

Étude expérimentale et théorique de la polarisation des PZT durs dopés au niobium

MAURICE BERNARD, ROLAND BRIOT, AND GÉRARD GRANGE

Laboratoire de Génie électrique et Ferroélectricité, Institut National des Sciences Appliquées, 20, avenue Albert Einstein, Bât. 504, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Received December 5, 1978, in revised form April 10, 1979

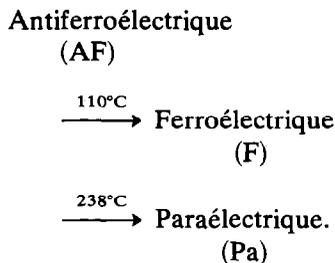
Cet article est consacré à l'étude des transitions de phase des céramiques PZT dopées avec du niobium. Il précise les diagrammes de phase de: $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3 + y\text{Nb}_2\text{O}_5$ pour $x = 0,035$ et $0,045$ et $0 < y < 0,01$. Il décrit un appareil de mesure de la polarisation rémanente en fonction de la température ainsi que la procédure utilisée et les résultats expérimentaux obtenus. Ces résultats sont ensuite interprétés à l'aide de la théorie du champ moléculaire avec un facteur de champ fonction de la polarisation. En conclusion, une discussion sur l'ordre des transitions de phase et sur la validité de la théorie est abordée.

This paper deals with phase transitions of niobium-doped PZT ceramics. Phase diagrams of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3 + y\text{Nb}_2\text{O}_5$ for $x = 0,035$ and $0,045$ with $0 < y < 0,01$ are given. An apparatus for remnent polarization measurement is described and experimental conditions are specified. Experimental results are interpreted with the help of a modified molecular field theory in which the molecular field coefficient is supposed to be a function of electric polarization. A discussion on phase transition order and on the theory validity is undertaken.

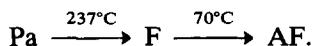
I. Introduction

Les céramiques ferroélectriques $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) dopées à forte concentration en zirconium, fabriquées et étudiées depuis de nombreuses années dans le laboratoire, ont permis d'obtenir des résultats intéressants en conversion d'énergie mécanoélectrique (1-5) et thermoélectrique. Le dopage des céramiques PZT par le niobium est couramment utilisé car il réduit le vieillissement, augmente la résistivité et la constante diélectrique (6, 7). De plus cette addition de niobium même en proportion molaire très faible (0,2 à 1%) entraîne des modifications importantes du diagramme des phases de ces composés (8). Par exemple pour le PZT 955/45 ($x = 0,045$) non dopé et

non polarisé (Fig. 1) la succession des phases en montée de température est:



En descente les transitions se déplacent:



Avec un dopage de 0,5% de Nb_2O_5 la nature de la phase basse température change; On a

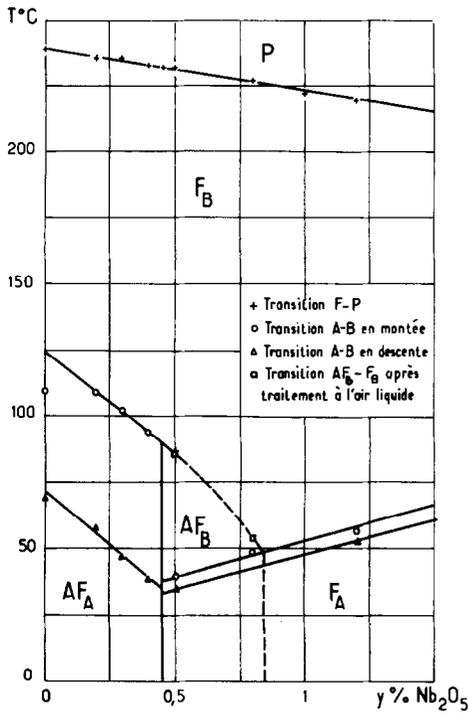


FIG. 1. Diagramme de phase des PZT 955/45 + y% Nb₂O₅ non polarisés.

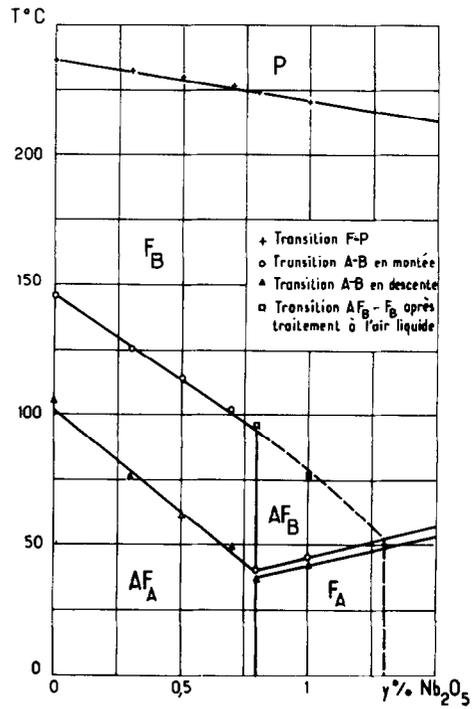
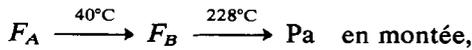
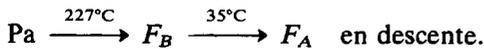


FIG. 2. Diagramme de phase des PZT 965/35 + y% Nb₂O₅ non polarisés.

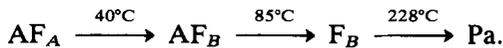
en effet:



et



F_A et F_B désignent deux phases ferroélectriques distinctes [9]. Enfin le même échantillon préalablement refroidi à la température de l'air liquide redevient antiferroélectrique et donne alors:



La Fig. 2 montre des phénomènes analogues pour le PZT 965/35 et la Fig. 3 représente le diagramme des phases des PZT $(1-x)/x + 1\%$ Nb₂O₅.

Ces diagrammes de phases ont été obtenus à partir de différentes techniques: mesures

calorimétriques (10), mesures de la constante diélectrique en fonction de la température T et tracés de cycle d'hystérésis à différentes températures.

II. Mesures de polarisation

L'étude de la variation de la polarisation rémanente en fonction de la température

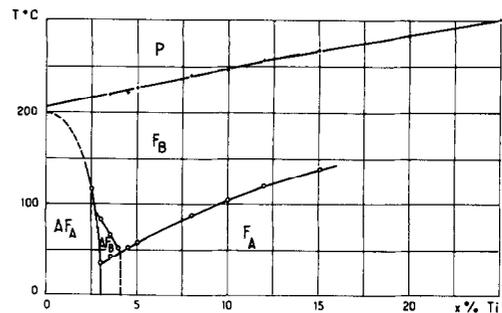


FIG. 3. Diagramme de phase des PZT $(1-x)/x + 1\%$ Nb₂O₅ non polarisés.

peut être utile pour caractériser les transitions. Il faut toutefois noter que la température de ces transitions diffère sur un échantillon préalablement polarisé et sur un échantillon non polarisé; l'application d'un champ électrique de polarisation augmente toujours le domaine de stabilité de la phase ferroélectrique. On observe en particulier des variations importantes de la température de la transition $A \rightarrow B$ alors que celle de la transition $F \rightarrow Pa$ est peu affectée.

Le montage expérimental est représenté Fig. 4.

La céramique PZT à étudier est placée dans un bécher contenant une huile aux silicones utilisable jusqu'à 370°C. Ce bain est régulé en température grâce à une programmation à thyristors permettant de réaliser des paliers, des montées et des descentes linéaires. La température du bain est enregistrée sur une table traçante grâce à un thermocouple chromel-alumel en série avec une compensation de soudure froide à 65°C.

Le mode opératoire est le suivant. L'échantillon est initialement porté en phase paraélectrique et la capacité de mesure C_0 est déchargée en fermant temporairement les courts-circuits 1 et 2. Puis on revient en phase ferroélectrique à 180°C ou une très haute tension (THT) de 3 kV (pour un échantillon d'épaisseur $e = 1$ mm) est appliquée durant une minute. On ferme alors

l'interrupteur $CC1$ puis temporairement $CC2$ afin d'amener l'échantillon à champ électrique nul. $CC1$ étant fermé et $CC2$ ouvert on peut alors faire varier la température et observer sur la table traçante les variations de P avec la température tant que l'échantillon n'a pas été dépolarisé (passage en phase paraélectrique ou antiferroélectrique).

On a en effet:

$$C_0 \frac{dV_s}{dt} + I = 0. \tag{1}$$

Soit pour une pastille de surface S :

$$V_s = -\frac{1}{C_0} \int_{t_0}^{t_1} I dt = -\frac{1}{C_0} \int_{T_0}^{T_1} dQ = -\frac{S \Delta P}{C_0}. \tag{2}$$

Le montage intégrateur appelé "Amplificateur de charge" présente l'avantage de posséder une très grande constante de temps de décharge de la capacité de mesure.

En effet si R_f est la résistance de fuite de la céramique et A le gain de l'amplificateur opérationnel on montre facilement que cette constante de temps vaut:

$$\tau = AR_f C_0. \tag{3}$$

Elle est comprise entre 10^8 et 10^{12} s suivant la température de l'échantillon ($A = 10^5$, $C_0 = 10 \mu F$, $10^8 < R_f < 10^{12} \Omega$). Cependant l'amplificateur opérationnel utilisé (ici le LH 022) doit avoir un très faible courant de polarisation (ici 10 pA) si on ne veut pas que les mesures soient faussées par l'intégration de ce courant.

Nous avons vu que le PZT pouvait présenter en descente de température une transition $F_B \rightarrow F_A$ ou $F \rightarrow AF$. Une courbe de polarisation correspondante à chacun de ces cas est représentée Fig. 5 et 6. Dans le cas de transition $F_B \rightarrow F_A$ (Fig. 5) et pour un pourcentage y de 1% de niobium, la variation quasi réversible ΔP_{AB} de la polarisation et la température de la transition

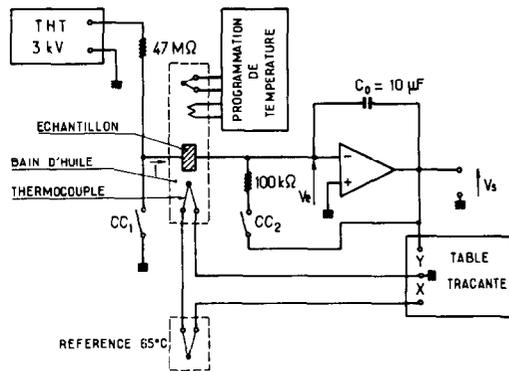


FIG. 4. Dispositif expérimental d'étude de la polarisation.

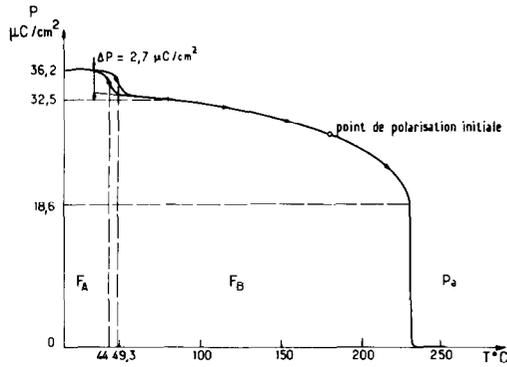


FIG. 5. Polarisation rémanente du PZT 950/50 + 0,5% Nb₂O₅.

T_{AB} évoluent comme l'indique la Fig. 7 en fonction de la concentration x en titane. Ces mesures montrent que la transition AB disparaît pour $x \geq 0,15$. D'autre part si on maintient x à une valeur constante inférieure ou égale à 0,15 on constate que la température de la transition $F_B - F_A$ varie rapidement avec y (Fig. 1 et 2) mais que ΔP_{AB} est indépendant de cette variable.

Dans le cas de transition $F-AF$ (Fig. 6) si, après avoir polarisé l'échantillon à 180°C, on abaisse la température on observe une disparition brutale de la polarisation et ce phénomène irréversible est utilisable en conversion d'énergie thermoélectrique (11, 12). On constate de plus sur la Fig. 6 que:

(a) La position de la transition $F-AF$ est déplacée vers les basses températures sous

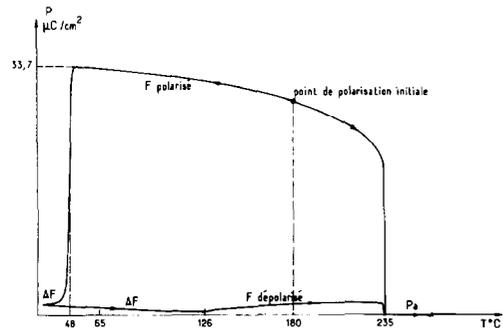


FIG. 6. Polarisation rémanente du PZT 965/35 + 0,3% Nb₂O₅.

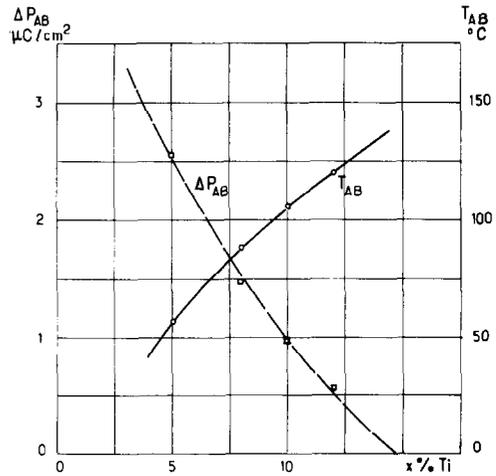


FIG. 7. Étude de la transition $A-B$ des PZT $(1-x)/x + 1\%$ Nb₂O₅.

l'effet de la polarisation initiale ($T_{AF-F} = 48^\circ\text{C}$ alors que la Fig. 2 donne $T_{AF-F} = 76^\circ\text{C}$ un échantillon non polarisé).

(b) Une fois la transition $F-AF$ franchie en descente de température, l'échantillon continue à se dépolariiser légèrement en phase AF même si on augmente la température à nouveau.

(c) Ce phénomène cesse à la transition $AF-F$ et la céramique voit sa polarisation apparente remonter légèrement en phase F bien qu'aucun champ ne soit appliqué.

(d) Ces charges disparaissent définitivement en phase Pa.

(e) Pour obtenir la variation de la polarisation liée au changement de phase $F-Pa$, il faut repolariser l'échantillon à 180°C en phase F et monter à nouveau jusqu'en phase Pa.

(f) Les niveaux de dépolariisation en phase AF et en phase Pa sont légèrement différents. L'origine de ce phénomène pourrait être celui d'une polarisation due à des charges bloquées dans les joints de grains ne bougeant pas à la transition $F-AF$.

Dans tous les cas de Fig. 5 ou 6 la transition $F \rightarrow Pa$ est précédée d'une variation lente de P en phase F et le ΔP_{F-Pa} observé à la tran-

sition (T_M) évolue lui aussi en fonction de x (concentration en Ti). Pour $x > 0,12$ il n'y a plus de saut brutal de P et la transition est alors du deuxième ordre. Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus lors des mesures de la constante diélectrique ϵ et de la chaleur spécifique C_p (8-10).

III. Étude théorique de la polarisation rémanente en phase ferroélectrique et à la transition F-P

Les différentes courbes de polarisation obtenues en phase ferroélectrique pour les PZT peuvent être interprétées à partir de la théorie macroscopique du champ moléculaire (13). Celle ci postule que le champ E' orientant les dipoles élémentaires est donné par la relation

$$E' = E + WP, \tag{4}$$

où E est le champ extérieur appliqué et W le coefficient de champ moléculaire. On admet de plus que W est une fonction linéaire de la variation de volume v du corps (14)

$$dW/dv = \rho. \tag{5}$$

L'énergie interne du matériau s'écrit alors sous la forme d'une somme de trois termes:

$$U = U_i + \frac{1}{2}R(v - v_i)^2 - \frac{1}{2}WP^2. \tag{6}$$

U_i désigne l'énergie interne qu'aurait le corps à même température s'il n'était pas polaire; v_i représente son volume dans la même hypothèse et v le volume réel: le deuxième terme correspond donc à l'énergie élastique donnée par la loi de Hooke ($R = 1/\chi v_i^2$; χ coefficient de compressibilité); le troisième terme est l'énergie électrique pour $E = 0$.

Le volume réel étant celui qui correspond au minimum de l'énergie interne, la condition $\partial U/\partial v = 0$ permet de calculer l'électrostriction en volume:

$$\Delta v = v - v_i = \rho \frac{P^2}{2R}. \tag{7}$$

On en déduit donc que le coefficient de champ moléculaire est une fonction du carré de la polarisation:

$$W = W_0(1 + aP^2) \quad \text{avec} \quad a = \frac{\rho^2}{2RW_0}. \tag{8}$$

La relation (8) fait apparaître que la relation (4) n'est pas linéaire et que le coefficient de champ moléculaire varie de façon importante au voisinage de la température de transition où la polarisation P décroît rapidement.

Avec cette nouvelle expression de W la théorie de Langevin reste applicable et on peut écrire.

$$\frac{P}{P_0} = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} = L(\alpha) = g \tag{9}$$

avec

$$\alpha = \frac{\mu_0 E'}{kT} = \frac{P_0}{N_0 kT} (E + WP); \quad P_0 = N_0 \mu_0. \tag{10}$$

En phase paraélectrique et pour de faibles champs appliqués P reste faible et W est peu différent de W_0 . La Loi de Curie-Weiss se démontre donc de la même façon qu'en théorie classique.

$$L(\alpha) \neq \frac{\alpha}{3} \rightarrow \frac{1}{\epsilon} = \frac{E}{P} = \frac{T - T_c}{C}. \tag{11}$$

Ce calcul permet d'obtenir les expressions suivantes de la température T_c et de la constante C de Curie:

$$T_c = \frac{W_0 P_0^2}{3kN_0} \quad \text{et} \quad C = \frac{P_0^2}{3kN_0} = \frac{T_c}{W_0}. \tag{12}$$

Par contre en phase ferroélectrique la polarisation étant grande il y a une forte augmentation de W qui réagit sur la valeur

de la polarisation elle même et on peut écrire

$$\alpha = \frac{P_0^2}{N_0 k T} \frac{P}{P_0} W_0 \left(1 + a P_0^2 \frac{P^2}{P_0^2} \right) \quad (13)$$

$$= \frac{3 T_c}{T} g (1 + b g^2) \quad \text{avec } b = a P_0^2. \quad (14)$$

Il vient alors:

$$z = \frac{T}{T_c} = \frac{3g}{\alpha} (1 + b g^2). \quad (15)$$

Cette équation adjointe à l'équation:

$$g = \frac{P}{P_0} = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \quad (16)$$

permet de tracer $z(g)$ puis $P(T)$ pour différente valeur de b . On obtient alors un réseau de courbes représenté Fig. 8 donnant P/P_0 en fonction de T/T_c et faisant apparaître des transitions $F \rightarrow Pa$ du premier ordre pour $b > 0,6$ et du deuxième ordre pour $b < 0,6$.

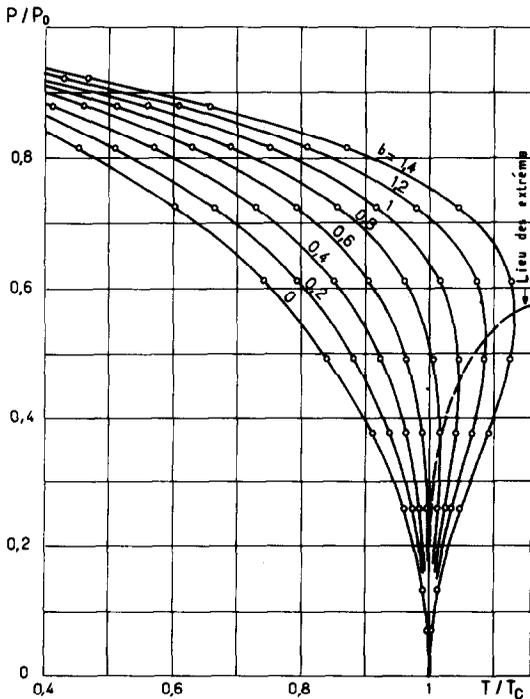


FIG. 8. Réseau de courbes théoriques $P(T, b)$.

On peut, à partir de ce réseau, calculer la variation du rapport des polarisations théoriques à $0,9 T_c$ et à $0,7 T_c$ en fonction de b . Connaissant d'autre part le T_c expérimental de chaque composé par extrapolation de la courbe $(1/\epsilon)(T)$ en phase paraélectrique (Fig. 9), il est facile de déterminer $0,7 T_c$ et $0,9 T_c$ et à partir de la courbe de polarisation expérimentale d'en déduire: $P(0,9 T_c)/P(0,7 T_c)$. On peut alors attribuer à chaque composé une valeur de b telle que ce rapport de polarisation coïncide avec celui de la théorie. On peut ainsi obtenir la variation de b pour les PZT dopés avec 1% de niobium en fonction de la concentration x en titane (Fig. 10).

Cette courbe permet de constater que la transition $F-Pa$ est du premier ordre pour x inférieur à 0,12 (car $b > 0,6$) et du second ordre pour x supérieur à 0,12. Cette limite est d'ailleurs confirmée par l'étude de la variation du rapport $T_M(x)/T_c(x)$ déduite des courbes $(1/\epsilon)(T)$ (Fig. 11).

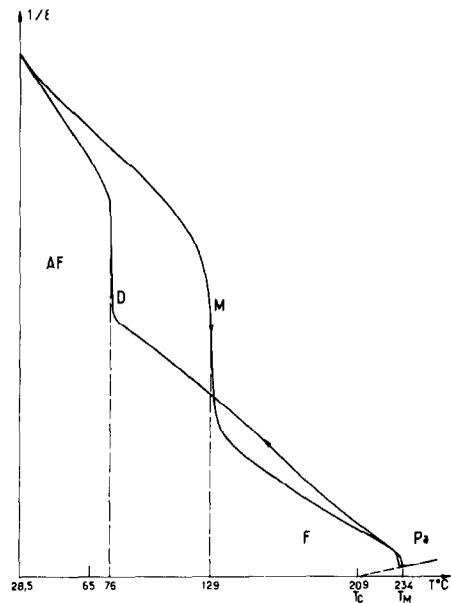


FIG. 9. Variation relative de $1/\epsilon(T)$ pour le PZT 965/35 + 0,3% Nb_2O_5 .

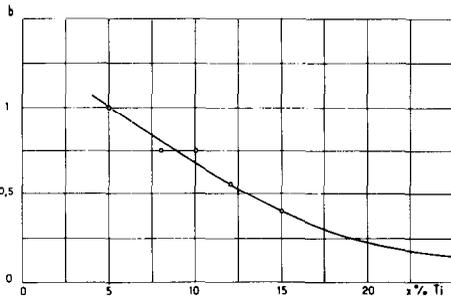


FIG. 10. Variation de b pour les PZT. Ces valeurs sont déduites des valeurs expérimentales de la polarisation à 0,7 et à 0,9 T_C .

D'autre part on peut alors comparer les courbes expérimentales de polarisation avec les valeurs déduites de la théorie après identification de chaque composition. La Fig. 12 montre une bonne concordance des courbes, excepté au voisinage de la transition $F \rightarrow P_a$ des produits présentant une transition du premier ordre. Dans ce cas la transition réelle est moins rapide que ne le voudrait la théorie. Cet effet d'étalement de la transition peut être expliqué en tenant compte des tensions internes différentes des grains constituant la céramique. Ces tensions internes, dues à la polarisation elle même, déplacent en effet la transition de chaque grain de façon différente et on observe un effet global moins rapide que celui que l'on pourrait observer sur un matériau théoriquement plus homogène.

On peut de plus reprocher à la théorie de n'être que phénoménologique, et de considérer que les dipôles peuvent prendre toutes

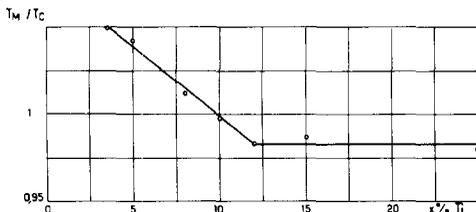


FIG. 11. Variation de T_M/T_C pour les PZT $(1-x)/x + 1\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$.

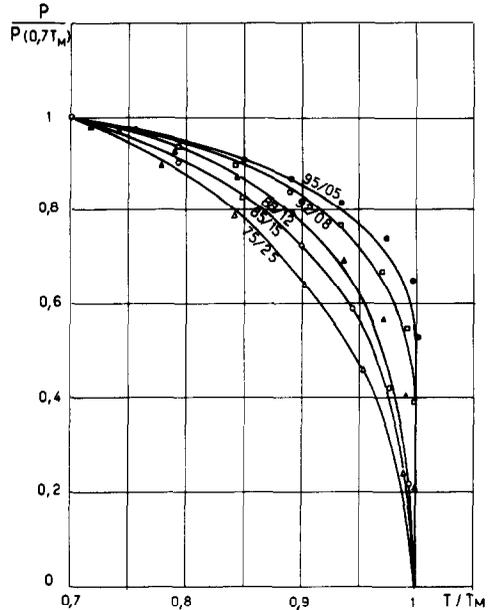


FIG. 12. Comparaison des courbes expérimentales (en trait plein) de polarisation avec les valeurs théoriques calculées à partir du coefficient b des PZT donné Fig. 10.

les orientations dans l'espace alors qu'en réalité cette orientation est limitée à des directions privilégiées (15).

En effet dans un grain monocristallin polydomainal la polarisation de chaque domaine est obligatoirement orientée selon une des directions privilégiées du cristal (au nombre de 8 pour les PZT en phase ferro-électrique rhomboédrique). En l'absence de champ électrique appliqué les vecteurs polarisation des différents domaines sont disposés de façon à rendre minimale l'énergie du grain. En présence d'un champ électrique E les domaines orientés initialement dans les directions les plus proches du champ augmentent en volume au détriment de ceux dont la polarisation initiale est opposée à E . Si on considère maintenant une céramique ayant de nombreux grains dont les axes cristallographiques sont répartis au hasard, les directions les plus proches du champ sont alors toutes comprises dans un angle solide Ω faisant intervenir un certain $\cos \theta_{\text{moy}}$ fonction

de la structure (16, 17). Toutefois des directions privilégiées en dehors de cet angle Ω subsistent soit à cause de l'insuffisance du champ d'orientation initial, soit à cause des tensions internes de la céramique.

De même la taille des grains fonction du dopant et des conditions de frittage, les charges piégées dans les joints de grains et l'existence de chaînes dipolaires modifient de façon importante le comportement de la céramique.

Conclusion

Le dispositif expérimental décrit permet de déterminer rapidement et de façon précise les variations de la polarisation rémanente des matériaux céramiques frittés ainsi que les températures de transition. Le modèle théorique proposé bien qu'imparfait permet de calculer les différentes courbes de polarisation obtenues pour les céramiques PZT et de mettre en évidence le changement d'ordre de la transition F-Pa pour une concentration en titane de 0,12. Il a également été utilisé avec succès pour interpréter l'allure des courbes de variation de la chaleur spécifique des mêmes produits avec la température (8).

Bibliographie

1. D. BERLINCOURT, H. A. KRUEGER, ET B. JAFFE, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 659 (1964).
2. D. BERLINCOURT, *I.E.E.E. Trans. Sonics Ultrasonics* **15**, 89 (1968).
3. F. BAUER, K. VOLLRATH, Y. FETIVEAU, ET L. EYRAUD, "Ferroelectrics", Vol. 10, pp. 61-64 (1976).
4. M. TROCCAZ, Stockage et conversion de l'énergie mécanoélectrique par Transition de phase F-AF, Thèse Lyon I, I.N.S.A., No. 1-75-005 (1975).
5. F. BAUER, Conversion d'énergie par changement de phase F-AF induit par une onde de choc dans un matériau ferroélectrique, Thèse Lyon I, I.N.S.A., No. 1-77-003 (1977).
6. R. GERSON, *J. Appl. Phys.* **31**, 188 (1960).
7. R. GERSON ET H. JAFFE, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 979 (1963).
8. M. BERNARD, Contribution à l'étude des transitions de phase des céramiques PZT dopées au niobium, Thèse Lyon I, I.N.S.A., No. 1-77-001 (1977).
9. H. M. BARNETT, *J. Appl. Phys.* **33**, 1606 (1962).
10. M. BERNARD, M. TROCCAZ, J. PERRIGOT, ET Y. FETIVEAU, Influence de la concentration en niobium sur les céramiques PZT à forte concentration en zirconium, journées de calorimétrie, Rennes (1974).
11. R. BRIOT, P. GONNARD, M. TROCCAZ, G. GRANGE, ET Y. FETIVEAU, *C. R. Acad. Sci. Paris* **278** (1974).
12. R. BRIOT, P. GONNARD, ET Y. FETIVEAU, *Rev. Phys. Appl.* **13**, 366 (1978).
13. S. CHIKAZUMI, "Physics of Magnetism", pp. 64-72, Wiley, New York (1964).
14. A. HERPIN, Théorie du magnétisme, pp. 264-281, P.U.F. (1968).
15. J. PERRIGOT, A. LAUGIER, ET M. BERNARD, *L'onde électrique* **58**, 664 (1978).
16. L. NEEL, *J. Phys.* **10**, 19 (1929).
17. G. MESNARD, ET L. EYRAUD, *J. Phys. Suppl.* **17**, 78 (1956).