



HAL
open science

Structures et propriétés d'un antiferroélectrique modèle: PbZrO_3

Romain Faye

► **To cite this version:**

Romain Faye. Structures et propriétés d'un antiferroélectrique modèle: PbZrO_3 . Matériaux. Ecole Centrale Paris, 2014. Français. NNT: 2014ECAP0047 . tel-01127295

HAL Id: tel-01127295

<https://theses.hal.science/tel-01127295v1>

Submitted on 7 Mar 2015

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.

Structure et propriétés d'un antiferroélectrique modèle : PbZrO_3



Thèse présentée le 26 septembre 2014 par
Romain FAYE
pour l'obtention du grade de docteur de l'École Centrale Paris

Spécialité : sciences des matériaux
Laboratoire: Structures, Propriétés et Modélisation des Solides,
unité mixte CNRS/École Centrale Paris

devant un jury composé de (par ordre alphabétique) :

E. DEFAY	Ingénieur Chercheur, CEA-LETI, Grenoble	Rapporteur (Président)
P-E. JANOLIN	Enseignant Chercheur, École Centrale Paris	Encadrant de thèse
J. KREISEL	Professeur, Centre de recherche Gabriel Lippmann, Luxembourg	Examineur
D. LUPASCU	Professeur, Université de Duisbourg-Essen, Allemagne	Rapporteur
M. MAGLIONE	Directeur de recherche, ICMCB-CNRS, Bordeaux	Examineur

Numéro d'ordre : 2014ECAP0047

Je tiens à remercier ...

Les amis des autres labo

Les potes

La famille

pour ta ceinture

Pour le soutien et les bons moments en dehors du labo

Le Jury

Pour l'intérêt pour mon travail

Pr. Yuzluk
Pr. Lupascu
Dr. Shvartsman
Pr. Story

Pour l'accueil dans vos labos

Pour l'accueil, le soutien et les bons moments au labo

pour ta poudre blanche

pour les missions

pour ta porte toujours ouverte

Yang, Gentian, Xiaofei, Charles, Anastasia

Pour les relectures et les discussions en salle café

Pour les discussions scientifiques

Pour votre aide sur les manips

Xavier

Table des matières

Liste des figures	vi
Liste des tableaux	xi
Introduction	1
1 Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué	5
1.1 La structure de PbZrO_3	5
1.1.1 Historique de la détermination de la structure de 1935 à 1983	5
1.1.2 Notre affinement de la structure de PbZrO_3 à température ambiante	10
1.1.3 Affinement de la structure de PbZrO_3 à 10 K	19
1.2 PbZrO_3 en fonction de la température	21
1.2.1 Coefficient de dilatation thermique et évolution des paramètres pseudo-tétragonaux	21
1.2.2 Constante diélectrique	25
1.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage	30
1.2.4 La structure de la phase intermédiaire	31
1.3 Conclusion	36
2 PbZrO_3 sous application de champ électrique	37
2.1 Comportement ferroélectrique de la phase intermédiaire	38
2.2 Domaine d'existence de la phase intermédiaire sous champ	40
2.2.1 Mesures diélectriques sous champ électrique	40
2.2.2 Mesure DSC sous champ	42
2.2.3 Mesure DRX sous champ	44
2.3 Phase induite à température constante	48
2.3.1 Existence d'un champ critique pour induire la phase intermédiaire	48
2.3.2 Transition structurale induite par le champ électrique	52
2.3.3 Transition de phase endothermique	56
2.4 Conclusion	57
3 PbZrO_3 sous pression	59
3.1 Effet de la pression sur les perovskites	59
3.1.1 PbZrO_3 sous pression : littérature	60
3.1.2 PbZrO_3 sous pression : étude synchrotron	62

Table des matières

3.1.3	PbZrO ₃ sous pression : comparaison avec des calculs premiers principes	72
3.2	Conclusion	74
4	PbZrO₃ : comportement dynamique	77
4.1	Constantes diélectriques : effet de la fréquence et mesure en fonction du temps	77
4.2	Etude dynamique de l'établissement de la phase intermédiaire	86
4.3	Conclusion	87
5	Interprétation	89
5.1	Présence de la phase intermédiaire ferroélectrique	89
5.1.1	Phase ferroélectrique d'énergie très proche de la phase antiferroélectrique	89
5.1.2	Compétition entre phase antiferroélectrique et ferroélectrique	90
5.1.3	Rôle des lacunes de plomb et d'oxygène dans l'apparition de la phase ferroélectrique	90
5.1.4	Les lacunes plomb-oxygène à l'origine de forts champs électriques statiques ?	91
5.1.5	Phénomène de relaxation de la phase intermédiaire	93
5.1.6	Transition de phase induite par le champ en deux étapes	95
5.2	Phase intermédiaire sur monocristal	97
5.2.1	Conclusion	98
	Bibliographie	106

Table des figures

1	iii
2	Représentation de cycles d'hystérésis a) ferroélectrique (P-E) et ferromagnétique (M-H) b) antiferroélectrique (P-E) et antiferromagnétique (M-H).	2
1.1	Maille unitaire de PbZrO_3 ($Z=1$) pseudo-cubique avec $c/a = 0.988$ déterminée par Megaw [39]. En noir les atomes de plomb, en rouge les atomes d'oxygène, en vert l'atome de zirconium.	6
1.2	Schéma d'un double cycle d'hysteresis D-E antiferroélectrique reproduit à partir de [53].	7
1.3	Schéma du déplacement des atomes de plomb dans le plan (ab) et projections des mailles orthorhombique ($Z=8$) et pseudo-cubique ($Z=1$).	7
1.4	Schéma représentant la séquence des déplacements antiparallèles et la maille orthorhombique.	8
1.5	Projection selon le plan (bc) de la structure à 300 K affinée par Jona [31]. . .	9
1.6	Diffractogramme de diffraction neutronique observé (en noir) et simulé (en rouge) de PbZrO_3 à $T=300$ K.	12
1.7	Structure de PbZrO_3 à 300 K.	13
1.8	Comparaison des positions des atomes de plomb et de zirconium entre la littérature et cette étude : position de l'atome a) de plomb dans le plan (ab) pour $z=0$, b) de zirconium dans le plan (ab), c) de plomb pour $z=0,5$	14
1.9	Schéma représentant la différence de comportement entre les atomes de plomb du plan $z=0$ et $z=0,5$	14
1.10	Comparaison des positions du zirconium selon l'axe z.	15
1.11	Facteurs d'accord en fonction de la position du zirconium selon l'axe z.	15
1.12	Simulation de diagramme de diffraction de la structure orthogonale de PbZrO_3 ($\lambda=1,54056$ Å). Agrandissements sur les massifs $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{1/4 \ 3/4 \ 0\}$ et $\{3/2 \ 1/2 \ 1/2\}$	18
1.13	Simulation de diagramme de diffraction de la structure orthogonale de PbZrO_3 ($\lambda=1,54056$ Å). Agrandissements sur le massif $\{223\}$	19
1.14	Diffractogramme observé (en noir) et simulé (en rouge) de PbZrO_3 à 10 K. . .	20
1.15	Déplacement des atomes de plomb dans le plan (ab) pour PbZrO_3 à 10 K. . .	21
1.16	Évolution des paramètres pseudo-tétraonaux en fonction de la température.	22
1.17	Évolution du rapport c/a en fonction de la température de PbZrO_3 calculé à partir de données de diffraction.	23
1.18	Évolution du rapport c/a en fonction de la température pour BaTiO_3 et PbTiO_3 d'après [9] et [58].	23

Table des figures

1.19 Interpolations linéaires de l'évolution du paramètre cubique de PbZrO_3 lors du chauffage (à gauche) et du refroidissement (droite) et différence entre données expérimentales et l'ajustement (en bas).	24
1.20 Volume de la maille unitaire de PbZrO_3 en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement.	25
1.21 Constante diélectrique en fonction de la température pour PbZrO_3 sous forme de céramique (lettre sur fond rouge) ou de monocristal (lettre sur fond vert) : a)[46], b)[56], c)[53], d)[52], e)[80], f)[55], i)[69], j)[70], k)[81], l)[48], m)[49], n)[14], o)[11].	26
1.22 Recueil des valeurs de permittivité maximale de PbZrO_3 dans la littérature.	28
1.23 Recueil des températures de transition de PbZrO_3 dans la littérature.	28
1.24 a) ϵ' , b) ϵ'' et c) $\tan\delta$ à 100kHz en fonction de la température pour une céramique de PbZrO_3	29
1.25 $1/\epsilon'$ à 100kHz lors du chauffage en fonction de la température sur une céramique de PbZrO_3	30
1.26 Mesures DSC en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement sur une poudre de PbZrO_3	31
1.27 Mesures DSC en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement sur une céramique de PbZrO_3	32
1.28 Intensité normalisée de la surstructure $(1/4 \ 3/4 \ 0)_{pc}$ caractéristique du déplacement antiparallèle des atomes de plombs	33
1.29 Superposition de diagrammes de diffraction lors du chauffage d'une céramique de PbZrO_3	33
1.30 Superposition de diagrammes de diffraction lors du refroidissement d'une céramique de PbZrO_3	34
1.31 Comparaison des intensités normalisées des surstructures $(1/4 \ 3/4 \ 0)_{pc}$ et $(1/2 \ 3/2 \ 0)_{pc} + (3/2 \ 1/2 \ 0)_{pc}$ représentant respectivement le déplacement antiparallèle des plombs (AFE, en noir) et la rotation des octaèdres d'oxygène (en rouge).	34
1.32 Intensité normalisée de la réflexion de surstructure $(1/4 \ 3/4 \ 0)_{pc}$ représentant l'AFE ; la présence de la zone intermédiaire est associée à l'existence des surstructures de type $(1/2 \ 1/2 \ 0)_{pc}$ et est représentée en grisé.	35
2.1 Schéma représentant les énergies libres des trois phases antiferroélectrique, ferroélectrique et paraélectrique et l'effet supposé du champ électrique. Les flèches représentent l'effet du champ électrique (Reproduit à partir de [56])	37
2.2 Champ coercitif (à gauche) et polarisation rémanente (à droite) en fonction de la température pour une céramique de PbZrO_3 . Les valeurs sont déterminées à partir de cycles d'hystérésis obtenus grâce à un montage Sawyer-Tower à 50 Hz.	38
2.3 Permittivité à 11,7 kHz lors du chauffage pour une céramique de PbZrO_3 . Dans l'encart, cycle d'hystérésis à 50Hz obtenu à 488 K lors du chauffage.	39
2.4 ϵ' (en haut), ϵ'' (en bas à gauche) et $\tan(\delta)$ (en bas à droite) à 11,7 kHz lors du chauffage et du refroidissement sans et avec un champ continu de $7,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ appliqué pour une céramique de PbZrO_3	40
2.5 DSC 111 Setaram modifiée pour effectuer des mesures de DSC sous champ électrique.	42

2.6	Signal DSC en fonction de la température avec et sans champ électrique appliqué sur une céramique de PbZrO_3	43
2.7	Montage expérimental sur la ligne ID11 de l'ESRF pour la mesure de l'influence du champ électrique sur la structure de PbZrO_3	44
2.8	Comparaison des intensités de réflexions caractéristiques de la transition entre une évolution à 0 kV.cm^{-1} et à $1,1 \text{ kV.cm}^{-1}$	45
2.9	Comparaison des intensités de réflexions caractéristiques entre une évolution à 0 kV.cm^{-1} , $3,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ et 7 kV.cm^{-1}	47
2.10	Cycle d'hystérésis P-E en fonction du champ appliqué sur une céramique de PbZrO_3 réalisé à 50 Hz à $T=488 \text{ K}$ lors du chauffage.	48
2.11	Cycle d'hystérésis P-E en fonction du champ appliqué sur une céramique de PbZrO_3 réalisé à 50 Hz à $T=488 \text{ K}$ lors du refroidissement.	49
2.12	Polarisation à saturation (à gauche), polarisation rémanente (au milieu) et <i>squareness</i> (à droite) en fonction du champ électrique appliqué à 488 K. . .	50
2.13	Cycles caractéristiques : a) antiferroélectrique, b) d'une transition de la phase antiferroélectrique à une phase ferroélectrique, c) ferroélectrique reproduits à partir de [5].	51
2.14	Comparaison des intensités de réflexions caractéristiques pour différentes valeurs de champ.	52
2.15	Diagramme de phase de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ selon Woodward [82]	53
2.16	PbZrO_3 présentant une rotation en phase des rotations des octaèdres d'oxygène dans la direction c	54
2.17	PbZrO_3 présentant un déplacement antiparallèle des plombs comme proposé par Ricote [45] et Teslic [66]	54
2.18	PbZrO_3 de groupe d'espace <i>Pm</i> comme proposé par Woodward [82].	55
2.19	Signal de calorimétrie différentielle à $T=494 \text{ K}$ en fonction de l'application de champ électrique	57
3.1	Récapitulatif des transitions de phase de PbZrO_3 sous pression selon différents auteurs. [34] et [17]	61
3.2	Schéma de l'expérience : à gauche cellule à enclumes diamant (DAC), à droite dispositif synchrotron ESRF-ID17.	62
3.3	Distances interréticulaires de PbZrO_3 en fonction de la pression (obtenu avec Gnuplot) : massif {100} (en haut), massif {110} (au milieu), massif {111}. . .	63
3.4	Distances interréticulaires de PbZrO_3 obtenu avec Gnuplot et avec Jana . . .	63
3.5	Angle de la maille unitaire de PbZrO_3 en fonction de la pression et interpolation linéaire.	65
3.6	Volume de PbZrO_3 en fonction de la pression et fit effectué avec EOSfit. . . .	65
3.7	Somme des intensités des surstructures $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2})$ et $(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ normalisée par la somme des intensités des réflexions {111} de PbZrO_3 en fonction de la pression.	66
3.8	Distance interréticulaire des réflexions $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2})$ et $(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ de PbZrO_3 en fonction de la pression, attestant de l'exactitude de l'indéxation.	67
3.9	Distance interréticulaire de surstructures de PbZrO_3 liée aux déplacements du plomb en fonction de la pression.	68

Table des figures

3.10	Intensité de surstructures de PbZrO_3 liée aux déplacements du plomb en fonction de la pression.	68
3.11	Transitions observées en fonction de la pression et caractéristiques des différentes phases.	69
3.12	Schéma représentant différent arrangement du déplacement cationique dans des matériaux antiferroélectrique à base de PbZrO_3 . (dessins de gauche tirés de [63])	70
3.13	Comparaison des évolutions du volume relatif en fonction de la pression entre les données expérimentales et les calculs effectués par Prosandeev <i>et al.</i> [44].	73
4.1	Partie réelle (a), et imaginaire (b) de la permittivité en fonction de la température pour des valeurs de fréquence comprises entre 10 kHz et 0,8 MHz lors du refroidissement.	78
4.2	Différence entre les parties réelles (a) et imaginaires (b) de la constante diélectrique mesurée à 10 kHz et 0,8 MHz.	78
4.3	Constante diélectrique (à gauche), $\tan(\delta)$ (à droite) en fonction de la température lors du chauffage à 1 K.min^{-1} (ligne rouge), lors du refroidissement à 1 K.min^{-1} (ligne bleue) et refroidissement à $0,05 \text{ K.min}^{-1}$ (triangles bleus). Mesures effectuées à 10 kHz.	79
4.4	Constante diélectrique (au centre) en fonction de la température lors du chauffage à 1 K.min^{-1} (ligne rouge) lors du refroidissement à 1 K.min^{-1} (ligne bleue) et refroidissement interrompu (triangles bleus) à $T=520, 505, 495, 485, 475, 460 \text{ K}$ (carrés noirs). Valeurs mesurées à 10 kHz. Constante diélectrique en fonction du temps à T constante (autour de la figure centrale).	81
4.5	Constante diélectrique (au centre) en fonction de la température lors du chauffage à 1 K.min^{-1} (ligne rouge) lors du refroidissement à 1 K.min^{-1} (ligne bleue) et chauffage interrompu (triangles rouges) à $T=460, 485, 495, 505 \text{ K}$ (carrés noirs). Valeurs mesurées à 10 kHz. Constante diélectrique en fonction du temps à T constante (autour de la figure centrale) . Pour $T=495$ et 505 K , évolution de la température en fonction du temps.	82
4.6	Constante diélectrique en fonction de la température lors du chauffage à 1 K.min^{-1} (ligne rouge), lors du refroidissement à 1 K.min^{-1} (ligne bleue) et refroidissement (triangle bleu) avec une interruption de 82h à $T=485 \text{ K}$ (carrés noirs). Mesures effectuées à 10 kHz. On notera la valeur supérieure de la constante diélectrique pour les températures lorsque l'échantillon est de nouveau refroidit après l'interruption.	83
4.7	Évolution de la constante diélectrique en fonction du temps à $T=485 \text{ K}$ lors du refroidissement (losanges noirs). Ajustements logarithmique (ligne verte) et <i>stretched exponential</i> (ligne rouge). En bas différence normalisée entre l'ajustement en <i>stretched exponential</i> et les données.	83
4.8	Constante diélectrique (en haut) chauffage jusqu'à une température donnée (de gauche à droite : $485 \text{ K}, 495 \text{ K}, 510 \text{ K}$) puis refroidissement à température ambiante, (en bas) refroidissement jusqu'à une température donnée (de gauche à droite : $484 \text{ K}, 490 \text{ K}$) puis chauffage pour atteindre de nouveau la phase haute température.	85

4.9	(en noir et rouge) évolution de l'intensité des réflexion ($1/2 \ 1/2 \ 0$) et ($1/4 \ 3/4 \ 0$), (en bleu) $\{223\}$ et (en gris) $\{100\}$, évolution de la polarisation rémanente, (en bas) évolution du champs électrique AC (50 Hz) appliqué en fonction du temps à T=494 K.	87
5.1	Représentation de PbZrO_3 dans sa symétrie cubique avec en vert les atomes de zirconium, en rouge les atomes d'oxygène, en noir l'atome de plomb et en gris le dodécaèdre PbO_3 . Les différentes liaisons PbO sont numérotées de 1 à 12.	92
5.2	Schéma des 12 différentes polarisations locales possibles entre une lacune de plomb (carré noir) et une lacune d'oxygène (carré rouge). Vue dans la direction $[111]_{pc}$	92
5.3	a) représentation de la maille de symétrie $Pbam$ et b) agrandissement d'un dodécaèdre PbO_{12} tel qu'il se présente dans la maille orthorhombique.	92
5.4	Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la température lors du refroidissement et avec l'application d'un champ électrique de $7,5 \text{ kV.cm}^{-1}$. Pour des fréquences de 10 kHz, 100 kHz et 0,8 MHz.	93
5.5	Dispersion en fréquence normalisée entre 10 kHz et 0,8 MHz en fonction de la température lors du refroidissement sous champ électrique de $7,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ et sans champ électrique.	93
5.6	Dispersion en fréquence de la partie réelle de la constante diélectrique normalisée entre 10 kHz et 0,8 MHz en fonction du temps lors du refroidissement à T=485 K.	94
5.7	Le scénario possible de l'interaction entre les lacunes et l'établissement de la phase FE lors du chauffage et du refroidissement.	96
5.8	Schéma représentant l'effet local des lacunes Pb-O sur le profil énergétique en fonction de la température et du champ électrique.	97
5.9	Observation par microscopie optique et par PFM d'un monocristal orienté dans la direction $[001]_{pc}$ lors du chauffage entre 502 K et 506 K.	97

Table des figures

Liste des tableaux

1.1	Dimensions de la maille à 300 K.	11
1.2	Résultat de l'affinement de la structure de PbZrO_3 à 300 K.	11
1.3	Dimensions de la maille à 10 K.	19
1.4	Résultat de l'affinement de structure de PbZrO_3 à 10 K.	19
1.5	Multiplicité des massifs $\{h00\}$, $\{hh0\}$, $\{hhh\}$ pour différents systèmes cristallins	35
2.1	Températures de transition	43
3.1	Multiplicité des massifs $\{h00\}$, $\{hh0\}$, $\{hhh\}$ pour les systèmes cristallins . .	64
3.2	Multiplicité observé avec gnuplot et multiplicité réelle des massifs $\{h00\}$, $\{hh0\}$, $\{hhh\}$ pour la phase 1 et la phase 2	64

Liste des tableaux

Introduction

Matériaux fonctionnels

L'étude qui va suivre prend sa source dans un contexte général visant à développer des matériaux plus intelligents pouvant interagir avec l'environnement extérieur. Les matériaux de cette catégorie, appelés matériaux fonctionnels, ont la particularité de voir leurs propriétés physiques modifiées par l'application d'un stimulus externe. Intégrés dans des dispositifs, ces matériaux deviennent alors le rouage indispensable permettant aux dispositifs d'être sensibles à l'environnement. À l'intérieur de cette grande famille de matériaux nous nous intéressons au cas particulier des oxydes ferroïques.

Ferroïques

Ces matériaux ont pour point commun de posséder des réponses hystérétiques à un stimulus extérieur comme illustrée sur la figure 2. Ce type de comportement a été découvert avec les matériaux magnétiques possédant comme couple propriété-stimulus, l'aimantation (M) et le champ magnétique (H). Les propriétés magnétiques ont pour origine le couplage des moments de spins portés par certains atomes qui peut être parallèle, on parlera alors de couplage ferromagnétique, ou au contraire antiparallèle, on parlera alors de couplage antiferromagnétique. Le parallèle a ensuite été fait avec les matériaux présentant des propriétés de polarisation. De la même manière, on distingue alors les ferroélectriques et les antiferroélectriques. Dans ce cas, ce sont des dipôles électriques et non plus des moments de spins qui sont alignés parallèlement ou antiparallèlement. Bien que les matériaux magnétiques et les matériaux possédant des dipôles électriques exhibent certaines similitudes, la physique gouvernant leurs propriétés est différente. D'un côté les propriétés magnétiques sont gouvernées par différents mécanismes de couplage entre des moments de spins localisés sur les atomes. De l'autre côté, c'est le mouvement collectif des atomes qui permet l'apparition de dipôles électriques. Nous porterons notre attention sur ces derniers. La présence de moment dipolaire donne lieu à de nombreuses propriétés ayant trouvées leur utilité dans des applications commerciales. À ce jour, les ferroélectriques sont bien plus présents dans les applications que les antiferroélectriques.

Ferroélectriques

Ils ont la particularité de posséder deux configurations énergétiques stables. L'application d'un champ électrique suffisamment fort permet de retourner la polarisation et ainsi de stabiliser le matériau dans un état stable à champ nul possédant une polarisation P_r ou $-P_r$.

Introduction

Ces deux états permettant *in fine* de coder l'information de manière binaire. "1" pour $P=P_r$, "0" pour $P=-P_r$. Cette propriété permet aux matériaux ferroélectriques d'être utilisés pour des applications de mémoire. Les ferroélectriques possèdent également des propriétés piézoélectriques permettant de convertir une contrainte mécanique en champs électrique ou à l'inverse de dilater ou contracter un matériau par l'application d'un champ électrique. Ces propriétés en font des matériaux de choix pour l'intégration dans des dispositifs tels que les actionneurs, les émetteurs radiofréquence, les capteurs de pression, les accéléromètres etc.. Enfin, les ferroélectriques possédant de grandes valeurs de permittivité sont largement employés pour des applications de type capacité. Ces applications représentent un marché considérable et s'appuient sur de très nombreux travaux.

Antiferroélectriques

D'un autre côté, bien que les applications pour les antiferroélectriques soit moins évidentes, certaines propriétés se révèlent très intéressantes. Les antiferroélectriques ne présentent pas de propriétés piézoélectriques mais il est possible de tirer partie de la transition induite par un champ électrique pour passer d'un état antiferroélectrique à un état ferroélectrique, car cette transition donne lieu à une expansion volumique importante (+0,4%). Pour des applications de stockage d'énergie les antiferroélectriques possèdent le profil polarisation en fonction du champ électrique le plus favorable. Ils présentent également des propriétés électrocaloriques importantes. Toutes ces propriétés étant évidemment considérées d'intérêt, il faut, pour pouvoir en tirer les meilleures performances, comprendre la physique qui gouverne les antiferroélectriques. Au début des années 2010, quelques articles de revue ont été publiés dans le but de faire un inventaire des connaissances accumulées depuis le début des années 50 et ont fait apparaître que notre compréhension des matériaux antiferroélectriques restait très modeste. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette perspective et s'intéresse donc à contribuer à une meilleure compréhension de l'antiferroélectricité.

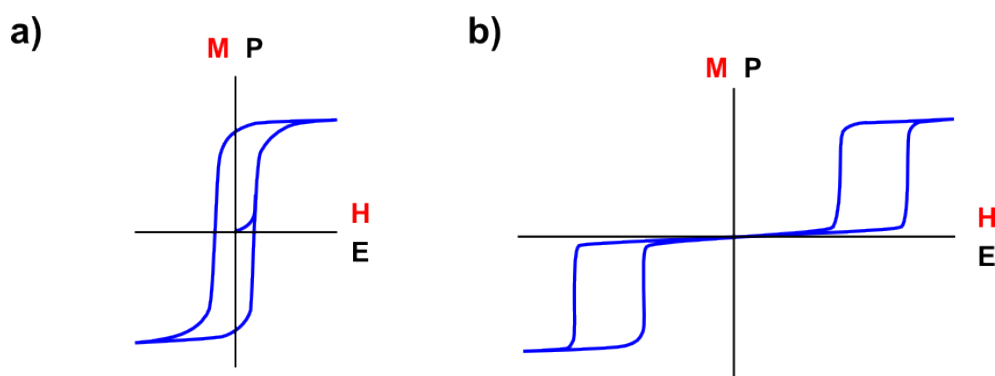


FIGURE 1 – Représentation de cycles d'hystérésis a) ferroélectrique (P-E) et ferromagnétique (M-H) b) antiferroélectrique (P-E) et antiferromagnétique (M-H).

Le zirconate de plomb comme matériau modèle

Le zirconate de plomb de formule chimique PbZrO_3 est considéré comme le matériau antiferroélectrique modèle, c'est tout naturellement que nous nous sommes tournés vers lui pour notre étude. Il est, de plus, le matériau de base de beaucoup de solutions solides dont la plus connue étant celle partagée avec le PbTiO_3 pour former ce qui est communément appelé les PZT. Son statut de matériau modèle lui a évidemment valu d'être le matériau antiferroélectrique le plus étudié. Il subsiste néanmoins beaucoup de questions à son sujet, la plus importante et la plus fondamentale concernant de notre point de vue l'origine de l'établissement de la phase antiferroélectrique. L'intérêt se portera sur la transition de phase *de* et *vers* la phase antiferroélectrique. Dans cette gamme de température, la présence d'une phase intermédiaire apparaissant entre la phase basse température antiferroélectrique et la phase haute température paraélectrique a été relevée dans de nombreuses études. La nature de cette phase n'étant pas bien comprise, il paraissait important d'approfondir les études sur ce sujet. Nous montrerons en quoi cette phase intermédiaire propose des propriétés intéressantes, et comment il est possible d'en tirer partie.

Plan du manuscrit

La thèse s'articulera en cinq chapitres, le premier chapitre s'attachera à décrire l'évolution de PbZrO_3 en fonction de la température, d'en identifier les différentes transitions de phase et ses propriétés diélectriques. Le chapitre suivant proposera de déterminer les propriétés de polarisation des différentes phases ainsi que l'influence du champ électrique sur le système. Dans le troisième chapitre, nous étudierons l'effet de la pression hydrostatique sur la structure de PbZrO_3 , puis le chapitre 4 s'attachera à décrire la réponse dynamique de PbZrO_3 en particulier lors de mesures diélectriques en fonction de la fréquence et du temps. Enfin le dernier chapitre proposera notre interprétation du comportement de PbZrO_3 observé dans les quatre premiers chapitres de la thèse.

Chapitre 1

Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

1.1 La structure de PbZrO_3

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps la démarche historique amenant à considérer le groupe d'espace $Pbam$ à température ambiante avant de présenter nos résultats et la façon dont ils s'inscrivent dans un contexte où l'ensemble des travaux réalisés sur PbZrO_3 , a été réalisé il y a une trentaine d'années.

1.1.1 Historique de la détermination de la structure de 1935 à 1983

Maille unitaire de symétrie tétragonale

La première trace écrite concernant l'étude de PbZrO_3 (PZO) remonte à 1935 [24]. Elle traite de sa structure cristalline à température ambiante. Dès cette première observation, il apparaît que la figure de diffraction de PZO présente des surstructures (SSR). Pour Hoffmann, elles résultent d'un triplement de maille. En 1946, Megaw [39] attribue à PZO une structure tétragonale avec $c/a = 0.988$ (fig. 1.1) et note également la présence de surstructures dues selon elle soit à la présence d'une autre phase soit à une multiplicité de la maille supérieure ou égale à 2. En 1950, Roberts [46] confirme la symétrie tétragonale avec $c/a \simeq 0.99$ à 298 K et cubique à 573 K. Il rapporte également la valeur de la constante diélectrique en fonction de la température. L'auteur compare alors BaTiO_3 (BT) et PbZrO_3 et met en avant la ressemblance de l'évolution de la constante diélectrique malgré le fait que PbZrO_3 possède un rapport $c/a < 1$ alors que le rapport c/a est supérieur à un dans le cas de BaTiO_3 .

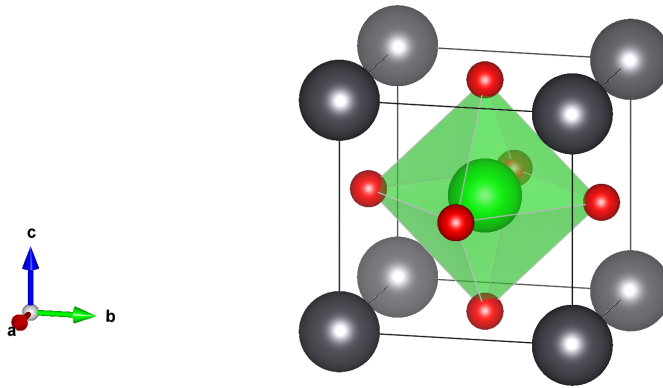


FIGURE 1.1 – Maille unitaire de PbZrO_3 ($Z=1$) pseudo-cubique avec $c/a = 0.988$ déterminée par Megaw [39]. En noir les atomes de plomb, en rouge les atomes d'oxygène, en vert l'atome de zirconium.

Déplacement antiparallèle des atomes de plomb

L'étude de PZO s'est ensuite portée sur la détermination de l'origine des surstructures observées. L'observation pour la première fois d'un double cycle d'hystérésis appelé antiferroélectrique (AFE) par Shirane en 1951 ([56], voir le schéma fig.1.2) permet à ce dernier de proposer une image globale de PZO liant la structure aux propriétés. En effet, il propose d'attribuer la présence des surstructures au déplacement antiparallèle des atomes de plomb au sein de la maille. Ce déplacement permet d'expliquer le caractère antiferroélectrique et la multiplicité de la maille. Ainsi, il est proposé [54] une maille orthorhombique (indice "o") liée aux paramètres de la maille unitaire pseudocubique (indice "pc") par les relations suivantes : $a_o \simeq \sqrt{2} \times a_{pc} = 5,87 \text{ \AA}$, $b_o \simeq 2\sqrt{2} \times a_{pc} = 11,74 \text{ \AA}$ et $c_o \simeq 2 \times a_{pc} = 8,20 \text{ \AA}$ avec $a_{pc} \simeq 4,13 \text{ \AA}$ à température ambiante¹. La maille comporte 8 formules unités (40 atomes). Les atomes de plomb se déplacent selon l'axe a_o de $\pm 0,2 \text{ \AA}$ suivant a_o (voir fig.1.3). À titre de comparaison, le déplacement du plomb est légèrement plus important que celui du plomb dans PbTiO_3 tétragonal ($0,162 \text{ \AA}$) [20] et bien plus que celui du titane dans BaTiO_3 ($0,072 \text{ \AA}$) [7].

1. Les paramètres de mailles pseudo-cubique et orthorhombique sont liés par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} a_o \\ b_o \\ c_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{pc} \\ b_{pc} \\ c_{pc} \end{pmatrix}$$

En ce qui concerne les indices de Miller, ils sont liés par les mêmes matrices de passage que les paramètres de maille. On obtient ainsi les systèmes d'équations suivants :

$$\begin{cases} h_o &= h_{pc} + k_{pc} \\ k_o &= -2h_{pc} + 2k_{pc} \\ l_o &= 2l_{pc} \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_{pc} &= 1/2h_o - 1/4k_o \\ k_{pc} &= 1/2h_o + 1/4k_o \\ l_{pc} &= 1/2l_o \end{cases}$$

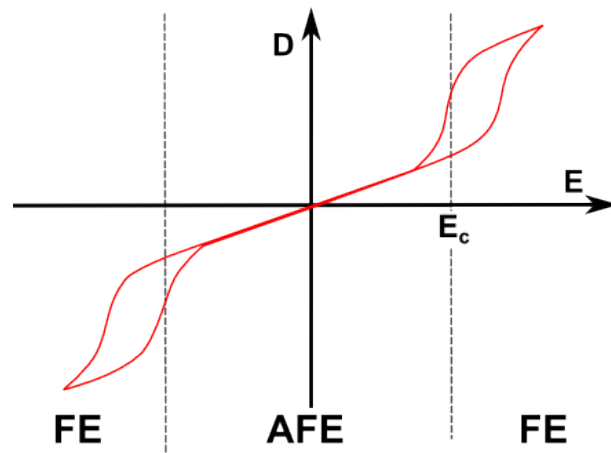


FIGURE 1.2 – Schéma d'un double cycle d'hysteresis D-E antiferroélectrique reproduit à partir de [53].

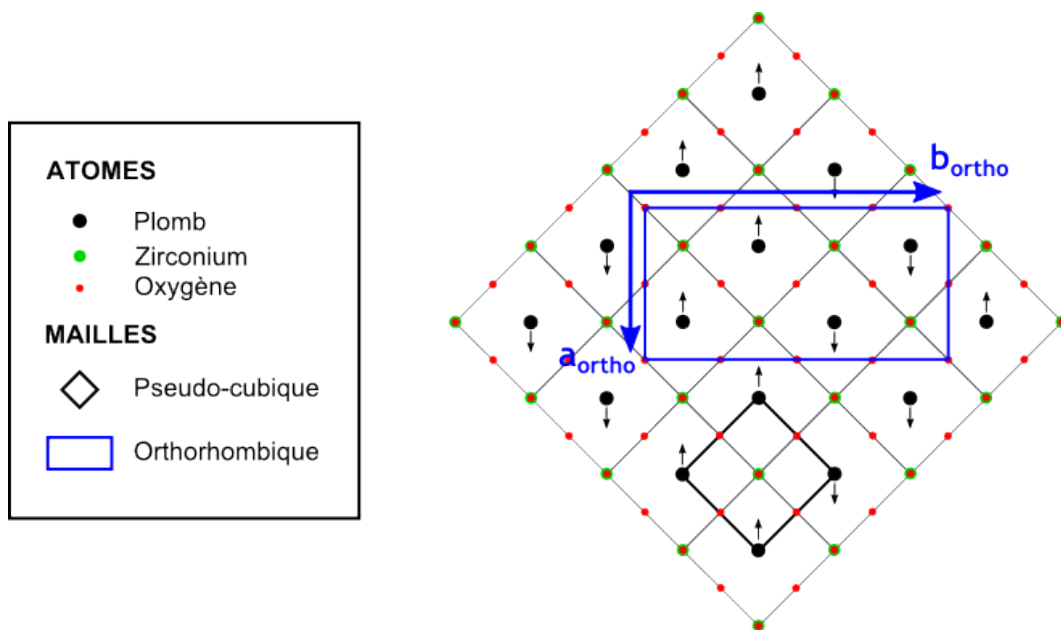


FIGURE 1.3 – Schéma du déplacement des atomes de plomb dans le plan (ab) et projections des mailles orthorhombique ($Z=8$) et pseudo-cubique ($Z=1$).

La structure peut également être décrite comme un enchaînement de deux plans (ac)_o avec un déplacement de $-0,2 \text{ \AA}$ (en rouge sur la fig.1.4) des atomes de plomb puis de deux plans avec un déplacement de $+0,2 \text{ \AA}$ (en bleu). Nous verrons plus tard le détail des déplacements atomiques.

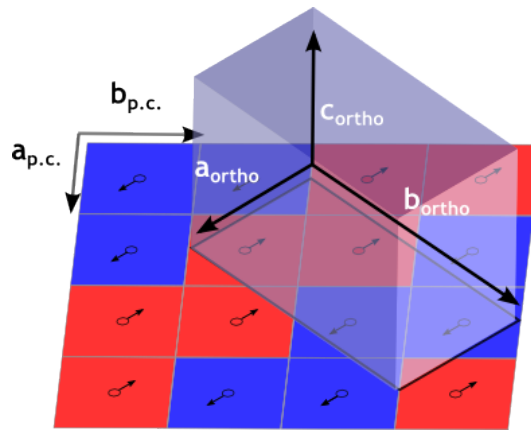


FIGURE 1.4 – Schéma représentant la séquence des déplacements antiparallèles et la maille orthorhombique.

Il est à noter que très peu de doubles cycles d'hystérésis ont été rapportés sur PZO massif. Après les données expérimentales de Shirane en 1951 [56] (à $T=501\text{ K}$ pour $E_c=15\text{ kV/cm}$), Smolenski [61] et Fesenko [13] ont publié des dessins de cycles obtenus à différentes températures. Pour Smolenski, ce sont des cycles obtenus entre 474 K et 505 K pour des valeurs de champs avoisinant 23 kV/cm . Quant au schéma présent dans l'article de 1975, il représente un cycle obtenu à 293 K avec $E_c=100\text{ kV/cm}$. Enfin, en 1995, Viehland [76] publie des cycles d'hystérésis à 473 K et 483 K qui semblent être intermédiaires entre un cycle ferroélectrique et un cycle antiferroélectrique. Il est intéressant de voir que PZO est considéré par beaucoup comme l'antiferroélectrique modèle alors que seulement quatre groupes ont publié des cycles AFE en 80 ans d'étude. Le nombre réduit de cycle AFE obtenus sur PZO s'explique par la valeur élevée de champ qu'il faut appliquer pour aligner l'ensemble des dipôles dans la même direction. Un travail important a ainsi été réalisé par la communauté pour trouver, à partir de PZO, les dopants permettant de réduire la valeur du champ électrique à appliquer. Ceci explique pourquoi la majorité des doubles cycles d'hystérésis publiés ont été obtenus sur des pérovskites basées sur PZO et non pas sur PZO lui-même. Finalement, si le double cycle d'hystérésis est souvent considéré comme la signature de l'antiferroélectricité, il n'est ni suffisant ni nécessaire pour pouvoir définir un matériau comme antiferroélectrique. Le double cycle juste au-dessus de la T_c de BaTiO_3 en est une illustration [37].

Groupe d'espace centrosymétrique ou non ?

Une fois les dimensions de la maille définies, l'étape suivante fut, pour la communauté, d'en définir le groupe d'espace. Sawaguchi propose deux symétries [53]; une symétrie $D_{2h}(9)$ ($Pbam$, n°55) et une symétrie $C_{2v}(8)$ ($Pba2$, n°32). La différence entre les deux groupes d'espace est l'absence de centre de symétrie pour $Pba2$ [21] ce qui autorise l'existence d'une polarisation non nulle selon l'axe c . La mesure d'un coefficient piezoélectrique $d_{33} = 10^{-13}\text{ C/N}$ sur une céramique de PZO effectuée par Roberts [47] laisse penser que la symétrie $Pba2$ est la mieux adaptée puisque la symétrie $Pbam$ n'autorise pas la piezoélectricité. Des mesures optiques [30] confirment qu'il n'y a aucune polarisation dans le plan

(ab) mais ne donnent pas d'information sur l'axe c. Jona en 1957 [31], grâce à la diffraction de rayons X et de neutrons, affine la structure et propose une symétrie $Pba2$ qui, comme souligné ci-dessus, est compatible avec la piezoélectricité observée par Roberts [47]. Les positions des atomes rapportées indiquent que les déplacements des atomes dans le plan (ab) sont totalement compensés, alors que dans la direction c, les dipôles induits par ces déplacements ne se compensent pas (voir fig.1.5). Il est tout de même noté que si PZO possède une polarisation selon l'axe c, le déplacement le plus remarquable reste le déplacement des atomes de plomb dans le plan (ab).

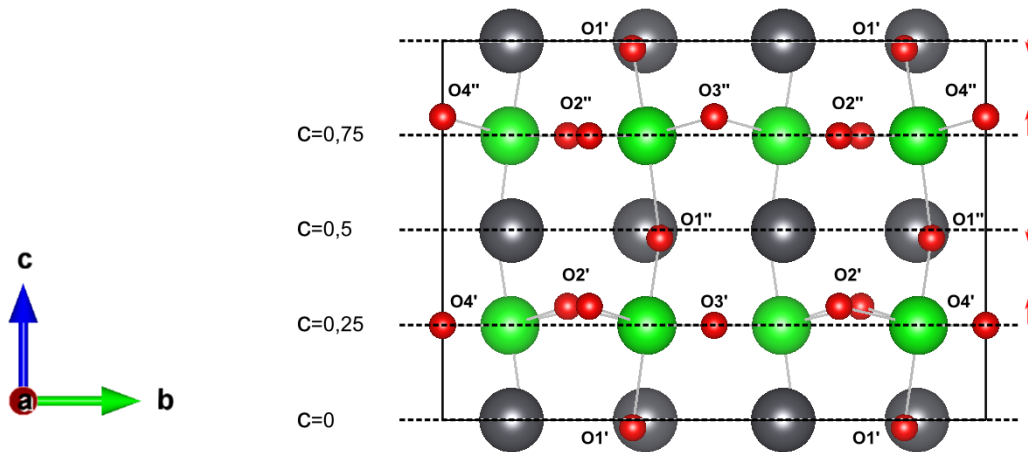


FIGURE 1.5 – Projection selon le plan (bc) de la structure à 300 K affinée par Jona [31].

En utilisant les positions rapportées par Jona et les charges effectives calculées par Amisi [1], il est possible de remonter à une approximation de la valeur de polarisation spontanée (P_S) selon l'axe c grâce à la formule suivante :

$$P_{S,z} = \frac{1}{V_{maille}} \times \sum_{\text{atomes}} \delta_{i,z} Z_i^* \quad (1.1)$$

Où V_{maille} est le volume de la maille orthorhombique, $\delta_{i,z}$ est le déplacement de l'atome i le long de l'axe z par rapport à la position idéale de la structure pérovskite centrosymétrique cubique et Z_i^* est la charge effective calculée par Amisi[1], tel que $Z_{O1',O1''}^* = -5,04$ e et $Z_{O2',O2'',O3',O3'',O4',O4''}^* = -2,49$ e (numérotation des oxygènes selon Jona [31] voir fig.1.5). Seuls les atomes d'oxygène participent à l'apparition d'une polarisation car selon l'axe z, $\delta_{Zr} = \delta_{Pb} = 0$.

La polarisation ainsi calculée donne une valeur de $P_S = 4,387 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Si la structure est telle que Jona l'a décrite et que les charges effectives utilisées pour le calcul donnent une bonne approximation de la nature des liaisons, alors il devrait être assez facile de détecter cette polarisation sur PZO massif à température ambiante. Or aucun auteur n'a jamais publié de polarisation de cet ordre de grandeur à température ambiante. Le groupe d'espace et les positions des atomes ne sont pas en accord avec les propriétés de polarisation du matériau. Pour différencier deux structures cristallographiquement très proches comme ici, il paraît pri-

mordial de réaliser des aller-retours entre détermination structurale et mesure de propriétés de polarisation.

Le choix du groupe d'espace centrosymétrique $Pbam$

Les mesures de polarisation sur monocristaux ont permis de donner des informations décisives concernant les propriétés de polarisation de PZO et donc sa structure. En effet, l'absence de joints de grains, comme dans les céramiques, limite les courants de fuites. Par ailleurs, les mesures permettent, grâce à la connaissance de l'orientation cristalline, de contrôler les propriétés selon l'axe cristallographique choisi. Les mesures effectuées sur céramique donnent quant à elles une information moyennée sur l'ensemble des orientations. Faut de monocristaux de taille suffisante pour réaliser des mesures de polarisation, les positions déterminées par Jona restent la référence pendant 25 ans. Il a fallu attendre les articles de Scott en 1972 [55] et Fesenko en 1976 [13] pour voir publier les premières études sur des monocristaux de taille satisfaisante. Leurs mesures ne mettant pas en évidence la présence d'une polarisation dans la direction c , Fujishita [16] affine à son tour la structure. Elle est désormais centrosymétrique et reprend la symétrie $Pbam$ proposée plus tôt par Sawaguchi [53]. De plus, il décrit le système de rotation des octaèdres d'oxygène comme étant $a^-a^-c^0$ selon la nomenclature définie par Glazer [19]. C'est-à-dire qu'il existe une rotation en antiphase des octaèdres d'oxygène suivant l'axe a_{pc} et b_{pc} et aucune rotation suivant l'axe c . La structure de PbZrO_3 affinée par Sawaguchi est prise comme point de départ pour notre étude.

Pour résumer, la structure est définie comme :

- une maille avec $Z=8$ telle que $a=5,87 \text{ \AA} \simeq \sqrt{2}a_{pc}$, $b=11,74 \text{ \AA} \simeq 2\sqrt{2}a_{pc}$ et $c=8,20 \text{ \AA} \simeq 2a_{pc}$
- un groupe d'espace $Pbam$ (55)
- un déplacement antiparallèle des atomes de plomb et de zirconium selon l'axe a_o
- un système de rotation des octaèdres d'oxygène $a^-a^-c^0$

En ce qui concerne l'existence d'une polarisation selon l'axe c , il n'existe pas d'éléments suffisamment convaincants pour s'en persuader. Le groupe d'espace $Pbam$ décrit l'ordre à longue portée de PbZrO_3 et est en accord avec ses propriétés de polarisation.

1.1.2 Notre affinement de la structure de PbZrO_3 à température ambiante

Notre affinement structural à 300 K permet de comprendre la structure orthorhombique de PbZrO_3 et permet d'identifier les réflexions dues au déplacement antiparallèle des atomes de plomb ou de zirconium et celles dues aux rotations des octaèdres d'oxygène. Afin d'avoir accès aux déplacements des atomes d'oxygène, il est judicieux de choisir la diffraction neutronique plutôt que la diffraction des rayons X. En effet, l'oxygène étant un atome léger ($Z=8$), il contribue beaucoup moins à la diffraction des rayons X que le plomb ($Z=82$). Les affinements sont ainsi réalisés à partir de données acquises au laboratoire Léon Brillouin par Florence Porcher sur la ligne 3T2 ($\lambda=1,2252 \text{ \AA}$, $1/\lambda=0,816 \text{ \AA}^{-1}$) (voir fig.1.6). L'affinement Rietveld de la structure est réalisé grâce au logiciel Jana [42]. L'échantillon étudié est une poudre de PbZrO_3 synthétisée par mélange d'oxydes solides au laboratoire.

Tableau 1.1 – Dimensions de la maille à 300 K.

paramètre	orthorhombique	pseudo-cubique
a	5,878 Å	4,156 Å
b	11,7829 Å	4,166 Å
c	8,2275 Å	4,114 Å

Tableau 1.2 – Résultat de l'affinement de la structure de PbZrO₃ à 300 K.

atome	position de Wyckoff	occupation	x	y	z	$U_{iso}(\text{Å}^2)$
Pb1	g	0,5	0,70828	0,12368	0	0,02226
Pb2	h	0,5	0,70822	0,12778	0,5	0,01629
Zr	i	1	0,24265	0,12418	0,24602	0,00745
O1	g	0,5	0,27179	0,1548	0	0,01355
O2	h	0,5	0,29624	0,09861	0,5	0,01355
O3	i	1	0,03017	0,26039	0,2768	0,01355
O4	f	0,5	0	0,5	0,20376	0,01355
O5	e	0,5	0	0	0,22961	0,01355
$R_{exp}=1,21$		$R_p=4,09$	$wR_p=5,38$	$GOF=4,43$		

Le facteur R_p quantifie l'écart entre le diagramme calculé et expérimental.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i(obs)} \times 100 \quad (1.2)$$

avec i qui représente chaque point du diagramme, $y_i(obs)$ et $y_i(calc)$ sont respectivement l'intensité observée et calculée. Le facteur wR_p pondère l'écart en fonction de l'incertitude standard de chaque point. En pratique, cela donne une importance plus grande aux pics les plus intenses.

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i y_i(obs)^2}} \times 100 \quad (1.3)$$

avec le poids w_i

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_i(obs)]} \quad (1.4)$$

En général, on considère un fit comme acceptable si R_p et wR_p sont inférieurs à 10%. Le facteur R_{exp} donne une indication sur la qualité des données.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i y_i(obs)^2}{n - p}} \times 100 \quad (1.5)$$

avec n le nombre de points et p le nombre de paramètres affinés.

Le GOF (Goodness Of Fit) compare le R_{exp} et le wR_p .

$$GOF = \frac{wR_p}{R_{exp}} \quad (1.6)$$

CHAPITRE 1 : Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

Au final le GOF apporte une information supplémentaire par rapport au R_p et wR_p puisqu'il prend en compte la qualité des données obtenues. Lorsqu'il est égal à 1 alors le modèle est aussi bon que possible compte tenu de la qualité des données.

U_{iso} (\AA^2) est une valeur décrivant l'agitation thermique. Elle correspond à la moyenne du carré du déplacement atomique $\langle u^2 \rangle$ (en anglais *mean-square atomic displacement*).

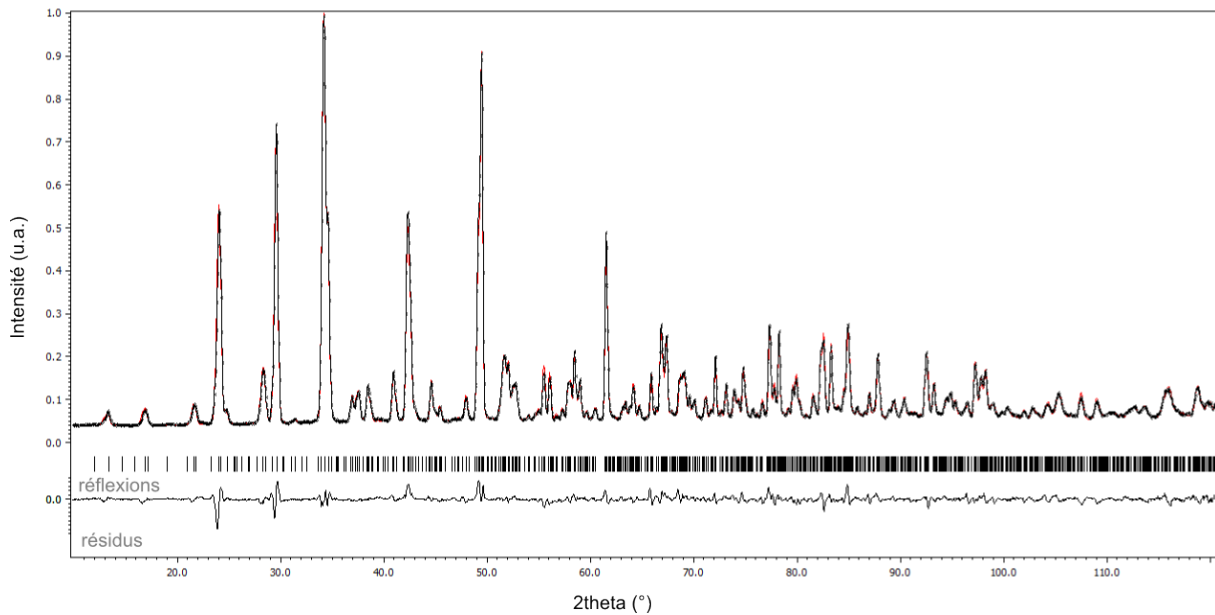


FIGURE 1.6 – Diffractogramme de diffraction neutronique observé (en noir) et simulé (en rouge) de PbZrO_3 à $T=300$ K.

Le résultat de l'affinement est résumé dans les tableaux 1.1 et 1.2 et illustré par la fig.1.7. La comparaison avec les données de la littérature apporte la confirmation que la structure du PbZrO_3 synthétisé au laboratoire est semblable à celles rapportées par les autres auteurs. Le déplacement des atomes de plomb en $z=0$ ($\text{Pb}_{z=0}$) et $z=0,5$ ($\text{Pb}_{z=0,5}$) dans le plan (ab) est cohérent avec les données de la littérature (voir fig. 1.8). Spécifiquement, on remarque que $\text{Pb}_{z=0,5}$ contrairement à $\text{Pb}_{z=0}$ ne se déplace pas parfaitement dans la direction a_o (voir fig. 1.9). Les deux plans de plomb se comportent donc différemment. En ce qui concerne le zirconium dans le plan (ab), son déplacement est également en accord avec la majeure partie des auteurs (sauf [19]), c'est-à-dire qu'il se déplace aussi dans la direction $[110]_{pc}$. Il est confirmé que le déplacement des atomes de plomb est plus important que celui de l'atome de zirconium. Ainsi, l'arrangement des atomes de plomb est le marqueur principal du caractère antipolaire de la structure.

L'affinement confirme également le système de rotation des octaèdres d'oxygène $a^- a^- c^0$ visible sur la figure 1.7 en particulier sur la projection dans le plan (bc)_o. En mesurant l'angle entre un atome de zirconium en $z \simeq 0,25$, l'atome d'oxygène le plus proche en $z \simeq 0,5$ et l'atome de zirconium en $z \simeq 0,75$, on obtient un angle de rotation d'environ $11,8^\circ$.

1.1 La structure de PbZrO_3

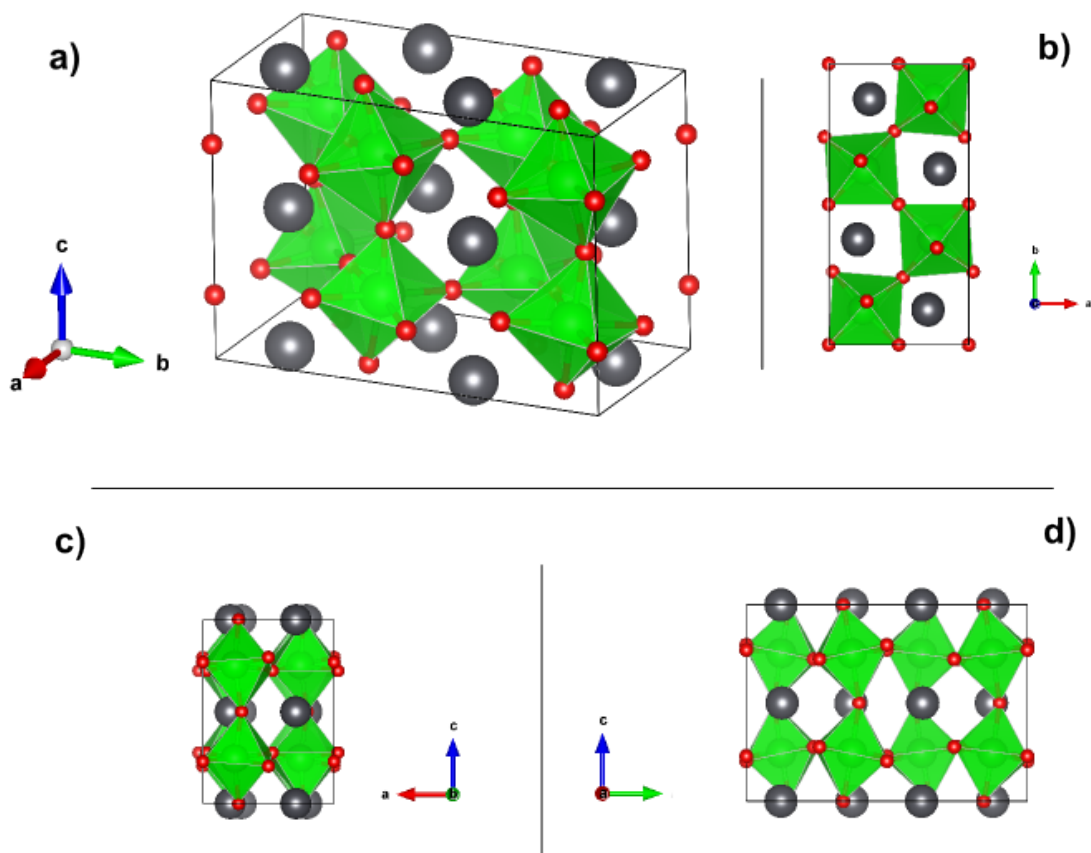


FIGURE 1.7 – Structure de PbZrO_3 à 300 K.

CHAPITRE 1 : Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

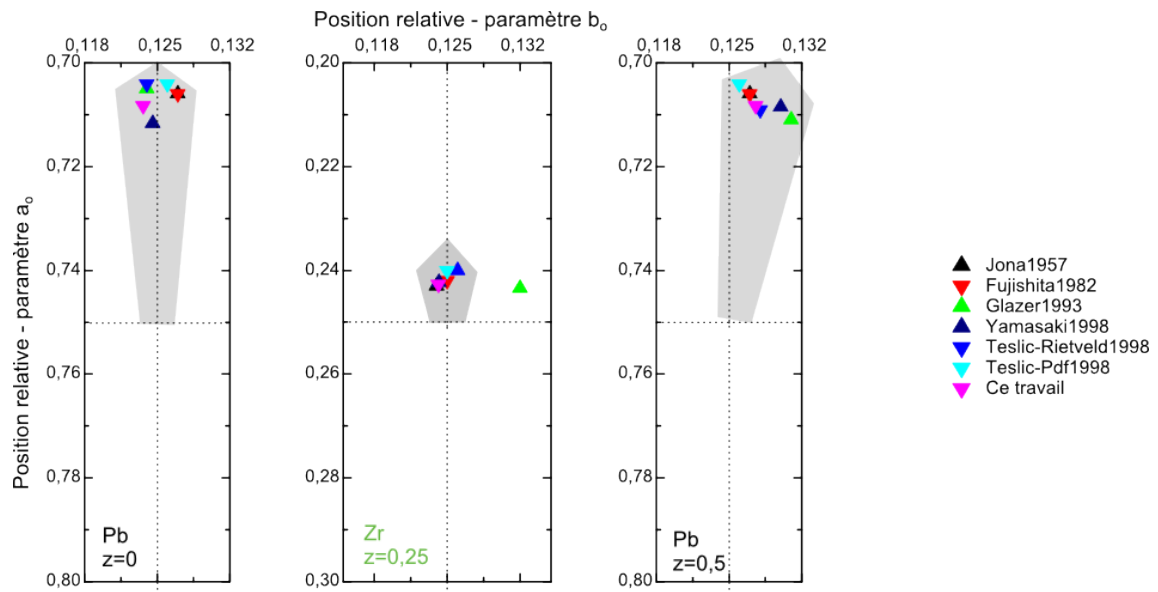


FIGURE 1.8 – Comparaison des positions des atomes de plomb et de zirconium entre la littérature et cette étude : position de l'atome a) de plomb dans le plan (ab) pour $z=0$, b) de zirconium dans le plan (ab), c) de plomb pour $z=0,5$.

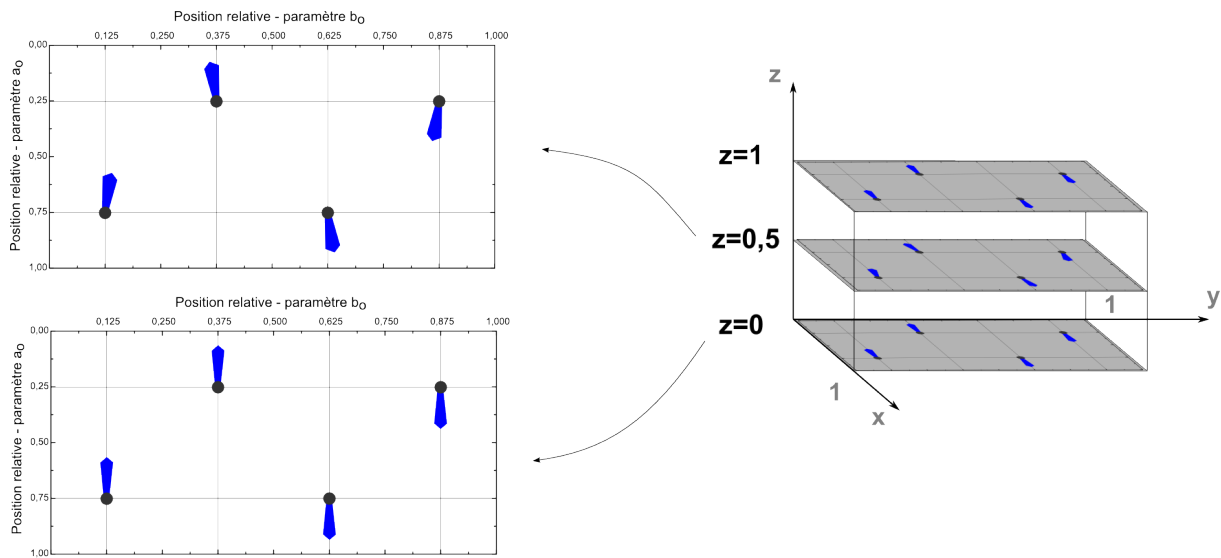


FIGURE 1.9 – Schéma représentant la différence de comportement entre les atomes de plomb du plan $z=0$ et $z=0,5$.

Position des atomes de zirconium selon l'axe z

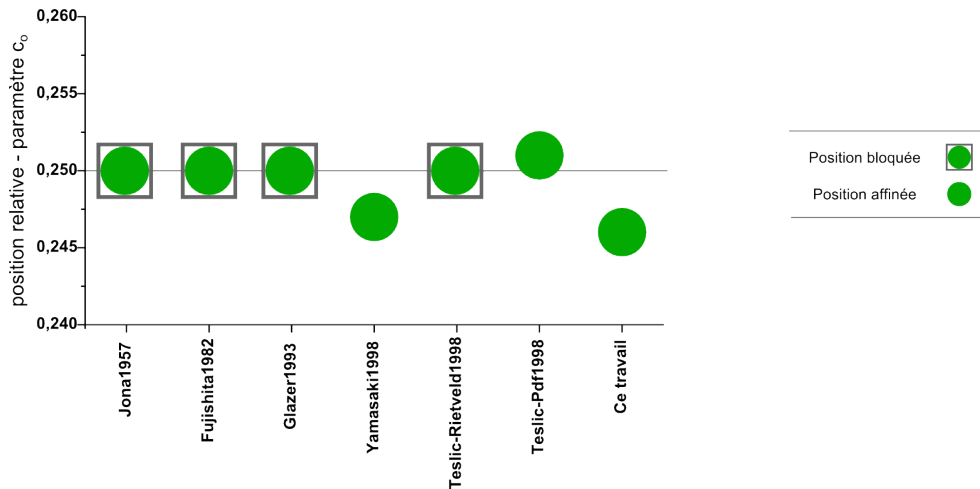


FIGURE 1.10 – Comparaison des positions du zirconium selon l'axe z.

La différence entre notre affinement et les données de la littérature concerne aussi la position de l'atome de zirconium par rapport au plan $z=0,25$ (voir fig. 1.10). Ce point nécessite une analyse plus poussée de l'influence de la position du zirconium sur la qualité de l'affinement ainsi qu'une analyse de la littérature. Il faut noter néanmoins que la structure étant centrosymétrique, le déplacement de l'atome de zirconium par rapport à la position $z=0,25$ ne crée pas de moment dipolaire. Il crée un déplacement antiparallèle selon l'axe z. L'affinement des données de diffraction neutronique donne $z_{\text{Zr}}=0,246$. Afin de déterminer l'influence du déplacement de l'atome de zirconium sur la qualité du fit, la procédure utilisée est la suivante :

- le point de départ est l'affinement rapporté dans le tableau 1.2
- la position de l'atome de zirconium est ensuite modifiée arbitrairement puis bloquée
- les facteurs d'accord obtenus sont ensuite tracés (voir figure 1.11) en fonction de la position du zirconium

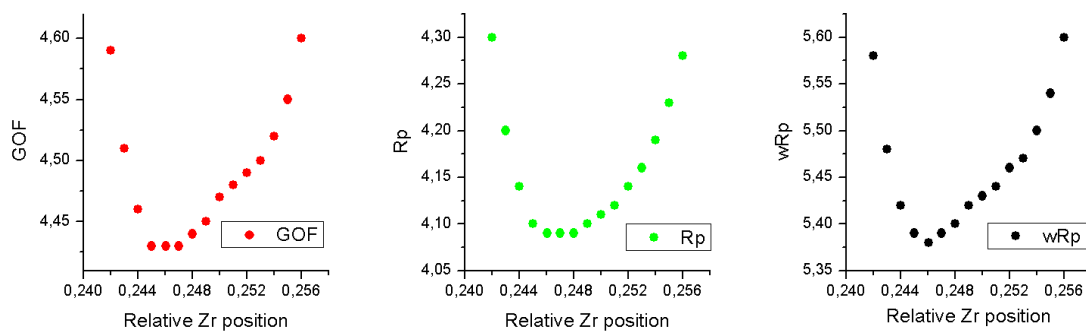


FIGURE 1.11 – Facteurs d'accord en fonction de la position du zirconium selon l'axe z.

Lorsque l'on s'écarte de la position $z=0,246$ les facteurs d'accord augmentent rapidement. Bien que l'augmentation soit moins importante lorsque l'on se rapproche de $z=0,25$ que lorsque l'on s'en éloigne, ce résultat confirme le fait que $z=0,25$ n'est pas la meilleure solution pour la structure. Dans la littérature, Fujishita [16] trouve un facteur d'accord légèrement meilleur pour $Z_{Zr} \neq 0,25$ ($R_{wp}=7,5\%$ pour $z_{Zr}=0,242$ au lieu de $7,7\%$). L'auteur préfère toutefois rester prudent et préconise le recours à une expérience de diffraction à plus grand angle pour conclure sur ce sujet. Yamasaki publie en 1998 [84] une étude réalisée avec un rayonnement synchrotron ($\lambda=0,35 \text{ \AA}$) consistant à identifier l'origine des surstructures. Il choisit 335 réflexions dues aux surstructures n'étant pas affectées par l'effet des macles. Il en conclut finalement que le doublement de maille selon l'axe c n'est pas dû uniquement aux rotations d'oxygène mais également au déplacement en antiphasse selon l'axe z des atomes de zirconium. Il rapporte ainsi une valeur de $z_{Zr}=0,247$ assez proche de la valeur obtenue ici ($z_{Zr}=0,246$).

Pour conclure, la structure que nous avons déterminée (résumée dans le tableau 1.2) est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature et nous permet de préciser l'existence et l'amplitude d'un déplacement antiparallèle du zirconium dans la direction z ainsi qu'un déplacement différents des atomes de plomb dans les plans $z=0$ et $z=0,5$. Par ailleurs, Il faut noter que la présence de défauts (lacunes par exemple) peut permettre l'apparition de moments dipolaires qui, s'ils sont corélés à longue portée, peuvent influencer de manière significative la nature polaire de PbZrO_3 .

Identification des surstructures

Afin de faciliter la compréhension de la suite de l'étude, il est nécessaire d'identifier l'origine des réflexions. À l'aide du logiciel mercury (logiciel édité par le CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre), des diagrammes de diffraction de rayons X (avec $\lambda_{CuK\alpha 1}=1,56054 \text{ \AA}$) sont simulés puis comparés (voir fig.1.12). Il est ainsi possible d'identifier le rôle des différents atomes dans l'apparition de certaines réflexions. La structure de départ est la structure affinée précédemment puis les différents types d'atomes sont chacun leur tour mis en position idéale.

En ce qui concerne les pics de Bragg principaux, il n'y a pas de différence notable entre les quatre diagrammes. Les familles $\{100\}$, $\{110\}$ sont doubles et $\{111\}$ est unique. La multiplicité de ces familles de plans confirme la symétrie pseudo-tétragonale de la maille unitaire ($Z=1$). En ce qui concerne les surstructures : premièrement, l'information que l'on peut apporter est que le déplacement des atomes de zirconium n'entraîne pas de modification importante visible sur ces diagrammes DRX. Nous avons vu précédemment que lorsque l'on réalise des affinements Rietveld sur les données obtenues par diffraction de neutrons, il est possible, en s'appuyant sur les facteurs d'accord, d'étudier les déplacements des atomes de zirconium mais qu'ici leur influence sur le diagramme de diffraction des rayons X n'est pas visible. Deuxièmement, les rotations d'oxygène modifient l'intensité des surstructures. Tout d'abord, elles sont responsables en grande partie de l'existence des réflexions $(-1/2 \ 3/2 \ 1/2)_{pc}$ et $(-1/2 \ 1/2 \ 3/2)_{pc}$ mais elles ont également un effet sur l'intensité de la surstructure $(1/4 \ 3/4 \ 0)_{pc}$ (voir fig.1.12) qui est un exemple représentatif des réflexions du type $(h/4 \ k/4 \ l)_{pc}$ avec h et k impairs et $h \neq k$ dues aux déplacements antiparallèles des plombs. En effet, le déplacement antiparallèle des atomes de plombs est responsable de la présence de nom-

breuses surstructures du type $(h/4 \ h/4 \ l)_{pc}$ avec h et k impairs et $h \neq k$. Lorsque les atomes de plombs sont replacés dans leur position idéale, ces surstructures disparaissent totalement. Ces déplacements jouent un rôle moindre dans la présence des surstructures $(-1/2 \ 3/2 \ 1/2)_{pc}$ et $(-1/2 \ 1/2 \ 3/2)_{pc}$.

Pour conclure, on retiendra l'existence de surstructures qui sont des marqueurs de la phase orthorhombique de PbZrO_3 . En effet, les surstructures $(h/4 \ h/4 \ l)_{pc}$ avec h et k impairs et $h \neq k$ sont les témoins de la présence de déplacements antiparallèles des atomes de plomb au sein de la maille. Nous verrons plus tard que les intensités de ces réflexions seront utilisés pour caractériser la présence de la phase orthorhombique près de la température de transition de phase. Les surstructures $(-1/2 \ 3/2 \ 1/2)_{pc}$ et $(-1/2 \ 1/2 \ 3/2)_{pc}$ caractéristiques des rotations en antiphasse des octaèdres d'oxygène sont moins intenses. L'évolution de leur intensité sera étudiée en complément et comparée à celle des surstructures dues au déplacement antiparallèle du plomb. Nous avons ainsi identifié les marqueurs de deux ordres à longue portée. Nous détaillons également le massif $\{223\}$ (fig.1.13) qui nous renseigne sur le fait que lorsque les atomes de plomb sont replacés dans leur position idéale les réflexions ce massif sont plus intenses (augmentation de la réflexion (223) et apparition la réflexion $(\bar{2}23)$). Nous verrons dans le suite de la thèse que la variation d'intensité de ce massif pourra être utilisé pour suivre les transitions de phase proche de la température de Curie.²

2. Si l'on détermine maintenant les modes de vibration responsables de l'apparition des réflexions des surstructures ; le déplacement antiparallèle des plombs correspond au mode de vibration nommé Σ_3 ayant comme vecteur d'onde $q_{\Sigma_3}=(1/4 \ 1/4 \ 0)$ et les rotations d'octaèdres correspondent au mode de vibration R_{25} ayant comme vecteur d'onde $q_{R_{25}}=(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ [15].

CHAPITRE 1 : Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

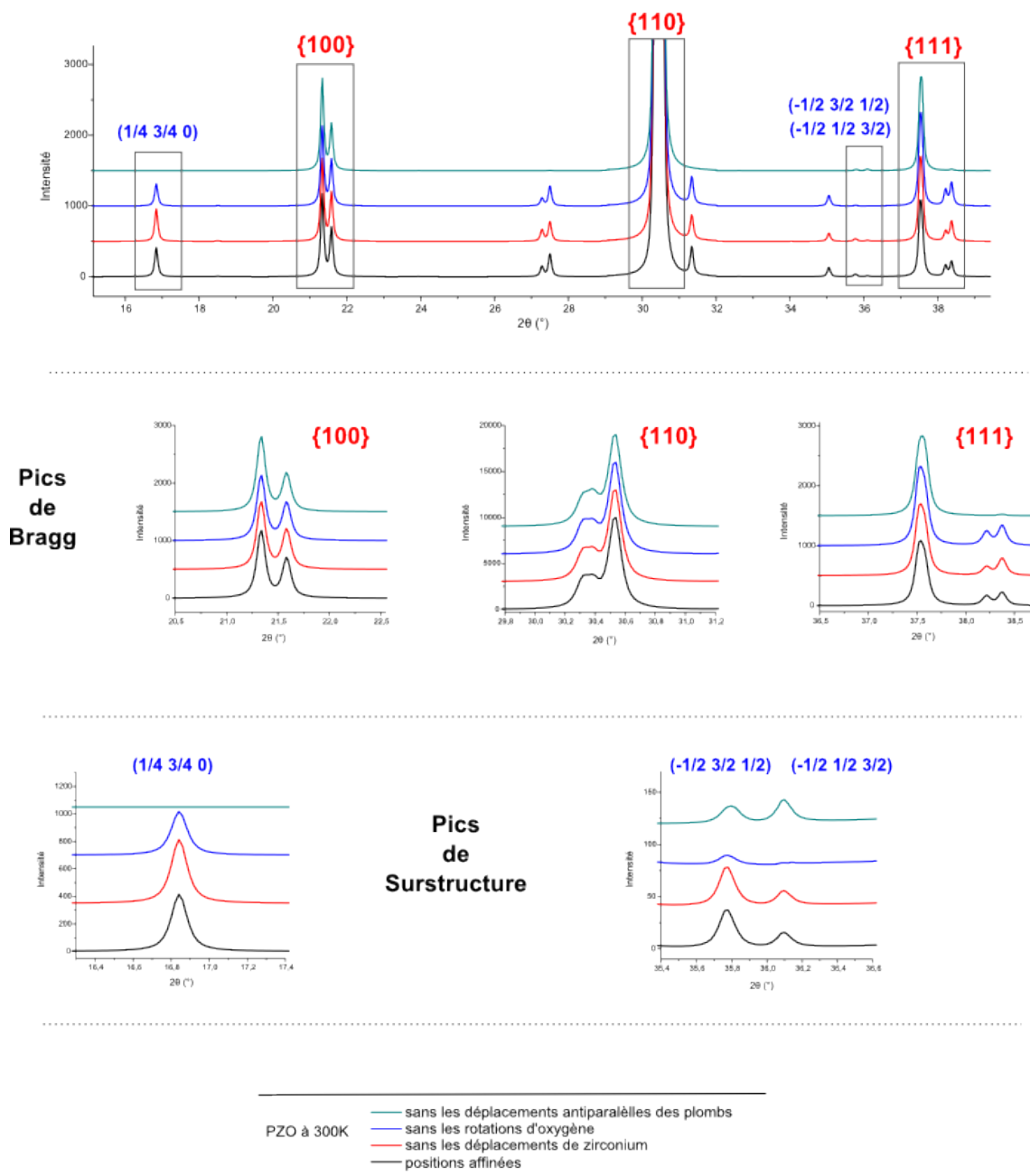


FIGURE 1.12 – Simulation de diagramme de diffraction de la structure orthogonale de PbZrO_3 ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Agrandissements sur les massifs $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{1/4 \ 3/4 \ 0\}$ et $\{3/2 \ 1/2 \ 1/2\}$.

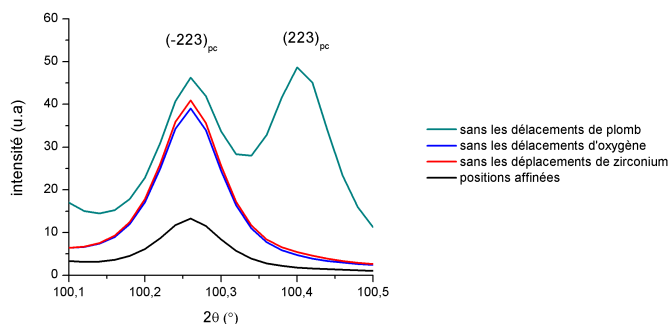


FIGURE 1.13 – Simulation de diagramme de diffraction de la structure orthogonale de PbZrO₃ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Agrandissements sur le massif $\{223\}$.

1.1.3 Affinement de la structure de PbZrO₃ à 10 K

Tableau 1.3 – Dimensions de la maille à 10 K.

paramètre	orthorhombique	pseudo-cubique
a	5,878 Å	4,156 Å
b	11,784 Å	4,166 Å
c	8,197 Å	4,098 Å

Tableau 1.4 – Résultat de l'affinement de structure de PbZrO₃ à 10 K.

atome	position de Wyckoff	occupation	x	y	z	Uiso (Å ²)
Pb1	g	0,5	0,69911	0,12293	0	0,00658
Pb2	h	0,5	0,70695	0,1294	0,5	0,0044
Zr	i	1	0,24124	0,12361	0,24792	0,00432
O1	g	0,5	0,2748	0,15645	0	0,00683
O2	h	0,5	0,30107	0,09534	0,5	0,00683
O3	i	1	0,03098	0,26166	0,27971	0,00683
O4	f	0,5	0	0,5	0,20216	0,00683
O5	e	0,5	0	0	0,22882	0,00683
$R_{exp}=1,22$		$R_p=2,66$	$wRp=3,49$	$GOF=2,87$		

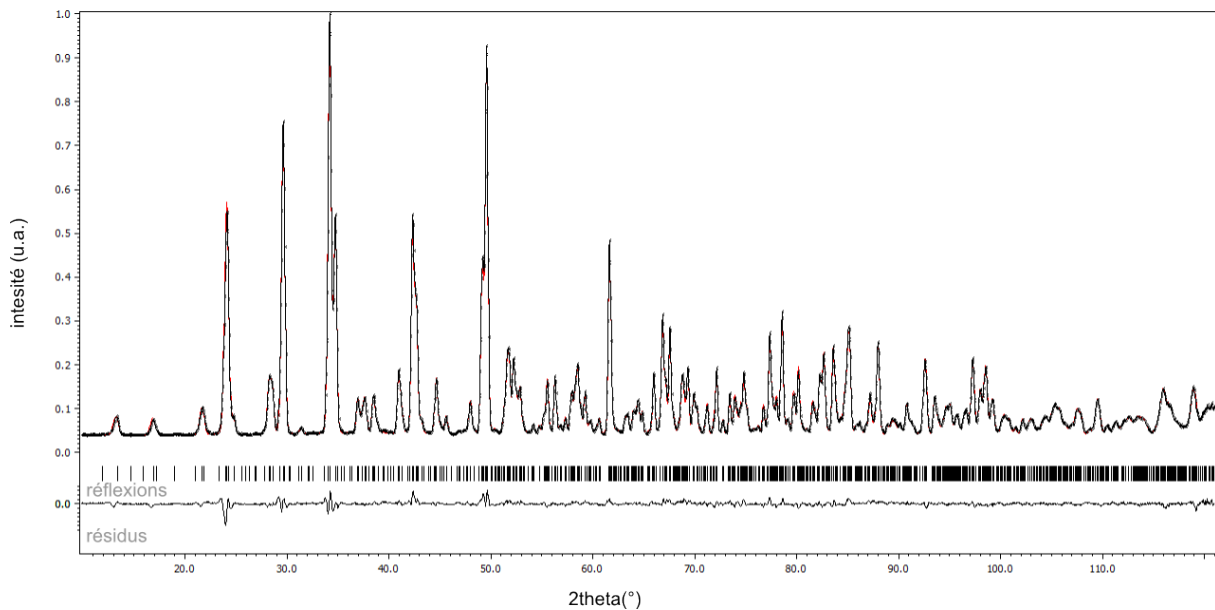


FIGURE 1.14 – Diffractogramme observé (en noir) et simulé (en rouge) de PbZrO_3 à 10 K.

Si l'on analyse la littérature, Teslic [66] est le seul à avoir rapporté un affinement de structure de PbZrO_3 à 10 K est réalisé en dessous de 70 K. Son étude à 20 K est donc le meilleur élément de comparaison avec notre étude. L'affinement de la structure de PbZrO_3 est réalisé à 10 K à partir de données de diffraction de neutrons. La première conclusion importante est que PbZrO_3 conserve sa symétrie $Pbam$ en dessous de 20 K (voir figure 1.14 et tableaux 1.3 et 1.4). Ensuite si l'on regarde plus en détails on retrouve les mêmes éléments que pour la structure à 300 K avec une évolution de l'amplitude des déplacements :

- Pour l'affinement de la structure à température ambiante nous avons remarqué que les deux plans de plomb ($z=0$ et $z=0,5$) se comportaient différemment. Le déplacement des atomes de plomb par rapport à la position idéale avait la même amplitude mais pas la même direction. En refroidissant, en plus de ne pas pointer dans la même direction l'amplitude du déplacement de $\text{Pb}_{z=0}$ est plus importante que $\text{Pb}_{z=0,5}$ (voir fig.1.15).
- L'angle de rotation des octaèdres d'oxygène est plus important il passe de $11,8^\circ$ à 300 K à $13,2^\circ$ à 10 K .
- La maille unitaire pérovskite est plus déformée. L'écart entre les paramètres a et b et le paramètre c augmente. Le rapport c_{pc}/a_{pc} passe de $0,989$ à 300 K à $0,985$ à 10 K (avec les données obtenues par affinement Rietveld en utilisant les approximations suivantes $c_{pc} = \frac{c_o}{2}$ et $a_{pc} = \frac{a_o/\sqrt{2} + b_o/(2 \times \sqrt{2})}{2}$).

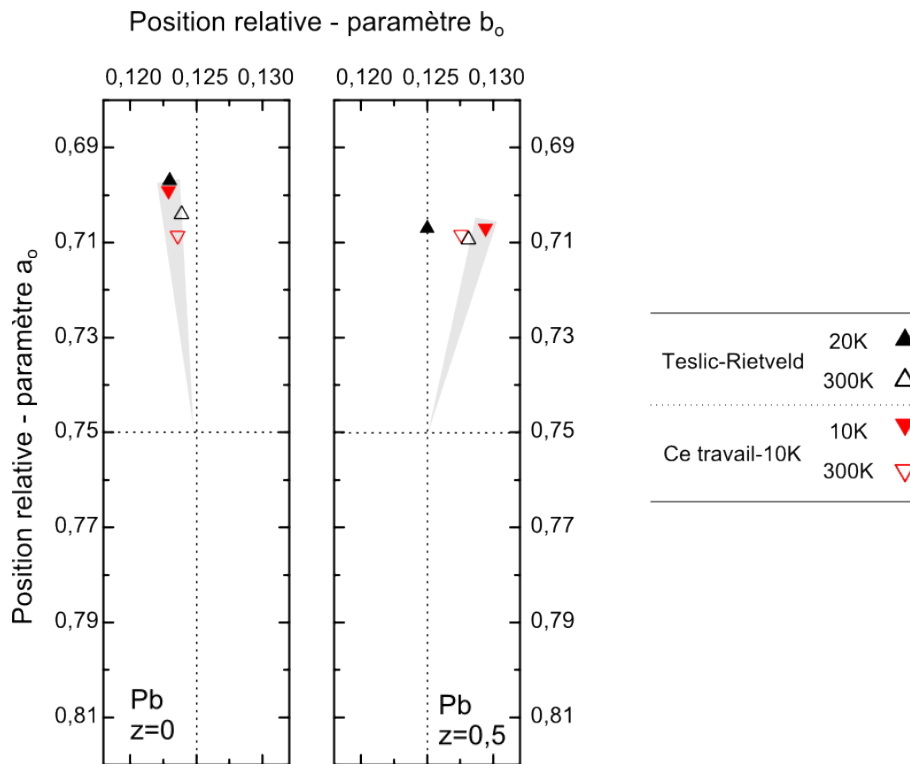


FIGURE 1.15 – Déplacement des atomes de plomb dans le plan (ab) pour PbZrO₃ à 10 K.

Quelques travaux de modélisation ont été réalisés par calcul *ab initio* (donc à 0 K) dans les années 90 ([60],[77]) dans le but de déterminer la structure du zirconate de plomb. Les résultats de simulation rapportent souvent que la structure rhomboédrique ferroélectrique $R3m$ est légèrement plus stable que la structure orthorhombique. C'est en 2005 que Johannes et Singh [29] ont publiés des résultats de modélisation *ab initio* confirmant $Pbam$ comme étant la symétrie de plus basse énergie pour PbZrO₃. Ici, on montre qu'expérimentalement la structure de PbZrO₃ conserve sa symétrie orthorhombique $Pbam$ entre 300 K et 10 K. Il est clair qu'aucune transition de phase n'est présente à basse température. Dans la partie suivante, nous verrons par contre que PbZrO₃, à haute température, affiche des changements structuraux originaux et complexes.

1.2 PbZrO₃ en fonction de la température

1.2.1 Coefficient de dilatation thermique et évolution des paramètres pseudo-tétragonaux

Comme détaillé dans la partie précédente, PbZrO₃ possède une structure antipolaire de 10 K à température ambiante. L'évolution des paramètres pseudo-tétragonaux ($a_{pt} = a_{pc} \simeq b_{pc} > c_{pt} = c_{pc}$) obtenus par DRX sur poudre (voir fig. 1.16) met en évidence une évolution continue des paramètres de maille entre 300 et 500 K suivie d'une transition vers une phase pour laquelle $a_{pt} = c_{pt}$. Ces deux multiplicités sont en accord avec une transition

CHAPITRE 1 : Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

de la maille orthorhombique (pseudo-tétragonale) antiferroélectrique vers la maille cubique paraélectrique. C'est le paramètre c_{pt} qui varie le plus et qui se rapproche du paramètre a_{pt} . Nous avons déjà vu que celui-ci subissait la plus grosse variation entre 300 et 10 K. Sur toute la gamme de température entre 10 K et 495 K le paramètre a_{pt} varie de $0,017 \pm 0,048\%$ alors que le paramètre c_{pt} varie de $0,88 \pm 0,04\%$. Le coefficient de dilatation thermique est fortement anisotrope, les dimensions du plan (ab) contenant le déplacement des atomes de plomb ne variant pratiquement pas. Il faut remarquer que la transition semble discontinue. Les valeurs c/a tracées pour PbZrO_3 (fig.1.17) peuvent être comparées avec celles de BaTiO_3 et PbTiO_3 (fig.1.18), comme exposé précédemment PbZrO_3 possède un rapport c/a inférieur à 1 contrairement aux deux ferroélectriques ; la valeur absolue de l'écart par rapport à 1 est comparable à celle de BaTiO_3 mais bien inférieure à celle de PbTiO_3 .

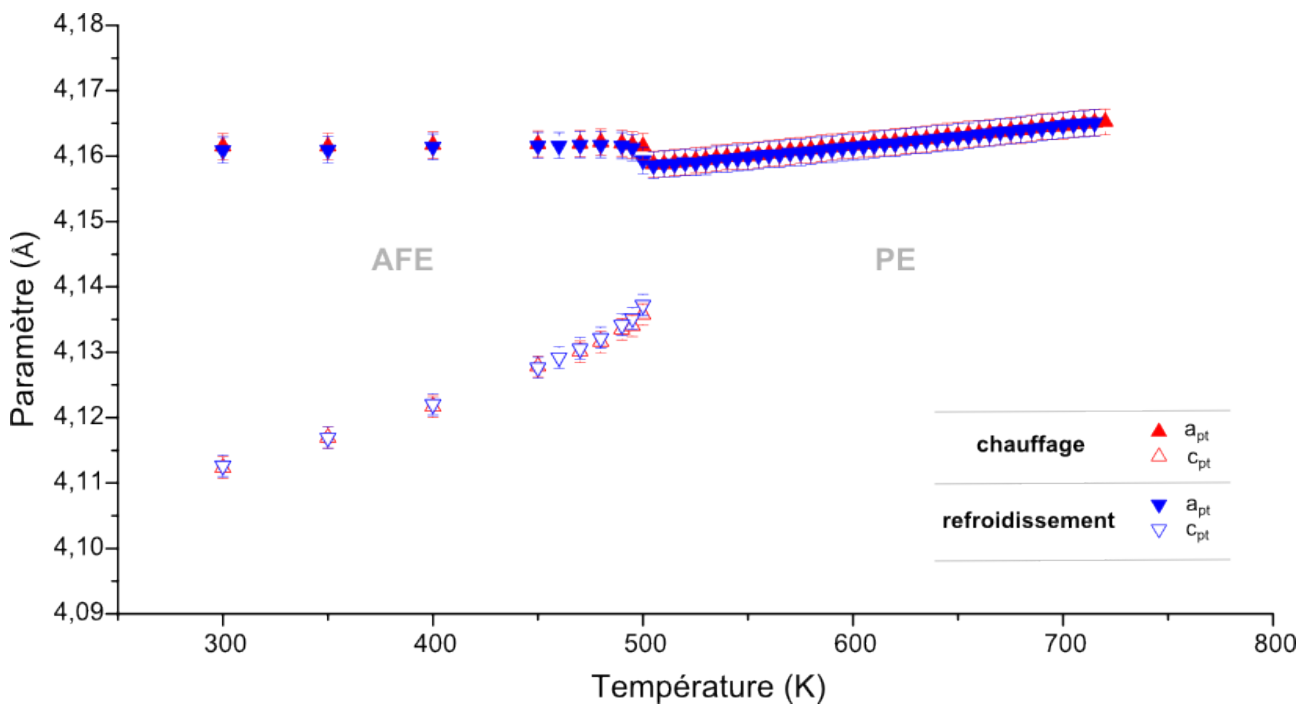


FIGURE 1.16 – Évolution des paramètres pseudo-tétragonaux en fonction de la température.

1.2 PbZrO₃ en fonction de la température

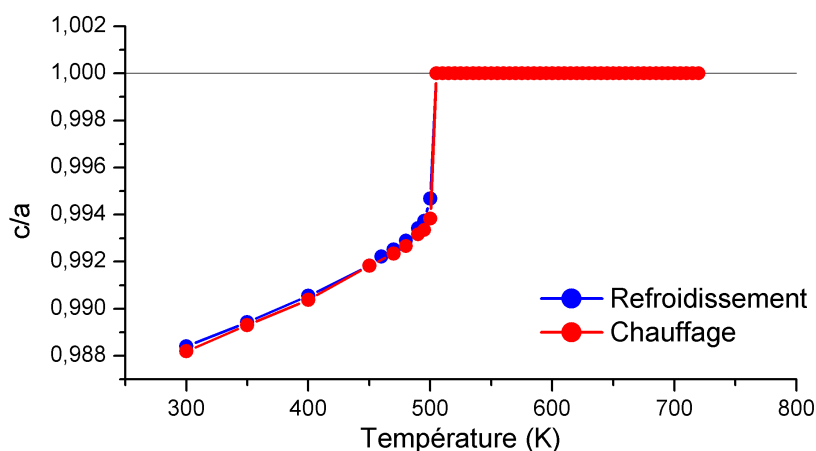


FIGURE 1.17 – Évolution du rapport c/a en fonction de la température de PbZrO₃ calculé à partir de données de diffraction.

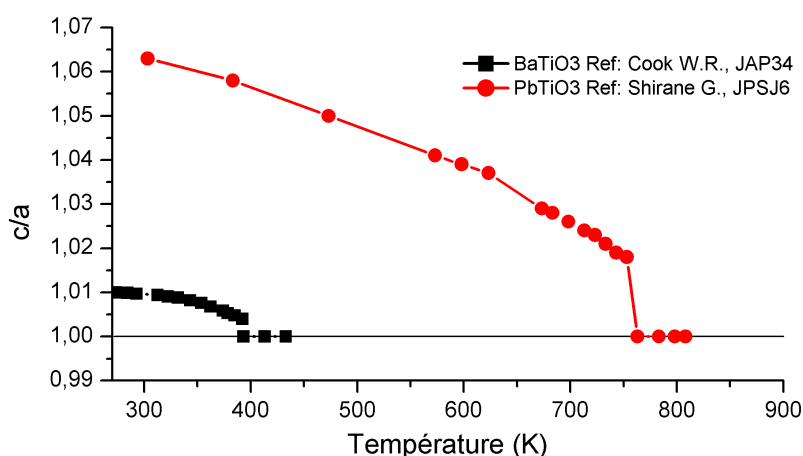


FIGURE 1.18 – Évolution du rapport c/a en fonction de la température pour BaTiO₃ et PbTiO₃ d'après [9] et [58] .

À partir de cette évolution, il est également possible d'extraire le coefficient de dilatation thermique de la phase cubique et d'en extrapoler le paramètre de maille de PbZrO₃ s'il n'avait subi aucune transition de phase. Les paramètres de maille à 0 K et à 300 K peuvent en effet être utiles respectivement pour les calculs *ab initio* et phénoménologiques. Deux interpolations linéaires ont été effectuées, la première avec les données du chauffage et la seconde avec les données du refroidissement. Ainsi, l'interpolation du paramètre de maille de PbZrO₃ cubique (voir fig. 1.19) donne :

- pour le chauffage $\alpha_{longitudinal}=7,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\alpha_{volume}=22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), et le paramètre $a_{0 \text{ K}}=4,143 \pm 0,003 \text{ \AA}$ et $a_{300 \text{ K}}=4,152 \pm 0,003 \text{ \AA}$
- pour le refroidissement $\alpha_{longitudinal}=7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\alpha_{volume}=23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le paramètre $a_{0 \text{ K}}=4,142 \pm 0,004 \text{ \AA}$ et $a_{300 \text{ K}}=4,152 \pm 0,003 \text{ \AA}$

CHAPITRE 1 : Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

Ces valeurs sont à comparer avec les valeurs de Sawaguchi [53] et Shirane [57] obtenues par dilatométrie sur céramique et de Shirane [59] obtenue par diffraction de poudre ; respectivement $\alpha_{longitudinal}=8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{volume}=28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{volume}=33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. On observe que nos valeurs sont du même ordre de grandeur mais sont inférieures aux valeurs de la littérature. Pour les valeurs obtenues par dilatométrie sur céramique il est peut-être possible d'expliquer l'écart par la différence de technique et l'utilisation de céramique et non pas de poudre. Pour l'étude de Shirane, il semble que ses données soit limitées à quelques points entre 500 K et 573 K alors que notre étude est réalisée entre 510 K et 715 K avec un point tous les 10 K. Les valeurs de coefficient de dilatation thermique de PbZrO_3 sont comparables aux valeurs de PbTiO_3 ($\alpha_{volume}=25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [56]) et BaTiO_3 ($\alpha_{volume}=11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9]).

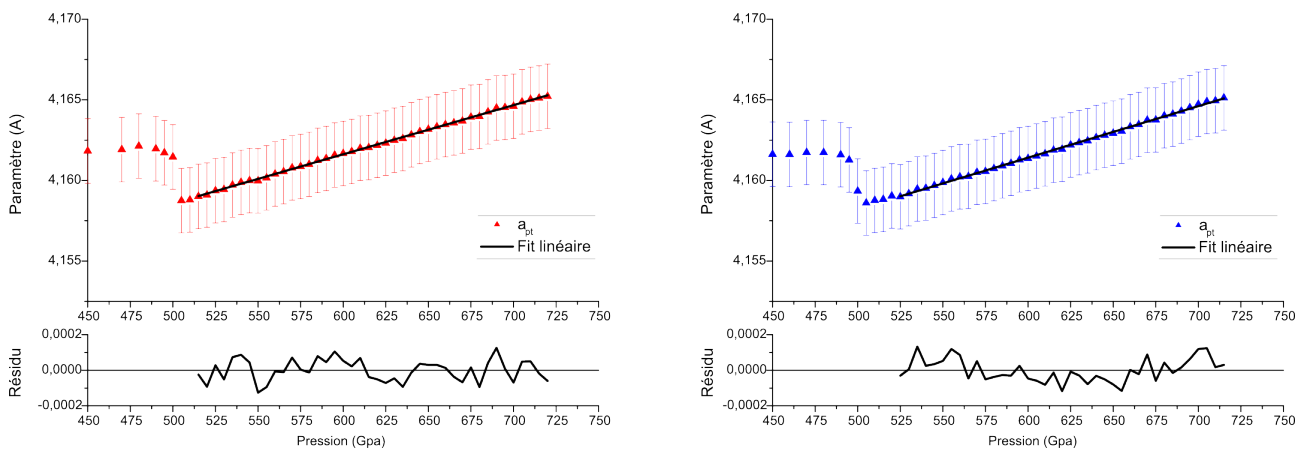


FIGURE 1.19 – Interpolations linéaires de l'évolution du paramètre cubique de PbZrO_3 lors du chauffage (à gauche) et du refroidissement (droite) et différence entre données expérimentales et l'ajustement (en bas).

L'une des autres particularités de cette évolution est la diminution importante du volume de la maille entre la phase paraélectrique cubique et la phase orthorhombique antiferroélectrique. En effet, la plupart des ferroélectriques, dont BaTiO_3 et PbTiO_3 , voit leur volume augmenter lors du passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique (respectivement +0,15% et +0,44%). Pour PbZrO_3 , Sawaguchi [53] et Shirane [57] par dilatométrie et Shirane [59] par diffraction rapportent respectivement une diminution de volume de -0,27%, -0,34% et -0,41%. Notre étude nous donne une valeur de -0,412% qui est en accord avec Shirane (voir fig.1.20). Ce changement de volume important est supporté par l'expansion du paramètre c . (Remarque : il faut faire attention à ne pas chauffer ou refroidir l'échantillon trop rapidement pour laisser au matériau le temps d'accommoder la différence de volume.)

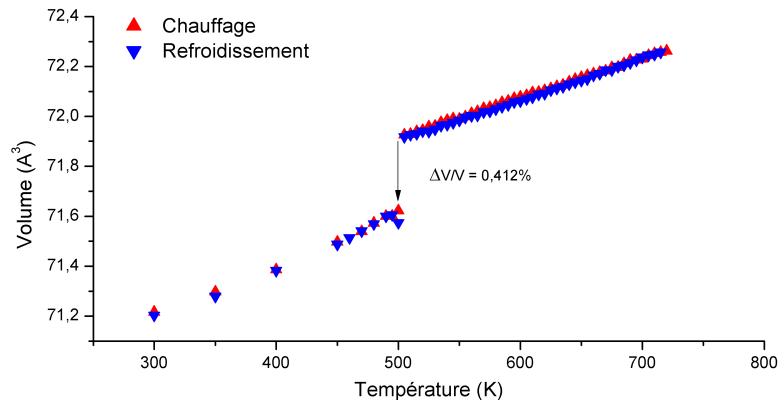


FIGURE 1.20 – Volume de la maille unitaire de PbZrO₃ en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement.

1.2.2 Constante diélectrique

La mesure de constante diélectrique en fonction de la température est l'une des expériences les plus communément effectuées pour étudier les transitions de phase sur les diélectriques. La permittivité diélectrique est une valeur complexe, telle que $\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$, qui décrit la réponse du matériau à un champ électrique appliqué et qui permet de relier celui-ci à la polarisation. $\epsilon'(\omega)$ souvent appelé permittivité ou constante diélectrique alors que la partie imaginaire de la permittivité $\epsilon''(\omega)$ s'appelle en général l'absorption diélectrique. Le rapport $\epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega) = \tan(\delta)$ appelé facteur de perte ou pertes diélectriques caractérise le degré d'absorption d'un matériau. Pour les matériaux ferroélectriques et antiferroélectriques aux radiofréquences la permittivité va être sensible à la création, la disparition de dipôles locaux ou à leur réorientation. Plus il sera facile de retourner les dipôles plus la valeur de la permittivité sera importante. C'est ainsi que lors d'une transition de phase modifiant la dynamique des dipôles, il y aura une température critique qui traduira le changement de cette dynamique. C'est pourquoi les transitions de phases entre différents ordres polaires ou différentes directions de polarisation seront visibles grâce aux mesures diélectriques.

Contexte bibliographique

Mesures diélectriques

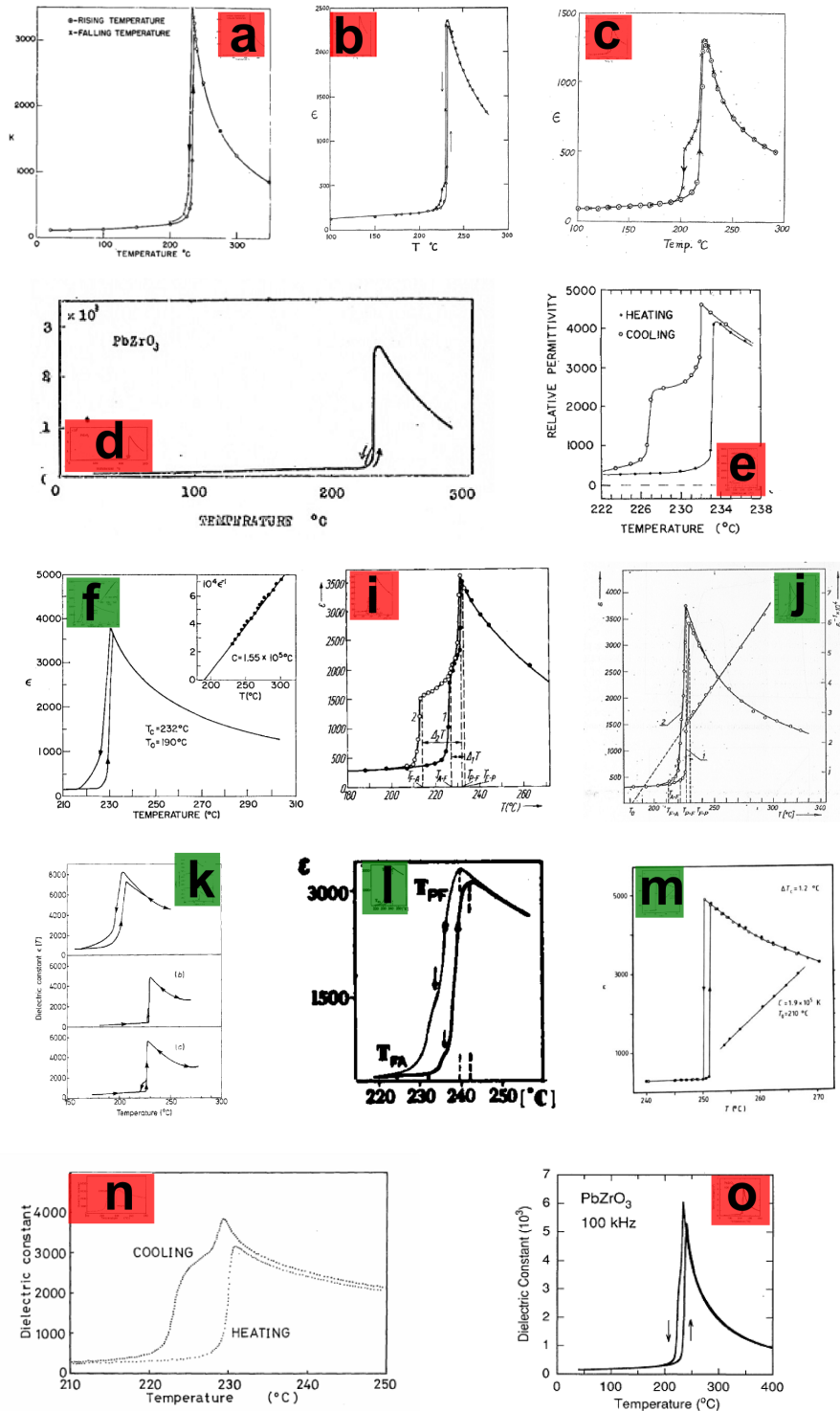


FIGURE 1.21 – Constante diélectrique en fonction de la température pour PbZrO_3 sous forme de céramique (lettre sur fond rouge) ou de monocristal (lettre sur fond vert) : a)[46], b)[56], c)[53], d)[52], e)[80], f)[55], i)[69], j)[70], k)[81], l)[48], m)[49], n)[14], o)[11].

1.2 PbZrO₃ en fonction de la température

En 1950, Roberts rapporte la première évolution de la constante diélectrique en fonction de la température effectuée sur céramique [46](fig.1.21(a)). Il relève une très forte ressemblance entre les données de BaTiO₃ et les données de PbZrO₃. En effet, il rapporte une valeur de permittivité relative maximale de 3380 aux alentours de 505 K qu'il attribue, à tort et par analogie avec BaTiO₃, au passage d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique. Il rapporte également une hystérésis thermique de quatre degrés entre $T_{max}^{chauffage}=236^{\circ}\text{C}$ (509,14 K) et $T_{max}^{refroidissement}=232^{\circ}\text{C}$ (505,14 K). Un an plus tard, Sawaguchi et Shirane publient à leur tour l'évolution de la constante diélectrique [53]. La différence la plus marquante avec Roberts est la présence d'un épaulement lors du refroidissement. Pour les auteurs, cet épaulement est caractéristique de l'existence d'une phase intermédiaire. Les recueils de figures de constantes diélectriques, de valeurs de permittivités maximales et de températures de transition (respectivement fig.1.21, fig.1.22 et fig.1.23) s'ils ne sont pas exhaustifs sont au moins représentatifs de la diversité des résultats obtenus par différents groupes sur des céramiques ou des monocristaux. Le plus souvent, un épaulement est observé lors du refroidissement et pas lors du chauffage. La forme des épaulements peut différer (fig.1.21(d,e,f,j,n)). L'épaulement peut également être observé lors du chauffage (fig.1.21(i,l)). Il peut n'y avoir aucun épaulement sur céramique (fig.1.21.a) ou sur monocristal (fig.1.21.m). Par contre, s'il n'y a pas d'épaulement lors du refroidissement, il n'y en a pas non plus lors du chauffage.

Dès les premiers articles faisant état de cette phase intermédiaire, il est émis l'idée que la présence de cette phase est due à des défauts. Les deux types de défauts envisagés sont la présence d'impuretés chimiques et l'effet de lacunes d'oxygène ou de plomb. En ce qui concerne la première hypothèse, l'un des articles intéressants à ce sujet est le papier de Whatmore et Glazer [81] qui présente les constantes diélectriques pour des monocristaux synthétisés par différentes voies et avec des précurseurs de différents niveaux de puretés. Il apparaît que le monocristal synthétisé à partir d'un précurseur de PbO pur à 99,999% présente un épaulement plus important que celui synthétisé à partir d'un PbO pur à 99,5% donnant ainsi la première indication que la présence de cette "phase intermédiaire" n'est pas due à des dopants ou impuretés. Par ailleurs, plusieurs groupes ont étudié l'effet de dopage (<3% en mole). Au final, l'effet du dopage autour de T_c peut se classer en trois catégories :

- Ca, Ba ([59],[65]) annihilent la présence d'une phase intermédiaire
- La, Ce, Gd, Sn, Sr, Hf ([36],[4]) stabilisent une autre phase AFE
- V, Nb, Ta, Ti ([36], [65], [4]) stabilisent une phase FE

Ces différentes études permettent de réfuter l'idée selon laquelle la présence de l'épaulement est directement liée à la pureté chimique de l'échantillon. Un échantillon qui n'est pas pur mais qui contient des atomes tels que le calcium ou barium présentera un profil de constante diélectrique sans épaulement.

L'effet des lacunes a également été étudié par Ujma et Handerek ([67], [68], [22]). Ils font subir à des céramiques différents traitements thermiques sous différentes pressions en oxygène afin de contrôler la densité de lacunes d'oxygène et de plomb. La conclusion de leurs travaux est que l'augmentation de la quantité de lacunes de plomb et d'oxygène stabilise la phase intermédiaire et se traduit par la présence d'un épaulement sur les mesures de constante diélectrique.

On considérera alors la phase intermédiaire comme résultant d'un écart à la stœchiométrie en plomb et en oxygène et non pas comme l'effet de la présence d'impuretés. Ainsi, aux

CHAPITRE 1 : Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

alentours de 500 K le niveau d'énergie de cette phase doit être très proche de ceux des phases antiferroélectrique et paraélectrique, ce qui peut expliquer que la phase apparaît et est stabilisée aisément par la présence de lacunes. Dans les parties suivantes, on étudiera ses propriétés de polarisation et sa structure. Par ailleurs, une attention particulière sera apportée afin de comprendre pourquoi le domaine de stabilité de la phase est différent selon que l'on chauffe ou que l'on refroidit l'échantillon.

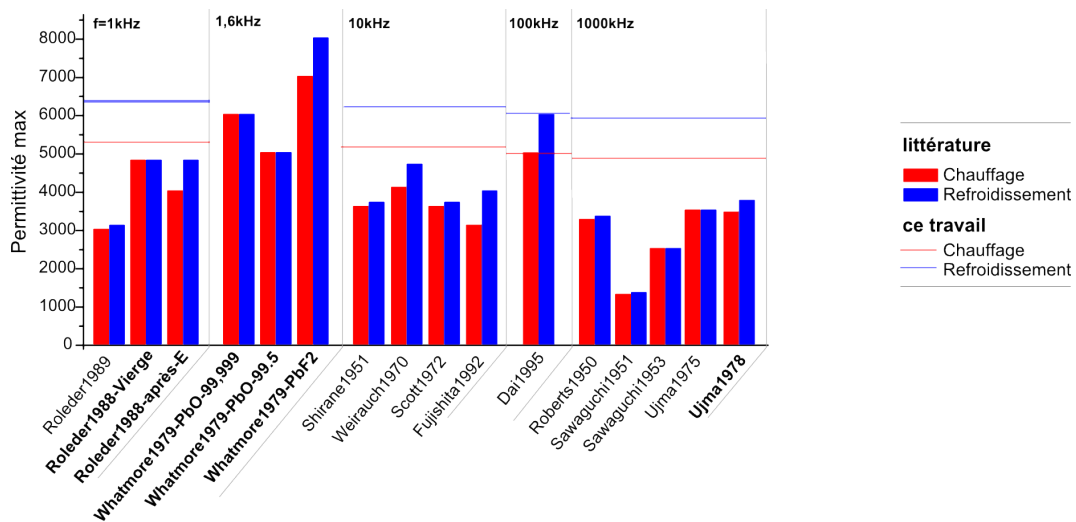


FIGURE 1.22 – Recueil des valeurs de permittivité maximale de PbZrO_3 dans la littérature.

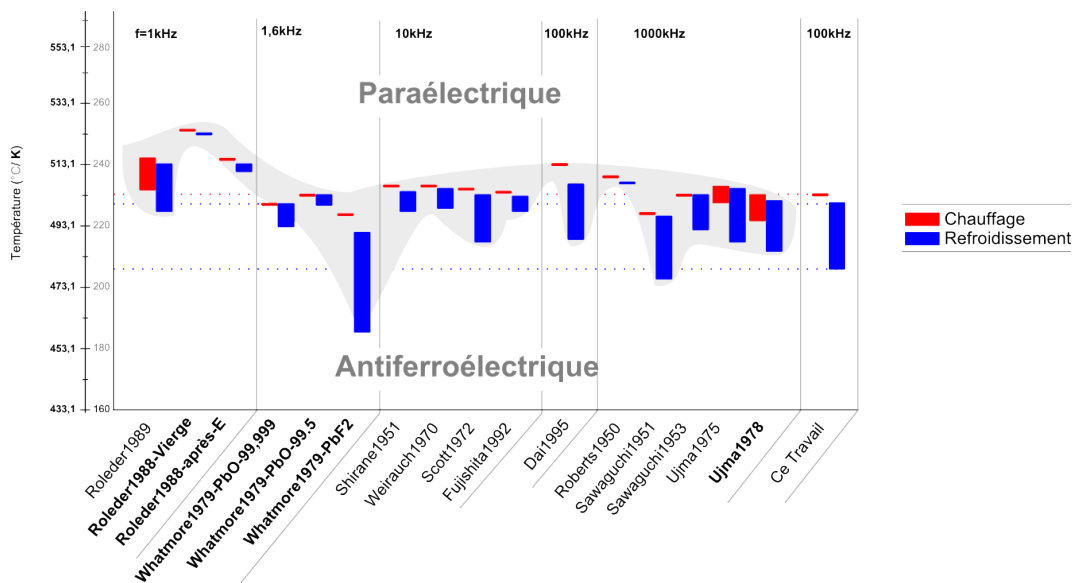


FIGURE 1.23 – Recueil des températures de transition de PbZrO_3 dans la littérature.

Données expérimentales obtenues pendant ce travail de thèse

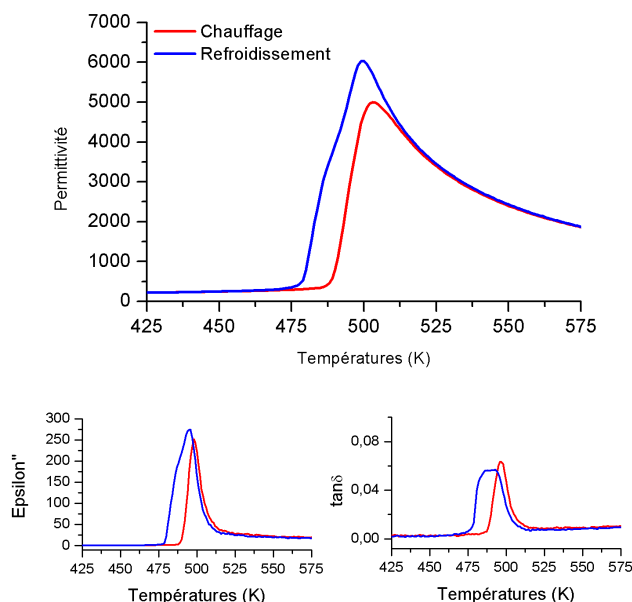


FIGURE 1.24 – a) ϵ' , b) ϵ'' et c) $\tan\delta$ à 100kHz en fonction de la température pour une céramique de PbZrO₃.

Nos mesures sont réalisées en fonction de la température et consiste à venir solliciter le matériau avec un champ électrique alternatif d'une valeur d'amplitude maximale de 500 mV à différentes fréquences et à mesurer l'impédance complexe $|Z|$ et le déphasage Θ . On en déduit ensuite les valeurs ϵ' , ϵ'' et $\tan\delta$. Les mesures sont effectuées avec un impédancemètre de marque HP modèle 4192. L'échantillon est modélisé par une résistance et un condensateur en série. Nos mesures diélectriques obtenues sur une céramique de PbZrO₃ témoignent de la présence d'une phase intermédiaire : un épaulement est présent sur la partie réelle (fig.1.24.a) et imaginaire (fig. 1.24.b) de la permittivité et enfin sur la fig.1.24.(c) représentant $\tan(\delta)$ elle se manifeste par un plateau ; alors que lors du chauffage il n'y pas d'indication de la présence d'une phase intermédiaire. La comparaison de nos valeurs avec la littérature révèle que les températures de transitions sont comparables (voir fig.1.23) alors que les valeurs de permittivité maximales sont plus importantes (voir fig.1.22) ce qui est peut être due à une différence de densité entre nos céramiques et celles de la littérature. La figure 1.2.2 représente l'inverse de la permittivité en fonction de la température et le l'interpolation linéaire réalisée au dessus de 510 K. Cet ajustement permet de prouver que nos mesures suivent une loi de Curie-Weiss tel que :

$$\epsilon' = C/(T - T_0) \quad (1.7)$$

avec C la constante de Curie et T_0 la température de Curie.

Les résultats donnés par l'interpolation nous donne alors :

$1/\epsilon' = -0,00224 (\pm 2.10^{-6}) + T \times 4,837.10^{-6} (\pm 3.10^{-9})$ On obtient alors : $C = 2,07.10^5$ K et $T_0 = 190^\circ$ C (463 K). Les valeurs obtenues pour la constante de Curie sont supérieures

CHAPITRE 1 : Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

à celles de la littérature ($C=1,36 \cdot 10^5$ K [46], $C=1,55 \cdot 10^5$ K [55], $C=1,9 \cdot 10^5$ K [48]), la température T_0 est quant à elle proche des résultats précédemment rapportés $T_0=193$ °C [46], $T_0=190$ °C [55], à l'exception de [48] qui rapporte $T_0=210$ °C. On rappelle que $T_C=T^{max}=230$ °C (503 K).

Remarque : Nous avons réalisé notre étude sur une série d'échantillons qui présentaient tous des résultats de mesures diélectriques similaires à ceux présentés dans la fig.1.24.

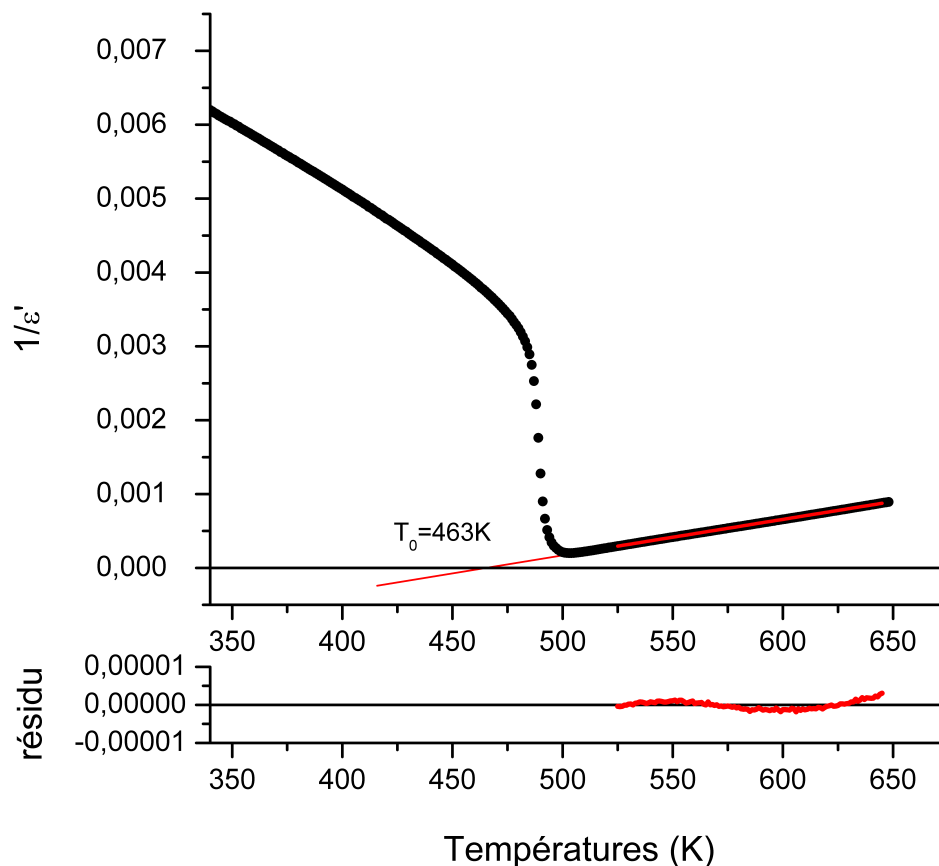


FIGURE 1.25 – $1/\epsilon'$ à 100kHz lors du chauffage en fonction de la température sur une céramique de PbZrO_3 .

1.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique adaptée à l'étude des transitions de phase. Elle est définie comme "une technique dans laquelle la différence de flux de chaleur (puissance) entre un échantillon et une référence est mesurée en fonction de la température et/ou du temps lorsque l'échantillon et la référence sont soumis à une programmation contrôlée de température" (définition de la norme ISO 11357). Cette technique de caractérisation thermique permet en effet d'observer des températures de transition ainsi que l'ordre des transitions de phases.

1.2 PbZrO₃ en fonction de la température

Lors d'une transition de phase le matériau peut rejeter de la chaleur (on parlera de transition exothermique) ou en absorber (on parlera de transition endothermique). La mesure peut être effectuée sur céramique, poudre ou monocristal. Lors d'une transition discontinue le signal de la transition sera beaucoup plus intense et localisé autour d'une température alors que pour une transition continue le signal sera plus diffus. Au laboratoire les expériences sont réalisées sur deux appareils différents : une DSC de marque Seiko et une DSC de marque Setaram modèle DSC111. Les résultats obtenus sur poudre à une vitesse de 2 K par minute (fig.1.2.3) confirment ceux obtenus par Sawaguchi [53]. C'est-à-dire que lors du chauffage un pic endothermique unique et intense apparaît alors que le signal lors du refroidissement comporte deux pics exothermiques.

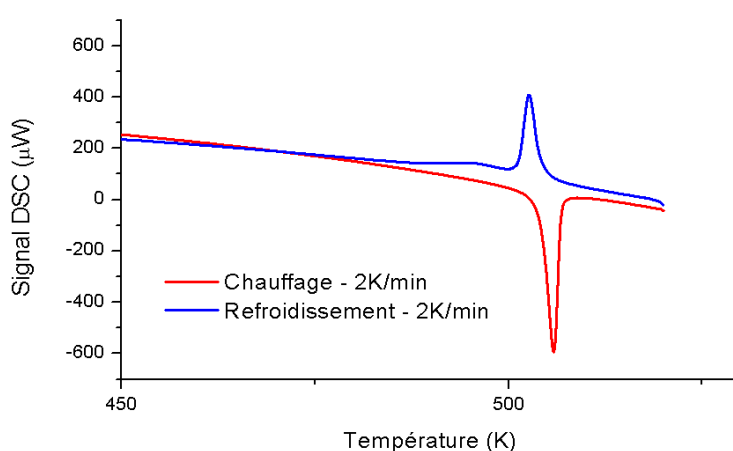


FIGURE 1.26 – Mesures DSC en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement sur une poudre de PbZrO₃.

Si maintenant, la DSC est réalisée sur une céramique (fig.1.2.3), frittée à partir de la même poudre, il apparaît lors du chauffage un deuxième pic. Il faut noter que lors du chauffage le pied du premier pic est confondu avec le pied du second. Si le premier pic correspond à la transition entre phase AFE et la phase intermédiaire alors la phase AFE n'a pas encore totalement disparu lorsque la phase PE commence à apparaître. Ce n'est pas le cas pour le refroidissement. Lors du refroidissement les deux pics sont distincts. La différence entre la poudre et la céramique est intéressante et confirme l'hypothèse selon laquelle la stabilité de la phase est liée aux défauts intrinsèques de PbZrO₃. Le traitement thermique nécessaire au frittage stabilise la phase intermédiaire soit par l'apparition de lacunes, soit par la mise en ordre de celles-ci. Il est toutefois à noter que les mesures diélectriques, bien que réalisées sur céramiques, ne permettent pas de mettre en évidence la présence de deux transitions lors du chauffage.

1.2.4 La structure de la phase intermédiaire

Tennery [64] est le premier à avoir étudié la structure de PbZrO₃ en fonction de la température par diffraction des rayons X. Il étudie les massifs {222} et {400} afin de déterminer les

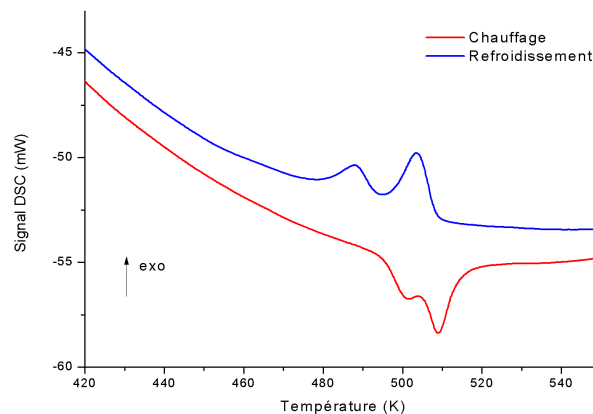


FIGURE 1.27 – Mesures DSC en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement sur une céramique de PbZrO_3 .

températures de transition. De son étude, il en ressort une succession de trois phases, la phase orthorhombique à température ambiante puis une phase définie comme étant rhomboédrique et enfin une phase cubique. La phase intermédiaire coexiste avec la phase orthorhombique ou existe seule. Elle est caractérisée par un massif $\{222\}$ double et un massif $\{400\}$ unique compatibles avec la symétrie rhomboédrique (voir Tab.1.5). Elle apparaît sur environ 10 degrés lors du chauffage et 25 degrés lors du refroidissement. L'article de Whatmore [81] confirme les informations avec une étude sur monocristal. Ces deux études se concentrent sur quelques réflexions particulières. Elles apportent des informations sur les pics de Bragg principaux et la symétrie de la maille unitaire. Il faut attendre l'article de Fujishita [15] pour observer, en diffraction neutronique, un diagramme complet. Les réflexions du type $(h/2 \ h/2 \ 0)$ sont observées et deviennent un nouveau marqueur de la phase intermédiaire. Ce type de surstructure est également observé sur PZT avec $\text{Ti} < 10\%$ par microscopie électronique en transmission ([76], [82]). Nous nous posons la question de l'origine de ces réflexions. Pour certains [76], elles sont le signe d'un mode de vibration correspondant à la rotation en phase des octaèdres d'oxygène. Cette interprétation est remise en cause par Woodward [82] et Teslic [66] qui proposent un déplacement antiparallèle des atomes de plomb. Ainsi que ce soit au sujet de PbZrO_3 ou de PZT il n'y a pas de solution structurale qui satisfasse toute la communauté. Pour décrire la phase intermédiaire observé sur PbZrO_3 il faut répondre à trois questions :

- Quelle est la symétrie de la maille unitaire ?
- Quelle est l'origine des surstructures $(h/2 \ h/2 \ 0)$?
- Quelles sont les propriétés de cette phase ?

1.2 PbZrO_3 en fonction de la température

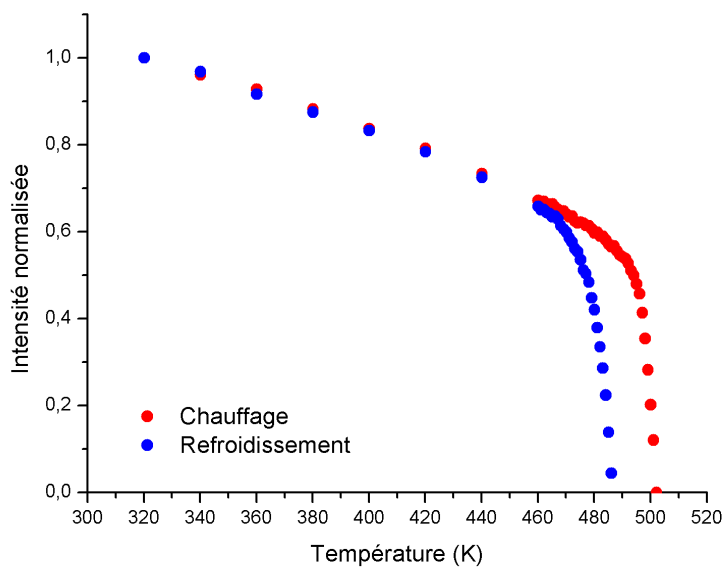


FIGURE 1.28 – Intensité normalisée de la surstructure $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0)_{pc}$ caractéristique du déplacement antiparallèle des atomes de plombs

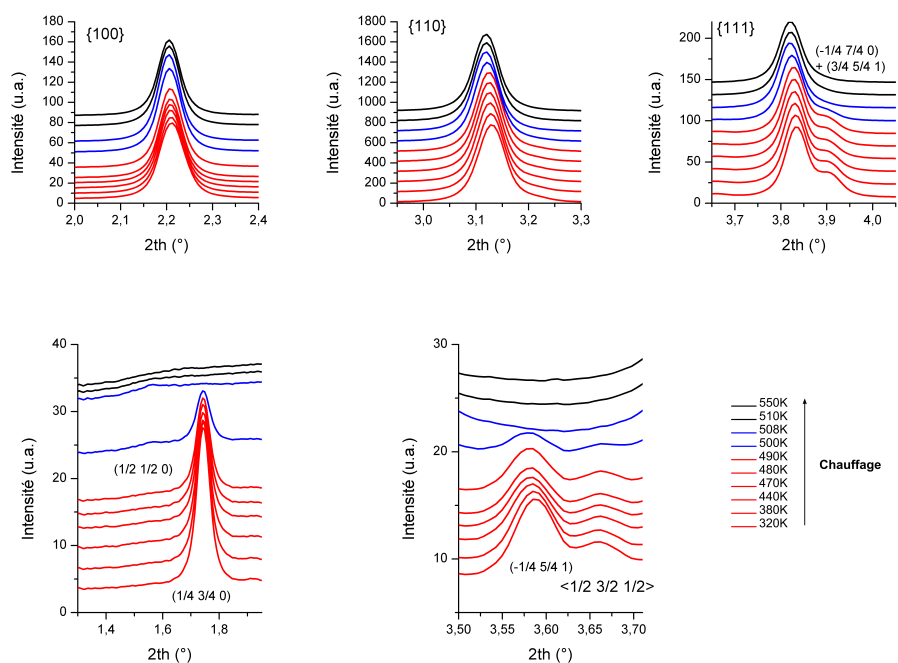


FIGURE 1.29 – Superposition de diagrammes de diffraction lors du chauffage d'une céramique de PbZrO_3 .

CHAPITRE 1 : Étude de PbZrO_3 sans champ électrique appliqué

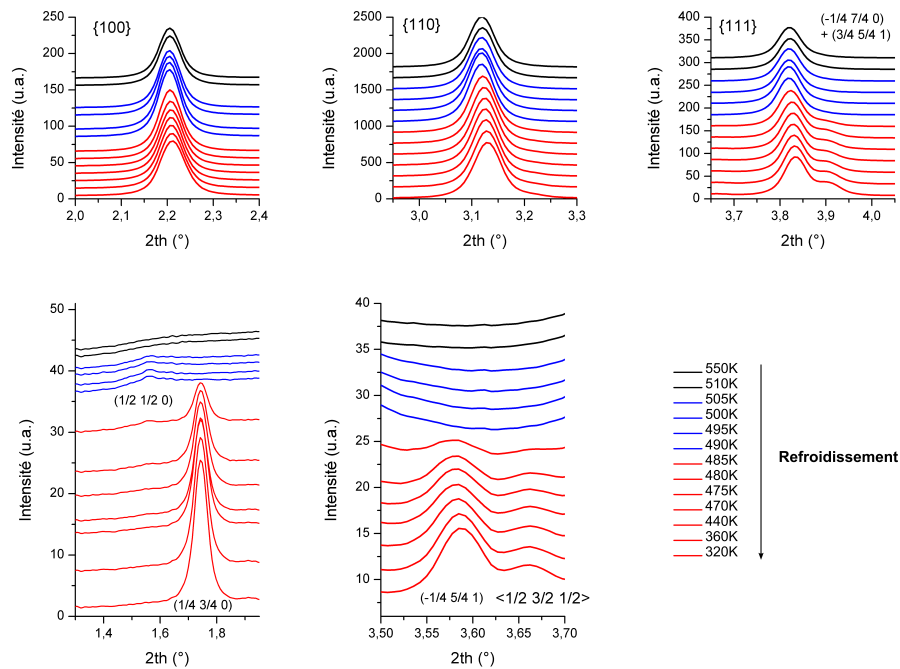


FIGURE 1.30 – Superposition de diagrammes de diffraction lors du refroidissement d'une céramique de PbZrO_3 .

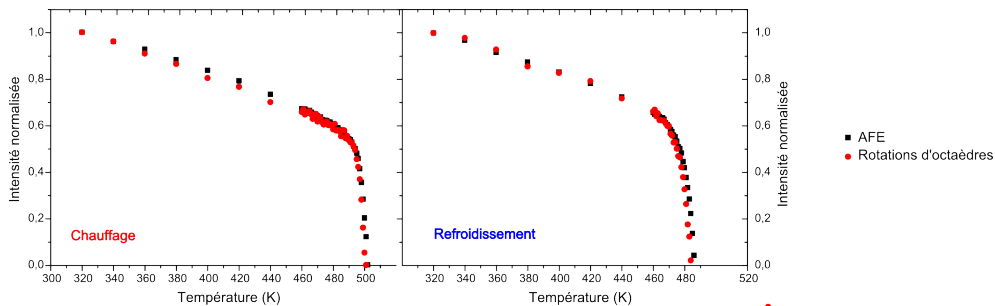


FIGURE 1.31 – Comparaison des intensités normalisées des surstructures $(1/4 \ 3/4 \ 0)_{pc}$ et $(1/2 \ 3/2 \ 0)_{pc} + (3/2 \ 1/2 \ 0)_{pc}$ représentant respectivement le déplacement antiparallèle des plombs (AFE, en noir) et la rotation des octaédres d'oxygène (en rouge).

Nos expériences de diffraction sont réalisées à l'ESRF (*European synchrotron radiation facility*) sur la ligne ID11. La longueur d'onde utilisée est $\lambda=0,159907 \text{ \AA}$, le détecteur 2D est un modèle frelon 4M. La céramique est chauffée dans une Linkam HFS600E-4PB. La matière est diffractée en transmission. L'expérience est réalisée lors du chauffage et du refroidissement. Pour suivre les transitions de phase on suit tout d'abord l'intensité des surstructures $(h/4 \ k/4 \ l)$ qui témoignent de l'existence de la phase AFE et plus précisément du déplacement antiparallèle des plombs. La phase intermédiaire se caractérise comme dans

1.2 PbZrO₃ en fonction de la température

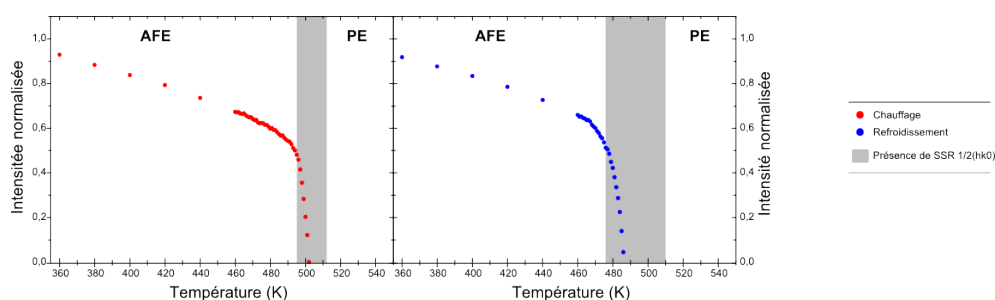


FIGURE 1.32 – Intensité normalisée de la réflexion de surstructure $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0)_{pc}$ représentant l'AFE ; la présence de la zone intermédiaire est associée à l'existence des surstructures de type $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)_{pc}$ et est représentée en grisé.

Tableau 1.5 – Multiplicité des massifs $\{h00\}$, $\{hh0\}$, $\{hhh\}$ pour différents systèmes cristallins

	$\{h00\}$	$\{hh0\}$	$\{hhh\}$
Cubique	1	1	1
Tétragonal	2	2	1
Rhomboédrique	1	2	2
Orthorhombique	3	3	1
Monoclinique	3	4	2
Triclinique	3	6	4

la littérature par la présence de réflexions de faible intensité de type $(\frac{h}{2} \frac{h}{2} 0)$ (voir fig.1.29 et fig.1.30). Enfin la structure cubique paraélectrique apparaît avec un diagramme plus simple ne comportant pas de surstructures. Il apparaît que la phase intermédiaire lors du chauffage commence à apparaître lorsque la phase AFE commence à disparaître. Les deux phases coexistent sur une gamme de température de 6 K. La chute brutale de l'intensité témoigne que la transition est plutôt discontinue (fig.1.28). L'existence de la phase intermédiaire au chauffage est en accord avec les mesures de DSC et montre que les mesures diélectriques ne sont pas les plus à même de conclure sur l'existence ou non de la phase intermédiaire. Pour la transition entre la phase intermédiaire et la phase cubique la résolution angulaire ne nous permet pas de conclure s'il y a coexistence entre les deux phases. Lors du refroidissement PbZrO₃ transite selon la même séquence mais sur des plages de température différentes. En effet la phase intermédiaire et antiferroélectrique coexistent sur environ 11 K. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que la phase AFE est également caractérisée par un système de rotation faisant apparaître des surstructures du type $\{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}\}$. Il est alors intéressant de tracer l'intensité de ces surstructures en fonction de la température et de la comparer avec celle correspondant au déplacement antiparallèle du plomb (fig. 1.31) pour essayer de déterminer la relation qu'il y a entre les deux modes de vibrations. La conclusion est que l'évolution des deux familles de surstructures est très semblable. Si l'on raisonne en terme de paramètres d'ordre il est difficile à partir de cette figure de déterminer un paramètre d'ordre primaire et un paramètre d'ordre secondaire.

Afin de déterminer la symétrie de la maille unitaire de la phase intermédiaire on réalise un *profile matching* avec le logiciel Jana sans prendre en compte les réflexions de surstructure.

Il apparaît que la maille unitaire rhomboédrique est compatible avec nos données avec par exemple $a=4,157 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89,81^\circ$ à 490 K lors du refroidissement. Il faut noter que la résolution angulaire ne nous permet pas d'observer le dédoublement des réflexions.

Ce résultat est en accord avec les résultats de Tennery [64] et de Whatmore [81]. En ce qui concerne la structure de la maille intermédiaire, la présence des réflexions de surstructure $(\frac{h}{2} \frac{h}{2} 0)$ est incompatible avec les groupes d'espaces $R3m$ et $R3c$. Il s'agit d'une structure plus complexe pour laquelle nous ne sommes pas arrivé à effectuer un affinement Rietveld donnant des résultats probants. Pour ce chapitre, nous nous arrêtons à ce niveau d'analyse pour la détermination de la structure et l'origine des surstructures. La connaissance des propriétés de polarisation seront nécessaires afin de nous orienter vers la structure la plus probable. Elles pourront en effet nous aider à faire un choix entre les structures ferroélectrique, ferriélectrique et antiferroélectrique proposées dans la littérature ([76],[66],[82])

1.3 Conclusion

Ce premier chapitre est revenu sur la succession d'articles qui a permis d'arriver à l'attribution du groupe d'espace $Pbam$ de la structure de PbZrO_3 à température ambiante. Nous avons, à partir de nos données, confirmé le groupe d'espace $Pbam$ à 300 K et montrer qu'il persistait jusqu'à 10 K. À l'aide de la littérature nous avons relevé différentes évolutions de la constante diélectrique en fonction de la température, et nous avons relevé sur certaines d'entre elles la présence d'un épaulement comme étant un indicateur de la présence d'une phase intermédiaire entre la phase AFE et la phase PE. Nous avons toutefois montré que l'absence d'épaulement ne signifie pas nécessairement absence de la phase intermédiaire. Cette phase intermédiaire dont la présence dépend des échantillons est stabilisée par la présence de lacunes. La structure de la phase intermédiaire a été caractérisée et peut apparaître en première approche comme rhomboédrique mais est cependant assez complexe du fait de la présence de surstructure du type $(\frac{h}{2} \frac{h}{2} 0)$. Dans le chapitre suivant nous nous concentrerons sur la zone de température autour des transitions de phase, sur les propriétés de polarisation de la phase intermédiaire et l'effet de l'application de champ électrique sur le système. La démarche sera de coupler mesures structurales et mesures électriques car il a été intéressant de voir dans ce chapitre comment les aller-retours entre détermination structurale et propriétés de polarisation ont permis d'aboutir à la détermination du groupe d'espace $Pbam$.

Chapitre 2

PbZrO₃ sous application de champ électrique

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les transitions de phases de PbZrO₃ et détaillé les différentes signatures structurales et en particulier celle de la phase intermédiaire. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord confirmer les éléments concernant les propriétés de polarisation de la phase intermédiaire. À savoir qu'il est possible d'obtenir un cycle d'hystérésis ferroélectrique dans une certaine gamme de température. Puis, il s'agira d'explorer l'effet du champ électrique en se concentrant sur les transitions de phases. Nous savons en effet depuis Shirane en 1951 (voir fig.2.1) et en s'appuyant sur certains résultats de modélisation ([60], [77]) que PbZrO₃ possède un paysage énergétique pour lequel les différentes phases ont des énergies très proches. Le champ électrique nous permet alors d'apporter l'énergie nécessaire pour perturber le système et passer d'une phase à l'autre.

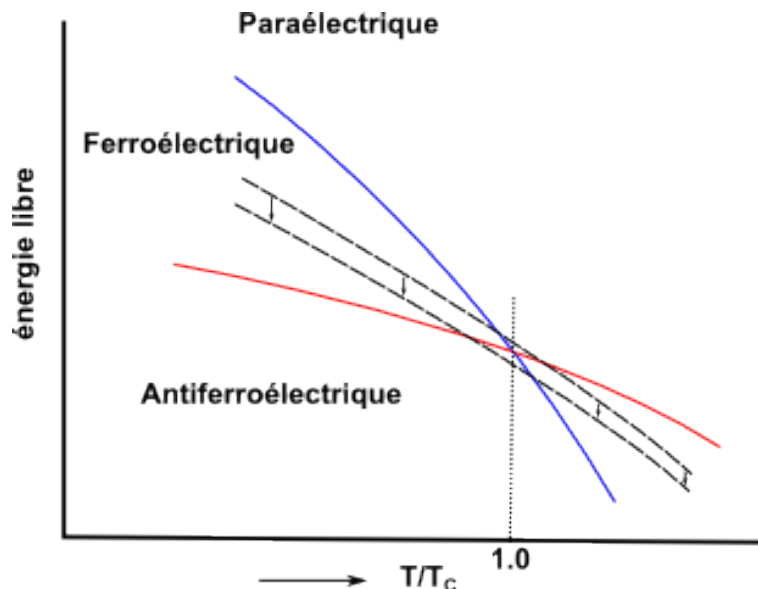


FIGURE 2.1 – Schéma représentant les énergies libres des trois phases antiferroélectrique, ferroélectrique et paraélectrique et l'effet supposé du champ électrique. Les flèches représentent l'effet du champ électrique (Reproduit à partir de [56])

2.1 Comportement ferroélectrique de la phase intermédiaire

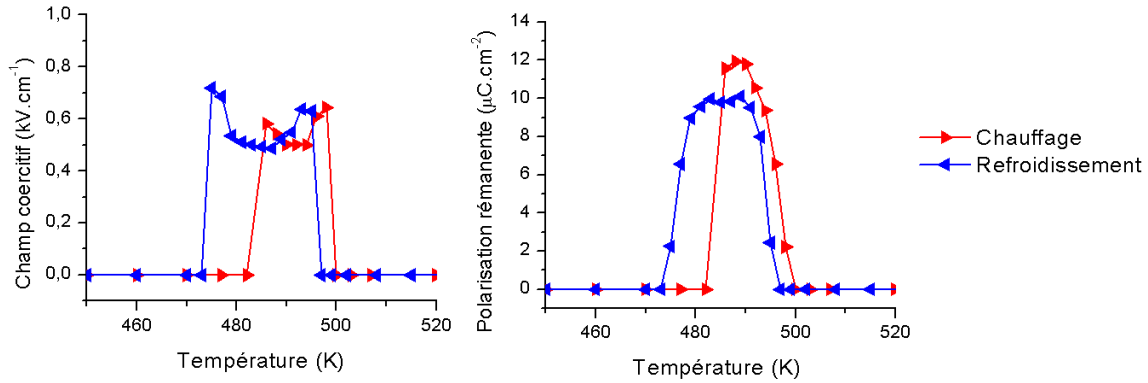


FIGURE 2.2 – Champ coercitif (à gauche) et polarisation rémanente (à droite) en fonction de la température pour une céramique de PbZrO_3 . Les valeurs sont déterminées à partir de cycles d'hystérésis obtenus grâce à un montage Sawyer-Tower à 50 Hz.

Tout d'abord il faut commencer par définir ce qu'on appelle expérience sous champ électrique : nous considérerons que l'expérience est effectuée sous champ électrique à partir de valeur de champ continu ou alternatif d'environ 1 kV.cm^{-1} , c'est à dire 100 V pour un échantillon d'un millimètre. Ainsi, le champ électrique appliqué pour la mesure de constante diélectrique de 500 mV (0,5 V) est considéré comme négligeable. La détermination des propriétés de polarisation se concentrera sur la phase intermédiaire. Les propriétés antiferroélectriques de la phase à température ambiante seront admises pour nos céramiques car il nous a été impossible d'appliquer le champ électrique nécessaire à l'apparition d'un double cycle d'hystérésis. En ce qui concerne la phase intermédiaire, dès l'article de Sawaguchi en 1951 [53], l'auteur observe des cycles d'hystérésis aux alentours de la transition. Il les observe lors du refroidissement et lors du chauffage. C'est à partir de cet article qu'est fait le parallèle entre la présence d'un épaulement sur l'évolution de la constante diélectrique et l'existence d'une phase intermédiaire ferroélectrique. En étudiant la littérature, il est possible de définir une gamme de valeur en ce qui concerne le champ coercitif (E_C) et de polarisation rémanente P_r . Les valeurs de champ coercitif recensées sont comprises entre $0,4 \text{ kV.cm}^{-1}$ et 4 kV.cm^{-1} ([53], [55],[70]). Les valeurs de polarisation rémanente maximale sont quant à elles comprises entre 4 et $14 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ([53], [55],[70], [72], [67], [68]). Ujma dans sa série d'articles sur l'influence des lacunes sur l'existence de la phase intermédiaire ([72], [67], [68], [43]) trace pour chaque expérience la valeur de la polarisation rémanente en fonction de la température. Ce type de graphique permet d'obtenir le domaine d'existence de la phase intermédiaire pour laquelle $P_r \neq 0$ et de comparer les valeurs de P_r maximales. L'enseignement principal à tirer de ces études est qu'à partir d'un certain niveau de lacunes de plomb et d'oxygène l'augmentation du domaine d'existence de la phase intermédiaire est accompagnée par une détérioration de ses propriétés de polarisation. Il existe donc un optimum pour lequel la valeur de polarisation est maximale ($\simeq 12 \mu\text{C.cm}^{-1}$) sur un domaine de température d'amplitude moyenne. Les mesures effectuées sur les céramiques au laboratoire sont en accord avec les valeurs obtenues dans la littérature (voir fig.2.2). La figure

2.1 Comportement ferroélectrique de la phase intermédiaire

apporte une information complémentaire au sujet de la valeur du champ coercitif. Il apparaît, avec la forme en "creux" des courbes de champ coercitif en fonction de la température, qu'il est nécessaire d'appliquer un champ électrique plus important pour retourner la polarisation pour les températures en bord de domaine d'existence du caractère ferroélectrique. La différence de valeur de polarisation rémanente entre le chauffage et le refroidissement est quelque chose qui est souvent observé dans PbZrO_3 . Il est néanmoins impossible d'en expliquer le mécanisme car parfois, comme ici, les valeurs lors du chauffage sont plus importantes que lors du refroidissement ([69], [73]) parfois c'est l'inverse [72].

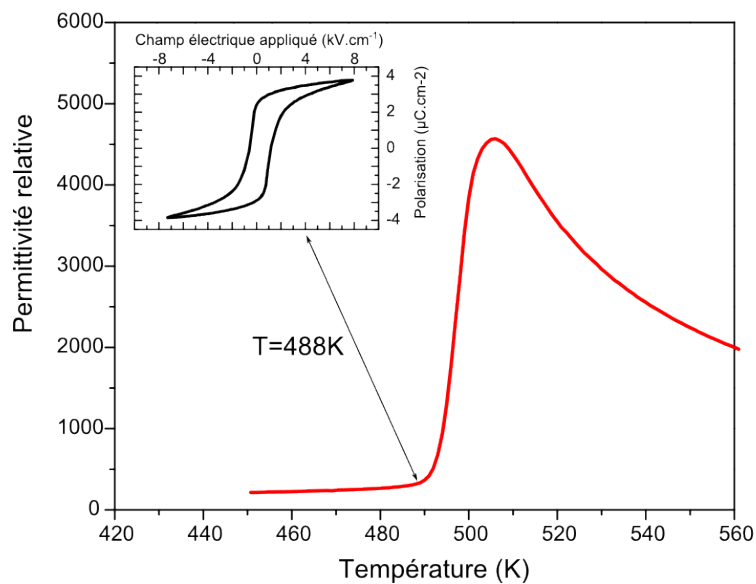


FIGURE 2.3 – Permittivité à 11,7 kHz lors du chauffage pour une céramique de PbZrO_3 . Dans l'encart, cycle d'hystérésis à 50Hz obtenu à 488 K lors du chauffage.

Tout d'abord, on retrouve deux caractéristiques remarquées sur les mesures diélectriques lors de la transition entre la phase intermédiaire et la phase paraélectrique. Une hystérésis thermique d'environ 2 K entre la disparition de la phase FE lors du chauffage et son apparition lors du refroidissement. Un domaine d'existence plus important lors du refroidissement que lors du chauffage. Il est possible d'obtenir des cycles d'hystérésis ferroélectriques possédant une valeur de champ coercitif assez faible et une valeur de polarisation rémanente non négligeable. La présence d'un cycle d'hystérésis vis-à-vis des données diélectriques (fig.2.3) donne un résultat peu intuitif, car il est possible d'obtenir un cycle d'hystérésis alors que l'on ne se trouve pas encore dans la zone pour laquelle la constante diélectrique commence à augmenter. Quelques degrés avant T_C , le profil énergétique est connu pour être complexe (fig.2.1), avec une compétition entre des phases d'énergie très proche. Alors l'étude des propriétés d'une phase en réalisant des cycles d'hystérésis exige de répondre à une question : Est ce que le fait d'appliquer un champ électrique assez fort modifie la structure de PbZrO_3 et donc ses propriétés ? Pour répondre à cette question, il est nécessaire d'imaginer et de réaliser des expériences permettant d'étudier les transitions de phases et la structure sous la sollicitation d'un champ électrique et de les comparer avec les expériences

sans champ électrique. Ce qui nous intéresse ensuite est de comparer les températures pour lesquelles il est possible d'obtenir un cycle d'hystérésis et les données de constantes diélectriques qui sont souvent utilisées pour définir l'étendue de la phase intermédiaire.

2.2 Domaine d'existence de la phase intermédiaire sous champ

2.2.1 Mesures diélectriques sous champ électrique

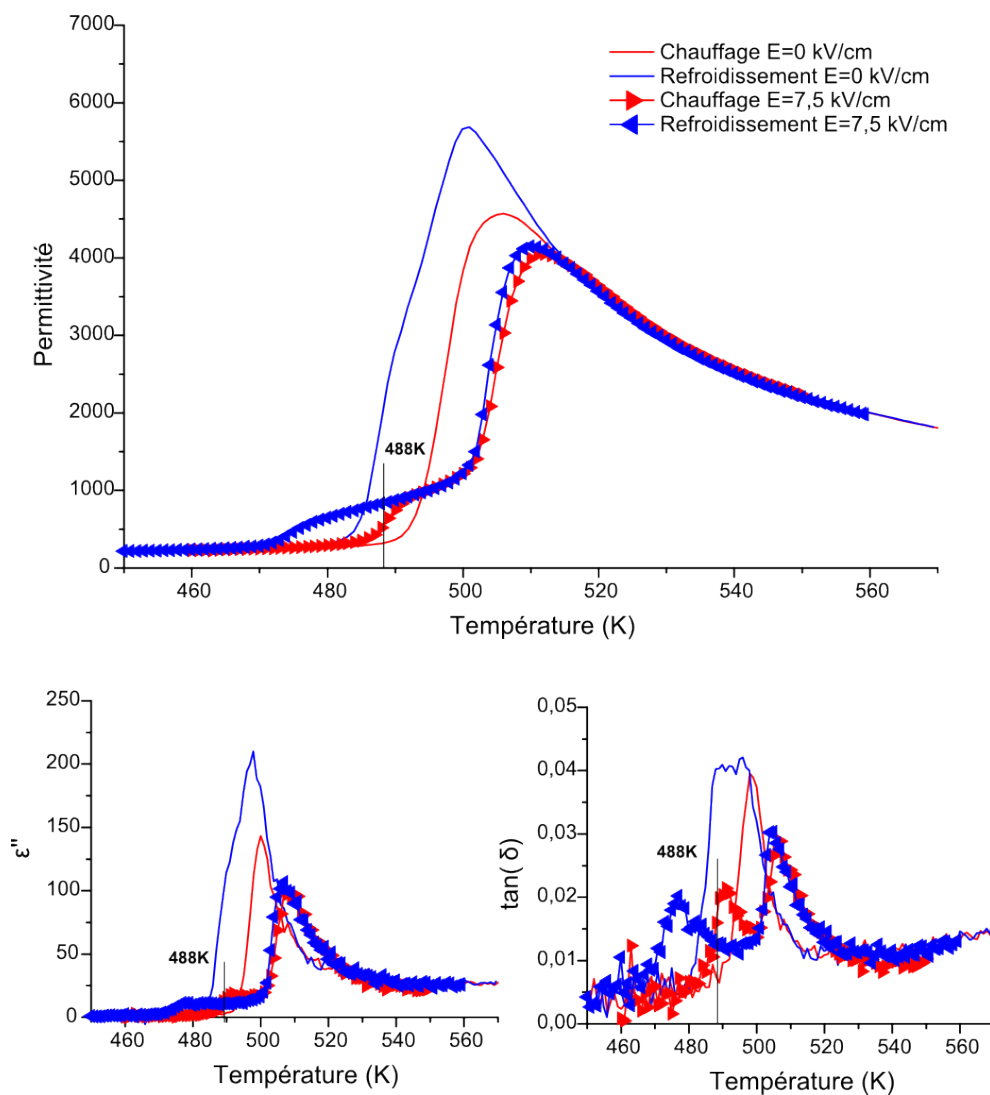


FIGURE 2.4 – ϵ' (en haut), ϵ'' (en bas à gauche) et $\tan(\delta)$ (en bas à droite) à 11,7 kHz lors du chauffage et du refroidissement sans et avec un champ continu de $7,5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ appliqué pour une céramique de PbZrO_3 .

2.2 Domaine d'existence de la phase intermédiaire sous champ

La première technique utilisée consiste à réaliser des mesures diélectriques sous champ électrique continu. Ce type d'expérience a déjà été utilisé entre autre par Sawaguchi en 1951 [53] et par Handerek en 1981 [22]. Les données correspondantes au refroidissement sous champ sont obtenues après un chauffage sans champ (en anglais *field cooling after zero field heating*) et les données lors du chauffage sous champ sont obtenues après un refroidissement sans champ (en anglais *field heating after zero field cooling*). Le champ appliqué est égal à $7,5 \text{ kV.cm}^{-1}$. Cette valeur de champ correspond à la valeur permettant de faire apparaître des cycles d'hystérésis sur une plage de température importante.

La différence entre les données sans champ et avec champ est importante :

- Sur les données de permittivité réelle et imaginaire (fig. 2.4), il y a maintenant un plateau (au lieu d'un épaulement) lors du refroidissement et du chauffage. Les valeurs de ce plateau sont bien plus faibles ($\epsilon' \simeq 1000$) que celles observées pour l'épaulement ($\epsilon' \simeq 2500$). Cette phase intermédiaire sous champ possède une valeur de permittivité qui est différente de la phase intermédiaire sans champ électrique. Ce qui semble indiquer que le champ électrique en imposant la direction aux dipôles diminue leur dynamique.
- La transition vers l'état paraélectrique est décalée vers les températures les plus hautes. Le champ électrique stabilise une phase intermédiaire au détriment de la phase orthorhombique antiferroélectrique et de la phase cubique paraélectrique.
- Les valeurs maximales obtenues pour le chauffage et le refroidissement sont maintenant quasi-identiques. Le champ électrique semble amoindrir certaines différences.

Le champ stabilise une phase intermédiaire de constante diélectrique plus faible au détriment à la fois de la phase antiferroélectrique et de la phase paraélectrique, et qui ne présente quasiment plus de différence entre le chauffage et le refroidissement.

Pour l'évolution de $\tan(\delta)$ (fig.2.4), on voit que le plateau présent lors du refroidissement sans champ devient un enchaînement de deux pics bien distincts. De même, deux pics bien distincts sont également présents lors du chauffage. Le premier pic semble correspondre à la transition de la phase antiferroélectrique vers la phase intermédiaire et le second de la phase intermédiaire vers la phase paraélectrique sous champ électrique. Nous avons maintenant clairement les signes de la présence de deux transitions de phase lors du chauffage et du refroidissement.

Dans la partie précédente l'apparition d'un cycle d'hystérésis à 488 K lors du chauffage semblait incohérente avec les mesures diélectriques. En comparant maintenant avec les mesures sous champ, il apparaît que c'est à 488 K que les valeurs de permittivité commencent à augmenter et que celles de $\tan(\delta)$ correspondent au premier pic (voir fig.2.4). On peut en déduire que la transition vers la phase intermédiaire a partiellement eu lieu. Cette dernière considération est confortée par le fait que la valeur de polarisation rémanente atteinte à 488 K en chauffant ($\simeq 4 \mu \text{ C.cm}^{-2}$) est inférieure aux valeurs maximales que l'on peut attendre ($\simeq 12 \mu \text{ C.cm}^{-2}$) pour la phase intermédiaire.

La question que l'on peut maintenant se poser est : est-ce que la phase qui apparaît entre la phase AFE et PE sous champ est la même que celle qui apparaissait spontanément dans le chapitre précédent ?

2.2.2 Mesure DSC sous champ

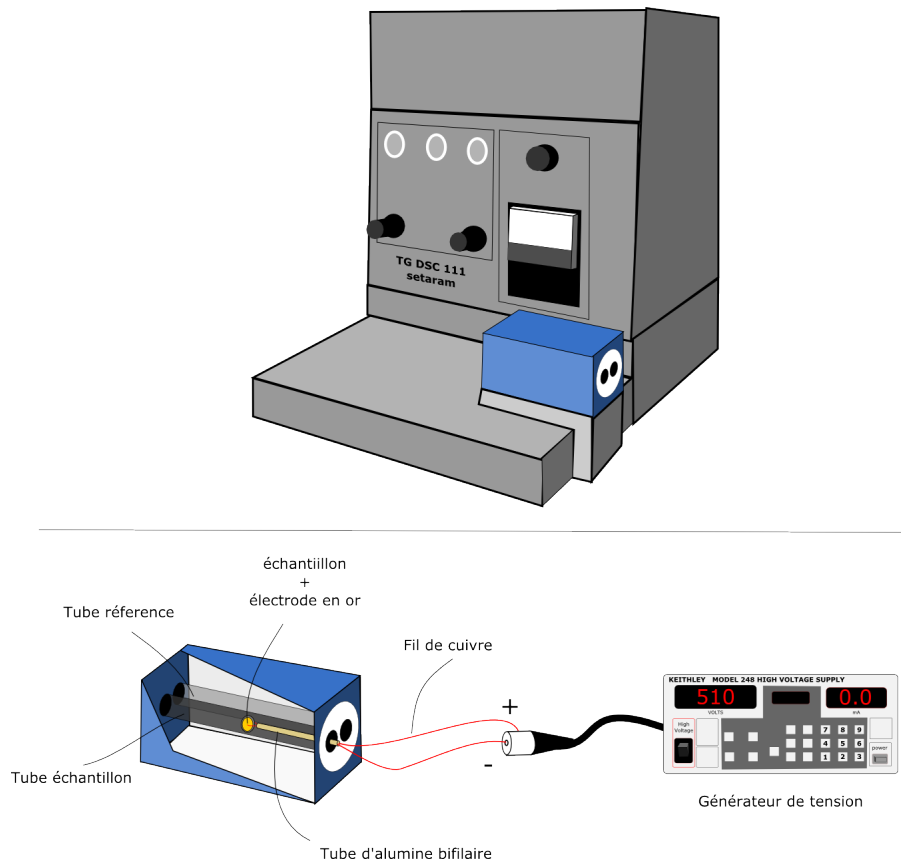


FIGURE 2.5 – DSC 111 Setaram modifiée pour effectuer des mesures de DSC sous champ électrique.

La DSC nous permet d'obtenir des informations supplémentaires. Nous avons modifié un appareil DSC 111 Setaram comme sur la figure 2.5, de sorte à pouvoir suivre la différence d'échange de chaleur entre une céramique et un produit référence durant l'application d'un champ électrique. Une attention particulière a été apportée afin de limiter la conduction thermique due aux fils en contact avec les électrodes. Pour cela des fils fins d'un diamètre de $100 \mu\text{m}$ ont été choisis. Ces fils ont été contactés aux électrodes en or de la céramique avec de la laque d'argent. Les deux fils ressortent de la cellule de mesure par un tube en alumine bifilaire et sont à leur tour mis en contact avec une prise coaxiale mâle reliée au générateur de tension.

La figure 2.6 représente le signal DSC avec et sans champ électrique appliqué. La différence qu'il y a entre les deux expériences est la valeur du champ appliqué (même céramique, mêmes électrodes, même contact, même branchement). Lors d'une transition, la puissance relâchée ou émise caractérise l'énergie de la transition. Si l'on intègre la surface sous les pics on s'aperçoit que les énergies de transition des pics avec et sans champ ont des valeurs similaires. Les résultats obtenus semblent indiquer que le champ électrique n'a

2.2 Domaine d'existence de la phase intermédiaire sous champ

pas d'autre influence sur les transitions que de les décaler, ils confirment que le champ électrique augmente l'intervalle de température entre les transitions avec un effet plus important sur la température de transition orthorhombique \rightleftharpoons phase intermédiaire que sur la transition phase intermédiaire \rightleftharpoons phase paraélectrique. La phase intermédiaire est donc stabilisée par le champ électrique. La DSC semble indiquer que le champ agit sur les températures de transition et non sur leur nature car les énergies de transition sont équivalentes. Il apparaît donc que la phase intermédiaire observée par mesures diélectriques sous champ soit la même que celle sans champ. Afin de confirmer cette hypothèse, le meilleur moyen est de sonder la structure cristalline pendant l'application du champ dans cette zone intermédiaire.

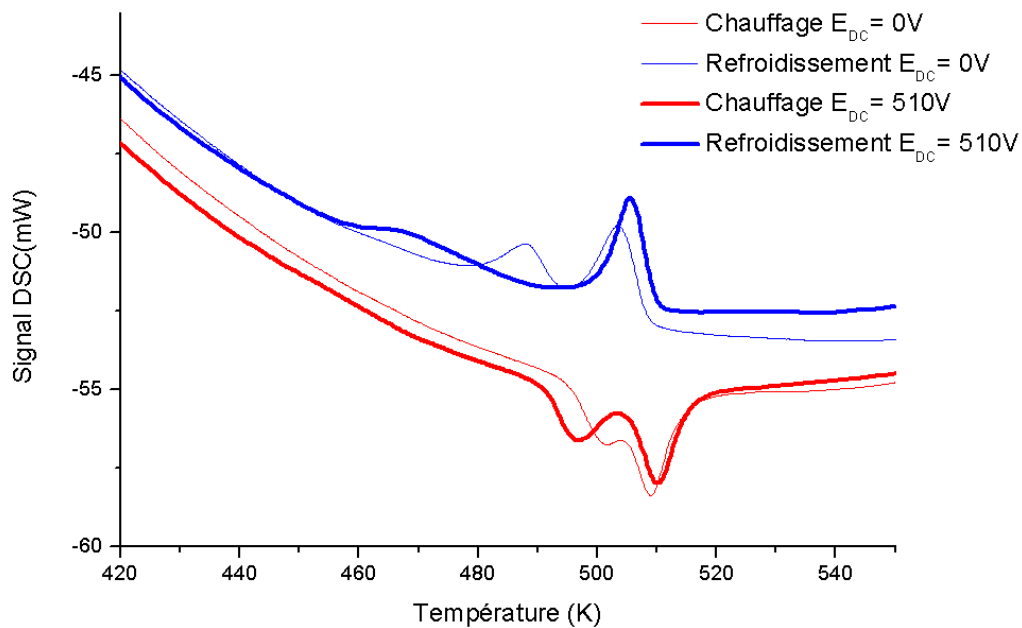


FIGURE 2.6 – Signal DSC en fonction de la température avec et sans champ électrique appliqué sur une céramique de PbZrO_3

Tableau 2.1 – Températures de transition

Champ électrique	T_{AFE-FE}	T_{FE-PE}	δT
Chauffage $E=0 \text{ kV.cm}^{-1}$	501,5 K	508,8 K	7,3 K
Refroidissement $E=0 \text{ kV.cm}^{-1}$	488,1 K	503,5 K	15,4 K
Chauffage $E=7 \text{ kV.cm}^{-1}$	496,5 K	510,3 K	14,2 K
Refroidissement $E=7 \text{ kV.cm}^{-1}$	468,9 K	505,7 K	36,8 K

2.2.3 Mesure DRX sous champ

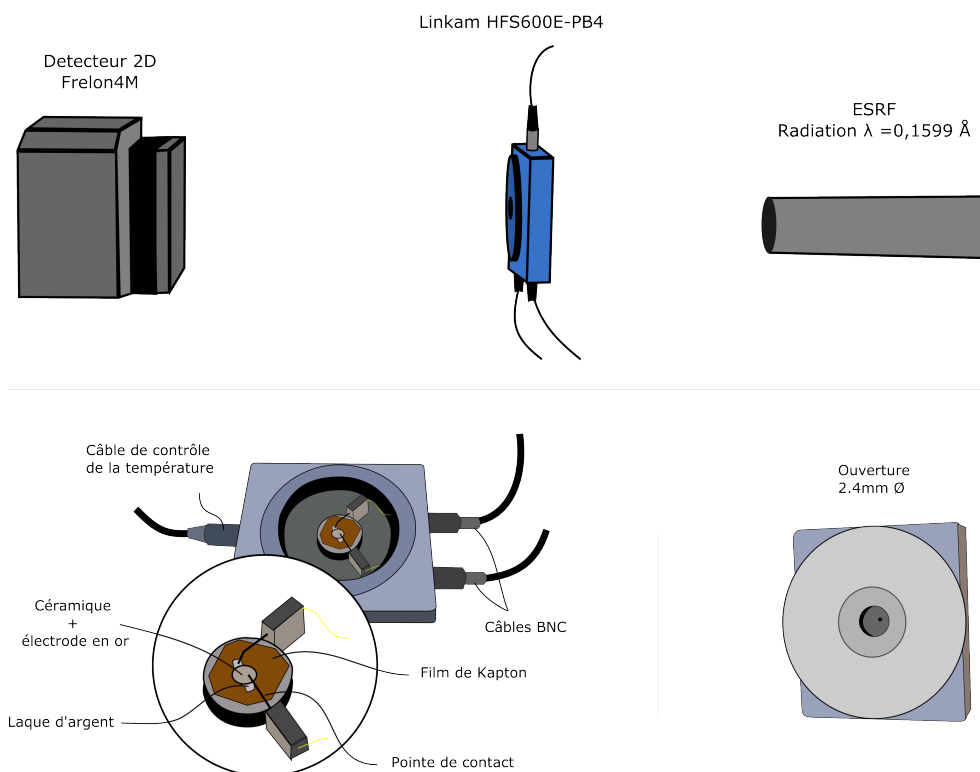


FIGURE 2.7 – Montage expérimental sur la ligne ID11 de l'ESRF pour la mesure de l'influence du champ électrique sur la structure de PbZrO_3 .

Dans notre désir de mieux comprendre la nature de la phase intermédiaire, il est important de réussir à relier structure et propriétés. Nous avons vu que les mesures de polarisation modifiaient les domaines de stabilité des différentes phases et que la DSC semblait indiquer que la nature de la phase ne changeait pas. Le recours à des mesures de diffraction semble alors être la bonne technique pour obtenir les données structurales.

Afin d'obtenir des informations sur la structure sous champ électrique l'échantillon doit disposer d'électrodes à sa surface. Les électrodes d'or, d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres, une fois déposées par pulvérisation radiofréquence (en anglais *radiofrequency sputtering*) permettent l'application du champ. La contrepartie est qu'elles écrantent les faisceaux de rayons X incidents. Ainsi, pour obtenir un signal de diffraction suffisant, l'expérience est effectuée sur synchrotron en transmission sur la ligne ID11 de l'ESRF sur laquelle nous avons développé et adapté un montage expérimental spécialement pour notre expérience (voir fig.2.7). Le rapport entre la quantité de PbZrO_3 diffracté ($0,73 \text{ mm}$ d'épaisseur) et la quantité d'or est très élevé. La contribution de l'or est ainsi invisible sur les diagrammes de diffraction. L'échantillon est chauffé dans une Linkam comme indiqué sur le schéma ci-après (fig.2.7). Comme pour le premier chapitre, il s'agit de suivre en fonction de la température des réflexions caractéristiques du déplacement antipolaire (APD pour *AntiPolar Displacement*) des atomes de plomb, des rotations des octaèdres d'oxygène et

2.2 Domaine d'existence de la phase intermédiaire sous champ

de la présence de la phase intermédiaire. Trois valeurs de champ électrique sont choisies : $1,1 \text{ kV.cm}^{-1}$ qui correspond à la valeur du champ coercitif de la phase intermédiaire, $3,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ et 7 kV.cm^{-1} .

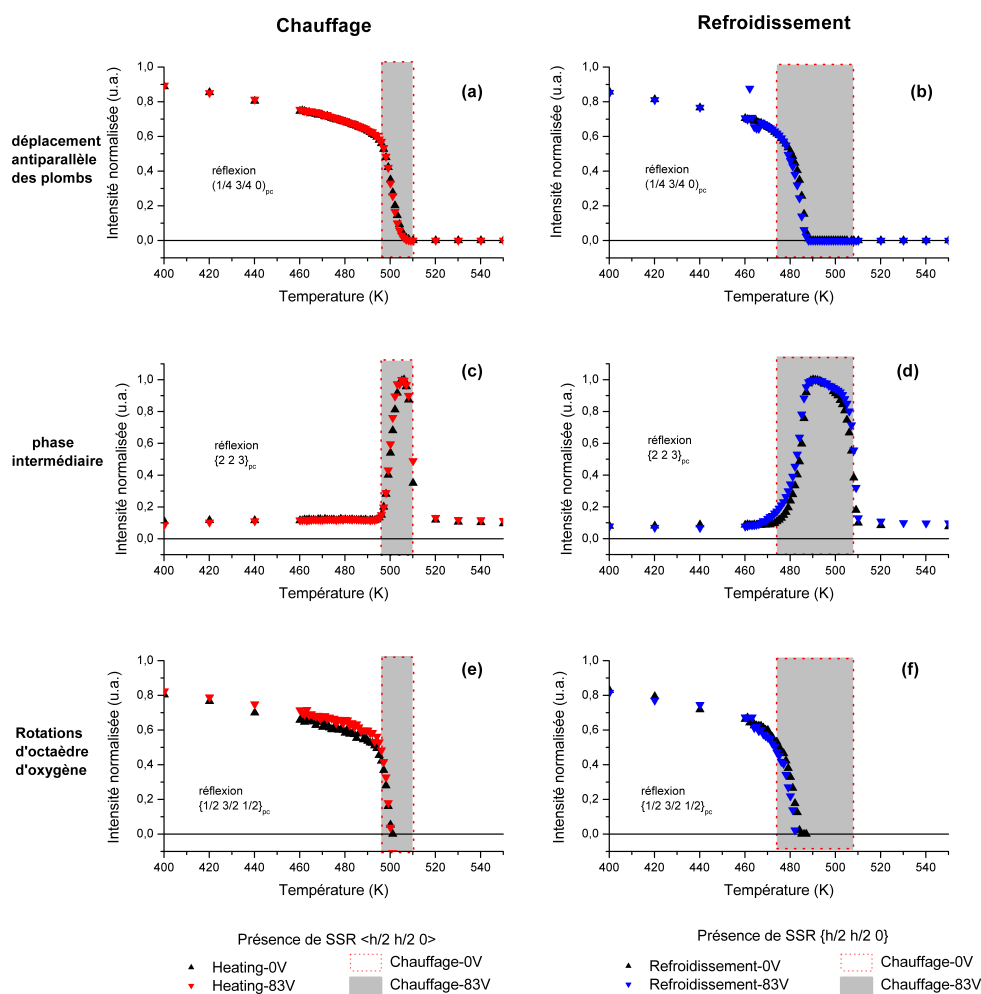


FIGURE 2.8 – Comparaison des intensités de réflexions caractéristiques de la transition entre une évolution à 0 kV.cm^{-1} et à $1,1 \text{ kV.cm}^{-1}$.

L'application de $1,1 \text{ kV.cm}^{-1}$ influence très faiblement l'évolution des réflexions en fonction de la température. Lors du chauffage, il n'y a pas d'effet du champ sur les températures de transition (fig.2.8(b), (d) et(f)). Lors du refroidissement, on peut remarquer un effet léger du champ électrique. En effet, la température de transition de la phase intermédiaire vers la phase orthorhombique est diminuée d'environ deux degrés si l'on regarde l'intensité des réflexions de surstructures $\{1/2 \ 3/2 \ 1/2\}_{pc}$ et $\{1/4 \ 3/4 \ 0\}_{pc}$ (fig.2.8(a) et(e)). Par ailleurs, on observe que concernant le massif $\{223\}_{pc}$ (fig.2.8(d)), le champ de $1,1 \text{ kV.cm}^{-1}$ augmente l'intensité de ce massif caractéristique de la phase intermédiaire par rapport à la situation sans champ entre 480 K et 470 K. Pour résumer, cette valeur de champ de $1,1 \text{ kV.cm}^{-1}$ ne modifie pas la

transition lors du chauffage et a comme unique effet de retarder de quelques degrés ($\simeq 2$ K) l'apparition de la phase orthorhombique lors du refroidissement.

Si les valeurs de champ sont maintenant de $3,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ et 7 kV.cm^{-1} (soit, respectivement, trois fois et demie et six fois et demie supérieures à la valeur du champ coercitif relevé à 500 K en effectuant un cycle d'hystérésis sur la même céramique) l'effet devient beaucoup plus important. La transition de la phase AFE vers la phase intermédiaire commence maintenant 5 degrés plus tôt. Lors du refroidissement les valeurs d'intensité des surstructures $\{1/2 \ 3/2 \ 1/2\}_{pc}$ et $(1/4 \ 3/4 \ 0)_{pc}$ rejoignent celles de l'évolution à $E=0 \text{ kV.cm}^{-1}$ aux alentours de 465 K et 475 K respectivement pour 7 kV.cm^{-1} et $3,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ (voir fig.2.9). Plus le champ est important, plus la phase orthorhombique est déstabilisée par le champ électrique. L'augmentation du champ a pour effet d'augmenter le domaine d'existence de la phase intermédiaire vers les basses températures. Il faut noter que quelle que soit la valeur du champ, on retrouve le même type d'évolution de l'intensité des réflexions $(1/4 \ 3/4 \ 0)_{pc}$. En effet, l'intensité diminue de manière abrupte lors du chauffage mais de façon plus progressive lors du refroidissement.

Ceci indique que, sans champ, l'apparition de la phase intermédiaire à partir de la phase orthorhombique n'est pas favorable et qu'il faut attendre d'avoir emmagasiné assez d'énergie pour permettre à une grande partie du volume de phase orthorhombique d'être transformée en phase intermédiaire. L'énergie est apportée soit par l'augmentation de température soit comme ici par le champ électrique. À l'inverse, lors du refroidissement l'évolution du rapport de volume entre les deux phases est plus progressive. C'est également ce qui est observé sur les mesures de DSC sous champ électrique (fig.2.6) pour lesquelles la forme du pic correspondant au passage de la phase intermédiaire à la phase orthorhombique s'étend sur environ 20 degrés. La phase orthorhombique semble pouvoir apparaître progressivement à partir d'une matrice présentant majoritairement la structure de la phase intermédiaire.

Il est nécessaire de relever que les surstructures du type $(h/2 \ h/2 \ 0)_{pc}$ ne se comportent pas exactement de la même façon en fonction du champ électrique appliqué que les surstructures caractéristiques du déplacement antiparallèle du plomb. Bien que pour $3,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ et 7 kV.cm^{-1} , ces surstructures apparaissent sur une gamme de température plus importante qu'à 0 kV.cm^{-1} , le domaine d'existence est moins important pour 7 kV.cm^{-1} que pour $3,5 \text{ kV.cm}^{-1}$. Selon ces données, la présence des surstructures $\{h/2 \ h/2 \ 0\}_{pc}$ n'est pas couplée totalement avec la symétrie générale de la maille. Le champ électrique de 7 kV.cm^{-1} peut en effet retarder au refroidissement l'apparition des surstructures dues aux rotations des octaèdres d'oxygène et au déplacement antipolaire des plombs mais pour les mêmes températures ($\simeq 467$ K), il supprime la présence des réflexions $\{h/2 \ h/2 \ 0\}_{pc}$. Ceci pourrait vouloir dire qu'il existe un champ optimum pour stabiliser la structure de la phase intermédiaire correspondant à l'existence des surstructures de type $\{h/2 \ h/2 \ 0\}_{pc}$ mais qu'à plus fort champ il est possible que cette structure change de nouveau. Il faut toutefois noter que la forme des cycles d'hystérésis correspondant à ces deux valeurs de champ reste très similaire (voir fig.2.11).

2.2 Domaine d'existence de la phase intermédiaire sous champ

Pour finir l'observation des résultats, si l'on regarde en détails l'évolution de l'intensité des réflexions $\{223\}_{pc}$ lors du refroidissement, on remarque qu'elle augmente rapidement sur environ 5 degrés pour passer de la phase paraélectrique à la phase intermédiaire mais que le passage à la symétrie orthorhombique est plus progressif. Ceci est en accord avec la remarque précédente, la phase orthorhombique et la phase intermédiaire ont un domaine de coexistence plus important lors du refroidissement.

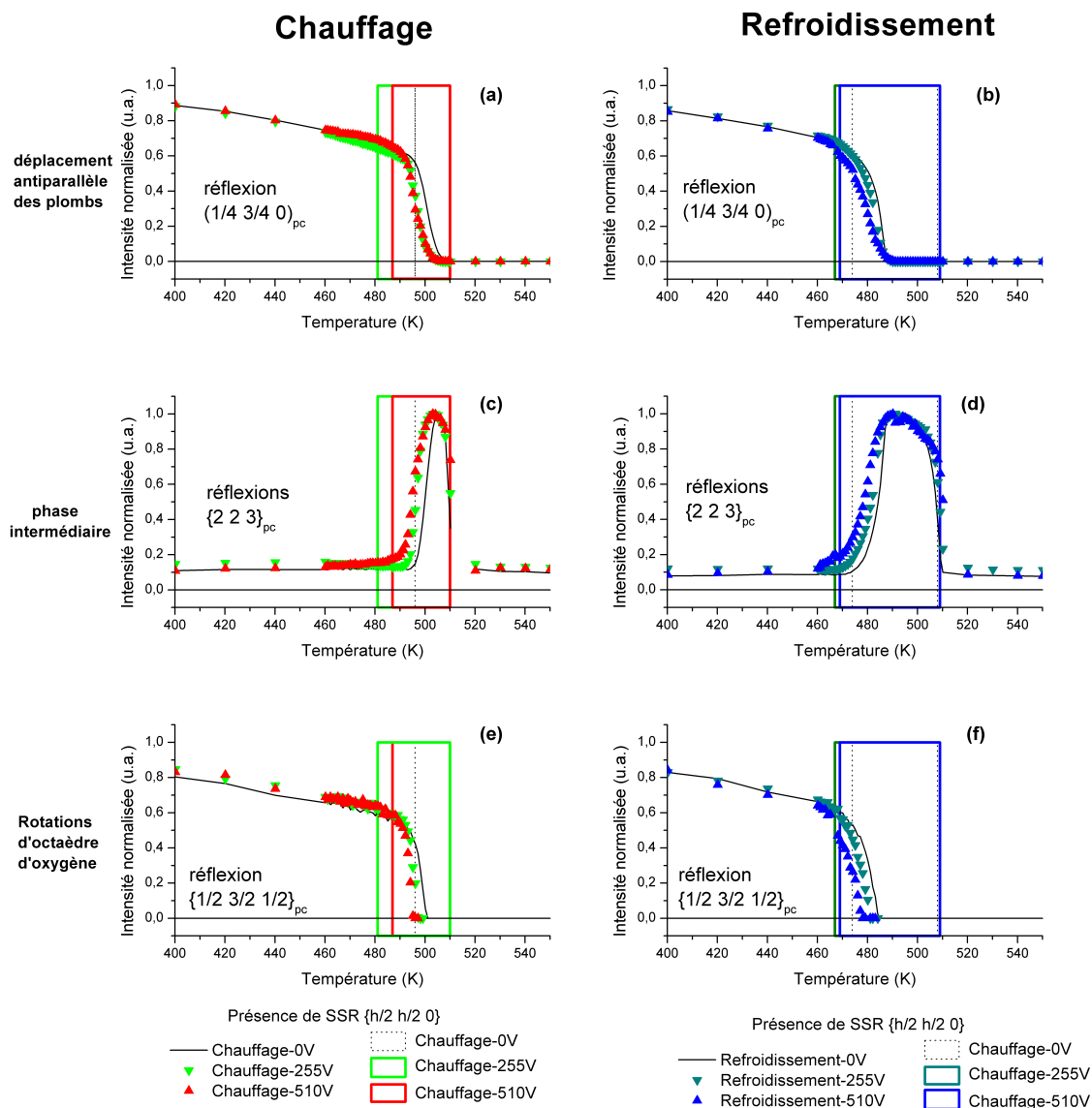


FIGURE 2.9 – Comparaison des intensités de réflexions caractéristiques entre une évolution à 0 kV.cm^{-1} , $3,5\text{ kV.cm}^{-1}$ et 7 kV.cm^{-1} .

Pour conclure sur cette partie, le champ électrique permet de stabiliser une phase intermédiaire présentant des propriétés ferroélectriques (cycle d'hystérésis). La phase intermédiaire sous champ électrique et la phase intermédiaire qui apparaît sans champ sont

identiques avec éventuellement la possibilité d'approcher une nouvelle structure à plus fort champ. C'est uniquement le domaine de stabilité de cette phase qui est modifié. Si l'on regarde les domaines d'existence avec et sans champ lors du chauffage, on se rend compte qu'il existe une zone pour laquelle la structure de PbZrO_3 est orthorhombique sans champ et qui avec champ présente la structure de la phase intermédiaire. Ce qui nous intéressera dans la prochaine partie sera d'étudier ce passage de la phase orthorhombique à la phase intermédiaire à température constante sous l'effet d'un champ électrique.

2.3 Phase induite à température constante

2.3.1 Existence d'un champ critique pour induire la phase intermédiaire

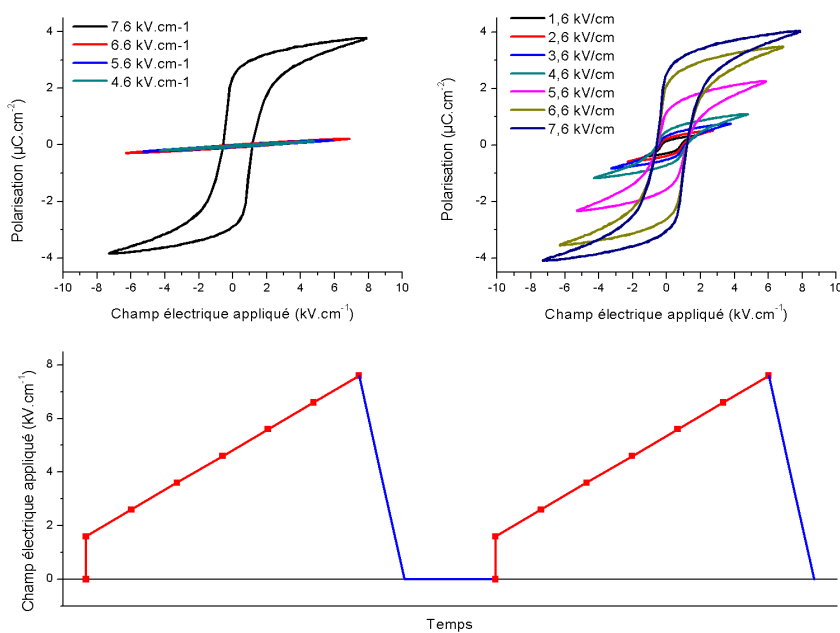


FIGURE 2.10 – Cycle d'hystérésis P-E en fonction du champ appliqué sur une céramique de PbZrO_3 réalisé à 50 Hz à $T=488$ K lors du chauffage.

2.3 Phase induite à température constante

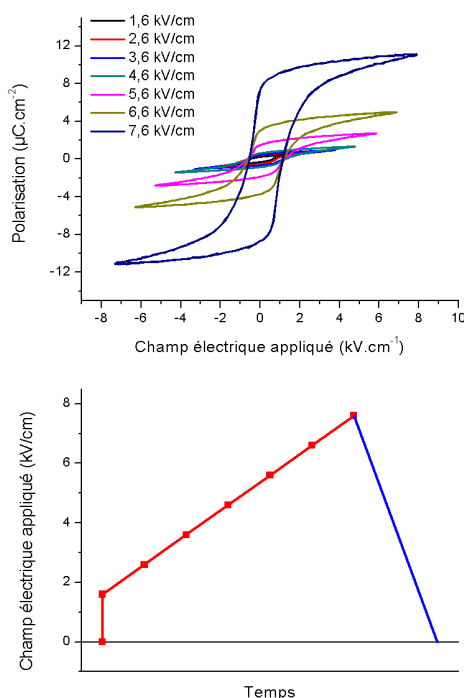


FIGURE 2.11 – Cycle d’hystérésis P-E en fonction du champ appliqué sur une céramique de PbZrO_3 réalisé à 50 Hz à $T=488$ K lors du refroidissement.

Nous avons vu que la phase intermédiaire peut se caractériser par la présence de cycle d’hystérésis ferroélectrique. Les cycles d’hystérésis sont obtenus sur céramique avec des électrodes d’or, grâce à un montage Sawyer-Tower (avec une capacité de référence de $0,47 \mu\text{F}$) à 50Hz. L’observation des propriétés de polarisation sous champ électrique alternatif croissant nous apprend qu’il faut atteindre une valeur de champ critique pour faire apparaître un cycle d’hystérésis (fig.2.10, fig.2.12). On a donc l’illustration ici de la transition induite à température constante, sous champ électrique, de la phase orthorhombique à la phase intermédiaire. Cette valeur de champ critique E_c ($\simeq 7 \text{ kV.cm}^{-1}$ à 494 K lors du chauffage) est bien plus grande que la valeur du champ coercitif ($0,8 \text{ kV.cm}^{-1}$) confirmant les observations faites aux paragraphes précédents qu’il existe une barrière d’énergie à franchir pour stabiliser la phase intermédiaire dans ces conditions. Après avoir coupé le champ électrique et placé l’échantillon en court circuit pendant quelques minutes on répète la mesure (voir fig.2.10). Lors du second cycle, dès que la valeur du champ électrique dépasse $1,6 \text{ kV.cm}^{-1}$, un cycle d’hystérésis apparaît. Le champ électrique semble donc induire une phase qui, même après avoir coupé le champ, possède une certaine stabilité temporelle. Comme vu un peu plus tôt (partie 2.2.1 p.41), on obtient $P_r \simeq 4 \mu\text{C.cm}^{-2}$, ce qui est bien inférieur à la valeur mesurée lors du refroidissement. PbZrO_3 n’a donc pas totalement transité. Ce qui est intéressant de voir par rapport à la partie précédente, c’est qu’une fois le champ électrique coupé la phase induite reste stable. Il faut rappeler que les expériences précédentes avaient toutes lieu sous champ permanent constant. Par ailleurs si la même

CHAPITRE 2 : PbZrO_3 sous application de champ électrique

expérience est réalisée à 488 K lors du refroidissement, le cycle apparaît dès que la valeur de $1,6 \text{ kV.cm}^{-1}$ est atteinte, soit deux fois le champ coercitif (voir fig.2.11 et fig.2.12).

Il est ainsi possible de différencier deux situations :

- Dans la première situation le champ semble induire une phase ferroélectrique à partir de la phase antiferroélectrique ;
- Dans la seconde, la phase ferroélectrique est présente avant l'application du champ électrique.

Sur la figure 2.12, il est possible de comparer la deuxième application de champ électrique lors du chauffage et celle lors du refroidissement. L'évolution de la forme du cycle (*squareness*, qui correspond au rapport de la polarisation à saturation (P_s) sur la polarisation rémanente (P_r)) est identique : pour les deux expériences entre 4,6 et 5,6 kV.cm^{-1} il semble y avoir une rupture de pente. C'est dans cette gamme de valeur que l'on voit s'écarter la valeur de la polarisation rémanente entre les deux expériences. L'enseignement est qu'il existe en plus de la valeur nécessaire pour induire la phase ferroélectrique, une gamme de champ électrique, au-dessus de 5 kV.cm^{-1} , pour laquelle la *squareness* augmente pour les deux expériences. Donc c'est le champ à partir duquel, il y a de moins en moins de dipôles qui se retournent lorsque la valeur de champ est ramené à zéro. Cela peut être dû à l'augmentation de la taille des zones ferroélectrique (puisque tout le matériau n'est pas ferroélectrique et que P_s augmente), c'est-à-dire à un déplacement irréversible des parois extérieures des zones ferroélectriques. La similitude de la forme des cycles confirme l'hypothèse selon laquelle il s'agit de la même phase lors du chauffage et du refroidissement. L'écart de la valeur de la polarisation rémanente indique néanmoins que seul une partie du matériau a transité dans la phase ferroélectrique. Donc on peut induire par un champ électrique, au chauffage, une transition, partielle, de la phase orthorhombique vers la phase intermédiaire ; cette dernière est naturellement présente et majoritaire au refroidissement.

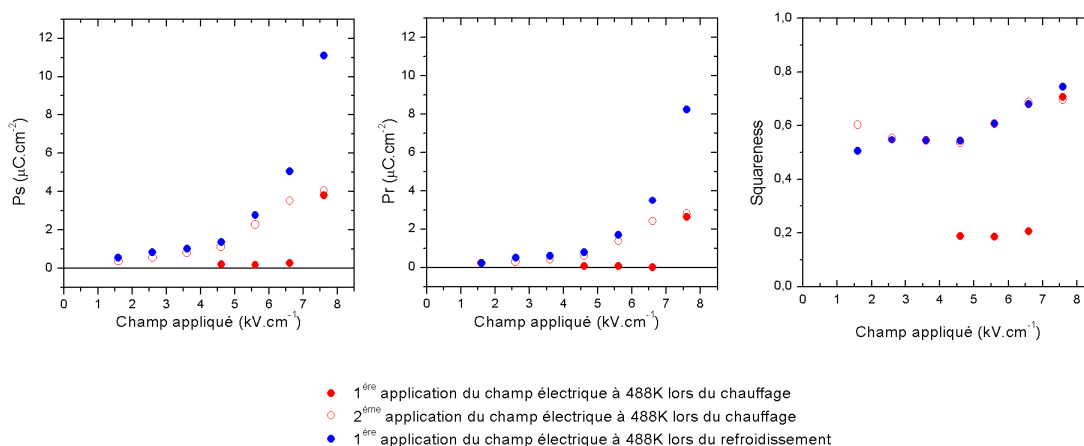


FIGURE 2.12 – Polarisation à saturation (à gauche), polarisation rémanente (au milieu) et *squareness* (à droite) en fonction du champ électrique appliqué à 488 K.

2.3 Phase induite à température constante

En ce qui concerne la stabilité de la phase induite, il est possible de la justifier par le fait qu'à la même température lors du refroidissement cette phase est stable sans application de champ. L'énergie de la phase intermédiaire correspond alors au moins à un minimum local que le système peut atteindre lors du refroidissement sans champ, mais aussi avec l'aide du champ électrique lors du chauffage. Il faut se demander quelle structure est énergétiquement la plus favorable à cette température car PbZrO_3 se retrouve dans une situation pour laquelle à une température donnée, il peut avoir deux structures différentes en fonction de son histoire thermique (chauffage ou refroidissement). L'application du champ permet d'apporter l'énergie nécessaire pour rapprocher l'état lors du chauffage de l'état lors du refroidissement. L'autre information, c'est qu'il ne s'agit pas d'une transition progressive il faut atteindre une valeur de champ critique pour faire transiter une partie de PbZrO_3 vers la phase intermédiaire.

Ce type de transition a déjà été observé dans la littérature sur PZT avec 3% de titane par Sawaguchi en 1953 [52]. En effet, à 468 K lors du chauffage, il est possible de faire transiter le PZT d'un état antiferroélectrique à un état ferroélectrique stable après avoir retiré le champ électrique. Berlincourt [5] et Jaffe [26] observent également ce comportement sur des PZT modifiés comme par exemple $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{0,93}\text{Ti}_{0,07}]_{0,98}\text{O}_3$ à température ambiante. Il est alors rapporté trois situations, pour lesquelles trois types de cycles d'hystérésis peuvent être obtenus (voir fig.2.13). En ce qui concerne PbZrO_3 en fonction de la température et de l'énergie relative des phases AFE et FE, il est possible de se trouver dans l'une ou l'autre des situations. À 488 K lors du chauffage PbZrO_3 est dans l'état correspondant à la fig.2.13.(b). Alors que lors du refroidissement à 488 K, PbZrO_3 se trouve dans la situation fig.2.13.(c). L'information supplémentaire apportée par leur travail est qu'il est possible, après avoir induit la phase FE, en appliquant une pression hydrostatique sur le matériau de recouvrer l'état antiferroélectrique. La pression "tue" la phase FE induite. Le champ nécessaire pour induire la phase ferroélectrique est de l'ordre de 20 kV.cm^{-1} pour $\text{Ti}=0,07\%$ et la pression est de l'ordre de 69 MPa. Le travail de Berlincourt et Jaffe est intéressant parce qu'en dopant PbZrO_3 , ils ont montré qu'il est possible de modifier les énergies respectives des différentes phases et qu'il était possible de passer de l'une à l'autre en utilisant la pression et le champ électrique.

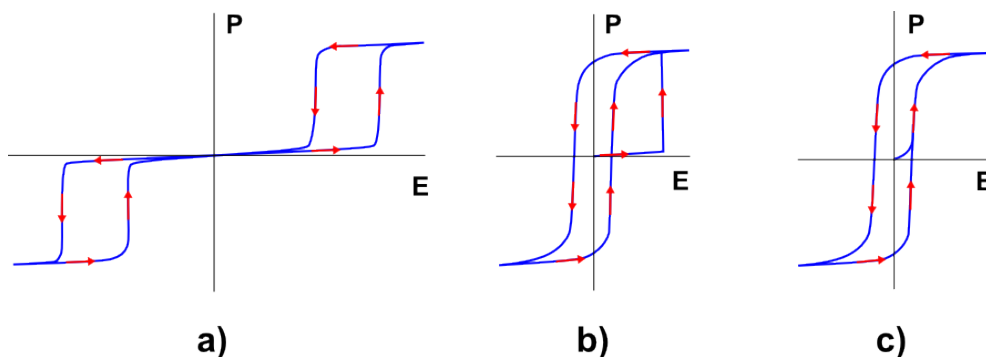


FIGURE 2.13 – Cycles caractéristiques : a) antiferroélectrique, b) d'une transition de la phase antiferroélectrique à une phase ferroélectrique, c) ferroélectrique reproduits à partir de [5].

2.3.2 Transition structurale induite par le champ électrique

Comme pour la partie précédente (fig.2.10), une céramique est chauffée à $T=494\text{ K}$ (c'est-à-dire juste avant l'augmentation rapide de ϵ'), un champ électrique alternatif d'amplitude croissante lui est appliqué progressivement. Dans le même temps la forme du signal $P = f(E)$ est contrôlé grâce à un montage Sawyer-Tower et à un oscilloscope. Enfin, pour chaque valeur de champ un diagramme de diffraction est acquis (temps d'acquisition=30s). Sur la figure 2.14 est tracé l'empilement des réflexions caractéristiques pour différentes valeurs de champ appliqué comprises entre $0,5\text{ kV.cm}^{-1}$ et 9 kV.cm^{-1} . Comme pour l'expérience précédente, PbZrO_3 transite pour une valeur de champ critique (E_C). L'augmentation du champ entre zero et ce champ critique (ici ente $8,5\text{ kV.cm}^{-1} < E_C < 9\text{ kV.cm}^{-1}$) n'a pas d'effet visible sur le diagramme de diffraction. Puis lors de la transition, la forme des pics de Bragg est modifiée, les surstructures dues aux rotations d'octaèdre d'oxygène disparaissent, les surstructures du type $(h/4\ k/4\ l)$ disparaissent quasiment (voir fig.2.14). Alors que dans le même temps les surstructures $(h/2\ h/2\ 0)$ apparaissent. Ceci confirme que la phase qui possède des propriétés ferroélectriques au chauffage sans champ électrique est bien identique à celle qui apparaît sans champ électrique au refroidissement. Si l'on coupe le champ, il n'y a aucune modification du diagramme et on a donc bien induit la phase dont les caractéristiques structurales sont celle de la phase intermédiaire.

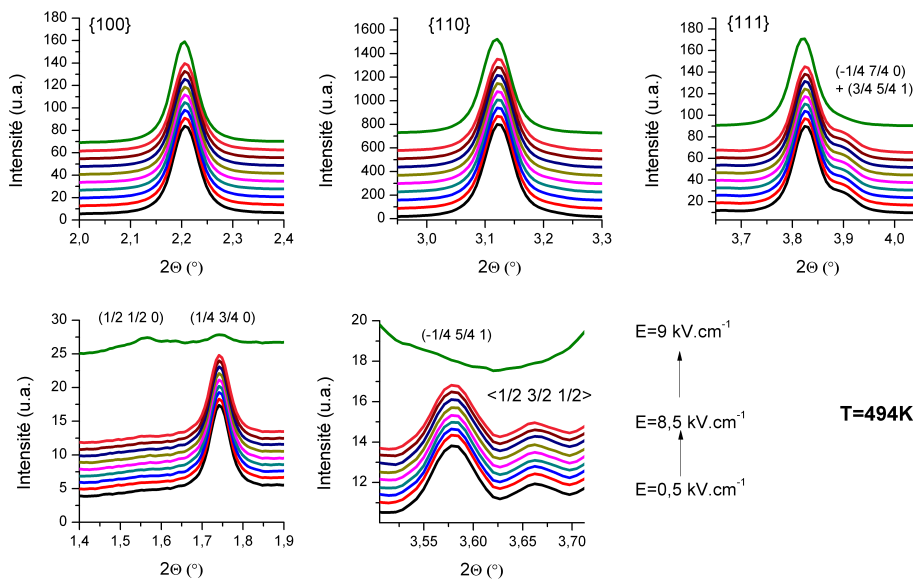


FIGURE 2.14 – Comparaison des intensités de réflexions caractéristiques pour différentes valeurs de champ.

Origine des réflexions $(h/2\ h/2\ 0)$

Afin d'expliquer l'origine des réflexions $(h/2\ h/2\ 0)$ qui apparaissent dans la phase intermédiaire, nous nous tournons vers les articles publiés à propos de PbZrO_3 et de PZT à faible teneur en titane ($\text{Ti} < 10\%$), car il a été observé dans la solution solide de PZT que pour une

2.3 Phase induite à température constante

teneur en titane inférieure à 10%, il apparaît en microscopie électronique en transmission (MET) des surstructures du type $(h/2 h/2 0)$. Si l'on compare le diagramme de phase proposé par Jaffe et le diagramme proposé par Woodward [82] (fig.2.3.2), il existe une zone (en gris) pour laquelle en plus de la symétrie $R3m$ et $R3c$ viennent s'ajouter des surstructures du type $(h/2 h/2 0)$. Il est à noter que plus la composition est riche en zirconium plus l'intensité de ces surstructures diminue.

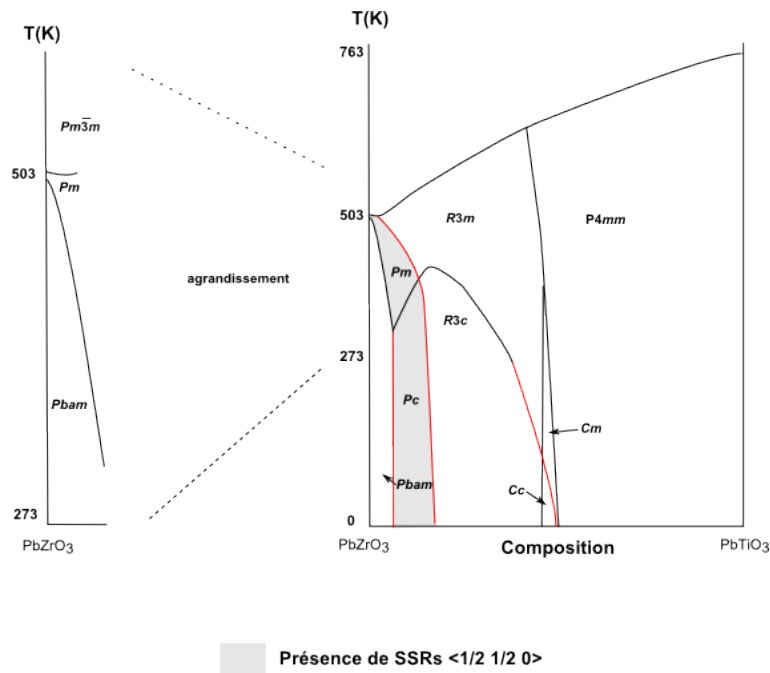


FIGURE 2.15 – Diagramme de phase de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ selon Woodward [82]

Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de l'apparition de ces réflexions. Pour les pérovskites, la présence de surstructure est dans la plupart des cas attribuée soit aux rotations des octaédres d'oxygène, soit aux déplacements cationiques, soit à l'ordre chimique. Dans PbZrO_3 , l'hypothèse de l'ordre chimique peut être abandonnée. La première hypothèse avancée par Fujishita ([15], [14]), Viehland [76] et Cordero [10], est l'attribution des surstructures à la présence d'une rotation en phase dans la direction c (voir fig.2.3.2). Cet ordre à longue portée des déplacements des atomes d'oxygène entraîne alors un doublement de maille dans le plan perpendiculaire mais l'apparition de ce type de surstructures $(h/2 h/2 0)$ est soumise à certaines conditions. Selon Glazer [19] les rotations en phase font apparaître des réflexions $1/2\{hk0\}$ avec h et k impairs mais h doit être différent de k or Viehland observe des $(h/2 h/2 0)$, de plus les rotations en phase ne sont pas compatibles avec la symétrie rhomboédrique [25] rapportée par Viehland [76]. L'hypothèse d'une diffraction multiple est également écartée par Ricote [45]. On peut donc rejeter l'hypothèse d'un système de tilt des octaédres d'oxygène comme origine de ces réflexions de surstructure.

Teslic [66] quant à lui, analyse les distances entre les atomes voisins dans PbZrO_3 par une analyse "atomic pair distribution function" (PDF) sur des données issues de diffraction

CHAPITRE 2 : PbZrO_3 sous application de champ électrique

de neutrons pulsés. Il a ainsi accès à la distance entre les oxygènes seconds voisins et il remarque que cette distance est plus élevée dans la phase intermédiaire que dans la phase orthorhombique, or dans l'hypothèse d'une rotation en phase des octaèdres, les distances entre seconds voisins auraient dû être inférieures à celle de la phase $Pbam$ présentant des rotations en antiphase. En effet, les rotations en antiphase augmentent la distance entre les seconds voisins alors que les rotations en phase ne la modifient pas. Cette expérience infirme à nouveau l'hypothèse d'une rotation en phase des octaèdres d'oxygène dans la phase intermédiaire. L'hypothèse d'un déplacement cationique est alors explorée. Un déplacement antiparallèle des atomes de plomb de séquence $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ dans la direction $[110]_{pc}$ est proposée (voir fig.2.3.2) par Ricote [45] d'après des mesures de MET et par Teslic [66] par mesure PDF et de diffraction neutronique. Il faut relever que par diffraction l'intensité de ces réflexions est plus faible que celle des surstructures de type $(h/4 k/4 l)$. Il faut toutefois noter que les simulations des structures de séquences $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ effectuées avec des déplacements cationiques du même ordre de grandeur que dans la structure $Pbam$ donnent des intensités pour les réflexions $(h/2 h/2 0)$ beaucoup plus importantes que les expériences [45].

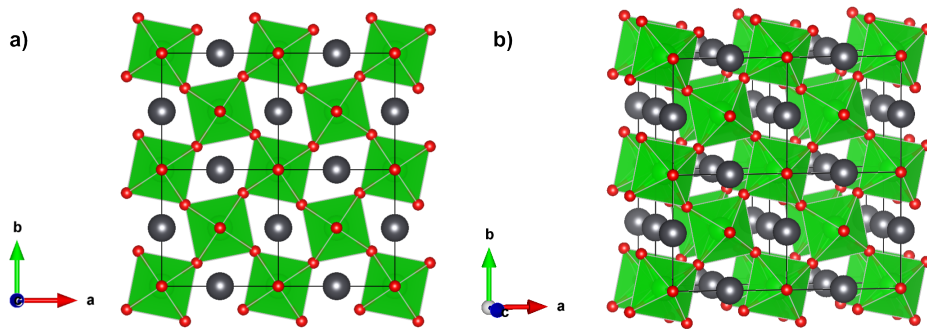


FIGURE 2.16 – PbZrO_3 présentant une rotation en phase des rotations des octaèdres d'oxygène dans la direction c

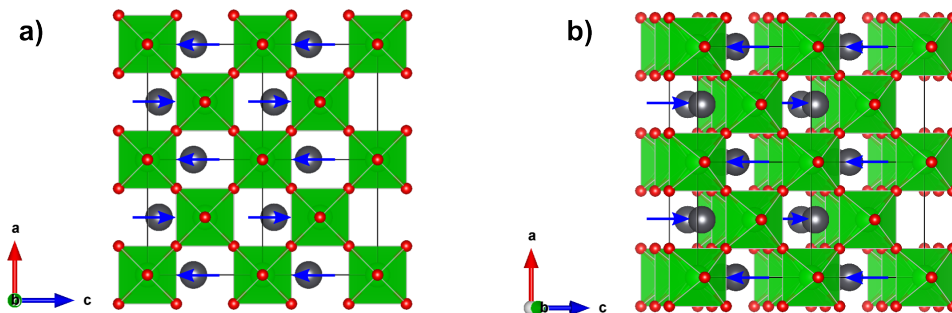


FIGURE 2.17 – PbZrO_3 présentant un déplacement antiparallèle des plombs comme proposé par Ricote [45] et Teslic [66]

Par ailleurs, nous savons grâce aux mesures effectuées que l'application d'un champ électrique dans la zone intermédiaire ne fait pas disparaître les surstructures alors qu'il est

2.3 Phase induite à température constante

possible d'obtenir un cycle d'hystérésis. Si les réflexions sont dues à un déplacement antiparallèle d'atomes, l'application d'un champ électrique pouvant retourner la polarisation ne détruit pas cet arrangement antiparallèle. La structure peut être vue comme l'addition d'un déplacement ferroélectrique et d'un déplacement antiferroélectrique. La valeur de la polarisation pouvant atteindre $12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et le fait que l'intensité de la SSR est faible, nous amène à la conclusion que l'amplitude du déplacement atomique responsable de la ferroélectricité doit être plus importante que le déplacement antiparallèle. Pour Teslic, bien qu'il définisse cette phase comme antiferroélectrique, il indique que les atomes de plomb peuvent se déplacer selon l'axe c d'environ $0,20 \text{ \AA}$ ce qui représente un déplacement conséquent (par exemple supérieur au déplacement du plomb dans PbTiO_3 égale à $0,16 \text{ \AA}$ dans sa phase tétragonale). Pour prendre en compte la ferroélectricité, Woodward [82] propose un modèle combinant un déplacement des plombs dans la direction $[111]_{pc}$ permettant l'apparition d'une polarisation globale non nulle et un déplacement de plus faible amplitude de ces mêmes atomes de plomb orienté selon la direction $[110]_{pc}$. Il est alors proposé le groupe d'espace Pm avec une maille du type $a_{pc}\sqrt{2} \times a_{pc}\sqrt{2} \times a_{pc}$ (voir fig.2.3.2). Si par rapport à la qualité de nos données nous n'avons pas pu confirmer le groupe d'espace Pm , il nous paraît néanmoins acceptable de proposer la superposition d'un déplacement ferroélectrique dans une direction et antiferroélectrique dans une autre direction.

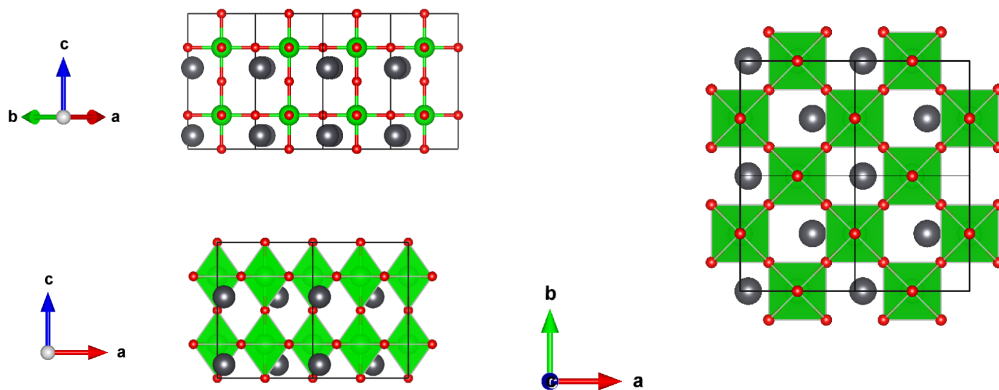


FIGURE 2.18 – PbZrO_3 de groupe d'espace Pm comme proposé par Woodward [82].

En ce qui concerne l'état en domaine de la phase intermédiaire Viehland [76] et Ricote [45] observe sur PZT en microscopie électronique à transmission des domaines en antiphase (appelés domaines à 109°) séparés par une paroi $[110]$. Ces domaines sont régulièrement espacés dans les directions $\langle 110 \rangle$. Ces observations témoignent de la présence d'une périodicité supplémentaire qui s'ajoute à la périodicité responsable des réflexions $1/2\{110\}$. À température ambiante, Xu [83] rapporte une périodicité de l'ordre de 50 à 100 \AA sur PZT 5% de titane et Ricote rapporte une périodicité de 100 \AA pour PZT avec 6% de titane. Nos expériences de diffraction des rayons X ainsi que celles publiées ([66], [14]) ne font toutefois pas apparaître les satellites reliés à cette périodicité supplémentaire et qui sont visibles sur les clichés de diffraction électronique en transmission. La question de leur origine reste donc ouverte.

Expansion volumique

La transition induite par le champ électrique est accompagnée d'une expansion volumique d'environ 0,71% à $T=494$ K. Il faut rappeler que la transition de la phase orthorhombique vers la phase paraélectrique est elle, accompagnée d'une expansion volumique de 0,41%. Ainsi $V_{ortho.} < V_{cubique} < V_{intermdiare}$. Ce résultat est cohérent avec les résultats de la littérature obtenus sur les antiferroélectriques. En effet qualitativement, dans la littérature la valeur du volume de la phase induite est comprise entre celle de la phase antiferroélectrique et celle de la phase paraélectrique ([5], [85]). L'expansion de volume maximale rapportée est de 0,91% pour une transition de phase antiferroélectriques-ferroélectrique induite et a été obtenue sur $(\text{Pb}_{0,97}\text{La}_{0,02})(\text{Zr}_{0,66}\text{Ti}_{0,09}\text{Sn}_{0,25})\text{O}_3$ [41], Tan a obtenu 0,6% sur $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,57}\text{Sn}_{0,43})_{0,921}\text{Ti}_{0,069}]_{0,98}\text{O}_3$ [63]. C'est cette transition qui est la plus attractive pour les applications de type actuateur puisqu'en plus de la forte déformation à température constante (plus forte que du fait de la température), ce changement de volume n'est pas hystérétique.

2.3.3 Transition de phase endothermique

La DSC sous champ à température constante permet de voir que l'application d'un champ électrique suffisamment fort permet de faire apparaître un pic endothermique qui correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer de l'état antiferroélectrique à la phase intermédiaire. Le fait de couper le champ induit un pic exothermique d'intensité plus faible que le premier pic. Il y a bien un premier événement irréversible qui permet d'induire un état stable dans PbZrO_3 . La seconde application du champ ne permet pas de retrouver la même intensité que le premier pic endothermique mais une intensité comparable au pic exothermique. Les matériaux ferroélectriques sont le siège d'un effet appelé "effet électrocalorique" [75]. Celui-ci se définit comme la modification d'entropie par application d'un champ électrique qui induit un changement de température dans le système. Ce changement d'entropie et l'échange de chaleur associé induit alors des pics visibles en DSC. Pour les matériaux ferroélectriques on s'attend à voir apparaître un pic endothermique lorsque l'on coupe le champ et un pic exothermique lorsque l'on applique le champ. La différence d'entropie entre le matériau parfaitement polarisé et le matériau sans champ électrique appliqué est responsable de cet effet. Pour les ferroélectriques, le matériau est plus ordonné lorsqu'on lui applique un champ électrique, son entropie est alors moins importante. Cette information est importante au niveau énergétique car elle nous renseigne sur le fait que dans cette gamme de température PbZrO_3 ne se comporte pas comme un ferroélectrique. La première différence, comme on l'a vu précédemment, est que le premier pic est d'amplitude différente des autres. La seconde différence est que la nature endo/exo-thermique des pics est l'inverse de celle observée pour les ferroélectriques. Il serait intéressant de réaliser cette expérience à la même température lors du refroidissement pour savoir s'il s'agit d'un effet dû à la nature de la phase intermédiaire ou bien à l'induction de la phase intermédiaire dans une gamme de température où elle n'est pas stable thermodynamiquement.

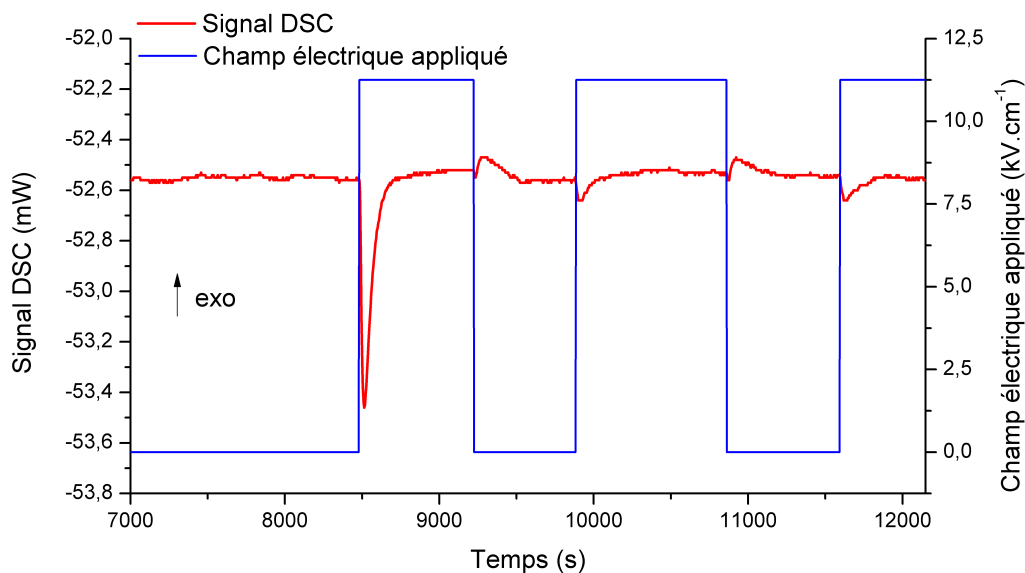


FIGURE 2.19 – Signal de calorimétrie différentielle à $T=494$ K en fonction de l'application de champ électrique

2.4 Conclusion

Ce second chapitre a permis de déterminer les propriétés ferroélectriques de la phase intermédiaire ; de relever que le champ électrique permet d'augmenter la gamme de température pour laquelle la phase intermédiaire est stable, l'application du champ électrique a en effet pour effet de décaler les températures de transition. On notera que le champ électrique a un effet beaucoup plus important sur l'abaissement de la température de transition entre la phase antiferroélectrique et la phase intermédiaire que sur l'augmentation de la température de transition de la phase intermédiaire à la phase paraélectrique. Cet effet a été remarqué grâce à la DRX, à la DSC et aux mesures diélectriques. Les expériences réalisées à température constante lors du chauffage juste en dessous de la température de transition entre la phase antiferroélectrique et la phase intermédiaire, nous enseignent qu'il est possible, en appliquant un champ électrique, de faire transiter une partie de l'échantillon de l'état antiferroélectrique à l'état intermédiaire. Ces résultats viennent confirmer qu'il existe une phase aux propriétés ferroélectriques dont l'énergie est très proche de la phase AFE aux abords de la température de Curie, car l'application d'un champ électrique d'environ 7 kV.cm^{-1} est suffisant à certaine température ($\gtrsim 488$ K) pour apporter l'énergie nécessaire à la transition.

Nos données de diffraction, en accord avec la littérature, confirme que l'existence de réflexions de surstructures de type $(h/2 \ h/2 \ 0)$ signe la présence de la phase intermédiaire. Nos

expériences de diffraction sous champ électrique révèlent que sous un champ électrique suffisamment important pour obtenir des cycles ferroélectriques les surstructures $(h/2 \ h/2 \ 0)$ sont toujours présentes. Cette observation nous a amené à considérer que PbZrO_3 dans sa phase intermédiaire possède un déplacement antiparallèle des plombs dans le plan (ab) ne présentant pas de dépendance vis-à-vis du champ électrique et un autre déplacement cationique qui est lui responsable de la ferroélectricité. La structure apparaît donc comme une superposition d'une phase ferroélectrique rhomboédrique et d'une phase antiferroélectrique. Cette superposition de motifs de déplacement pourrait être la raison pour laquelle l'affinement Rietveld se trouve être si compliqué. Néanmoins le modèle de Woodward n'est pas complètement satisfaisant en ce sens qu'il ne permet pas de réconcilier les résultats du *profile matching* avec l'existence de réflexions de surstructures de type $(h/2 \ h/2 \ 0)$. Plus de résultats structuraux sont nécessaires pour permettre de déterminer plus précisément le groupe d'espace de phase intermédiaire. Néanmoins, une des conséquences de nos résultats est que l'on peut rejeter l'hypothèse des parois d'antiphase polaires comme seule origine de la ferroélectricité ([79]). Ces parois d'antiphase ainsi qu'un réseau régulier de parois sont compatibles avec la structure que nous proposons mais malgré leur caractère polaire, leur densité et les dipôles qu'elles portent ne peuvent expliquer seules les valeurs de polarisation mesurées. Nous avons par ailleurs rejeté l'hypothèse qui attribue l'origine des surstructures à un système de rotation des octaèdres d'oxygène en phase. Finalement, ce chapitre nous renseigne sur la complexité du paysage énergétique aux abords de la température de Curie et met en lumière la compétition entre un ordre antiferroélectrique et un ordre ferroélectrique.

Chapitre 3

PbZrO₃ sous pression

Afin de de comprendre le profil énergétique de PbZrO₃, nous avons dans les deux premiers chapitres fait varier la température et le champ électrique appliqué. Dans ce chapitre nous allons solliciter le système avec l'application à température ambiante d'une pression hydrostatique et en déterminer les effets sur la structure de PbZrO₃. Nous allons dans un premier temps faire une revue de la littérature au sujet de l'effet de la pression sur PbZrO₃ puis nous détaillerons les résultats de notre étude ; enfin nous ferons un parallèle avec la modélisation *ab initio* réalisée en collaboration avec le groupe de L. Bellaïche, de l'université d'Arkansas [44].

3.1 Effet de la pression sur les perovskites

L'application de la pression a comme avantage principal par rapport aux autres sollicitations externes comme la température et le champ électrique, d'agir uniquement sur la longueur des liaisons chimiques ce qui permet de pouvoir plus aisément en modéliser les effets. La pression appliquée au solide a pour effet d'en solliciter les différentes instabilités responsables, par exemple, de la rotation des octaèdres et des déplacements cationiques (ferroélectricité ou antiferroélectricité). Dans le cas des pérovskites (ABO₃) certaines lois ont été proposées pour généraliser leur comportement en fonction de la pression. Ainsi, Samara propose en 1975 [50] que la pression fait disparaître la polarisation et augmente l'amplitude des rotations d'octaèdres BO₆. Quelques années plus tard ces hypothèses vont être remises en cause ou enrichies. En ce qui concerne les pérovskites ne comportant que des rotations d'octaèdres, il apparaît nécessaire de prendre en compte la compressibilité des polyèdres AO₁₂ et BO₆. Pour des polyèdres rigides qui seront difficiles à comprimer, c'est l'angle de rotation entre les octaèdres qui augmentera afin d'absorber la pression. Au contraire, pour les polyèdres qui posséderont une compressibilité importante, l'effet de la pression sera principalement de diminuer la taille des liaisons AO ou BO et non pas d'augmenter l'angle de rotation des octaèdres. De plus, il est possible de lier la valence des atomes du site A et B et la compressibilité des polyèdres ; pour les pérovskites A²⁺B⁴⁺O₃ possédant une faible compressibilité, l'angle de rotation aura tendance à augmenter, pour les pérovskites A³⁺B³⁺O₃ la compressibilité étant importante, l'angle de rotation diminuera en général [2]. Pour les pérovskites présentant en plus un déplacement cationique, le mécanisme n'est pas aussi simple que celui proposé par Samara. Il apparaît ainsi que la pression puisse faire dispa-

raître la ferroélectricité puis la faire réapparaître à plus haute pression du fait d'interactions électroniques ([28], [35]). En pratique, lorsque plusieurs instabilités coexistent, la pression peut en favoriser l'une par rapport à l'autre. Il devient ainsi très compliqué d'en prévoir l'effet sur le système.

3.1.1 PbZrO₃ sous pression : littérature

PbZrO₃, dans sa symétrie orthorhombique *Pbam*, possède plusieurs instabilités dont en particulier une liée aux rotations d'octaèdre ($a^- a^- c^0$) et une seconde liée au déplacement antiparallèle des atomes de plomb. Ce déplacement antiparallèle apporte une complication particulière par rapport aux systèmes précédemment étudiés dans la littérature sur l'effet de la pression. Malgré quelques travaux sur PbZrO₃ sous pression, les effets de la pression sur ses propriétés et sa structure ne sont pas bien connus. Sur la figure 3.1 est résumé l'ensemble des résultats publiés à ce sujet. Pour prendre en compte les résultats et pour pouvoir les comparer, il faut faire attention à ce que la pression soit appliquée de manière hydrostatique. La technique utilisée pour appliquer la pression dans la plupart des articles (fig.3.1) et qui sera aussi utilisée pour notre étude fait appel à une cellule à enclumes diamant (DAC pour *Diamond Anvil Cell* en anglais) voir figure 3.2. Dans ce système la pression est appliquée sur un milieu de manière uniaxiale, celui-ci transmet alors la pression au matériau de manière hydrostatique. Le milieu transmetteur de pression peut être un solide (exemple : NaCl), un liquide (exemple : mélange méthanol-éthanol) ou un gaz (exemple : argon, néon, hélium, hydrogène). Ces différents milieux transmetteurs ne présentent pas les mêmes performances en terme d'hydrostaticité. En effet selon le type de milieu, il sera possible de conserver un état hydrostatique à plus ou moins haute pression. Les gaz possèdent les meilleures performances puis suivent les liquides et enfin les solides. Nous nous intéresserons aux milieux utilisés dans la littérature sur PbZrO₃, c'est-à-dire le mélange méthanol-éthanol 4:1 et le gaz hélium. Ainsi, pour les liquides, la pression devient rapidement non-hydrostatique après solidification. La solidification pour le mélange méthanol-éthanol 4:1 intervient à $P=10,5$ GPa, à une pression supérieure la composante uniaxiale ne peut plus être négligée. La pression n'est plus appliquée de façon isotrope sur le matériau. L'hélium quant à lui permet d'appliquer une pression que l'on peut encore considérer comme hydrostatique jusqu'à au moins 30 GPa, car bien que l'hélium se solidifie à $P=12,1$ GPa, à l'état solide il conserve une bonne isotropie de ses propriétés élastiques ([32], [62]). Si l'on s'éloigne trop des conditions optimales, des contraintes de cisaillement apparaissent dans la cellule. Le matériau n'est plus sollicité de la même manière. Afin de contrôler la valeur de la pression appliquée, un matériau témoin dont on connaît le comportement sous pression est placé dans la cellule. Le matériau est souvent un rubis dont les propriétés de fluorescence sous pression sont connues. Un matériau comme l'or dont on connaît l'évolution de volume peut également être utilisé.

PbZrO₃ a été observé sous pression par Furata [17], Kobayashi [34] et Meng [40]. Néanmoins, nous ne prendrons pas en compte l'étude de spectroscopie Raman de Meng [40] réalisée sur nanopoudre (94 nm), car les résultats sont trop éloignés de ceux des autres auteurs ; par exemple, il observe la phase cubique PE à partir de 4,12 GPa. Furata ([17]) observe en spectroscopie Raman deux transitions : une première à 2,3 GPa et une seconde

3.1 Effet de la pression sur les perovskites

à 17,5 GPa. La nature des modes de vibration qui apparaissent et disparaissent n'est pas détaillée. Kobayashi ([34]) réalise une étude plus complète en utilisant de la diffraction des rayons X sur poudre, de la microscopie optique sur poudre et monocristal ainsi que des mesures diélectriques. La DRX révèle une transition d'une phase orthorhombique à une phase monoclinique à 37 GPa puis une seconde transition à 75 GPa vers une autre phase monoclinique. Cette expérience ayant été réalisée dans un mélange méthanol-éthanol 4:1 qui se solidifie à 10,5 GPa, nous ne prendrons pas en compte la transition à 75 GPa pour laquelle l'application de la pression doit être très loin des conditions hydrostatiques. Les mailles rapportées sont du type $\sqrt{2}a_{pc} \times 2\sqrt{2}a_{pc} \times 2a_{pc}$ avec $\beta \geq 90^\circ$. En microscopie optique Kobayashi observe un changement de couleur du jaune au rouge. Pour le monocristal, il a lieu brutalement à 19 GPa, alors que pour la poudre le changement se fait progressivement sur une gamme de pression importante à partir de 19 GPa. L'expérience sur la poudre ayant été effectuée sur une gamme de pression plus importante, elle permet de mettre en évidence une autre transition du rouge vers le noir à environ 40 GPa. Enfin, les mesures diélectriques en fonction de la pression font apparaître deux pics le premier à 3 et le second à 19 GPa. Ces deux pics laissent envisager une réorganisation des dipôles au sein du matériau. Ces deux transitions ne sont pas détectées par la DRX. L'auteur pointe alors trois transitions : la première aux alentours de 3 GPa qui a également été observée en mesure diélectrique et en Raman par Furuta, la deuxième à 19 GPa observée en microscopie optique, en mesure diélectrique et en spectroscopie Raman et enfin la troisième à 37 GPa observée en microscopie optique et en DRX.

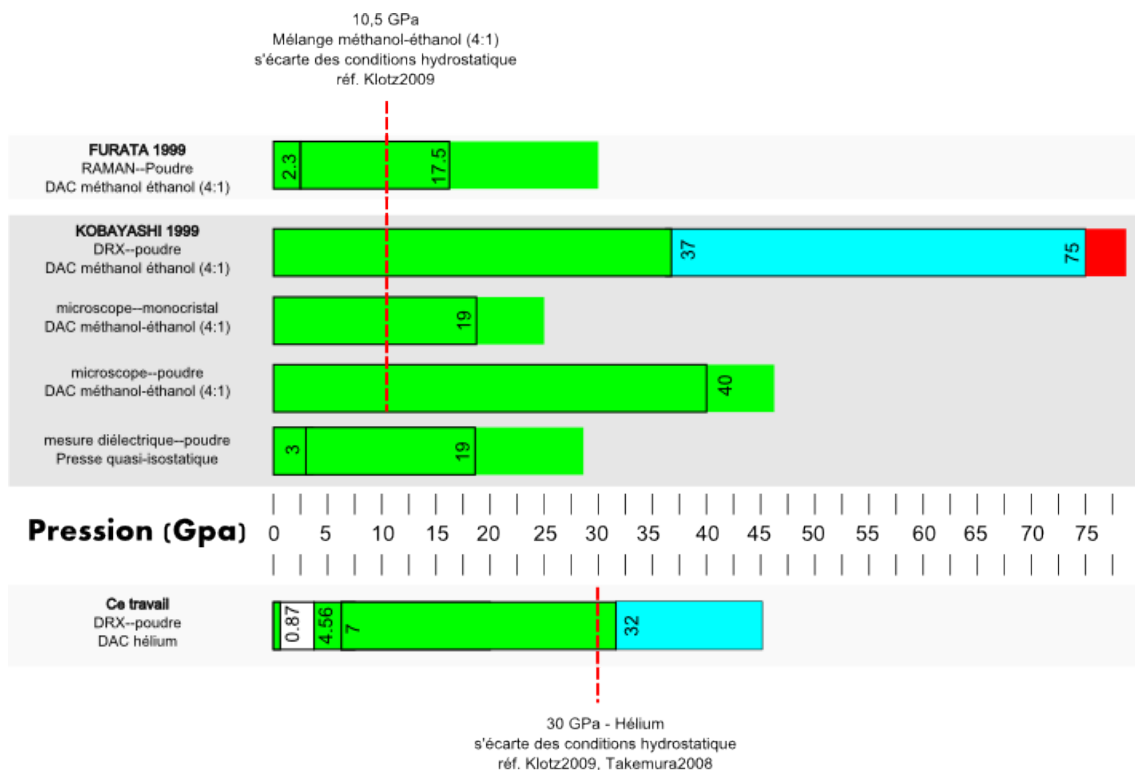


FIGURE 3.1 – Récapitulatif des transitions de phase de PbZrO_3 sous pression selon différents auteurs. [34] et [17]

3.1.2 PbZrO_3 sous pression : étude synchrotron

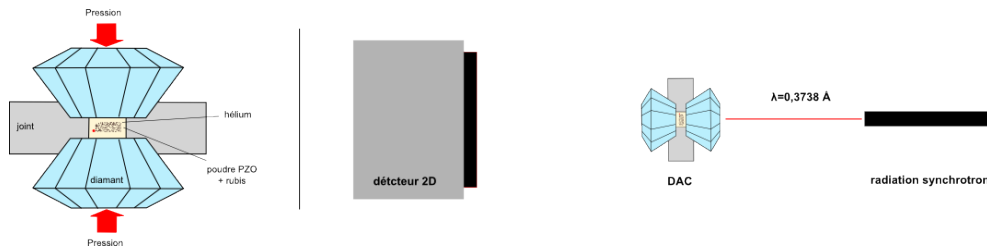


FIGURE 3.2 – Schéma de l'expérience : à gauche cellule à enclumes diamant (DAC), à droite dispositif synchrotron ESRF-ID17.

C'est au regard de ces articles que nous allons détailler les résultats obtenus par DRX de poudre ($\lambda=0,3738 \text{ \AA}$) à l'ESRF sur la ligne ID27, en collaboration avec P.Bouvier du LMGP, Grenoble (voir fig.3.2). La poudre est placée à l'intérieur d'une cellule à enclume diamant. Comme annoncé plus tôt le milieu transmetteur de pression est l'hélium. Bien que l'expérience ait été conduite jusqu'à 60 GPa, on se limitera à 45 GPa, afin d'éviter que l'expérience ne s'éloigne trop fortement des conditions hydrostatiques. Il est également noté que nous n'avons pas de données entre 0,87 GPa et 4,56 GPa (en blanc sur la figure 3.1).

Comme pour les parties précédentes, l'étude cristallographique portera sur :

- l'évolution des pics de Bragg représentant la symétrie de la maille unitaire ($Z=1$).
- l'évolution des surstructures dues au déplacement antiparallèle des atomes de plomb.
- l'évolution des surstructures liées aux rotations d'octaèdre d'oxygène.

Pics de Bragg

Pour commencer nous allons étudier l'évolution des réflexions de Bragg afin de les comparer avec les données de Kobayashi [34]. Les diagrammes sont exploités de deux façons différentes ; soit les réflexions sont analysées massif par massif avec le logiciel gnuplot, soit avec le logiciel Jana ; dans ce cas on réalise un *Profile matching* de l'ensemble du diagramme. L'ensemble des réflexions est pris en compte, les paramètres de maille sont déterminés à partir de la position des réflexions. Les intensités sont déterminées pour être les plus proches possible du diagramme expérimental. Ces intensités n'ont pas de significations physiques. L'inconvénient de ce procédé, est qu'il aura en général tendance à proposer un nombre plus important de réflexion. Ainsi, la combinaison des deux modes opératoires nous assure une bonne interprétation de la multiplicité des pics pour chaque massif. Avec gnuplot le nombre de réflexion est choisi et l'on contrôle les intensités relatives des réflexions. Ainsi, si l'on regarde le résultat obtenu sur le massif $\{100\}$ de la pression ambiante jusqu'à 31,3 GPa avec gnuplot, en utilisant deux réflexions cela permet de déconvoluer les résultats expérimentaux. On obtient alors $a=b \neq c$. Au contraire, lorsqu'un *profile matching* est effectué, la meilleure solution propose trois réflexions, c'est à dire $a \simeq b \neq c$ (voir fig.3.4). Le paramètre a obtenu avec gnuplot est compris entre les valeurs de paramètres a et b obtenus avec Jana. Finalement le fit effectué avec gnuplot apporte une bonne approximation et permet de contrôler si le *profile matching* donne un résultat vraisemblable.

3.1 Effet de la pression sur les perovskites

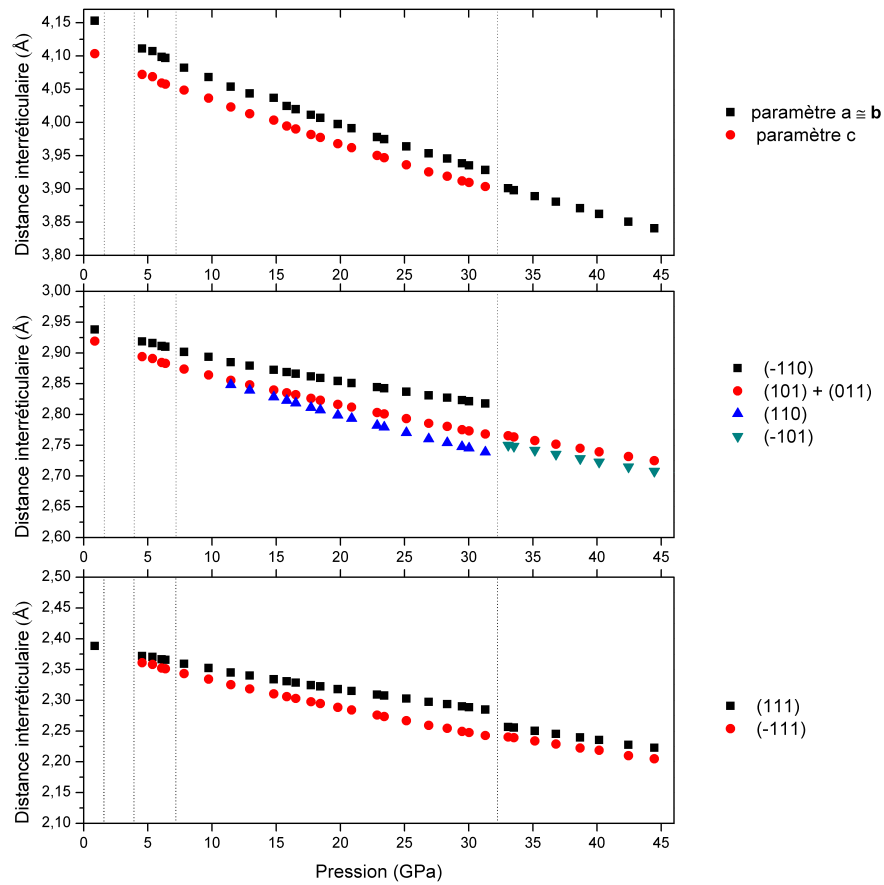


FIGURE 3.3 – Distances interréticulaires de PbZrO_3 en fonction de la pression (obtenu avec Gnuplot) : massif $\{100\}$ (en haut), massif $\{110\}$ (au milieu), massif $\{111\}$.

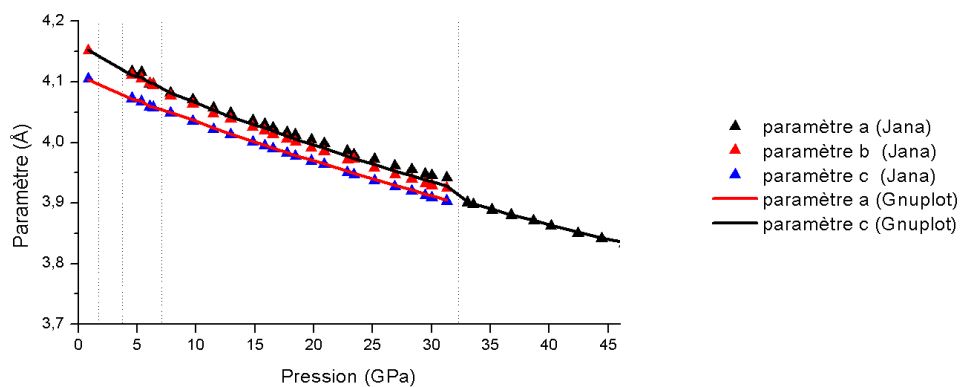


FIGURE 3.4 – Distances interréticulaires de PbZrO_3 obtenu avec Gnuplot et avec Jana

Tableau 3.1 – Multiplicité des massifs $\{h00\}$, $\{hh0\}$, $\{hhh\}$ pour les systèmes cristallins

	$\{h00\}$	$\{hh0\}$	$\{hhh\}$
Cubique	1	1	1
Tétragonal	2	2	1
Rhomboédrique	1	2	2
Orthorhombique	3	3	1
Monoclinique	3	4	2
Triclinique	3	6	4

Tableau 3.2 – Multiplicité observé avec gnuplot et multiplicité réelle des massifs $\{h00\}$, $\{hh0\}$, $\{hhh\}$ pour la phase 1 et la phase 2

$P < 0,9$ GPa	multiplicité observée	multiplicité réelle	$0,9 \text{ GPa} < P < 31,3$ GPa	multiplicité observée	multiplicité réelle
$\{h00\}$	2	3	$\{h00\}$	2	3
$\{hh0\}$	2	3	$\{hh0\}$	3	4
$\{hhh\}$	1	1	$\{hhh\}$	2	2

La maille sera décrite, comme la maille à pression ambiante, par $a \neq b \neq c$ et on remarque que l'écart entre a et b augmente avec la pression. Les trois systèmes envisageables sont alors le système orthorhombique, monoclinique et triclinique. Le massif $\{110\}$ présente deux ou trois réflexions ce qui devrait correspondre à une maille tétragonale, rhomboédrique ou orthorhombique mais dans notre cas les valeurs des paramètres a et b étant proches ceci implique que la multiplicité du massif $\{110\}$ est sous évaluée. Certaines réflexions sont confondues. Les multiplicités attendues du massif $\{110\}$ sont trois et quatre (voir tableau 3.2). Ce qui est alors compatible avec le système orthorhombique (multiplicité 3) et monoclinique (multiplicité 4). La multiplicité du massif $\{111\}$ vient confirmer ces hypothèses car le massif $\{111\}$ qui à pression ambiante est unique devient double. Or le tableau 3.1 indique un pic unique pour $\{hhh\}$ dans un système orthorhombique et double pour $\{hhh\}$ dans un système monoclinique. Ainsi, les multiplicités relevées permettent de dire que à pression ambiante PbZrO₃ se trouve dans un système cristallin orthorhombique puis passe dans un système monoclinique.

Au-dessus de 31,3 GPa, les multiplicités sont de un pour le massif $\{h00\}$ et deux pour les massifs $\{hh0\}$ et $\{hhh\}$. Ces multiplicités sont compatibles avec une maille rhomboédrique (3.1). Pour conclure, la maille passe alors d'une structure orthorhombique jusqu'à 0,8 GPa puis monoclinique de 4,56 à 31,3 GPa et enfin rhomboédrique.

Ainsi pour la maille monoclinique la dimension de la maille est définie par les paramètres a, b, c et l'angle monoclinique β . La maille rhomboédrique est, elle, définie par un paramètre a et un angle α . Les valeurs des angles β et α sont tracées en fonction de la pression, trois évolutions linéaires peuvent être définies (voir fig.3.5). Les deux premières droites se croisent à environ 7 GPa. Cette rupture de pente nous renseigne sur l'existence d'une transition de phase entre deux phases monocliniques.

3.1 Effet de la pression sur les perovskites

Une fois les paramètres de maille obtenus par *profile matching*, il est possible d'en déduire l'évolution du volume en fonction de la pression. Le volume évolue de façon continue, puis il y a un saut entre 31 GPa et 32 GPa (voir fig.3.6). Cette discontinuité correspond au passage vers la phase rhomboédrique et nous indique que cette transition de phase est du premier ordre. Ce qui implique que les deux phases ne présenteront pas nécessairement de relation groupe-sous groupe. L'évolution du volume est interpolée à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan du troisième ordre avec le logiciel EOS-FIT.

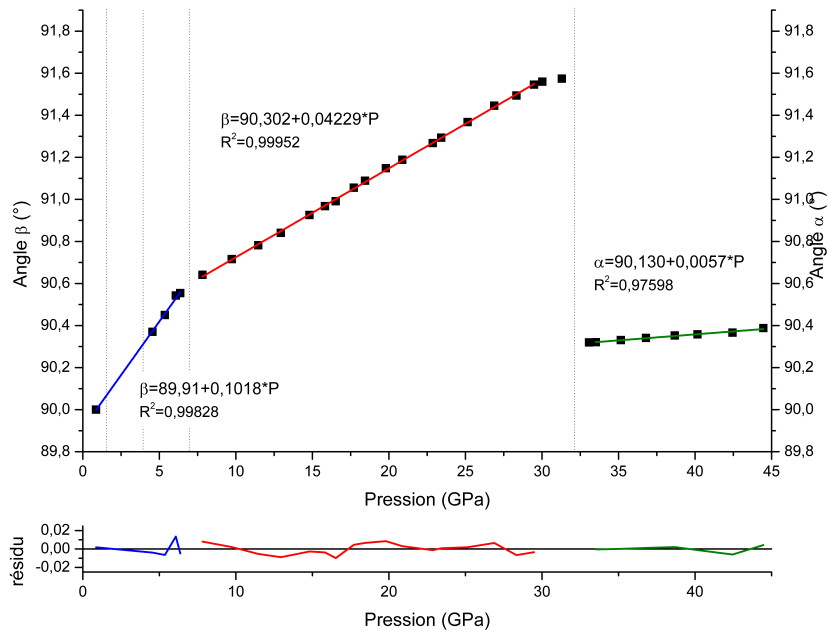


FIGURE 3.5 – Angle de la maille unitaire de PbZrO_3 en fonction de la pression et interpolation linéaire.

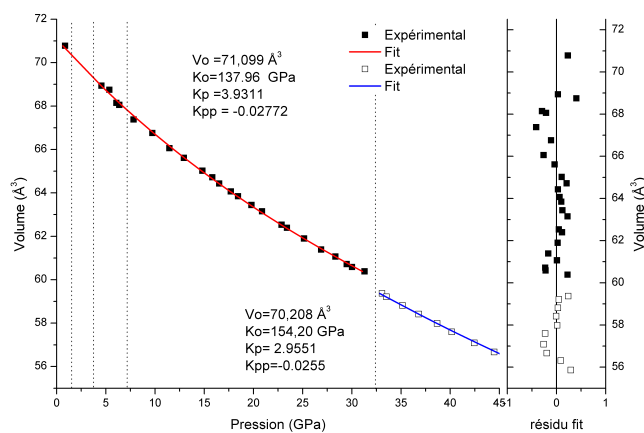


FIGURE 3.6 – Volume de PbZrO_3 en fonction de la pression et fit effectué avec EOSfit.

Surstructures dues aux rotations des octaèdres d'oxygène

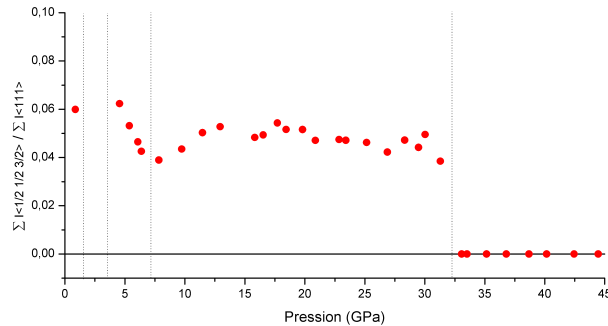


FIGURE 3.7 – Somme des intensités des surstructures $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{2})$ et $(\frac{3}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ normalisée par la somme des intensités des réflexions $\{111\}$ de PbZrO_3 en fonction de la pression.

Après avoir déterminé la symétrie de la maille unitaire, la partie suivante est dédiée à l'étude des rotations des octaèdres d'oxygène. Il a été observé dans les chapitres précédents que PbZrO_3 dans sa structure $Pbam$ présente un système de tilt du type $a^- a^- c^0$, c'est à dire une rotation en antiphase des octaèdres d'oxygène dans la direction a_{pc} et b_{pc} de même amplitude et aucune rotation selon la direction c . Ce système est notamment responsable de l'apparition des surstructures du type $\frac{1}{2}\{113\}$ (Glazer1975). Ainsi, en suivant la position et l'intensité de ces pics, il apparaît que les surstructures $\frac{1}{2}(113)$ et $\frac{1}{2}(311)$ et/ou $\frac{1}{2}(131)$ sont présentes entre 0,7 GPa et 31,3 GPa et disparaissent au-delà (voir fig. 3.7). Afin de confirmer que les réflexions analysées correspondent bien aux surstructures du type $\frac{1}{2}\{113\}$, les distances interréticulaires sont comparées avec les distances calculées à partir des pics de Bragg (voir fig. 3.8). L'accord entre données analysées et calculées est bon. Il est à noter qu'il n'y a pas de présence de surstructures du type $\{\frac{3}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\}$ qui serait un signe de la présence de rotations en phase. Ainsi, au-dessus de 33 GPa il n'y a plus de rotations d'octaèdre.

L'existence de ces surstructures ayant été établie, on s'intéresse maintenant à l'évolution de leur amplitude en fonction de la pression. Pour cela, sur la figure 3.7, est tracée, la somme des intensités des surstructures $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{2})$ et $(\frac{3}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ normalisée par la somme des intensités des réflexions $\{111\}$ de PbZrO_3 en fonction de la pression. Le rapport diminue entre 4 GPa et environ 7 GPa puis il augmente de nouveau et reste stable jusqu'à la disparition des surstructures. Si l'intensité est liée à l'angle de rotation alors l'angle de rotation diminue jusqu'à environ 7 GPa puis augmente de nouveau pour rester constant de 10 à 33 GPa. La rotation des octaèdres diminue brutalement entre 31 et 32 GPa confirmant ainsi que la transition est bien une transition du premier ordre. Il semble donc que l'effet de la pression soit de cisailer la maille orthorhombique de PbZrO_3 à pression ambiante, l'amenant dans une symétrie monoclinique. Dans cette symétrie monoclinique, l'angle de rotation des octaèdres d'oxygène diminue jusqu'à 7 GPa. Au-dessus de cette valeur, l'augmentation de l'angle monoclinique en fonction de la pression est moins rapide et les octaèdres reprennent un angle de rotation proche de celui avant la transition. Cet angle de rotation diminue alors de façon quasi-linéaire avec la pression avant de tomber brutalement à zéro à 33 GPa. Le fait que

3.1 Effet de la pression sur les perovskites

les transitions à 7 et 33 GPa aient lieu à la même valeur d'intensité et donc pour la même valeur minimale d'angle de rotation peut être soit une coïncidence, soit interprété comme l'existence d'une valeur minimale en-deçà de laquelle la symétrie monoclinique n'est plus stable.

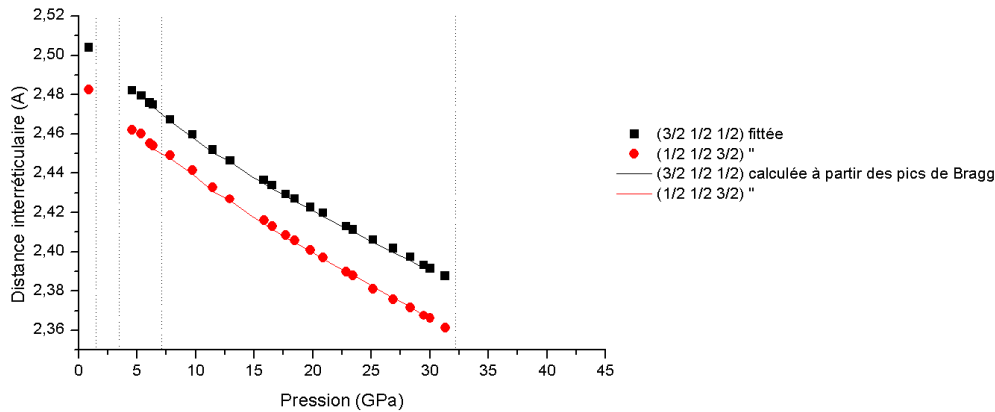


FIGURE 3.8 – Distance interréticulaire des réflexions $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2})$ et $(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ de PbZrO_3 en fonction de la pression, attestant de l'exactitude de l'indexation.

Surstructures dues aux déplacements des atomes de plomb

Ce paragraphe se concentre sur les distances interréticulaires des réflexions de surstructure apparaissant à des valeurs d'angles inférieures à celle de la réflexion (001) (voir fig.3.9). À pression ambiante la première surstructure est indexée comme étant $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0)$, son existence est due au déplacement antiparallèle du plomb. Une série de discontinuités est visible sur cette figure. En effet, la surstructure $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0)$ disparaît à une valeur de pression comprise entre 0,9 et 4,5 GPa et la surstructure $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0)$ la remplace. Un changement de type de déplacement antiparallèle a donc lieu à 7 GPa. La figure met en lumière deux autres modifications des distances interréticulaires des surstructures aux alentours de 7 GPa et autour de 31,3 GPa. Leur indexation n'est pas compatible avec des indexations du type $(\frac{1}{n} \frac{1}{n} 0)$ et $(\frac{1}{n} \frac{1}{n} 0)$ avec n entier. Nous ne sommes ainsi pas capables de proposer une indexation. Il s'agirait de réflexions dues à des discommensurations. En ce qui concerne l'intensité des réflexions de surstructure (3.10), on remarque que, bien que l'évolution des distances interréticulaires soit discontinue, celle de l'intensité est continue. L'intensité diminue continuellement jusqu'à un minimum correspondant à la pression pour laquelle la structure passe dans la symétrie rhomboédrique puis augmente de nouveau.

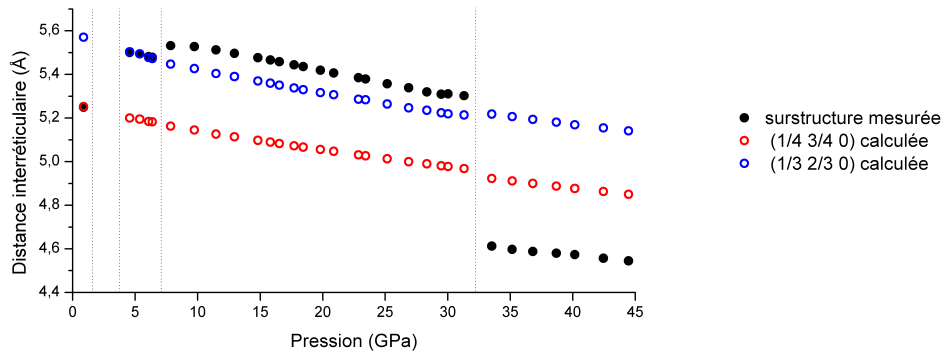


FIGURE 3.9 – Distance interréticulaire de surstructures de PbZrO_3 liée aux déplacements du plomb en fonction de la pression.

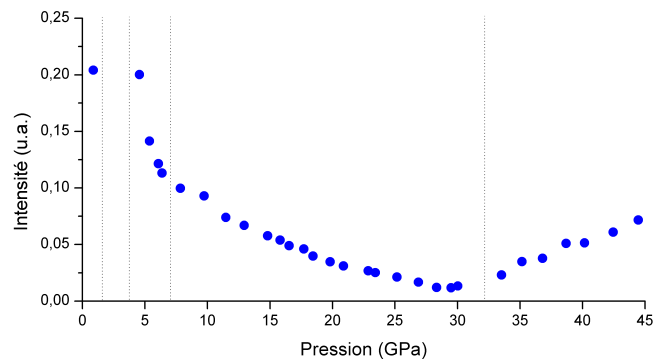


FIGURE 3.10 – Intensité de surstructures de PbZrO_3 liée aux déplacements du plomb en fonction de la pression.

Pour résumer, trois transitions de phases ont lieu sous pression entre la pression ambiante et 45 GPa :

- la première entre 0,9 et 4,5 GPa présente un passage d'une structure orthorhombique à monoclinique une modification du type de surstructures de $(\frac{h}{4} \frac{k}{4} l)$ à $(\frac{h}{3} \frac{k}{3} l)$. Le motif de déplacement des atomes de plomb change donc entre 0,9 et 4,5 GPa.
- la deuxième à 7 GPa est caractérisée par une rupture de pente dans l'évolution de l'angle monoclinique, par un changement du type de SSR de $(\frac{h}{3} \frac{k}{3} l)$ à quelque chose de plus complexe qui n'est plus du type $(\frac{h}{n} \frac{k}{n} l)$, ainsi que par une diminution de l'angle de rotation des octaèdres d'oxygène. Une étude sur monocristal est nécessaire pour déterminer le changement de type de surstructure, le nouveau motif de déplacement antiparallèle des atomes de plomb ainsi que la conséquence de changement sur l'angle de rotation des octaèdres d'oxygène.
- la troisième transition de phase à 31,3 GPa voit le passage de la maille unitaire monoclinique à une maille rhomboédrique avec diminution brutale du volume, changement du type de surstructures liées aux déplacements du plomb qui ne correspondent pas non plus à des déplacements du type $(\frac{h}{n} \frac{k}{n} l)$ et dont l'intensité croît au-dessus

3.1 Effet de la pression sur les perovskites

de 31,3 GPa au lieu de décroître comme précédemment et enfin une disparition des réflexions de surstructures reliées aux rotations d'octaèdres d'oxygène.

Les valeurs des pressions de transition de phases, les noms donnés aux différentes phases et leurs propriétés structurales sont résumés par le schéma ci-dessous (fig.3.11). Kobayashi [34], en utilisant la même technique (DRX) que pour notre étude, n'a pas détecté de transition avant 37 GPa. Les transitions avant 37 GPa dans notre étude sont flagrantes si l'on étudie les surstructures dues au déplacement du plomb. Peut être que Kobayashi n'avait pas assez d'intensité pour en détecter l'évolution. La transition à 7 GPa n'a jamais été rapportée. Cette transition est difficile à repérer car les deux phases semblent structurellement très proches et le domaine de stabilité en pression de la phase M1 (voir fig.3.11) n'est pas très important. Dans notre étude, il n'y a pas de transition à 19 GPa, la différence de milieu transmetteur de pression entre notre étude (hélium) et les études de Kobayashi et Furata [17] (méthanol :éthanol 4:1) peut être l'une des explications, car comme vu précédemment, après solidification ($P=10,5$ GPa), le mélange méthanol-éthanol 4:1 s'éloigne rapidement des conditions hydrostatiques. Cet écart aux conditions hydrostatiques peut introduire des contraintes de cisaillement induisant une transition de phase supplémentaire.

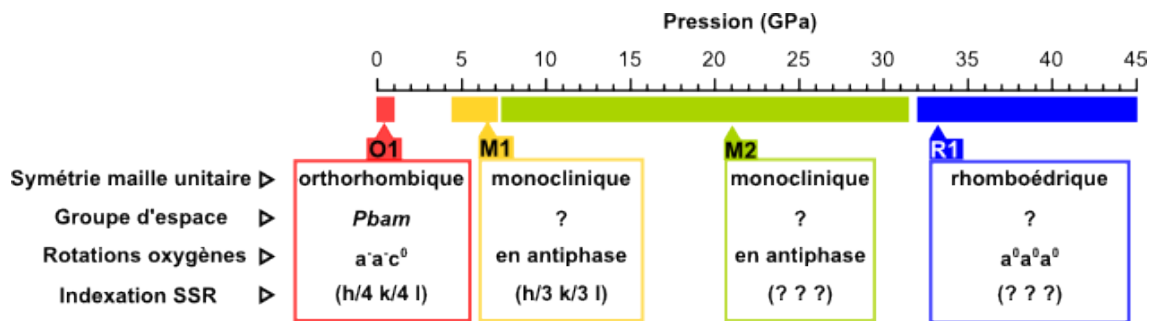


FIGURE 3.11 – Transitions observées en fonction de la pression et caractéristiques des différentes phases.

Discussion

Comme nous l'avons rappelé la particularité de cette étude est l'application de la pression sur un matériau présentant des déplacements cationiques antiparallèles. En observant l'intensité des surstructures dues à ce type de déplacement, il est possible de faire certaines hypothèses. Lorsque l'on suit les surstructures possédant une distance interréticulaire inférieure à a_{pc} (voir fig.3.9), bien qu'elles n'aient pas la même indexation, il semble que l'évolution de leur intensité soit continue jusqu'à atteindre le minimum au moment de la transition M2-R1 pour ensuite augmenter de nouveau (voir fig.3.10). La surstructure $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0)_{pc}$ observée dans la phase O1 étant due au déplacement antiparallèle des plombs, nous faisons l'hypothèse, en nous basant sur ce que nous avons déterminé dans le chapitre 1 dans la phase $Pbam$, que l'ensemble des autres surstructures observées, excepté celles liées aux rotations d'octaèdres, ont la même origine. Avec l'hypothèse supplémentaire que l'intensité des surstructures (hors surstructures dues aux rotations d'octaèdres) est liée à l'amplitude

CHAPITRE 3 : PbZrO_3 sous pression

du déplacement antiparallèle des atomes de plomb. Nous proposons que la pression ramène les atomes de plomb vers leur position spéciale qu'ils atteignent à la transition M2-R1 avant de les en éloigner de nouveau dans la phase R1. L'intensité des surstructures liées aux déplacements des atomes de plomb est le seul paramètre qui évolue de manière continue, au contraire du volume, de la métrique, des rotations d'octaèdre, ou encore de la position des surstructures.

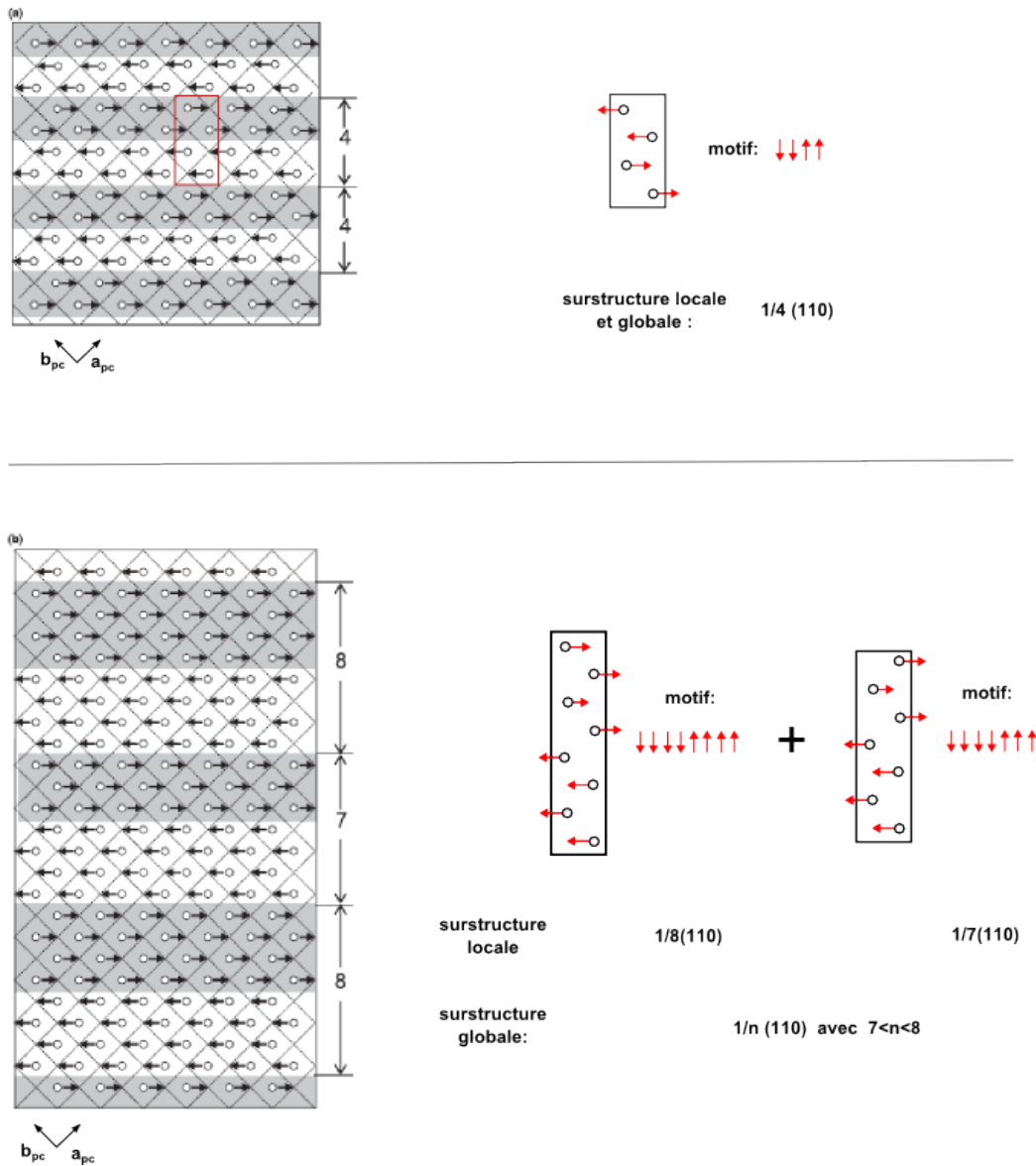


FIGURE 3.12 – Schéma représentant différents arrangements du déplacement cationique dans des matériaux antiferroélectriques à base de PbZrO_3 . (dessins de gauche tirés de [63])

Asada [3] et He [23], dans leurs études sur des matériaux antiferroélectriques dérivés de PbZrO_3 par microscopie électronique à transmission en fonction de la température, ils ont relevé une série de surstructures de type $(1/n \ 1/n \ 0)_{pc}$. Dans le cas où n est entier ce nombre représente la périodicité des déplacements de plomb dans la direction $[110]_{pc}$ (voir

3.1 Effet de la pression sur les perovskites

fig.3.12). Il existe également des situations pour lesquelles n n'est pas entier. La structure est alors un mélange de deux structures commensurables. Par exemple pour $n=7,66$, il s'agit d'un enchaînement d'une structure commensurable de 7 plans et de deux de 8 plans (voir fig.3.12.(b)). La valeur de n représente alors la moyenne de la périodicité. Cette distinction est importante car le profil de l'onde de déplacement des plombs n'est alors pas sinusoïdale au contraire d'une solution faisant appel à une phase incommensurable. Le passage d'une valeur de n à une autre avec la température se fait soit de façon continue soit de façon brutale.

Ces idées concernant la compréhension des surstructures ne sont pas directement applicables à nos observations faites sur PbZrO_3 car les surstructures observées ici ne sont pas indexables par des surstructures de type $(1/n \ 1/n \ 0)_{pc}$, néanmoins elles présentent quelques similitudes intéressantes. Concernant la transition de la phase O1 à la phase M1, il n'est pas possible de déterminer la manière dont PbZrO_3 passe de $(1/4 \ 3/4 \ 0)_{pc}$ à $(1/3 \ 2/3 \ 0)_{pc}$ car nous n'avons pas de données suffisantes, mais entre la phase M1 et M2 il semble que la transition d'un type de surstructure à l'autre soit continue (voir fig.3.9). Il apparaît une certaine inflexion des distances interréticulaires proche de la transition M1-M2. La nature et l'indexation des surstructures de la phase M2 et R1 n'ont pas pu être déterminées, dans cette étude nous nous concentrons alors sur la description de la phase M1 qui apparaît à partir de la phase *Pbam* (O1).

La séquence $\uparrow\downarrow\downarrow$ des déplacements des plombs dans la direction $[110]_{pc}$ responsable des surstructures $(h/4 \ k/4 \ l)_{pc}$ dans la phase O1 disparaît entre 0,9 et 4,5 GPa. En partant du *profile matching* de la maille unitaire on définit la maille à pression ambiante comme une maille pseudo-tétraogonale à laquelle sont ajoutées une modulation $[1/4 \ 1/4 \ 0]$ et une modulation $[1/2 \ 1/2 \ 0]$. En utilisant cette combinaison il est alors possible de prendre en compte toutes les réflexions du diagramme. En procédant de la même manière pour la phase M1, la structure est définie comme une maille monoclinique à laquelle sont ajoutées une modulation $[1/3 \ 2/3 \ 0]$, une modulation $[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ ainsi qu'une modulation $[1/2 \ 1/2 \ 0]$. La phase M1 est la seule pour laquelle les surstructures sont identifiées et pour laquelle il est possible de voir une évolution entre plusieurs valeurs de pression. Ce que l'on peut déterminer c'est qu'il y a dans le même temps une augmentation importante de la valeur de l'angle monoclinique, une diminution des intensités des surstructures dues aux déplacements des atomes de plomb et des surstructures dues aux rotations d'octaèdres.

Ce comportement est peu intuitif car la symétrie générale s'éloigne de la structure cubique mais dans le même temps l'amplitude des déplacements des plombs et des oxygènes semble diminuer. La pression semble ainsi éliminer les interactions à courte portée alors qu'elle a pour effet de rapprocher les atomes les uns des autres. Les rotations d'octaèdres disparaissent contrairement à la règle édictée par Angel *et al.* [2] pour les $A^{2+}B^{4+}$ qui prévoit une disparition des rotations avec la pression. L'amplitude des déplacements cationiques antiparallèles diminue avant d'augmenter ce qui est contraire à la règle de Samara [50] sur les interactions à courte portée. Le fait que la structure se rapproche de la phase paraélectrique à 30 GPa avant de s'en éloigner rappelle néanmoins le comportement de PbTiO_3 [27].

L'application de la pression sur PbZrO₃ permet de confirmer que la physique des antiferro-électriques est spéciale. Car comme vu précédemment PbZrO₃ ne suit aucune des règles précédemment édictées pour les pérovskites sous pression. Par ailleurs, la question des propriétés des phases observées reste ouverte. La présence de déplacements cationiques complexes est évidente sur l'ensemble de la gamme de pression étudiée. Les phases qui apparaissent ne peuvent pas être des phases ferroélectriques classiques, car même si les symétries peuvent permettre à une polarisation d'apparaître, la présence de surstructures témoigne d'un déplacement cationique supplémentaire non trivial.

3.1.3 PbZrO₃ sous pression : comparaison avec des calculs premiers principes

Après avoir détaillé les résultats obtenus par l'expérience de diffraction dans la partie précédente, nous allons les comparer à une étude de modélisation effectuée en collaboration avec le groupe de L.Bellaïche (université d'Arkansas, ÉU) par Prosandeev *et al.* sur l'effet de la pression sur PbZrO₃ [44]. Cette étude a été réalisée en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT pour l'anglais *Density-Functional Theory*). *In fine*, la DFT permet, à partir de la nature des atomes présents dans le matériau, de comparer les énergies de différentes structures cristallographiques à 0K. Elle permet de déterminer le groupe d'espace le plus favorable énergétiquement. Dans cette étude, il est fait le choix de comparer quatre groupes d'espace permettant à PbZrO₃ de se trouver dans des configurations pour lesquelles l'enthalpie est faible :

- La structure orthorhombique *Pbam* qui est connue pour être la structure de PbZrO₃ entre 10K et environ 500K.
- Une structure orthorhombique *Pnma* qui est le groupe d'espace le plus commun pour les oxides pérovskites présentant un système de tilt $a^-a^-b^+$ et qui autorise le déplacement antiparallèle des atomes dans le plan $[110]_{pc}$.
- Une structure monoclinique *P21/c* dérivée de la structure *Pbam* à laquelle a été ajouté un cisaillement dans le plan (ac). Ce groupe d'espace possède un système de rotation de type $a^-a^-c^-$.
- Un groupe d'espace rhomboédrique *R3c* qui est également commun pour les pérovskites et qui présente un système de rotation des octaèdres $a^-a^-a^-$.

À pression ambiante ces quatre structures ont des valeurs d'enthalpie très proches les unes des autres, ce qui confirme la difficulté pour les calculs DFT de prédire la stabilité du groupe d'espace *Pbam* ([60], [77], [18]). Les énergies des différentes phases sont comparées entre 0 et 110 GPa. L'enchaînement de phase le plus favorable énergétiquement est le suivant : *Pbam* de 0 à 10 GPa, *Pnma* de 10 à 20 GPa, puis de nouveau *Pbam* de 20 à 30 GPa puis *R3c* de 30 à 85 GPa et enfin un retour de de la phase *Pbam* au-dessus de 85 GPa. Il faut rappeler que la comparaison avec nos résultats ne peut être que qualitative car les résultats obtenus par le calcul correspondent aux structures stables à 0 K et pour une structure dépourvue de défauts, alors que les expériences ont été réalisées à température ambiante et sur des matériaux réels. Il est donc difficile de comparer les valeurs de pression. De même les symétries rapportées dans la partie précédente concernent la maille unitaire alors que les groupes d'espaces proposés et testés par Prosandeev *et al.* concernent des mailles multiples (*Pbam* (Z=8), *Pnma* (Z=4), *R3c* (Z=2), *P21/c* (Z=8)).

3.1 Effet de la pression sur les perovskites

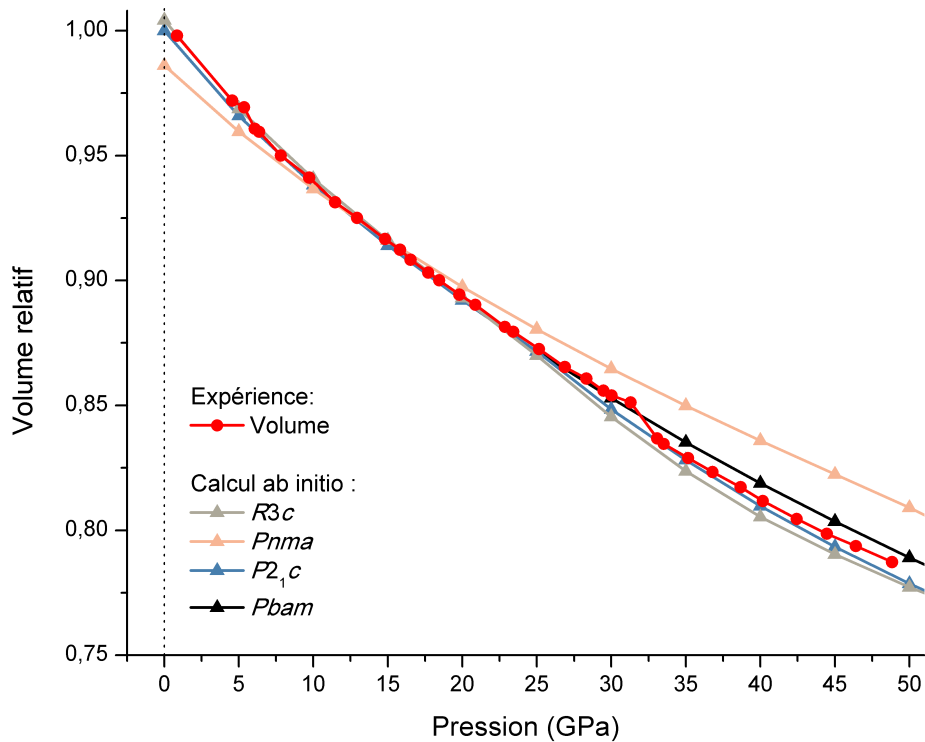


FIGURE 3.13 – Comparaison des évolutions du volume relatif en fonction de la pression entre les données expérimentales et les calculs effectués par Prosandeev *et al.* [44].

Lorsque l'on compare les résultats, il est évident que les mailles proposées par la modélisation ne permettent pas de rendre compte des surstructures dues aux déplacements antiparallèles du plomb relevés dans la partie précédente. En effet, outre les surstructures $(h/4 \ k/4 \ l)$ qui apparaissent avec le groupe d'espace $Pbam$, il n'est pas possible de voir apparaître celles indexées en $(h/3 \ k/3 \ l)$, ni celles présentes dans la phase M2 et R1. Il est néanmoins possible d'envisager que les solutions obtenues par le calcul soient des solutions approchées de l'expérience car certains comportements observés lors de l'application de la pression apparaissent similaires.

Pour l'évolution du volume en fonction de la pression, nous avons relevé une discontinuité autour de 31,3 GPa correspondant au passage de la phase M2 à la phase rhomboédrique R1. Si l'on compare l'évolution du volume expérimental à l'évolution du volume des quatre structures calculées, elle pourrait correspondre au passage de la symétrie $Pbam$ à une symétrie soit $R3c$ soit $P21/c$ (voir fig.3.13). Ainsi jusqu'à 31,3 GPa le volume de $PbZrO_3$ évolue de la même manière que celui de la structure $Pbam$ calculée. Or ce que l'on apprend de notre étude expérimentale sur l'évolution des déplacements cationiques c'est que le déplacement des atomes de plomb s'inverse à environ 30 GPa en passant par une pression pour laquelle l'amplitude du déplacement est nulle. Ce comportement fait écho à l'évolution des surstructures dues au déplacement antiparallèle des plombs dans la partie précédente. L'hypothèse émise était que l'amplitude du déplacements antiparallèle des plombs diminuait

jusqu'à la quasi disparition avant d'augmenter de nouveau.

A l'inverse, il est possible de relever quelques incompatibilités majeures en ce qui concerne les types de rotations d'octaèdre proposés. Tout d'abord il n'y a pas de présence de rotation en phase de 0 à 45 GPa ce qui est incompatible avec la symétrie $Pnma$ de plus la phase R1 ne présente aucun système de tilt ce qui est incompatible avec la symétrie $R3c$ proposée par la modélisation.

3.2 Conclusion

Finalement, nous pouvons nous demander si la DFT est bien adaptée pour modéliser l'effet de la pression sur PbZrO_3 . Si certaines modulations commensurées peuvent être prises en compte par une modification de la multiplicité de la maille, lorsqu'il s'agit de phases incommensurables, la DFT n'est plus adaptée. De plus, tout se passe comme si le déplacement antiparallèle des atomes de plomb était décorrélé de l'évolution générale de la structure. Nous avons, en effet, observé que les surstructures changent de nature en fonction de la pression sans qu'il y ait d'effet détectable sur l'évolution des pics de Bragg. Dans ces conditions il est difficile de choisir un nombre restreint de symétries à tester. Si l'on se replace dans un contexte plus général et que l'on se penche sur les matériaux à base de PbZrO_3 qui présentent des périodicités entre 7 et 8 (voir fig.3.12), il n'est pas possible de modéliser une telle structure par calcul *ab initio*. Bien que ce type de périodicité soit un cas extrême, on rappelle que pour $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ la structure à température ambiante est de symétrie $Pbam$ puis elle évolue et passe par des périodicités de plus en plus importantes jusqu'à $n=7,5$. Si, comme nous l'avons vu, les calculs DFT peuvent nous permettre non sans quelques difficultés de retrouver la structure $Pbam$, ils ne seront pas sensibles aux modifications de périodicité. L'étude théorique des antiferroélectriques à besoin d'une technique de modélisation qui permettrait de prendre en compte les modifications de périodicité en fonction de la température et en fonction de la pression.

L'observation de l'évolution de la périodicité des déplacements cationiques nous amène de plus à nous demander s'il y a une limite dans la valeur de périodicité que l'on peut atteindre. Si l'on prend l'exemple de la périodicité $n=8$, cela nous amène à envisager une maille comportant une dimension au moins égale à $4 \times \sqrt{2}a_{pc} \simeq 23 \text{ \AA}$. Mais on peut également choisir de définir l'état du matériau comme résultant de la présence de parois de domaines à 180 degrés, espacées de 11,5 Å, et séparant des domaines ferroélectriques. Le système est alors un matériau ferroélectrique auquel il faut ajouter des parois de domaines. Cet exemple propose ainsi deux visions : définir le matériau comme une maille antiferroélectrique ou introduire des parois de domaines séparés par distance réduite dans un matériau ferroélectrique. Les questions que nous voulons soulever est : Existe-t-il une limite haute du nombre de maille présentant un déplacement ferroélectriquement couplé à partir de laquelle on ne peut plus définir de maille antiferroélectrique en regroupant deux de ces domaines ayant des orientations de polarisation opposées ? Existe-t-il une distance interparois minimale à partir de laquelle il n'est plus acceptable de décrire le système comme étant ferroélectrique ?

Au regard des surstructures obtenues dans les phases M2 et R1 lors de notre étude en fonction de la pression et des modulations incommensurables observées par He et Asada ([23] ,[3]), l'autre façon de définir les antiferroelectrique pourrait être de les décrire comme des structures incommensurables. Nous verrons dans la partie suivante que le comportement dynamique de PbZrO_3 possède des similarités avec celui de certains matériaux présentant des discommensurations.

Chapitre 4

PbZrO₃ : comportement dynamique

Nous avons étudié dans les chapitres précédents le comportement de PbZrO₃ sous l'effet, entre autre, de la température et du champ électrique. Ces expériences ont révélé la présence d'une phase intermédiaire qui apparaît entre la phase antiferroélectrique et la phase paraélectrique lors du chauffage et du refroidissement. Cette phase présente un caractère ferroélectrique, car il est en effet possible d'observer des cycles d'hystérésis possédant une polarisation rémanente d'environ $12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. La description qu'il en a parfois été faite, comme étant une phase ferroélectrique classique apparaissant uniquement pour des échantillons peu purs, a amené à délaissier l'étude de cette phase et du rôle qu'elle pourrait tenir dans l'établissement et la disparition de la phase antiferroélectrique par application d'un champ électrique. Pour essayer d'obtenir des informations supplémentaires sur la nature de cette phase nous avons choisi d'étudier dans un premier temps, la dépendance des propriétés diélectriques en fonction de la température et du temps ou de la fréquence, puis d'observer en fonction du temps à température constante l'induction de la phase intermédiaire à partir de la phase antiferroélectrique. Nous allons montrer que cette phase possède une dynamique différente de celles des phases paraélectrique et antiferroélectrique et que l'apparition de la polarisation à partir de la phase antiferroélectrique s'apparente à une vague se propageant dans l'échantillon. Ceci suggère que l'origine des propriétés ferroélectriques observées sur cette phase intermédiaire n'est pas triviale. Enfin nous allons montrer qu'il existe une gamme de température incluant T_C pour laquelle les propriétés diélectriques dépendent de l'historique thermique de l'échantillon (différence entre chauffage et refroidissement).

4.1 Constantes diélectriques : effet de la fréquence et mesure en fonction du temps

La phase intermédiaire

Dans cette partie nous commençons par remarquer que la phase intermédiaire n'est pas seulement intercalée entre les phases paraélectrique et antiferroélectrique, mais qu'elle coexiste avec ces deux phases sur une gamme de température non négligeable. Comme nous l'avons vu précédemment la signature de la phase intermédiaire est déterminée par

CHAPITRE 4 : PbZrO_3 : comportement dynamique

l'épaulement sur l'évolution de la constante diélectrique avec la température comme illustré par la figure 4.1 et en accord avec les articles [53] et [56]. Nous avons étudié la dynamique de cette phase intermédiaire à travers la dispersion en fréquence de sa réponse diélectrique, de 10 kHz à 0,8 MHz. La différence entre les valeurs de la constante diélectrique à 10 kHz et 0,8 MHz est tracée pour les parties réelle et imaginaire respectivement figure 4.2.(a) et 4.2.(b). À partir de ces figures trois gammes de températures peuvent être distinguées : la première en dessous de $T_a=478\text{ K}$, où il n'y a pas de dispersion de la constante diélectrique ; la deuxième, de $T_a=478\text{ K}$ à $T_b \simeq 510\text{ K} > T_C$, où les pics de dispersion et la plus grande dispersion arrive 4 degrés en dessous du maximum de la constante diélectrique : enfin, au-dessus de $T_b \simeq 510\text{ K}$, la dispersion adopte un comportement plus typique des phases paraélectriques à haute température.

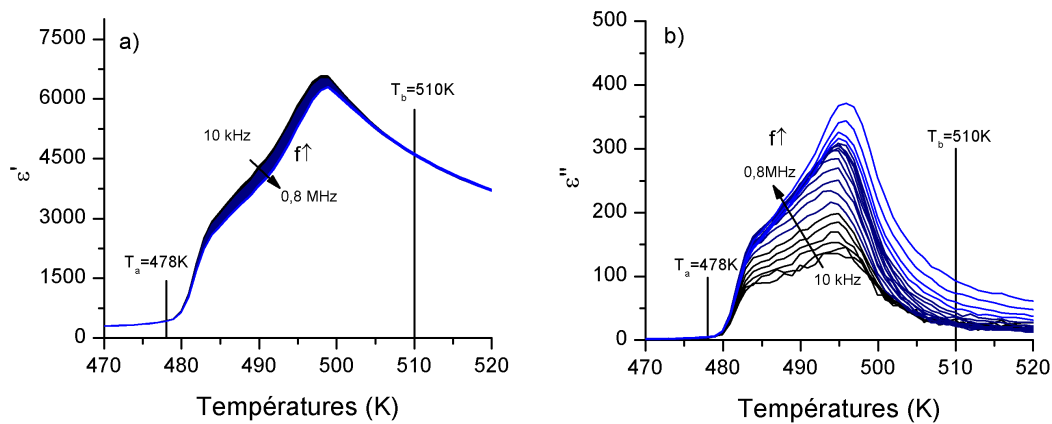


FIGURE 4.1 – Partie réelle (a), et imaginaire (b) de la permittivité en fonction de la température pour des valeurs de fréquence comprises entre 10 kHz et 0,8 MHz lors du refroidissement.

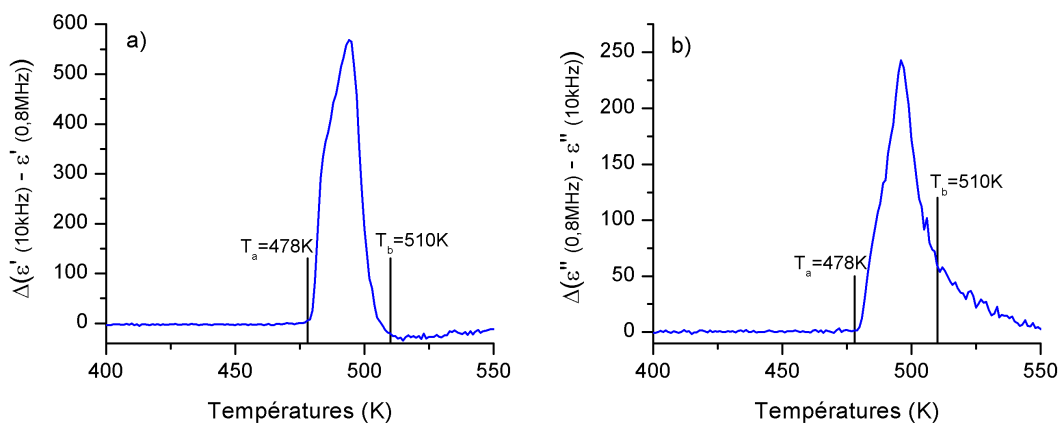


FIGURE 4.2 – Différence entre les parties réelles (a) et imaginaires (b) de la constante diélectrique mesurée à 10 kHz et 0,8 MHz.

D'un point de vue énergétique si l'on utilise la théorie de Landau pour décrire une transition du premier ordre, il existe trois températures caractéristiques que sont : T_0 , T_1 qui

4.1 Constantes diélectriques : effet de la fréquence et mesure en fonction du temps

représentent respectivement la borne inférieure et supérieure de la gamme de température sur laquelle la phase basse et haute température peuvent coexister et T_C qui est caractérisée par le maximum de la permittivité. Ces trois températures sont reliées par la relation suivante :

$$\frac{T_C - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{3}{4} \quad (4.1)$$

Si l'on fait l'hypothèse que $T_0 = T_a = 478 \text{ K}$ et $T_1 = T_b = 510 \text{ K}$, on obtient $T_{C \text{ calculé}} = 502 \text{ K}$ ce qui est cohérent avec $T_{C \text{ calculé}} \simeq 500 \text{ K}$. L'hypothèse d'une transition du premier ordre est acceptable et nous indique que dans ce cas, c'est dans la gamme de température dans laquelle les phases antiferroélectrique et paraélectrique coexistent que le matériau exhibe un phénomène de relaxation diélectrique.

Il est intéressant de relever que la valeur de la constante diélectrique exhibe une dépendance vis-à-vis de la vitesse de refroidissement seulement entre T_a et T_b (fig.4.3). En dehors de cette plage de température, le système y est insensible. Ceci est illustré sur la figure 4.3 où la partie réelle aussi bien que $\tan\delta$ sont reportées pour deux vitesses de refroidissement (1 K.min^{-1} et $0,05 \text{ K.min}^{-1}$). On remarque que plus le refroidissement est lent plus la décroissance de la constante diélectrique est douce. Les pertes $\tan\delta$, quant à elles, sont moins importantes lorsque le refroidissement est plus lent entre T_a et T_b .

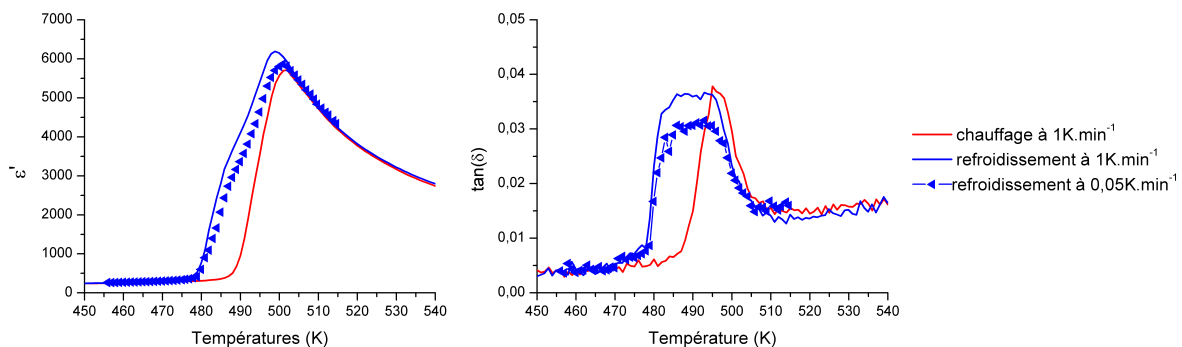


FIGURE 4.3 – Constante diélectrique (à gauche), $\tan(\delta)$ (à droite) en fonction de la température lors du chauffage à 1 K.min^{-1} (ligne rouge), lors du refroidissement à 1 K.min^{-1} (ligne bleue) et refroidissement à $0,05 \text{ K.min}^{-1}$ (triangles bleus). Mesures effectuées à 10 kHz .

Pour déterminer si la phase intermédiaire est une phase transitoire qui disparaît avec le temps, l'évolution en fonction du temps de la constante diélectrique a été enregistrée pour différentes températures lors du refroidissement et du chauffage (respectivement fig.4.4 et 4.5). Pour chaque température, l'évolution isothermale de la constante diélectrique a été mesurée en fonction du temps avant que la température ne soit abaissée ou augmentée jusqu'au prochain point.

Pour le refroidissement, les mesures montrent que pour $T < T_a = 478 \text{ K}$ et $T > T_b = 510 \text{ K}$, la constante diélectrique garde la même valeur sur la période de temps explorée alors qu'elle

CHAPITRE 4 : PbZrO_3 : comportement dynamique

diminue dans la phase intermédiaire. L'effet est particulièrement marqué pour $T=485\text{ K}$ et $T=495\text{ K}$ (voir fig.4.4).

Pour le chauffage (voir fig.4.5), à $T=460\text{ K}$ et 485 K aucune évolution n'est relevée en fonction du temps. Pour $T=495\text{ K}$, l'évolution de la constante diélectrique apparente est due à la variation de la température en fonction du temps. Enfin à $T=505\text{ K}$, la constante diélectrique semble décroître légèrement. Finalement, même s'il y a une légère variation de la constante diélectrique en fonction du temps à $T=505\text{ K}$ lors du chauffage celle-ci est bien moins importante que les variations observées lors du refroidissement.

La comparaison des figures 4.5 et 4.4 témoigne des différences de comportement de PbZrO_3 lors du chauffage et lors du refroidissement. La différence la plus marquée apparaît pour $T=485\text{ K}$, alors que l'évolution est abrupte à cette température lors du refroidissement, elle est nulle lors du chauffage. Il est à noter que cette différence montre aussi que la décroissance observée n'est pas un artefact expérimental et n'est pas associée à un effet pyroélectrique qui viendrait fausser la valeur de la température. On peut alors légitimement se demander : vers quelle valeur la constante diélectrique de l'échantillon tend à $T=485\text{ K}$ lors du refroidissement ?

Pour cela l'expérience a été répétée pour cette température ($T=485\text{ K}$) lors d'un refroidissement à partir de la phase paraélectrique (fig.4.6). L'expérience a été menée pendant 83 heures. L'ajustement des données révèle que l'évolution isothermale de la constante diélectrique ne suit pas une évolution logarithmique mais peut être ajustée à l'aide d'une fonction de type *stretched exponential* ($\exp(-t/\tau)^\beta$) avec $\beta \simeq 0,5$, voir fig.4.7) ; fonction qui a été utilisée pour décrire la relaxation pour des systèmes assimilables à des verres ainsi que pour le vieillissement dans les relaxeurs [8]. Il faut noter que le système tend vers un état (à t infini) décrit par une valeur de constante diélectrique plus importante que la valeur mesurée à la même température lors du chauffage. Ceci montre que la différence entre le chauffage et le refroidissement n'est pas seulement cinétique, mais que les états d'équilibre sont différents. Nous avons montré dans le chapitre 2 que l'application d'un champ électrique suffisant permettait de faire transiter au chauffage la phase antiferroélectrique vers la phase intermédiaire. De plus, en reprenant le refroidissement après l'avoir interrompu, la constante diélectrique diminue plus lentement que quand l'échantillon est refroidi continûment (voir fig.4.6). Les valeurs de constante diélectrique, mesurées alors, rejoignent celles obtenues lors du chauffage à plus basse température (voir agrandissement sur la fig.4.6). Ceci indique que le système évolue vers un état de plus basse énergie quand l'échantillon est conservé à une température constante que quand il est refroidi continûment. L'état dans lequel il se trouve est ainsi plus stable. À partir de ces expériences, nous pouvons en conclure que dans la gamme de température entre T_a et T_b la phase intermédiaire est toujours présente, peu importe à quelle vitesse et pendant combien de temps le matériau est sondé. En ce sens, la phase correspondante n'est pas une phase transitoire qui peut disparaître avec le temps.

4.1 Constantes diélectriques : effet de la fréquence et mesure en fonction du temps

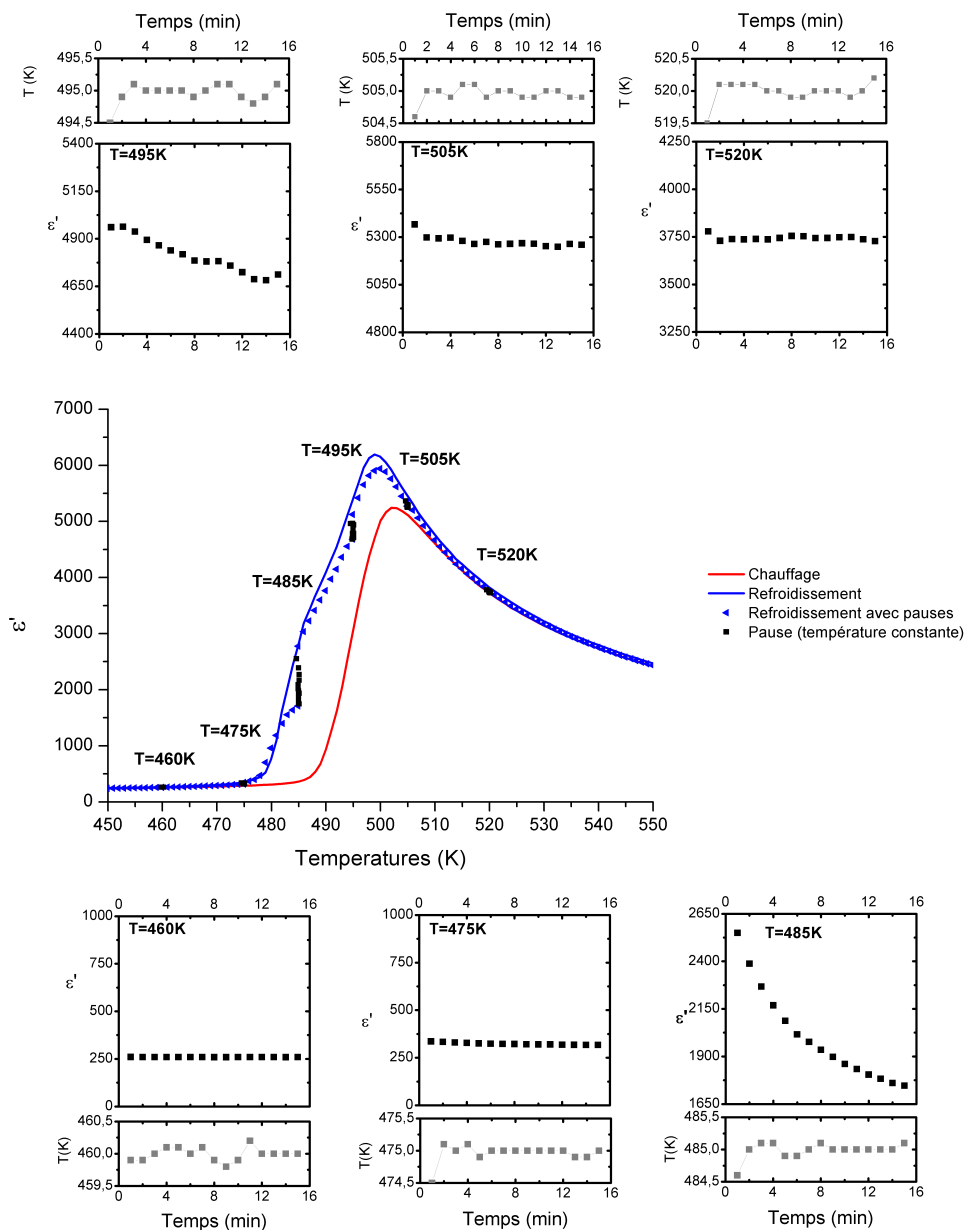


FIGURE 4.4 – Constante diélectrique (au centre) en fonction de la température lors du chauffage à $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (ligne rouge) lors du refroidissement à $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (ligne bleue) et refroidissement interrompu (triangles bleus) à $T=520, 505, 495, 485, 475, 460 \text{ K}$ (carrés noirs). Valeurs mesurées à 10 kHz . Constante diélectrique en fonction du temps à T constante (autour de la figure centrale).

CHAPITRE 4 : PbZrO_3 : comportement dynamique

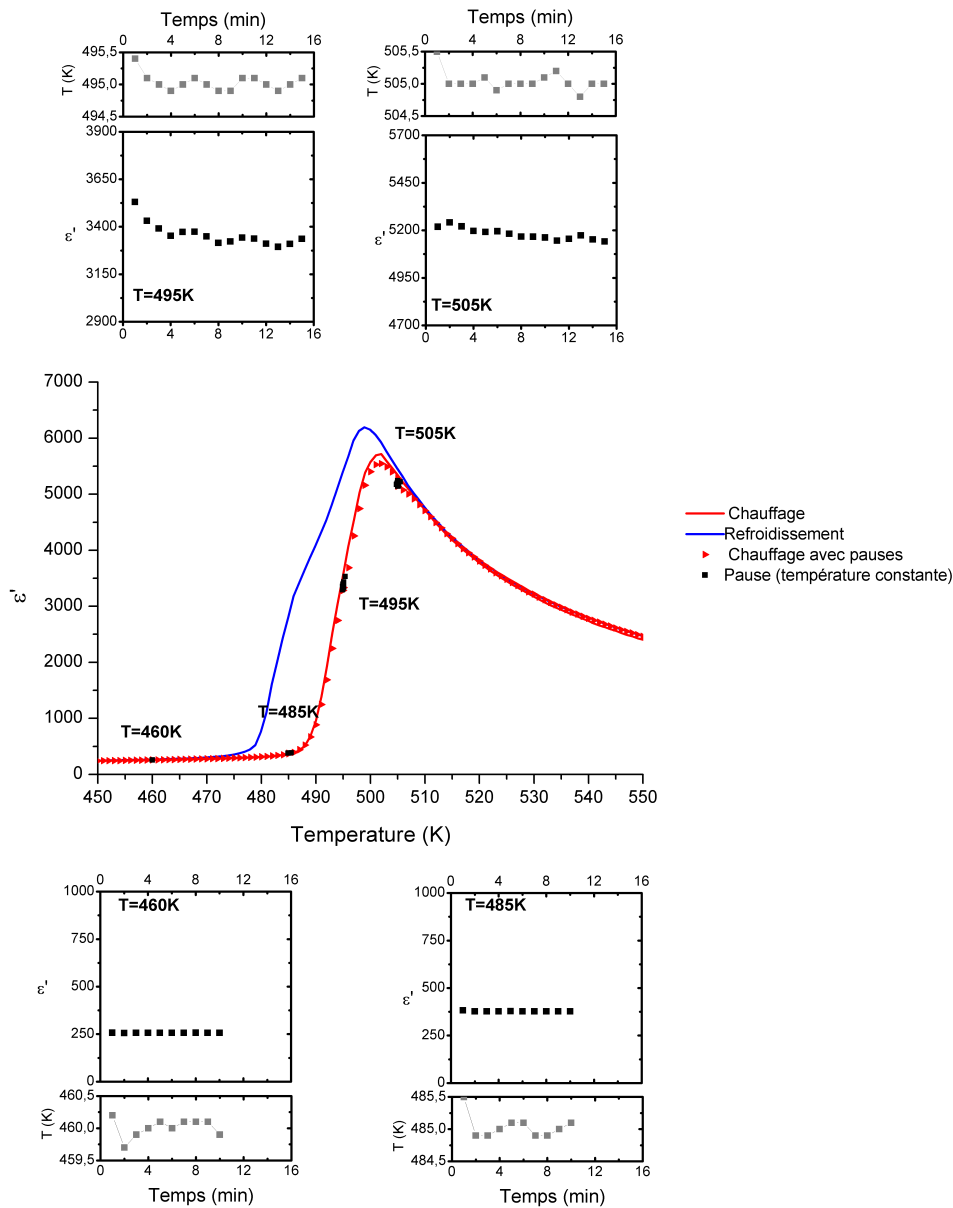


FIGURE 4.5 – Constante diélectrique (au centre) en fonction de la température lors du chauffage à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (ligne rouge) lors du refroidissement à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (ligne bleue) et chauffage interrompu (triangles rouges) à $T=460, 485, 495, 505 \text{ K}$ (carrés noirs). Valeurs mesurées à 10 kHz . Constante diélectrique en fonction du temps à T constante (autour de la figure centrale) . Pour $T=495$ et 505 K , évolution de la température en fonction du temps.

4.1 Constantes diélectriques : effet de la fréquence et mesure en fonction du temps

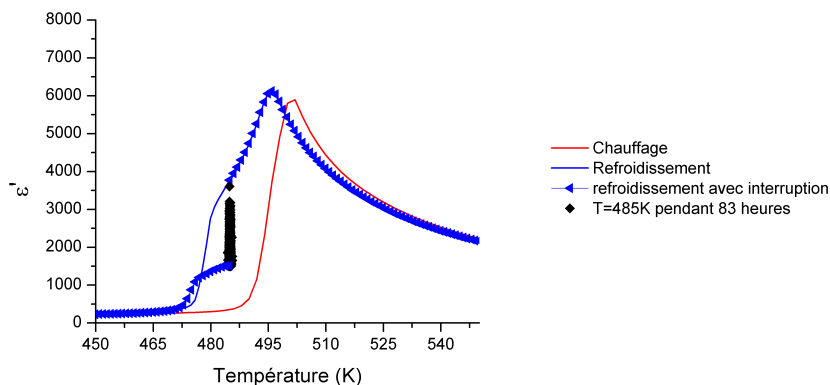


FIGURE 4.6 – Constante diélectrique en fonction de la température lors du chauffage à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (ligne rouge), lors du refroidissement à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (ligne bleue) et refroidissement (triangle bleu) avec une interruption de 82h à $T=485 \text{ K}$ (carrés noirs). Mesures effectuées à 10 kHz . On notera la valeur supérieure de la constante diélectrique pour les températures lorsque l'échantillon est de nouveau refroidit après l'interruption.

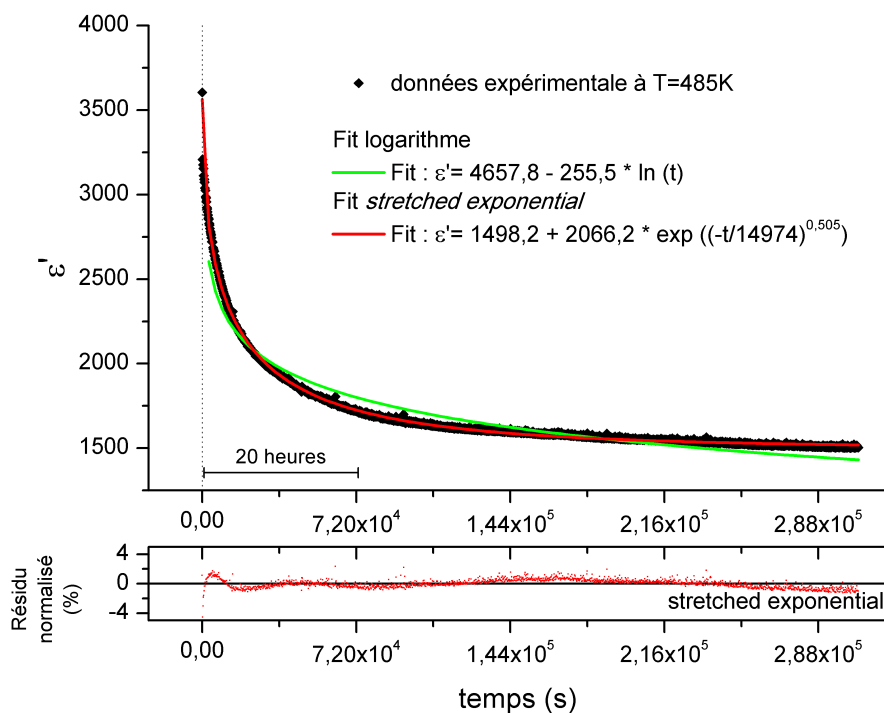


FIGURE 4.7 – Évolution de la constante diélectrique en fonction du temps à $T=485 \text{ K}$ lors du refroidissement (losanges noirs). Ajustements logarithmique (ligne verte) et *stretched exponential* (ligne rouge). En bas différence normalisée entre l'ajustement en *stretched exponential* et les données.

Présence d'une phase incommensurable ?

La microscopie électronique a permis de mettre en évidence des discommensurations lors de la transition entre les phases antiferroélectrique et paraélectrique de PbZrO_3 ([76], [45], [78]) la phase intermédiaire serait alors une phase incommensurable. Si l'on considère de plus le rôle crucial de la polarité des lacunes Pb-O dans l'apparition de la phase intermédiaire ([71]), on peut alors faire l'hypothèse que les cycles d'hystérésis ferroélectriques observés dans la phase intermédiaire sont en fait la signature de cette phase incommensurable. De plus, nous avons vu que les signatures dynamiques et cinétiques de cette phase intermédiaire existent sur une gamme de température qui inclut T_C . Dans cette hypothèse, la phase incommensurable coexiste avec la phase antiferroélectrique et paraélectrique. Si l'on reprend la sémantique utilisée pour parler des phases incommensurables les lacunes Pb-O peuvent être définies comme des défauts statiques asymétriques à ces températures. L'existence de la phase incommensurable au-dessus de T_C et la nature polaire des lacunes qui la stabilisent, pourraient expliquer la piezoélectricité et la biréfringence observées et reportées sur des monocristaux de PbZrO_3 [33]. Il faut néanmoins noter que pour expliquer ce comportement inhabituel, il a été également proposé que les propriétés observées soient dues à des zones polaires locales jouant le rôle de précurseurs de la phase ferroélectrique, l'établissement de cette dernière étant empêché par la transition de phase vers la phase antiferroélectrique ([33], [6]).

La dépendance de la constante diélectrique en fonction du temps est cohérente avec l'hypothèse de la nature incommensurable de la phase intermédiaire. Dans la famille des A_2BX_4 , qui est un exemple bien connu de phase ferroélectrique (impropre) incommensurable, l'évolution isothermale en fonction du temps de la constante diélectrique de K_2ZnCl_4 a elle aussi été ajustée par une fonction *stretched exponential* avec un exposant β égal à 0,5 [38].

De plus, les phases polaires incommensurables sont caractérisées par un phénomène appelé hystérésis globale. Ce phénomène se manifeste par le fait que l'évolution de la constante diélectrique d'un échantillon qui est chauffé puis refroidi avant d'entrer dans la phase haute température (ne présentant pas de discommensuration) ne repasse pas par le même chemin lors du refroidissement que celui du chauffage. Il en est de même lors du refroidissement vers la phase incommensurable à partir de la phase haute température pour lequel l'échantillon est chauffé avant d'atteindre la phase basse température. Les mesures effectuées sur nos échantillons montrent un tel comportement et sont donc cohérentes avec celui des phases incommensurables, comme illustré sur la fig.4.8. Il n'y a pas d'effet mémoire lorsque les mesures entrent dans la phase paraélectrique lors du chauffage ou dans la phase antiferroélectrique lors du refroidissement, ceci est potentiellement lié à la nature statique des lacunes Pb-O.

4.1 Constantes diélectriques : effet de la fréquence et mesure en fonction du temps

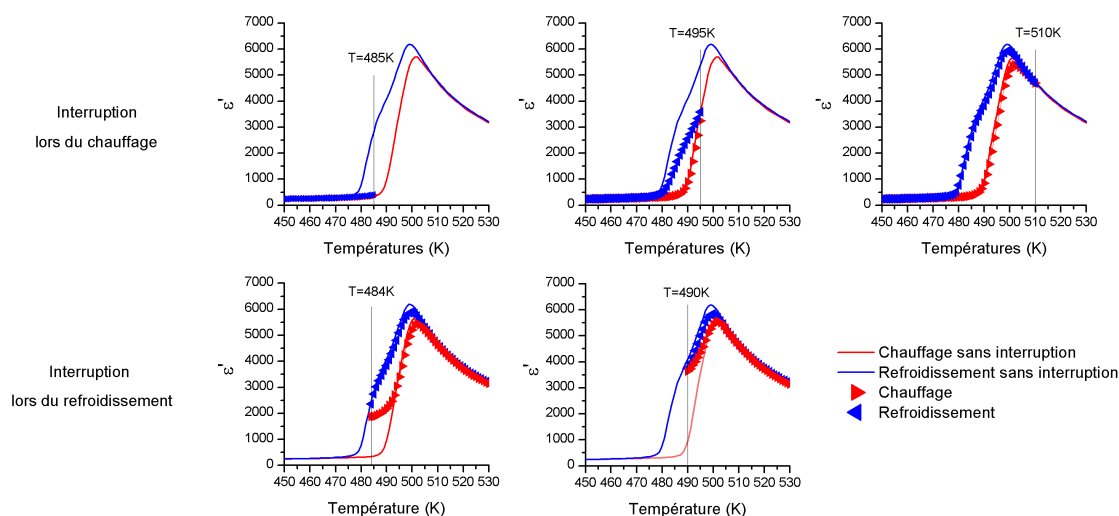


FIGURE 4.8 – Constante diélectrique (en haut) chauffage jusqu'à une température donnée (de gauche à droite : 485 K, 495 K, 510 K) puis refroidissement à température ambiante, (en bas) refroidissement jusqu'à une température donnée (de gauche à droite : 484 K, 490 K) puis chauffage pour atteindre de nouveau la phase haute température.

Conclusion

La phase intermédiaire est mise en évidence lors du refroidissement de l'échantillon à partir de la phase paraélectrique vers la phase antiferroélectrique. Cette phase est caractérisée par la présence d'entités dynamiques qui confèrent une dépendance en fréquence à la réponse diélectrique, alors qu'aucune dépendance en fréquence n'est observée ni pour la phase antiferroélectrique ni pour la phase paraélectrique. Ces états thermodynamiques définis par la présence de ces entités sont habituellement métastables. Cette métastabilité est mise en évidence en variant les rampes de température lors des mesures diélectriques ce qui permet d'atteindre différents états possédant des valeurs différentes de constante diélectrique. Cependant la phase que l'on nomme intermédiaire n'est pas une phase transitoire, c'est une véritable phase stable qui diffère de la phase observée lors du chauffage. En effet, son évolution en fonction du temps suit une *stretch exponential* ce qui permet de définir une phase stable qui serait atteinte après un temps infini ; phase stable qui possède une valeur de constante diélectrique différente de celle atteinte lors du chauffage.

Une telle phase exhibe un phénomène d'hystérésis global qui a été attribué sur les matériaux du type A_2BX_4 à la présence d'une structure incommensurable sous-jacente. Ces observations et comparaisons renforcent l'interprétation faite à partir d'expériences de microscopie électronique et qui définit la phase intermédiaire comme étant une phase incommensurable. Nous avons déjà relevé dans la littérature la présence de phases incommensurables pour des composés à base de $PbZrO_3$ et pour $PbZrO_3$ lui-même dans notre étude en pression. Ceci précise les prédispositions de $PbZrO_3$ à l'apparition de discommensurations. L'hypothèse de la nature incommensurable de la phase intermédiaire avait déjà été

évoquée dans le chapitre 2. On avait alors indiqué que cette nature incommensurable n'était pas incompatible avec la superposition d'un déplacement ferroélectrique superposé à un déplacement antiferroélectrique. Nous présenterons plus complètement les détails du modèle que nous proposons pour la phase intermédiaire dans le chapitre 5.

4.2 Etude dynamique de l'établissement de la phase intermédiaire

Nous avons vu dans le chapitre 2, qu'il était possible d'induire la phase intermédiaire à partir de la phase antiferroélectrique par l'application d'un champ électrique lors du chauffage. Néanmoins, la valeur du champ électrique doit être supérieure à une valeur critique (E_C) dépendant de la température. Grâce à la DRX, on apprend que le passage de la phase orthorhombique à la phase intermédiaire ne se produit que pour $E=E_C$. Le champ électrique n'a pas d'effet visible pour $E < E_C$. Ainsi pour comprendre comment apparaît la phase intermédiaire, il faut non pas suivre la structure en fonction du champ appliqué, mais suivre la structure en fonction du temps pour $E=E_C$. Pour cela, l'expérience a été réalisée sur synchrotron à l'ESRF (voir montage chapitre 2) qui, grâce au haut flux de photons, permet d'obtenir un signal diffracté suffisant en un temps très court. L'acquisition des diagrammes se fait toutes les 1,77 secondes. Cet intervalle comprend 1 seconde d'acquisition à proprement parler et 0,77 seconde correspondant au temps incompressible entre deux acquisitions sur la ligne ID11. Ce délai est en partie dû au temps d'ouverture et fermeture de l'obturateur (*shutter*). Pendant l'acquisition des données, un champ électrique alternatif (50 Hz) est appliqué en augmentant continûment son amplitude et grâce à un montage Sawyer-Tower les valeurs de polarisation rémanente sont relevées en continu. L'expérience est réalisée sur une céramique avec des électrodes en or, à $T=494\text{ K}$ lors du chauffage. Comme le montre la figure 4.9, la valeur du champ électrique augmente progressivement, pour atteindre 16 kV.cm^{-1} à $t=17\text{ s}$. À partir de cette valeur de champ, la structure et la polarisation rémanente évoluent alors que la valeur du champ est maintenue constante. Sur la figure 4.9 sont tracées les intensités des réflexions caractéristiques des phases antiferroélectrique et ferroélectrique (respectivement $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0)$ et $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$). L'intensité de la réflexion $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0)$ diminue pendant que celle de la réflexion $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ augmente. L'évolution a lieu entre 27 et 37 s. Concernant les réflexions de Bragg $\{223\}$ que nous avons observées comme étant plus intenses dans la phase intermédiaire, leur intensité semble augmenter très légèrement à partir de 22 s puis de manière significative entre 27 et 37 s ce qui est directement comparable à l'évolution des surstructures. Pour finir, l'observation des intensités du massif $\{100\}$ témoigne également d'une augmentation brutale pendant une dizaine de seconde. L'ensemble des observations témoigne de l'apparition de la phase intermédiaire aux dépens de la phase antiferroélectrique classique de PbZrO_3 . Pour $t > 37\text{ s}$, la structure n'évolue plus. Il y a coexistence entre la phase intermédiaire et la phase antiferroélectrique (dont l'intensité de la réflexion caractéristique a diminué de 86%). Dans le même temps, entre $t=17\text{ s}$ et $t=37\text{ s}$, la polarisation rémanente passe de $0\ \mu\text{C.cm}^{-2}$ à $8,4\ \mu\text{C.cm}^{-2}$. Pour $t > 37\text{ s}$, seule la polarisation rémanente continue d'augmenter pour atteindre $12,5\ \mu\text{C.cm}^{-2}$ à $t=69\text{ s}$. Cette expérience indique qu'il n'y a pas de retournement de l'ensemble des dipôles en même temps pour $E=E_C$. L'établissement de la phase et de la polarisation semble se propager

dans l'échantillon. De plus, la propagation semble avoir lieu par saut comme on le voit sur les valeurs de polarisation rémanente observées figure 4.9, où des bosses sont observées. Le second saut correspondant à l'évolution la plus importante de la structure, entre $t=27,7$ s et $t=33,3$ s.

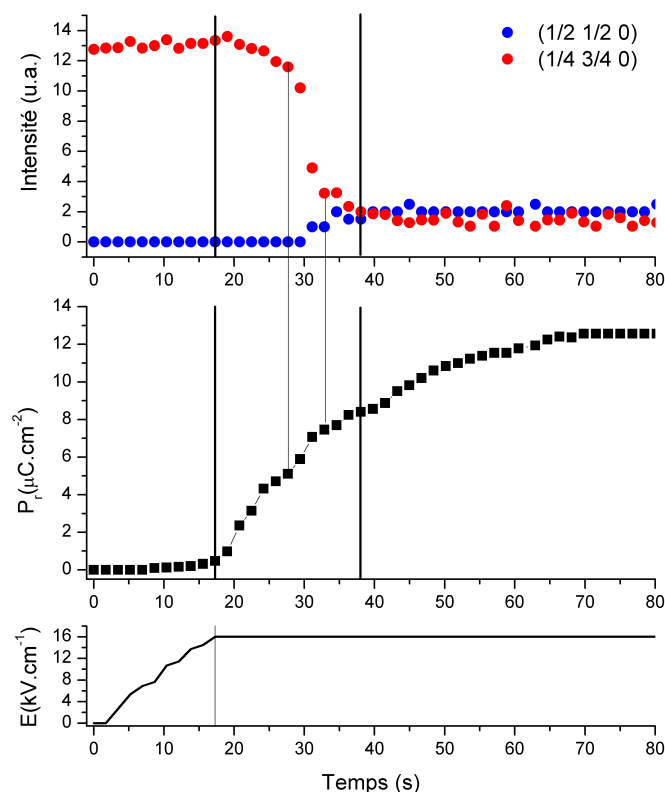


FIGURE 4.9 – (en noir et rouge) évolution de l'intensité des réflexion $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ et $(1/4 \ 3/4 \ 0)$, (en bleu) $\{223\}$ et (en gris) $\{100\}$, évolution de la polarisation rémanente, (en bas) évolution du champs électrique AC (50 Hz) appliqué en fonction du temps à $T=494$ K.

4.3 Conclusion

L'étude dynamique a révélé l'existence d'un phénomène de relaxation et de dépendance en temps des constantes diélectriques dans la phase intermédiaire. De plus nous avons déjà relevé l'existence d'une différence de comportement entre le chauffage et le refroidissement, ici en effectuant des cycles de chauffage et de refroidissement, nous avons révélé la présence d'un phénomène d'hystérésis globale. L'ensemble de ces comportements présente des similitudes avec les transitions de phases incommensurables et en particulier celles du système $A_2\text{BX}_4$. Enfin nous avons vu que lorsque la phase intermédiaire est induite à partir de la phase antiferroélectrique, la transition de phase prend une quinzaine de secondes pour opérer. L'augmentation de la polarisation et l'évolution structurale ne sont

CHAPITRE 4 : PbZrO_3 : comportement dynamique

pas simultanées. L'ensemble de ces résultats s'ajoutant à ceux des précédents chapitres nous amène au prochain chapitre dans lequel nous proposerons un mécanisme permettant d'expliquer l'ensemble de ces comportements.

Chapitre 5

Interprétation

Cette dernière partie revient sur les résultats obtenus dans l'ensemble de l'étude et propose des mécanismes permettant d'expliquer le comportement de PbZrO_3 . Ce dernier a été étudié sous l'effet de la température (Chapitre 1), du champ électrique (Chapitre 2), de la pression (Chapitre 3) de la fréquence et du temps (Chapitre 4), la confrontation de l'ensemble de ces résultats nous permet avec l'appui de la littérature d'exposer notre compréhension du système.

5.1 Présence de la phase intermédiaire ferroélectrique

La majorité des expériences réalisées dans notre travail concerne la compréhension de la structure et des propriétés de PbZrO_3 autour de la température de Curie (entre 450 K et 550 K). La présence d'une phase intermédiaire a été mise en évidence (Chapitre 2 et Chapitre 3). Les marqueurs de cette phase ont été déterminés ce qui nous a permis de pouvoir en détecter la présence dans différentes configurations de température, de champ électrique etc.. Dans cette partie nous proposerons un mécanisme permettant d'expliquer comment cette phase apparaît et pourquoi la transition de phase n'est pas une transition de phase classique.

5.1.1 Phase ferroélectrique d'énergie très proche de la phase antiferroélectrique

Comme préalable, nous confirmons l'hypothèse de Shirane ([56]) selon laquelle, proche de la température de Curie ; il existe une phase aux propriétés ferroélectriques d'énergie très proche de celle de la phase antiferroélectrique. Ceci est confirmé par sa présence spontanée (sans application de champ électrique) lors du chauffage et du refroidissement (Chapitre 1) ainsi que par le fait qu'elle puisse être induite à partir de la phase antiferroélectrique par l'application d'un champ électrique de valeur raisonnable ($\simeq 7 \text{ kV.cm}^{-1}$) (Chapitre 2) lorsque la température est suffisamment proche de la température de Curie. À température ambiante, au contraire, la phase antiferroélectrique est beaucoup plus stable que la phase ferroélectrique puisqu'il faut un champ d'environ 100 kV.cm^{-1} pour la faire transiter [13]. La

phase possède des propriétés de polarisation ($P_r \simeq 12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) et une signature cristallographique différente de la phase antiferroélectrique orthorhombique et de la phase paraélectrique cubique (Chapitre 2). Il s'agit d'une phase de PbZrO_3 à part entière. Néanmoins, celle-ci n'est pas une phase ferroélectrique classique, car pour des valeurs de champs électrique compris entre le champ coercitif et un champ électrique dix fois supérieur, la valeur de P_r augmente continûment (voir Chapitre 2) et la présence de surstructures $(h/2 \ h/2 \ 0)$ laisse envisager qu'il existe un déplacement antiparallèle particulier des atomes de plomb dans la phase intermédiaire.

5.1.2 Compétition entre phase antiferroélectrique et ferroélectrique

Dans le deuxième chapitre de cette thèse est rapporté le résultat de mesures DSC sous l'effet d'un champ électrique à température constante quelques degrés en dessous de la température de transition de la phase antiferroélectrique à la phase intermédiaire. Le champ électrique permet de faire transiter une partie de l'échantillon de la phase antiferroélectrique à la phase ferroélectrique ce qui se caractérise par la présence d'un signal endothermique intense. Lorsque le champ électrique est coupé un pic exothermique bien plus faible est observé, ce qui nous renseigne sur le fait que le système ne retourne pas dans son état initial. Néanmoins, on observe que lorsque l'on applique le champ une seconde fois nous obtenons de nouveau un pic endothermique mais d'intensité plus faible que celle du premier pic endothermique et similaire à celle du pic exothermique. Ce qui nous amène à penser qu'il y a au sein du matériau une partie importante qui transite dans l'état ferroélectrique lors de la première application et une partie moins importante du fait de l'intensité plus faible du signal "réversible" qui transite vers l'état ferroélectrique avec l'application du champ mais qui repasse dans l'état antiferroélectrique lorsque le champ est coupé. Suivant que l'échantillon est chauffé ou refroidi, la température à laquelle ces mesures sont effectuées et l'amplitude du champ électrique appliqué, il devrait être possible de moduler l'amplitude du pic réversible.

5.1.3 Rôle des lacunes de plomb et d'oxygène dans l'apparition de la phase ferroélectrique

La littérature [67] a révélé que les lacunes de plomb et d'oxygène favorisent l'apparition de la phase intermédiaire. La concentration de lacunes permettant d'augmenter la gamme de température pour laquelle la zone ferroélectrique est présente. La comparaison des mesures DSC sur poudre et céramique (voir Chapitre 1) montre que le frittage augmente le domaine de stabilité de cette dernière. Le frittage ayant lieu à 1175°C il est, malgré les précautions prises, probable qu'il soit accompagné par la création et/ou la mise en ordre de lacunes de plomb et d'oxygène, ce qui soutient l'assertion du rôle des lacunes dans la stabilisation de la phase intermédiaire.

5.1.4 Les lacunes plomb-oxygène à l'origine de forts champs électriques statiques ?

Pour comprendre quel rôle peuvent jouer les lacunes de plomb, il faut en déterminer quelques caractéristiques. Ces lacunes présentent un moment dipolaire pouvant pointer dans douze directions différentes correspondantes aux douze liaisons Pb-O constituant le dodécaèdre PbO_{12} selon les directions de type $\langle 110 \rangle$ (voir la figure 5.1) ; la lacune de plomb étant considérée immobile à ces températures, ce sont les lacunes d'oxygène qui ont la possibilité de passer d'un site à l'autre (voir fig.5.2). Dans la symétrie orthorhombique $Pbam$ (voir fig. 5.3), les douze liaisons n'ont plus la même longueur. L'atome de plomb étant très déformable, à cause de l'orbitale sp non appariée (en anglais *lone-pair*) ; il forme des liaisons covalentes particulièrement fortes avec les trois atomes d'oxygène les plus proches (numérotés 3, 7, 8 sur la figure 5.3.(b)). C'est vraisemblablement sur l'un de ces sites que la lacune d'oxygène se forme. En effet, ces atomes d'oxygène étant les plus liés à l'atome de plomb, la création d'une lacune de ce dernier affectera fortement les atomes d'oxygènes 3, 7, 8.

En utilisant les charges effectives des atomes composant $PbZrO_3$ calculées par Amisi [?], il est possible de donner une estimation de la polarisation associée à une lacune Pb-O. Pour nos calculs nous définissons la charge d'une lacune comme étant l'opposé de la charge effective de l'atome qu'elle remplace. Il faut différencier les charges portées par les atomes d'oxygènes dans le plan (ab) du plomb (atomes 5, 6, 7, 8 sur la figure 5.1) : $Z_{O_{\parallel}}^* = -5,04$ et les atomes d'oxygènes compris dans le plan (ab) du zirconium (atomes 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12 sur la figure 5.1) : $Z_{O_{\perp}}^* = -2,49$. L'atome de plomb, quant à lui, possède une charge effective $Z_{Pb}^* = 3,95$.

$$P_{Pb-O} = \frac{1}{V_{maille}} \times d_{Pb-O} \times (Z_{Pb}^* - Z_O^*) \quad (5.1)$$

Où V_{maille} est le volume de la maille unitaire, d_{Pb-O} est la distance Pb-O dans la maille unitaire idéale à 500 K soit $d_{Pb-O} = a_{500K} \times \sqrt{2}/2 = 2,94 \text{ \AA}$. Ainsi :

- $P_{Pb-O_{\parallel}} = 588 \mu C.cm^{-2}$ cette polarisation peut pointer selon la localisation de la lacune d'oxygène dans les quatre directions $[110]_{pc}$, $[\bar{1}10]_{pc}$, $[1\bar{1}0]_{pc}$, $[\bar{1}\bar{1}0]_{pc}$.
- $P_{Pb-O_{\perp}} = 421 \mu C.cm^{-2}$ pouvant pointer dans les 8 autres directions de type $\langle 011 \rangle$.

Les valeurs de polarisation obtenues par de ce calcul sont très importantes par rapport aux polarisations des ferroélectriques, ce qui permet d'envisager que les lacunes Pb-O sont capables de polariser leur environnement, qu'il soit paraélectrique ou antiferroélectrique. Cette approximation montre que l'existence de lacunes (dont la charge globale est neutre) permet de générer localement une forte polarisation et donc un champ électrique statique fort capable d'influer sur son environnement proche.

1. En utilisant les charges nominales $Z_{Pb} = 2$ et $Z_O = -2$, on obtient $P_{Pb-O} = 261 \mu C.cm^{-2}$.

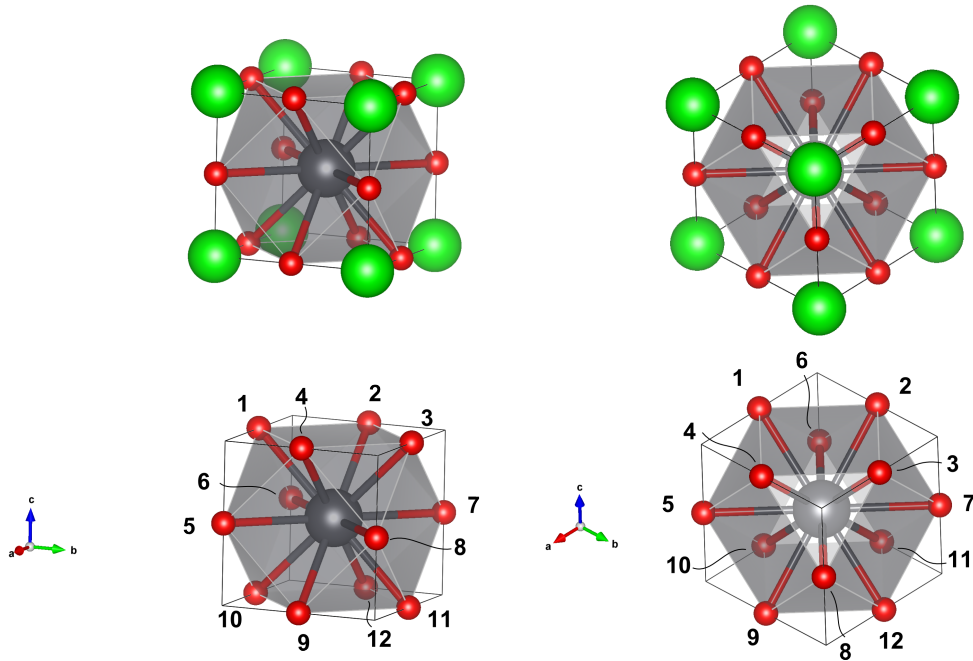


FIGURE 5.1 – Représentation de PbZrO_3 dans sa symétrie cubique avec en vert les atomes de zirconium, en rouge les atomes d'oxygène, en noir l'atome de plomb et en gris le dodécaèdre PbO_3 . Les différentes liaisons PbO sont numérotées de 1 à 12.

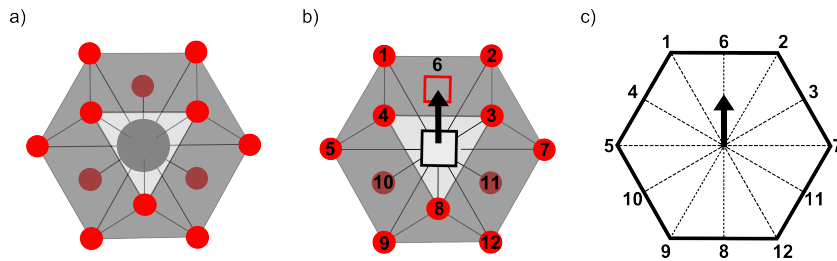


FIGURE 5.2 – Schéma des 12 différentes polarisations locales possibles entre une lacune de plomb (carré noir) et une lacune d'oxygène (carré rouge). Vue dans la direction $[111]_{pc}$.

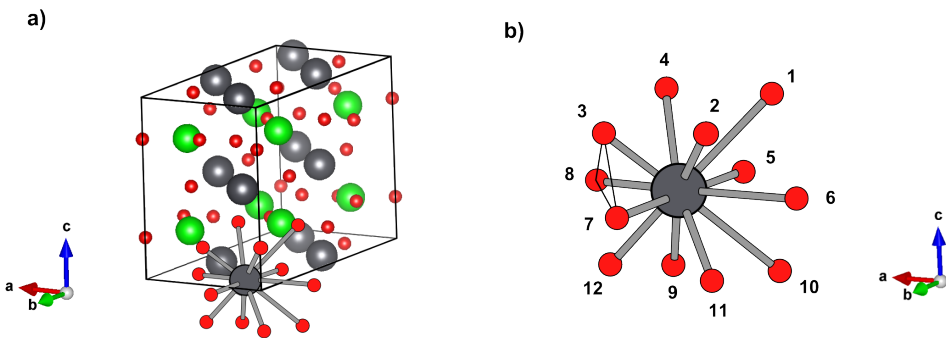


FIGURE 5.3 – a) représentation de la maille de symétrie $Pbam$ et b) agrandissement d'un dodécaèdre PbO_{12} tel qu'il se présente dans la maille orthorhombique.

5.1.5 Phénomène de relaxation de la phase intermédiaire

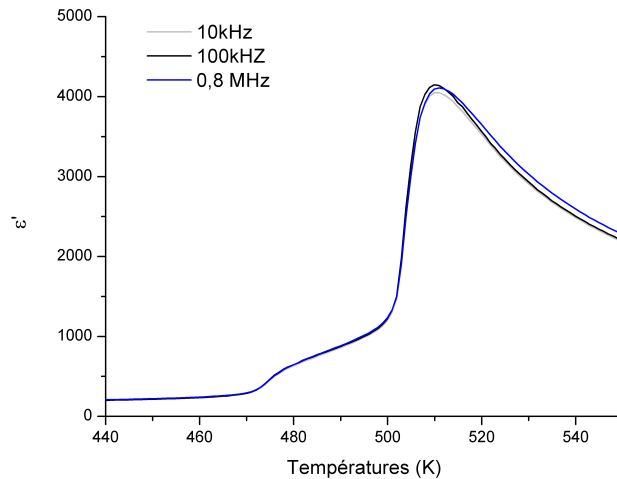


FIGURE 5.4 – Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la température lors du refroidissement et avec l'application d'un champ électrique de $7,5 \text{ kV.cm}^{-1}$. Pour des fréquences de 10 kHz, 100 kHz et 0,8 MHz.

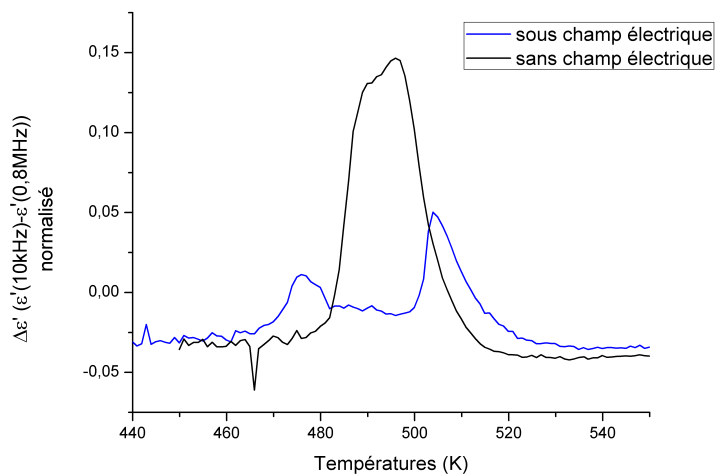


FIGURE 5.5 – Dispersion en fréquence normalisée entre 10 kHz et 0,8 MHz en fonction de la température lors du refroidissement sous champ électrique de $7,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ et sans champ électrique.

L'étude réalisée dans le chapitre précédent (Chapitre 4) a montré que seule la phase intermédiaire présente une dispersion en fréquence de sa permittivité relative, ce qui indique la présence d'entités polaires sensibles à la fréquence dans cette phase. Nous pro-

CHAPITRE 5 : Interprétation

posons d'attribuer ce phénomène de relaxation à des clusters ferroélectriques créés autour des lacunes polaires Pb-O, qui leur ont servi de germes. L'étude de la dispersion en fréquence sous application d'un champ électrique continu indique que la dispersion normalisée entre les valeurs de ϵ' à 10 kHz et 0,8 MHz sous champ électrique continu (voir fig.5.4 et 5.5) est caractérisée par deux pics aux températures correspondantes aux transitions paraélectrique-phase intermédiaire et phase intermédiaire-antiferroélectrique. Entre ces deux pics, la phase intermédiaire ne présente plus de relaxation au contraire du comportement sans champ. Ceci indique que le champ électrique supprime le phénomène de relaxation dans la phase intermédiaire et peut s'expliquer par le fait que le (fort) champ électrique continu contraint la direction des dipôles et diminue le nombre de domaines ; le (faible) champ électrique alternatif de mesure de ϵ' ne peut alors plus les retourner qu'aux voisinages des transitions de phase. Cette observation confirme la nature polaire des entités responsables de la relaxation.

Évolution de la phase intermédiaire en fonction du temps

Nous avons vu que la valeur de la permittivité évoluait en fonction du temps lorsque PbZrO_3 se trouve dans sa phase intermédiaire. Si l'on compare l'effet du champ électrique et du temps on remarque que les valeurs de constante diélectrique ne tendent pas vers zéro en fonction du temps mais plutôt vers une valeur proche de la valeur que prend PbZrO_3 lorsqu'il est soumis à un champ électrique lorsque la température varie. De plus si l'on se réfère à la figure 5.6 on se rend compte également que la dispersion en fréquence diminue avec le temps ; diminution de la dispersion qui a également été observée avec l'application du champ. Si l'on considère maintenant des parois de domaines dans la phase intermédiaire, tout se passe comme si le champ et le temps en diminuaient le nombre, faisant ainsi diminuer les phénomènes de relaxation. Il y a ainsi une diminution du nombre de domaines entraînant par conséquent l'augmentation de leur taille.

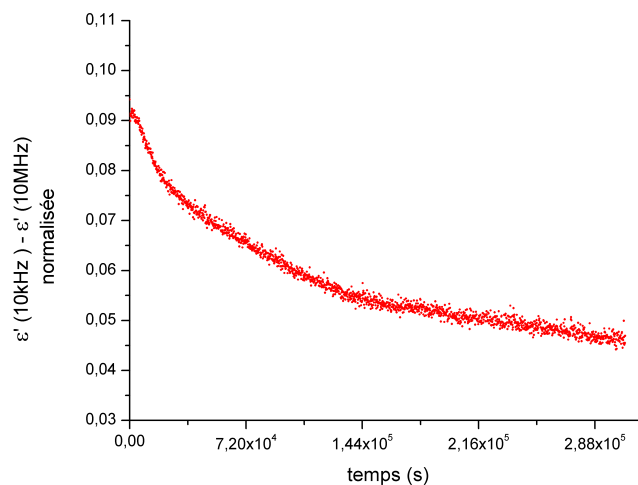


FIGURE 5.6 – Dispersion en fréquence de la partie réelle de la constante diélectrique normalisée entre 10 kHz et 0,8 MHz en fonction du temps lors du refroidissement à $T=485$ K.

5.1.6 Transition de phase induite par le champ en deux étapes

L'expérience effectuée en diffraction des rayons X sous champ électrique en fonction du temps à température constante nous renseigne sur le fait que la polarisation commence à augmenter avant qu'il n'y ait un effet visible sur la structure, ceci peut s'expliquer si l'on considère que la concentration de lacunes n'est pas uniforme. Alors, le champ électrique commencera à créer des clusters à l'échelle locale aux endroits où la densité de lacunes est la plus importante puis là où il y en a moins. Les clusters sont invisibles en diffraction mais contribuent à la polarisation macroscopique du système. La seule signature structurale associée serait de la diffusion diffuse. Le second effet du champ est ensuite de faire grossir ces clusters jusqu'à leur coalescence et propagation. La structure moyenne passe alors de celle de la phase AFE à celle de la phase FE. Ce comportement est similaire à celui observé dans les relaxeurs sous champ électrique[74].

La transition de phase induite par le champ électrique dans PbZrO_3 et dans les relaxeurs possède une autre similitude. D'après Berlincourt [5], il est possible d'induire une phase ferroélectrique à partir d'une phase antiferroélectrique avec un champ électrique et de retrouver l'état antiferroélectrique en appliquant une pression, il s'avère qu'il se passe la même chose dans les relaxeurs [51] pour lesquels il est possible d'induire une phase ferroélectrique par application d'un champ électrique puis de retrouver l'état relaxeur en appliquant une pression. Cette similitude pourrait être due au fait que les interactions à courte portée jouent un rôle important dans ces deux types de systèmes.

Rôle des champs électriques statiques sur l'hystérésis thermique

Les expériences réalisées en fonction de la température ont mis en lumière que le domaine d'existence de la phase intermédiaire est différente lors du chauffage et du refroidissement, le domaine d'existence étant plus important lors du refroidissement. Nous proposons d'expliquer ce comportement par l'existence de sites propices à la nucléation de la phase ferroélectrique centrés sur les lacunes de Pb-O. Nous avons vu précédemment que les lacunes Pb-O créent une polarisation locale au sein de l'échantillon et donc un champ électrique statique local. La figure 5.7 représente en 11 vignettes, le scénario possible de l'interaction entre les lacunes et l'établissement de la phase ferroélectrique lors du chauffage et du refroidissement.

- 1. À température ambiante, le matériau est antiferroélectrique. On n'observe pas de relaxation diélectrique ni d'effet de champ électrique continu. La phase antiferroélectrique est significativement plus stable que la phase ferroélectrique. Il faut une énergie importante pour permettre le passage de la phase antiferroélectrique à la phase ferroélectrique. Typiquement, il faudrait un champ électrique de l'ordre de 100 kV.cm^{-1} .
- 2. Approchant de la température de Curie, les énergies des phases ferroélectrique et antiferroélectrique se rapprochent c'est-à-dire que le champ électrique qu'il faudrait appliquer pour permettre le passage de la phase antiferroélectrique à la phase ferroélectrique se voit considérablement diminué, la distorsion de la maille et le déplacement polaire des plombs diminuent ; le champ local créé par les lacunes Pb-O apporte l'énergie nécessaire pour faire transiter son voisinage direct de la phase AFE

CHAPITRE 5 : Interprétation

à la phase FE. Par conséquent, des clusters ferroélectriques avec des lacunes de Pb-O comme coeur, se forment au sein de la matrice AFE. Ces clusters ferroélectriques se forment d'abord là où les lacunes sont les plus nombreuses.

- 3. Le nombre de clusters augmente ainsi que la taille de ceux déjà formés.
- 4. La taille des clusters augmente jusqu'à la coalescence de certains d'entre eux. Une partie de la phase présente ainsi les caractéristiques de la phase intermédiaire détaillée dans les chapitres précédents.
- 5. Au-dessus de la température de Curie, la phase cubique paraélectrique est la phase la plus stable ; la matrice cubique n'est que faiblement polarisable ; la polarisation macroscopique est nulle. Les lacunes de Pb-O si elles n'influencent pas la symétrie générale de la phase cubique, peuvent être à l'origine des précurseurs polaires relevés par certains auteurs [33] [6].
- 6. Lors du refroidissement, en dessous de la température de Curie, la création de clusters ferroélectriques se fait autour de défauts lacunaires plus facilement ; cette création est plus aisée dans un environnement ne possédant pas d'ordre polaire et peu déformé (phase paraélectrique) que dans l'environnement polaire antiferroélectrique (vignette 2).
- 7 et 8. L'échantillon est totalement dans l'état ferroélectrique.
- 9 et 10. La phase antiferroélectrique possède une énergie suffisamment inférieure pour pouvoir ré-apparaître progressivement en commençant par les zones pauvres en défauts lacunaires.
- 11. Le matériau se trouve dans un état similaire à la vignette 1.

Ainsi, l'hypothèse est que les lacunes créent un champ électrique local qui joue le rôle de germe pour permettre l'apparition de clusters ferroélectriques qui, une fois assez nombreux, peuvent permettre à la phase ferroélectrique de se propager dans le matériau. Ce scénario part du postulat que les lacunes Pb-O modifient le paysage énergétique de PbZrO_3 localement. La figure 5.8 image l'effet des lacunes Pb-O sur les profils énergétiques des phases AFE et FE.

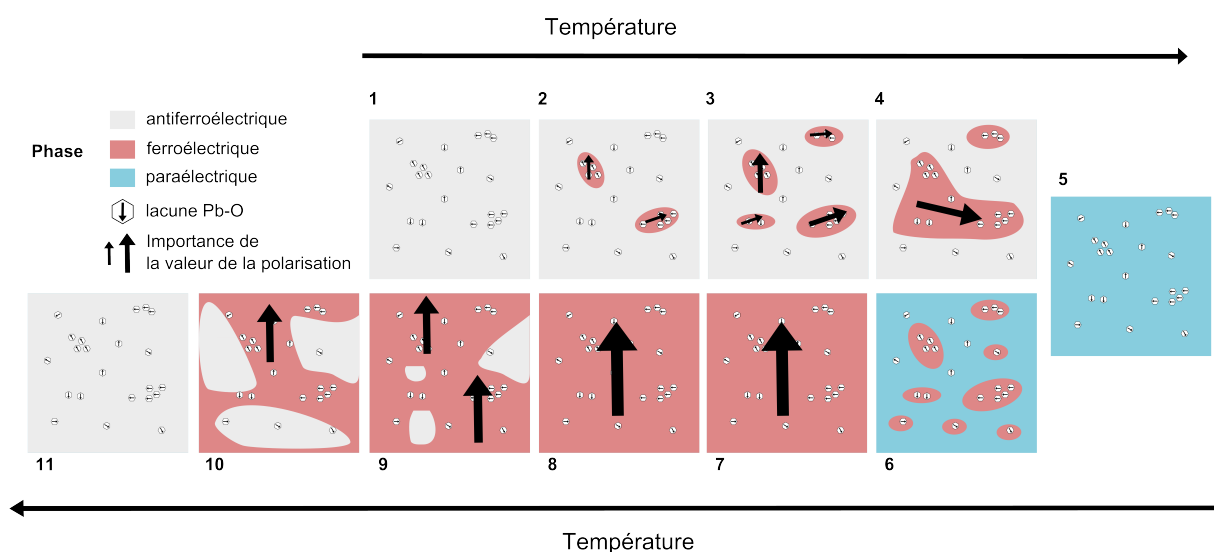


FIGURE 5.7 – Le scénario possible de l'interaction entre les lacunes et l'établissement de la phase FE lors du chauffage et du refroidissement.

5.2 Phase intermédiaire sur monocristal

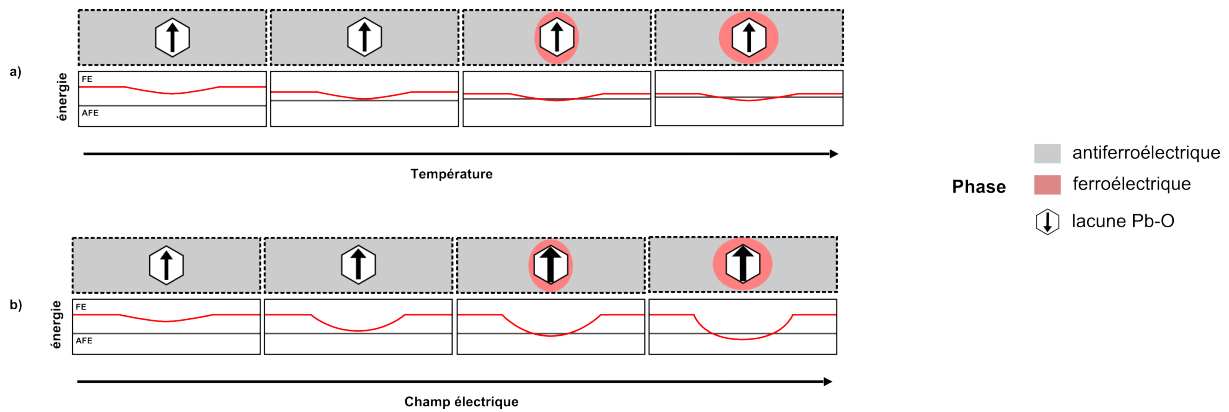


FIGURE 5.8 – Schéma représentant l'effet local des lacunes Pb-O sur le profil énergétique en fonction de la température et du champ électrique.

5.2 Phase intermédiaire sur monocristal

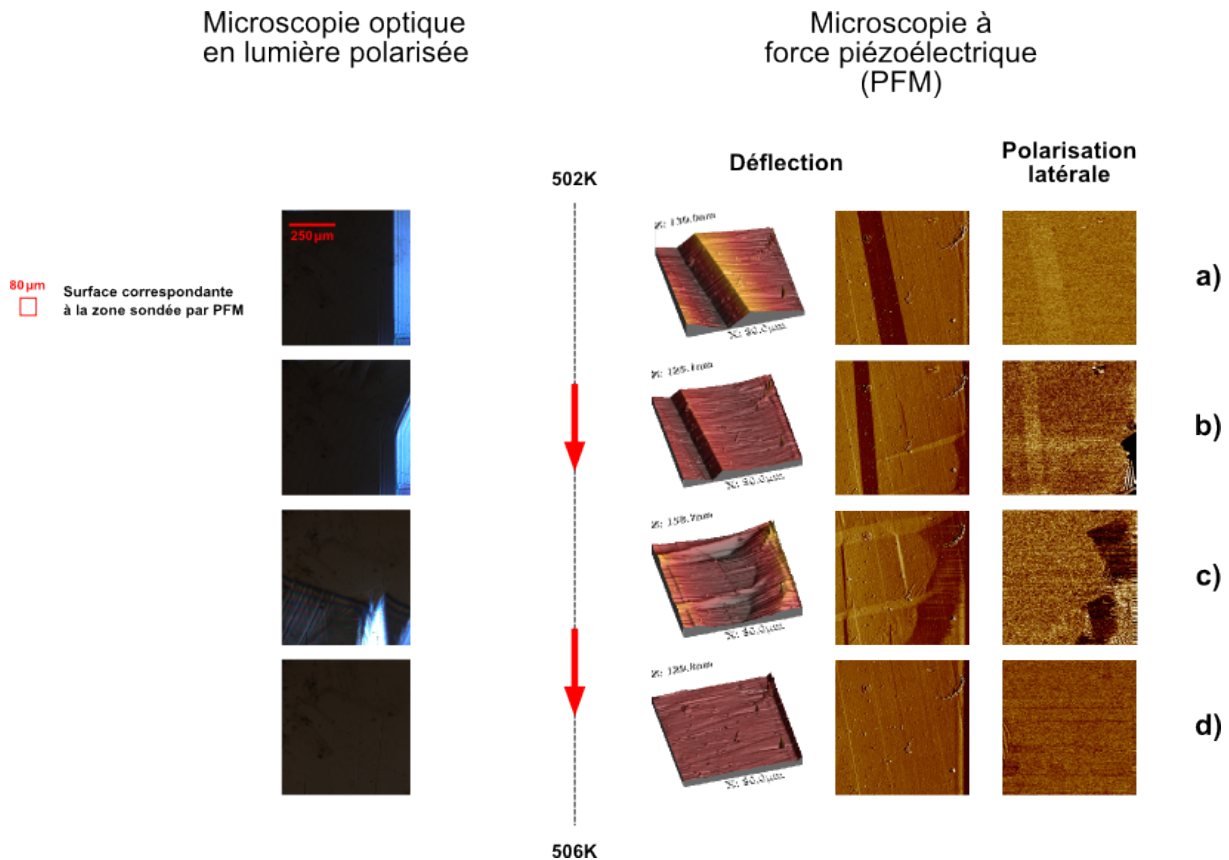


FIGURE 5.9 – Observation par microscopie optique et par PFM d'un monocristal orienté dans la direction $[001]_{pc}$ lors du chauffage entre 502 K et 506 K.

Nous avons proposé un mécanisme pouvant rendre compte de l'apparition de la phase intermédiaire dans des céramiques. Dans cette partie, au regard d'expérience de microsco-

pie optique et de PFM, nous proposerons d'adapter ce mécanisme à la transition de phase ayant lieu dans un monocristal. Comme exposé dans le chapitre 1, certains monocristaux n'exhibent pas de phase intermédiaire sur les mesures diélectriques. Les monocristaux de par leur procédé de fabrication, ont une densité de lacunes moins importante que les céramiques. Les données de microscopie optique et de PFM obtenues par le Dr. Shvartsman (au sein du groupe du Pr. Lupascu, université de Duisbourg-Essen) nous renseignent sur trois points :

- Au sein de la phase antiferroélectrique on note la présence de paroi de domaine ferroélastique, au profil régulier suivant une direction cristallographique particulière. La paroi correspond à la frontière entre la zone bleue et la zone plus sombre sur les images de microscopie optique. Elle correspond à la zone marron foncée sur la déflexion en PFM, ; sur la figure de déflexion en trois dimensions on note un changement d'altitude (voir fig.5.9.(a))
- Aux abords de la transition les parois de domaine ferroélastique se déplacent. Ce qui est visible sur les mesures optiques et les mesures de déflexion en PFM (voir fig.5.9.(b))
- Le passage de l'état antiferroélectrique à l'état paraélectrique se fait via la propagation d'un front irrégulier d'environ $20\mu m$ de large ne suivant aucune direction cristallographique particulière. Celui-ci est visible sur les données de microscopie optique (voir fig.5.9.(c)) où l'on aperçoit une différence entre le haut de l'image et le bas. Le signal PFM nous renseigne sur le fait que ce front irrégulier possède des propriétés de polarisation dans le plan visible en marron foncée sur les données de PFM latéral (voir fig.5.9.(c)) . Nous attribuons à ce front la structure de la phase intermédiaire décrite précédemment. La phase intermédiaire apparaît donc à l'endroit où le système possède la plus grande latitude pour se réorganiser. La présence de défauts a pour effet de stabiliser la phase intermédiaire. La dispersion aléatoire des défauts dans la matrice explique la forme irrégulière du front. Dans la littérature, Dec et Kwapulinski [12] ont observé le même type de profil sur des monocristaux présentant une phase intermédiaire.
- Sur les données PFM latéral (voir fig.5.9.(d)), les "zébrures" marron foncées et blanches correspondant à des domaines de polarisation opposée à l'intérieur de ce front présentent une dépendance en fonction du temps. En faisant le parallèle avec la partie précédente, il est envisageable d'attribuer ce réarrangement de domaines à la dépendance en temps observée sur les mesures diélectriques et à des discommensurations.

5.2.1 Conclusion

Pour conclure, nous avons proposé une interprétation des résultats présentés dans les chapitres précédents et nous avons voulu mettre en avant l'importance des lacunes Pb-O et leur capacité à générer un champ électrique local. Dans $PbZrO_3$ ces lacunes peuvent perturber le système car les énergies des phases antiferroélectrique, ferroélectrique et paraélectrique sont très proches. C'est la combinaison d'un paysage énergétique complexe et de lacunes Pb-O qui explique l'apparition de la phase intermédiaire dans $PbZrO_3$.

Conclusion

À une période où l'intérêt pour PbZrO_3 renaît, notre étude nous a permis dans un premier temps, par un travail de bibliographie, de révéler les différences et les points communs entre les résultats d'affinements structuraux et de mesures diélectriques publiés par différents groupes depuis cinquante ans. Nous en avons extrait un comportement moyen et des cas extrêmes. En ce qui concerne les affinements structuraux de PbZrO_3 à température ambiante les différences entre les résultats publiés se sont avérées très faibles, au contraire des résultats de constante diélectrique qui exhibent une grande diversité de leur évolution et de leur valeur. Cette diversité est en grande partie due à la présence ou non de la phase intermédiaire. Nous avons ensuite pu inscrire nos résultats expérimentaux dans ce panorama pour nous rendre compte que le PbZrO_3 synthétisé au laboratoire se trouvait dans la moyenne des résultats obtenus par les autres groupes et ce, aussi bien au niveau des affinements structuraux à température ambiante que de l'évolution de la constante diélectrique. C'est alors à partir de ce constat que nous avons pu entreprendre d'apporter de nouveaux éléments nécessaires à la compréhension de PbZrO_3 . Nous avons grâce à des mesures de diffraction neutronique, établi que PbZrO_3 conserve sa symétrie $Pbam$ jusqu'à 10 K, la température la plus basse étudiée jusqu'ici. Puis nous nous sommes concentrés sur la gamme de température autour de la température de Curie (entre 450 et 550 K) et en particulier sur la nature de la phase intermédiaire.

Nous avons déterminé les marqueurs de cette phase intermédiaire comme étant l'existence d'une polarisation rémanente importante ($12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$), de l'ordre de celle mesurée dans certains PZT et une structure de métrique rhomboédrique présentant une surstructure faisant apparaître des réflexions de faible intensité de type $(h/2 \ h/2 \ 0)$. Nous avons alors attribué à la phase intermédiaire la coexistence de deux ordres, le premier correspondant à un déplacement atomique collectif responsable de l'apparition d'une polarisation rémanente, le second d'un déplacement antiparallèle de faible ampleur des atomes de plomb dans le plan (ab). Cette phase intermédiaire a également comme particularité de posséder un domaine d'existence en température qui varie selon que l'échantillon est chauffé, refroidi ou qu'on lui applique un champ électrique, ce qui témoigne du fait qu'aux alentours de la transition de phase vers la phase paraélectrique les énergies de la phase antiferroélectrique et de la phase intermédiaire sont extrêmement proches. De plus, nous avons relevé qu'à température constante atteinte lors du chauffage alors que PbZrO_3 se trouve dans un état antiferroélectrique, il est possible par application d'un champ électrique d'induire la phase intermédiaire qui reste stable une fois le champ coupé. L'ensemble de ces résultats nous a permis de pouvoir déterminer les conditions qui permettent de stabiliser la phase intermédiaire.

Conclusion

Nous nous sommes ensuite attelés à comprendre les mécanismes pouvant expliquer ce comportement. Pour cela nous avons observé l'effet de la fréquence et du temps sur les constantes diélectriques pour nous apercevoir que la phase intermédiaire est le siège de relaxation en fréquence et que uniquement lors du refroidissement sa constante diélectrique diminue avec le temps lorsque l'échantillon est maintenu à température constante. Nous avons par ailleurs observé un phénomène d'hystérésis globale sur les données de constante diélectrique. L'ensemble de ces résultats nous a permis de remarquer les similitudes entre la transition de phase de PbZrO_3 et les transitions de phases incommensurables. La littérature faisant état de l'existence de phase incommensurable dans PbZrO_3 et dans d'autres antiferroélectriques basés sur PbZrO_3 , il nous a paru cohérent de relever ces similitudes. Dans cette phase l'existence de parois entre des domaines présentant des configurations de dipôles différentes peut expliquer la dynamique de la constante diélectrique, l'existence d'une relaxation diélectrique et, si celles-ci s'organisent périodiquement, les ressemblances avec un système incommensurable et les discommensurations observées par microscopie électronique.

Enfin, sachant que la présence de la phase intermédiaire dans PbZrO_3 a été attribuée à la présence de lacunes polaires Pb-O, nous avons proposé que celles-ci par le biais du champ électrique local qu'elles créent, perturbent le système localement et lui apportent l'énergie nécessaire pour passer de l'état AFE à l'état FE. La phase intermédiaire peut alors se propager de proche en proche ou non dans tout ou partie de l'échantillon suivant les conditions de température et de champ électrique.

L'observation de PbZrO_3 et la mise en parallèle avec des phénomènes déjà observés pour d'autres systèmes nous a amené à mentionner les systèmes relaxeurs et en particulier le phénomène de phase induite, le rôle des lacunes, des domaines et les transitions de phases incommensurables. La notion de phase incommensurable a également été abordée à propos de l'effet de la pression sur PbZrO_3 . L'étude des diagrammes de diffraction de PbZrO_3 en fonction de la pression a révélé qu'en parallèle de l'évolution continue de la structure générale de PbZrO_3 , une évolution discontinue des distances caractéristiques des SSRs attribuées au déplacement antiparallèle des plombs avait lieu.

Le fait que l'évolution de ces surstructures et de la symétrie générale de la maille soient décorélées nous amène à nous poser la question de la définition de la maille antiferroélectrique. Pouvons nous la décrire de manière "classique" par une maille à trois dimensions et un groupe d'espace, ou est-elle le résultat d'un enchaînement périodique de domaines d'antiphases dont la périodicité peut évoluer indépendamment de la structure générale ?

Bibliographie

- [1] S. Amisi. *Etude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite*. PhD thesis, Université de Liège, 2013.
- [2] R. Angel, J. Zhao, and N. Ross. General Rules for Predicting Phase Transitions in Perovskites due to Octahedral Tilting. *Physical Review Letters*, 95(2) :025503, July 2005.
- [3] T. Asada and Y. Koyama. Coexistence of ferroelectricity and antiferroelectricity in lead zirconate titanate. *Physical Review B*, 70(10) :104105, September 2004.
- [4] L. Benguigui. Influence des impuretés sur les phases du zirconate de plomb. *C.R. Acad. Sc. Paris Série B*, 267 :928, 1969.
- [5] D. Berlincourt and H. H. A. Krueger. Stability electric of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25 :659–674, 1964.
- [6] A. Bussmann-Holder, J.-H. Ko, A. Majchrowski, M. Górny, and K. Roleder. Precursor dynamics, incipient ferroelectricity and huge anharmonicity in antiferroelectric lead zirconate PbZrO_3 . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(21) :212202, May 2013.
- [7] R. H. Buttner and E. N. Maslen. Structural parameters and electron difference density in BaTiO_3 . *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 48(6) :764–769, December 1992.
- [8] L. Chao, E. Colla, and M. Weissman. Aging in the relaxor ferroelectric $0.90(\text{PbMn}_{0.33}\text{N}_{0.66}\text{O}_3)0.10(\text{PbTiO}_3)$. *Physical Review B*, 74(1) :014105, July 2006.
- [9] W. R. Cook, D. a. Berlincourt, and F. J. Scholz. Thermal Expansion and Pyroelectricity in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate. *Journal of Applied Physics*, 34(5) :1392, 1963.
- [10] F. Cordero, F. Trequattrini, F. Craciun, and C. Galassi. Merging of the polar and tilt instability lines near the respective morphotropic phase boundaries of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Physical Review B*, 87(9) :094108, March 2013.
- [11] X. Dai, J.-F. Li, and D. Viehland. Weak ferroelectricity in antiferroelectric lead zirconate. *Physical Review B*, 51(5) :2654, 1995.
- [12] J. Dec and J. Kwapulinski. Crystallogometry of phase transitions in PbZrO_3 , single crystals. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1 :3389–3396, 1989.
- [13] O. E. Fesenko. *Academie CCCP serie physic*, 39(5), 1975.
- [14] H. Fujishita. Crystal structure and phase transitions of intermediate phase of PbZrO_3 . *journal of the physical society of japan*, 61(10) :3606–3612, 1992.

Bibliographie

- [15] H. Fujishita and S. Hoshino. A study of structural Phase transitions in Antiferroelectric PbZrO_3 by Neutron diffraction. *journal of the physical society of japan*, 53(1) :226–234, 1984.
- [16] Hideshi Fujishita and Etsuro Sawaguchi. Crystal Structure determination of antiferroelectric PbZrO_3 - Application of profile Analysis Method to Powder Method of X-ray and Neutron Diffraction. *journal of the physical society of japan*, 51(11) :3583, 1982.
- [17] H. Furuta, S. Endo, L. C. Ming, and M. Kobayashi. Raman scattering study of PbZrO_3 under high pressure. *Physica B : Condensed Matter*, 264 :816–818, 1999.
- [18] Ph. Ghosez, E. Cockayne, U.V. Waghmare, and K. M. Rabe. Lattice dynamics of BaTiO_3 , PbTiO_3 , and PbZrO_3 A comparative first-principles study. *Physical Review B*, 60(2) :836–843, 1999.
- [19] A. M. Glazer. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica Section A*, 31(6) :756–762, November 1975.
- [20] A. M. Glazer and S. A. Mabud. Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. II. Pure PbTiO_3 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 34(4) :1065–1070, April 1978.
- [21] Th. Hahn, editor. *International Tables for Crystallography*, volume A of *International Tables for Crystallography*. International Union of Crystallography, Chester, England, October 2006.
- [22] J. Handerek and Z. Ujma. The influence of an electric field and hydrostatic pressure on dielectric properties and phase transitions in PbZrO_3 . *journal of physics C : Solid State Phys.*, 14 :2007, 1981.
- [23] H. He and X. Tan. In situ transmission electron microscopy study of the electric field-induced transformation of incommensurate modulations in a Sn-modified lead zirconate titanate ceramic. *Applied Physics Letters*, 85(15) :3187, 2004.
- [24] A. Hoffmann. Untersuchungen uber verbindungen mit perowskitstruktur. *Z. Phys. Chem. B*, 28 :65, 1935.
- [25] C. J. Howard and H.T. Stokes. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites—a group-theoretical analysis. *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 60(Pt 6) :674–84, December 2004.
- [26] H. Jaffe and D. Berlincourt. Transducer having a transition from a ferroelectric state to an antiferroelectric state, 1968.
- [27] P.-E. Janolin, P. Bouvier, J. Kreisel, P. Thomas, I. Kornev, L. Bellaiche, W. Crichton, M. Hanfland, and B. Dkhil. High-Pressure Effect on PbTiO_3 : An Investigation by Raman and X-Ray Scattering up to 63 GPa. *Physical Review Letters*, 101(23) :237601, December 2008.
- [28] P.-E. Janolin, B. Dkhil, P. Bouvier, J. Kreisel, and P. Thomas. Pressure instabilities up to 46GPa in the relaxor ferroelectric $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Physical Review B*, 73(9) :094128, March 2006.
- [29] M. Johannes and D. Singh. Crystal structure and electric field gradients of PbZrO_3 from density functional calculations. *Physical Review B*, 71(21) :212101, June 2005.

- [30] F. Jona and G Shirane. Optical Study of PbZrO_3 , and NaNbO_3 Single Crystals. *Physical Review*, 97(6), 1954.
- [31] F. Jona, G Shirane, and R. Pepinsky. X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead. Zirconate, PbZrO_3 . *Physical Review*, 105 :849, 1957.
- [32] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(7) :075413, April 2009.
- [33] J.-H. Ko, M. Gorny, A. Majchrowski, K. Roleder, and A. Bussmann-Holder. Mode softening , precursor phenomena , and intermediate phases in PbZrO_3 . *Physical Review B*, 184110 :2–7, 2013.
- [34] Y. Kobayashi, S. Endo, L. C. Ming, K. Deguchi, T. Ashida, and H. Fujishita. X-ray diffraction and dielectric measurements on PbZrO_3 at high pressure : a phase transformation study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 :57–64, 1999.
- [35] I. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier, P.-E. Janolin, B. Dkhil, and J. Kreisel. Ferroelectricity of Perovskites under Pressure. *Physical Review Letters*, 95(19) :196804, October 2005.
- [36] N.N. Krainik. krainik. *Journal of technical physics*, 28(3) :525, 1958.
- [37] M.E. Lines and A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1977.
- [38] Hiroyuki Mashiyama and Hirohumi Kasatani. Relaxation of the Modulated Structure near the Lock-in Transition in K_2ZnCl_4 . *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(S2) :802, January 1985.
- [39] Helen D Megaw. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proceedings of the Physical Society*, 58(2) :133–152, March 1946.
- [40] J. Meng. Raman spectra and pressure-induced phase transition in nanocrystalline PbZrO_3 . *Solid State Communications*, 91(7) :519–521, 1994.
- [41] W. Y. Pan, C. Q. Dam, Q. M. Zhang, and L. E. Cross. Large displacement transducers based on electric field forced phase transitions in the tetragonal $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Ti,Zr,Sn})\text{O}_3$ family of ceramics. *Journal of Applied Physics*, 66(12) :6014, 1989.
- [42] Václav Petříček, Michal Dušek, and Lukáš Palatinus. Crystallographic Computing System JANA2006 : General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 229(5) :345–352, January 2014.
- [43] M. Pisarski, Z. Ujma, and J. Hańderek. The influence of hydrostatic pressure on phase transitions in PbZrO_3 with Pb and O vacancies. *Phase Transitions*, (May 2013) :157–168, 1983.
- [44] S. Prosandeev, C. Xu, R. Faye, W. Duan, H. Liu, B. Dkhil, P.-E. Janolin, J. Iniguez, and L. Bellaiche. Anomalous properties of antiferroelectric PbZrO_3 under hydrostatic pressure. *Physical Review B*, 89(21) :214111, June 2014.
- [45] J. Ricote. A TEM and neutron diffraction study of the local structure in the rhombohedral phase of lead zirconate titanate A TEM and neutron diffraction study of the local structure in the rhombohedral phase of lead zirconate titanate. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10 :1767, 1998.

Bibliographie

- [46] S. Roberts. Dielectric Properties of Lead Zirconate and Barium-Lead Zirconate. *journal of american ceramic society*, 33 :63–66, 1950.
- [47] S. Roberts. Piezoelectric Effect in Lead Zirconate. *Physical Review*, 83(5) :1078, 1951.
- [48] K. Roleder and G. Kugel. Ferroelectrics The first evidence of two phase transitions in PbZrO_3 crystals derived from simultaneous raman and dielectric measurements. *Ferroelectrics*, 80 :161, 1988.
- [49] K. Roleder, G. Kugel, M.D. Fontana, J. Handerek, and S. Lahlou. Raman scattering in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ single crystals with low Ti content and a study of the Ti influence. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1 :2257, 1989.
- [50] G.A. Samara. Important Generalization concerning the role of competing forces in displacive phase transitions. *Physical Review Letters*, 35(December) :7–9, 1975.
- [51] G.A. Samara. Pressure Induced Crossover and Mechanism for the Ferroelectric-to-Relaxor (Glass-Like) Transition in Compositionally-Disordered Soft Mode Systems. *Ferroelectrics*, 274(1) :183–202, January 2002.
- [52] E. Sawaguchi. Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 . *journal of the physical society of japan*, 8 :615, 1953.
- [53] E. Sawaguchi and E. Maniwa. Antiferroelectric structure of lead zirconate. *Physical Review*, 83(5) :1078, 1951.
- [54] E. Sawaguchi and G. Shirane. Phase Transition in Lead Zirconate. *journal of the physical society of japan*, 6 :333, 1951.
- [55] B.A. Scott and G. Burns. Crystal Growth and Observation of the Ferroelectric Phase of PbZrO_3 . *journal of american ceramic society*, 55(7) :331–333, 1972.
- [56] G. Shirane. Dielectric properties of lead zirconate. *Physical Review*, 84(3) :476, 1951.
- [57] G. Shirane. Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Ceramic PbZrO_3 Containing Ba or Sr. *Physical Review*, 86(2) :219, 1952.
- [58] G. Shirane and S. Hoshino. On the Phase Transition in Lead Titanate. *journal of the physical society of japan*, 6(4) :266, 1951.
- [59] G. Shirane and S. Hoshino. X-ray study of phase transitions in PbZrO_3 containing Ba or Sr. *Acta Crystallographica*, 7(2) :203–210, February 1954.
- [60] D.J. Singh. Structure energetics antiferroelectric PbZrO_3 . *Ferroelectrics*, 52(17) :559–563, 1995.
- [61] G.A. Smolenski. New ferroelectrics and antiferroelectrics of the oxy-octahedral type. In *Transactions of the second conference on piezoelectricity Moscow*, page 149, 1955.
- [62] K. Takemura and a. Dewaele. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium. *Physical Review B*, 78(10) :104119, September 2008.
- [63] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, and K.G. Webber. The Antiferroelectric - Ferroelectric Phase Transition in Lead-Containing and Lead-Free Perovskite Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(12) :4091–4107, December 2011.
- [64] V. J. Tennery. High-Temperature Phase Transitions in PbZrO_3 . *journal of american ceramic society*, (September) :483–486, 1966.

- [65] V.J. Tennery. Role of certain Impurities in Heats of Transition of PbZrO_3 . *Journal of American Ceramic Society*, 20(1965) :668–669, 1968.
- [66] S. Teslic and T. Egami. Atomic Structure of PbZrO_3 Determined by Pulsed Neutron Diffraction. *Acta Crystallographica*, B54 :750–765, 1998.
- [67] Z. Ujma. Dielectric properties and phase transitions in PbZrO_3 with oxygen vacancies. *Phase Transitions*, 4(May 2013) :169–182, 1983.
- [68] Z. Ujma. Changes in phase transition temperatures in PbZrO_3 with Pb and O vacancies under the influence of hydrostatic pressure. *ferroelectrics*, 64(March 2013) :37–41, 1985.
- [69] Z. Ujma and J. Handerek. Phase Transitions and Spontaneous Polarization in PbZrO_3 . volume 489, pages 489–496. 1975.
- [70] Z. Ujma and J. Handerek. Electric properties of PbZrO_3 monocrystals. *Acta physica polonica*, A53 :665, 1978.
- [71] Z. Ujma and J. Handerek. Phase Transitions : A Space-charge polarization and phase transitions in lead zirconate. *Phase Transitions*, 1 :363–376, 1980.
- [72] Z. Ujma and J. Handerek. The pyroelectric effect in single crystal and ceramic PbZrO_3 . *Ferroelectrics*, 33 :37–42, 1981.
- [73] Z Ujma and J Handerek. The Influence of Defects in the Pb and O Sub-lattices on Dielectric Properties and Phase Transitions in PbZrO_3 . *Phase Transitions*, (May 2013) :121–130, 1982.
- [74] S B Vakhrushev, J.-M. Kiat, and B. Dkhil. X-RAY study of the kinetics of field induced transition from the glass-like to the ferroelectric phase in lead magnoniobate. *Solid State Communications*, 103(8) :477–482, 1997.
- [75] Matjaz Valant. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Progress in Materials Science*, 57(6) :980–1009, July 2012.
- [76] D. Viehland. Transmission electron microscopy study of high-Zr-content lead zirconate titanate. *Physical Review B*, 52(2) :778, 1995.
- [77] U. V. Waghmare and K M Rabe. Lattice instabilities , anharmonicity and phase transitions in PbZrO_3 from first principles. *Ferroelectrics*, (September 2012) :37–41, 1997.
- [78] S. Watanabe and Y. Koyama. Features of the incommensurate phase in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Physical Review B*, 66(13) :134102, October 2002.
- [79] Xian-Kui Wei, Alexander K Tagantsev, Alexander Kvasov, Krystian Roleder, Chun-Lin Jia, and Nava Setter. Ferroelectric translational antiphase boundaries in nonpolar materials. *Nature communications*, 5 :3031, January 2014.
- [80] D. Weirauch and V. J. Tennery. Isothermal Phase Transitions in Ceramic Lead Zirconate. *Journal of the American Ceramic Society*, (5) :21–24, 1970.
- [81] R. W. Whatmore and A. M. Glazer. Structural phase transitions in lead zirconate. *Journal of physics C : Solid State Phys.*, 12 :1505, 1979.
- [82] D. Woodward, J. Knudsen, and I. Reaney. Review of crystal and domain structures in the $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solution. *Physical Review B*, 72(10) :104110, September 2005.

Bibliographie

- [83] Z. Xu, D. A. Payne, Z. Li, and Y. Jiang. Ferroelectric domain and incommensuration in the intermediate phase region of lead zirconate. *journal of american ceramic society*, 78 :2220, 1995.
- [84] K. Yamasaki, Y. Soejima, and K. F. Fischer. Superstructure Determination of PbZrO_3 . *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 54(5) :524–530, October 1998.
- [85] Y. Yu. *Field-Induced Antiferroelectric-Ferroelectric Phase Switching Behavior in Lead Strontium Zirconate Titanate Ceramics*. PhD thesis, 2000.