.

Il faut noter que le taux de dopage dont il est question dans la plupart de ces publications est la concentration en dopant lors de la synthèse des cristaux ; il ne fait pas l'objet en général d'une vérification expérimentale a posteriori. Dans deux cas, les auteurs se sont livrés à des mesures de la concentration réelle en manganèse : Kobor *et al.* [163] par des mesures de spectrométrie d'absorption atomique à flamme sur PZN-4,5%PT et Harada *et al.* [192] par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) dans PZN-9%PT. Dans ce dernier cas, les résultats ont de quoi laisser perplexes : erreur typographique ou vrai problème expérimental, la concentration en manganèse dans le cristal final semble plus importante que dans les réactifs de départ !

Les tendances observées dans les solutions solides relaxeur-PT sont qualitativement les mêmes : la baisse de la constante diélectrique, l'augmentation du facteur de qualité mécanique, la baisse de la permittivité et une diminution des compliances élastiques sont observées dans PMN-33%PT, PZN-4,5%PT, PZN-7%PT et PZN-8%PT, tous polarisés suivant [001]. L'augmentation du coefficient pyroélectrique et une forte baisse des pertes diélectriques ont également été soulignées dans PMN-29%PT [194] et PMN-35%PT respectivement [197].

Quelques auteurs ont testés différents taux de dopage en manganèse pour un matériau donné. Dans PMN-10%PT, Park *et al.* ont mis en évidence une forte chute du coefficient de couplage  $k_p$  (mode de vibration radial de disques) lorsque le taux de dopage passe de 0,5 à 1%. Dans PMN-33%PT, Chen *et al.* ont montré que le facteur de qualité mécanique passait par un maximum pour une concentration de 2% environ puis diminuait de nouveau tandis que le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  présente des tendances inverses. Sur PZN-8%PT, Priya *et al.* ont testé deux concentrations (0,5 et 0,8%) : le  $Q_m$  augmente à peu près linéairement tandis que le coefficient  $d_{33}$  chute très fortement de 2000 à 520 pm/V entre 0,5 et 0,8% de dopage. Enfin, sur PZN-4,5%PT polarisé suivant [001], les mesures de D. Kobor [185] montrent que les tendances au durcissement et à la baisse du coefficient piézoélectriques se confirment quand le taux de dopage passe de 1 à 2%.



## 8.3 Mesures sur les monocristaux

On présente ici les comparaisons des propriétés électromécaniques de monocristaux de PZN-PT dopés et non dopés. Les mesures sur les cristaux de PZN-12%PT ont été réalisées entièrement pendant ce travail. Des mesures ont également été réalisées sur PZN-9%PT dopé au manganèse ; ces mesures sont comparées à des mesures antérieures réalisées par A. Renault pendant sa thèse [20].

L'homogénéité et le taux de dopage ont été vérifiés pour les cristaux de PZN-9%PT dopé par spectrométrie d'absorption atomique à flamme dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LGEF de l'INSA Lyon. Les résultats sont présentés plus en détail dans l'annexe A. Le taux de dopage est en moyenne de 1,3% en mole.

### 8.3.1 PZN-12%PT : une influence limitée

Les cristaux de PZN-12%PT dopés et non dopés sont tous polarisés selon [001] en *field cooling* avec un champ électrique de 1 kV/cm. Ils sont donc dans un état monodomaine 1T. Dans cet état, on mesure donc les propriétés intrinsèques du cristal.

Les propriétés électromécaniques des cristaux ont été mesurées par la méthode IRE ; elles sont rassemblées dans le tableau 8.1. Les mesures de Zhang *et al.* [100] sur des cristaux de PZN-12%PT dopés sont également données pour comparaison. Les auteurs annoncent un taux de dopage compris entre 0,5 et 1%. Tous leurs coefficients sont mesurés par la méthode IRE également.

Dans l'ensemble, le dopage n'a pas d'effet spectaculaire. Presque tous les coefficients mesurés peuvent être considérés comme égaux aux incertitudes de mesure près. On peut toutefois relever deux exceptions.

Premièrement, le coefficient  $c_{33}^D$  mesuré sur des plaquettes fines est légèrement plus grand pour le cristal dopé, confirmant une tendance au durcissement du cristal sous l'effet du dopage.

Mais le coefficient le plus affecté par le dopage est la constante diélectrique « transverse », i.e. mesurée perpendiculairement à la polarisation  $\varepsilon_{11}^T$ . Il faut noter avant toute chose que l'incertitude sur cette valeur est très grande. L'origine de cette incertitude est double. La première cause est une dispersion importante à basses fréquences : la capacité d'un échantillon peut varier de près de 10% entre 0,1 et 10 kHz. D'autre part, il a été constaté que le facteur de forme de l'échantillon avait lui aussi une grande influence sur la valeur de la capacité. Ces effets existent également pour une mesure de  $\varepsilon_{33}^T$ , mais sont bien moins importants.

Quoi qu'il en soit, et même en prenant cette incertitude en compte, une baisse

	Non dopé	Dopé	Ref. [100]	
$k_{31}$	$54,6 \pm 2$	$57,9 \pm 1,5$	56	%
$k_{33}$	$87,8 \pm 1$	$88,9 \pm 0,4$	84	
$k_{t33}$	$60,0 \pm 1$	$60,4 \pm 1$	56	
$k_{15}$	$49,7 \pm 3$	$51,6 \pm 4$		pm <sup>2</sup> /N
$s_{11}^E$	$20,4 \pm 1$	$20,8 \pm 0,5$	22	
$s_{33}^E$	$54,5 \pm 4$	$56,9 \pm 5$	50	
$s_{44}^E$	$19,5 \pm 4$	$18,7 \pm 4$		GPa
$c_{33}^D$	$125 \pm 6$	$142 \pm 2$		
$c_{44}^D$	$68 \pm 5$	$74 \pm 2$		
$d_{31}$	$-207 \pm 10$	$-223 \pm 8$	-231	pm/V
$d_{33}$	$541 \pm 30$	$568 \pm 30$	520	
$d_{15}$	$653 \pm 100$	$400 \pm 80$		
$\varepsilon_{11}^T$	$10000 \pm 500$	$6000 \pm 1000$		$\varepsilon_0$
$\varepsilon_{33}^T$	$750 \pm 50$	$810 \pm 50$	870	
$Q_t$	$50 \pm 20$	$233 \pm 50$	260	
$Q_{33}$	$440 \pm 100$	$600 \pm 60$	300	
$Q_{31}$	$450 \pm 100$	$880 \pm 80$	580	

TAB. 8.1: Comparaison entre les propriétés électromécaniques pour des monocristaux de PZN-12%PT purs et dopés au manganèse. Les valeurs déterminées par Zhang et al. [100] sur des cristaux dopés sont indiquées pour comparaison. Tous les coefficients ont été mesurés par la méthode IRE.

de  $\varepsilon_{11}^T$  d'au moins 30% ne fait pas de doute. Cette baisse est confirmée par la forte baisse de la permittivité des échantillons non polarisés mesurée selon [001] à température ambiante : elle chute de 6 000 pour un cristal pur à 4 000 dans un cristal dopé. Cette baisse s'accompagne de la baisse du coefficient piézoélectrique  $d_{15}$ .

### 8.3.2 PZN-9%PT : très forte baisse des constantes diélectriques

#### Cristaux polarisés suivant [101] : état monodomaine

Commençons par souligner que la permittivité relative  $\varepsilon_{33}^T$  des monocristaux de PZN-9%PT dopés et non dopés polarisés suivant [101] sont toutes deux faibles, ce qui nous indique qu'ils sont dans le même état monodomaine 1O. La comparaison des propriétés des deux cristaux permet de mesurer l'influence du dopage sur leurs propriétés intrinsèques. Les valeurs mesurées sont rassemblées dans le tableau 8.2.

	Non dopé	Dopé	
$k_{31}$	44	45,0 ± 0,5	%
$k_{32}$	62	67,3 ± 1	
$k_{33}$	60	70,5 ± 2	
$k_{15}$	80	92,0 ± 1	
$s_{11}^E$	11	10,2 ± 0,2	pm <sup>2</sup> /N
$s_{22}^E$	25	27,6 ± 1	
$s_{33}^E$	18	15,5 ± 2	
$s_{55}^E$	187	186 ± 5	
$d_{31}$	145	126 ± 5	pm/V
$d_{32}$	-267	-339 ± 20	
$d_{33}$	250	226 ± 20	
$d_{15}$	3180	2700 ± 200	
$\varepsilon_{11}^T$	9565	5730 ± 400	$\varepsilon_0$
$\varepsilon_{22}^T$	21306	11900 ± 200	
$\varepsilon_{33}^T$	990	760 ± 40	
$Q_{33}$	300	1000 ± 200	
$Q_{31}$	277	323 ± 40	
$Q_{32}$	286	260 ± 80	

Les coefficients de couplage ont tendance à augmenter sous l'effet du dopage. Même si l'augmentation n'est pas très significative pour le  $k_{31}$ , elle est très nette pour les  $k_{32}$ ,  $k_{33}$  et surtout  $k_{15}$ .

Les compliances électriques sont faiblement et diversement affectées :  $s_{33}^E$  et  $s_{11}^E$  baissent légèrement (durcissement du cristal), mais  $s_{22}^E$  augmente.

Les coefficients piézoélectriques évoluent de manières diverses également :  $d_{32}$  augmente assez fortement (en valeur absolue) tandis que  $d_{31}$  et  $d_{33}$  baissent légèrement. Le coefficient  $d_{15}$  baisse fortement, de 3180 à 2700 pm/V. C'est sans doute la différence la plus significative : on a vu dans les chapitre précédent que ce coefficient était responsable du fort coefficient  $d_{33}$  du cristal polydomaine polarisé suivant [001] (voir page 89).

Les constantes diélectriques sont les coefficients pour lesquels la différence entre les cristaux dopés et non dopés est la plus spectaculaire. Si  $\varepsilon_{33}^T$  ne baisse que légèrement de 15%,  $\varepsilon_{11}^T$  et  $\varepsilon_{22}^T$  baissent de 40 et 44% respectivement.

### Cristaux polarisés suivant [001] : état polydomaine

L'état polydomaine des cristaux polarisés suivant [001] est la configuration aux propriétés records. Les résultats des mesures sont rapportées dans le tableau 8.3.

	Non dopé	Dopé	
$k_{31}$	84	68,3 ± 3	%
$k_{31}^{[110]}$	85	79,6 ± 2	
$k_{33}$	93	94,3 ± 0,8	
$k_{t33}$	66	59,7 ± 2	
$s_{11}^E$	135	88,1 ± 4	pm <sup>2</sup> /N
$s_{11}^{E[110]}$	44	39,0 ± 5	
$s_{33}^E$	184	121 ± 20	
$c_{33}^D$	86	112 ± 10	GPa
$d_{31}$	-1840	-1140 ± 200	pm/V
$d_{31}^{[110]}$	-1110	-770 ± 110	
$d_{33}$	2730	1900 ± 100	
$\varepsilon_{33}^T$	4950	3600 ± 500	$\varepsilon_0$
$Q_{33}$	61	200 ± 50	
$Q_{31}$	57	670 ± 100	
$Q_{31}^{[110]}$	78	400 ± 50	

Le coefficient de couplage  $k_{33}$  reste quasiment constant. Il augmente même légèrement à 94%. Les autres coefficients de couplage baissent en revanche.  $k_{t33}$  en particulier baisse de 66 à 60%.

De même, l'augmentation des facteurs de qualité mécanique dans tous les cas est considérable. Même si les incertitudes sont grandes sur ces facteurs, la tendance

est très nette : ils sont tous au moins mutipliés par 3.

Toutes les compliances élastiques diminuent, et le module élastique  $c_{33}^D$  augmente avec le dopage, indiquant un durcissement général du matériau.

Enfin, le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  diminue assez fortement, passant de 2 730 à 1 900. Cette valeur reste très supérieure à celle des céramiques PZT. La permittivité  $\varepsilon_{33}^T$  baisse également fortement, de 4 950 à 3 600.

Un autre fait remarquable est la grande différence entre les coefficients  $d_{31}$  mesurés pour des ondes se propageant selon les directions [110] et [100]. Ces différences ne sont pas conformes aux attentes : le coefficient  $d_{31}$  devrait être isotrope dans le plan (001). Ceci suggère que les échantillons présentent un état en domaines différents selon qu'il s'agit de barreaux taillés suivant [100] ou [110], et partant, des propriétés différentes. Toutefois, cela avait déjà été remarqué sur le PZN-9%PT non dopé ; il ne s'agit pas d'un effet spécifique au dopage.

### 8.3.3 PZN-7%PT et PZN-4,5%PT

Comme annoncé précédemment, les mesures sur les cristaux dopés et non dopés de PZN-4,5%PT et PZN-7%PT ont été réalisées par D. Kobor [185] et C. Augier [189] respectivement. Les résultats principaux sont repris dans le tableau 8.4 ci-dessous.

	PZN-7%PT [189]		PZN-4,5%PT [185]		
	Non dopé	Dopé	Non dopé	Dopé	
$k_{31}$	59	63	49	42	%
$k_{33}$	90	87	80	67	
$s_{11}^E$	65	55	88	60	pm <sup>2</sup> /N
$s_{33}^E$	119	96	83	43	
$d_{31}$	-935	-810	-1034	-542	pm/V
$d_{33}$	1900	1485	2492	1560	
$\varepsilon_{33}^T$	4460	3410	5720	3550	$\varepsilon_0$
$Q_{33}$	100	470	145	368	
$Q_{31}$	70	225	150	375	

TAB. 8.4: Comparaison des propriétés électromécaniques pour les monocristaux de PZN-4,5%PT [185] et PZN-7%PT [189] dopés et non dopés polarisés suivant [001].

On y retrouve une fois de plus les mêmes tendances. Le facteur de qualité mécanique augmente considérablement au prix d'une baisse des coefficients piézoélectriques qui restent néanmoins très élevés. Les compliances élastiques diminuent et la permittivité baisse légèrement.

## 8.4 Synthèse

Globalement, les mesures sur les monocristaux PZN-PT ne réservent pas de grosse surprise : les effets du dopage au manganèse y sont qualitativement tout à fait semblables à ceux qui ont été rapportés dans la littérature sur les piézoélectriques classiques. Pour tous les monocristaux polarisés suivant [001], le facteur de qualité mécanique augmente considérablement, le cristal est plus dur. De PZN-4,5%PT à PZN-9%PT, on observe également une chute du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  et de la constante diélectrique  $\varepsilon_{33}$ . Ces effets deviennent négligeables dans PZN-12%PT dans son état monodomaine.

Il reste à expliquer ces effets, et en premier lieu à déterminer si le dopage affecte les propriétés électromécaniques intrinsèques ou extrinsèques des cristaux. Dans les piézoélectriques PZT ou BaTiO<sub>3</sub>, les changements de propriétés constatés sont expliqués par une modification des propriétés extrinsèques : les impuretés de manganèse créent des lacunes en oxygène qui réduisent la mobilité des parois de domaine [151, 152] et provoquent une diminution de la constante diélectrique  $\varepsilon_{33}^T$  et du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ .

C'est en examinant l'effet du manganèse sur les cristaux dans leur état monodomaine qu'on peut mettre en évidence un effet sur les propriétés intrinsèques. Dans PZN-12%PT, l'influence du dopage sur la permittivité « transverse », i.e. mesurée perpendiculairement à la polarisation, est loin d'être négligeable. Une baisse du coefficient piézoélectrique de cisaillement  $d_{15}$  est également constatée.

Une très forte baisse de la permittivité « transverse » se retrouve dans PZN-9%PT polarisé suivant [101] dans son état monodomaine 1O. Ceci suffit même à expliquer la chute de  $\varepsilon_{33}^T$  dans PZN-9%PT dans son état polydomaine : le calcul à partir du tenseur permittivité du monodomaine par un simple changement d'axes nous donne  $(\varepsilon_{33} + \varepsilon_{11})/2 = 3\,240$  pour une valeur mesurée de 3 600.

De manière générale, l'effet du dopage sur les propriétés de PZN-9%PT dans son état monodomaine est plus important que pour PZN-12%PT. On peut supposer que cet effet est dû principalement à la composition : l'équilibre des phases en compétition est plus délicat pour PZN-9%PT dans la zone morphotropique, on sait qu'une petite modification de la composition peut changer considérablement la structure et les propriétés. Il serait cohérent que l'ajout de dopants, même en concentration faible, ait une grande influence sur les propriétés du cristal.

Il faut également souligner que pour des cristaux polarisés suivant [001], aucune contribution des parois de domaines (au sens défini dans la section 6.1.1 page 86) n'est attendue dans les coefficients  $d_{33}$  et  $\varepsilon_{33}^T$ . Le fait que le dopage provoque une baisse de ces coefficients ne donne donc aucune indication sur le blocage des parois de domaines.

Il est donc nécessaire d'approfondir les études des cristaux dopés afin de déterminer la part des effets intrinsèques et extrinsèques du dopage. Dans le chapitre

suivant, on va revenir plus en détail sur les polarisations des cristaux dopés et l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et du champ électrique appliqué.

# Chapitre 9

## Polariser les monocristaux dopés

On a examiné dans le chapitre précédent l'influence du dopage au manganèse sur les propriétés électromécaniques des cristaux PZN- $x$ PT à travers la zone morphotropique. Ces mesures ont montré que le dopage avait peu d'influence dès que l'on s'éloignait de la zone morphotropique. Dans PZN-12%PT, elle ne se fait plus légèrement sentir que sur le coefficient « transverse »  $\varepsilon_{11}^T$ .

On a déjà souligné dans les chapitres précédents à quel point les propriétés électromécaniques étaient liées à la phase du cristal. Il est donc nécessaire, afin de pouvoir expliquer les modifications des propriétés électromécaniques, d'étudier les différences structurales entre les cristaux avec et sans dopage.

La méthode utilisée ici sera la même que celle du chapitre 2 : on se basera sur l'analyse des polarisations des échantillons en *field cooling* pour faire des conjectures sur les transitions de phase. Et de même que dans les chapitres précédents, on commencera par la partie riche en titane du diagramme de phase.



## 9.1 PZN-12%PT : une transition diffuse

Pour le PZN-12%PT, seuls des échantillons orientés selon [001] ont été étudiés. Les mesures de la permittivité  $\varepsilon_{33}^T$  en fonction de la température ainsi que le diagramme champ-température sont présentés figure 9.1 ci-dessous.

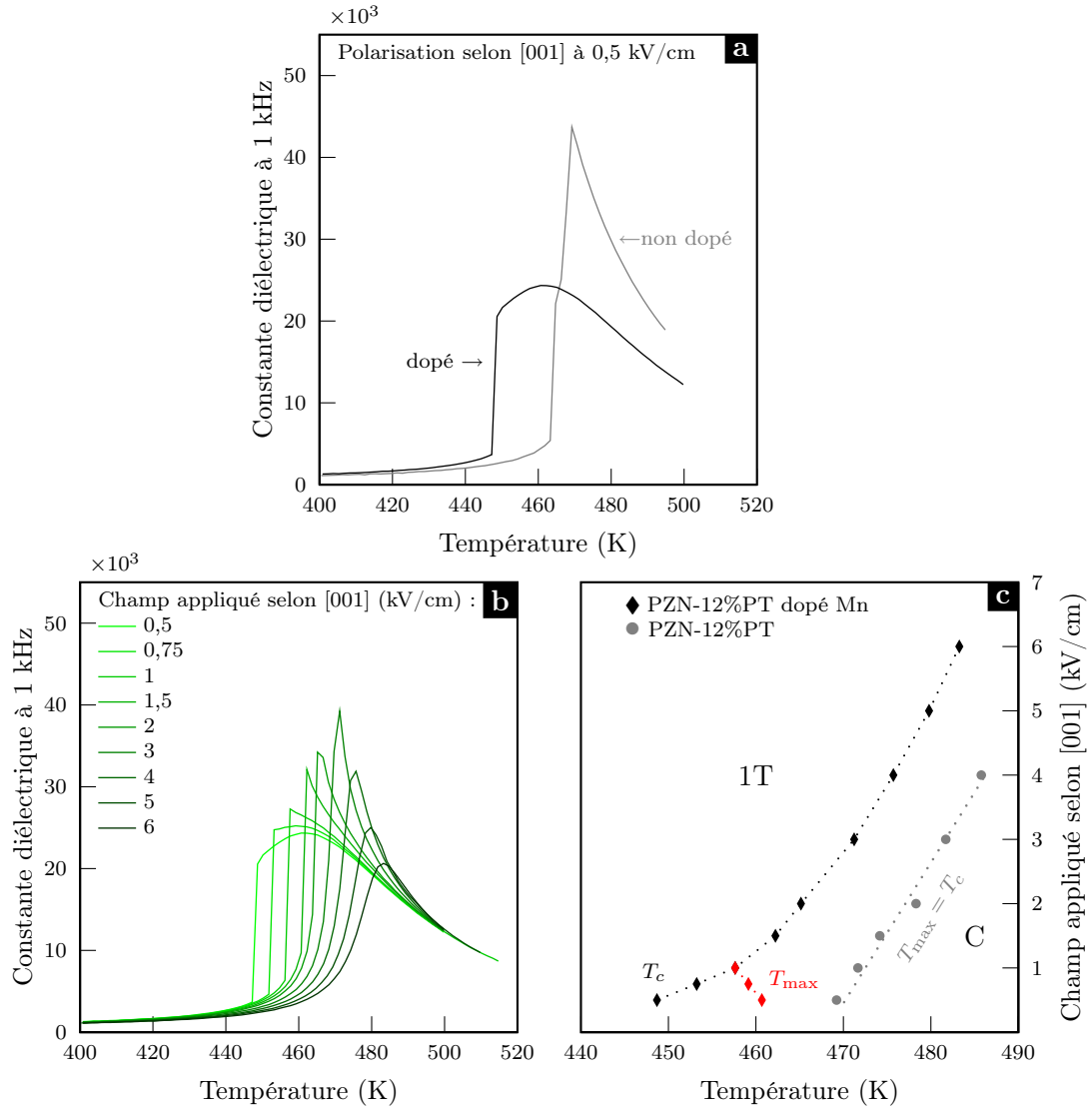


FIG. 9.1: PZN-12%PT : **a** Comparaison des polarisations à 0,5 kV/cm des cristaux dopés et non dopés. **b** Polarisations en field cooling d'un cristal dopé pour différents champs électriques. **c** Diagramme champ-température établi en field cooling.

### 9.1.1 Deux températures caractéristiques

La figure 9.1(a) présente l'évolution de la permittivité pendant une polarisation à champ faible (0,5 kV/cm) pour les cristaux dopé et non dopé. On constate que

le dopage au manganèse change considérablement l'allure de la transition. Pour le cristal dopé, la permittivité présente deux anomalies :

- un sommet très arrondi où la permittivité passe par un maximum à une température  $T_{\max} \approx 461$  K
- une chute brutale à une température  $T_c \approx 448$  K.

Dans le cristal non dopé, ces deux températures sont confondues. Le maximum de la permittivité correspond aussi à la transition de phase structurale. C'est le comportement d'un ferroélectrique classique.

On pourrait expliquer l'allure arrondie de la courbe par l'inhomogénéité chimique du cristal : les impuretés de manganèse provoqueraient des variations locales de températures de transition. La somme des contributions de toutes les régions du cristal reproduirait alors cette courbe arrondie. Cette explication est d'ailleurs la première explication qui a été avancée pour expliquer l'évolution de la permittivité dans les relaxeurs.

Cette évolution est assez semblable à celles observées lors d'une transition relaxeur ferroélectrique par exemple dans les PMN- $x$ PT ( $x = 24\%$ ,  $28\%$ ,  $34\%$ ,  $50\%$ ) [198–200], PZN4,5%PT [201, 202], PSN [203] ou PLZT [204]. Les études structurales sur ces cristaux (ou céramiques) ont montré que la température de transition de phase  $T_c$  qui marque la formation d'un ordre polaire à longue portée correspond à la chute de la constante diélectrique.

Toutefois, dans presque tous ces exemples, au-dessus de  $T_c$  et en-dessous de la température de Burns, les nanorégions polaires donnent au matériau un caractère relaxeur. La valeur de  $T_{\max}$  dépend fortement de la fréquence de mesure. Dans le cas présent, on n'observe aucune variation du  $T_{\max}$  dans la gamme de 1 à 100 kHz. Ceci ne signifie pas pour autant la disparition totale du caractère relaxeur du cristal. En effet, un tel comportement a été rapporté dans PMN-50%PT par Bokov *et al.* [200]. Ces auteurs montrent par des mesures de permittivités à très basses fréquences que le caractère relaxeur attribué à la présence des nano régions polaires persiste. Il est probable qu'on soit ici dans le même cas.

### 9.1.2 Polarisation à champs croissants

Les courbes de permittivité en *field cooling* sont présentées figure 9.1(b). Comme attendu, la température de transition  $T_c$  augmente avec le champ appliqué. On peut distinguer deux gammes de champs électriques :

**Pour les champs inférieurs à 1 kV/cm**, on retrouve les deux températures caractéristiques  $T_c$  et  $T_{\max}$ . A mesure qu'on augmente le champ de polarisation, la première augmente tandis que la seconde baisse légèrement, et ne présente toujours aucune dépendance en fréquence.

**Pour les champs supérieurs à 1 kV/cm**, les deux températures  $T_{\max}$  et  $T_c$  se confondent et continuent à augmenter à mesure que le champ augmente.

Dans tous les cas, aucune autre anomalie n'a été observée. La permittivité obtenue à température ambiante après polarisation est la même. Tout indique que les cristaux sont dans une phase quadratique et un état monodomaine 1T à température ambiante, tout comme les cristaux non dopés. Les températures  $T_c$  en fonction du champ sont reportées figure 9.1(c) et comparées aux valeurs du cristal non dopé. Le dopage au manganèse à 1% en mole provoque un abaissement de la température de transition d'environ  $10^\circ$ .

### 9.1.3 En diffraction des rayons X

Les paramètres de maille d'un monocristal de PZN-12%PT dopé polarisé suivant [001] ont été mesurés par diffraction des rayons X à température ambiante. La comparaison avec les paramètres du cristal non dopé est donnée table 9.1. Le paramètre  $a$  est sensiblement plus faible pour le cristal dopé, et la maille a par conséquent un volume plus faible également.

	$a$ (Å)	$c$ (Å)
non dopé	4.025	4.097
dopé	4.019	4.0966

TAB. 9.1: Paramètres de maille des cristaux PZN-12%PT dopé et non dopé polarisés selon [001] en field cooling avec un champ de 1 kV/cm.

## 9.2 PZN-9%PT dopé : deux états monodomains stables

### 9.2.1 Selon [110] : baisse de $T_c$

On a vu dans le chapitre 2 page 30 que le PZN-9%PT présentait un état monodomaine 1O à température ambiante.

Les courbes de polarisation en *field cooling* d'échantillons de PZN-9%PT dopés orientés selon [110] (figure 9.2 (a)) montrent que ces derniers sont également dans un monodomaine à température ambiante : une permittivité faible est atteinte en polarisation, elle reste stable à la coupure du champ, les courbes de dépolarisation sont les mêmes, quel que soit le champ appliqué à la descente (figure 9.2(b)).

De même que dans PZN-12%PT, on constate que la transition ferroélectrique-paraélectrique est plus diffuse que dans le cristal non dopé. Le suivi par diffraction des rayons X de la distance réticulaire  $d_{[110]}$  au cours de la dépolarisation (figure 9.2(d)) permet de vérifier que la transition de phase structurale, marquée par un saut de la distance réticulaire, se produit nettement à la température qui

correspond à la cassure de pente dans la courbe de permittivité de la figure 9.2(b).

Notons enfin que le dopage modifie les températures de transitions : la température de transition paraélectrique-ferroélectrique est baissée de quelques degrés ; la température de transition entre l'état 2T et l'état 1O est augmentée d'environ 40 degrés. Pour cette direction de polarisation, le dopage a donc pour effet principal de réduire la zone de stabilité de la phase quadratique au profit de la phase orthorhombique et de l'état monodomaine 1O.

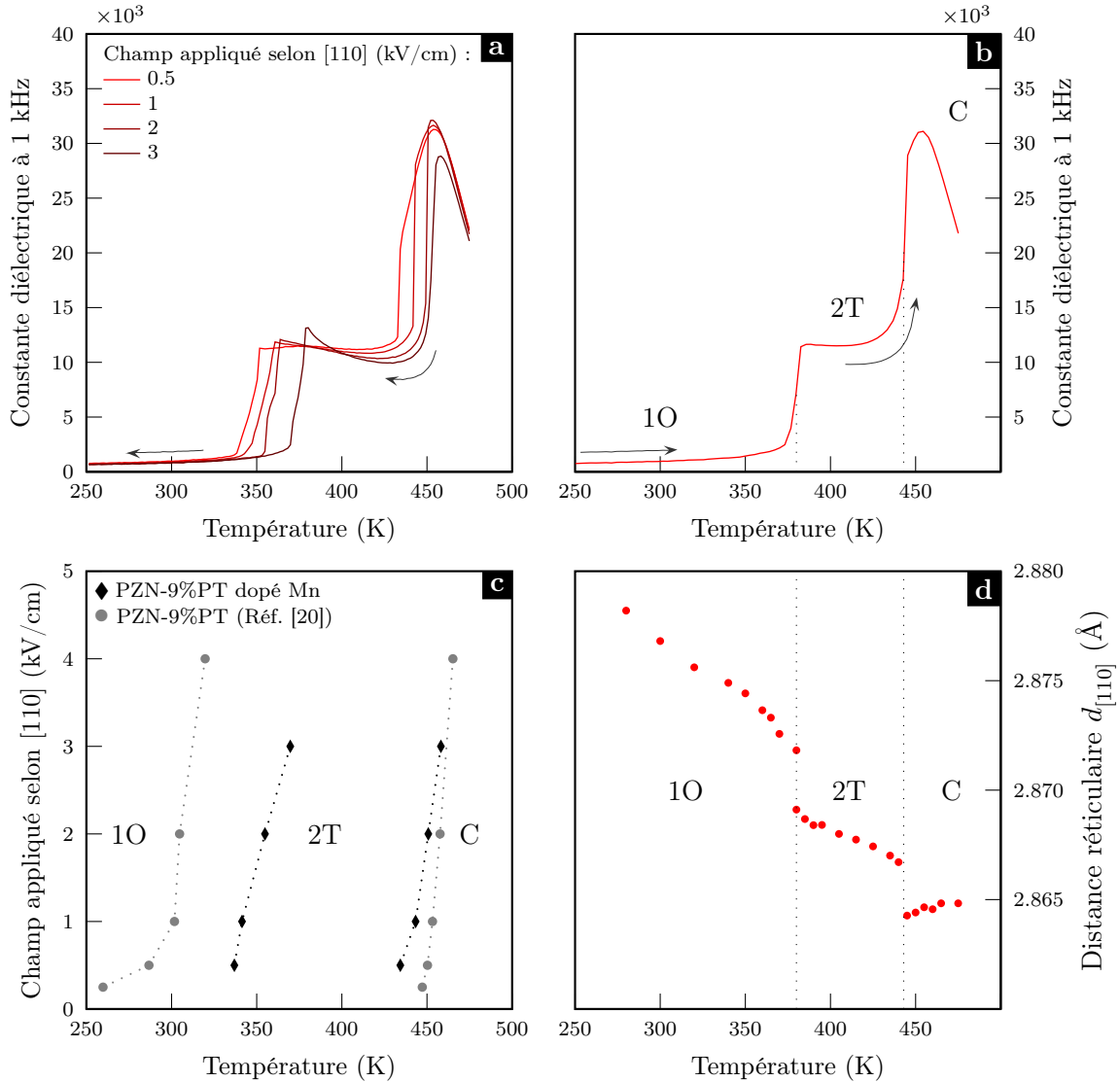


FIG. 9.2: PZN-9%PT dopé Mn : **a** Évolution de la constante diélectrique pendant les polarisations en field cooling pour différents champs électriques selon [110]. **b** Évolution de la constante diélectrique pendant la dépolarisation. **c** Evolution de la distance réticulaire  $d_{[110]}$  à la dépolarisation.

## 9.2.2 Selon [111] : stabilisation de l'état 1R

Les différences entre les cristaux dopés et non dopés sont nettement plus frappantes pour une polarisation suivant [111]. Les courbes de polarisation à champ croissant sont présentées figure 9.3 (a).

Dans le PZN-9%PT non dopé polarisé suivant [111], on avait vu (section 2.2.2 page 31) qu'il était possible d'induire une phase 1R de symétrie rhomboédrique pendant le *field cooling* pour des champs supérieurs à 4 kV/cm. Mais cette phase n'était pas stable et le cristal reprenait un état polydomaine (3O ou 3M) après coupure du champ.

Les courbes de polarisation selon [111] de PZN-9%PT dopé au manganèse (figure 9.3 (a)) ont des allures semblables à celle du cristal non dopé : une permittivité élevée d'environ 3 200 est obtenue à température ambiante pour des champs faibles et des champs forts permettent d'obtenir une permittivité plus faible de 900 pendant la descente.

Mais de grandes différences apparaissent quand on compare les valeurs de la permittivité à 300 K avant et après coupure du champ. Ces valeurs sont reportées dans la figure 9.3 (d) pour les cristaux dopé et non dopé. On constate les différences suivantes :

- la permittivité du cristal dopé est beaucoup plus faible de manière générale ;
- on peut obtenir une permittivité faible à la descente à partir d'un champ de 3 kV/cm alors qu'il fallait appliquer plus de 6 kV/cm pour le cristal non dopé ;
- et surtout, pour tous les champs appliqués, la permittivité reste stable à la coupure du champ dans le cristal dopé.

Les courbes de dépolarisation sont cette fois différentes selon que la dépolarisation suit une polarisation à champ fort ou à champ faible. La figure 9.3(b) présente les courbes de dépolarisation pour les deux champs extrêmes. Après la polarisation à champ faible, le cristal passe de l'état 3O à 3T puis enfin à la phase cubique. Après la polarisation à champ fort, la permittivité reste faible jusqu'à la transition dans la phase quadratique.

### Influence de la vitesse au cours du *field cooling*

Au cours de ce travail, la vitesse de refroidissement choisie pendant le processus de polarisation est toujours la même ( $2^\circ/\text{min}$ ). Afin d'évaluer l'importance de la cinétique sur l'état final du cristal à température ambiante, on a polarisé un échantillon de PZN-9%PT selon [111] avec deux vitesses différentes.

La figure 9.4 montre l'évolution de la constante diélectrique pendant une polarisation rapide ( $2^\circ/\text{min}$ ) et une polarisation plus lente ( $0,1^\circ/\text{min}$ ), toutes deux réalisées avec un champ fort de 3 kV/cm. Les deux températures de transition ne sont pas modifiées, en revanche, on constate que les deux échantillons ont des

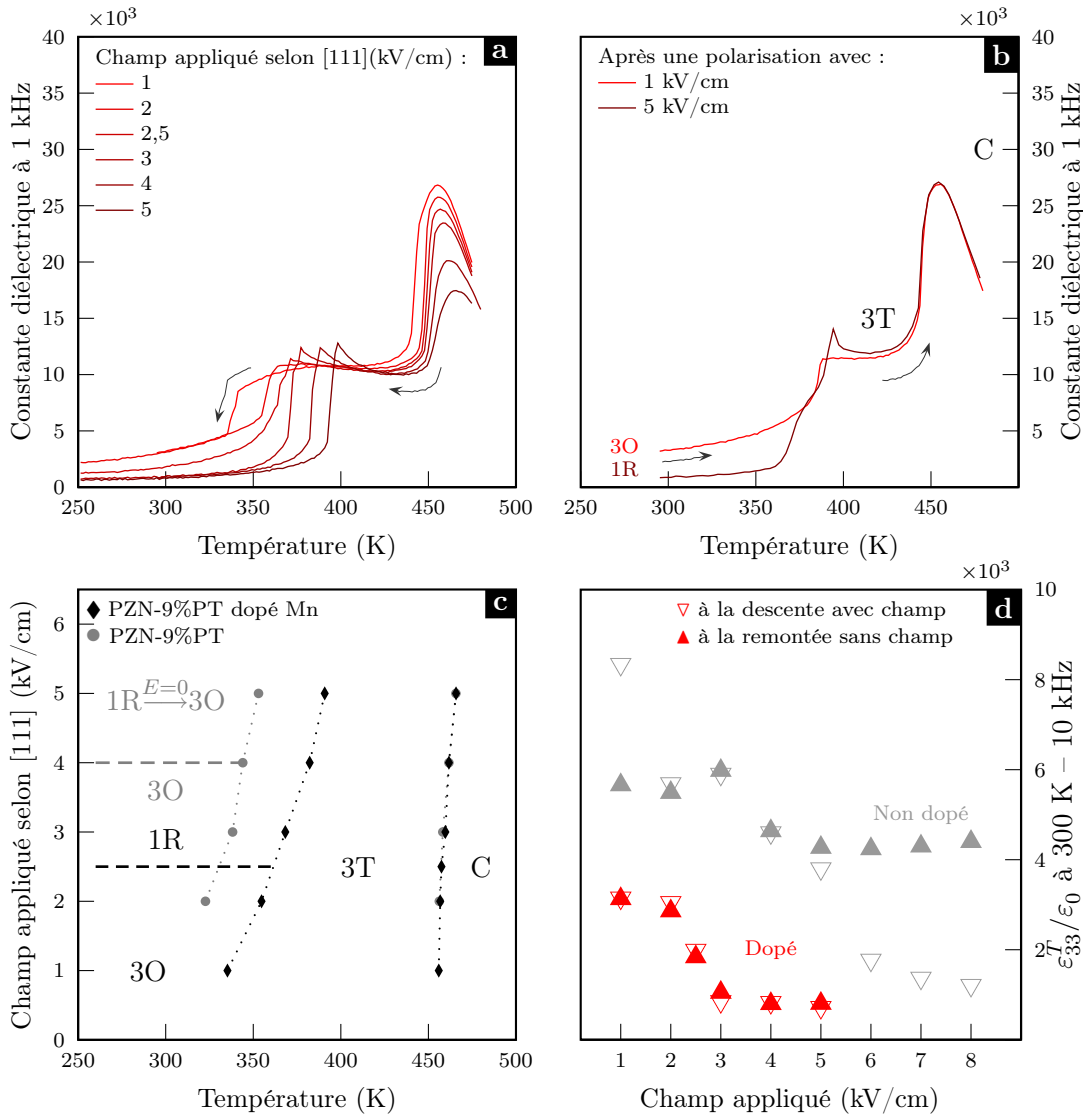


FIG. 9.3: PZN-9%PT dopé Mn orienté [111] : **a** Évolution de la constante diélectrique pendant les polarisations en field cooling pour différents champs électriques. **b** Évolution de la constante diélectrique pendant la dépolarisation. **c** Diagramme champ-température établi en field cooling. Les lignes pointillées indiquent les champs électriques limites permettant d'obtenir un état monodomaine. Celui-ci est stable dans le cristal dopé, instable dans le cristal pur. **d** Permittivité relative à 300 K à la descente avec champ appliqué et à la remontée après coupure du champ.

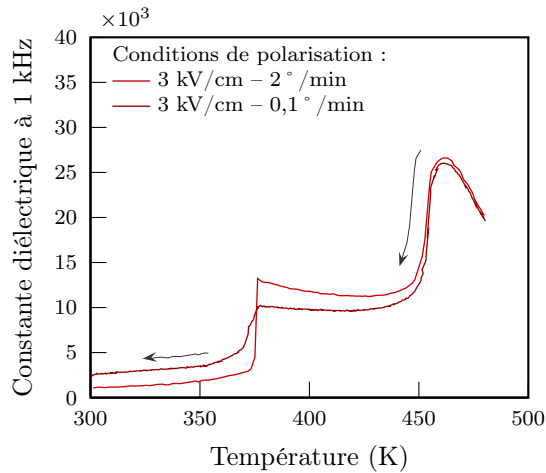


FIG. 9.4: PZN-9%PT dopé Mn : Polarisation en field cooling à différentes vitesses. La constante diélectrique à température ambiante varie avec la vitesse de refroidissement.

permittivités très différentes à température ambiante : inférieure à 1 000 pour la polarisation rapide, elle atteint 2 500 pour la polarisation lente. Cette valeur nous indique qu'on n'obtient pas dans ces conditions un état monodomaine. Notons qu'elle reste toutefois inférieure à la permittivité atteinte par le même échantillon pour une polarisation rapide à champ faible.

Ceci nous montre que le champ électrique n'est pas le seul paramètre qui détermine l'état final du cristal : la vitesse de la descente en température est également importante. Les polarisations réalisées dans ce travail sont toutes faites à champ électrique variable avec une vitesse de refroidissement fixe de  $2^\circ/\text{min}$ . On aboutit de la sorte à un diagramme champ-température à vitesse fixée. Dans le cas présent, il serait aussi pertinent de travailler à champ fixe et vitesse variable. On déterminerait alors un diagramme vitesse-température à champ électrique fixé qui ferait apparaître une vitesse seuil à partir de laquelle l'état monodomaine 1R est stabilisé.

### 9.2.3 Selon [001] : instabilité à température ambiante

Les résultats présentés dans les deux paragraphes précédents jettent le doute sur la structure cristallographique d'un cristal polarisé suivant [001] : puisque les états 1R et 1O peuvent tous les deux être stabilisés, l'état polydomaine d'un cristal polarisé suivant [001] pourrait être 4O (comme le cristal non dopé) ou 4R.

Nous n'avons pas réalisé d'expérience qui permette de trancher. Toutefois, dans la mesure où on sait que les cristaux sont en général dans une phase monoclinique ( $M_A$  ou  $M_C$ ), on la notera 4M dans la suite.

Considérons enfin le cas de la polarisation suivant [001]. La figure 9.5(a) présente les courbes de polarisation en *field cooling* pour des champs électriques croissants. On retrouve une évolution qualitativement analogue à celle des cristaux non dopés : une transition depuis la phase cubique vers une phase ferroélectrique

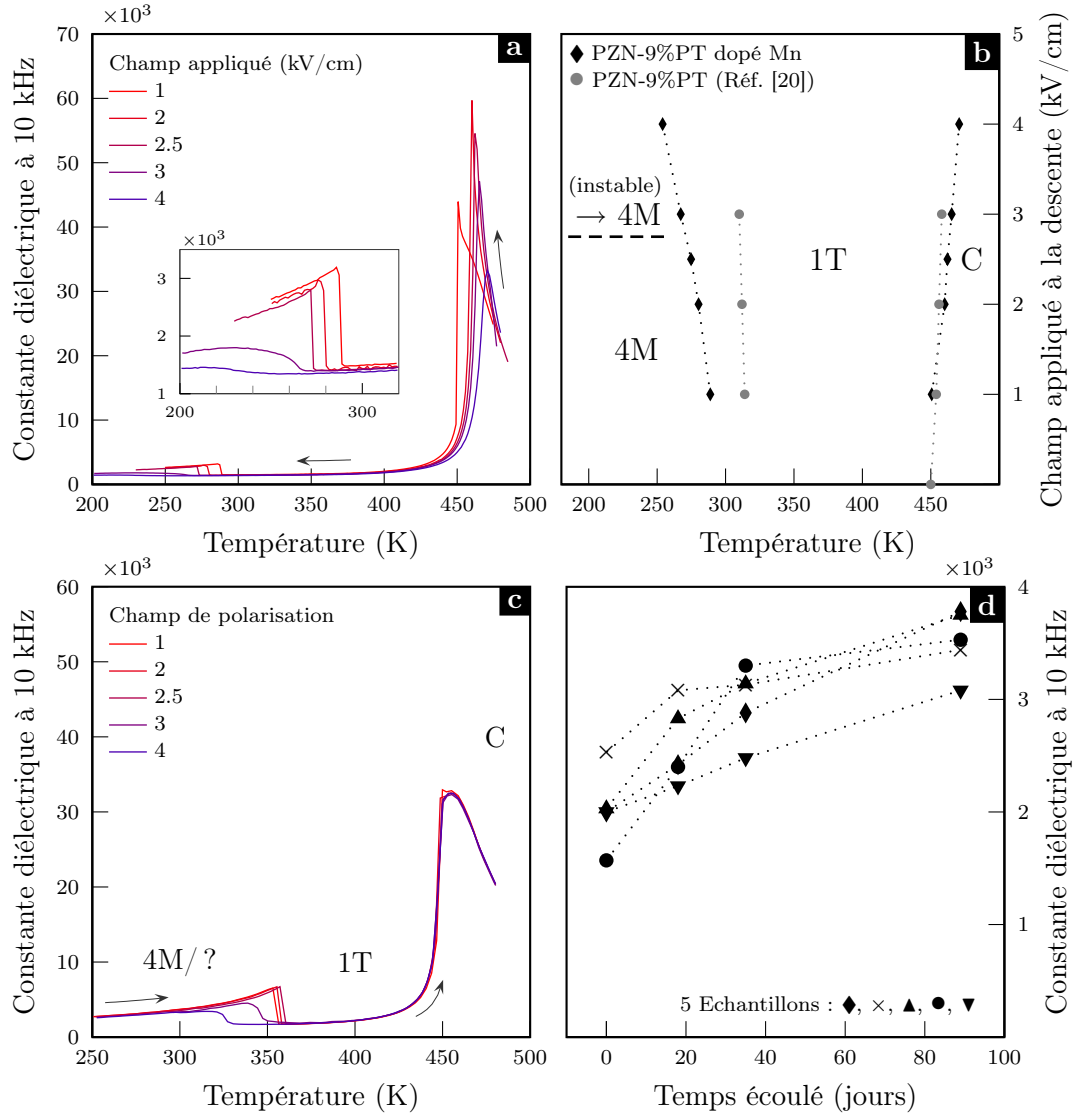


FIG. 9.5: PZN-9%PT dopé Mn orienté [001] : **a** Polarisation en field cooling pour différents champs électriques. **b** Diagramme champ-température établi en field cooling **c** Courbes de dépolarisation **d** Évolution de la permittivité de 5 échantillons polarisés à  $t = 0$  en field cooling avec un champ fort de 3 kV/cm.



quadratique et un état monodomaine 1T, puis une seconde transition vers une phase 4M à basses températures.

Cette seconde transition présente un aspect différent selon la valeur du champ (voir l'insert dans la figure 9.5 (a) pour le détail). Pour les champs faibles (jusqu'à 2,5 kV/cm), elle est marquée par un saut très net de la constante diélectrique. La température de cette transition décroît légèrement à mesure que le champ augmente. Pour les champs supérieurs ou égaux à 3 kV/cm, la transition n'est plus marquée par un saut net, mais par une augmentation beaucoup plus progressive de la permittivité. La température de « transition » devient d'ailleurs difficile à définir.

A la coupure du champ à basses températures, la constante diélectrique ne change pas significativement. Si on effectue immédiatement une dépolarisation, on obtient les courbes de la figure 9.5 (c). La même différence de comportement se retrouve sur ces courbes : les échantillons polarisés à champ faible passent dans leur phase quadratique par une chute brutale de la constante diélectrique tandis que les échantillons polarisés à champ fort voient la leur diminuer beaucoup plus doucement. L'évolution de tous les échantillons est ensuite la même jusque dans la phase cubique.

Une fois revenu à température ambiante après un *field cooling*, on remarque que les échantillons polarisés à champs faibles ont une constante diélectrique de l'ordre de 3 500 à 4 000. Celle des échantillons polarisés à champs forts varient d'un échantillon à l'autre mais sont globalement très inférieures, entre 1 500 et 2 500. Avec le temps, ces valeurs remontent jusqu'à atteindre des valeurs entre 3 000 et 4 000, ainsi que le montre la figure 9.5(d). Mais ce phénomène est lent : il s'étale ici sur près de trois mois !

Ce vieillissement est inhabituel : on a vu que la constante diélectrique avait plutôt tendance à baisser dans les ferroélectriques classiques. Cette évolution peut s'expliquer par la très large hystérésis de la transition de phase basse température. À température ambiante, le cristal est dans la zone métastable de la transition. Avec le temps, le cristal tend à revenir dans son état polydomaine 4M.

On peut donc proposer en résumé le diagramme champ-température présenté figure 9.5 (b). La comparaison avec le diagramme établi par Alexandra Renault [20] nous montre que l'influence du dopage se caractérise par une extension de la zone de stabilité de la phase quadratique, mais aussi par la présence de cette instabilité pour des échantillons polarisés en *field cooling* à champs forts.

### 9.3 PZN-7%PT

On avait vu (chapitre 2, page 33) qu'on pouvait obtenir des permittivités faibles et stables en polarisant des échantillons de PZN-7%PT selon [110] et [111]. On en

avait conclu que les états monodomains 1O et 1R étaient tous les deux stables.

L'étude de l'influence du dopage au manganèse sur les cristaux de PZN-7%PT a déjà été réalisée en grande partie par Christophe Augier pendant son travail de thèse [189]. Par des mesures diélectriques, il avait montré que pour les cristaux dopés au manganèse, la permittivité la plus faible était obtenue pour les cristaux polarisés suivant [111]. Par ailleurs, les cristaux dopés polarisés suivant [110] ne présentaient plus d'état monodomaine 1O. Il en avait donc conclu que le dopage déstabilisait la phase orthorhombique au profit d'une phase de symétrie rhomboédrique.

Quelques mesures complémentaires sont présentées ici afin de mieux caractériser ces phénomènes.

### 9.3.1 Selon [110] : déstabilisation de la phase 1O

Commençons par examiner l'effet d'un champ selon la direction [110]. L'évolution de la permittivité pendant une polarisation en *field cooling* avec un champ de 1 kV/cm est présentée figure 9.6 (a). Elle est radicalement différente de celle du cristal non dopé :

- La constante diélectrique est dans l'ensemble considérablement plus basse : à son maximum, elle atteint 30 000 contre 90 000 pour le cristal non dopé.
- À hautes températures, les températures  $T_c$  et  $T_{max}$  sont différentes, comme dans le cas des PZN-12%PT et PZN-9%PT.
- La permittivité est effectivement minimale autour de la température ambiante, mais ne descend jamais en dessous de 2 000 alors qu'elle était de 1 100 environ pour le cristal non dopé dans les mêmes conditions. Cette différence est d'autant plus significative que comme on l'a vu, le dopage fait plutôt baisser la constante diélectrique de manière générale.
- Une troisième transition de phase est marquée par une augmentation brutale de la permittivité à 240 K. Aucun saut de ce genre n'avait été observé dans le cristal non dopé, même en descendant jusqu'à 100 K.

A la dépolarisation (figure 9.6 (c)), le cristal repasse par une séquence de trois transitions de phases successives. La permittivité est minimale dans un intervalle étroit de température entre 360 et 390 K.

Cette séquence de phase est tout à fait semblable à celle observée par A. Renault *et al.* [60] dans PZN-4,5%PT polarisé suivant [110]. Dans le cas de PZN-4,5%PT, comme on l'a déjà souligné dans le chapitre 2, le champ électrique permet d'induire une phase de symétrie orthorhombique 1O et la séquence de phases à la dépolarisation est  $2R \rightarrow 1O \rightarrow 2T \rightarrow C$ . On peut supposer que la séquence de phase est la même dans PZN-7%PT dopé au manganèse.

La symétrie précise de la phase à basses températures resterait à déterminer. On peut supposer qu'il s'agit d'une phase de symétrie rhomboédrique par analogie avec le cas de PZN-4,5%PT. Il est également possible qu'il s'agisse d'une phase

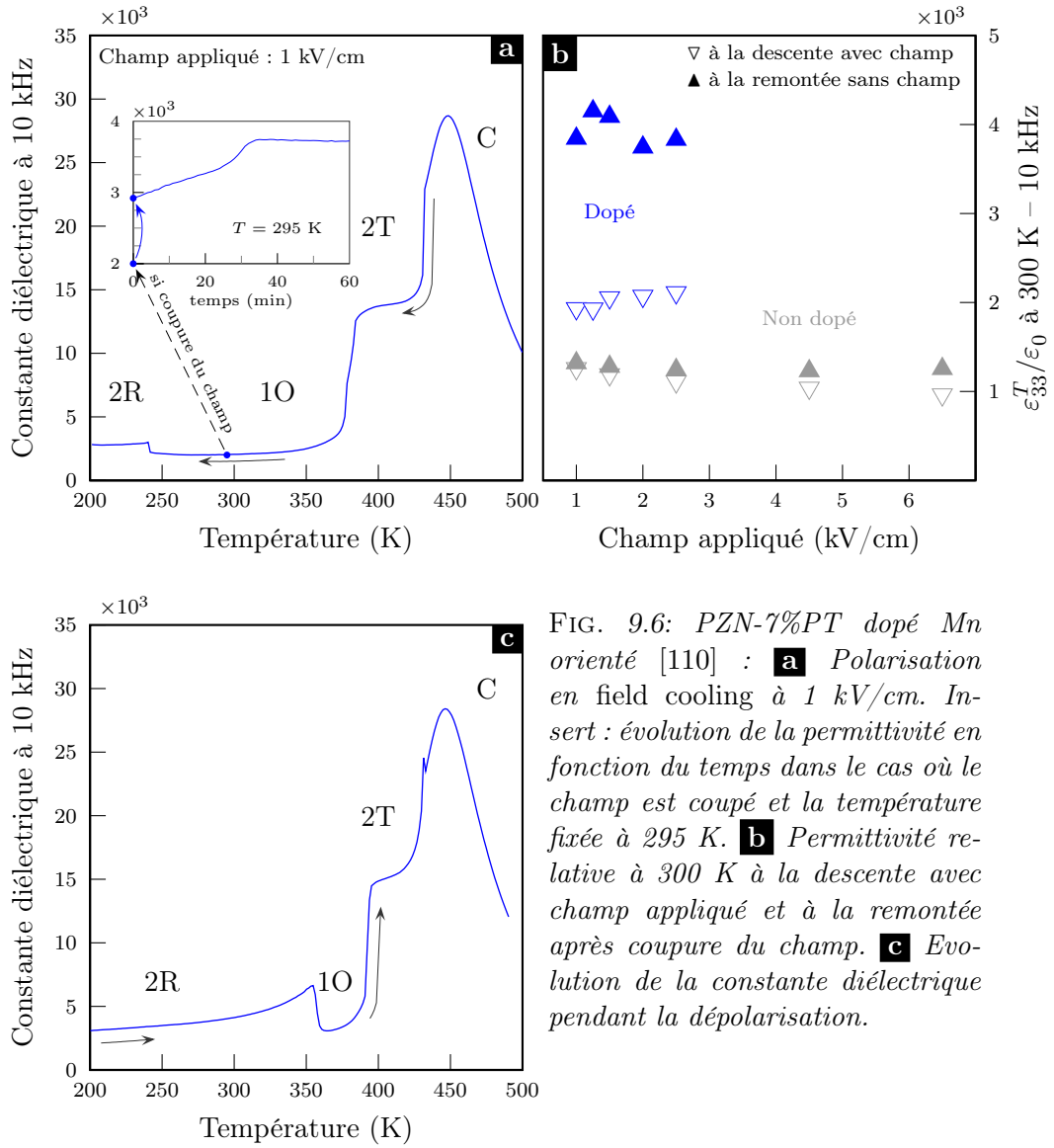


FIG. 9.6: PZN-7%PT dopé Mn orienté [110] : **a** Polarisation en field cooling à 1 kV/cm. Inset : évolution de la permittivité en fonction du temps dans le cas où le champ est coupé et la température fixée à 295 K. **b** Permittivité relative à 300 K à la descente avec champ appliqué et à la remontée après coupure du champ. **c** Evolution de la constante diélectrique pendant la dépolariation.

monoclinique, dans ce cas vraisemblablement  $M_A$ . Nous n'avons pas fait de mesure qui nous permette de trancher. Pour simplifier, on notera cette phase 2R dans la suite, étant entendu qu'il s'agit d'une simple hypothèse.

Si on continue dans l'analogie entre PZN-7%PT dopé au manganèse et PZN-4,5%PT, alors le cristal se trouve bien dans un état 1O à température ambiante lors de la descente en température. Mais l'expérience montre que si on arrête le *field cooling* à température ambiante, la valeur de la constante diélectrique n'est pas stable : elle fait un saut brutal immédiatement à la coupure du champ, puis continue à augmenter lentement jusqu'à revenir en une trentaine de minutes à une valeur de 4 000 environ (voir l'insert dans la figure 9.6(a)). Cette valeur est aussi celle qu'on obtient à température ambiante après un *field cooling* « complet », c'est-à-dire après un passage dans l'état 2R. Ceci nous confirme que c'est l'état 2R et non pas 1O qui est le plus stable à température ambiante.

On peut résumer ces observations dans le diagramme de la figure 9.6 (b). Dans ce diagramme, on a reporté les valeurs de la permittivité en fonction du champ appliqué à la descente et à la remontée après coupure du champ. Pour tous les champs testés dans ce travail, le comportement est similaire : la permittivité du cristal à la descente est de 2 000 environ à température ambiante. Dans tous les cas, la permittivité finale du cristal à température ambiante est d'environ 4 000, que l'on choisisse d'interrompre la polarisation, ou de la prolonger jusqu'aux basses températures.

### 9.3.2 Selon [111] : stabilité de la phase 1R

La stabilité de l'état monodomaine 1R pour les cristaux de PZN-7%PT polarisés suivant [111] a déjà été montrée par C. Augier par des mesures diélectriques et des mesures de diffraction des rayons X. Des courbes de polarisations en *field cooling* pour plusieurs champs électriques sont présentées dans la figure 9.7 ci-dessous. On peut constater qu'à température ambiante, la permittivité est faible (environ 800) dans tous les cas, dès les faibles champs électriques. On se rappelle qu'un champ de 0,5 kV/cm en *field cooling* ne permettait pas d'obtenir une faible permittivité pour le cristal non dopé (cf. figure 2.6 (b), page 34). L'état monodomaine 1R est donc stabilisé par le dopage au manganèse.

## 9.4 PZN-4,5%PT

L'effet du dopage au manganèse de cristaux de PZN-4,5%PT a été étudié par D. Kobor au cours de son travail de thèse au laboratoire LGEF de l'INSA Lyon [187]. L'évolution de la constante diélectrique en température montante est reproduite figure 9.8. En résumé, ses conclusions principales sur l'influence du dopage sur la structure des monocristaux sont les suivantes. Premièrement, le dopage aug-

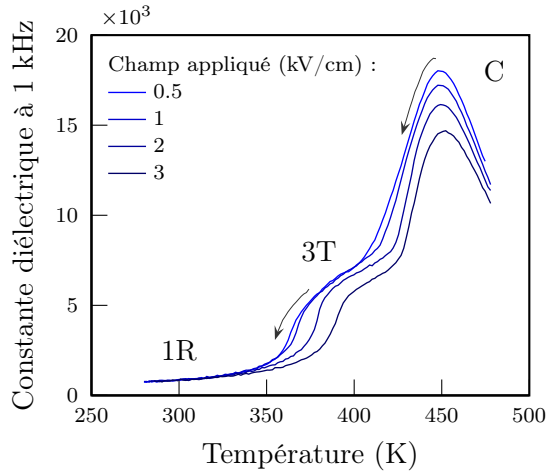


FIG. 9.7: *PZN-7%PT dopé Mn : polarisations en field cooling suivant [111] pour différents champs électriques.*

mente le caractère diffus de la transition de phase ferroélectrique paraélectrique. Deuxièmement, il ne modifie pas significativement les paramètres de la maille rhomboédrique à température ambiante.

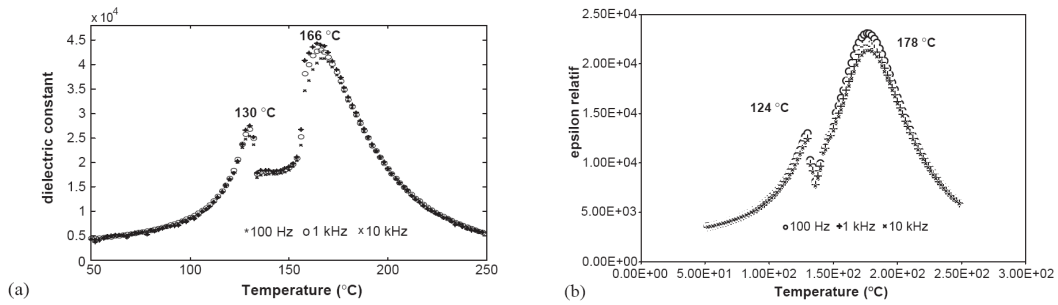


FIG. 9.8: *Constante diélectrique en fonction de la température en température montante : (a) PZN4,5%PT pur et (b) PZN-4,5%PT dopé au manganèse (1% mol). D'après Kobor et al. [187].*

## 9.5 Conclusion

De manière générale, à structure cristallographique identique, le manganèse provoque une baisse importante de la constante diélectrique sur toute la gamme de température. Ceci vaut en particulier à hautes températures dans la phase cubique et montre que cette baisse ne peut être imputée seulement à un blocage de parois de domaines : le cristal en est alors dépourvu. C'est là une preuve d'une modification des propriétés intrinsèques provoquées par le dopage.

Dans toutes les compositions étudiées, le dopage change l'allure de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique et en abaisse la température. Pour les compositions présentant une transition ferroélectrique classique, le dopage provoque

la dissociation de la température du maximum de permittivité  $T_{\max}$  et celle de la transition de phase structurale  $T_c$ .

Aux deux extrémités de la zone morphotropique, la structure à température ambiante des PZN-4,5%PT et PZN-12%PT n'est que peu influencée. Les cristaux restent dans tous les cas observés dans des phases respectivement rhomboédrique et quadratique avec des paramètres de maille très voisins.

Au voisinage de la zone morphotropique en revanche, le dopage modifie fortement l'équilibre délicat des phases en compétition. Il stabilise la phase rhomboédrique dans PZN-9%PT et PZN-7%PT, déstabilise l'état monodomaine 1O de PZN-7%PT. Dans PZN-9%PT, il réduit également le domaine de stabilité de la phase quadratique. A température ambiante, la hausse de la température de transition  $O \rightarrow T$  est cohérente avec la baisse des coefficients  $\varepsilon_{11}^T$  et  $d_{15}$  si on l'interprète en terme de rotation de la polarisation : ces deux faits indiquent que la polarisation tourne moins facilement dans le plan  $\langle 010 \rangle$ .



# Conclusions et Perspectives





# Conclusions et perspectives

Ce travail a porté sur l'étude de monocristaux piézoélectriques PZN-PT et de la modification de leurs propriétés par deux méthodes : l'ingénierie des domaines, et le dopage au manganèse.

Au préalable, le contexte général de l'étude de ces cristaux nous a permis d'insister sur les équilibres délicats qui régissent leurs propriétés structurales. Des mesures de constante diélectrique en fonction de la température sous champ appliqué ont montré comment des phases de symétries différentes pouvaient être obtenues à température ambiante.

On a également attiré l'attention sur l'instabilité de l'état monodomaine dans les plaquettes fines de PZN-12%PT et la présence de contraintes en surface des échantillons polarisés. On a avancé que ces contraintes pouvaient être dues à la persistance de domaines non alignés. Il resterait à expliquer la persistance de ces domaines. On pourra éventuellement explorer des procédés destinés à les éliminer.

**En matière d'ingénierie des domaines,** on a commencé par souligner que la caractérisation complète d'un cristal dans son état monodomaine n'est pas une tâche aisée. Le comparaiso n de différentes méthodes de mesure a montré certaines différences dont certaines restent à expliquer. Par la méthode IRE, certains coefficients du tenseur piézoélastique sont donnés avec des incertitudes trop fortes. On a vu que cette difficulté était amplifiée par les forts coefficients de couplage  $k_{33}$  et piézoélectrique  $d_{33}$ .

Les exemples du PZN-12%PT polarisé suivant [110] et [111] ont montré qu'il n'était pas possible de faire l'économie d'une vérification par observations optiques de la structure en domaine réellement obtenue.

Pour le polydomaine 3T, on a montré que le cristal ne pouvait pas être considéré comme homogène et que la symétrie 3T attendue n'était pas réalisée. Ce cas mérite d'être étudié davantage. Il faudrait en premier lieu déterminer les conditions permettant d'obtenir une structure en domaine reproductible, ce qui n'était pas le cas dans nos expériences. On pourra ensuite reproduire les études de Wada sur BaTiO<sub>3</sub> polarisés suivant [111], et si ce n'est pas possible, expliquer les différences de comportement entre les deux cristaux.

Le polydomaine 2T a lui été conforme aux attentes : homogénéité, petite taille des domaines, symétrie macroscopique confirmée. Les calculs sur les effets d'encastrement ont permis de montrer que la prise en compte de la coexistence des domaines et du blocage de certaines déformations ou déplacements électriques permettait d'expliquer les effets mesurés, en cohérence avec la structure en domaines observée. Dans cette structure, seuls les constantes diélectriques  $\varepsilon_{11}$  et  $\varepsilon_{22}$  sont fortement affectées par la coexistence des domaines. Les expressions analytiques ont montré que le coefficient  $d_{15}$  du cristal dans son état monodomaine joue un rôle prépondérant dans cette baisse.

L'approche qui consiste à modéliser une structure laminaire semble bonne. Le modèle présenté ici pourrait être étendu sans difficultés aux cristaux polydomaines 2R, pour lesquels des mesures assez complètes ont été rapportées dans la littérature. Il reste également à confirmer, comme il a été avancé, que le coefficient  $d_{15}$  a été sous-estimé.

De manière plus générale, les travaux sur ces aspects devraient se concentrer sur l'application des différents modèles à des polydomaines simples permettant de valider avec plus de certitudes les hypothèses avancées. L'application des modèles laminaires aux cristaux polydomaines 4R en particulier reste à faire. Il est pour cela tout à fait essentiel de disposer de mesures fiables et complètes de l'ensemble du tenseur piézoélastique des cristaux dans leurs états monodomaine et polydomaine. Afin d'éviter autant que possible les effets d'une variation de composition, il est préférable d'éviter les compositions trop près de la zone morphotropique.

**Sur le dopage aux manganèse,** des mesures ont été réalisées pendant ce travail sur des monocristaux de PZN-9%PT et PZN-12%PT dopés et non dopés. Ces mesures viennent compléter des résultats antérieurs qui permettent maintenant de donner une image assez complète de l'effet du dopage au manganèse à travers toute la zone morphotropique.

On a pu constater que les effets du dopage sur les propriétés macroscopiques des cristaux sont qualitativement les mêmes que celles qui ont été observées auparavant dans les piézoélectriques plus classiques : baisse de la constante diélectrique, baisse du coefficient piézoélectrique, durcissement du cristal, amélioration du facteur de qualité mécanique.

Mais on a vu aussi que ces effets ne peuvent être expliqués de la même façon. Dans les piézoélectriques classiques, ces effets sont bien expliqués par une réduction de la mobilité des parois de domaines, que ce soit par la réorientation de défauts dipolaires ou la migration de défauts chargés. Dans les monocristaux PZN-PT dopés au manganèse, on a montré en quoi il est difficile d'obtenir des éléments concluants sur l'environnement local du manganèse et le rôle des lacunes en oxygène.

A l'inverse, on a vu que le dopage affecte les propriétés intrinsèques des cristaux

---

mesurés dans leur état monodomaine. Plus important encore, on a montré que le dopage stabilise la phase rhomboédrique dans PZN-9%PT et déstabilise la phase orthorhombique dans PZN-7%PT. Il a donc une grande influence sur la structure même de ces cristaux proches de la zone morphotropique. Dans PZN-9%PT polarisé suivant [001], cette instabilité structurale conduit même à un phénomène de vieillissement anormal par lequel la constante diélectrique augmente avec le temps. Ces différentes observations laissent à penser que l'effet intrinsèque du dopage est dominant. Un effet extrinsèque n'est naturellement pas exclu.

Ces résultats sur le dopage laissent de nombreux points en suspens qui pourront faire l'objet de travaux supplémentaires. On peut envisager plusieurs pistes. Le premier élément à vérifier serait le rôle et l'importance des lacunes en oxygène dans les cristaux dopés et non dopés, ce qu'il est possible d'étudier par des mesures de conductivité sous différentes pressions partielles en oxygène. L'influence de traitements thermiques sous différentes atmosphères peut aussi donner des indications sur le rôle du manganèse.

Ces expériences sont malaisées sur les monocristaux au plomb, d'abord du fait de la volatilité de cet élément, ensuite parce que la densité des monocristaux rendraient ces expériences très longues. Sans doute serait-il plus pertinent de tenter ces expériences sur des céramiques PMN-PT, au moins dans un premier temps.

Enfin, il serait utile de se livrer à une comparaison des comportements des cristaux dopés et non dopés dans leur phase cubique. Des études de vieillissement, avec ou sans champ électrique appliqué, devrait renseigner davantage sur les mécanismes liés à la migration de défauts ou à la réorientation de dipôles ainsi que sur les modifications provoquées par l'introduction du manganèse.



# Annexes

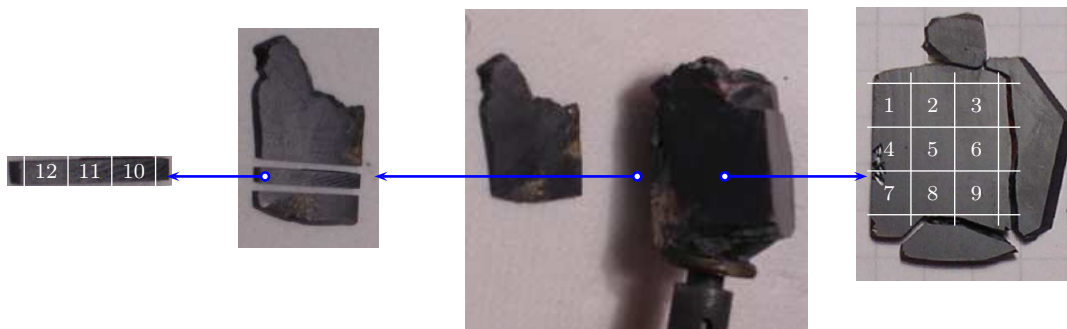


# Annexe A

## Mesure de la composition d'un monocrystal

Une mesure des concentrations en titane et en manganèse dans un monocrystal de PZN-9%PT dopé au manganèse a été réalisée afin de contrôler d'une part l'accord entre concentration nominale et concentration réelle et d'autre part l'homogénéité du cristal.

On a tiré du cristal deux plaquettes dans deux directions orthogonales. La première a été découpée en 9 morceaux de tailles semblables (numérotés de 1 à 9). Dans la seconde, on a découpé une languette dont on a tiré 3 échantillons numérotés de 10 à 12, ainsi que le montre le schéma ci-dessous.



Les concentrations en titane et en manganèse ont été ensuite mesurées sur chacun des échantillons par spectroscopie d'absorption atomique à flamme au laboratoire LGEF de l'INSA Lyon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.



---

N°	masse (mg)	$C_{\text{Mn}}$ (% mol)	$C_{\text{Ti}}$ (% mol)
1	97,5	1,10	9,59
2	90,4	1,21	8,37
3	89,6	1,31	?
4	93,6	1,44	8,87
5	89,4	1,55	11,26
6	95,2	1,43	8,86
7	94,6	1,32	9,71
8	93,6	1,49	9,79
9	95,5	1,53	9,74
10	90,5	0,97	9,30
11	89,7	1,12	8,82
12	95,8	1,05	9,31
	Moyenne	1,29	9,42
	Ecart-type	0,20	0,76

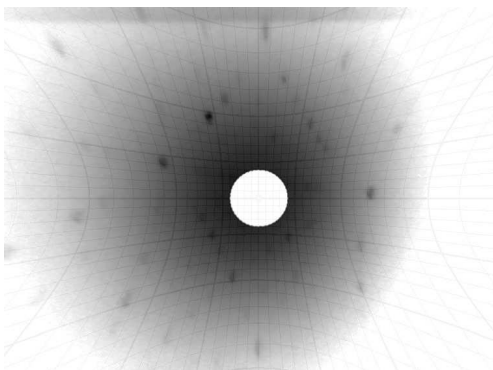
---

On constate que les résultats sont dans l'ensemble assez homogènes, même si on n'est pas à l'abri d'un accident (concentration de 11,3% de titane dans l'échantillon n° 5). En moyenne, la concentration en titane est de 9,42% pour une valeur nominale de 9% et la concentration en manganèse de 1,29%.

## Annexe B

# Préparation des monocristaux

Les échantillons utilisés dans ce travail ont été synthétisés au laboratoire des nanocomposites et matériaux multifonctionnels de Thales Research and Technology France. Ils sont produits par la méthode du flux décrite dans la thèse d'A. Renault [20]. Les cristaux obtenus sont de taille centimétrique ; ils sont transparents de couleur jaune. Quand ils sont dopés au manganèse, ils sont opaques et brun foncé, voire noir.



L'orientation des monocristaux est réalisée par la technique de diffraction de Laue en retour. Le cliché de diffraction est enregistré sur un film sensible (*imaging plate*). L'orientation selon une direction cristallographique particulière est réalisée à l'aide de l'abaque de Greninger. L'orientation est réalisée avec une précision de  $1^\circ$ .

La découpe des monocristaux est effectuée à l'aide d'une scie à fil. Cette scie est équipée d'un fil de tungstène de diamètre  $30\ \mu\text{m}$ . Une pâte abrasive, mélange de glycérine et de poudre de SiC, est utilisée afin de faciliter la découpe.

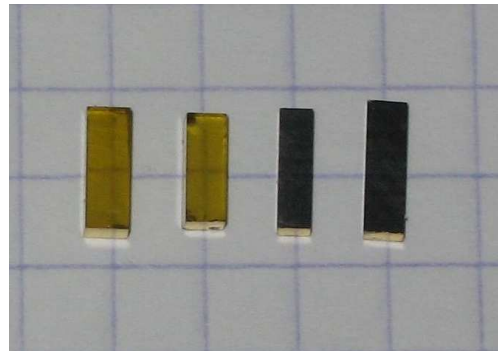


Le polissage des échantillons est réalisé sur des disques abrasifs de SiC avec des tailles de grains de plus en plus petites, jusqu'à  $2,5 \mu\text{m}$ . Pour certaines observations optiques, on a également utilisé un polissage à l'aide d'un pâte diamantée de taille de grains de  $0,25 \mu\text{m}$ .

Les électrodes chrome-or sont déposées par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de l'électrode n'est pas contrôlée avec une très grande précision, mais n'excède pas  $1 \mu\text{m}$  dans tous les cas de figure. Dans certain cas, en particulier lorsqu'il n'est pas possible de chauffer l'échantillon, une laque d'argent conductrice a également été utilisée.

Après la pulvérisation des électrodes, les échantillons sont habituellement recuits à  $400^\circ\text{C}$  pendant deux heures afin de relacher les contraintes générées par le polissage et la pose de l'électrode. Il faut noter qu'il n'est pas possible d'effectuer un tel recuit quand on veut conserver un échantillon dans un état polarisé.

La photographie ci-contre présente des barreaux d'échantillons non dopés (jaunes) et dopés au manganèse (noirs) dans leur état final.



# Annexe C

## Relations utiles en piézoélectricité

### Relations constitutives

Selon le jeu de variables indépendantes choisies, les équations constitutives de la piézoélectricité s'écrivent de quatre façons différentes :

$$\begin{cases} T_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k \\ D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ij}^S E_j \end{cases} \quad \begin{cases} S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \\ D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon_{ij}^T E_j \end{cases} \quad (C.1)$$
$$\begin{cases} T_{ij} = c_{ijkl}^D S_{kl} - h_{kij} D_k \\ E_i = -h_{ikl} S_{kl} + \beta_{ij}^T D_j \end{cases} \quad \begin{cases} S_{ij} = s_{ijkl}^D T_{kl} + g_{kij} D_k \\ E_i = -g_{ikl} T_{kl} + \beta_{ij}^D D_j \end{cases}$$

### Conventions de Voigt

Les conventions de Voigt permettent de simplifier les notations en contractant les indices deux par deux selon les règles

$$\begin{aligned} (11) &\leftrightarrow 1 & ; & & (23) = (32) &\leftrightarrow 4 \\ (22) &\leftrightarrow 2 & ; & & (13) = (31) &\leftrightarrow 5 \\ (33) &\leftrightarrow 3 & ; & & (12) = (21) &\leftrightarrow 6 \end{aligned} \quad (C.2)$$

Habituellement, les indices non contractés sont notés par des lettres latines, les indices contractés sont indiqués par des lettres grecques. Les règles de passages des différents tenseurs sont alors

$$\begin{aligned} s_{\lambda\mu} &= 2^p s_{ijkl} & ; & & S_\lambda &= 2^p S_{ij} & ; & & d_{i\lambda} &= 2^p d_{ijk} & ; & & g_{i\lambda} &= 2^p g_{ijk} \\ c_{\lambda\mu} &= c_{ijkl} & ; & & T_\lambda &= T_{ij} & ; & & e_{i\lambda} &= e_{ijk} & ; & & h_{i\lambda} &= h_{ijk} \end{aligned} \quad (C.3)$$

où  $p$  est dans chaque cas le nombre d'indices contractés égaux à 4, 5 ou 6.

## Relations entre les représentations

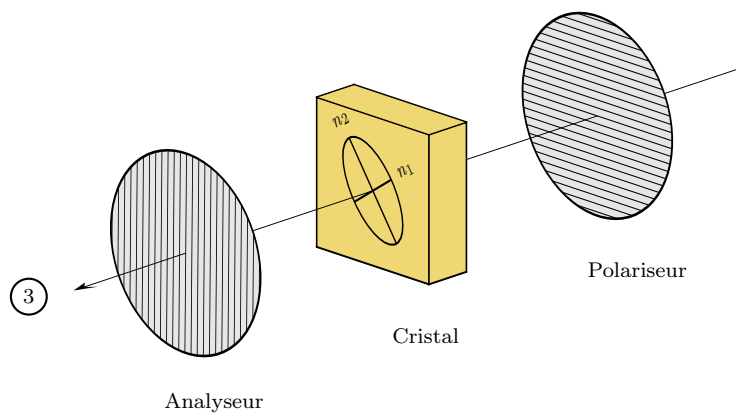
Les différentes représentations du tenseur piézoélastique ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par les relations générales suivantes :

$$\begin{aligned} c_{\lambda\mu}^E s_{\nu\mu}^E &= \delta_{\lambda\nu} & c_{\lambda\mu}^D s_{\nu\mu}^D &= \delta_{\lambda\nu} \\ \beta_{ik}^S \varepsilon_{jk}^S &= \delta_{ij} & \beta_{ik}^T \varepsilon_{jk}^T &= \delta_{ij} \\ c_{\lambda\mu}^D &= c_{\lambda\mu}^E + e_{k\lambda} h_{k\mu} & s_{\lambda\mu}^D &= s_{\lambda\mu}^E - d_{k\lambda} g_{k\mu} \\ \varepsilon_{ij}^T &= \varepsilon_{ij}^S + d_{i\lambda} e_{j\lambda} & \beta_{ij}^T &= \beta_{ij}^S - g_{i\lambda} h_{j\lambda} \\ e_{i\lambda} &= d_{i\mu} c_{\mu\lambda}^E & d_{i\lambda} &= \varepsilon_{ik}^T g_{k\lambda} \\ g_{i\lambda} &= \beta_{ik}^T d_{k\lambda} & h_{i\lambda} &= g_{i\mu} c_{\mu\lambda}^D \end{aligned} \tag{C.4}$$

## Annexe D

# Observations optiques en lumière polarisée

On s'intéresse au cas d'une lame de cristal biréfringente observée en lumière blanche entre un polariseur et un analyseur croisés. On note  $n_1$  et  $n_2$  les deux indices de réfraction dans le plan de la lame. Ils s'appliquent à une onde électromagnétique se propageant perpendiculairement à la lame, et dont le champ électrique est dirigée suivant les axes 1 et 2 respectivement.



La direction de polarisation de la lumière incidente est déterminée par l'orientation du polariseur. Si celle-ci est parallèle à un des axes 1 ou 2, elle n'est pas déviée. La polarisation de la lumière sortante est identique. Elle est alors bloquée par l'analyseur : la lame apparaît noire.

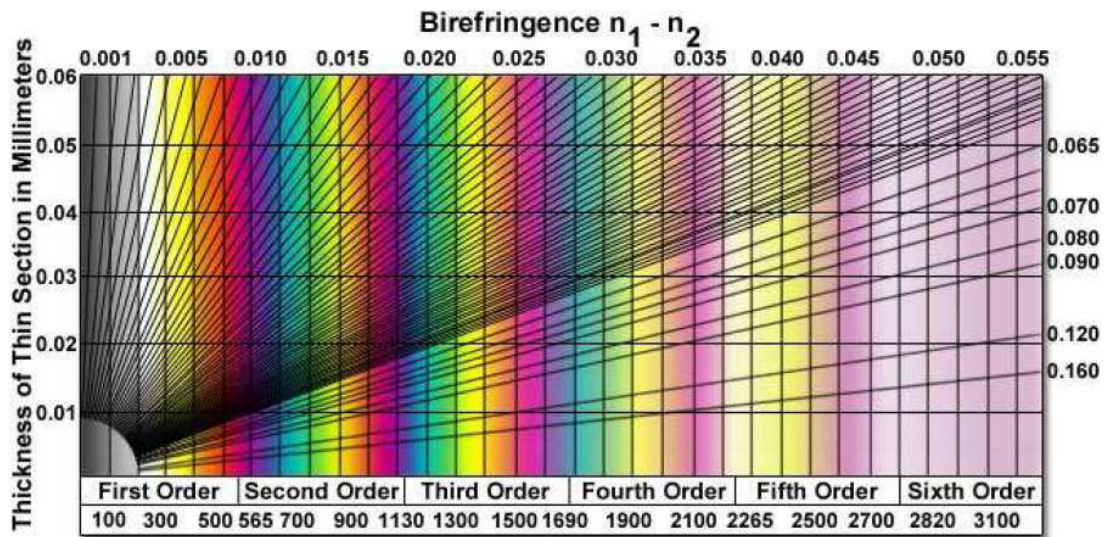
Dans le cas particulier où les deux indices de réfraction sont égaux, la polarisation n'est pas déviée quelle que soit l'orientation du cristal entre le polariseur et l'analyseur. C'est en particulier le cas d'un monocristal de symétrie quadratique quand le rayon lumineux se propage le long de son axe  $c$ .

Si la polarisation de la lumière incidente n'est pas alignée avec les axes propres de l'ellipse des indices, il faut décomposer l'onde incidente en deux ondes qui se propagent dans le cristal avec des vitesses différentes ( $c/n_1$  et  $c/n_2$ ). Ces deux

ondes se recomposent en sortie du cristal avec une certaine différence de marche notée  $\Delta$ . L'onde résultante est polarisée elliptiquement dans le cas général. Cette différence de marche dépend de la biréfringence ( $n_1 - n_2$ ) et de l'épaisseur de la lame.

En lumière monochromatique, une variation de la différence de marche se traduit par une variation d'intensité de la lumière transmise par l'analyseur. Pour une différence de marche fixée, l'intensité transmise dépend de la longueur d'onde.

En lumière blanche (polychromatique), la couleur de la lumière sortante résulte de la superposition de toutes les longueurs d'onde, chacune étant transmise avec une intensité différente. La carte des couleurs de Michel-Lévy reproduite ci-après<sup>1</sup> donne la couleur en fonction de la différence de marche ainsi que les droites d'épaisseur constante (lignes horizontales) et de biréfringence constante (lignes obliques).



<sup>1</sup>D'après le site <http://www.olympusmicro.com>

# Bibliographie

- [1] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [2] W. P. Mason, *Journal Of The Acoustical Society of America* **70**, 1561 (1981).
- [3] W. P. Mason, *Physical Review* **74**, 1134 (1948).
- [4] M. E. Caspari and W. J. Merz, *Physical Review* **80**, 1082 (1950).
- [5] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* **25**, 809 (1954).
- [6] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Japanese J. Appl. Phys.* **21**, 1298 (1982).
- [7] M. D. Maeder, D. Damjanovic, and N. Setter, *Journal of Electroceramics* **13**, 385 (2004).
- [8] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press - Oxford, 1977.
- [9] G. Shirane and F. Jona, *Ferroelectric crystals*, Pergamon Press, 1962.
- [10] M. L. Mulvihill et al., *Japanese J. Appl. Phys.* **35**, 3984 (1996).
- [11] G. Burns and F. H. Dacol, *Solid State Communications* **48**, 853 (1983).
- [12] D. La-Orauttapong, J. Toulouse, J. L. Robertson, and Z. G. Ye, *Physical Review B* **64**, 212101 (2001).
- [13] Y. Bing, A. A. Bokov, Z. Ye, B. Noheda, and G. Shirane, *Journal of Physics : Condensed Matter* **17**, 2493 (2005).
- [14] A. Lebon, H. Dammak, and G. Calvarin, *Journal of Physics : Condensed Matter* **17**, 6385 (2005).
- [15] M. L. Mulvihill, L. E. Cross, W. W. Cao, and K. Uchino, *Journal Of The American Ceramic Society* **80**, 1462 (1997).
- [16] H. Dammak, A. Lebon, and G. Calvarin, *Ferroelectrics* **235**, 151 (1999).
- [17] S.-E. Park and T. R. Shrout, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **44**, 1997 (1997).
- [18] A. A. Bokov and Z.-G. Ye, *Journal of Materials Science* **41**, 31 (2006).
- [19] G. A. Samara, *Journal of Physics : Condensed Matter* **15**, R367 (2003).
- [20] A.-E. Renault, *Propriétés piézoélectriques géantes dans les monocristaux PZN-x%PT (x = 4, 5 et 9) : relation conditions de polarisation - structures en domaines*, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2002.



- [21] R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65**, 1083 (2004).
- [22] R. Zhang, B. Jiang, W. Jiang, and W. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242908 (2006).
- [23] F. Wang, L. Luo, D. Zhou, X. Zhao, and H. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 212903 (2007).
- [24] A. Benayad, A. Hajjaji, B. Guiffard, L. Lebrun, and D. Guyomar, *Journal of Physics D : Applied Physics* **40**, 840 (2007).
- [25] S. Nomura, *Japanese J. Appl. Phys.* **12**, 531 (1973).
- [26] C. S. Tu, F. T. Wang, R. R. Chien, V. H. Schmidt, and L. C. Lim, *J. Appl. Phys.* **100**, 074105 (2006).
- [27] Y. Lu, Z. Y. Cheng, S.-E. Park, S. Liu, and Q. Zhang, *Japanese J. Appl. Phys.* **39**, 141 (2000).
- [28] J. P. Salvestrini et al., *Applied Physics B : Lasers and Optics* **V80**, 413 (2005).
- [29] Y. Lu, Z. Y. Cheng, Y. Barad, and Q. M. Zhang, *J. Appl. Phys.* **89**, 5075 (2001).
- [30] Y. Barad, Y. Lu, Z. Y. Cheng, S. E. Park, and Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1247 (2000).
- [31] M. Alguero, J. Ricote, and A. Catro, *Journal Of The American Ceramic Society* **87**, 772 (2004).
- [32] T. Hungria et al., *Small* **3**, 1906 (2007).
- [33] J. Peng, H. Luo, T. He, H. Xu, and D. Lin, *Materials Letters* **59**, 640 (2005).
- [34] Z. Xu, G. G. Siu, Y. Liu, and H. Luo, *J. Appl. Phys.* **101**, 026113 (2007).
- [35] R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, *J. Appl. Phys.* **90**, 3471 (2001).
- [36] S. Zhang, S. Rhee, C. A. Randall, and T. R. Shrout, *Japanese J. Appl. Phys.* **41**, 722 (2002).
- [37] A. M. Glazer, P. A. Thomas, K. Z. Baba-Kishi, G. K. H. Pang, and C. W. Tai, *Phys. Rev. B* **70**, 184123 (2004).
- [38] B. Noheda and D. E. Cox, *Phase Transitions* **79**, 5 (2006).
- [39] B. Noheda et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
- [40] D. Vanderbilt and M. H. Cohen, *Physical Review B* **63**, 094108 (2001).
- [41] L. Bellaiche, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 19 (2002).
- [42] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li, and D. Viehland, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197601 (2003).
- [43] R. Theissmann et al., *J. Appl. Phys.* **102**, 024111 (2007).
- [44] J. J. Lima-Silva et al., *Solid State Communications* **131**, 111 (2004).
- [45] D. La-Orauttapong et al., *Physical Review B* **65**, 144101 (2002).

- 
- [46] K. Fujishiro et al., Japanese J. Appl. Phys. **37**, 5246 (1998).
- [47] R. Bertram, G. Reck, and R. Uecker, Journal of Crystal Growth **253**, 212 (2003).
- [48] M. Davis, *Phase Transitions, Anisotropy and Domain Engineering : the Piezoelectric Properties of Relaxor-Ferroelectric Single Crystals*, PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006.
- [49] M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, J. Appl. Phys. **100**, 084103 (2006).
- [50] K. Ohwada, K. Hirota, P. W. Rehrig, Y. Fujii, and G. Shirane, Physical Review B **67**, 094111 (2003).
- [51] B. Noheda et al., Physical Review B **65**, 224101 (2002).
- [52] S.-F. Liu, S.-E. Park, T. R. ShROUT, and L. E. Cross, J. Appl. Phys. **85**, 2810 (1999).
- [53] W. Ren, S. F. Liu, and B. K. Mukherjee, Appl. Phys. Lett. **80**, 3174 (2002).
- [54] K. Ohwada et al., Journal of the Physical Society of Japan **70**, 2778 (2001).
- [55] G. Xu, P. M. Gehring, C. Stock, and K. Conlon, Phase Transitions **79**, 135 (2006).
- [56] W. S. Chang et al., J. Appl. Phys. **101**, 124104 (2007).
- [57] V. Petricek and M. Dusek, Jana2000, 2004.
- [58] T. Holland and S. Redfern, Unitcell, 2006.
- [59] T. Granzow, A. B. Kouniga, E. Aulbach, and J. Rodel, Appl. Phys. Lett. **88**, 252907 (2006).
- [60] A.-E. Renault, H. Dammak, G. Calvarin, P. Gaucher, and M. P. Thi, J. Appl. Phys. **97**, 044105 (2005).
- [61] M. Davis, M. Budimir, D. Damjanovic, and N. Setter, J. Appl. Phys. **101**, 054112 (2007).
- [62] E. H. Kisi, J. S. Forrester, C. J. Howard, and R. M. Ibberson, Journal of Physics : Condensed Matter **19**, 232201 (2007).
- [63] R. O. Piltz, Ferroelectrics **339**, 47 (2006).
- [64] R. O. Piltz, Physica B : Condensed Matter **385-386**, 169 (2006).
- [65] P. Würfel and I. Batra, Ferroelectrics **12**, 55 (1976).
- [66] D. Y. Jeong, S. Zhang, and H. B. Hwang, Journal of the Korean Physical Society **44**, 1531 (2004).
- [67] E. Soergel, Applied Physics B : Lasers and Optics **81**, 729 (2005).
- [68] K. Nassau, H. J. Levinstein, and G. M. Loiacono, Appl. Phys. Lett. **6**, 228 (1965).
- [69] J. A. Hooton and W. J. Merz, Physical Review **98**, 409 (1955).
- [70] M. Iwata et al., Japanese J. Appl. Phys. **45**, 7543 (2006).
- [71] B. M. Park, H. M. Park, and S. J. Chung, Journal of the Korean Physical Society **32**, S752 (1998).

- [72] R. Jayavel, S. Madeswaran, R. M. Kumar, K. Terabe, and K. Kitamura, *Materials Science and Engineering B* **120**, 137 (2005).
- [73] K. Nakamura, T. Tokiwa, and Y. Kawamura, *J. Appl. Phys.* **91**, 9272 (2002).
- [74] C. Kittel, *Solid State Communications* **10**, 119 (1972).
- [75] M. Kim, J. Kim, and W. Cao, *J. Appl. Phys.* **99**, 074102 (2006).
- [76] M. Kim, J. Kim, and W. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 162910 (2006).
- [77] IEEE, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **43**, 717 (1996).
- [78] W. Cao, S. Zhu, and B. Jiang, *J. Appl. Phys.* **83**, 4415 (1998).
- [79] X. Du, Q. Wang, and K. Uchino, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **51**, 238 (2004).
- [80] X. Du, Q. Wang, and K. Uchino, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **51**, 227 (2004).
- [81] M. Alguero, C. Alemany, and L. Pardo, *Journal Of The American Ceramic Society* **87**, 209 (2004).
- [82] A. M. Gonzales and C. Alemany, *Journal of Physics D : Applied Physics* **29**, 2476 (1996).
- [83] C. Alemany et al., *Journal of Physics D : Applied Physics* **28**, 945 (1995).
- [84] C. Alemany et al., *Journal of Physics D : Applied Physics* **27**, 148 (1994).
- [85] L. Jin, X. Yao, and X. Wei, *J. Appl. Phys.* **99**, 014105 (2006).
- [86] X. Geng, T. A. Ritter, and S. E. Park, *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium* , 571 (1998).
- [87] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao, and A. Amin, *Journal of Materials Science Letters* **21**, 1877 (2002).
- [88] R. Zhang, B. Jiang, W. Jiang, and W. Cao, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **49**, 1622 (2002).
- [89] W. Jiang, R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, *Ultrasonics* **41**, 55 (2003).
- [90] H. Ogi, Y. Kawasaki, M. Hirao, and H. Ledbetter, *J. Appl. Phys.* **92**, 2451 (2002).
- [91] H. Ogi, N. Nakamura, M. Hirao, and H. Ledbetter, *Ultrasonics* **42**, 183 (2004).
- [92] T. Delaunay, *Caractérisation fonctionnelle et relations structure - propriétés de monocristaux piézoélectriques de type pérovskite*, PhD thesis, Université François Rabelais de Tours, 2006.
- [93] R. Vacher and L. Boyer, *Physical Review B* **6**, 639 (1972).
- [94] Z. Li, S. K. Chan, M. H. Grimsditch, and E. S. Zouboulis, *J. Appl. Phys.* **70**, 7327 (1991).
- [95] A. G. Kalinichev, J. D. Bass, C. S. Zha, P. Han, and D. A. Payne, *J. Appl. Phys.* **74**, 6603 (1993).

- 
- [96] A. G. Kalinichev, J. D. Bass, B. N. Sun, and D. A. Payne, *Journal of Materials Research* **12**, 2623 (1997).
- [97] M. Ahart et al., *Phys. Rev. B* **75**, 144410 (2007).
- [98] M. Ahart et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042908 (2006).
- [99] E. Dieulesaint and D. Royer, *Ondes élastiques dans les solides - Application au traitement du signal*, Masson et Cie, Paris, 1974.
- [100] S. Zhang, L. Lebrun, C. A. Randall, and T. R. Shrout, *Physica Status Solidi (a)* **202**, 151 (2005).
- [101] D. Litvin, V. K. Wadhawan, and D. Hatch, *Ferroelectrics* **292**, 65 (2003).
- [102] D. Litvin, *Journal of Physics : Condensed Matter* **15**, L553 (2003).
- [103] J. Fuksa and V. Janovec, *Ferroelectrics* **292**, 37 (2003).
- [104] J. Fuksa and V. Janovec, *Ferroelectrics* **319**, 155 (2005).
- [105] J. Fousek and V. Janovec, *J. Appl. Phys.* **40**, 135 (1969).
- [106] J. Erhart and W. Cao, *J. Appl. Phys.* **94**, 3436 (2003).
- [107] J. Han and W. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2040 (2003).
- [108] J. Yin and W. Cao, *J. Appl. Phys.* **87**, 7438 (2000).
- [109] J. Yin and W. Cao, *J. Appl. Phys.* **92**, 444 (2002).
- [110] K. Yako, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and S. Wada, *Materials Science and Engineering B* **120**, 181 (2005).
- [111] S. Wada, K. Yako, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and T. Kiguchi, *J. Appl. Phys.* **98**, 014109 (2005).
- [112] R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 787 (2003).
- [113] A. A. Bokov and Z. G. Ye, *J. Appl. Phys.* **95**, 6347 (2004).
- [114] T. Ritter et al., *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **47**, 792 (2000).
- [115] R. Zhang, B. Jiang, W. Jiang, and W. Cao, *Materials Letters* **57**, 1305 (2003).
- [116] J. Jin, K. K. Rajan, and L. C. Lim, *Japanese J. Appl. Phys.* **45**, 8744 (2006).
- [117] J. Yin, B. Jiang, and W. Cao, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **47**, 285 (2000).
- [118] H. Cao, V. H. Schmidt, R. Zhang, W. Cao, and H. Luo, *J. Appl. Phys.* **96**, 549 (2004).
- [119] H. Cao and H. Luo, *Ferroelectrics* **274**, 309 (2002).
- [120] C. He et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 086107 (2006).
- [121] M. Zgonik et al., *J. Appl. Phys.* **74**, 1287 (1993).
- [122] M. Zgonik et al., *Physical Review B* **50**, 5941 (1994).
- [123] N. Setter et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
- [124] D. Damjanovic and M. Demartin, *Journal of Physics : Condensed Matter* **9**, 4943 (1997).

- [125] M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **95**, 5679 (2004).
- [126] C. S. Lynch, *Integrated Ferroelectrics* **83**, 149 (2006).
- [127] V. Y. Topolov, *Journal of Physics : Condensed Matter* **15**, 561 (2003).
- [128] A. Kopal, P. Mokry, J. Fousek, and T. Bahnik, arXiv :cond-mat0702305v1 (2007).
- [129] D. Damjanovic, M. Budimir, M. Davis, and N. Setter, *Journal of Materials Science* **V41**, 65 (2006).
- [130] D. Damjanovic, *Journal Of The American Ceramic Society* **88**, 2663 (2005).
- [131] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **75**, 454 (1994).
- [132] J. L. Jones, M. Hoffman, J. E. Daniels, and A. J. Studer, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092901 (2006).
- [133] J. L. Jones, M. Hoffman, J. E. Daniels, and A. J. Studer, *Physica B : Condensed Matter* **385-386**, 100 (2006).
- [134] E. Burcsu, G. Ravichandran, and K. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1698 (2000).
- [135] E. Burcsu, G. Ravichandran, and K. Bhattacharya, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **52**, 823 (2004).
- [136] J. J. Liu, Y. C. Zhou, A. K. Soh, and J. Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 032904 (2006).
- [137] R. Chu et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012905 (2005).
- [138] H. Dammak, A.-E. Renault, P. Gaucher, M. Pham Thi, and G. Calvarin, *Japanese J. Appl. Phys.* **42**, 0000 (2003).
- [139] D. Damjanovic, M. Budimir, M. Davis, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 527 (2003).
- [140] S. Wada, K. Muraoka, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and H. Kumagai, *Ferroelectrics* **319**, 127 (2005).
- [141] S. Wada, K. Muraoka, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and H. Kumagai, *Materials Science and Engineering : B* **120**, 186 (2005).
- [142] J. Y. Li, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **48**, 529 (2000).
- [143] M. Bornert, T. Bretheau, and P. Gilormini, *Homogénéisation en mécanique des matériaux 1*, Hermès Science, 2001.
- [144] Y. Uetsuji, Y. Nakamura, S. Ueda, and E. Nakamachi, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **12**, S303 (2004).
- [145] J. Erhart and W. Cao, *J. Appl. Phys.* **86**, 1073 (1999).
- [146] J. Rodel, *Mechanics of Materials* **39**, 302 (2007).
- [147] D. Liu and J. Li, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1193 (2003).
- [148] D. Liu and J. Y. Li, *Applied Physical Letters* **84**, 3930 (2004).
- [149] J. Li and D. Liu, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **52**, 1719 (2004).

- 
- [150] T. Delaunay, E. Le Clézio, M. Lematre, and G. Feuillard, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **53**, 1974 (2006).
- [151] P. V. Lambeck and G. H. Jonker, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **47**, 453 (1986).
- [152] U. Robels and G. Arlt, *J. Appl. Phys.* **73**, 3454 (1993).
- [153] L. X. Zhang and X. Ren, *Phys. Rev. B* **71**, 174108 (2005).
- [154] L. Zhang and X. Ren, *Phys. Rev. B* **73**, 094121 (2006).
- [155] L. X. Zhang, W. Chen, and X. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5658 (2004).
- [156] Z. Feng and X. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 032904 (2007).
- [157] D. C. Lupascu, Y. A. Genenko, and N. Balke, *Journal Of The American Ceramic Society* **89**, 224 (2006).
- [158] Y. A. Genenko and D. C. Lupascu, *Phys. Rev. B* **75**, 184107 (2007).
- [159] E. V. Colla, L. K. Chao, and M. B. Weissman, *Physical Review B* **63**, 134107 (2001).
- [160] S. Priya, J. Ryu, K. Uchino, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2624 (2001).
- [161] J.-K. Lee, J. Y. Yi, and K.-S. Hong, *J. Appl. Phys.* **96**, 7471 (2004).
- [162] M. Ozgul, E. Furman, S. Trolier-McKinstry, and C. A. Randall, *J. Appl. Phys.* **95**, 2631 (2004).
- [163] D. Kobor, L. Lebrun, G. Sebald, and D. Guyomar, *Journal of Crystal Growth* **275**, 580 (2005).
- [164] S. Zhang, L. Lebrun, C. A. Randall, and T. R. Shrout, *Journal of Crystal Growth* **267**, 204 (2004).
- [165] L.-X. He and C.-E. Li, *Journal of Materials Science* **35**, 2477 (2000).
- [166] E. Boucher, B. Guiffard, L. Lebrun, and D. Guyomar, *Ceramics International* **32**, 479 (2006).
- [167] R. A. Serway, B. W., M. K. A., and C. R. W., *Physical Review B* **16**, 4761 (1977).
- [168] K. A. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 341 (1959).
- [169] D. Hennings and H. Pomplun, *Journal Of The American Ceramic Society* **57**, 527 (1974).
- [170] K. Hayashi, A. Ando, Y. Hamaji, and Y. Sakabe, *Japanese J. Appl. Phys.* **37**, 5237 (1998).
- [171] C. Azzoni et al., *Solid State Communications* **114**, 617 (2000).
- [172] M. Figaj, *In-situ ESR-Spektroskopie an Übergangsmetallionen in Oxidkeramiken*, PhD thesis, TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2002.
- [173] E. Buixaderas, S. Kamba, and J. Petzelt, *Ferroelectrics* **308**, 131 (2004).
- [174] R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751 (1976).
- [175] W. R. Cook, *Journal Of The American Ceramic Society* **58**, 151 (1975).
- [176] D. Hennings, *Journal Of The American Ceramic Society* **58**, 152 (1975).

- [177] V. V. Laguta et al., Phys. Rev. B **76**, 054104 (2007).
- [178] A. Tkach, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin, Acta Materialia **54**, 5385 (2006).
- [179] V. V. Laguta et al., Physical Review B **54**, 12353 (1996).
- [180] D. J. Keeble, E. H. Poindexter, and G. J. Gerardi, Applied Spectroscopy **51**, 117 (1997).
- [181] H. Ikushima and S. Hayakawa, Journal of the Physical Society of Japan **27**, 414 (1969).
- [182] J. Robertson, J. Appl. Phys. **93**, 1054 (2003).
- [183] A. Molak and K. Wojcik, Ferroelectrics **125**, 349 (1992).
- [184] D. J. Keeble, Z. Li, and E. H. Poindexter, Journal of Physics : Condensed Matter **7**, 6327 (1995).
- [185] D. Kobor, *Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux*, PhD thesis, INSA Lyon, 2005.
- [186] S. Priya, K. Uchino, and D. Viehland, Japanese J. Appl. Phys. **40**, L1044 (2001).
- [187] D. Kobor et al., Journal of Physics D : Applied Physics **38**, 2258 (2005).
- [188] D. Kobor, B. Guiffard, L. Lebrun, A. Hajjaji, and D. Guyomar, Journal of Physics D : Applied Physics **40**, 2920 (2007).
- [189] C. Augier, *Matériaux pérovskites complexes pour application transducteurs acoustiques de puissance*, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2005.
- [190] S. Priya et al., J. Appl. Phys. **92**, 3923 (2002).
- [191] S. Priya and K. Uchino, J. Appl. Phys. **91**, 4515 (2002).
- [192] K. Harada and Y. Yamashita, Ferroelectrics **217**, 273 (1998).
- [193] J.-H. Park, J. Park, J.-G. Park, B.-K. Kim, and Y. Kim, Journal of the European Ceramic Society **21**, 1383 (2001).
- [194] Y. Tang et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 162906 (2006).
- [195] L. Luo et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 102907 (2007).
- [196] Y. Chen, S. Hirose, D. Viehland, S. Takahashi, and K. Uchino, Japanese J. Appl. Phys. **39**, 4843 (2000).
- [197] V. Bornand, A. El Bouchikhi, P. Papet, and E. Philippot, Journal de Physique III France **6** (1996).
- [198] C.-S. Tu, C. L. Tsai, V. H. Schmidt, H. Luo, and Z. Yin, J. Appl. Phys. **89**, 7908 (2001).
- [199] H. Cao, J. Li, and D. Viehland, J. Appl. Phys. **100**, 034110 (2006).
- [200] A. A. Bokov, H. Luo, and Z. G. Ye, Materials Science and Engineering B **120**, 206 (2005).
- [201] M. Shen, D. Yao, and W. Cao, Materials Letters **59**, 3276 (2005).
- [202] M. Shen and W. Cao, J. Appl. Phys. **101**, 014105 (2007).
- [203] F. Chu, I. M. Reaney, and N. Setter, J. Appl. Phys. **77**, 1671 (1995).
- [204] Y. Xi, C. Zhili, and L. E. Cross, J. Appl. Phys. **54**, 3399 (1983).





---

## Modifying structural and electromechanical properties of piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ single crystals: domain engineering and manganese doping

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZN- $x$ PT) single crystals exhibit for  $x = 9\%$  the best piezoelectric properties known to date. In this work, these properties are studied in relation with the crystal structures and ferroelectric domain states of crystals with composition  $x = 7, 9$  and  $12\%$ .

First of all, the domain states obtained for various compositions and different electric field strengths and directions are characterized by means of permittivity measurements as a function of temperature. Notably, the instability of the single domain state 1T in tetragonal PZN-12%PT for plates thinner than  $300\ \mu\text{m}$  is evidenced and confirmed by XRD.

The second part is devoted to domain engineering in PZN-12%PT poled long [101]. Measurements of the full electromechanical tensor describing the intrinsic properties as well as observations of multidomain crystals by polarized light microscopy are presented. A model is developed that takes into account clamping effects in the multidomain crystal and yields analytical expressions for its effective properties. This model satisfactorily accounts for the observed extrinsic decrease of the transverse dielectric constants.

The third part focuses on crystals doped with manganese. The effects of doping are found to be similar to what is known for classical piezoelectric materials (hardening, increase of the mechanical quality factor, decrease of permittivity and piezoelectric coefficients) but seemingly correspond to a modification of the intrinsic rather than extrinsic contributions. Moreover, it is shown that doping destabilizes the single domain state 1O in PZN-7%PT and in contrast stabilizes the 1R state in PZN-9%PT.

---