

Table des matières

Introduction	9
1 Rappels théoriques	15
1.1 Les diélectriques	15
1.1.1 Densité de courant et permittivité	15
1.1.2 Relaxation diélectrique	18
1.1.3 Conductivité	20
1.2 La ferroélectricité	21
1.2.1 Définition	21
1.2.2 Dépendance en température	23
1.2.3 Nature du mécanisme	23
1.2.4 Signature dans les courbes I-V	24
2 Synthèse et caractérisation	27
2.1 Le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dans la littérature du point de vue structural	27
2.2 La synthèse chimique par voie solide	27
2.3 Aspect visuel et topographie du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	30
2.4 Structure cristallographique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	31
2.4.1 Diffraction sur monocristal	32
2.4.2 Diffraction sur poudre	33
2.4.3 Représentation graphique de la structure du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	34
2.5 Etude par Microscope Electronique à Transmission à Haute Définition (METHD) du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	36
2.6 Conclusion	39
3 Calcul théorique sur la structure	41
3.1 Rappels historiques concernant la théorie de la fonctionnelle de la densité	41
3.2 Détails des calculs	42
3.2.1 Les fonctionnelles	42
3.2.2 Les pseudo-potentiels - PPs	42
3.3 Préparation du calcul	42
3.3.1 Relaxation et convergence de la structure	42
3.3.2 Convergence des PPs : E_{cut}	43
3.3.3 Equation d'état de Murnaghan	43
3.4 Détermination de la structure de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	46
3.4.1 Utilisation des PPs US	46
3.4.2 Utilisation des PPs NC	47
3.5 Conclusion	48
4 Techniques expérimentales	49
4.1 PPMS - Un système de contrôle de température	49
4.2 Les instruments de mesure et procédés de contrôle	50
4.2.1 Mesure du courant instantané	50
4.2.2 Mesures de permittivité	52

4.3	Atelier de préparation des échantillons et contacts	52
4.3.1	géométrie de contact	52
4.3.2	Choix des matériaux et étapes de la réalisation des contacts	53
4.3.3	Information pratique concernant les échantillons de mesure	55
4.4	Conclusion	56
5	Transport I-V	59
5.1	Transport DC	59
5.2	Transport Courant-Tension	61
5.2.1	Courbes I-V en fonction de la température	61
5.2.2	Polarisation et permittivité	63
5.3	Activation thermique du matériau	66
5.4	Conclusion	68
6	Propriétés diélectriques	69
6.1	Mesure de permittivité en fonction de la fréquence	69
6.1.1	Permittivité colossale	69
6.1.2	Nature diélectrique - modèle de Debye	74
6.1.3	Recuit sous oxygène	76
6.2	Conductivité en fonction de la température	77
6.3	Kramers-Kronig	80
6.4	Diffusion ionique - Element de Warburg	82
6.5	Analyse de type Cole-Cole et Nyquist	85
6.6	Conclusion	87
7	brisure de symétrie	89
7.1	Spectroscopie Raman	89
7.1.1	Principe de la spectroscopie Raman	90
7.1.2	Mesure de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ à 300K	91
7.1.3	Mesure du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ en fonction de la température	92
7.2	Calcul de modes de Phonon par DFT	93
7.2.1	Calcul de modes de phonon par le programme Quantum Espresso	94
7.2.2	Résultat et comparaison avec les mesures expérimentales	94
7.3	Spectroscopie Infrarouge sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	96
7.3.1	Principe de l'absorption IR	97
7.3.2	Etude IR en fonction de la température	97
7.4	Etude d'une brisure de symétrie locale	99
7.4.1	Existence de domaines piézoélectriques : APFM	99
7.4.2	Existence de micro domaines polarisés : Microscope électronique à balayage	99
7.5	Conclusion	101
8	Effets memristifs	103
8.1	Courbe I-V à différentes fréquences de balayage : memristor	103
8.1.1	Comportement en fréquence des courbes I-V	103
8.1.2	Comportement memristif quasi idéal	105
8.2	Relaxation et effets mémoires	108
8.3	Conclusion	113
9	Simulation de diffusion ionique	115
9.1	Propriétés d'un électrolyte solide sans courant faradique	115
9.2	Modèle de migration libre : Courbes I-V	116
9.3	Modèle de migration libre et diffusion Fick : Relaxation et ouverture des cycles I-V	120
9.3.1	Relaxations à champ nul	121
9.3.2	Ouverture des cycles I-V	123
9.3.3	Effets mémoires en fonction du temps	123
9.4	Modèle de migration avec obstacles	126

9.5 Conclusion	127
Conclusion	129
Bibliographie	133

Introduction

Cette thèse fut effectuée sous la direction de Brigitte Leridon (LPEM-CNRS), co-encadrée par Stephane Holé (LPEM-UPMC) ainsi que par Fabio Finocchi (INSP-UPMC). Elle a été réalisée au sein de l'Ecole Supérieure de Physique Chimie Industrielle (ESPCI) dans les locaux du Laboratoire de Physique d'Etude des Matériaux (LPEM) en collaboration avec l'équipe d'Abhay Shukla (IMPMC-UPMC) et financée par le labex Matisse.

Dans la littérature aucune, publication n'étudiant les propriétés de transport électrique sur le $M_2Ti_2O_5$ avec $M = [Li, Na, K, Rb, Cs, Fr]$ n'avait été rapportée lorsque nous avons démarré cette étude.

Toutefois, la structure cristallographique de la famille $M_2Ti_2O_5$ semblait être résolue. La littérature rapportait un groupe d'espace $C2/m$ [1, 2] et une coordinance de 5 pour les atomes de titane [3], coordinance très rare pour le titane. En effet, les atomes de titane dans les structures pérovskite favorisent généralement une coordinance 6, en se plaçant à l'intérieur d'octaèdres d'oxygène. Dans le cas du $Rb_2Ti_2O_5$ les atomes de titane sont placés au sein de pyramides d'oxygène à base carré, s'appariant par paire dont les sommets sont inversés et formant une série de doubles chaînes constituant les plans de $Ti_2O_5^{2-}$.

L'idée d'étude du $M_2Ti_2O_5$ se base sur une volonté d'explorer de nouveaux matériaux pouvant offrir des propriétés de transport exotique. En effet, de part la présence de titanate, groupement présent dans beaucoup de matériaux ferroélectriques, piézoélectriques et supraconducteurs, et surtout de part son aspect bidimensionnel le $M_2Ti_2O_5$ est un bon candidat pour l'investigation de telles propriétés. On s'attend donc à un matériau possédant des propriétés de confinement électronique à deux dimensions, sujet à une potentielle transition métal-isolant ou alors ayant la possibilité d'être dopé par effet de champ.

Nous avons décidé de choisir comme cation alcalin le rubidium car celui-ci possède un encombrement spatial volumineux, sa taille permettant un espacement des plans de $Ti_2O_5^{2-}$ assez important pour induire un découplage électronique donnant naissance à des propriétés bidimensionnelles. L'espacement entre chaque plan de $Ti_2O_5^{2-}$ est de 7Å. A titre de comparaison, dans son homologue $K_2Ti_2O_5$, l'espacement entre deux plans de $Ti_2O_5^{2-}$ est de 6,6 Å.

Concernant la structure du $Rb_2Ti_2O_5$ seulement deux publications existent, rédigées en allemand et datant de 1952 et 1958 [4, 5]. Ces publications font état d'un matériau possédant un groupe d'espace Cm .

Une étude antérieure, basée sur les propriétés de transport électrique dans le $Rb_2Ti_2O_5$, réalisée par Brigitte Leridon et non présentée dans ce manuscrit de thèse a permis de mettre en évidence l'existence de fortes variations de conductivité sur une plage de température comprise entre 240 K et 300 K. Ce qui donna lieu à un projet de recherche et à ce sujet de thèse.

Synthèse et caractérisation

Des les premiers chapitres de ce manuscrit, nous décrirons la synthèse et la caractérisation du matériau.

Nous détaillerons les étapes de la synthèse chimique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Nous montrerons que celle-ci s'effectue par voie solide dans un four à moufle. Le protocole de synthèse fut mis au point par Luc Brohan et Florin Popa de l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). Afin de pouvoir maîtriser la synthèse du matériau, j'ai intégré leur équipe pendant plusieurs semaines pour apprendre sous leur supervision le protocole de synthèse dans le but de devenir autonome dans la conception du matériau.

A l'aide de diffraction de rayons X (DRX) réalisée avec B. Baptiste (IMPMC-UPMC) et de calculs de structure réalisés par Density Functional Theory (DFT) sous la supervision de F. Finocchi (INSP), nous prouverons que le groupe d'espace du matériau est C2/m . Nous détaillerons sa structure cristallographique qui se compose d'un empilement successif de feuillets d'oxyde de titane ($\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$) séparés par des plans composés d'atomes de rubidium.

Mesures de conductivité DC

Au cours des travaux rapportés dans ce manuscrit nous présenterons une investigation poussée des propriétés de transport électrique dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ en fonction de la température et donnerons une explication concernant les mécanismes microscopiques responsables des phénomènes observés. Un dispositif Physical Properties Measurement System (PPMS) conçu par Quantum Design permettra un contrôle des conditions de pression et de la température lors des mesures. Nous utiliserons notre propre instrumentation afin de pouvoir maîtriser parfaitement les signaux électriques mesurés. Un chapitre sera entièrement consacré aux méthodes de contacts et à l'instrumentation utilisée pour mener à bien cette investigation.

Dans un premier temps, nous mettrons en évidence une variation de résistivité d'environ six ordres de grandeur entre la plus basse valeur de résistivité mesurée à 260 K et les plus hautes valeurs mesurées pour des températures supérieures à 330 K et inférieures à 200 K. A 260 K, la valeur de résistivité du composé atteint $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$, et des valeurs supérieures à $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ (valeur fixée par le seuil de détection du montage expérimental) en dehors des températures définissant la région de basse résistivité.

Cette impressionnante amplitude de variation de résistivité n'est pas la seule observation étonnante remarquée lors de ces premières études. Nous verrons que la résistivité du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est sujette à des irréversibilités par rapport au signe des variations thermiques ainsi qu'aux vitesses de balayage en température. Il sera alors expliqué pourquoi les résistivités géantes dépassant le seuil de détection de notre montage nous ont obligé à utiliser une instrumentation adaptée à ces valeurs d'impédance et surtout à aller au-delà des mesures de résistivité DC.

Permittivité et polarisation

Une grande partie de ce manuscrit de thèse détaillera les résultats obtenus lors de l'étude AC de la permittivité réalisée par détection synchrone ainsi que les mesures de transport électrique réalisées par le biais de cycle courant-tension (I-V). A travers ces mesures largement discutées nous verrons que nous avons mis en évidence des valeurs de permittivité colossales, atteignant 10^7 - 10^8 à basse fréquence (10 mHz), valeur jamais observée dans la littérature jusqu'à présent. Cette valeur de permittivité sera mesurée par détection synchrone et sera également calculée à partir des mesures de transport électrique I-V. Ces deux méthodes de mesure donnent des résultats similaires, et une polarisation de $0,1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en sera déduite. Cette valeur de polarisation est stupéfiante car elle est des milliers de fois supérieure aux polarisations que l'on peut trouver dans les matériaux polaires utilisés dans l'industrie comme le PZT par exemple. Matériau qui affiche une polarisation de l'ordre de $10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

Nous verrons de plus qu'en accord avec les mesures de la résistivité en fonction de la température réalisées au préalable, ces valeurs colossales de permittivité sont uniquement mesurées sur une plage de température allant de 200 K à 330 K. Hors de cette vallée de température, ces valeurs impressionnantes de permittivité et de polarisation disparaissent. Nous montrerons alors qu'entre ces deux températures, d'importants mécanismes de migration ionique existent et permettent l'existence de polarisations colossales (10^8), alors qu'en dehors de ces températures les processus de migration sont figés et les propriétés de transport électrique chutent brutalement. Les fortes valeurs de conductivité entre 200 K à 330 K seront alors rattachées à de la conduction ionique ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) et la résistivité en dehors de cette gamme de température sera associée à une conduction électronique quasi-nulle ($10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$).

Nous comparerons alors ces résultats aux mécanismes présents dans les "relaxor ferroelectric" et les ferroélectriques conventionnels présentant eux aussi des valeurs élevées de la permittivité (mais cependant jamais plus élevées que 10^6).

Des mesures de permittivité réelle et imaginaire montreront clairement qu'une relaxation de Debye apparaît lors d'une étude en fréquence, avec une fréquence caractéristique de l'ordre de la dizaine de Hz. Ce temps caractéristique très faible, sera l'un des nombreux arguments nous permettant d'identifier les mécanismes diélectriques comme étant des mécanismes de migration ionique.

De manière générale, nous discuterons le fait que ces fortes valeurs de permittivité peuvent être conservées uniquement si aucun mécanisme secondaire ne permet de les écranter. En effet, pour qu'un matériau diélectrique puisse avoir de fortes valeurs de permittivité, celui-ci doit être un très mauvais conducteur électronique. Dans le cas contraire, les électrons peuvent se déplacer dans la structure du matériau et provoquer l'existence d'un champ électrique qui tend à contrebalancer la polarisation interne du matériau. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ peut avoir de si fortes valeurs de permittivité, car sa conductivité électronique est ridiculement faible. Suite à ces ensembles de mesure nous nous efforcerons de comprendre et d'expliquer les mécanismes responsables de ces propriétés de transport très atypiques.

Recherche d'une brisure de symétrie structurale

Nous présenterons donc dans ce manuscrit de thèse, un chapitre entier dans lequel nous avons entrepris d'investiguer le spectre phononique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ par spectroscopie Raman. Les modes vibratoires du réseau cristallin étant très sensible à l'existence d'un centre de symétrie dans une structure, la signature due à une perte de symétrie en fonction de la température devrait être facilement détectable. Cependant, il est impossible de donner le groupe d'espace d'un composé juste en connaissant la fréquence et l'intensité des modes de phonons. Certaines indications peuvent nous dire vers quel degré de symétrie penche le groupe d'espace du composé.

Grossièrement, pour un matériau centrosymétrique, environ la moitié des modes de vibrations seront actifs en Raman, et l'autre moitié sera quand à elle active en IR. Cependant, si le matériau possède une brisure de symétrie structurale, la totalité des modes de phonons sera alors visible en IR et Raman.

Pour un matériau comme le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, dans le cadre des investigations Raman nous verrons que le nombre de phonons actifs lors de l'étude du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est trop faible pour être représentatif d'un groupe d'espace d'un composé ne possédant aucun centre de symétrie.

De plus, à partir de la structure déterminée par DFT dont le groupe d'espace calculé est $C2/m$, nous calculerons les modes de phonons actifs Raman et verrons qu'ils sont en excellent accord avec les mesures expérimentales. Nous verrons que le spectre Raman ne varie pas en température. Dans cette même partie, nous effectuerons aussi des mesures de spectroscopie IR qui ne montreront également aucun changement structural en fonction de la température. Ces mesures de spectroscopie et de calculs des modes de phonon par DFT nous permettront d'affirmer sans aucune ambiguïté que le groupe d'espace du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est $C2/m$ sur toute la gamme de température allant 10 K à

450 K.

Conductivité ionique et phénomènes de diffusion ionique

Suite à ces résultats nous pourrions exclure l'existence d'une brisure de symétrie structurale et expliquer l'ensemble des propriétés de transport par un autre phénomène.

Nous verrons alors que les mécanismes présents dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ peuvent très bien être expliqués par de la migration et de la diffusion ionique, faisant du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ un bon conducteur ionique ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$).

Cette nature sera démontrée par l'apparition d'une signature typique d'un mécanisme de diffusion de type Warburg en dessous de 1 Hz. La permittivité réelle et imaginaire évolueront de la même façon en $\frac{1}{\sqrt{(\omega)}}$.

En ajustant la permittivité suivant un modèle de diffusion Warburg nous obtiendrons une valeur du coefficient Warburg de $10^8 \Omega.s^{-1/2}$ et à partir de la concentration de porteur de charge ionique calculée à partir de mesures de polarisation nous trouverons ainsi un coefficient de diffusion ionique de $10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$, valeur relativement faible. A titre de comparaison, dans des systèmes où certains ions métalliques peuvent diffuser très vite [6], les valeurs de leurs coefficients de diffusion peuvent atteindre $10^{-5} \text{ cm}^2.s^{-1}$.

Tout une section d'un chapitre sera consacrée à l'étude de ces mécanismes de diffusion où ils seront très largement discutés et détaillés. Une représentation à l'aide de diagrammes Cole-Cole, représentant la permittivité imaginaire en fonction de la permittivité réelle permettra de mettre en avant de façon très claire la frontière entre les régimes diélectriques et diffusifs. Dans cette section une étude de la conductivité AC sera également réalisée montrant une variation de plusieurs ordres de grandeur entre les plus fortes valeurs de conductivité ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) existant entre 1000 Hz et 1 MHz et les plus faibles ($10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) se trouvant à basse fréquence lorsque la diffusion ionique atteint sa plus forte activité. Ces domaines de conduction existent uniquement entre 200 K et 330 K. En dessous et au dessus de ces deux températures la conductivité chute à $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ quelle que soit la fréquence du champ électrique.

Un modèle en loi de puissance de type Jonscher permettra d'affirmer que les plus hautes valeurs de conductivité AC observées dans la vallée de température peuvent être reliées à de la migration libre d'entités ioniques, avec $n=0$. La décroissance aperçue à basse fréquence donnera des valeurs du coefficient n supérieures à 1 et convergeant vers une valeur de 0,5.

Au cours de ces mesures de transport ionique nous mettrons également en évidence que le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ à l'état vierge ne présente aucune de ces propriétés étonnantes. Une activation par recuit sous vide à 400 K est nécessaire afin d'induire tous les comportements atypiques observés. De plus, une désactivation du composé est possible lorsque le matériau est recuit à 400 K sous 1 bar d'oxygène. Ces observations pointent fortement vers le rôle que les lacunes d'oxygène peuvent avoir dans l'apparition des mécanismes de diffusion et migration ioniques.

De plus, le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est extrêmement hygroscopique. Il est nécessaire de conserver les cristaux synthétisés sous boîte à gant afin de les protéger de l'humidité ambiante. Après une exposition de quelques jours à l'air ambiant, des mesures par DRX montreront que le matériau devient totalement amorphe.

Ces observations attestent d'une complexité certaine concernant les réactions physico-chimiques s'effectuant dans le matériau et jouant très probablement un rôle majeur dans les propriétés de transport ionique.

Effets mémoire et relaxation

En fin de ce manuscrit de thèse, dans le but de comprendre et contrôler les phénomènes de diffusion, nous entreprendrons un ensemble de mesures I-V en fréquence et des mesures concernant les

temps de relaxation issus de la diffusion ionique. Nous montrerons ainsi que le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ possède des comportements memristifs intrinsèques, en utilisant la définition de système memristif selon Adhikari et al [7]. Là où de nombreux systèmes doivent avoir des géométries ou compositions chimiques particulières et contrôlées, le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ à l'état pur se comporte comme un quasi-memristor. Les temps de relaxation qui seront alors mesurés traduiront la lenteur des mécanismes de diffusion ionique, donnant naissance à des courants qui relaxent sur des dizaines d'heures.

Modèle de migration ionique

Enfin, nous présenterons des résultats issus de simulation numérique d'un modèle bidimensionnel de migration ionique libre avec diffusion ionique. Nous verrons alors que ce modèle simple donne des résultats en excellent accord avec la majorité des mesures de transport réalisées dans le cadre de cette thèse.

Ce modèle utilise une matrice bidimensionnelle (x,y) finie qui représente le système à deux dimensions dans laquelle des entités chargées, de mobilité ionique μ vont pouvoir migrer librement le long d'un champ électrique appliqué suivant l'axe x. Le profil de densité de ces entités chargées pourra alors être calculé le long de x, et on en déduira une polarisation macroscopique s'étendant sur l'intégralité du système. En l'absence de mécanisme pouvant écranter cette polarisation, ceci donnera naissance à des courants de déplacement que l'on calculera et comparera aux courants mesurés expérimentalement. On verra que ce modèle simule de manière étonnante les cycles IV memristif ainsi que tous les effets mémoire et de relaxation. On se proposera donc d'expliquer les polarisations colossales par l'existence d'un unique "macro-dipôle" s'étendant sur l'intégralité de l'échantillon d'étude.

La dernière partie de ce manuscrit conclura et décrira l'étendue des perspectives de recherche concernant le matériau $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. De nombreux projets de recherche expérimentaux et théoriques pourront voir le jour, ainsi que de potentielles applications technologiques basées sur les propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, décrites en détails dans ce manuscrit.

Chapitre 1

Rappels théoriques concernant la physique des diélectriques

Afin de mener à bien une étude concernant les propriétés de transport électrique d'un matériau, il est nécessaire de comprendre comment la matière réagit en présence de champ électrique appliqué. En fonction de la structure cristallographique et la nature des atomes qui la compose, la façon dont différents matériaux réagissent est très différente. Les observables physiques telles que la permittivité, la polarisation, la conductivité ainsi que la résistivité donneront des informations cruciales pour la compréhension microscopique de ces matériaux. Pour débiter ce chapitre, de brefs rappels concernant la théorie des diélectriques sont donnés ainsi que les signatures électroniques typiques des ferroélectriques.

1.1 Les diélectriques

Avant d'entrer dans les détails concernant la physique des diélectriques essayons tout d'abord de définir ce qu'est un diélectrique. La propriété de transport électronique étant l'une des propriétés les plus importantes, il a été nécessaire au long des années de créer des catégories permettant de classer les différents matériaux selon leurs propriétés de transport électrique. La totalité de ces propriétés sont répertoriées dans plusieurs catégories telles que : les métaux, les supraconducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. La définition la plus simple et à la fois admise stipule qu'un matériau est diélectrique s'il est isolant et qu'il peut accumuler de l'énergie électrostatique (stockage de charges). Isolant et diélectrique sont donc souvent confondus. Tous les systèmes diélectriques peuvent être considérés comme isolants mais la réciproque n'est pas vraie. Un matériau doit être isolant pour être diélectrique mais doit aussi avoir une permittivité supérieure à celle du vide.

1.1.1 Densité de courant et permittivité

Afin de comprendre le sens de la physique des diélectriques, commençons par le début. Le premier aspect permettant de décrire le comportement d'un matériau diélectrique est sa capacité à laisser passer le courant électrique à travers lui. Dans le cas où un matériau est non magnétique et ne possède pas d'aimantation, il est possible d'utiliser les équations de Maxwell-Ampère qui donnent :

$$\nabla \wedge \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (1.1)$$

μ_0 représente la perméabilité du vide. Plusieurs contributions dans la densité de courant $\mathbf{J}$ existent, cette densité de courant peut donc être séparée en deux termes appelés *courant de conduction* et *courant de déplacement* respectivement notés : $\mathbf{J}_\sigma$ et $\mathbf{J}_D$.

$$\begin{aligned}
\mathcal{J} &= \mathcal{J}_\sigma + \mathcal{J}_D \\
&= \sigma \mathbf{E}(t) + \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t} \\
&= \sigma \mathbf{E}(t) + \frac{\partial(\epsilon_0 \epsilon_r(t) * \mathbf{E}(t))}{\partial t}
\end{aligned} \tag{1.2}$$

ϵ_0 est la permittivité du vide dont la valeur est $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m, le vecteur $\mathcal{D}$ représente la densité de charges déplacées à l'intérieur du matériau et P_i la densité de dipôle permanent. Dans le cas très fréquent où $\epsilon_r(t)$ est indépendant du temps. Les équations (1.1) et (1.2) donnent :

$$\nabla \wedge \mathbf{B} = \mu_0 \sigma \mathbf{E} + \mu_0 \epsilon_r \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \tag{1.3}$$

Les courants de déplacement sont négligeables pour de très bons conducteurs tels que par exemple les métaux et sont prédominants dans les matériaux diélectriques. Une première définition peut être établie, un diélectrique est un matériau qui présente des courants de déplacement non nuls. Le sens physique du courant de conduction est directement relié à l'aptitude des électrons libres à se mouvoir dans un matériau.

La signification du courant de déplacement est plus subtil. Il est relié au courant électrique créé par des variations spatiales de la distribution de charges volumique sur l'intégralité du système étudié, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué. Cette variation de densité de charges va créer un champ électrique interne, qui va chercher à s'équilibrer en attirant les charges environnant le diélectrique. Le déplacement de ces charges va donner naissance à un courant de déplacement. Ce terme ajouté à la densité de courant assure que les équations de Maxwell respectent la conservation de la charge. Une fois que le champ électrique externe est appliqué, les barycentres des charges positives et négatives qui coïncident à l'équilibre, sont déplacés et un moment dipolaire est créé. On peut imaginer un système composé d'un ressort reliant les deux barycentres et dont la constante de raideur est inversement proportionnelle à la permittivité. Plus grande sera la permittivité, plus grand sera le déplacement des barycentres et donc le moment dipolaire.

Cette permittivité peut être facilement imagée en considérant un condensateur idéal formé de deux plaques métalliques séparées d'une distance d . Supposant que le matériau entre les plaques est le vide ($\epsilon_r = 1$), lorsqu'un champ électrique est appliqué la densité surfacique de charges (σ_e) créée sur les deux plaques est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
\sigma_e &= \mathcal{D} \cdot \vec{n} \\
&= \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \vec{n}
\end{aligned} \tag{1.4}$$

Le courant de déplacement généré par le condensateur est donné par :

$$I(t) = C \int \frac{dV(t)}{dt} \tag{1.5}$$

Où C est la capacitance. La charge totale accumulée si ce courant est continu est :

$$Q = C \times V \tag{1.6}$$

Cette charge totale est donnée par la densité de charges fois la surface des contacts. En reprenant les relations (1.4) et (1.6) la capacitance devient :

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \tag{1.7}$$

Maintenant, quand un matériau diélectrique occupe l'espace entre les deux plaques, une densité de charges P_0 est induite par la polarisation du matériau. La densité de charge devient :

$$\begin{aligned}
D &= \epsilon_0 E + P_0 \\
&= \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E \\
&= \epsilon_0 (1 + \chi) E \\
&= \epsilon_0 \epsilon_r E \\
&= \epsilon E
\end{aligned} \tag{1.8}$$

Ici, ϵ_r représente la permittivité relative du matériau tandis que la permittivité absolue est donnée par : $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$. La permittivité relative ne peut jamais être inférieure à 1 étant donné que la permittivité absolue est minorée par celle du vide. On peut donc réécrire l'équation 1.6 comme :

$$\begin{aligned}
C &= \frac{\epsilon A}{d} \\
&= \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}
\end{aligned} \tag{1.9}$$

Dans le cas où ϵ ne dépend pas de la fréquence, les diélectriques peuvent être modélisés comme étant un circuit électrique composé d'une résistance idéale, ainsi qu'un condensateur parfait de permittivité $\epsilon_0 \epsilon_r$ en parallèle. La résistance (R) est directement reliée au terme de courant de conduction et la capacitance (C) au terme de courant de déplacement sensible à la nature oscillante du champ électrique appliqué. La conductance (G) et la capacitance du système peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma A}{d} \\ C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \end{cases} \tag{1.10}$$

L'impédance complexe équivalente du système est :

$$\begin{aligned}
Z_{eq} &= \frac{1}{G + jC\omega} \\
&= \frac{G - jC\omega}{G^2 + (C\omega)^2} \\
&= \frac{d}{A} \left(\frac{\sigma - j\omega\epsilon}{\sigma^2 + (\omega\epsilon)^2} \right)
\end{aligned} \tag{1.11}$$

Avec ω la pulsation angulaire qui s'exprime par : $\omega = 2\pi f$. Il est aussi possible d'exprimer la capacitance équivalente complexe du système comme :

$$\begin{aligned}
C_{eq} &= \frac{1}{j\omega Z_{eq}} \\
&= \frac{G + jC\omega}{j\omega} \\
&= \frac{A}{d} \left(\epsilon - j\frac{\sigma}{\omega} \right)
\end{aligned} \tag{1.12}$$

Par analogie avec l'équation 1.9 la permittivité équivalente du système est :

$$\epsilon_{eq} = \epsilon - j\frac{\sigma}{\omega} \tag{1.13}$$

Par le terme "équivalente" on signifie la contribution totale du système à induire une polarisation (ϵ'_{eq}) et à produire des pertes d'énergie (ϵ''_{eq}). La partie réelle de cette permittivité équivalente réfère à l'accumulation de charges et sa partie imaginaire aux pertes énergétiques (diélectrique et ohmique).

Pour un matériau diélectrique, des phénomènes de relaxations diélectriques existent, donnant une dépendance en fréquence et ajoutant une contribution à la partie imaginaire de la permittivité. Cette nouvelle contribution est reliée aux pertes diélectriques dues au mécanisme physique responsable de la création du moment dipolaire qui induit la polarisation. Donc ϵ dans l'équation (1.13) devient une quantité complexe ϵ^* , dont la partie réelle représente le stockage de charge et la partie imaginaire les pertes diélectriques. Ainsi, à l'intérieur de la permittivité équivalente ϵ_{eq} de l'équation (1.13), toutes les pertes de conduction et diélectriques sont rassemblées dans la partie imaginaire et la conservation de la charge dans la partie réelle.

En tenant compte des pertes diélectriques, la permittivité équivalente de l'équation (1.13) s'écrit :

$$\begin{aligned}\epsilon_{eq} &= \epsilon^* - j \frac{\sigma}{\omega} \\ &= \epsilon' - j\epsilon'' - j \frac{\sigma}{\omega} \\ &= \epsilon' - j\left(\epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega}\right)\end{aligned}\tag{1.14}$$

Il faut bien faire attention à différencier correctement la permittivité équivalente d'un système et la permittivité d'un diélectrique pouvant par exemple être un des composants du système.

La permittivité équivalente est une observable issue des mesures expérimentales, à l'intérieur de laquelle toutes les contributions de stockage de charges et pertes énergétiques sont regroupées, quelle que soit la nature des mécanismes responsables. Tandis que la permittivité est reliée aux capacités de stockage de charges et aux pertes énergétiques provenant uniquement d'un matériau diélectrique.

Dans le cas d'un matériau diélectrique, la partie réelle de la permittivité et la partie imaginaire seront reliées par une relation de Kramers-Kronig :

$$\begin{cases} \epsilon'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Omega \epsilon''(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \\ \epsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \end{cases}\tag{1.15}$$

Deux contributions aux pertes énergétiques existent donc. Les pertes diélectriques exprimées par la partie imaginaire de la permittivité et les pertes de conduction. Les pertes de conduction sont rattachées à l'effet Joule. Concernant les pertes diélectriques, elles apparaissent dans la permittivité comme une distribution autour d'une fréquence de résonance du mécanisme responsable de la création du moment dipolaire et son maximum à cette fréquence. La partie réelle de la permittivité peut être vue comme la capacité du matériau à pouvoir stocker des charges comme dans un condensateur.

1.1.2 Relaxation diélectrique

Debye proposa [8] une relation décrivant l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence en utilisant une transformée de Fourier. La relation peut s'écrire :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_{dc} - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}\tag{1.16}$$

Où ϵ_∞ est la permittivité pour fréquence infinie, ϵ_{dc} la permittivité à fréquence nulle et τ le temps de relaxation relié à la fréquence de coupure du mécanisme de polarisation. Les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe du diélectrique peuvent se réécrire comme suivant :

$$\begin{cases} \epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_{dc} - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_{dc} - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{cases}\tag{1.17}$$

L'équation 1.16 devient :

$$\epsilon_{eq}(\omega) = -\frac{\epsilon_{dc} - \epsilon_{\infty}\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} - j\left(\frac{(\epsilon_{dc} - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma}{\omega}\right) \quad (1.18)$$

La figure 1.1 montre l'évolution typique des parties réelles et imaginaires pour la permittivité équivalente ϵ_{eq} en fonction de la fréquence pour un matériau diélectrique. Celui-ci étant modélisé comme étant un élément de relaxation diélectrique en parallèle avec un élément de conduction.

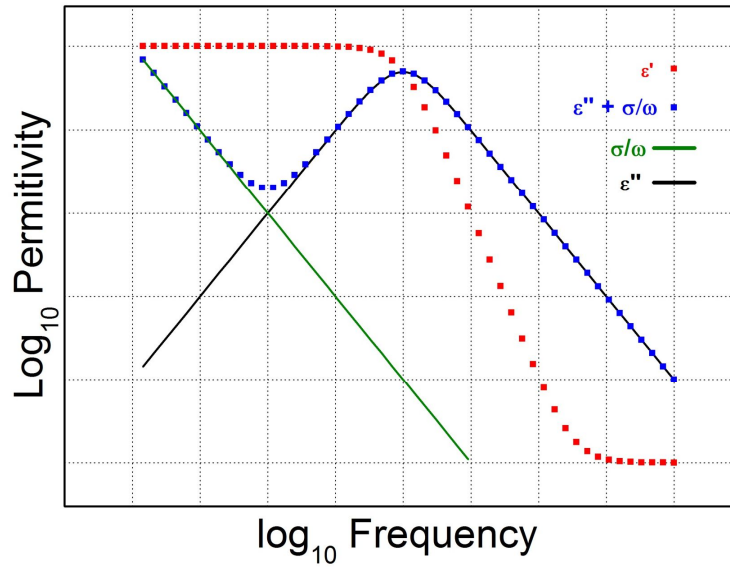


FIGURE 1.1 – Evolution des différentes contributions de la permittivité équivalente en fonction de la fréquence pour un matériau diélectrique. Les carrés rouges représentent l'évolution de la partie réelle de la permittivité du diélectrique, les carrés bleus l'évolution des pertes énergétiques totales, la droite verte les pertes de conduction et la courbe noire les pertes diélectriques.

Cette figure aide à mieux comprendre le mécanisme responsable des propriétés diélectriques et de conduction. La fréquence de résonance est donnée par $f = 1/\tau$. Les carrés rouges représentent l'évolution de ϵ' . En dessous de cette fréquence de résonance, ϵ' atteint son régime DC et se note ϵ_{dc} . Après la transition, à fréquence infinie, ϵ' atteint ϵ_{∞} . Comme il peut être observé, les pertes diélectriques représentées par la courbe noire prennent leur maximum à la fréquence de résonance. Dès que $\frac{\sigma}{\omega}$ est plus grand que ϵ_{dc} la conduction représentée par la droite verte foncée est dominante. Les carrés bleus représentent la partie imaginaire de la permittivité équivalente rassemblant pertes diélectriques et pertes de conduction. La position du pic de pertes diélectriques dans l'évolution de la permittivité se fait à des fréquences propres à la nature du mécanisme responsable. Les dipôles peuvent être imaginés comme des oscillateurs classiques avec une certaine inertie induisant un temps de réponse relié à leur masse. La fréquence de résonance donne des informations très importantes concernant la formation du dipôle.

La figure 1.2 [9] montre différents types de mécanismes qui peuvent être identifiés à travers l'évolution de la permittivité. La signature de chaque contribution dans la partie réelle et imaginaire ressemble aux courbes tracées sur la figure 1.1. Les quatre mécanismes montrés dans la figure sont détaillés avec plus de détails dans la section concernant la ferroélectricité.

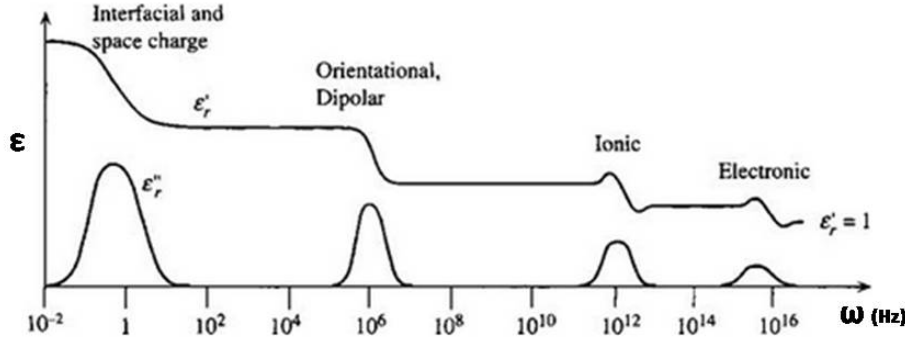


FIGURE 1.2 – Les signatures de différents mécanismes responsables contribuant à la permittivité d'un matériau en fonction de la fréquence. Figure extraite de [9]

1.1.3 Conductivité

Dans un cadre plus général, il est possible de déterminer l'impédance équivalente de n'importe quel système si on peut le modéliser avec des éléments de circuits bien connus. Il est donc possible de passer d'impédance à capacitance par la relation (1.19).

$$Z_{eq} = \frac{1}{jC_{eq}\omega} \quad (1.19)$$

L'admittance équivalente Y_{eq} peut être déterminée comme étant l'inverse de cette impédance équivalente :

$$Y_{eq} = \frac{1}{Z_{eq}} \quad (1.20)$$

On peut donc donner l'expression de l'admittance réelle et imaginaire en fonction de l'impédance.

$$\begin{cases} Y'_{eq} = \frac{Z'_{eq}}{Z'^2_{eq} + Z''^2_{eq}} \\ Y''_{eq} = \frac{-Z''_{eq}}{Z'^2_{eq} + Z''^2_{eq}} \end{cases} \quad (1.21)$$

On définit l'admittivité comme étant l'admittance ramenée à la taille de l'échantillon d'étude. Un almage recurrent, est de considérer la conductivité comme étant l'inverse de la partie réelle de l'impédance alors qu'elle est égale à la partie réelle de l'admittivité. Pour un système quelconque, dire que la totalité du courant de conduction, est inversement proportionnel à l'impédance réelle est vrai seulement si le système est composé uniquement de résistances. Dans ce cas, la partie imaginaire de l'impédance équivalente est nulle et on voit que l'admittance réelle équivalente donnée par l'équation (1.21) devient $\frac{1}{Z'}$, soit $\frac{1}{R}$.

Dans un cas où un système considéré est une résistance en série avec une capacitance, l'inverse de l'impédance réelle ne donnera plus $\frac{1}{R}$ mais le terme $(1+(RC\omega)^2)/(R)$. C'est dans ce cas qu'exprimer la conductivité comme l'inverse de la partie réelle de l'impédance devient faux.

Afin d'avoir l'impédance rattachée aux phénomènes de conduction il est impératif de prendre l'admittance réelle de l'équation (1.21) qui donne le terme en $\frac{1}{R}$. L'admittance imaginaire quant à elle donnera $C\omega$ qui se rattache trivialement aux phénomènes donnant lieu aux courants de déplacement.

On peut donc dire que l'admittivité réelle donnera le terme de conductivité alors que l'admittivité imaginaire est représentative de la conductivité dite de déplacement. De cette même manière on peut exprimer l'admittivité en fonction de la permittivité du matériau, ce qui donne à partir de

(1.19) et (1.20) :

$$Y_{eq} = jC_{eq}\omega = (jC'_{eq}\omega - C''_{eq}\omega) \quad (1.22)$$

Afin de pouvoir exprimer la conductivité de conduction du système, on prend la partie réelle de cette admittivité qui nous donne :

$$\sigma = -\epsilon''_{eq}\omega \quad (1.23)$$

Pour les matériaux diélectriques réels, on observe souvent une correction expérimentale de l'expression de la permittivité qui se traduit par l'appariation d'un coefficient α sur le terme $j\omega\tau$ dans l'équation (1.16). ϵ''_{eq} peut alors s'exprimer comme étant proportionnelle à $\frac{1}{\omega^\alpha}$. on retrouve la loi de puissance de Jonscher [10, 11, 12] de la conductivité AC.

$$\sigma(f) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (1.24)$$

σ_0 représente la conductivité DC du matériau, A un coefficient en Siemens et $n = 1 - \alpha$ un exposant qui est fonction du type d'interaction qu'il y a entre les porteurs de charge dans le matériau.

Une interprétation physique des valeurs du coefficient n déterminée de manière empirique peut être trouvée dans la littérature [13, 14, 15, 16, 17] et sera discutée dans le chapitre 6.

Il existe une autre façon de pouvoir visualiser l'évolution de ces grandeurs. Les diagrammes dit Cole-Cole [18, 19] ou de Nyquist représentent respectivement les parties imaginaires en fonction des parties réelles pour la permittivité et l'impédance. Impédance et permittivité étant reliés par l'équation (1.25)

$$\begin{aligned} Z_{eq} &= \frac{1}{j\frac{A}{d}(\epsilon'_{eq} + j\epsilon''_{eq})\omega} \\ &= \frac{1}{\frac{A}{d}(j\epsilon'_{eq} - \epsilon''_{eq})\omega} \\ &= -\frac{\epsilon''_{eq} + j\epsilon'_{eq}}{\frac{A}{d}\omega(\epsilon''_{eq}^2 + \epsilon_{eq}^2)} \end{aligned} \quad (1.25)$$

Ces diagrammes sont deux façons différentes complémentaires adaptées à l'observation de système pouvant être modélisés par des composants électroniques. Le diagramme Cole-Cole représente l'évolution de ϵ''_{eq} en fonction ϵ'_{eq} d'un matériau. Il est largement utilisé dans le cas d'un système diélectrique car les pertes diélectriques sont majorées. Inversement lorsque les pertes diélectriques ne sont pas majorées et divergent, la partie imaginaire de l'impédance est majorée et le diagramme Nyquist est plus adapté pour l'observation de systèmes où les phénomènes de conduction est plus importante que ceux de déplacement. On peut dire qu'un diagramme Cole-Cole est adapté pour un matériau où les courants de déplacement dominant devant les courants de conduction, et inversement pour le diagramme Nyquist. La figure 1.3 représente le diagramme Cole-Cole d'un diélectrique idéal.

La figure représente un demi cercle centré en $\frac{\epsilon_{dc} - \epsilon_\infty}{2}$ avec en sommet le point de fréquence tel que $\tau\omega = 1$. Les deux bornes du demi cercle sont ϵ_{dc} et ϵ_∞ . Ces diagrammes ne doivent surtout pas être confondus avec ceux de Nyquist qui ont la même forme, mais qui sont observés dans des systèmes totalement différents.

1.2 La ferroélectricité

1.2.1 Définition

Comme il a été mentionné plus haut, la permittivité d'un matériau est reliée à son aptitude à se polariser sous l'application d'un champ électrique. Pour la plupart des matériaux diélectriques,

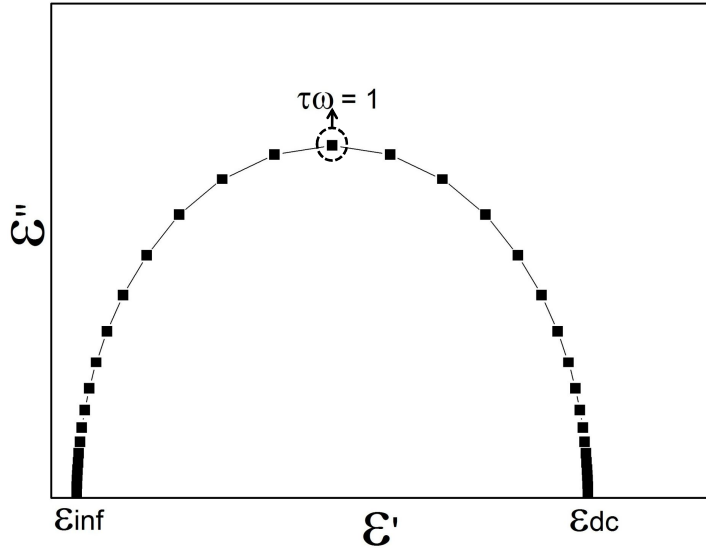


FIGURE 1.3 – Digramme Cole-Cole représentant la permittivité imaginaire en fonction de la permittivité réelle pour un diélectrique idéal, suivant une relaxation de Debye.

quand le champ électrique externe appliqué est coupé les barycentres des charges positives et négatives reviennent se superposer à leurs positions originales. Le déplacement électrique D dans l'équation (1.8) est égal à 0 à cause de sa dépendance linéaire en fonction du champ électrique E . Ces matériaux sont appelés paraélectriques. Cependant, il existe une famille de matériaux qui est capable de garder le déplacement barycentrique lorsque le champ électrique appliqué est coupé. Ce déplacement donne naissance à un dipôle interne permanent. Ces dipôles internes induisent une polarisation sur une échelle macroscopique. Ces familles de matériaux sont appelées ferroélectriques. La dépendance de la polarisation P_0 en champ électrique dans l'équation (1.8) exprimant le déplacement électrique n'est plus linéaire.

La définition de la ferroélectricité se scinde en deux points de vue différents.

La première définition qui semble être communément acceptée est de considérer qu'un matériau est ferroélectrique si la polarisation spontanée peut être renversée avec un champ électrique. Deux états de polarisation qui sont vectoriellement colinéaires existent donc. Ce point de vue autorise n'importe quel matériau capable de garder une polarisation à être considéré ferroélectrique quelle que soit la nature du mécanisme. Cette définition est principalement utilisée par les personnes étudiant les matériaux pour leurs aspects appliqués. En effet le désir de vouloir créer des dispositifs ou d'utiliser les propriétés ferroélectriques à des fins technologiques ne prend pas en considération l'explication fondamentale du phénomène.

D'autres scientifiques adoptent une approche plus restrictive de la ferroélectricité. Dans ce cas un autre critère est ajouté aux conditions à remplir pour être considéré comme ferroélectrique. Ce critère stipule qu'un matériau est ferroélectrique si et seulement si l'observable macroscopique de polarisation vient de l'existence de dipôles microscopiques existant à l'intérieur d'une maille élémentaire définissant la structure cristalline. C'est à dire s'il existe deux états stables polarisés de la maille cristalline. Cette polarisation macroscopique qui s'étend sur toute l'échelle du matériau est la somme de chaque moment dipolaire sur toute la structure du cristal. A travers cette définition les symétries présentes dans la structure du cristal seront déterminantes. En considérant que la polarisation résulte de la somme de moments dipolaires inclus dans la maille, si la maille présente un centre d'inversion dans son groupe ponctuel, alors l'existence de moment dipolaire est complètement exclu.

Sur les 32 groupes ponctuels, 21 sont non centrosymétriques, cela signifie qu'ils ne possèdent

aucune inversion de symétrie. 20 de ces classes non centrosymétriques sont piézoélectriques. Lorsqu'une contrainte de tension est appliquée sur un matériau piézoélectrique, de part la déformation cristalline, des dipôles internes vont apparaître. Si la contrainte de tension disparaît, le cristal retourne dans sa structure d'origine et les dipôles disparaissent. Parmi ces 20 classes piézoélectriques 10 sont dites pyroélectriques. Tous les matériaux pyroélectriques possèdent un moment dipolaire à leur état d'équilibre qui est associé à leur structure. Pendant une variation thermique, les changements de la structure cristalline dus aux dilations/contractions thermiques vont induire une variation du moment dipolaire interne et donc une variation de la polarisation.

Et pour finir, si la polarisation permanente peut être retournée par l'application de champ électrique, le matériau est ferroélectrique [20]. D'une certaine façon, il est critique de définir quel type de ferroélectricité nous considérons avant de statuer sur la nature d'un matériau.

Là où certaines personnes pourraient dire qu'un matériau est ferroélectrique d'autres contesteront farouchement cette déclaration. Au cours de ce manuscrit de thèse nous définissons deux types de ferroélectricité. Une au sens large qui prend en compte uniquement la phénoménologie des effets ferroélectriques visibles en étude Courant-Tension. Et une seconde définition plus restrictive qui se base sur de potentielles brisures de symétries à l'intérieur de la maille cristalline.

1.2.2 Dépendance en température

Une investigation des propriétés de transport d'un tel matériau en fonction de la température montre des mécanismes de création de dipôle dépendant de la température. Au dessus d'une certaine température le mécanisme n'est plus capable de produire une polarisation. Si la température est assez élevée, l'énergie apportée au système est suffisante pour le faire passer d'un état stable à l'autre sans application d'un champ électrique, où une transition structurale détruit ces deux états stables. Chaque transition ferroélectrique a sa propre température critique qui définit les zones paraélectriques et ferroélectriques. Cette température est appelée température de Curie, par analogie avec les transitions ferromagnétiques décrites par la loi de Curie-Weiss. A cette température critique, de toutes petites variations du champ électronique peuvent polariser le système entier. Donc à la température de Curie une divergence de la permittivité est observée. Cette observation est l'une des mesures les plus convaincante attestant de la nature ferroélectrique d'un matériau. Les mécanismes responsables de cette polarisation permanent sont nombreux et opèrent sur des tailles caractéristiques variables. Ils sont en fait les mêmes que ceux décrits dans la partie concernant les diélectriques. Si un mécanisme donne naissance à de la ferroélectricité dans un matériau, sa signature est vue dans une étude de la permittivité en fonction de la fréquence en utilisant le champ électrique dont l'amplitude est supérieure ou égale à celle du champ coercitif. Lorsque l'on fait varier la valeur de l'amplitude du champ électrique, dans le cas où la fréquence de balayage est inférieure à la fréquence de résonance, un cycle d'hystérésis est observé. La figure 1.2 liste les différents mécanismes et mentionne des observations les concernant.

1.2.3 Nature du mécanisme

On peut distinguer 4 mécanismes important comme il a été vu dans la section précédente. Le tableau 1.1 rapporte les différents mécanismes responsables d'une potentielle création de moment dipolaire. Le premier mécanisme existant pour des fréquences très élevées est relié au déplacement du nuage électrique entourant les noyaux des atomes formant le cristal. Ce déplacement cause des modulations de la densité électronique sur l'intégralité du cristal donnant naissance à ce qu'on appelle des ondes de densité de charges (CDW). Ces ondes de densité de charges ont des fréquences de coupure du millier de terahertz.

Le second mécanisme qui est probablement le plus commun est dû aux distorsions du réseau cristallin. A cause de nouvelles positions atomiques, la distribution de charges n'est plus spatialement équilibrée et un moment dipolaire émerge. Ce mécanisme est le plus facile à étudier car les méthodes permettant son observation sont nombreuses. La plupart des matériaux qui sont ferroélectriques par déformation cristalline possèdent deux phases : une paraélectrique de structure A et une autre ferroélectrique de structure B. Une variation en température fait passer de l'une à l'autre une fois

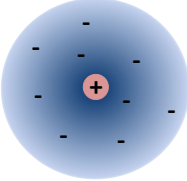
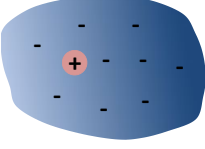
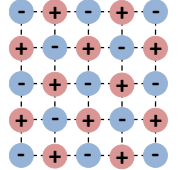
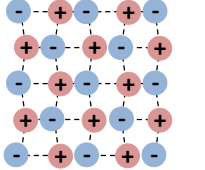
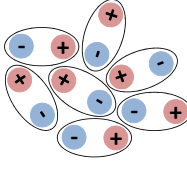
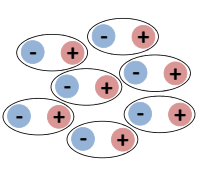
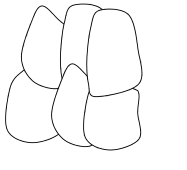
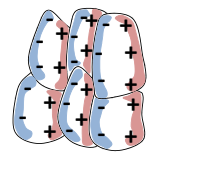
τ (s)	Nature	$E = 0$	$E \neq 0$	Observations
10^{-16}	Electronique			Déplacement du nuage électronique entourant les noyaux atomiques. (CDW)
10^{-12}	Déplacement ionique			Distortion du réseau cristallin.
10^{-6}	Orientation dipolaire/Ordre-désordre			Orientation de molécules ou lourds dipoles originalement présent dans le matériau.
1	Charge d'espace ou d'interface			Des charges sont piégées à l'intérieur de défauts ou aux parois de domaine.

TABLE 1.1 – List des différents mécanismes pouvant donner naissance à une transition ferroélectrique. Ces quatre mécanismes opèrent sur des échelles de temps caractéristique très différents.

que la température critique est passée.

Le troisième mécanisme donnant naissance à des transitions ferroélectriques est aussi connu comme des transitions ordre-désordre. Dans la phase paraélectrique les dipôles déjà existants dans les matériaux sont aléatoirement orientés. La polarisation est statistiquement égale à 0. Mais une fois que la température de Curie est franchie l'énergie thermique n'est plus suffisante pour maintenir cette distribution aléatoire et tous les dipôles peuvent s'orienter le long du champ électrique. Ces dipôles sont souvent lourds comme les molécules ou les défauts dans la matrice cristalline.

Le dernier mécanisme mentionné est dû aux joints de grain dans les matériaux. Ce mécanisme est souvent vu dans les céramiques. Dans certains cas des piégeages de charges ont lieu dans les joints. Au dessus de la température de Curie l'énergie thermique est telle que ces entités chargées diffusent et d'une certaine manière retournent à leurs positions d'équilibre annulant la polarisation macroscopique.

1.2.4 Signature dans les courbes I-V

Pour investiguer les propriétés ferroélectriques d'un matériau, des mesures de transport de courant sont requises. En premier lieu, ces études donnent uniquement des informations concernant seulement les propriétés macroscopiques du matériau à garder sa polarisation. Deux mesures sont généralement utilisées. Premièrement il est possible d'avoir accès à la polarisation d'un matériau par la mesure de l'évolution des charges sortant du matériau en fonction du champ électrique. Cette charge est obtenue en intégrant le courant instantané en fonction du temps. Pour un matériau

ferroélectrique les courbes ressemblent typiquement aux courbes tracées sur la figure 1.4.

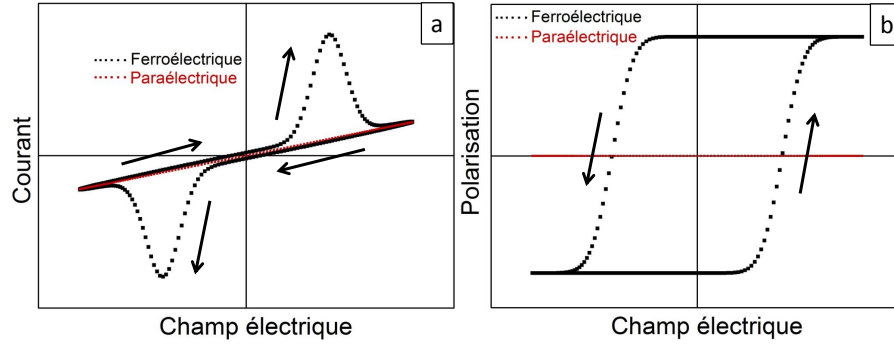


FIGURE 1.4 – Evolution du courant en fonction de la tension appliquée, et de la polarisation en fonction de la tension appliquée. Pour un matériau paraélectrique (carrés rouges) et pour un matériau ferroélectrique (carrés noirs). La polarisation est obtenue en intégrant le courant en fonction du temps en ayant soustrait au préalable le courant ohmique et capacitif.

La figure 1.4.a représente l'évolution du courant en fonction du champ électrique appliqué dans le cas d'un matériau paraélectrique (carrés rouges) et ferroélectrique (carrés noirs). Les deux bosses sont des signatures typiques du renversement de dipôle. On peut noter qu'une petite résistance et capacitance sont toujours présentes. Cette capacitance et résistance parasites peuvent venir du dispositif de mesure ou d'autres propriétés du matériau. La résistance représente le terme de conduction dans l'équation (1.2) qui est linéairement dépendent du champ électrique. La capacitance contribue uniquement dans la dérivée du champ électrique représentant le terme de courant de déplacement. Le courant généré par l'inversion de dipôle contribue au terme de la dérivé de la permittivité. Pour avoir accès à la charge correspondant au renversement de dipôles en fonction du champ électrique donné dans la figure 1.4.b, la résistance et capacitance parasites doivent être soustraites avant d'intégrer le courant sur le temps écoulé. Cette mesure permet d'estimer la quantité de dipôles à l'intérieur du matériau si la charge par dipôle est connue. Pour une charge par dipôle noté q , la quantité de dipôles notée N_d est donné par $N_d = \frac{Q}{q}$. Si la fréquence est en dessous de la fréquence de résonance du mécanisme de création de dipôle cette mesure est réalisable.

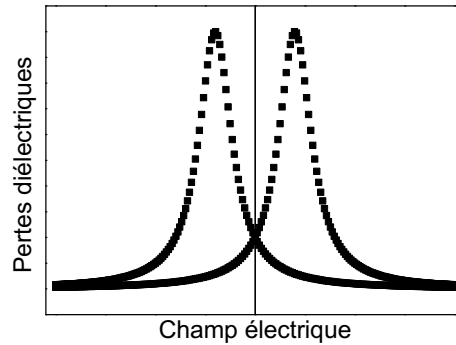


FIGURE 1.5 – Evolution des pertes diélectriques ($\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$) en fonction de la tension appliquée.

Une signature typique de la ferroélectricité est aussi vue pendant une étude des pertes diélectriques en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué. La figure 1.5 représente le comportement des pertes diélectrique pour un ferroélectrique pour un balayage en champ électrique. Les pertes sont maximales quand le champ électrique est exactement égal au champ coercitif. Une fois de plus la fréquence du champ électrique ne joue pas un rôle important si la fréquence est

inférieure à la fréquence de coupure.

Chapitre 2

Synthèse chimique et caractérisation structurale de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Dans ce chapitre, sont tout d'abord décrites les différentes étapes de fabrication lors de la synthèse chimique des matériaux de la famille $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Les premiers échantillons mesurés ont été synthétisés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes par l'équipe de Luc Brohan et Florin Popa. Pour devenir autonome et capable d'effectuer la synthèse du matériau, j'ai passé trois semaines au sein de leur équipe afin de maîtriser les différentes étapes. J'ai ainsi pu reproduire cette synthèse au LPEM à l'ESPCI.

La caractérisation structurale allant de paire avec la synthèse chimique par voie solide, des mesures de caractérisation par diffraction des rayons X réalisées avec Benoit Baptiste à l'IMPMC seront présentées et discutées. Ces mesures attestent de l'obtention de la structure voulue. Des images de microscopie électronique à transmission à haute résolution et de microscopie à balayage électronique viennent compléter l'investigation.

2.1 Le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dans la littérature du point de vue structural

La littérature concernant le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est quasiment inexistante. Deux publications (rédigées en allemand) à caractère chimique datant de 1958 [4] et 1961 [5] font état de la structure cristalline du matériau, trouvée comme étant Cm.

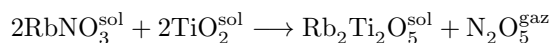
Concernant le $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ la littérature est plus complète. De nombreuses publications postérieures à celles concernant le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ caractérisent le matériau de façon bien précise et déterminent la structure comme étant C2/m [2]. Une première publication rapporte une coordinance cinq des atomes de titane, ce qui s'avère assez rare pour des matériaux possédant une structure pérovskite [3]. De nos jours, il existe toujours très peu de systèmes où une telle coordinance pour le titane est rapportée. Plus tard un article détaillé [1] de la famille $\text{M}_2\text{Ti}_{2n}\text{O}_{2n+1}$ avec $\text{M} = [\text{Li Na K Rb Fr Cs}]$ a été publié détaillant toutes les différentes formes cristallines que peuvent prendre ces composés. Dans le cas $n = 1$ et $\text{M} = [\text{K Rb}]$ le matériau est établi comme étant de groupe d'espace C2/m.

2.2 La synthèse chimique par voie solide

Toutes les synthèses sont réalisées par réaction de chimie solide. Les réactifs sont placés dans des creusets en platine et enfournés dans un four à moufle qui suit un profil de température bien défini.

Le choix du creuset de platine est crucial pour mener à bien cette synthèse en raison de son inertie chimique et son point de fusion très élevé (1768 °C). Les réactifs utilisés sont de la poudre d'oxyde de titane sous forme d'anatase (TiO_2) et une poudre de nitrate de rubidium/potassium ($\text{RbNO}_3/\text{KNO}_3$). Afin de s'assurer de l'obtention de la bonne stoechiométrie, des puretés de 99.99%

et 99.95% ont été respectivement choisis. Ces réactifs ont été fournis par Sigma-Aldrich. Afin de pouvoir peser correctement la quantité de matière nécessaire pour le mélange réactionnel. Les réactifs sont cuits pendant 24h à 100 °C pour les rendre totalement anhydres. Une fois anhydres, ils peuvent être pesés dans les bonnes proportions moléculaires suivant le profil de réaction suivant :



Au cours de la synthèse une partie d'oxyde de titane est perdu. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'ajouter un excès d'oxyde de titane dans le mélange réactionnel pour obtenir la bonne stœchiométrie. Il a été établi expérimentalement par L.Brohan et F.Popa que la réaction de synthèse était optimale avec un excès de 15% d'oxyde de titane, tout en respectant le profil de synthèse affiché en figure 2.1.

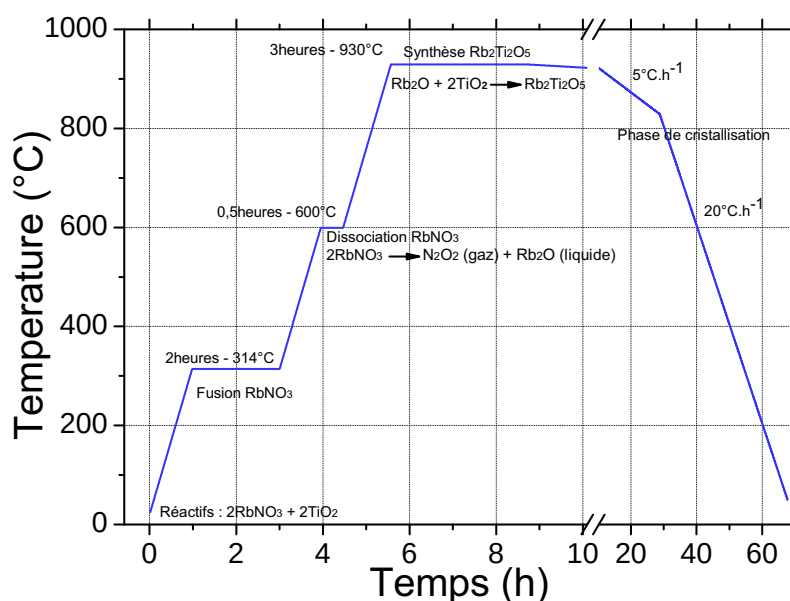


FIGURE 2.1 – Profil de synthèse dans le cadre de la réalisation du composé $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Les réactifs utilisés sont TiO_2 et RbNO_3 avec un excès de 15% de TiO_2 , placés dans un creuset en platine dans un four à moufle.

Une fois les réactifs anhydres et leurs quantités pesées, on les place dans un mortier en agate et on les broie pendant 20 mn afin d'obtenir une poudre homogène et microscopique. Afin d'optimiser l'association des entités présentes en réaction, la poudre est compressée sous 10 tonnes avec une presse pendant 5 mn. Les pastilles résultantes sont placées dans un creuset en platine à l'intérieur du four, lequel suit alors le profil montré plus haut.

La synthèse dure approximativement une vingtaine d'heures et se compose de quatre étapes distinctes.

Etape 1 - Cette étape s'effectue à 315 °C et dure 2 heures. Au cours de cette étape le nitrate de rubidium (RbNO_3) entre en fusion. L'attente de deux heures permet une bonne thermalisation de la pastille

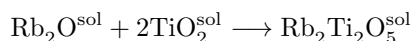
Etape 2 - Cette étape s'effectue à 600°C et dure 30 mn. Au cours de cette étape le nitrate de

rubidium (RbNO_3) se dissocie suivant la réaction suivante :



Un dégagement de N_2O_5 se produit et celui-ci se dissipe dans l'atmosphère ambiante de la pièce. On ne souhaite pas rester longtemps à ces températures car l'oxyde de titane s'échappe du creuset. Il est donc nécessaire de ne pas dépasser 30 mn.

Etape 3 - Cette étape se déroule à 940°C pendant 3 heures. Au cours de cette étape s'effectue la synthèse du composé $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5^{\text{sol}}$ suivant la réaction :



Cependant il est possible de jouer avec la température et la durée de l'étape dans le but d'optimiser la qualité des cristaux obtenus. Quelques essais furent réalisés à des températures différentes et une augmentation de la taille des cristaux fut observée. La stœchiométrie relevée fut la bonne bien que l'augmentation de la température et la durée de réaction ont probablement accéléré la perte du TiO_2 .

A cause d'un manque de temps il était impossible de mener à terme une étude complète concernant l'optimisation de la synthèse. A partir de ces observations une investigation plus profonde pourrait être menée dans un autre cadre d'étude, de manière à augmenter la taille et la qualité des cristaux.

Etape 4 - L'étape 4 consiste à une descente en température de 930°C jusqu'à 880°C à une vitesse de balayage en température de 5°C.h^{-1} afin de maximiser la cristallisation du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. A 880°C le composé est totalement cristallisé et il est alors possible de refroidir le système rapidement.

Une fois la température du four proche de la température ambiante, il est préférable de sortir le résultat de synthèse du four et de l'isoler sous atmosphère contrôlée, car le composé est très hygroscopique.

La figure 2.2 montre deux images par lunette binoculaire du mélange réactionnel d'avant synthèse et du produit de réaction obtenu. Le produit de synthèse apparaît jaunâtre car il se compose d'un enchevêtrement d'aiguilles monocristallines incolores. Il n'est pas montré sur ces images, mais sur les rebords du creuset des filaments blancs sont observables. Il est fort probable qu'ils soient composés d'oxyde de titane qui ait migré le long de la paroi du creuset à cause de l'agitation thermique.

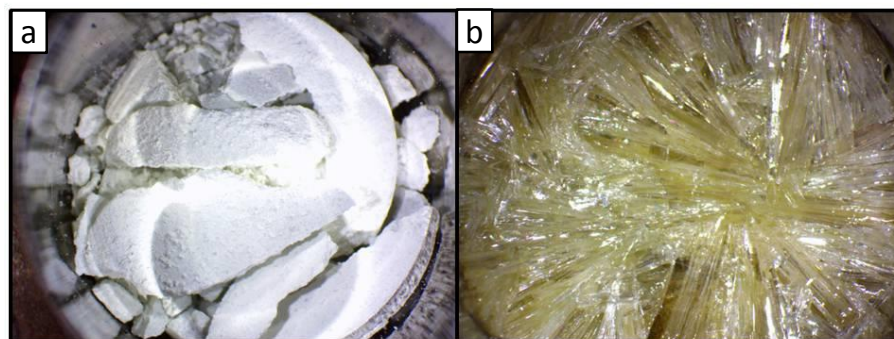


FIGURE 2.2 – Images vues sous lunette binoculaire d'une pastille de mélange réactionnel avant synthèse (a), et du résultat obtenu après le suivi du profil de synthèse établi dans la figure 2.1 (b)

Pour extraire l'agrégat il est possible de jouer avec la ductilité du platine pour déformer légèrement le creuset afin de pouvoir glisser le bout d'une pince entre l'agrégat et le bord du creuset. Ainsi, il est possible d'appliquer une contrainte mécanique qui sort l'agrégat du creuset. Cependant cette technique fonctionne lorsque le résultat de synthèse n'est pas en trop grande quantité. Le creuset étant fragile et son prix conséquent, si cette technique n'est pas réalisable il faut gratter

l'agrégat et récolter les éclats qui en sortent.

Une fois que les échantillons sont extraits, ils sont placés dans un pilulier et gardés sous atmosphère d'argon dans une boîte à gant.

2.3 Aspect visuel et topographie du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Les observations visuelles peuvent donner des informations concernant les propriétés des systèmes d'étude. A première vue ce matériau semble adopter une structure cristalline. Son aspect incolore tend à faire penser qu'il possède une conductivité électrique considérablement faible. Il est probable que celui-ci soit un isolant de bande d'au moins quelques eV, énergie caractéristique du spectre visible.

Avant d'entrer dans la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) une étude topographique des échantillons synthétisés est réalisée. S'étant vite aperçu que le matériau était hygroscopique une observation de sa topographie en fonction de son exposition à l'air ambiant fut aussi effectuée.

La figure 2.3 montre deux images prises par lunette binoculaire de cristaux de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Une échelle de taille est affichée en haut à droite des figures. Les cristaux sont emprisonnés dans une matrice d'huile afin de pouvoir mieux les orienter. Il est possible de voir que ces cristaux forment des plaquettes très fines et allongées. La taille caractéristique de l'une de ces plaquettes est environ $1000\text{ }\mu\text{m}$ de longueur, $300\text{ }\mu\text{m}$ de largeur et quelques dizaines de μm d'épaisseur. On souligne que l'orientation de la croissance cristalline correspond à la longueur de l'échantillon, cette orientation correspond à l'axe cristallographique b de la maille élémentaire.

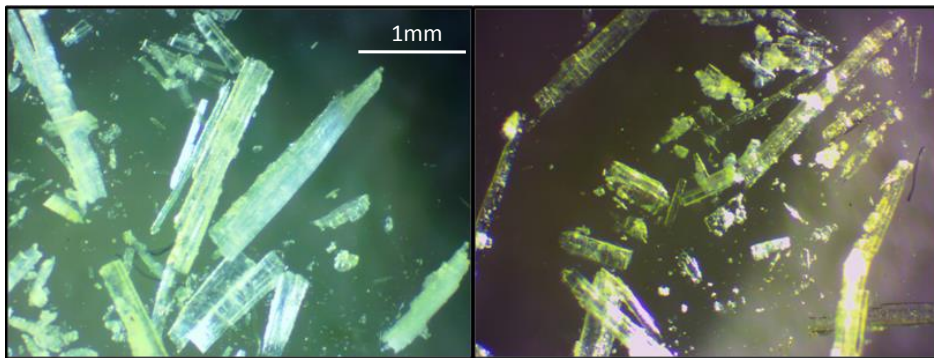


FIGURE 2.3 – Clichés binoculaires de cristaux de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ extraits d'une fournée de synthèse et piégés dans une matrice d'huile.

De manière générale, une fois extraits de la fournée de synthèse, les cristaux de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ sont durs et cassants. Il est assez difficile de les séparer en plusieurs morceaux sans les faire voler en éclats. Lorsque de gros agrégats sont extraits du creuset en platine, il est presque nécessaire de briser l'agrégat à l'aide d'un mortier. Comme il a été dit le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est hygroscopique. La figure 2.4 montre deux images prises par lunette binoculaire d'un même échantillon ayant passé plusieurs dizaines d'heures à l'air ambiant. Il est facile de voir qu'une altération de sa structure et peut être de sa chimie interne s'est produite. L'échantillon devient opaque, il est probable que sous l'effet de l'hydratation celui-ci se morcelle en plusieurs micro/nano cristaux ce qui lui confère un caractère blanchâtre. Une fois hydraté le cristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est très fragile, une simple pression le fait éclater. En le tapotant doucement et méthodiquement il est alors possible de séparer le matériau en feuillets de même largeur et longueur.

Des images de topographies réalisées par microscope électronique à balayage (MEB) ont aussi

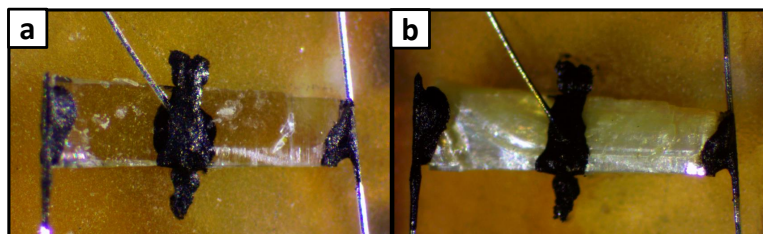


FIGURE 2.4 – Clichés binoculaires d'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ juste après avoir été contacté (a) et après avoir passé plusieurs jours à l'air ambiant (b).

été effectuées sur ce matériau avec Armel Descamps-Mendines au LPEM. Un cliché MEB représentant une extrémité d'aiguilles est affichée dans la figure 2.5.

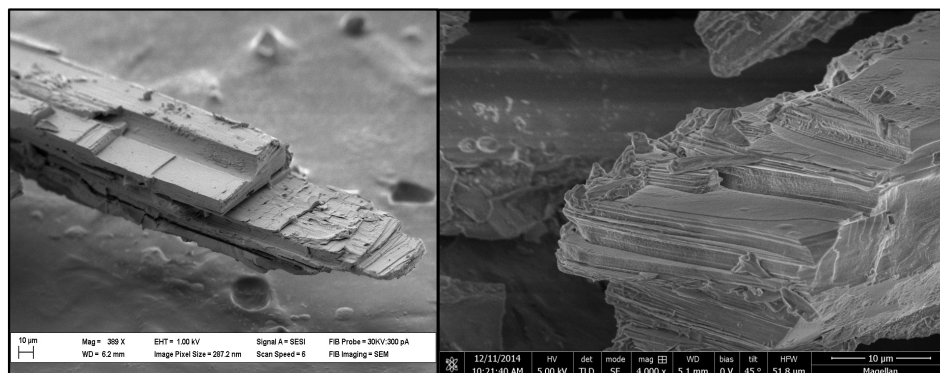


FIGURE 2.5 – Clichés MEB réalisés sur deux échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ différents. *Clichés réalisés par Armel Descamp-Mendines (LPEM) et Rémi Federicci (LPEM)*

Les échantillons sont extraits des fournées de synthèse et collés avec de la laque d'argent sur un porte échantillon. L'ultra vide étant nécessaire pour effectuer ce type de mesures, aucune altération de l'échantillon n'est observée. Cette figure montre très bien l'aspect lamellaire de l'échantillon, avec sa nature allongée et une relativement faible épaisseur et largeur. Une représentation d'un échantillon sur toute sa longueur est montrée dans la figure 2.6. La figure a représente l'échantillon juste extrait de la fournée de synthèse et immédiatement placé dans l'enceinte à vide du MEB.

La figure b est un cliché de ce même cristal ayant passé 72heures sous condition ambiante. L'échantillon hydraté apparaît comme fortement craquelé et légèrement plus volumineux.

2.4 Structure cristallographique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Les échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ furent analysés par DRX sur poudre et sur monocristaux. Les mesures de DRX furent réalisées à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie à l'UPMC par Benoit Baptiste.

A chaque fois qu'une synthèse était effectuée, une partie du produit de réaction était mesuré par DRX afin de s'assurer de la bonne structure et bonne stœchiométrie du composé (C2/m). Tous les produits issus des synthèses ont été montrés comme ayant la même structure cristallographique en C2/m .

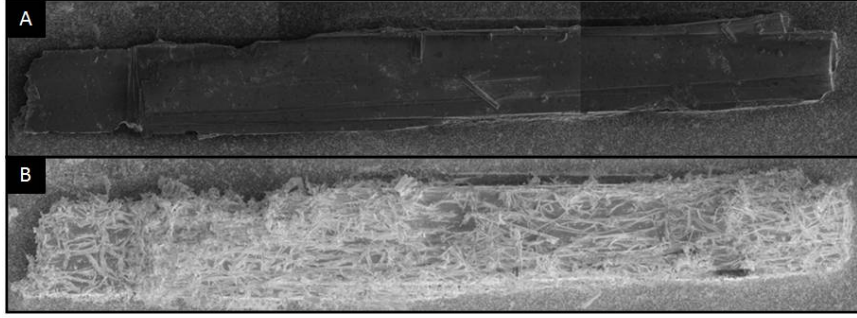


FIGURE 2.6 – Clichés MEB représentant un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ sur toute sa longueur. La figure a représente l'échantillon vierge et la figure b après une exposition de 72 heures à l'air ambiant. Clichés réalisés par Armel Descamp-Mendines (LPEM) et Rémi Federicci (LPEM)

2.4.1 Diffraction sur monocristal

Afin de pouvoir réaliser une diffraction sur monocristal il fut nécessaire d'isoler un échantillon avec une matrice cristalline intacte. Pour cela, plusieurs échantillons furent placés dans de l'huile et en jouant avec une fine aiguille il fut possible de les déplacer et de les séparer les uns des autres. Une fois le monocristal trouvé, celui-ci est collé avec de la superglue commerciale sur un porte échantillon (Tige de verre en borosilicate).

L'huile ayant un caractère amorphe ne présente aucun pic de diffraction. De plus celle-ci étant transparente aux UV elle ne présente aucun coefficient d'absorption. La fine pellicule d'huile entourant l'échantillon permet aussi de garder le matériau protégé de l'air ambiant. Comme il a été vu plus haut celui-ci est hygroscopique et il est fortement envisageable qu'une altération de sa structure s'effectue lorsqu'il est hydraté. Cela a été observé après qu'un monocristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ attestant d'une haute cristallinité, donna des signatures de système amorphe après une semaine d'exposition à l'air ambiant, et ce même protégé d'une pellicule d'huile.

Avant de réaliser une étude en température il est nécessaire de s'assurer que l'échantillon choisi est bien monocristallin. Une mesure rapide est effectuée à température ambiante. Le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ étant bien cristallin et ayant une bonne réponse de diffraction, quelques images diffractions suffirent pour attester de la présence ou non d'un seul monocristal.

Toutes les informations récoltées pendant la diffraction sur monocristal en fonction de la température sont répertoriées dans le tableau 2.1. La structure du matériau est reporté ici comme étant de réseau de Bravais **monoclinique** et de groupe d'espace **C2/m**. Cette observation est en accord avec la littérature faite sur la famille du composé. L'étude en fonction de la température montre que la structure du matériau reste inchangée sur toute la plage d'étude. Une étude sur poudre donne les mêmes observations.

L'intensité diffractée par une famille de plan hkl est proportionnelle au module au carré du facteur de structure, dans laquelle se trouve les conditions de diffraction qui dépendent des positions des atomes au sein de la maille. Quand on développe l'expression de ce facteur de structure, on voit assez vite que l'élément de symétrie "centre d'inversion" $F_{\overline{hkl}}$ est égal au conjugué de l'élément de symétrie "identité" F_{hkl}^* . On a donc d'après la loi de Friedel [21, 22, 23, 24, 25] :

$$I_{\overline{hkl}} = F_{\overline{hkl}} \cdot F_{\overline{hkl}}^* = F_{hkl}^* \cdot F_{hkl} = I_{hkl} \quad (2.1)$$

On ne peut donc pas savoir si une structure a un centre de symétrie ou non. L'élément de symétrie unitaire étant présent dans tous les groupes d'espace, l'opération de symétrie "centre d'inversion" y est alors observée même si celui-ci n'est pas réellement présent dans le groupe pon-

Temperature (K)	400	300	150
CCDC number			
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/m	C2/m	C2/m
a(Å)	11.3419(12)	11.3370(13)	11.3457(12)
b(Å)	3.8198(5)	3.8244(5)	3.8195(5)
c(Å)	7.0103(8)	6.9946(8)	6.9699(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	100.298(11)	100.308(12)	100.359(11)
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	298.82(6)	298.37(6)	297.12(6)
Z	2	2	2
ρ_{calc} (mg/mm ³)	3.854	3.860	3.876
μ/mm^{-1}	18.796	18.824	18.903
F(000)	316.0	316	316,0
Crystal size/mm ³	0.2 x 0.1 x 0.05	0.2 x 0.1 x 0.05	0.2 x 0.1 x 0.05
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α	MoK α
Reflexions collected	1859	1389	1205
Data/restraints/param.	567/0/30	351/0/29	348/0/29
GOF on F ²	1.081	1.173	1.109
R1/wR2 (I >= 2 σ (I))	0.0353 /0.0893	0.0279 /0.0714	0.0499/0.1310
R1/wR2 (all)	0.0400/0.0918	0.0293/0.0725	0.0537/0.1342
Largest diff. peak/hole / eÅ ⁻³	0.82/-1.63	0.68/-1.45	1,52/-1.93

TABLE 2.1 – Tableau comportant toutes les données récoltées pendant l’acquisition de diffraction à rayon X en fonction de la température sur un monocristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

tuel. Ainsi la diffraction à rayon X peut affirmer avec assurance que le groupe ponctuel du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est soit : C2, Cm ou C2/m.

Cependant, si la longueur d’onde utilisée est proche du seuil d’absorption des atomes présents alors il faut considérer le facteur de diffusion. Dans ce cas, la loi de Friedel n’est plus valide car une partie imaginaire apparait dans le coefficient d’absorption.

On parle alors de diffusion anormale où $I_{\overline{hkl}} \neq I_{hkl}$. Cet effet est exploité dans certains domaines de la chimie afin de pouvoir déterminer les configurations chirales de molécules.

De plus, une fois que l’analyse des extinctions [21, 22, 23] donne comme solution possible pour la structure du composé C2/m, C2 et Cm, il est possible de résoudre et d’affiner les structures dans chacune de ces possibilités pour voir quel est le meilleur résultat en termes de facteurs d’accords noté R.

Si deux groupes ponctuels ont les mêmes valeurs du terme de facteur d’accord alors on choisit le groupe ponctuel avec la symétrie la plus élevée pour décrire le système.

Dans le cas du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ l’affinement en C2/m donne clairement les meilleurs facteurs d’accords et les paramètres de déplacements atomiques (ADP ou aussi appelés facteurs de Debye Waller) sont tout à fait acceptables.

Il est donc possible de conclure que la structure du matériau est vraisemblablement centrosymétrique.

2.4.2 Diffraction sur poudre

Une étude de DRX sur poudre peut aussi être réalisée en fonction de la température. Plusieurs milligrammes de composé sont broyés dans un mortier en agate puis ensuite déposés dans un support d’échantillon spécialement conçu pour réaliser ce genre d’étude. Afin de pouvoir réaliser les

mesures en température, le support d'échantillon se place dans une chambre basse température Anton Paar HTK 450 permettant de travailler entre 450 °° et -193 °°. Un réservoir d'azote liquide est connecté à ce dispositif ce qui permet d'envoyer un jet d'azote pour refroidir l'enceinte. Un PIB régule la température d'un doigt froid en contact avec le support d'échantillon en jouant sur le flux d'azote et une résistance chauffante.

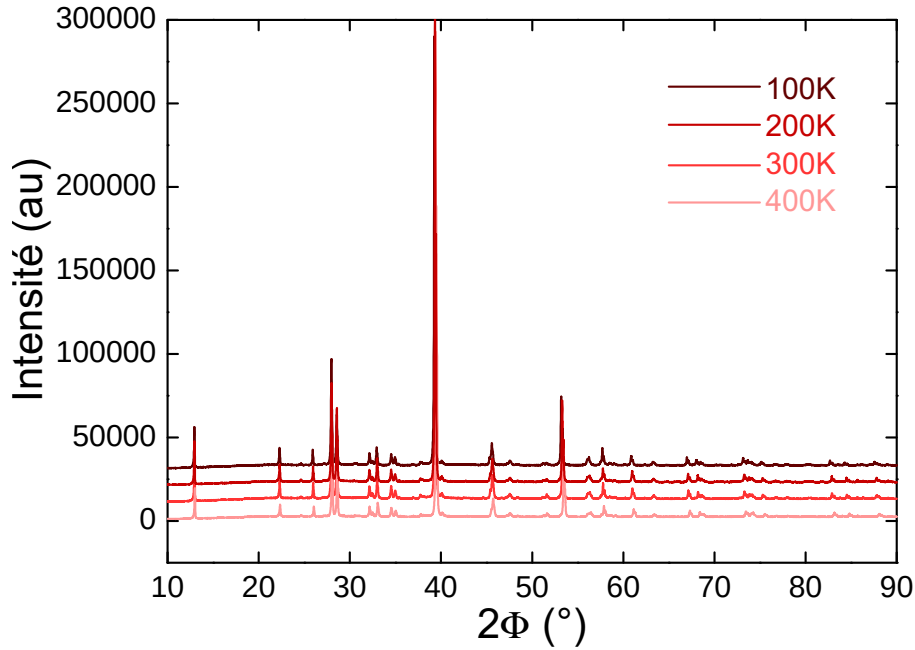


FIGURE 2.7 – Diffractogramme réalisé sur une poudre de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ placée dans une enceinte sous azote. Les mesures sont effectuées sur une plage de température allant de 100 K à 400 K.

Le diffractogramme sur poudre du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est représenté dans la figure 2.7. Aucun changement n'est observable dans les diffractogrammes montrés dans cette figure. Dans le cas où le matériau passe du groupe d'espace C2/m à un autre qui n'est pas C2 ou Cm , l'apparition ou la disparition de nouveaux pics serait alors observée en fonction de la température. Si le matériau passait dans un de ces deux groupes d'espaces alors il n'y aurait pas de changements dans le nombre de pics mais seulement des intensités différentes au mieux. Il paraît donc clair qu'aucune transition structurale n'apparaît en fonction de la température.

2.4.3 Représentation graphique de la structure du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

L'affinement des données de diffraction permet d'établir les positions atomiques des atomes de la maille. Les positions atomiques irréductibles sont données dans le tableau 2.2.

atom	x	y	z
Rb	0.40152(4)	0.5000	0.15180(7)
Ti	0.14753(7)	0.5000	0.41139(1)
O ₁	0.1239(3)	0.5000	0.1640(5)
O ₂	0.3222(3)	0.5000	0.5200(5)
O ₃	0.5000	0.0000	0.5000

TABLE 2.2 – Positions des atomes dans une maille de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ déterminées à partir de données de DRX sur monocristal à 300 K. Ce sont les positions atomiques irréductibles nécessaires pour générer la maille élémentaire du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Il est alors possible de représenter graphiquement une maille élémentaire du matériau en utilisant ces positions atomiques couplées aux opérations de symétries présentes dans le groupe ponctuel auquel il appartient. Ce groupe ponctuel étant $2/m$, les opérations de symétries y étant incluses sont listées dans le tableau 2.3

Opération de symétrie	x	y	z
1	x	y	z
2	-x	y	-z
3	x + 0.5	y + 0.5	z
4	-x + 0.5	y + 0.5	-z
5	-x	-y	-z
6	x + 0.5	-y	z
7	-x + 0.5	-y + 0.5	-z
8	x + 0.5	-y + 0.5	z

TABLE 2.3 – Liste des opérations de symétrie présentes dans le groupe ponctuel $2/m$. L'opération de symétrie 1 est l'unité et la 5 le centre d'inversion.

En utilisant le programme VESTA [26] qui prend pour entrées les positions atomiques, le groupe d'espace et les paramètres de maille que l'on peut trouver dans le tableau 2.1 on peut réaliser une représentation graphique de la maille du matériau $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Les 5 positions atomiques projetées sur les 8 opérations de symétrie donnent les positions atomiques des 18 atomes présents dans l'interprétation graphique de la maille élémentaire comme le montre la figure 2.8

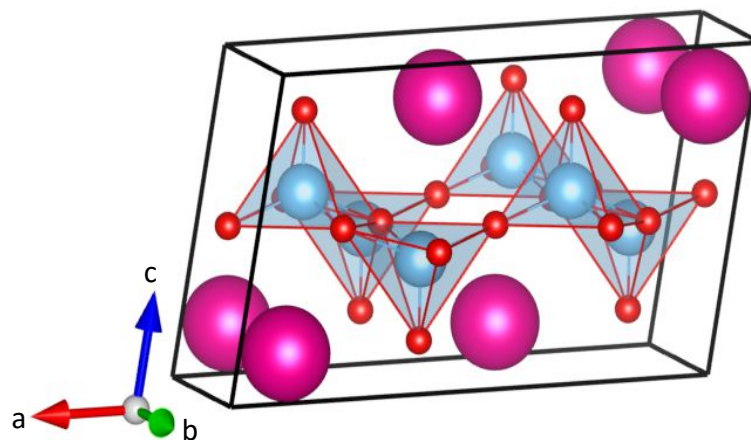


FIGURE 2.8 – Représentation d'une maille élémentaire de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Les sphères roses représentent les atomes de rubidium, les bleus les atomes de titane et les rouges d'oxygène. Cette représentation a été réalisée avec le programme VESTA

Le matériau est composé de chaînes de pyramides inversées à base carrée composées d'oxygène suivant l'axe cristallographique b. Un atome de titane de coordinance 5 se trouve à l'intérieur de chaque pyramide d'oxygène ce qui est assez remarquable. Au sein d'une même chaîne les pyramides sont reliées les unes aux autres par une arête de leur base. Les chaînes vont par paires, chaque chaîne est reliée à une autre suivant l'axe cristallographique b par un sommet de leurs base. De plus, ces doubles chaînes sont inversées par centre de symétrie. Le matériau est donc composé de double chaîne de pyramides formant un plan selon les axes cristallographiques ab.

Ces plans sont de stoechiométrie $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$, et sont placés les uns sur les autres selon l'axe cris-

tallographique c. Ils sont séparés par des atomes de rubidium formant aussi un plan assurant la stoechiométrie 2 atomes de rubidium pour une par unité $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$. Une représentation suivant l'axe cristallographique c et b est affichée sur la figure 2.9 permettant de visualiser la nature bidimensionnelle du matériau.

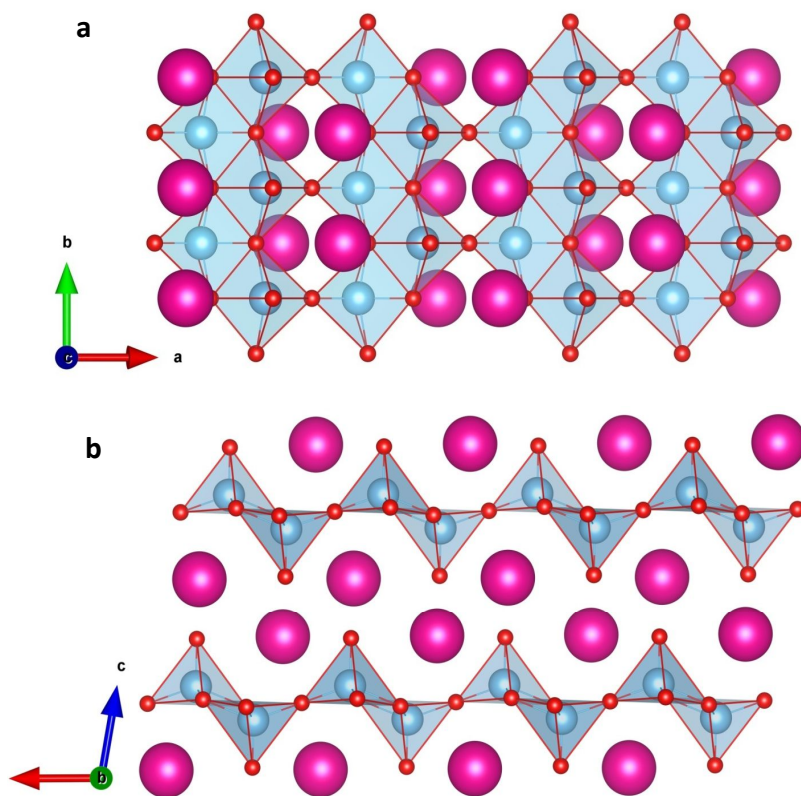


FIGURE 2.9 – Structure cristallographique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ vu le long de l'axe cristallographique c dans la figure a et suivant l'axe cristallographique b dans la figure b. Les ronds roses représentent les atomes de rubidium, les ronds bleus représentent les atomes de titane et les ronds rouges les atomes d'oxygène.

Sur la figure 2.9.a il est possible de voir les doubles chaînes de pyramides d'oxygène suivant l'axe b. Le centre de symétrie de chaque maille se plaçant entre deux atomes de rubidium selon cette vision. La figure 2.9.b quand à elle permet de voir l'empilement successif de feuillets $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$ et 2Rb^+ . Le structure cristallographique quasi-bidimensionnelle fut un des critères de choix concernant la volonté d'investiguer les propriétés électroniques du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Le choix de l'alcalin rubidium permet d'avoir un découplage des plans de $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$ comparé aux autres alcalins de la famille qui ont des rayons plus petits.

2.5 Etude par Microscope Electronique à Transmission à Haute Définition (METHD) du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Une étude par METHD fut réalisée dans le cadre d'un projet METSA mené par Armel Descamp-Mendines (LPEM) et Thierry Douillard (MATEIS). Le MET permet de donner une représentation de la structure atomique d'un composé en faisant interagir un faisceau d'électrons avec les nuages électroniques des atomes de la matrice cristalline. Le faisceau électronique diffracte sur la structure et passe à travers l'échantillon ayant une épaisseur de quelques nanomètres. Ainsi il est possible de

visualiser la structure d'un composé avec une résolution atomique. De nombreuses autres mesures ont été réalisées dans le cadre du projet METSA et seront discutées dans un prochain chapitre ainsi que les préparatifs de l'échantillon de mesure.

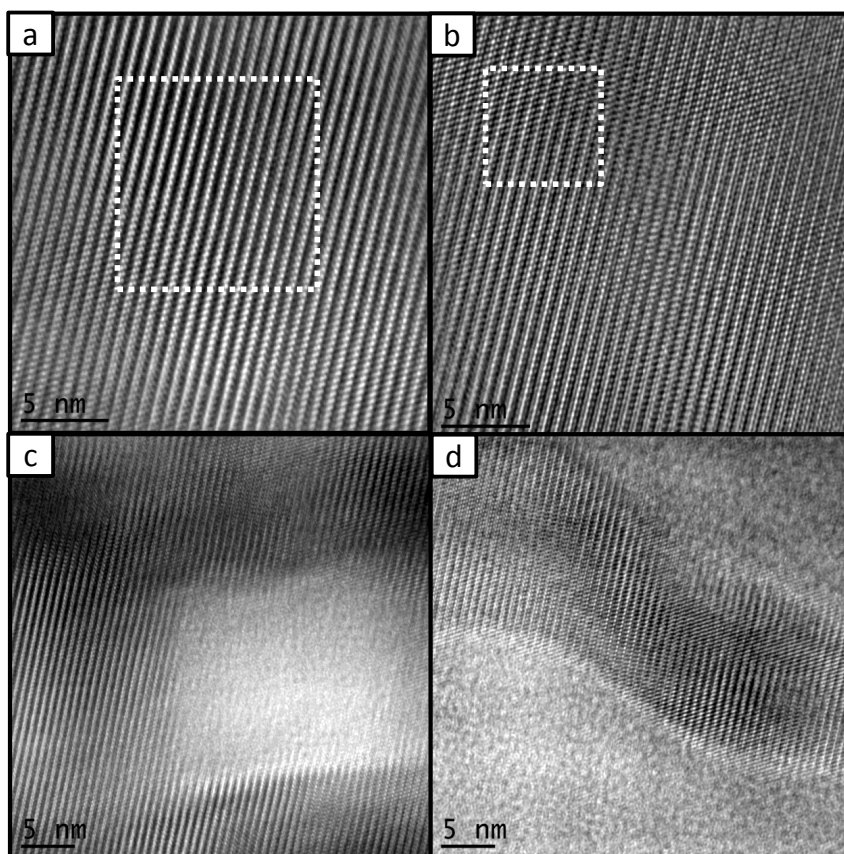


FIGURE 2.10 – Les quatre clichés montrent des structures observées lors des mesures METHD réalisées sur une lame de Rb₂Ti₂O₅. Les zones blanches représentent une amorphisation de la structure suite à une exposition trop longue au faisceau d'électron utilisé pendant l'acquisition. Chaque tache blanche représente une entité atomique, on remarque qu'il existe différentes orientations des axes cristallographiques. Les encadrés en pointillés blancs montrent des zones de grossissement étudiées plus en détails dans la suite de cette section. *Clichés réalisés par Armel Descamp-Mendines (LPEM) et Thierry Douillard (MATEIS)*

La figure 2.11 montre quatre clichés de METHD réalisés sur une lame extraite d'un cristal de Rb₂Ti₂O₅. Sur ces clichés, les tâches blanches représentent des entités atomiques qui diffractent. Les clichés a et b attestent d'une bonne cristallisation du composé avec l'apparition de structures atomiques bien organisées. Les deux encadrés en pointillés blancs montrent deux orientations différentes de la structure cristalline qui seront étudiées plus en détails dans les figures 2.11 et 2.12. Les clichés c et d montrent quant à eux de larges zones blanches qui représentent des zones où la cristallinité du composé a été perdue. Cette amorphisation fut observée à de nombreuses reprises et est due à une trop longue exposition au faisceau d'électron utilisé pour effectuer les acquisitions. Cette observation traduit une fragilité de la structure comme nous l'avons vu au début du chapitre sur un point de vue macroscopique.

La figure 2.11 est un cliché de METHD pris le long de l'axe cristallographique b, correspondant à l'encadré en pointillé blanc du cliché a de la figure 2.11. La nature bidimensionnelle du composé

est visible, se traduisant par un empilement successif de plans composés de tâches claires et des lignes noires. L'encadré montre un grossissement d'une ligne de tâches claires sur laquelle sont superposés les atomes composants la maille.

Les cercles roses représentent les atomes de rubidium, les cercles bleus représentent les atomes de titane et les cercles rouges les atomes d'oxygène. Il est possible de voir que les lignes de tâches claires forment des zigzags suivant l'axe cristallographique a . Il est facile d'imaginer un enchainement de pyramides de sommets opposés et groupés deux à deux comme on peut le voir dans la figure 2.9. L'échelle de taille entre les cercles utilisés pour représenter les différentes espèces chimiques n'est pas la bonne, il est donc normal que ces représentations ne recouvrent pas parfaitement les signatures chimiques observées en METHD.

On remarque aussi que des tâches faiblement lumineuses semblent connecter les plans entre eux. Ces tâches représentent les atomes de rubidium formant les plans séparant les plans de $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$. La densité électronique sur les plans de $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$ étant beaucoup plus importante que celle des plans de 2Rb^+ on s'attend à ce que la signature de ces plans de $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$ soient beaucoup plus intense que celle des plans de 2Rb^+ .

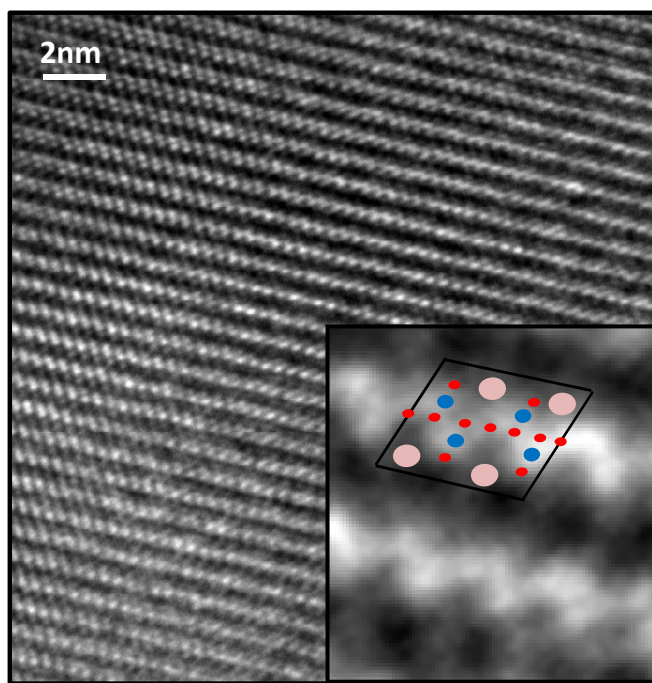


FIGURE 2.11 – Cliché de METHD d'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ pris selon la direction cristallographique b . En encadré est représenté un grossissement d'un des plans de tâches de diffraction sur lequel est superposé les atomes correspondant aux tâches. Les ronds roses représentent les atomes de rubidium, les ronds bleus les atomes de titane et les ronds rouges les atomes d'oxygène. Clichés réalisés par Armel Descamp-Mendines (LPEM) et Thierry Douillard (MATEIS)

L'orientation cristallographique dans l'encadré en pointillé blanc du cliché b de la figure 2.11 est représentée dans la figure 2.12. Un schéma de la structure cristalline du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est superposé à ce cliché. L'orientation cristallographique n'étant pas un simple plan défini par deux axes cristallographiques, une représentation plus détaillée est aussi affichée dans cette figure.

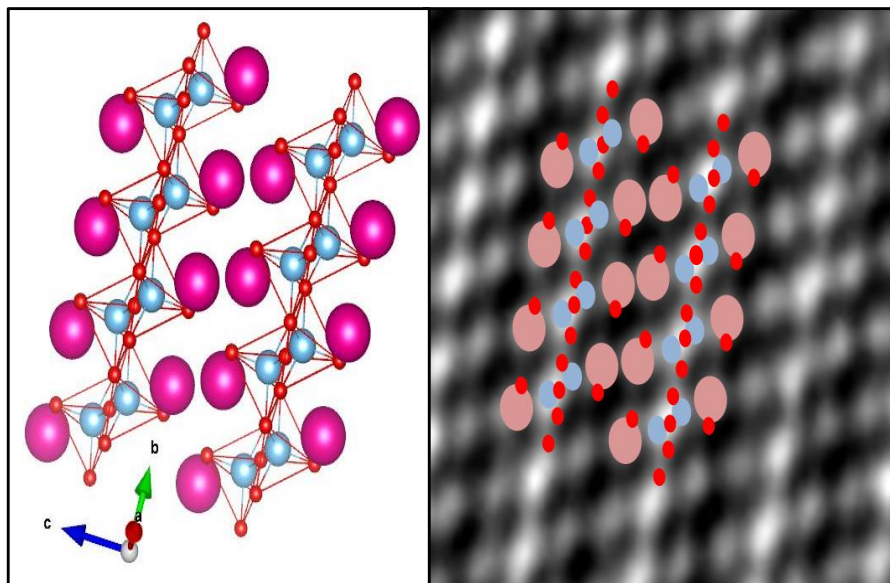


FIGURE 2.12 – Cliché METHD réalisé sur une lame de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. A droite la structure cristalline simulée par VESTA représentée selon l'orientation de la structure cristalline vu par METHD. Les ronds roses représentent les atomes de rubidium, les ronds bleus les atomes de titane et les ronds rouges les atomes d'oxygène. Clichés réalisés par Armel Descamp-Mendines (LPEM) et Thierry Douillard (MATEIS)

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé la synthèse du composé $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ de la préparation du mélange de synthèse en passant par les différentes étapes durant le profil, jusqu'à son extraction du creuset de synthèse et les conditions ambiantes afin de stocker le composé.

Une étude détaillée de la structure atomique a aussi été réalisée par le biais de diffraction à rayon X sur monocristal et sur poudre, ainsi que des clichés de microscope électronique à balayage et microscope à transmission à haute résolution. Une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ a été ainsi mise en évidence sur une gamme de température allant de 100 K à 400 K.

Chapitre 3

Calcul de structure par théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory - DFT)

3.1 Rappels historiques concernant la théorie de la fonctionnelle de la densité

En physique de la matière condensée, l'étude de systèmes composés de plusieurs corps devient vite compliqué et leurs traitements par le biais de la mécanique quantique en utilisant l'équation de Schrödinger pose des problèmes. L'équation non relativiste connu sous la forme $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ doit être résolue avec l'Hamiltonien $\hat{H}$ comportant tous les termes d'interactions coulombiens et d'énergie cinétique des N électrons et N noyaux composant le système.

C'est en 1927 que des approches alternatives ont été proposées par l'intermédiaire du model de Thomas-Fermi conçu pour pouvoir traiter les systèmes quantiques à plusieurs corps [27, 28]. L'approximation utilisée fut de considérer que les électrons pouvaient se répartir de façon uniforme autour des noyaux à l'instar d'un gaz. Thomas et Fermi proposèrent une expression de l'énergie interne du système où cette énergie est uniquement fonction de la densité électronique. C'est bien plus tard, au cours des années 1960 que Hohenberg et Kohn améliorèrent le concept de "fonctionnelle de la densité" en construisant deux théorèmes qui sont aujourd'hui le cœur de la DFT [29].

-1^{er} : Le premier théorème stipule que le potentiel externe est une unique fonction de la densité fondamentale. Etant donné que le potentiel externe définit l'Hamiltonien du système, il en découle que celui-ci et donc l'état fondamental des particules du système est une fonction de la densité électronique du système.

-2^{me} : Le second théorème stipule que la fonction qui donne l'énergie de l'état fondamental du système donne aussi la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique injectée dans le calcul est celle du véritable état fondamental.

C'est en 1965 que Kohn et Sham proposèrent un nouveau modèle permettant de résoudre le problème à plusieurs corps par méthode d'auto-cohérence (scf) de façon précise. Ils proposèrent de calculer l'énergie cinétique du système comme étant un système non interagissant, avec la même densité électronique que celle du système [30]. Walter Kohn a été récompensé du prix nobel de Chimie en 1998 pour ses contributions à la DFT.

3.2 Détails des calculs

3.2.1 Les fonctionnelles

Plusieurs fonctionnelles d'échange et de corrélation partielle approchée existent dans le cadre de la DFT. La local density approximation (LDA) et la generalized gradient approximation (GGA). Ces deux méthodes sont basées sur différentes approches pour le calcul de la densité électronique. Elles sont couramment utilisées pour effectuer des calculs de structure sur des composés cristallins. La GGA est connue pour surestimer les distances interatomiques et les paramètres de maille tandis que la LDA est connue pour les sous-estimer. Les deux fonctionnelles furent utilisées pour déterminer la structure calculée du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et déterminèrent un encadrement des mesures expérimentales.

3.2.2 Les pseudo-potentiels - PPs

L'une des entrées du script permettant d'effectuer les calculs avec la DFT est les pseudo-potentiels (PPs). Quantum-Espresso (QE) catalogue plusieurs de ces PPs qui simulent l'interaction des noyaux positifs et des électrons de coeur avec les électrons de valence. Ainsi, seulement ces derniers sont pris en compte dans les calculs, selon les fonctionnelles utilisées et la méthode utilisée pour les générer.

Il existe deux types principaux de pseudo-potentiels, les Norm-Conserving (NC) et les Ultra-Soft (US). Des différences non évoquées dans le cadre de cette thèse existent entre ces deux types de pseudo-potentiels, ce qui leur permet d'effectuer différentes opérations. Les US donnent des positions atomiques et les paramètres du réseau cristallin de façon beaucoup plus précise et bien plus souvent en accord avec les données expérimentales que les NC. Quant aux NC, ils permettent d'avoir accès à des informations sur le matériau, comme le tenseur de polarisabilité pendant des calculs de phonons contrairement aux US qui ne le permettent pas.

Le choix des PPs choisis pour le calcul de structure du cristal est listé dans le tableau suivant :

PPs	Atome	GGA	LDA
US	Ti	Ti.pbe-sp-van_ak.UPF	Ti.pz-sp-van.UPF
	O	O.pbe-rrkjus.UPF	O.pz-rrkus.UPF
NC	Rb	Rb.pbe-sp-hgh.UPF	Rb.pz-hgh.UPF
	Ti	Ti.pbe-sp-hgh.UPF	Ti.pz-sp-hgh.UPF
	O	O.pbe-hgh.UPF	O.pz-mt.UPF

TABLE 3.1 – Liste des PPs utilisés pour réaliser les calculs de relaxation structurale.

Il n'existe pas de PPs US répertoriés sur le site de QE pour simuler le potentiel électrostatique des atomes de rubidium, nous avons donc choisi des PPs NC pour simuler les Rb dans la structure du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Dans ce cas les électrons de semi-coeur sont inclus dans la valence.

3.3 Préparation du calcul

3.3.1 Relaxation et convergence de la structure

La minimisation de l'énergie est basée sur la résolution d'une boucle auto-cohérente (scf = self-consistent field). Une fois le critère de convergence atteint sur la précision de l'énergie, typiquement 10^{-10} Ryd ($1 \text{ Ryd} = 13.6 \text{ eV}$), on calcule l'énergie, la densité électronique, le potentiel et les forces sur les atomes ainsi que le tenseur des contraintes. On cherche donc à optimiser les positions atomiques ainsi que les dimensions de la cellule.

Cette suite d'opérations visant à faire relaxer les positions atomiques et paramètres de maille vers

leurs valeurs les plus stables suit une procédure d'optimisation de géométrie BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shanno) [31, 32, 33, 34]. Une fois l'optimisation de géométrie BFGS atteinte, les positions atomiques et paramètres de maille finaux sont déterminés et un dernier calcul de scf est réalisé donnant l'énergie interne du système.

Afin de faciliter le calcul, les positions atomiques et paramètres de maille initiaux furent ceux extraits des mesures de DRX discutées dans le chapitre 2. A chaque fin de scf le tenseur des contraintes de pression exercées sur la maille est calculé donnant les forces appliquées selon les axes cristallographiques de la structure fraîchement calculée. Le tenseur de pression permet à l'utilisateur de voir si le calcul donne une convergence acceptable lorsque la stabilité structurale est atteinte.

Une copie d'un script détaillé ainsi que les fichiers qui sont retournés par la DFT sont discutés en annexe. Si le lecteur est intéressé et désire connaître plus en détails les aspects techniques, celui-ci est invité à les consulter.

3.3.2 Convergence des PPs : E_{cut}

Les fonctions d'onde utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger peuvent être décomposées en ondes planes. Plus le nombre d'ondes utilisées est grand, plus l'onde construite sera ressemblante à l'onde exacte. Cependant les calculs qui nécessitent la manipulation de ces ondes seront plus coûteux en temps. Il est donc nécessaire de fixer un nombre limité d'ondes planes qui doit être un compromis entre temps de calcul et précision.

Il est possible de définir une valeur d'énergie appelée énergie de coupure et notée E_{cut} . Le nombre d'ondes planes est déterminé par la valeur du paramètre E_{cut} . Considerons l'Hamiltonien d'énergie cinétique $\hat{H} = \frac{p^2}{2m}$ et l'orbitale $|\Psi_i\rangle$ construit sur la somme des ondes planes de vecteur d'onde $\vec{k}_i$. On obtient :

$$E_i = \sum_i^N \frac{\hbar^2 \vec{k}_i^2}{2m} \quad (3.1)$$

$$\vec{k}_i = \frac{\sqrt{2mE_i}}{\hbar}$$

Cette énergie de coupure définit une sphère de rayon $\frac{\sqrt{2mE_{cut}}}{\hbar}$ dont les vecteurs d'ondes $\vec{k}_i$ inclus dans son volume forment l'ensemble des ondes planes utilisées pour construire $|\Psi_i\rangle$.

Afin de connaître la valeur du E_{cut} nécessaire pour effectuer un calcul, il est impératif de tester la convergence de l'énergie totale qui dépend des PPs choisis. Le PP qui a besoin du plus grand nombre d'ondes planes pour converger fixe la valeur du E_{cut} .

3.3.3 Equation d'état de Murnaghan

L'équation d'état de Murnaghan établie par le mathématicien irlandais Murnaghan [35] prédit l'évolution de la compressibilité d'un matériau solide en fonction de la pression qu'il subit. Cette équation d'état avait pour but d'expliquer mathématiquement l'observation expérimentale suivante : plus un solide se comprime suite à une contrainte de pression, plus il est difficile de le comprimer.

L'équation d'état de Murnaghan donne l'évolution de l'énergie interne du système en fonction du volume de la maille élémentaire [36] :

$$E = E_0 + \frac{B_0}{B'_0}(V - V_0) + \frac{B_0 V_0}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0 - 1} - 1 \right] \quad (3.2)$$

Cette équation prend comme paramètres :

- E_0 : L'énergie interne

- B_0 : Le module d'élasticité isostatique
- B_0' : La dérivé du module d'élasticité isostatique en fonction de la pression pour $P = 0$ kbar
- V_0 : Volume d'une maille élémentaire

Afin de commencer tout calcul de structure sur un nouveau matériau il est nécessaire de s'assurer de la convergence des PP's utilisés, de fixer la valeur optimale du E_{cut} et de vérifier si la structure calculée est en accord avec les données expérimentales.

Pour cela, un calcul de relaxation de structure peut être effectué pour différentes valeurs de E_{cut} en appliquant des pressions hydrostatiques sur la maille élémentaire. Pour chaque pression hydrostatique, la relaxation converge vers un ensemble de paramètres de maille définissant le volume d'équilibre de la maille unitaire. Une fois la self-consistent finale achevée, l'énergie auto-cohérente atteinte et les paramètres de maille peuvent être déduits. L'évolution de l'énergie interne en fonction du volume de la maille élémentaire pour différentes valeurs de E_{cut} est tracée et adaptée avec l'équation d'état de Murnaghan.

Cette étude fut réalisée sur les systèmes bien connus tels que le TiO_2 sous sa forme rutile et le Rb_2O . Des relaxations structurales furent réalisées jusqu'à l'obtention d'une convergence et l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume des mailles élémentaires est tracée dans la figure 3.1.

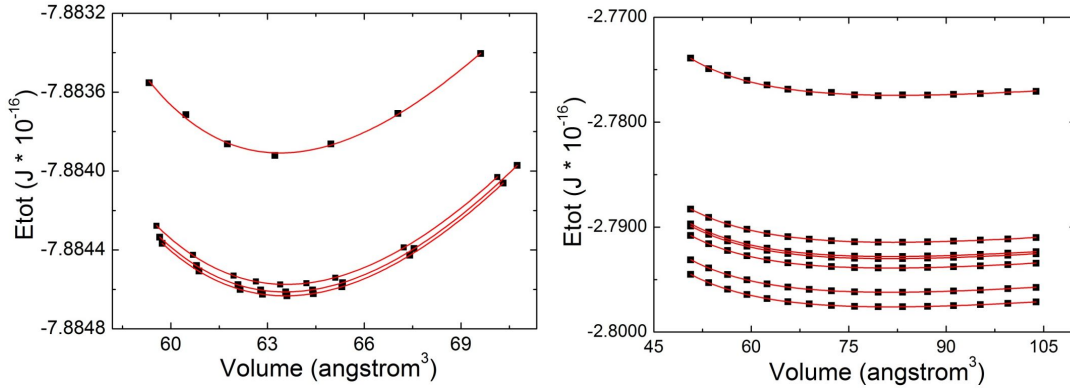


FIGURE 3.1 – Energie totale des structures trouvées par relaxation structurale sur un système de Rb_2O pour méthode LDA (a) et GGA (b). Les nuages de carrés noirs sont des données trouvées par calcul et les courbes en rouge sont les ajustements réalisés avec l'équation d'état de Murnaghan.

Ce test de convergence a été réalisé avec la GGA et la LDA. En utilisant l'équation d'état de Murnaghan (3.2), un ajustement de ces courbes est réalisé et les paramètres extraits sont tracés sur la figure 3.2 en fonction de l'énergie de coupe utilisée.

Dans cette figure uniquement l'évolution de V_0 and B_0 est représentée pour la fonctionnelle GGA pour le système Rb_2O en noir et pour le système TiO_2 rutile en rouge. Pour le TiO_2 rutile la convergence est atteinte pour une valeur de E_{cut} d'environ 35 Ryd alors qu'il faut 50 Ryd pour le Rb_2O . On voit que le paramètre B_0 converge pour une valeur de E_{cut} supérieure à celle nécessaire pour que V_0 converge.

Il semble correct de choisir une valeur de E_{cut} de 50 Ryd pour la suite de l'étude du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ car tous les paramètres extraits des ajustements avec Murnaghan ont convergés vers cette valeur, et ce pour chaque système. Ces observations ont donc fait choisir une valeur de E_{cut} de 50 Ryd pour les calculs de relaxation structurale sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Pour finir la phase de test de convergence des pseudo-potentiels les résultats des paramètres extraits des ajustements avec l'équation d'état de Murnaghan sont comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature, ces comparaisons sont listées dans le tableau 3.2.

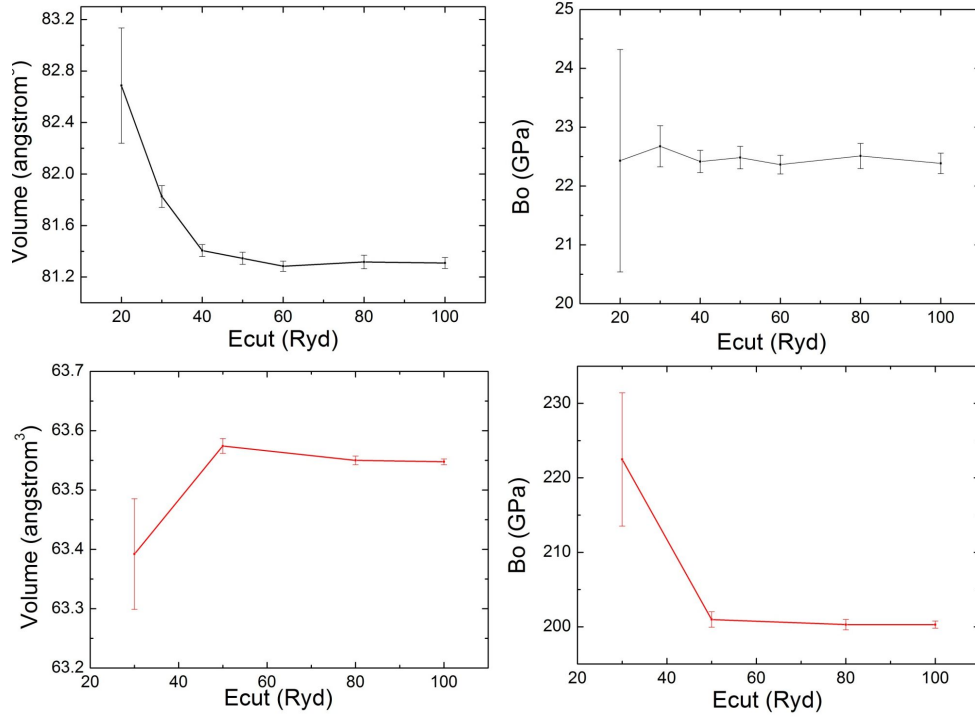


FIGURE 3.2 – Evolution du volume de la maille élémentaire et du module d'élasticité isostatique extraits des ajustements de Murnaghan en fonction du E_{cut} correspondant. Les courbes noires correspondent au système Rb₂O et les courbes rouge au TiO₂. Uniquement le cas GGA est présenté ici.

Rb ₂ O				
Paramètre	GGA	LDA	Expérimental	Théorique
E _o (J)	-2.7976×10^{-16}	-2.8026×10^{-16}	–	–
V _o (Å ³)	331.0 ± 0.6	283.5 ± 0.8	306.5 [37]	321.7 [38]
B _o (GPa)	22.39 ± 0.17	31.93 ± 0.16	–	30 [38]
B _o '	4.09 ± 0.04	4.79 ± 0.08	–	–
TiO ₂ rutile				
Paramètre	GGA	LDA	Expérimental	Théorique
E _o (J)	-7.88463×10^{-16}	-7.88068×10^{-16}	–	–
V _o (Å ³)	63.548 ± 0.005	60.091 ± 0.002	62.428, 62.422 [39, 40]	64.19 [41], 63.06 [42]
B _o (GPa)	200.3 ± 0.5	241.7 ± 0.2	211, 230, 216 [43, 44, 45]	240 [41], 258 [42]
B _o '	6.10 ± 0.12	5.23 ± 0.07	6.76 [43, 44, 45, 46]	4.63 [41], 4.736 [42]

TABLE 3.2 – Paramètres convergés extraits des ajustements de l'équation d'état de Murnaghan sur les relaxations structurales faites sur le Rb₂O et TiO₂ rutile.

Les données extraites sont en bon accord avec ce qui peut être trouvé dans la littérature sur le point de vue théorique et expérimentale. De plus, l'encadrement des valeurs expérimentales par les calculs LDA et GGA est aussi observé. La LDA tend à sous-estimer la taille des systèmes et les distances interatomiques des entités composant le matériau. Il en découle donc une sous-estimation du volume et une surestimation du module d'élasticité isostatique, inversement pour la GGA qui tend à surestimer les distances interatomiques.

Les positions atomiques des cinq atomes irréductibles déterminées par les calculs de relaxation sont donnés dans tableau 3.4 pour les fonctionnelles LDA, GGA ainsi que par DRX sur monocristal.

Paramètres	GGA	LDA	DRX
E_0 (eV)	-980.12443	-980.41921	–
B_0 (GPa)	52.5872 ± 0.3837	70.9824 ± 0.191257	–
B_0'	8.82856 ± 0.5949	4.58812 ± 0.28367	–
V_0	298.68754	278.10527	297.84(4)
a (Å)	11.3318	11.1425	11.3246(8)
b (Å)	3.8322	3.7492	3.8261(3)
c (Å)	6.9863	6.7665	6.9864(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	100.1095	100.3272	100.287(7)
γ (°)	90	90	90

TABLE 3.3 – Liste des paramètres de mailles du matériau $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ issue des calculs de DFT avec les fonctionnelles LDA et GGA avec des PPs Ultra-Soft, et des mesures expérimentales de DRX sur monocristal

Atomes	Axes	GGA	LDA	DRX
Rb	$\vec{a}$	0.39970	0.40211	0.40152(4)
	$\vec{b}$	0.5	0.5	0.5
	$\vec{c}$	0.15066	0.15063	0.15180(7)
Ti	$\vec{a}$	0.14764	0.14770	0.14753(7)
	$\vec{b}$	0.5	0.5	0.5
	$\vec{c}$	0.40883	0.40883	0.41139(1)
O_1	$\vec{a}$	0.12458	0.12458	0.1239(3)
	$\vec{b}$	0.5	0.5	0.5
	$\vec{c}$	0.15305	0.15305	0.1640(5)
O_2	$\vec{a}$	0.32306	0.32306	0.3222(3)
	$\vec{b}$	0.5	0.5	0.5
	$\vec{c}$	0.51889	0.51889	0.5200(5)
O_3	$\vec{a}$	0.5	0.5	0.5
	$\vec{b}$	0	0	0
	$\vec{c}$	0.5	0.5	0.5

TABLE 3.4 – Positions atomiques calculées par DFT pour les fonctionnelles LDA et GGA, et celles trouvées par DRX sur monocristal. Les positions sont données sous forme de fraction des vecteurs de la maille élémentaire.

3.4.2 Utilisation des PPs NC

Une étude similaire a été effectuée avec l'utilisation des PPs de type Norm Conserving listés dans le tableau 3.1. La convergence d'une structure stable a été atteinte pour une valeur de E_{cut} de 120 Ryd, valeur largement plus élevée que celle de l'étude réalisée avec les PPs-US, augmentant considérablement le temps de calcul. Cette observation concernant les hautes valeurs de E_{cut} pour les PPs NC comparées à celles des PPs US est connue.

Les valeurs de structures convergées dans le cadre d'une étude avec les PPs NC sont listées dans le tableau 3.5

De plus, une fois la relaxation structurale finie et le calcul de self-consistent final achevé, des contraintes de pression de 88 kbar sont exercées sur la maille élémentaire dans le cas de la GGA. Ce résultat indique que même si les calculs DFT convergent vers une structure stable, de fortes contraintes existent sur les liens interatomiques attestant d'une frustration de la structure déterminée. L'erreur relative sur le volume entre les données théoriques et expérimentales sont de 32.8% pour la GGA et 15.8% pour la LDA.

Les PPs NC ne permettent pas d'obtenir une structure fiable pour le matériau $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et

Paramètres	GGA	LDA	DRX
E ₀ (eV)	-978.91081600	-979.65742629	–
V ₀	200.001	250.770	297.84(4)
a (Å)	9.4863	10.5998	11.3246(8)
b (Å)	3.7307	3.7743	3.8261(3)
c (Å)	5.6545	6.2683	6.9864(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	95.453	101.8283	100.287(7)
γ (°)	90	90	90

TABLE 3.5 – Liste des paramètres de mailles du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, issus des calculs de DFT avec les fonctionnelles LDA et GGA avec des PPs Norm-Conserving, et des mesures expérimentales de DRX sur monocristal

en cohérence avec les mesures expérimentales. Cette observation montre que l’obtention d’une structure stable par le biais de la DFT ne se résume pas simplement à faire tourner des codes. Il est nécessaire de tester tous les ingrédients injectés dans le script afin de pouvoir atteindre une structure fiable.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été effectué des calculs de structures en utilisant des Pseudo-Potentiels Ultra-Soft. Avant de pouvoir réaliser les calculs de relaxation de structure, la viabilité des Pseudo-Potentiels a été assurée en effectuant des tests sur des structures connues tel que le TiO_2 et Rb_2O . En partant des positions atomiques et paramètres de maille déterminés par la DRX sur monocristaux, la relaxation de structure par DFT a convergé vers une structure en excellent accord avec les données DRX. Le calcul des modes vibratoires étant très sensible à la précision de la structure du matériau, il a donc pu être établi une base solide pour des futurs calculs théoriques des modes vibratoires du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ sous la forme monoclinique C2/m . Ces résultats seront développés dans le chapitre 8

Chapitre 4

Techniques expérimentales pour les mesures de transport électrique

A travers ce chapitre il sera évoqué tous les aspects techniques concernant les mesures expérimentales de transport électrique et de la mise en contact des échantillons. Le terme transport électrique se réfère à tous les mécanismes contribuant à l'apparition de courant électrique suite à l'application d'une tension. Plusieurs mécanismes peuvent être à l'oeuvre dans le matériau d'étude : pouvoir différencier la nature des mécanismes existant et contribuant aux mesures de courants est une préoccupation principale. L'étude des propriétés de transport électrique concernant le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est le cadre d'étude des travaux présentés dans ce manuscrit. Pour réaliser des études aussi poussées, avoir accès à un dispositif expérimental capable de contrôler proprement le système étudié est nécessaire.

De plus, maîtriser la géométrie de contact pour réaliser les mesures sur le matériau, ainsi que le choix des matériaux utilisés pour les contacts est critique pour établir une base solide permettant des interprétations physiques valables.

Ce chapitre traite de tous les procédés expérimentaux utilisés entre la fin de la synthèse et la réalisation des mesures électroniques. L'instrumentation et les aspects techniques ont aussi mentionnés.

4.1 PPMS - Un système de contrôle de température

Une grande partie des mesures concernant les propriétés électriques ont été réalisées dans un Physical Property Measurement System (PPMS) créé par Quantum Design. Cet instrument possède un contrôle de température extrêmement performant. L'échantillon est placé à l'intérieur de la chambre d'échantillon gardée sous 10 Torr d'hélium, située au milieu d'une bobine magnétique capable de générer 14 T. Cette chambre est encerclée par un bain d'hélium utilisé par le PPMS pour thermaliser la chambre à échantillon et garder la bobine dans un état supraconducteur. Le bain d'hélium est lui aussi entouré par un réservoir d'azote liquide qui agit comme un bouclier thermique en arrêtant le rayonnement à 300 K. D'autres matériaux spécialisés sont aussi utilisés pour assurer la bonne isolation thermique du dispositif. Le PPMS offre un contrôle de la température très précis avec une vitesse de balayage pouvant aller de $10 \text{ mK} \cdot \text{min}^{-1}$ à $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, et peut thermaliser entre 400 K et 1.8 K. Les échantillons sont mis en contact avec le porte échantillon, appelé "puck", spécialement conçu par Quantum Design pour le PPMS. Une fois que l'échantillon est contacté sur le puck, il est branché au fond de la chambre à échantillon. Le PPMS est fourni avec son propre système électronique pouvant être contrôlé par GPIB. Cependant le système électronique est conçu pour faire face à une certaine gamme d'impédance. Comme il sera vu plus tard, notre propre instrumentation doit être utilisée pour mener à bien les mesures de transport sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Le choix du puck est important quand l'électronique du PPMS est utilisée pour les mesures. Le programme contrôlant le PPMS, appelé "multivu", applique et mesure les différents paramètres de mesure sur des entrées et sorties établies par défaut et qui ne peuvent être changées. Il faut

veiller à ce que la géométrie de contact de l'échantillon soit bien adaptée avec les entrées et sorties utilisées par multivu. Ceci étant, un pont de contact permettant d'appliquer ou de mesurer des courants et des tensions sur n'importe quelle entrée et sortie du puck a été créé.

Lorsque l'on utilise une instrumentation électronique extérieure au PPMS pour réaliser des mesures il est nécessaire d'utiliser une interface autorisant l'utilisateur à avoir accès aux entrées et sorties du puck. Un câble composé de 14 fils est branché à l'arrière de la chambre d'échantillon du PPMS, et chacun de ces 14 fils est lié à une entrée ou sortie du puck. Ainsi en créant un dispositif artisanal il est possible de relier des câbles BNC à n'importe quelle entrée ou sortie du puck placé dans le PPMS.

4.2 Les instruments de mesure et procédés de contrôle

Les hautes impédances sont un des problèmes principaux rencontrés pendant la progression de nos travaux. Quand les impédances mesurées commencent à être supérieures à plusieurs dizaines de mégaohm, les instruments de mesure doivent être spécialement conçus pour les supporter. L'utilisation d'instruments spécialisés est alors nécessaire.

4.2.1 Mesure du courant instantané

Keithley 2000/2400 & LockIn

Les premières mesures réalisées sur le système $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ le furent avec des Keithleys 2000 et Keithleys 2400. Les Keithleys 2400 ont été utilisés comme source de tension et aussi pour la mesure en tension, et les Keithleys 2000 uniquement pour des mesures de tension. Un détecteur synchrone (Stanford 70L) a été aussi utilisé lorsque l'application d'un champ électrique AC était requise. Pour toutes les mesures utilisant ces instruments, un montage illustré dans la figure 4.1 a été réalisé.

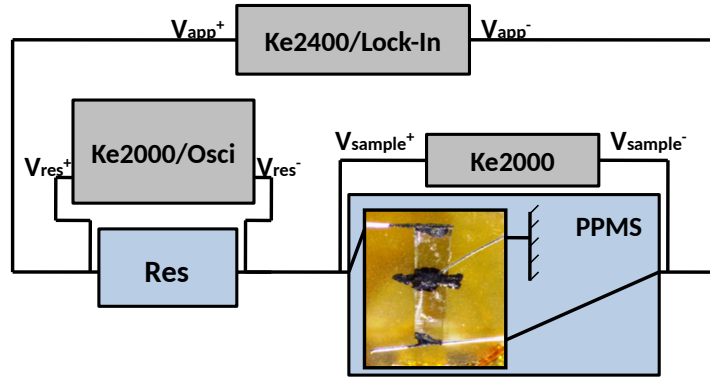


FIGURE 4.1 – Schéma du montage expérimental lors des mesures utilisant l'ensemble Keithley2000/Keithley2400/Stanford 70L/LT224

Une résistance est placée en série avec l'échantillon, et un champ électrique est appliqué aux bornes des deux éléments du circuit. Une mesure du potentiel aux bornes de la résistance et de l'échantillon est simultanément réalisée. Le courant peut donc être déterminé avec une relation ohmique à partir de la chute de potentiel dans la résistance.

Electromètre Keithley 6517b

Pour réaliser des mesures de courant instantané, nous avons opté pour un électromètre Keithley 6517b capable d'appliquer des tensions élevées et de mesurer de faibles courants sur des systèmes d'impédances pouvant aller jusqu'à 200 T Ω . Un programme Labview a été écrit dans le but de pouvoir contrôler par GPIB simultanément le Keithley 6517b et le PPMS. Avec ce programme une tension peut être appliquée et le courant mesuré à n'importe quel point de température. Cette

instrument n'a pas de fonction AC et peut donc appliquer uniquement des tension DC. Afin d'imiter des fréquences AC avec un profil triangulaire, un second programme Labview a été écrit. Celui-ci prend, en entrée, l'amplitude de la tension appliquée qui fixe la gamme de tension d'étude, ainsi qu'un pas de tension qui définit la différence de tension entre chaque point de mesure. Le temps nécessaire pour que le programme applique une tension et mesure le courant, ne peut pas être déterminé par l'utilisateur. En fonction du réglage d'échelle du courant de mesure, le temps entre chaque point varie. L'intervalle de temps entre chaque pas peut être déterminé comme étant le temps total de la mesure divisé par le nombre de pas. Le tableau 4.1 affiche le temps pour chaque point de mesure en fonction de l'amplitude du courant mesurée.

Amplitude courant mesurée (A)	dt (s)
< 200pA	1.92
200pA < < 200nA	1.44
200nA < < 200μA	0.96
200μA <	0.31

TABLE 4.1 – Temps nécessaire à l'électromètre pour mesurer le courant entre chaque point de mesure en fonction de l'amplitude du courant électrique

La fréquence apparente du champ électrique appliqué peut être donnée par :

$$f = \frac{1}{t_{tot}} = \frac{1}{N^{\circ}_{step} \times dt} = \frac{V_{step}}{4 \times V_{amp} \times dt} \quad (4.1)$$

Avec V_{amp} le maximum de l'amplitude atteint par le champ électrique appliqué, V_{step} l'amplitude de tension entre chaque point mesuré, t_{tot} le temps total de la mesure et N°_{step} le nombre total de pas. En gardant des pas de tension relativement petits par rapport à la plage de tension de l'étude, cette approximation est correcte.

Un schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure avec le Ke6517b est montré sur la figure 4.2.

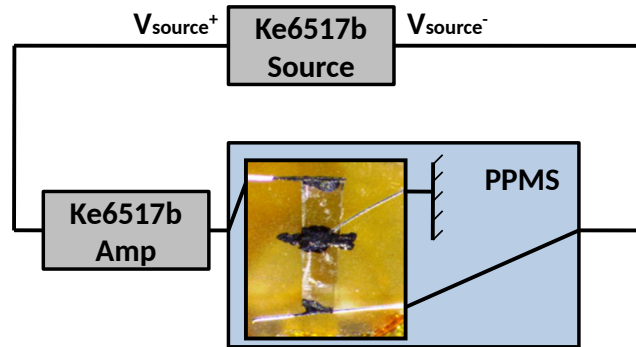


FIGURE 4.2 – Schéma du montage expérimental lors des mesures utilisant le Keithley 6517b

Oscilloscope LT224 Lecroy

Pour réaliser les mesures alternatives avec des fréquences supérieures à plusieurs centaines de millihertz, il est nécessaire de mesurer le courant avec un montage similaire à celui de la figure 4.1. Selon que l'utilisateur travaille en source, de courant ou en source de tension la résistance doit être de valeur plus ou moins grande que celle du matériau. Dans le cas présent, les deux scénarios sont difficiles à réaliser en raison de l'impossibilité de trouver des résistances plus élevées que celle du $Rb_2Ti_2O_5$ et à la difficulté de mesurer de faibles courants.

Les mesures réalisées avec une résistance inférieure à celle du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ étaient très bruitées. Seule quelques mesures réalisées avec ce circuit ont eu un bon rapport signal sur bruit. Elles concernent uniquement un échantillon dont la valeur de résistance est suffisamment faible. Étant donné que la valeur de l'impédance de l'échantillon varie de six ordres de grandeur en fonction de la température, ce type de mesure peut être réalisé uniquement sur la gamme de température entre 200 K et 330 K. Une résistance de $200\text{ k}\Omega$ est mise en série avec l'échantillon. Un Agilent 33220A applique une tension AC avec une amplitude de 10V et une fréquence pouvant aller de quelques centaines de microhertz à 10 MHz. La chute de tension dans la résistance est mesurée par un oscilloscope LT224 Lecroy relié en GPIB. Là encore, afin de pouvoir contrôler tous les éléments du montage un programme Labview a été écrit.

4.2.2 Mesures de permittivité

Solartron

Les mesures de permittivité ont été réalisées avec un Solartron 1296 Dielectric interface et un Solartron 1260 impedance-gain-phase analyser. Le Solartron 1260 mesure une impédance DC et applique des tensions DC tandis que le Solartron 1296 effectue une détection synchrone et mesure l'impédance et la capacitance du système. Ces deux instruments sont conçus pour travailler ensemble. Un logiciel appelé "Smart" pouvant lire des programmes Labview est fourni avec les appareils. Le programme labview contrôlant les points de température du PPMS peut être inclus dans les séquences écrites avec "Smart".

Afin de pouvoir extraire les véritables contributions du matériau mesuré, le background du puck est d'abord mesuré et soustrait juste après les mesures faites sur le matériau. Le dispositif complet formé du puck, PPMS et câbles électroniques est considéré comme une capacitance ajoutée en parallèle à l'échantillon.

4.3 Atelier de préparation des échantillons et contacts

Le contact entre les échantillons et le porte échantillon est réalisé avec des fils collés à l'échantillon pour assurer le contact physique entre les fils et la surface du matériau. Trois points importants peuvent être soulevés ici : Le choix des matériaux constituant les fils, la colle et la géométrie de contact utilisée.

4.3.1 géométrie de contact

Deux géométries de contact peuvent être utilisées selon la conductivité et l'impédance du matériau, une géométrie dite "deux points" ou "quatre points". Supposons dans un premier temps que les propriétés de conduction du matériau sont isotropes et que le gradient du champ électrique créé par le courant appliqué est linéaire le long de l'échantillon. Suivant la nature du matériau étudié et celle des matériaux utilisés pour les contacts, des résistances de contact peuvent apparaître. Ces résistances de contact se comportent comme des résistances ajoutées en série avec l'échantillon. Lorsque l'on travaille en source de courant, quelle que soit la valeur de ces résistances, le courant passe à travers l'échantillon de façon inchangé. Cependant, le potentiel mesuré aux électrodes où le courant est appliqué est plus élevé que ce qu'il devrait être, étant donné qu'une partie de la tension mesurée provient de la chute de potentiel dans les résistances de contact. La résistance déduite de ce genre de mesures est celle de la résistance de l'échantillon plus celle de la résistance de contact. Afin de pouvoir s'affranchir des résistances de contact, une mesure en quatre points peut être réalisée. Il est alors possible de mesurer la chute de potentiel le long du matériau sur d'autres électrodes que celles utilisées pour appliquer le courant. Ces électrodes doivent être placées entre les deux électrodes où le courant est appliqué. Grâce au gradient linéaire de champ électrique le long du matériau, par un simple produit en croix, il est possible d'avoir accès à la valeur exacte du champ électrique entre les deux électrodes de mesure. De cette façon on se libère de toutes impédances de contact. Cette méthode est valable uniquement pour des systèmes dont les résistances

sont suffisamment basses ($\leq 10^4 \Omega$).

Dans le cas où l'impédance du matériau est plus élevée ($\geq 10^5 \Omega$) les résistances de contact commencent à être négligeables comparées à l'impédance du matériau. Le besoin d'éviter les résistances de contact n'est plus aussi critique que pour le cas précédent. De plus, l'approximation concernant la linéarité du gradient de champ électrique le long du matériau est erronée. Dans ce cas, une mesure en quatre points donne lieu à de fausses interprétations. Il est alors nécessaire d'utiliser une géométrie à deux points qui est alors plus appropriée.

Durant l'étude réalisée sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ les deux méthodes ont été utilisées et vérifiées, et la méthode en deux points est la plus appropriée.

4.3.2 Choix des matériaux et étapes de la réalisation des contacts

Il est usuel de dire que plus le matériau est conducteur mieux c'est. Cependant, face à des matériaux complexes, d'autres problèmes peuvent apparaître. Des migrations d'espèces chargées à la surface ou à l'intérieur du matériau peuvent apparaître. Ces entités migrantes proviennent essentiellement des fils ou de la colle utilisés pour assurer le contact. Des chemins de plus hautes conductivités peuvent apparaître, court-circuitant les propriétés de transport bulk du matériau d'étude. Le matériau le plus utilisé est l'argent à cause de sa très bonne conductivité. Mais les ions Ag^+ sont extrêmement mobiles et peuvent facilement quitter la colle et migrer à l'intérieur de l'échantillon le long du champ électrique appliqué. Afin de s'assurer que les comportements de transport électrique sont intrinsèques au matériau d'étude, il est judicieux d'effectuer un ensemble de mesures avec des matériaux différents d'une mesure à l'autre pour les fils et les colles.

Afin d'éliminer tout phénomène de diffusion ionique provenant de la colle, une colle époxy à base de carbone a été choisie pour réaliser les mesures de transport. Des fils d'argent ont été utilisés en évitant à tout prix le contact direct entre le matériau et le fil afin d'éviter toute migration. La colle carbone est une résine époxy durcissant qui doit être chauffée à 120°C afin qu'elle puisse se solidifier et atteindre sa conductivité maximale. Le tableau suivant liste les différents matériaux utilisés pour les contacts ainsi que leurs caractéristiques.

Fils			
Matériau	Conductivité	Mobilité ionique	Observation
Argent	$6,3 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$	Elevée	–
Or	$4,5 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$	faible	Cher
Cuivre	$6,0 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$	faible	Oxydable
Colle			
Material	Conductivité	Mobilité ionique	Observation
Argent	$3,3 \cdot 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$	Très élevée	–
Carbone	$5,0 \cdot 10^1 \text{ S.cm}^{-1}$	Très faible	–

TABLE 4.2 – Liste des différents matériaux utilisés et de leurs propriétés pour la réalisation de contacts sur les échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Pour être sûr que les propriétés électriques mesurées soient intrinsèques au volume du matériau, une électrode de garde reliée à la masse est connectée à l'échantillon. Cette électrode est placée entre les électrodes de mesure afin que toutes les contributions de conduction de surface soient supprimées. De cette façon si un chemin de surface plus conducteur que le volume du matériau se crée, celui-ci sera court-circuité. Toutes les mesures réalisées avec ou sans électrodes de garde montrent les mêmes comportements de transport électrique. Certaines mesures ont donc pu être réalisées sans cette électrode de garde lorsque la géométrie de l'échantillon ne le permettait pas.

Nous avons aussi utilisé des fils d'or sur certains échantillons de mesure afin d'exclure totalement la migration d'ion argent et aucun changement dans les propriétés de transport électrique du matériau n'a été aperçu.

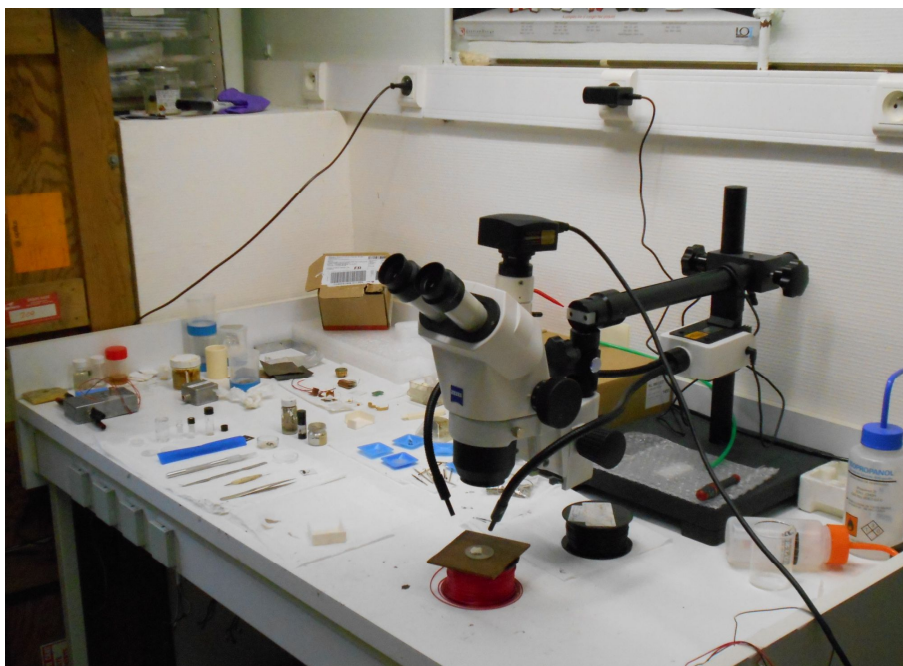


FIGURE 4.3 – Etabli utilisé pour réaliser les contacts sur les échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ afin de pouvoir les mesurer électroniquement

Toutes les préparations pré-mesures ont été réalisées sur l'établi présenté sur la figure 4.3. Une aiguille à coudre attachée à un cure-dent est utilisée afin de pouvoir manipuler les microcristaux et appliquer les points de laque carbone. La pointe de l'aiguille a été légèrement limée en bout de pointe pour la rendre plus fine. Des points de laque de quelques dizaines de micromètre ont put être appliqués. Tous les contacts sont réalisés par le biais d'une lunette binoculaire afin de pouvoir opérer facilement sur les échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Les étapes de contact allant de l'extraction de la fournée de synthèse jusqu'aux mesures de transport sont affichées sur la figure 4.4. Toutes ces images ont été prises avec la lunette binoculaire qui se trouve sur la droite de l'établi sur la figure 4.3.

La figure 4.4.a montre l'image d'un puck AC prêt à être utilisé comme porte échantillon. Avant chaque utilisation les pucks sont nettoyés et rincés à l'éthanol.

La figure 4.4.b montre l'image d'un cristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ extrait de la fournée de synthèse appelée "batch-e". Même si l'échantillon ressemble visuellement à un monocristal il est composé de plusieurs cristaux. Le critère de sélection avant chaque mesure de transport était principalement basé sur la forme rectangulaire du cristal et sur sa transparence qui assure une certaine cristallinité.

La figure 4.4.c montre un substrat de MgO utilisé pour s'assurer que l'échantillon soit électriquement isolé. La conductivité du MgO est de 10^{-10}S.cm^{-1} [47, 48]. Du vernis Général Electric a été utilisé pour coller le MgO au puck.

La figure 4.4.d affiche le cristal photographié dans la figure 4.4.b collé sur le substrat de MgO. Il est nécessaire que l'échantillon soit en contact avec le substrat pour assurer une bonne thermalisation. De la laque carbone a été utilisée car elle est très stable entre 400 K et 2 K. De plus, pour réaliser l'électrode de garde il est impératif qu'un conducteur électrique recouvre une partie de la surface inférieur de l'échantillon.

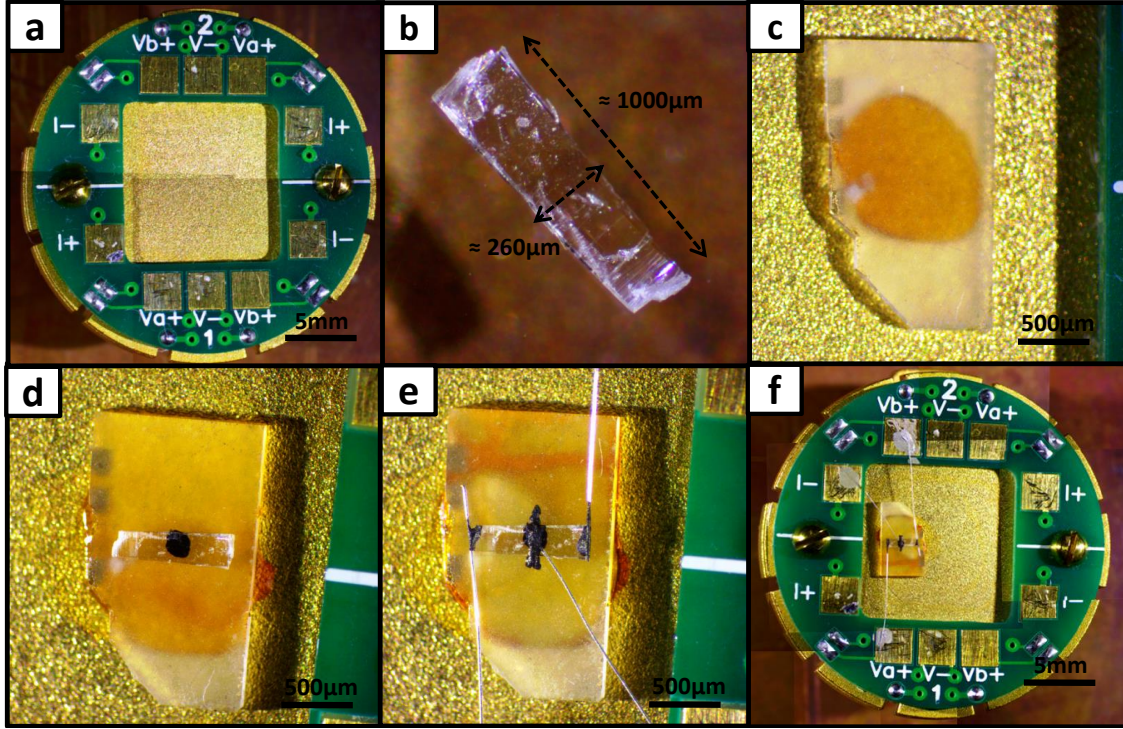


FIGURE 4.4 – Cette figure montre les différentes étapes lors de la réalisation de contact afin de préparer un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ à une mesure de transport dans le PPMS. Un grossissement par lunette binoculaire a été effectué afin de pouvoir mieux voir chaque étape.

Sur la figure 4.4.e des fils d'argents ont été collés aux deux extrémités de l'échantillon en évitant que les points de colle carbone ne touchent le MgO . Ces deux contacts sont utilisés pour appliquer le champ électrique. Un fil d'argent est également collé au centre de l'échantillon. A cet endroit, la colle carbone entoure entièrement l'échantillon afin de pouvoir bloquer tout chemin de conduction de surface.

La figure 4.4.f montre une visualisation globale du puck sur lequel est contacté l'échantillon prêt à être mesuré. Les fils d'argent sont contactés sur les pads 2Vb+ et 1Va+ et le pad 2I- est utilisé sert à relier l'électrode de garde à la masse. Les fils d'argent sont reliés aux pads avec de la laque d'argent car celle-ci est très facile à retirer lorsque l'on souhaite nettoyer le puck.

4.3.3 Information pratique concernant les échantillons de mesure

La taille des échantillons a été conventionnellement choisie comme représenté sur le schéma de la figure 4.5 :

Dans le reste du manuscrit la taille des échantillons sera notée : $\ell \times L \times h$. Avec h étant la hauteur de l'échantillon, L la largeur et ℓ la longueur dans le cas où l'échantillon de mesure serait sous forme cristalline. Lorsque des mesures sur une céramique de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ sera réalisée, les dimensions de contact seront notées : $h \times r$.

Il est important de ne pas confondre ces trois directions avec les axes cristallographiques. Les cristaux croissent dans le sens de l'axe cristallographique b , cette orientation se rattachent à l'orientation conventionnelle ℓ . L'axe cristallographique a est suivant L et c suivant h (à un facteur angulaire près).

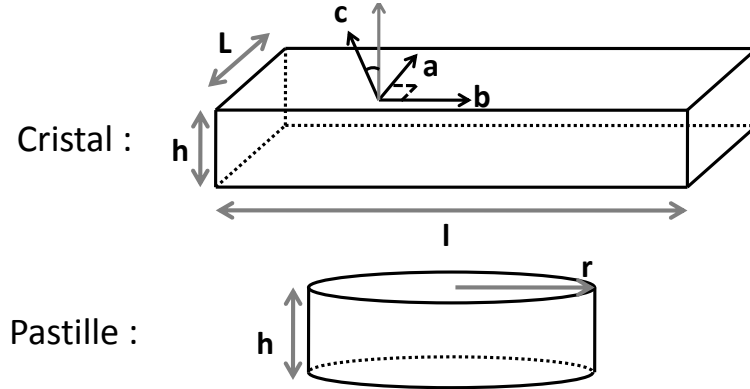


FIGURE 4.5 – Schémas des géométries utilisées pour contacter un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ sous forme cristalline et sous forme de céramique (pastille).

Afin de s'assurer que les propriétés électriques mesurées soient intrinsèques au composé $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ des dizaines d'échantillons ont été mesurés au cours des travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit. Seules les mesures réalisées sur quelques échantillons, donnant les signaux les plus propres et dont la géométrie de contact était la mieux contrôlée, sont discutés dans ce manuscrit. Afin de permettre au lecteur d'avoir les informations techniques sur les échantillons dont les mesures sont rapportés dans ce manuscrit, l'ensemble des paramètres de contact pour chaque échantillon est listé dans le tableau 4.3.

$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$				
Nom	Dopé	Nature	Dimensions ($\approx$)	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Nantes_Nb_d_1}$	Oui	Polycristal	$1000\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Nantes_c_1}$	Non	Polycristal	$1000\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_d}$	Non	Polycristal	$1000\text{ }\mu\text{m} \times 350\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_w}$	Non	Polycristal	$1100\text{ }\mu\text{m} \times 400\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bl}$	Non	Polycristal	$540\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bn}$	Non	Polycristal	$1600\text{ }\mu\text{m} \times 315\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bo}$	Non	Polycristal	$1200\text{ }\mu\text{m} \times 550\text{ }\mu\text{m} \times 220\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bu}$	Non	Polycristal	$2000\text{ }\mu\text{m} \times 400\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_PE1}$	Non	Céramique	$1000\text{ }\mu\text{m} \times 5500\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bw}$	Non	Polycristal	$1000\text{ }\mu\text{m} \times 320\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$	
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_SEC_d}$	Non	Polycristal	$700\text{ }\mu\text{m} \times 350\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$	

TABLE 4.3 – Liste des différents échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dont les résultats sont présentés dans ce manuscrit de thèse.

4.4 Conclusion

A travers ce chapitre nous avons détaillé les différents aspects techniques à prendre en compte lors d'une étude des propriétés de transport pour des matériaux diélectriques présentant de très faibles valeurs de la conductivité électronique. L'utilisation d'un électromètre à forte impédance d'entrée pour les mesures de courant direct et d'un Solatron pour les mesures de capacitance est

nécessaire. Afin de pouvoir contrôler précisément la température, nous avons utilisé un PPMS de Quantum Design relié par GPIB et contrôlé par Labview.

Il a aussi été évoqué les différents matériaux utilisés pour réaliser les contacts avec le matériau d'étude, et notamment l'utilisation d'une résine époxy de carbone conductrice afin d'éviter toute migration des ions argent présents dans les fils de contact.

Les échantillons sur lesquels des mesures de transport ont été présentées dans ce manuscrit sont listés en fin de chapitre, avec les géométries de contact utilisées.

Chapitre 5

Etude du transport dans $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Dans ce chapitre, seront décrites les mesures de courant instantané réalisées sur le matériau $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ en fonction de la température. Dans un premier temps, il est discuté des résultats obtenus lors de mesures de résistivité DC en fonction de la température. Lors de ces mesures avec des champs électriques oscillants, des signatures typiques de systèmes ferroélectriques ont été observées et sont analysées.

5.1 Transport DC

Lors d'une première approche, une étude de la résistivité du composé est réalisée en fonction de la température. En appliquant une tension, une mesure instantanée du courant est effectuée tout en balayant la température. Il est possible de déduire une résistivité du matériau en mesurant par simple loi ohmique la résistance et en la rapportant sur la géométrie du cristal. Les matériaux sont soit purs, soit dopés avec du Niobium à 5%.

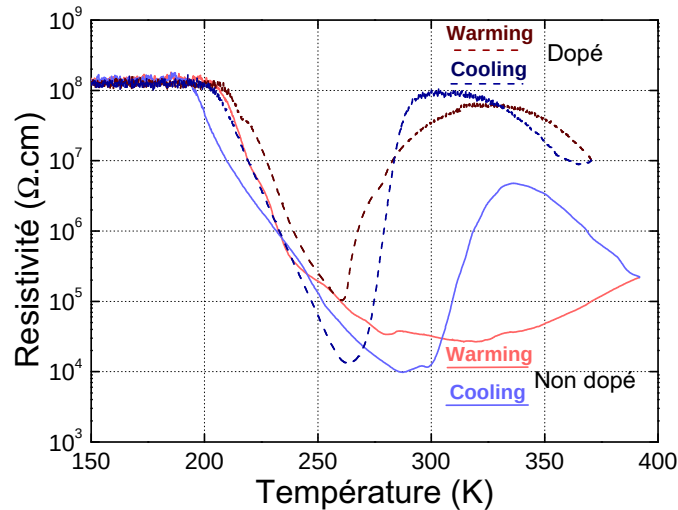


FIGURE 5.1 – Courbes de résistivité pour des échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ purs ($\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_c_1$) et dopés Nb ($\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_Nb_d_1$) pendant des descentes (courbes bleues) et montées (courbes rouges) en température. Les courbes claires représentent le cycle descente/montée pour l'échantillon dopé au Nb et les courbes foncées pour l'échantillon pur. $V = 1 \text{ V}$, $v_{temp} = 4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Dimension des échantillons $\approx 1000 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

Les courbes caractéristiques de résistivité pour des échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et $\text{Rb}_2\text{Ti}_{1.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_5$ sont représentées sur la figure 5.1. La dimension des cristaux mesurés est typiquement $1000 \mu\text{m} \times$

$250\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$.

Les courbes foncées sont celles mesurées pour un échantillon dopé au niobium tandis que les claires sont pour le composé pur. Les courbes bleues représentent les descentes en température et les courbes rouges les montées. Chronologiquement, l'ordre des mesure s'articule de cette manière : la montée commence 100 K atteint 375 K pour ensuite redescendre à 100 K.

Les plus basses températures ne sont pas montrées mais la même valeur de résistivité est mesurée jusqu'à 1.8 K. Ce plateau de résistivité est dû à la saturation des instruments de mesure qui sont incapables de mesurer les courants inférieurs à une dizaine de picoampère correspondant à une résistivité de $10^8\ \Omega\text{cm}$.

La valeur minimale de résistivité de $10^4\ \Omega\text{cm}$ est obtenue pour des températures comprises entre 260 K et 290 K. Etrangement, le composé dopé au niobium montre une résistivité plus élevée que son homologue pur [49, 50]. Un dopage en niobium est réputé augmenter généralement le nombre de porteurs de charge dans le matériau et ainsi c'est la conduction électronique qui est supposée augmenter : ce qui n'est pas observé ici.

Si on observe les montées et descentes pour le même échantillon, dopé ou non, on note que les minimums de résistivité sont obtenus dans les mêmes plages de température et que la partie des hautes températures ne semble pas reproductible selon le sens de balayage. Il s'avère que les propriétés de transport sont très sensibles aux variations de température et qu'un régime statique est atteint après des temps caractéristiques bien supérieurs aux temps caractéristiques de balayage utilisés ici ($4\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$). Il est vu dans un prochain chapitre que des temps de relaxation important sont à l'œuvre dans les propriétés de transport du matériau.

Une étude en fonction de la vitesse de balayage en température montre que le comportement du matériau est qualitativement similaire mais quantitativement différent. Cette observation vient souligner l'importance de l'historique des différents paramètres appliqués sur le composé tel que les variations en température et la tension appliquée.

La non superposition des mesures et l'impact des vitesses de balayage en température montrent que des temps de relaxation importants existent et qu'un contrôle très précis de la température est nécessaire pour effectuer une mesure DC. Cela est probablement dû à des temps de relaxation caractéristiques des phénomènes de transport interne de l'échantillon considérablement longs, s'étalant sur des heures voir des jours.

Ces observations font se poser des questions concernant le sens physique de la résistivité telle que mesurée par cette méthode. Une valeur de résistivité est dénuée de sens physique si le système étudié n'est pas dans un régime totalement statique.

Une même analogie que pour la ferroélectricité effectuée au chapitre 1, concernant la nécessité de poser une définition claire suivant le domaine d'étude des matériaux auquel le scientifique appartient, peut être réalisée ici sur le concept de AC et DC. Les gammes de fréquence regroupées dans le régime DC dépendent fortement du domaine d'étude des personnes concernées. Un chercheur qui fait des études sur des phénomènes de transport électronique tel que la supraconductivité dans les jonctions Josephson, utilise des champs électriques de l'ordre du gigahertz. Une étude en fréquence sur des temps caractéristiques de la minute est sans ménagement, une étude considérée comme DC de son point de vue. Ce qui a du sens étant donné que les électrons n'éprouvent aucune difficulté à suivre des champs électriques à des fréquences avoisinant ces ordres de grandeur. Du point de vue diélectrique, les systèmes gouvernés par la physique des électrons ont des fréquences de coupure qui sont de l'ordre du térahertz. En suivant cette approche diélectrique, on peut dire que le régime DC d'un mécanisme donné est atteint lorsque l'impédance imaginaire du système est considérée comme nulle. C'est à dire, lorsque l'aptitude des porteurs de charges à suivre le champ électrique ne provoque plus de déphasage entre le signal appliqué et le signal mesuré. Cette réflexion montre que la différence entre les notions AC et DC n'a du sens qu'à l'intérieur d'un même domaine de la physique des matériaux. Hors de ce domaine, cette notion devient presque caduque.

Dans la suite de ce chapitre, on verra qu'il est difficile d'atteindre un régime statique, et ce même après plusieurs heures de thermalisation. Afin de pouvoir donc mener à bien une étude des propriétés de transport dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ les mesures dites "DC" ont été abandonnées pour des me-

sures de courant réalisées avec des rampes de tension variant en fonction du temps. Cette variation périodique permet d’observer la réponse directe du matériau aux signaux qu’on lui applique. Pour réaliser une telle étude, un ensemble de mesures de cycle courant tension est réalisé en fonction de la température.

Dans le prochain chapitre, des mesures en détection synchrone AC sont réalisées avec de l’instrumentation spécialisée avant d’être comparées avec les mesures réalisées dans ce chapitre.

5.2 Transport Courant-Tension

5.2.1 Courbes I-V en fonction de la température

Comme il vient d’être vu, le matériau est sujet à de fortes variations d’amplitude de résistivité s’étalant sur au moins quatre ordres de grandeur. Trois plages de température semblent exister, dans lesquelles le matériau adopte des comportements différents.

En dessous de 200 K le matériau est fortement résistif, atteignant des valeurs de résistivité supérieures à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, valeur correspondant à la limite de résolution du montage expérimental. Entre 200 K et 330 K, la résistivité est plusieurs ordres de grandeurs plus basses que cette valeur. Et au-dessus de 330 K la résistivité est beaucoup plus élevée que celle entre 200 K et 330 K mais sujette à des fortes variations hystérétiques.

Un électromètre Ke6517b est utilisé afin de pouvoir mesurer des fortes impédances. Le profil de balayage en température est en dent de scie, allant de -20 V à 20 V avec des pas de 100 mV, commençant par les tensions négatives. Entre chaque pas le temps moyen est d’environ 1 s, ce qui correspond à une fréquence de mesure de 1 millihertz (voir calcul dans le chapitre 4). A chaque température, la mesure du courant instantané en fonction de la tension appliquée débute après une thermalisation de 10 mn.

Un ensemble de mesures I-V entre 180 K et 400 K ont été réalisées tous les 20 K. Les courbes I-V sont affichées sur la figure 5.2.

En haut à gauche de chaque figure est indiquée la température à laquelle l’acquisition est réalisée. La courbe verte représente le premier cycle en tension et la courbe rouge le dernier cycle. Une fois le cycle commencé, un programme labview conçu pour effectuer l’ensemble des mesures laisse l’acquisition se faire pendant deux heures avant de l’arrêter et de passer à la température suivante. A chaque point de température, il est possible de voir que même après deux heures de mesure les cycles I-V ne sont pas du tout superposés comme l’attestent les différences notables entre les courbes rouges et vertes. Cependant cette non superposition est particulièrement accentuée pour les gammes de températures où les variations de résistivité sont les plus fortes.

Sur la figure 5.3 sont tracés les maximums des courants mesurés dans chaque cycle en fonction de la température, quelle que soit la tension appliquée. Des lignes en pointillés noires tracées dans la figure 5.2 indiquent les valeurs de tension auxquelles sont mesurés les courants maximums.

Une variation de six ordres de grandeurs est observée entre les basses températures et 260 K, où le maximum de conductivité est atteint. Entre les hautes températures et 260 K, seulement quatre ordres de grandeurs de différence sont observés. Il est aussi possible de voir qu’une faible remontée de la conductivité se fait entre 380 K et 400 K. 400 K étant la limite de température du PPMS, aucune étude à température plus élevée n’est réalisée dans le cadre de ce manuscrit.

La même variation en amplitude que celle de la résistivité DC en fonction de la température est remarquée. Dans l’encadré de la figure 5.2 un tracé de ce maximum, en fonction de l’inverse de la température, permet de réaliser un ajustement suivant la loi d’Arrhénus donnant une énergie d’activation de 0.68 eV, soit $65.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ordre de grandeur caractéristique de l’activation d’un mécanisme de conduction dans les solides [51, 52, 53, 54, 55, 56].

Dans la figure 5.2 les courbes à 360 K, 380 K et 400 K ne sont pas affichées car elles sont similaires à la courbe enregistrée à 340 K, sauf pour l’amplitude du courant mesuré qui change légèrement. Le comportement des courbes entre 200 K et 320 K montre la non linéarité des propriétés de transport

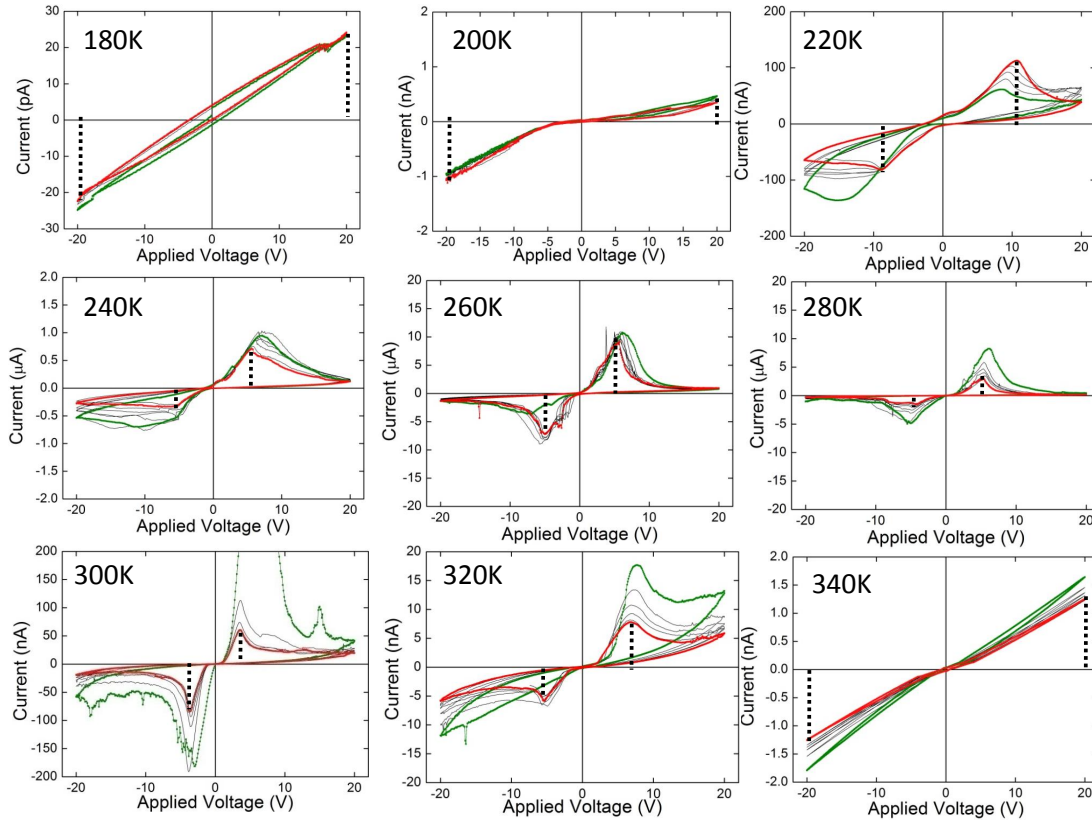


FIGURE 5.2 – Courbes I-V enregistrées à plusieurs températures sous 10 Torr d'hélium. L'échantillon mesuré est $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_w dont la taille est $1100\text{ }\mu\text{m} \times 400\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$. Chaque mesure dure deux heures et une thermalisation de 10 min est effectuée avant chaque début de cyclage. Les courbes noires représentent les données acquises durant l'intégralité des cycles en tension, les courbes vertes représentent les premières courbes de la série de cycles et les rouges les dernières courbes de ces mêmes séries.

du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Pour les températures à l'extérieur de la plage en température où le matériau est fortement actif, les courbes semblent suivre une loi ohmique représentative d'une conduction électronique. Un montage composé d'une résistance en parallèle avec un condensateur peut expliquer leurs formes. Cependant, il est clair qu'un comportement ohmique ne peut expliquer les phénomènes observés pour les courbes enregistrées entre 220 K et 320 K.

A 260 K où les effets sont maximums, un cycle I-V typique d'un matériau ferroélectrique est observé [57, 58, 59]. Deux pics de courant positifs et négatifs apparaissent à respectivement environ +5 V et -5 V. L'élargissement de ces pics se fait sur plusieurs volts, commençant pratiquement lorsque 0 V est franchi. De plus, si on se focalise sur la courbe verte à 260 K, les premiers points enregistrés, qui évoluent vers une tension négative, sont typiques d'une courbe de première polarisation ferroélectrique [58, 59]. Cette nature ferroélectrique est l'objet d'une étude poussée tout au long de ce manuscrit de thèse.

De manière plus générale l'évolution de la forme de ces cycles I-V peut laisser à penser qu'une double transition ferroélectrique/paraélectrique s'opère en fonction de la température. Le matériau semble se comporter de manière paraélectrique en dessous de 200 K et au-dessus de 340 K, avec deux valeurs de conductivités différentes, et de manière ferroélectrique entre 200 K et 340 K comme l'atteste la naissance et la disparition des pics de courant de polarisation lorsque la température évolue.

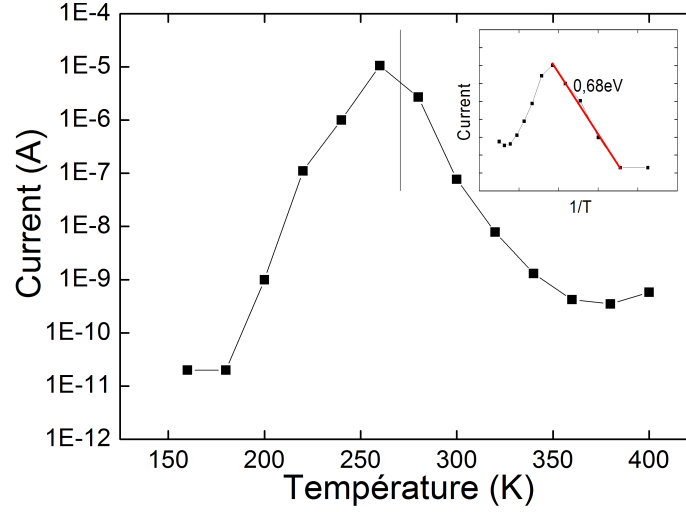


FIGURE 5.3 – Courbes représentant le maximum de courant instantané mesuré en fonction de la température. Les courants sont mesurés dans le cadran positif pour les intensités maximales, et ce quelle que soit la valeur de la tension appliquée. Des lignes en pointillés noirs montrent, à chaque point de température la valeur de tension associée à ce maximum de courant. Dans l'encadré, est affichée l'évolution de ce maximum en fonction de l'inverse de la température. Un ajustement de type Arrhenius donne une énergie d'activation de 0,68 eV (65,58 kJ.mol⁻¹)

5.2.2 Polarisation et permittivité

L'étude de la permittivité et de la polarisation est faite dans cette section uniquement sur l'acquisition effectuée à 260 K dans la section précédente.

On rappelle que le courant mesuré lorsqu'un champ électrique AC est appliqué sur un matériau est donné par :

$$\begin{aligned}
 J(t) &= \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \\
 &= \sigma E(t) + \frac{\partial(\epsilon(t) * E(t))}{\partial t} \\
 &= \sigma E(t) + \frac{\partial(\epsilon_0(1 + \chi(t)) * E(t))}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Dans cette expression il est possible de voir qu'il n'y a pas de dipôles indépendants du champ électrique car ils sont pris en compte dans la susceptibilité électrique.

L'information pertinente concernant le matériau est la susceptibilité diélectrique χ , c'est ce paramètre qui permet de caractériser les propriétés diélectriques d'un matériau d'étude. Mais lors d'une étude de permittivité, les mesures donnent accès à la permittivité relative ϵ_r . Cette permittivité relative prend comme valeur minimale 1, qui correspond à la permittivité du vide ϵ_0 . Lors de l'étude de matériau diélectrique, la susceptibilité diélectrique étant généralement beaucoup plus grande que 1, l'approximation $\epsilon_r \approx \chi$ est souvent faite. On considérera que la valeur de ϵ_r est la permittivité relative intrinsèque du matériau d'étude.

Lorsque l'évolution de la polarisation du matériau en fonction du champ électrique externe est une fonction de ce champ électrique, c'est à dire que cette polarisation est **univaluée** en fonction de celui-ci, la permittivité relative peut être donnée par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{D(t)}{E(t)} \tag{5.2}$$

Dans le cas d'un matériau ferroélectrique, la polarisation rémanente contribue au caractère non-univalué de la polarisation en fonction du champ électrique en raison de l'existence de dipôles permanents qui conservent la polarisation en l'absence de champ électrique appliqué. L'utilisation de l'expression (5.2) donne des valeurs de permittivité divergentes à champ électrique nul.

Dans un cas encore plus restrictif, où la permittivité est constante en fonction du champ électrique, l'expression de ϵ_r peut être ramenée à :

$$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \mathcal{D}(t)}{\partial E(t)} \quad (5.3)$$

Ne pouvant utiliser l'expression de la permittivité donnée par (5.2) dans le cadre de l'étude d'un matériau ferroélectrique, on donne l'évolution de la permittivité suivant la dérivée partielle de la polarisation en fonction du champ électrique comme donné par l'équation (5.3).

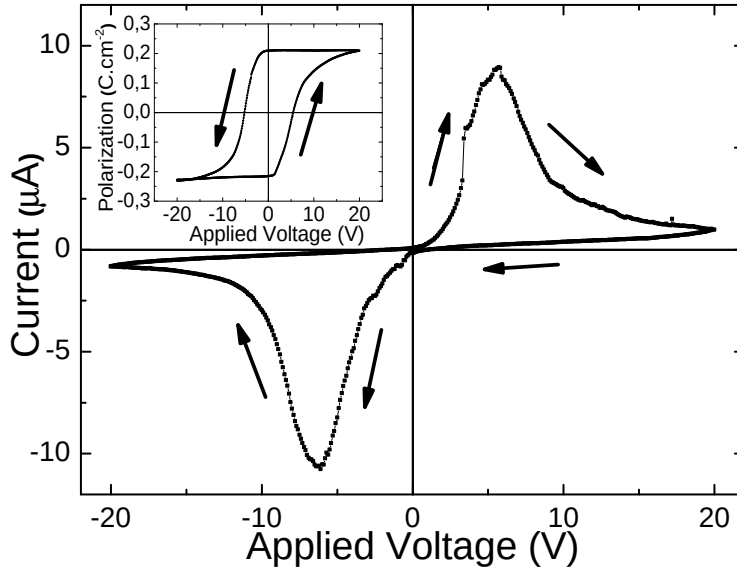


FIGURE 5.4 – Mesure I-V effectuée à 260 K sous 10 Torr d'hélium sur un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Dans l'encadré est tracée la polarisation. La taille de l'échantillon est $1100 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$

Avant de pouvoir déterminer la valeur de polarisation mesurée, il faut soustraire les contributions ohmiques au courant mesuré. Un courant ohmique d'une résistance de $2.6 \cdot 10^7 \Omega$ est soustrait. Il est ensuite possible de calculer l'intégrale du courant de déplacement en fonction du temps. Ce qui donne la charge totale stockée par l'échantillon. En divisant par la surface de contact il est donc possible d'obtenir la densité de charges, soit la polarisation en C.m^{-2} . Les polarisations qui sont calculées dans la suite de ce manuscrit de thèse sont données par l'expression :

$$P(t) = \frac{1}{S} \int_0^t I_D(t) dt \quad (5.4)$$

Afin d'avoir une meilleure précision pour la détermination de la polarisation du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, la totalité des cycles I-V mesurés à 260 K sont moyennés. Les opérations de soustraction des composantes de courant ohmique ont été réalisées sur cette moyenne. Sur la figure 5.4, il est représenté

la moyenne des courbes acquises à 260K.

Dans cette figure la polarisation est tracée dans l'encadré en haut à gauche. Des flèches grises pointent le sens giratoire du cycle conforme aux cycles ferroélectriques. Les valeurs maximales de courant sont pour le pic positif et négatif respectivement à 5.01 V et -5.42 V. Une valeur de $200 \mu\text{C}$ est calculée, qui ramenée sur la taille des contacts ($400 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$), donne une valeur de polarisation saturante d'environ $0,2 \text{C.cm}^{-2}$.

On remarque qu'il s'agit d'une valeur de polarisation colossale. A titre de comparaison, la polarisation issue de la classe de matériau "PZT" dont la composition chimique est $\text{PbZr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}$, est d'environ de 10^{-5}C.cm^{-2} [60, 61]. Ces matériaux piézoélectriques sont très utilisés dans l'industrie.

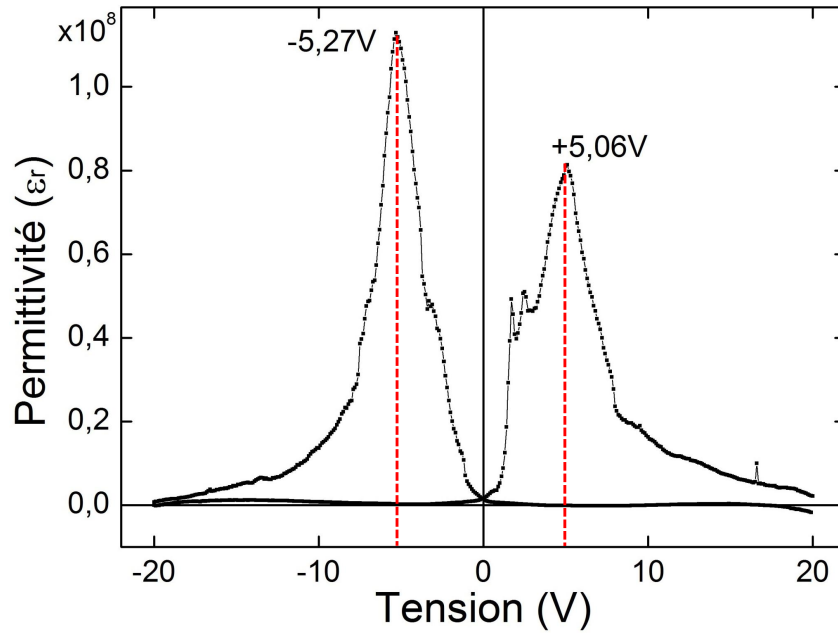


FIGURE 5.5 – Courbe de la permittivité relative pour un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ en fonction de la tension appliqué à 260K. Cette courbe est obtenue à partir de la courbe I-V expérimentale mesurée et en utilisant la relation 5.3

La permittivité relative à 260 K est calculée et son évolution est tracée dans la figure 5.5. La valeur de permittivité relative trouvée pour cet échantillon est d'environ de l'ordre de 10^8 . Les deux pics de retournement du moment dipolaire se trouvent à -5,27V et +5,06V et atteignent respectivement les valeurs de $1,3 \cdot 10^8$ et $8,1 \cdot 10^7$. Cette différence de valeur s'explique par la différence de largeur entre ces deux pics, étant donné que leur surface est la même car égale à la valeur de polarisation saturante.

Cette mesure montre que le courant de polarisation issue d'un retournement de dipôle provient de la variation d'une permittivité colossale. C'est grâce à cette permittivité que des densités de charge aux extrémités de l'échantillon peuvent atteindre $0,2 \text{C.cm}^{-2}$, soit une densité de charge à chaque électrode de $3,12 \cdot 10^{17} \text{e.cm}^{-2}$.

La charge totale de $200 \mu\text{C}$ trouvée lors de ce cyclage I-V est uniquement due aux courants de déplacement présents dans le montage. Le retournement des dipôles au sein du matériau provoque donc le déplacement d'un total de $1,25 \cdot 10^{15}$ charges élémentaires. Ramené à la taille du cristal cela correspond donc à une densité de porteur de charge de $1,13 \cdot 10^{19} \text{e.cm}^{-3}$. En faisant l'hypothèse que les dipôles sont répartis de manière homogène dans le cristal d'étude, chaque maille élémentaire

contribue donc au déplacement de 0,0034e, soit un électron pour 294 mailles élémentaires.

5.3 Activation thermique du matériau

Au cours des mesures réalisées sur ce matériau et en essayant de comprendre les paramètres donnant naissance aux effets électroniques observés, une activation du matériau a été remarquée. Les paramètres responsables de cette activation sont très difficiles à isoler et à contrôler. La première activation qui a été comprise et contrôlée est la nécessité de recuire le matériau à une température supérieure à 350 K sous atmosphère contrôlée. Pendant les premiers ensembles de mesures cet aspect avait été occulté parce que les mesures étaient composées de cycles de montée et descente en température allant jusqu'à 400 K.

La figure 5.6 montre les différents cyclages I-V acquis pour des recuits du matériau sous différentes atmosphères.

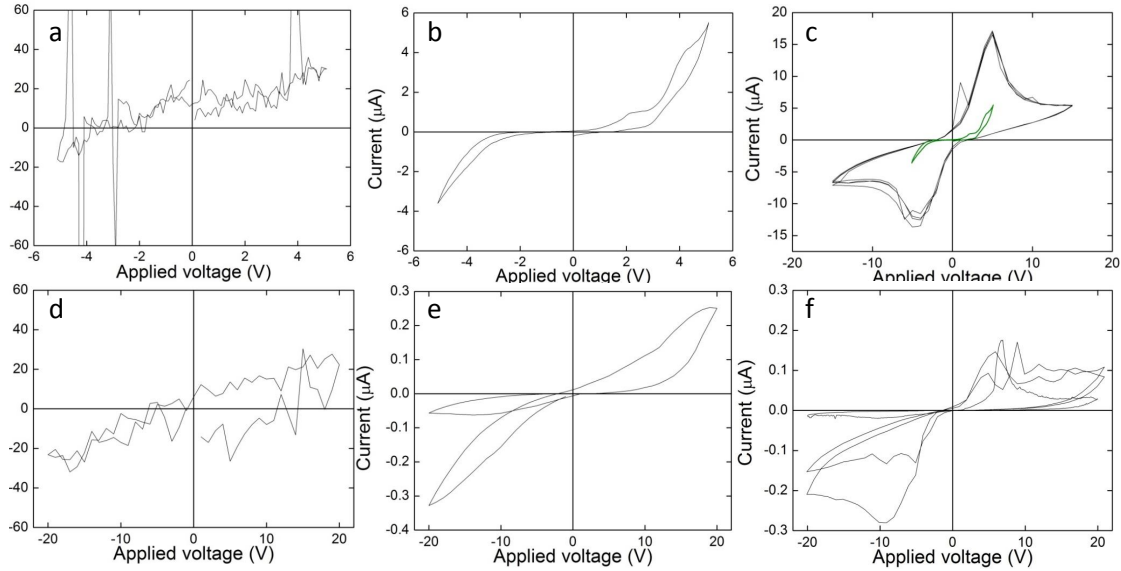


FIGURE 5.6 – Impacts des recuits sur un l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bo}$. La figure a : Courbe I-V enregistrée à 260 K sur l'échantillon venant d'être extrait et connecté selon le protocole de contact du chapitre 5.1. La figure b : Courbe I-V enregistrée à 260 K sur $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bo}$ mais recuit à 400 K sous 10 Torr d'hélium pendant 1 heure. La figure c : Courbe I-V enregistrée à 260 K avec les mêmes conditions que la figure b mais sur une plus grande gamme d'amplitude de tension. La figure d : Courbe I-V enregistrée à 260 K sur $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bo}$ après que l'échantillon ait été recuit sous 780 Torr d'oxygène. La figure e : Courbe I-V enregistrée à 260 K sur $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bo}$ après que l'échantillon ait été recuit sous 10 Torr d'hélium. La figure f : Courbe I-V enregistrée à 260 K sur $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bo}$ après que l'échantillon ait été recuit sous 780 Torr d'hélium.

Avant de commencer l'ensemble des mesures, l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bo}$ est extrait de la fournée de synthèse "batch-c" puis connecté suivant le protocole détaillé dans le chapitre 4. On rappelle qu'une des étapes de ce protocole ayant pour objectif la solidification de la colle carbone consiste à recuire l'échantillon à 123 °C sous atmosphère ambiante. Considérant que l'échantillon atteint son point de fusion à 930 °C lors des synthèses réalisées sous atmosphère ambiante, nous pourrions considérer qu'un recuit sous atmosphère ambiante avant l'application du premier champ électrique ne change pas l'état du statut vierge du composé.

Ainsi un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est considéré comme "non vierge" si et seulement si un recuit sous atmosphère appauvrie en oxygène est réalisé ou qu'un champ électrique lui a été appliqué.

La figure 5.6.a montre le tout premier cycle I-V effectué à 260 K. L'amplitude du courant est de l'ordre de la dizaine de pA alors que plusieurs volts sont appliqués. Même si la courbe est très bruitée une loi ohmique peut être discernée et une résistivité de l'ordre $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ est déduite. Après un recuit à 400 K sous 10 Torr d'hélium pendant plusieurs heures, l'échantillon est ramené à 260 K et un cycle I-V est réalisé et affiché dans la figure 5.6.b. Un signal est alors obtenu donnant une valeur de résistivité d'environ $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. L'allure de la courbe n'apparaît clairement plus ohmique. Afin de pouvoir effectuer un cycle entier la plage de tension est agrandie. La figure 5.6.c affiche un cycle I-V réalisé dans les mêmes conditions que b mais sur une gamme de tension allant de -15 V à 15 V. En vert est tracée la courbe enregistrée dans la figure 5.6.b sur la gamme -5 V, +5 V. Le rapport d'amplitude du courant mesuré entre le cycle I-V de la figure 5.6.a et celui de la figure 5.6.c est d'environ 150 000, ce qui montre clairement l'impact des recuits sous 10 Torr d'hélium à 400 K sur les propriétés de transport du matériau. Il est intéressant de voir que pour cette mesure le matériau a atteint un régime quasi statique car tous les cycles semblent presque superposés alors que la durée de l'acquisition est de 262 s et la fréquence effective de balayage de chaque cycle est de 15 mHz. L'échantillon est ensuite retiré du PPMS et cuit dans un four sous atmosphère d'oxygène à 125 °C pendant plusieurs heures. L'échantillon est lentement refroidi et une fois la température ambiante atteinte, il est placé dans le PPMS et directement amené à 260 K.

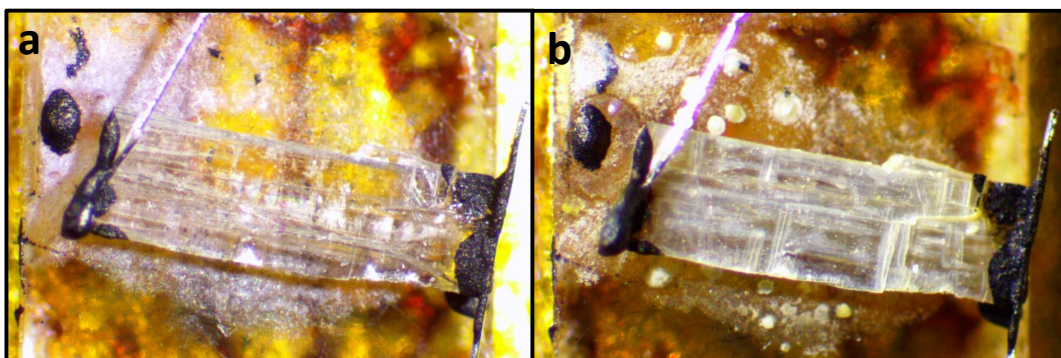


FIGURE 5.7 – Impact visuel des recuits sur un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. La figure a représente un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ venant juste d'être connecté selon le protocole de contact décrit dans le chapitre 4. Son aspect est incolore et transparent. La figure b montre ce même échantillon mais recuit 3 heures sous atmosphère appauvrie en oxygène : il devient opaque.

La figure 5.6.d montre le cycle I-V réalisé à 260 K sous 10 Torr d'hélium une fois l'échantillon recuit sous atmosphère d'oxygène. Le même comportement que dans le cas où l'échantillon est vierge est remarqué, c'est à dire une loi ohmique avec des courants mesurés de quelques dizaines de picoampère alors que plusieurs volts sont appliqués. Une résistivité de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ est retrouvée. L'échantillon est ensuite amené à 400 K sous 10 Torr d'hélium pour être recuit une heure et être mesuré à 260 K. La figure 5.6.e montre le cycle obtenu qui atteste de la reproductibilité de l'activation du matériau par recuit sous vide.

Pour s'assurer que l'activation-désactivation du composé ne soit pas due uniquement aux recuits sous 10 Torr à 400 K, un recuit à 780 Torr d'hélium est réalisé et une mesure à 260 K affichée dans la figure 5.6.f montre que le recuit n'a pas d'impact supplémentaire sur les propriétés du matériau. Cet ensemble d'observation montre que le paramètre impactant les propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est le type d'atmosphère sous lequel les recuits sont effectués. De manière générale, ces observations suggèrent fortement que les lacunes d'oxygène jouent un rôle important dans les propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Toutes ces mesures ont été répétées sur différents échantillons

provenant de fournées de synthèse différentes pour s'assurer de cette activation.

Pour finir sur l'impact des recuits sous atmosphère appauvri en oxygène, on peut mentionner le fait que l'aspect visuel du matériau s'altère avec les recuits. La figure 5.7 montre deux images prises par binoculaire. La figure 5.7.a montre un cristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ venant juste d'être extrait de la fournaise de synthèse et connecté sur le porte échantillon suivant le protocole de contact détaillé dans le chapitre 4. Son aspect est incolore et transparent. La figure 5.7.b montre ce même échantillon mais une fois recuit sous atmosphère appauvri en oxygène pendant 3 heures.

On remarque une opacification de l'échantillon se traduisant par un caractère blanchâtre, signe qu'une altération a eu lieu pendant le recuit.

5.4 Conclusion

Ce chapitre s'inscrit dans une continuité logique dans l'étude du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Il a été constaté dans un tout premier temps de grandes variations de la résistivité en fonction de la température. Ces variations de presque cinq ordres de grandeur s'effectuent entre basse température et haute température le matériau étant plus conducteur entre 200 K et 300 K. De forts effets d'hystérésis sont visibles dans ces mesures DC indiquant une très forte sensibilité du matériau à son histoire thermique et électrique.

Afin de pouvoir mieux comprendre et analyser les propriétés du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ il est donc nécessaire de faire des mesures du courant en faisant varier le champ électrique en fonction du temps et à des températures stables. Des cycles de nature ferroélectrique apparaissent dans la zone de forte conductivité entre 200 K et 300 K. Hors de cette zone le composé semble se comporter comme un matériau paraélectrique. Une intégration du cycle I-V donne l'évolution du cycle de polarisation P-V qui atteint une saturation de $0,2 \text{ C.cm}^{-1}$ avec une valeur du champ coercitif d'environ 5 kV.m^{-1} , ainsi que des valeurs de permittivité équivalente de 10^8 . Ces valeurs pointent vers une nature ferroélectrique.

Pour finir il a aussi été mis en avant que la seule façon de donner naissance aux propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est de le recuire au préalable sous vide primaire d'hélium à 400 K pendant plusieurs minutes. La différence d'amplitude de courant mesurée avant et après recuit est de cinq ordres de grandeur. Un recuit sous O_2 permet de restaurer la très forte résistivité du matériau. Ce processus est reproductible et atteste de l'impact de la présence de lacunes d'oxygène dans les propriétés de transport étudiées dans ce chapitre.

Chapitre 6

Propriétés diélectriques du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Dans ce chapitre nous décrivons une investigation détaillée de la permittivité du matériau $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ en fonction de la fréquence et de la température. Le chapitre entre dans la continuité de l'étude des propriétés de transport courant-tension présentée au précédent chapitre et suggérant l'existence de ferroélectricité. En effet un ferroélectrique présente en général des valeurs de permittivité élevées dues à sa capacité à pouvoir se polariser sous l'action d'un champ électrique.

Il est donc montré dans ce chapitre que des valeurs colossales de la permittivité sont observables avec une fréquence de coupure de l'ordre de la dizaine de Hz. Il est aussi mis en avant des évolutions de la permittivité à basse fréquence, similaires à des comportements observés dans des matériaux où des mouvements de migrations ioniques sont à l'oeuvre. Pour finir il sera prouvé que ces phénomènes découlent de propriétés de conduction ionique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

6.1 Mesure de permittivité en fonction de la fréquence

6.1.1 Permittivité colossale

Pour les mesures de permittivité équivalente du composé, l'impédance du système est mesurée comme il est décrit dans le chapitre traitant des techniques de mesures expérimentales. De cette impédance mesurée en fonction de la fréquence à plusieurs températures, il est possible d'extraire la permittivité équivalente.

Les cartes de permittivité montrées dans cette partie ont été réalisées une fois le matériau convenablement activé par recuit sous 10 Torr d'hélium. La figure 6.1 affiche des cartes couleur de la partie réelle (ϵ'_{eq}) et imaginaire (ϵ''_{eq}) de la permittivité équivalente sur la gamme de fréquence [10^{-2} Hz - 10^6 Hz] et sur une gamme de température [170 K - 400 K].

Ces cartes permettent une bonne visualisation de la dépendance en température de la permittivité, atteignant un maximum de 10^8 à 270 K et des minimums en dessous de 200 K et au dessus de 330 K. On constate que la valeur de la permittivité au dessus de 330 K est légèrement plus élevée (10^6) que celle en dessous de 200 K (10^4).

La valeur minimale de permittivité (10^3) correspond au seuil de détection du montage expérimental pour cet échantillon précis. Comme il a été énoncé dans le chapitre concernant les techniques de mesure expérimentale, le montage expérimental ajoute une contribution dans la mesure correspondant à une capacitance parasite en parallèle avec l'échantillon. La valeur seuil de la permittivité équivalente mesurée correspond à cette valeur de capacitance parasite rapportée sur la taille du système mesuré. La permittivité tracée dans les cartes présentées dans la figure 6.1 résulte de la soustraction entre la permittivité équivalente mesurée et la contribution de la capacitance parasite (on verra que pour d'autres géométries d'échantillon on a pu abaisser ce seuil).

Ces cartes de la permittivité relative équivalente en fonction de la température et de la fréquence permettent de mettre en avant l'apparition d'une propriété de polarisation par l'existence de dipôle interne au matériau. Cette observation est de plus corroborée par l'existence de propriétés

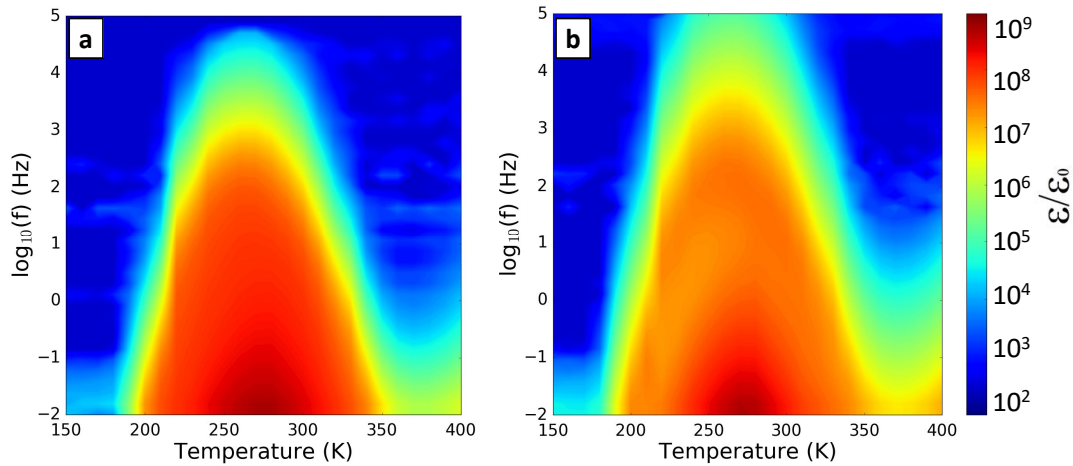


FIGURE 6.1 – Cartes de permittivité équivalente en couleurs, pour un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{batch-c_bu}$) de taille $150\,\mu\text{m} \times 800\,\mu\text{m} \times 2000\,\mu\text{m}$ en fonction de la fréquence et la température. Les figures a et b représentent les parties réelle et imaginaire de la permittivité une fois l'échantillon activé. Le code couleur pour les deux cartes s'étend de 10^2 à $10^9\,\epsilon_0$. La gamme de fréquence s'étend sur $[10^{-2}\,\text{Hz} - 10^6\,\text{Hz}]$ et celle de température $[170\,\text{K} - 400\,\text{K}]$. Cette carte fut enregistrée lors d'une descente en température. $V_{\text{ac}} = 100\,\text{mV}$, 30 min de thermalisation avant chaque mesure.

ferroélectriques vues au chapitre précédent.

Plusieurs profils en fréquence sont tracés sur la figure 6.2 pour ϵ' à gauche et ϵ'' à droite. Ces huit courbes sont représentatives de tous les comportements observés. Toutes les courbes montrent une évolution typique d'un matériau diélectrique en $1/\omega^2$ pour ϵ' et $1/\omega$ pour ϵ'' entre 10 Hz et 1 MHz. Aucune de ces huit courbes n'atteint la valeur de saturation ϵ'_{dc} . Un pic de relaxation diélectrique pour ϵ'' autour de la centaine de Hz est observé à 260 K et 300 K. Cependant, ces deux courbes montrent aussi à basse fréquence une dépendance atypique une fois leur fréquence de coupure franchie, pour ϵ' et ϵ'' .

La ligne noire en pointillés dans la figure 6.2 représente le seuil de détection de notre installation expérimentale, seuil relativement élevé pour cet échantillon. Celui-ci est relié à la géométrie de contact utilisée pour effectuer la mesure. Les détails concernant la géométrie de contact sont discutés dans le chapitre 4 traitant des techniques de mesure expérimentale.

L'existence de systèmes proposant des valeurs de permittivité élevées est connue. Une effervescence existe autour de ces matériaux de par les applications technologiques possibles grâce à ces valeurs de permittivité. Deux propriétés sont souvent exigées pour qu'un matériau soit un bon candidat à des applications technologiques. Il doit pouvoir garder à champ nul la polarisation géante induite par cette forte valeur de permittivité, et avoir de faibles pertes diélectriques ($\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$, représentant le rapport énergie perdue sur énergie stockée) à haute fréquence et sur une large gamme de fréquence.

Dans la littérature, des dizaines de matériaux rapportés ont des valeurs de permittivité colossale (CDC). Plusieurs mécanismes tentent d'expliquer leur nature microscopique. Le tableau 6.1 liste les matériaux décrits dans la littérature présentant les plus fortes valeurs de permittivité ainsi que les mécanismes qui y sont associés. Toutefois, aucune de ces permittivités géantes n'atteint une valeur de 10^8 ...

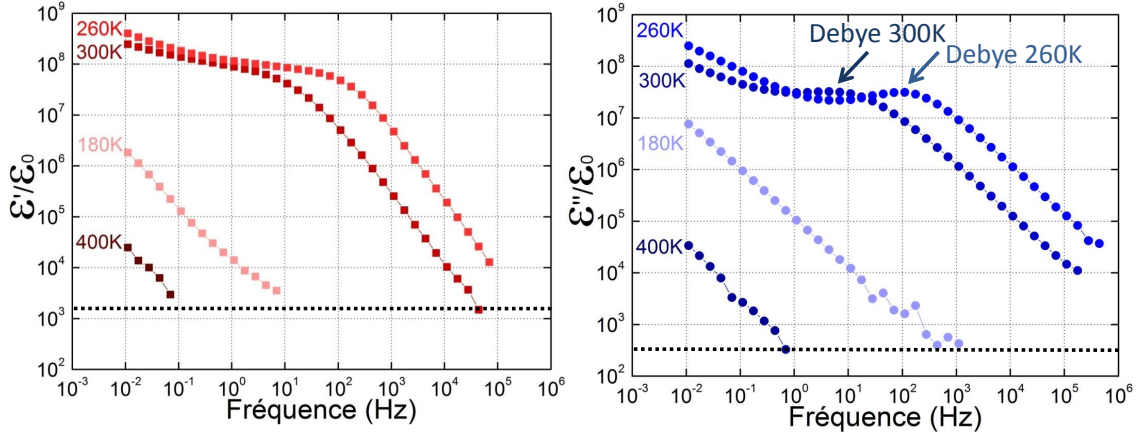


FIGURE 6.2 – Courbes de la permittivité équivalente en fonction de la fréquence pour 400 K, 300 K et 170 K effectuées dans le PPMS sous 10 Torr d'hélium. Les carrés rouges dans la figure de gauche représentent la partie réelle, et les ronds bleus dans la figure de droite, la partie imaginaire. Les lignes en pointillés représentent le seuil de détection du montage expérimental. Des flèches dans la figure de permittivité imaginaire montrent la position des pics de relaxation de Debye.

Matériau	Mécanisme	ϵ_r
$\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CMO)	IBLC	10^6 [62]
$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (CMO)	Maxwell-Wagner	10^6 [63]
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ (HCCTO)	IBLC	10^6 [64]
$\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5}$ (BYMO)	IBLC	10^6 [65]
LiNbO_3 (LNO)	Maxwell-Wagner	10^5 [66]
$\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO)	–	10^5 [67]
$\text{Sr}_2\text{SbMnO}_6$ (SSM)	Maxwell-Wagner	10^5 [68]
$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT)	Ferroélectrique	10^5 [69]
$\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BCTO)	Maxwell-Wagner	10^5 [70]
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ (BTZO)	Ferroélectrique	10^4 [71]
$\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ A=Ba, ... & B=Nb, ...	Maxwell-Wagner	10^4 [72]
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)	IBLC	10^4 [73]
BaTiO_3 (BTO)	Ferroélectrique	10^4 [74]
$\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ (NMO)	Maxwell-Wagner	10^3 [75]
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (LCTO)	IBLC	10^3 [76]

TABLE 6.1 – Liste des différents matériaux rapportés dans la littérature possédant une constante diélectrique colossale (CDC), ainsi que les mécanismes microscopiques suspectés d'en être la cause.

Les différents mécanismes évoqués sont :

-IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor) : Le mécanisme de IBLC est souvent rattaché à la présence de joints de grains dans le matériau. De nombreux clichés MEB démontrent le caractère granulaire des céramiques étudiées [77, 64]. Ces joints de grain se comportent comme des capacités en série donnant naissance à une capacitance totale qui possède une taille effective bien plus petite que la taille de l'échantillon d'étude. Lors du calcul de la permittivité, une surestimation de plusieurs ordres de grandeur est alors faite ce qui donne des valeurs de permittivité effective pouvant atteindre 10^6 .

-Mécanisme de type Maxwell-Wagner [78, 79] : Parfois aussi appelé "Depletion-Layer", "Charge-

Ordering Interface Electrode" où encore "Interface Space-Charge Polarization", le mécanisme de polarisation de Maxwell–Wagner–Sillars apparaît aux contacts entre le diélectrique d'étude et le métal composant les électrodes de contact. A cette frontière, une couche de déplétion des charges apparaît, séparant les entités chargées positivement et négativement. Ces charges se séparent sur des distances de l'ordre du nm, distance généralement bien plus faible que celle de l'échantillon d'étude. Là encore, une sur-estimation de plusieurs ordres de grandeur de la permittivité est faite. Rien n'exclut que de tels phénomènes ne soient à l'oeuvre dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ car des variations de plusieurs ordres de grandeur (4 dans le cas du LNO [66]) de la permittivité réelle équivalente peuvent être observées dans les matériaux sujets à ces phénomènes de polarisation locale.

-**Ferroélectricité** : Dans le cas d'une transition ferroélectrique, la raison est souvent due à un changement de la structure provoquant l'apparition de moments dipolaires. Cette transition structurale où ordre/désordre peut être intrinsèque au matériau [74] où alors induite par l'apparition de lacune dans la matrice cristalline [69]. La transition ferroélectrique provoque une divergence de la susceptibilité qui est la fonction de réponse associée à la polarisation. La variation de permittivité issue due à une transition ferroélectrique suit une loi de Curie-Weiss en $\frac{1}{T}$ ce qui n'est pas le cas pour notre matériau qui semble être exponentiellement activé (1,14 eV) et désactivé (1,65 eV) comme il peut être vu sur la figure 6.3.

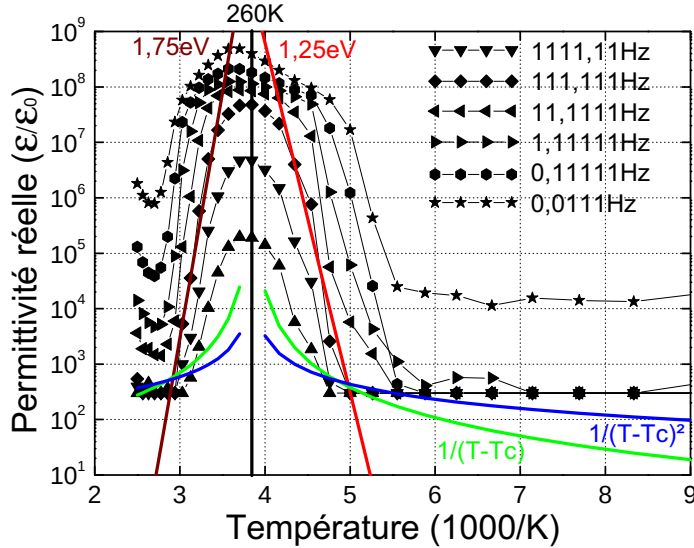


FIGURE 6.3 – Evolution de la permittivité réelle équivalente en fonction de la température tracée en $1000/T$ pour différentes valeurs de fréquence. La courbe verticale noire indique la température de 260 K. Deux lois d'Arrhénius sont tracées, la courbe rouge représentant l'activation du mécanisme responsable de l'apparition de la permittivité réelle équivalente avec une énergie d'activation de 1,25 eV ($122,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et la courbe pourpre représentant l'activation du mécanisme responsable de la disparition de la permittivité réelle équivalente avec une énergie d'activation de 1,75 eV ($172,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$), la courbe arbitrairement choisie pour ajuster ces deux lois est celle à 111,1 Hz. La courbe verte représente l'évolution d'une permittivité suivant une loi de Curie-Weiss (ferroélectrique) et la courbe bleue une loi en $1/(T-T_c)^2$ typique de système ferroelectrique relaxor [80]

Dans la figure 6.3 est tracée l'évolution de la permittivité réelle équivalente en fonction de la température en $1000/T$ pour différentes valeurs de fréquence. La courbe verticale noire indique la température de 260 K. Deux lois d'Arrhenius sont tracées, la courbe rouge représentant l'activation du mécanisme responsable de l'apparition de la permittivité réelle équivalente avec une énergie d'activation de 1,25 eV ($122,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et la courbe pourpre représentant l'activation du mécanisme

responsable de la disparition de la permittivité réelle équivalente avec une énergie d'activation de 1,75 eV ($172,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$), la courbe arbitrairement choisie pour ajuster ces deux lois est celle à 111,11 Hz. La courbe verte représente l'évolution d'une permittivité suivant une loi de Curie-Weiss, typique des matériaux ferroélectriques [58, 59] et la courbe bleue une loi en $1/(T_c-T)^2$ typique de système ferroélectrique de type relaxor [80]. L'origine physique de la seconde loi d'Arrhenius n'est pas encore comprise.

Ces énergies d'activation très élevées montrent nettement que l'évolution de la permittivité du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ne suit ni une loi de Curie de Weiss typique des variations de permittivité de matériau ferroélectrique ni une loi en $1/(T_c-T)^2$ propres à certains ferroélectrique relaxor [80]. Cependant, une étude des pertes diélectrique en fonction du champ électrique DC appliqué montre une évolution typique de pertes ferroélectriques [58, 59]. L'évolution de ces pertes diélectriques ($\tan(\delta)=\epsilon''/\epsilon'$) en fonction de la tension DC appliquée est tracée dans la figure 6.4

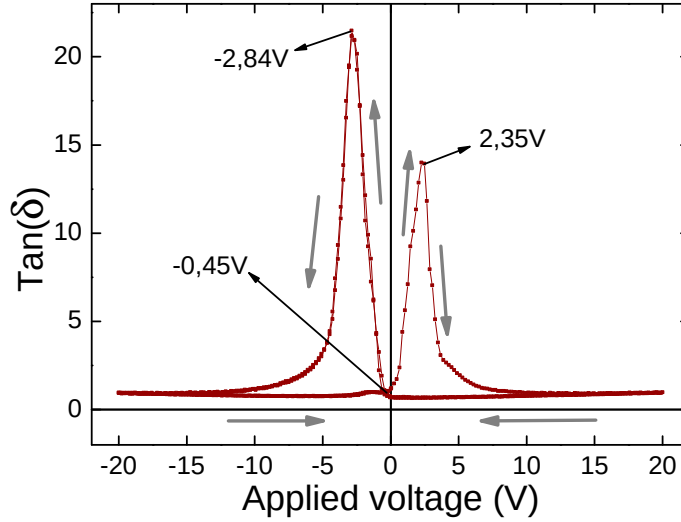


FIGURE 6.4 – Pertes diélectriques calculées à partir de la permittivité équivalente réelle et imaginaire issue de mesure sur l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_bw dont les dimensions sont $1000 \mu\text{m} \times 320 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ et ayant pour surface de contact $1000 \mu\text{m} \times 320 \mu\text{m}$. Les flèches grises indiquent le sens du variation du cycle. Deux pics de pertes diélectriques sont visibles à -2,84 V et 2,35 V.

On voit très bien l'apparition de deux pics dans les pertes diélectriques typique des mécanismes ferroélectriques. En effet lorsque la valeur du champ coercitif est atteint, les dipôles deviennent très mobiles et une quantité d'énergie importante est utilisée pour retourner la totalité des moments dipolaires dans le matériau.

Un matériau est dit ferroélectriques "relaxor" lorsque de fortes variations de la constante diélectrique sont observées en fonction de la température et que celles-ci ne s'expliquent pas par une transition ferroélectrique conventionnelle. Cependant la nature des mécanismes est mal comprise car aucun mécanisme de relaxation diélectrique n'existe dans ces matériaux. Leurs comportements sont souvent rattachés à des mécanismes de type IBLC et Maxwell-Wagner pouvant fluctuer en fonction de la température [81, 77, 80].

Comme on vient de l'expliquer des erreurs sur la dimension sur laquelle la permittivité est extraite peuvent induire de grandes valeurs de la permittivité apparente. Dans le cas où des phénomènes microscopiques sont responsables de cet aspect capacitif, comme par exemple des joints de grain où d'une zone de déplétion à l'interface isolant-métal, la dimension de la partie capacitive interne d'un échantillon peut être plusieurs ordres de grandeurs plus petite que sa taille, suresti-

mant la valeur de la permittivité du même ordre de grandeur.

Cependant, pour les mesures effectuées sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, même si la taille réelle de la partie capacitive à prendre en compte n'est pas celle de l'échantillon d'étude, il en demeure qu'une variation de pratiquement six ordres de grandeur est observée entre hautes et basses fréquences. La permittivité réelle ne pouvant être inférieure à 1 à son minimal, même si la permittivité relative est surestimée de plusieurs de grandeurs, à basse fréquence elle atteint une valeur minimum d'au moins 10^6 - 10^7 .

Les mesures de permittivité faites au Solartron sont réalisées en appliquant de faibles valeurs d'amplitude de la tension (100 mV). Si l'on souhaite comparer ces valeurs de permittivité à celles extraites des mesures I-V réalisées dans le chapitre 5.1 et tracées dans la figure 5.4, il faut s'intéresser à la valeur de la permittivité pour V_{dc} nul. La mesure I-V effectuée avec la tension appliquée équivalente à 1 millihertz donne une valeur de permittivité qui est de $1,5 \cdot 10^6$ pour $V_{dc} = 0$. Ces deux valeurs de permittivités extraites de deux façons différentes sont en très bon accord l'une avec l'autre.

Un point important est que la permittivité calculée pour les valeurs de champ coercitif -5V et +5V dans le chapitre 5.1 est plus grande que celle à V_{dc} nul d'un facteur 100 environ ($\epsilon_r = 10^8$).

Afin d'étudier correctement l'aspect diélectrique de cette permittivité, il est étudié dans un premier temps le comportement diélectrique observé entre 100 Hz et 100 kHz. Puis une étude plus approfondie de la nature non triviale du comportement de ϵ à basse fréquence est réalisée dans un second temps.

6.1.2 Nature diélectrique - modèle de Debye

Dans le but d'illustrer l'aspect non conventionnel du caractère diélectrique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, la figure 6.5 affiche la permittivité en fonction de la fréquence acquise à 260 K. Les lignes en pointillé représentent les données expérimentales alors que les lignes pleines représentent la simulation d'une permittivité diélectrique de type Debye avec une fréquence de coupure de 37 Hz et un coefficient α_D égal à 1.

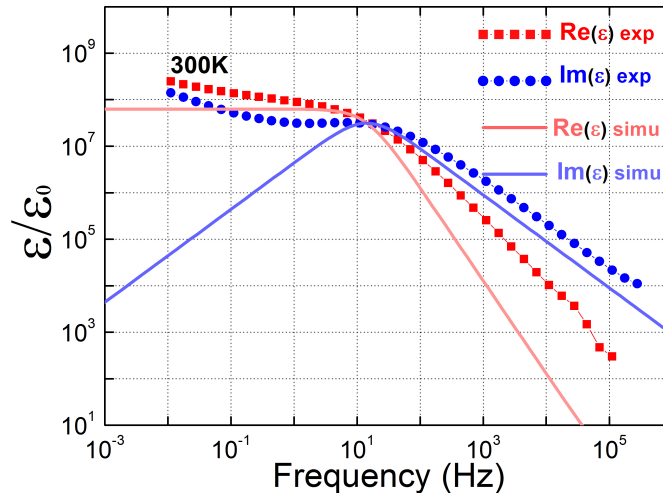


FIGURE 6.5 – Comparaison entre les courbes expérimentales enregistrées à 260K dans le PPMS sur l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_bu et des relaxations diélectriques simulées par un modèle de Debye, avec $\omega_c = 37$ Hz et $\alpha_D = 1$.

Même si la permittivité expérimentale semble suivre une relaxation de Debye sur la partie droite de la fréquence de coupure, elle décroît moins rapidement qu'elle ne le devrait. Cette observation suggère fortement que le coefficient α_D est plus petit que 1. Il n'y a pas d'explication parfaitement rigoureuse et robuste mais de nombreuses hypothèses furent émises concernant cette observation

[82]. Il se pourrait que cela soit dû à des raisons de rugosité de contact [83, 84, 85], de porosité des électrodes [86, 87], d'inhomogénéité de contact [?], d'absorption ionique aux interfaces [88] où encore de distribution de courant [89, 90, 91].

Tous les matériaux présentant ces types de phénomènes sont considérés comme étant des CPE (Constant Phase Element). Un CPE est un élément de circuit permettant de décrire l'évolution d'une capacité imparfaite, l'impédance d'un CPE peut être exprimée comme suivant :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^n} \quad (6.1)$$

Avec n compris entre 0 et 1, et $n=1$ dans le cas d'une capacité parfaite.

Les publications citées plus haut concernant les CPE rapportent un comportement avec un coefficient α_B pouvant être différent de 1. Au dessus de 10 Hz, on peut rattacher le comportement de l'échantillon d'étude à un phénomène de relaxation diélectrique. Cependant ce n'est pas le cas pour la partie basse fréquence qui ne se comporte pas du tout comme une relaxation diélectrique classique. Premièrement, la partie imaginaire de la permittivité continue à augmenter alors qu'elle devrait tendre vers 0, et deuxièmement la partie réelle ne sature pas. On pourrait penser que cette augmentation de la permittivité imaginaire peut être reliée à de la conduction électronique. Mais une telle variation se manifesterait en $\frac{1}{\omega}$ pour ϵ'' , ce qui n'est pas observé ici. A première vue il semblerait que cette variation se fasse en $\frac{1}{\omega^\beta}$ avec β inférieur à 1. Une autre observation atypique est la dépendance en fréquence similaire pour la permittivité imaginaire, comportement qui ne devrait pas être observé dans un régime dominé par de la conduction électronique ou une relaxation diélectrique.

Toujours concernant la permittivité imaginaire, la condition pour déterminer que nous sommes en présence du sommet du pic de relaxation de Debye est un changement de signe dans sa dérivée en fonction de la fréquence. Les seules courbes où le sommet du pic de ϵ'' est visible sont celles entre 220 K et 300 K. Pour toutes les autres courbes aucun changement de signe dans la dérivée de ϵ'' n'est observé. Il se pourrait qu'un changement de signe s'opère mais pour des fréquences plus basses qui ne sont pas mesurées dans cette étude. Cependant, il n'empêche qu'une rupture de pente est marquée entre 10 Hz et 100 Hz pour toutes les courbes entre 200 K et 350 K comme il peut l'être observé sur les courbes à 260 K et 300 K dans la figure 6.2.

Cette basse fréquence de résonance de Debye pointe vers l'existence d'un processus de formation de dipôles "lents" au sein du matériau. La figure 6.6 montre l'évolution de la position des pics de Debye en fonction de la température.

En considérant que la fréquence de coupure de la relaxation diélectrique observée est d'environ 100 Hz et en se référant aux différents mécanismes introduits dans le chapitre concernant la théorie des diélectriques, on peut dire que le processus responsable de l'apparition des fortes valeurs de permittivité peut être soit dû à des phénomènes de diffusion ionique, soit de piégeage de charges ou soit de renversement de lourds dipôles.

L'observation de la disparition du mécanisme en température est très difficile à interpréter. Cela suggère que le mécanisme diélectrique de création du dipôle serait activé une fois la température au dessus de 200 K et se désactiverait au dessus d'une certaine température. Autant il est possible de voir comment la température peut activer, autant le mécanisme de désactivation thermiquement activé n'est pas clair.

La figure 6.7 montre quant à elle la permittivité en fonction de la fréquence acquise dans des conditions ambiantes pour un échantillon de géométrie plus favorable pour ce type de mesure. Les contacts étant placés sur la longueur et largeur, et la hauteur du cristal étant la distance entre les deux électrodes. Les dimensions de cet échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_bw est de $1000 \mu\text{m} \times 320 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Le facteur géométrique à prendre en compte pour le calcul de la permittivité permet donc d'abaisser le seuil de détection et de pouvoir effectuer une mesure de ϵ_∞ . Il a été trouvé que la valeur ϵ_∞ pour le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est d'environ 10. Dans cette mesure on retrouve une variation de 6.5 ordres de grandeur étant donné que la valeur maximale atteinte est de 7.10^7

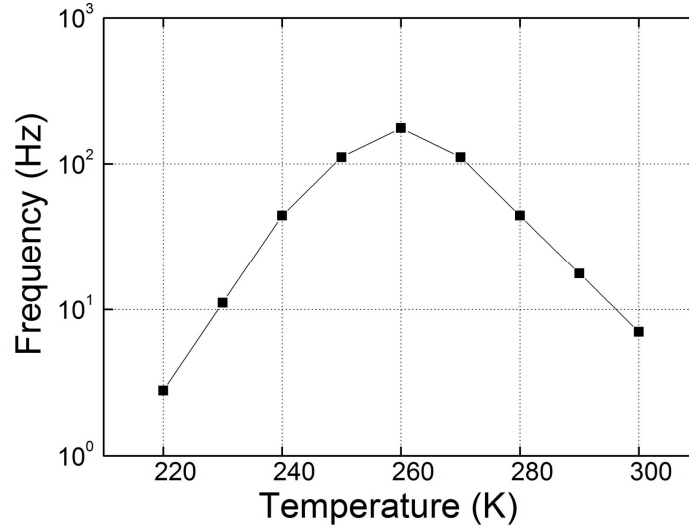


FIGURE 6.6 – Evolution de la fréquence de résonance du mécanisme de relaxation diélectrique correspondant au maximum du pic de Debye ou à la rupture de pente dans ϵ'' en fonction de la température pour l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_bu.

à 10^{-2} Hz.

Cette mesure permet de rendre inattaquable les hautes valeurs de permittivité réelle à basse fréquence. Supposons qu'une surestimation fut réalisée dans cette mesure. Le facteur de surestimation ne peut être supérieure à 10 car sinon cela ramènerait la valeur de ϵ_∞ à une valeur inférieure à 1. Cette mesure permet donc de dire que dans le cas où un phénomène de surestimation de la permittivité réelle contribuerait à l'observation de valeur colossale de la permittivité dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, alors celle-ci ne pourrait en tout état de cause être plus basse que $7 \cdot 10^6$ à basse fréquence.

Plusieurs ensembles de mesures furent effectués en fonction de la température pour plusieurs échantillons, et un comportement similaire à celui observé dans la figure 6.7 fut observé. Un comportement qualitativement similaire fut observé entre deux échantillons différents provenant du même batch, ou pour le même échantillon ayant subi des contraintes différentes, mais une superposition stricte des mesures ne fut jamais vraiment observée.

6.1.3 Recuit sous oxygène

Pour finir l'étude de la permittivité du matériau il faut mentionner l'impact des recuits du composé à 400 K sous 1 bar d'oxygène. Afin de ne pas recuire malencontreusement le matériau sous 10 Torr d'hélium, l'unique façon de faire la mesure est pendant une montée en température. La figure 6.8 représente ϵ' et ϵ'' lors d'une montée en température une fois l'échantillon recuit sous oxygène.

On peut voir que la valeur élevée de la permittivité (10^8) persiste entre 200 K et 260 K. Au dessous de 260 K la permittivité est fortement diminuée par rapport aux échantillons recuits sous atmosphère d'hélium. Même si le recuit n'a pas totalement effacé les effets, il les a fortement impactés. Cette observation corrobore les résultats vus au chapitre 5.1 où l'on a vu les courbes I-V à 260 K "s'éteindre" totalement une fois l'échantillon recuit sous oxygène.

Cependant, il s'avère que des recuits sous vide répétés altèrent fortement l'aspect des échantillons. Un échantillon transparent et cristallin sous binoculaire apparaît complètement opaque et jauni une fois qu'il est recuit sous vide pendant plusieurs heures à 400 K. Cette altération se produit uniquement quand celui-ci est recuit sous vide, et lorsque l'échantillon subit plusieurs cyclages

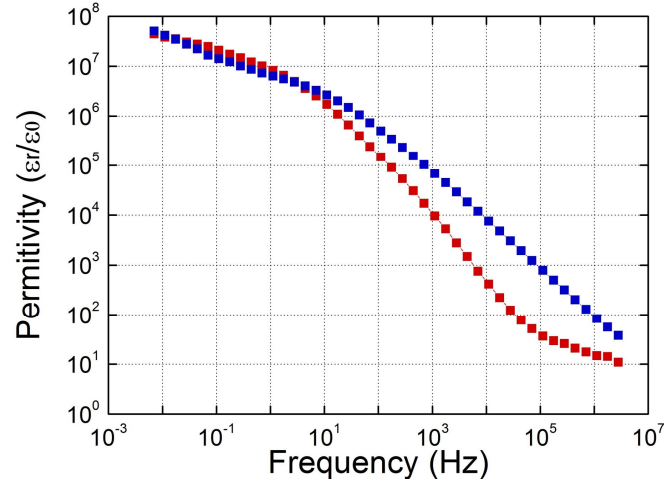


FIGURE 6.7 – Etude dans des conditions ambiantes de la permittivité réelle et imaginaires pour l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_bw, dont les contacts sont effectués sur la longueur et largeur du cristal dont les dimensions sont $1000\text{ }\mu\text{m} \times 320\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$. Le facteur géométrique issu de la géométrie de contact permet d'abaisser le seuil de détection et de pouvoir mesurer une valeur de ϵ_∞ .

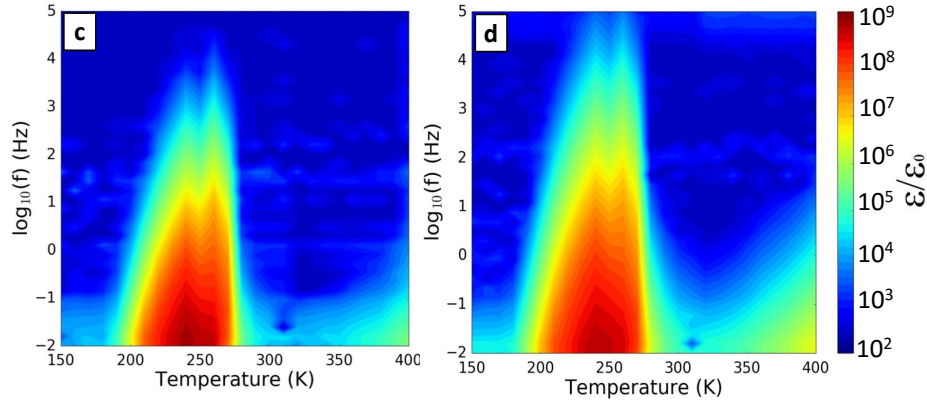


FIGURE 6.8 – Cartes de permittivité en couleurs relatives d'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_bu) de taille $150\text{ }\mu\text{m} \times 800\text{ }\mu\text{m} \times 2000\text{ }\mu\text{m}$ en fonction de la fréquence et la température. Les figures a et b représentent les parties réelle et imaginaire de la permittivité. La gamme de fréquence est $[10^{-2}\text{ Hz}-10^6\text{ Hz}]$ et celle de température $[170\text{ K}-400\text{ K}]$. Ces cartes ont été enregistrées lors d'une montée en température et après un recuit de 2 heures à 400 K sous 1 bar d'oxygène. $V_{\text{ac}} = 100\text{ mV}$, $\Delta K = 10\text{ K}$, 30 min de thermalisation avant chaque mesure.

thermiques. Une fois cet état atteint les recuits sous oxygène n'ont plus aucun impact sur les propriétés de transport du matériau, c'est une transformation irréversible et l'on observe des cartes de type de celles montrées dans la figure 6.1.

6.2 Conductivité en fonction de la température

Les mêmes observations peuvent être faites sous un angle de vue différent. L'impédance et la capacitance d'un système étant étroitement liées, il est très facile de passer de l'une à l'autre par une simple transformation comme il est illustré dans le chapitre 1. Il est donc possible de tracer

la conductivité (partie réelle de l'admittivité) du matériau en fonction de la fréquence et de la température. La conductivité est définie ici comme étant la partie réelle de l'admittivité définie au chapitre 1. L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence est tracée dans la figure 6.9 pour plusieurs températures entre 180 K et 400 K.

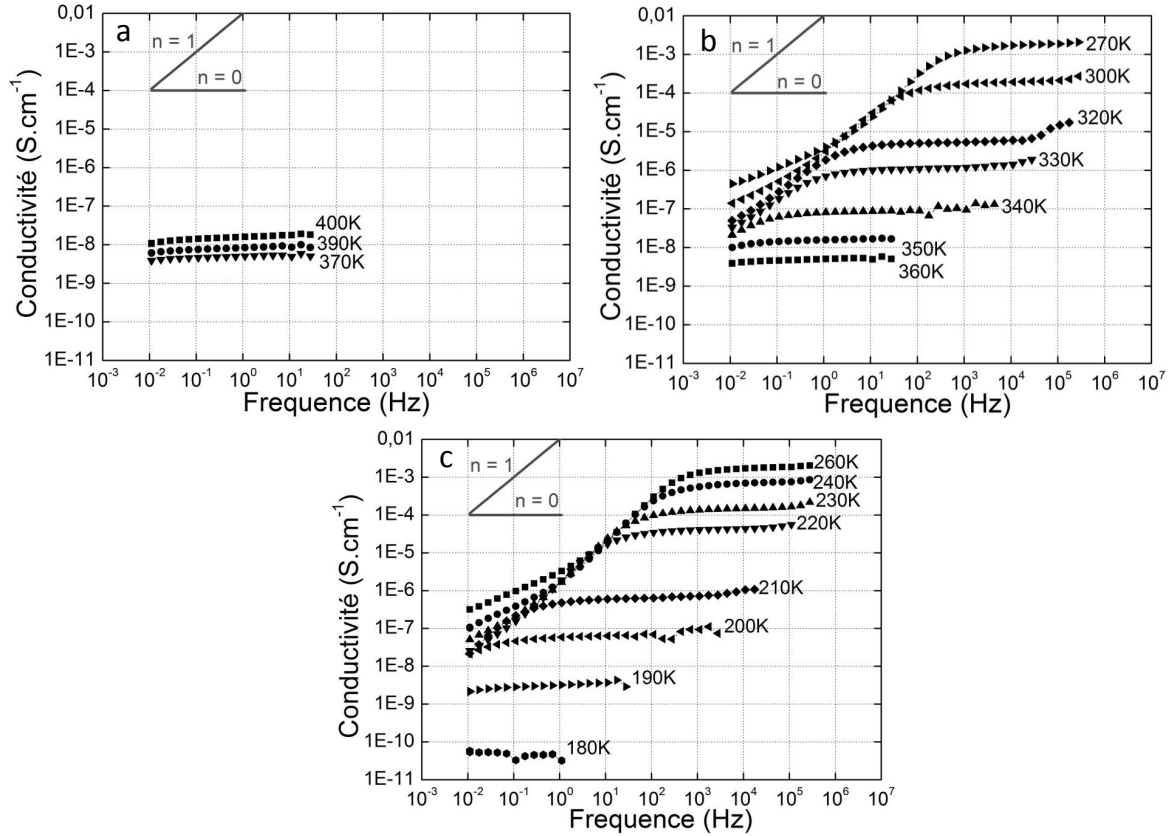


FIGURE 6.9 – Evolution de la conductivité (partie réelle de l'admittivité) en fonction de la fréquence à certains points de température. Courbes mesurées par solatron dans le PPMS sous 10 Torr d'hélium sur l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{batch-c_bu}$. Une évolution en loi de puissance dite de Jonscher est observable donnée par 6.3. Deux droites en gris foncées sont tracées afin de visualiser une évolution de la conductivité selon cette loi avec $n=1$ et $n=0$.

Le maximum de conductivité de $1.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ est atteint à 260 K. Il y a presque 10 ordres de grandeur entre cette valeur de conductivité et celle à 180 K. Comme il a été vu dans le chapitre 1 une expression empirique de la conductivité suivant une loi de puissance peut être utilisée pour avoir une idée des mécanismes présents dans le matériau. On rappelle cette loi dite de Jonscher [10, 11, 12] :

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (6.2)$$

Avec $0 \leq n \leq 1$. Le coefficient n est une mesure du degré d'interaction entre les entités de conduction et leur environnement [17, 92, 94]. Le plus souvent cette loi de puissance se voit dans les matériaux fortement désordonnés tels que les systèmes amorphes, les céramiques où encore les verres [13, 14, 15, 16]. Cependant, cette évolution est aussi rapportée dans certains systèmes cristallins présentant des propriétés de conduction ionique [95, 96, 97].

Le cas $n=0$, qui correspond à l'apparition d'un plateau de conduction, représente une conduction de charges libres sur des longues distances. L'évolution en fréquence de la conductivité est expliquée par des mécanismes de conduction par saut (hopping), ce qui apporte également une

dépendance en température de la conductivité AC.

Les valeurs de n rapportées dans la littérature concernant des systèmes présentant une conductivité suivant une loi de puissance de type Jonscher sont trouvées entre 0.6 et 1. Le mécanisme de transport est expliqué par une activation thermique de processus de saut entre deux sites séparés par une barrière d'énergie [95, 96, 97]. On peut souligner que dans un cas de conducteur ionique idéal, les ions se déplacent de façon libre ce qui donne une dépendance en $n=0$ [15].

Afin de pouvoir donner l'évolution du coefficient n en fonction de la fréquence, il est possible de tracer la dérivé du logarithme en base 10 de σ_{ac} en fonction du logarithme en base 10 de la fréquence.

$$\begin{aligned}
 \frac{d\log_{10}(\sigma_{ac})}{d\log_{10}(\omega)} &= \frac{d\log_{10}(A\omega^n)}{d\log_{10}(\omega)} \\
 &= \frac{d\log_{10}(\omega^n)}{d\log_{10}(\omega)} \\
 &= n \frac{d\log_{10}(\omega)}{d\log_{10}(\omega)} \\
 &= n
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

On trace ainsi l'évolution du coefficient n en fonction de la température et de la fréquence comme le montre la figure 6.10.

L'évolution de ce coefficient n dans la figure 6.10 permet de mettre en évidence trois zones différentes où n prendra des valeurs particulières.

A l'extérieur du demi cercle, quelles que soient la température et la fréquence, les valeurs de n sont proches de 0. Cette valeur traduit un régime de conduction de charges libres dans la matrice cristalline.

Un demi cercle centré en 260 K se forme dont les valeurs sur les crêtes sont d'environ $n = 1, 2$. Les valeurs de $n > 1$ rapportées dans la littérature sont rattachées à des mouvements ioniques dans les verres ou des matériaux fortement désordonnés [98, 99, 100, 101, 102].

La troisième zone est l'intérieur du demi cercle qui se centre en 260 K, et à l'intérieur duquel les valeurs n semblent converger vers une valeur fixe non nulle. A basse fréquence la précision de la détermination de n est assez bruitée, mais on peut voir que n a une légère tendance à tendre vers 0.5.

Une loi d'activation de type Arrhenius peut être utilisée ici afin d'extraire l'énergie d'activation de la conductivité pour le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. La figure 6.11 représente l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes valeurs de fréquence. La courbe en rouge quant à elle représente l'ajustement en loi d'Arrhenius.

L'énergie d'activation extraite de cet ajustement est de 1,14 eV soit 119,59 kJ.mol⁻¹. Cette valeur relativement élevée indique que le mécanisme de conduction est très sensible aux variations de température. Certains matériaux, tel que le verre AgI-AgPO_3 rapporte une énergie d'activation aussi élevée (1,2 eV), et sont aussi sujets à des évolutions de conductivité en super lois de puissance ($n > 1$) [99, 102]. Là encore cette énergie d'activation pourrait correspondre à un phénomène de hopping ionique au sein du matériau.

L'étude de conductivité permet de voir que de fortes variations de conductivité existent en fonction de la température et en fonction de la fréquence. Ces observations comparées aux valeurs des coefficients n trouvées dans la littérature laissent penser que les conductivités observées proviennent de mécanismes de conduction ionique.

Il a aussi été observé que la chute de la conductivité en fonction de l'augmentation de température suit une forme de loi d'activation en Arrhenius avec une énergie de 1,65 eV. Cette énergie peut être rattachée à un mécanisme qui contribuerait à la disparition du mécanisme de conduction qui atteint son maximum à 260 K pour des valeurs de fréquence supérieures à 1000 Hz. Ces deux lois d'activation sont gouvernées par des valeurs d'énergie d'activation et sont en excellent accord avec celles trouvées dans la section 6.1.1.

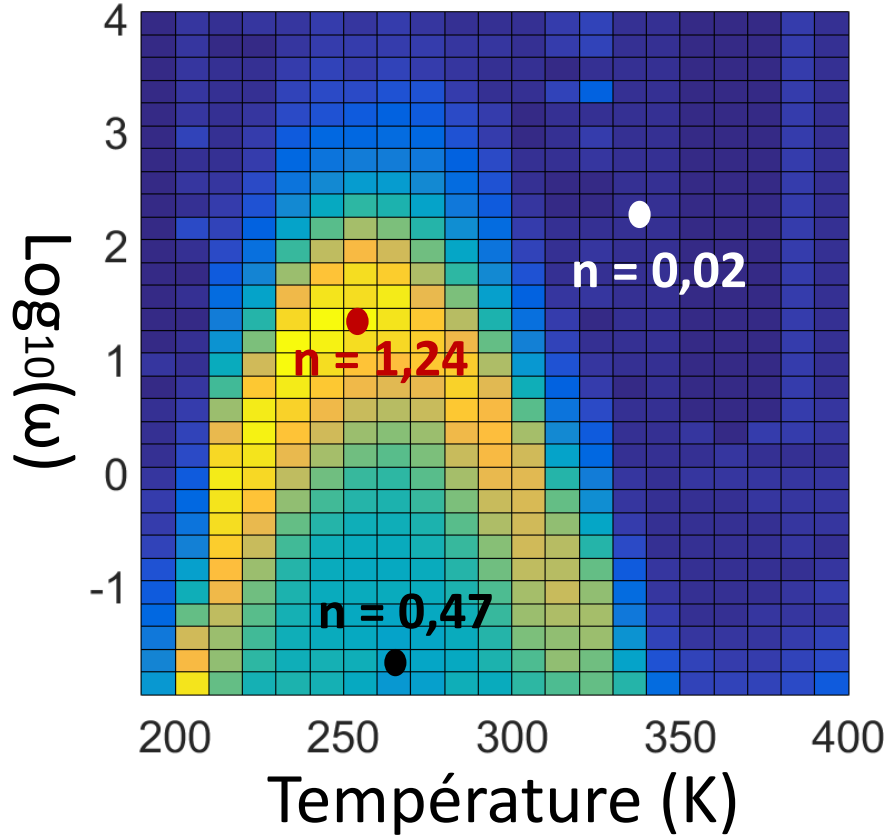


FIGURE 6.10 – Evolution du coefficient n en fonction de la fréquence et de la température. Ce coefficient est extrait des mesures effectuées sur $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_bu. La région bleu foncé correspond à une zone où $n = 0$. Le demi cercle représente les plus hautes valeurs de n , supérieures à 1 sauf au dessus de 300 K où les valeurs de crête sont légèrement inférieures à 1. Le point en rouge indique une valeur de 1,26 à 260 K à 5 Hz. Dans la zone située à l'intérieur de ce demi cercle les valeurs de n diminuent progressivement et semblent converger vers une valeur proche de 0,5.

6.3 Kramers-Kronig

Comme il a été mentionné dans le chapitre 1, les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe sont reliées par une relation de Kramers-Kronig. La contribution imaginaire et réelle d'un élément d'impédance dans la constante diélectrique pourra se retrouver par transformée de Kramers-Kronig si cette impédance est à la fois imaginaire et réelle.

Afin de pouvoir extraire uniquement la contribution diélectrique à la partie imaginaire de la permittivité équivalente, il est nécessaire d'effectuer une transformation de Kramers-Kronig sur la partie réelle de la permittivité équivalente et de la soustraire à la partie imaginaire mesurée (équivalente), qui regroupe pertes diélectriques et pertes de conductions. La figure 6.12 est une représentation de la permittivité mesurée (rouge pour la partie réelle et bleue pour la partie imaginaire), ainsi que la courbe déterminée par transformée Kramers-Kronig sur la partie réelle mesurée (bleu clair). Et pour finir, la différence entre la partie imaginaire mesurée et celle calculée (vert clair), ainsi qu'un terme de conduction en $\frac{\sigma}{\omega}$ (vert foncé) à but comparatif.

On remarque que la partie calculée à haute fréquence colle parfaitement avec la partie expérimentale. Cependant, l'intégration doit se faire sur toute la gamme de fréquence allant de 0 à $+\infty$ ce qui est bien évidemment impossible à réaliser dans un cadre expérimental. Il en résulte donc une divergence dans la partie des basses fréquences comme peut l'illustrer la figure 6.13 représentant

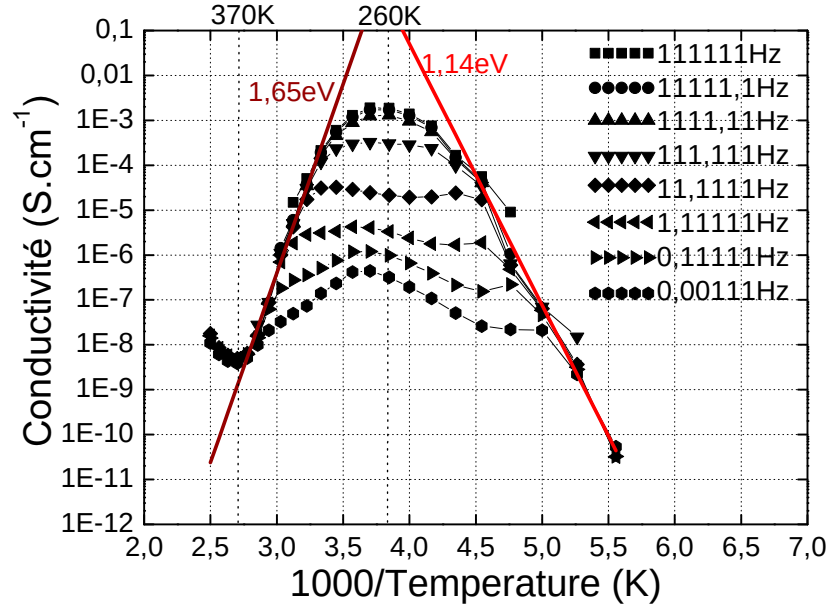


FIGURE 6.11 – Evolution de la conductivité en fonction de la température tracée en $1000/T$ pour différentes valeurs de fréquences du champ électrique appliqué. La droite rouge représente un tracé en Arrhenius donnant une énergie d'activation pour la conductivité de 1,14 eV soit $119,59 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Dans ce cas, la perte de conductivité serait due à un mécanisme exponentiellement activé, l'énergie d'activation serait alors de 1,65 eV. Ces valeurs sont extraites des mesures effectuées sur $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bu}$.

une transformation de Kramers-Kronig sur une permittivité de Debye simulée en parallèle avec une résistance.

Sur cette figure 6.13, on voit très bien que la divergence due au domaine d'intégration apparaît aussi à basse fréquence. La transformée de KK se superpose avec la courbe de la relaxation diélectrique jusqu'à ce que le régime de conduction domine, puis se met à diverger. La différence entre ϵ''_{simu} et ϵ''_{KK} donne la courbe en vert qui se superpose parfaitement avec la partie de conduction à basse fréquence.

Dans le cas des courbes expérimentales acquises sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ de la figure 6.12, la courbe extraite de la soustraction entre ϵ''_{exp} et ϵ''_{KK} semble évoluer en $\frac{1}{\omega}$ comme le montre la courbe vert foncé qui a la forme typique d'une conduction électronique pour une valeur de conductivité de $1,11.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$.

Cependant, il est très important de noter que pour les derniers points à basse fréquence, cette conductivité électronique devrait être le terme dominant. Malgré cela, la permittivité imaginaire effective mesurée ϵ''_{exp} ne suit pas du tout un comportement en $\frac{1}{\omega}$, ce qui va fortement à l'encontre de la présence d'une conduction. Il paraît donc plus pertinent d'attribuer la partie basse fréquence de la transformée de KK à une divergence due au caractère borné de la gamme de fréquence d'intégration. De plus une fois le pic de Debye franchi en allant vers les basses fréquences, on voit nettement que la transformée de KK continue de suivre la courbe expérimentale entre 1 Hz et 10 Hz. Cela appuie le fait que le phénomène donnant lieu au comportement croissant à basse fréquence apparaît à la fois dans la partie imaginaire et réelle de la permittivité. Ce qui est encore une fois contradictoire à une conduction classique.

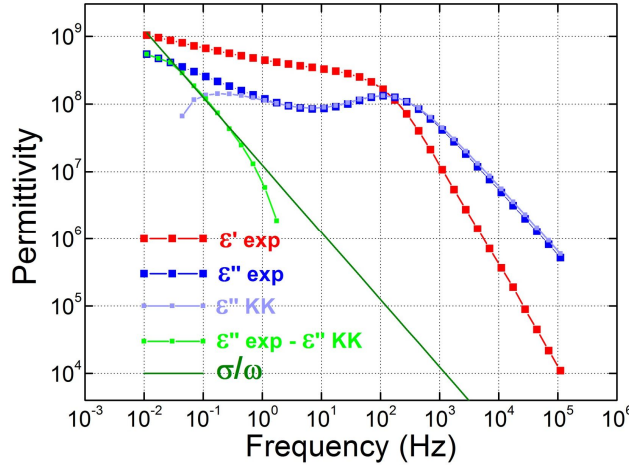


FIGURE 6.12 – Les carrés représentent l'évolution de la permittivité équivalente en fonction de la fréquence à 260 K pour l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_batch-c_bu$, en rouge la partie réelle (ϵ'_{exp}) et en bleu la partie imaginaire (ϵ''_{exp}). La transformée de Kramers-Kronig de la partie réelle de la permittivité équivalente mesurée est tracée en bleu clair (ϵ'_{KK}). La différence entre ϵ''_{exp} et ϵ'_{KK} donne les carrés verts clairs qui représentent les contributions des pertes de conduction dans la permittivité imaginaire équivalente. La courbe verte foncée est l'évolution de la permittivité imaginaire d'un élément de conduction (résistance) de conductivité σ .

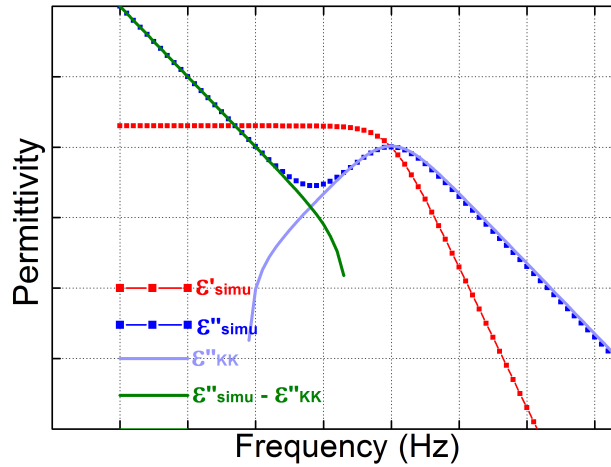


FIGURE 6.13 – A l'instar de la figure 6.12 mais pour des courbes simulées au lieu d'expérimentales. Les courbes carrés représentent l'évolution de la permittivité simulée en fonction de la fréquence, en rouge la partie réelle (ϵ'_{simu}) et en bleu la partie imaginaire (ϵ''_{simu}) concernant un terme de résistance en parallèle. La transformée de Kramers-Kronig de la partie réelle de la permittivité équivalente simulée est tracée en bleu clair (ϵ'_{KK}). La différence entre ϵ''_{simu} et ϵ'_{KK} donne la courbe verte claire qui représente les contributions des pertes de conduction de l'élément de conduction dans la permittivité imaginaire équivalente.

6.4 Diffusion ionique - Element de Warburg

Dans le cas d'un système de dimensions finies dans lequel existent d'importants phénomènes de migration ionique, des accumulations de charges peuvent apparaître à ses extrémités. L'accumulation de ces entités chargées se traduit par l'apparition d'une couche appelée couche de diffusion

parce qu'elle est le siège d'une diffusion importante en raison du fort gradient de concentration. Le terme d'impédance correspondant à cette couche est donné par :

$$Z_W = \frac{R_W}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad (6.4)$$

Cette impédance permet de décrire l'évolution d'un système semi infini sujet à des phénomènes linéaires de diffusion ionique. Si présent, cet élément contribue à une évolution en $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ de la permittivité imaginaire et réelle.

Afin de pouvoir prédire le comportement du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, on a choisi de simuler sa nature diélectrique avec l'élément de relaxation diélectrique, qui se place en parallèle d'un élément de Warburg pour la diffusion à basse fréquence. Pour que l'ajustement soit possible il est nécessaire d'ajouter une fonction de crossover $F_c(\omega)$ convoluant l'impédance de Warburg afin qu'il ne soit pas visible à haute fréquence. Autrement l'impédance de Warburg serait l'élément dominant à toutes les fréquences en raison de sa diminution plus lente en fréquence comparée à celle d'une relaxation diélectrique classique. L'impédance du système simulé est donc :

$$\begin{cases} C = \frac{F_c(\omega)}{jZ_W\omega} + C_{DB} \\ Z_W = \frac{R_W}{\omega^{\alpha_W}}(1 - j) \\ C_{DB} = C_\infty + \frac{(C_{dc} - C_\infty)}{1 + (j\tau\omega)^{\alpha_{dc}}} \end{cases} \quad (6.5)$$

α_W est un coefficient égal à 0,5 dans un cas idéal mais qui a été fixé comme variable pour effectuer l'ajustement des courbes. Idem pour α_{DB} qui n'est jamais parfaitement égal à 1 sur le cadre expérimental. Les courbes expérimentales enregistrées à 260 K et les courbes du système simulé sont tracées dans la figure 6.14.a. Les courbes rouges représentent la permittivité réelle et les courbes bleues la permittivité imaginaire (en pointillés expérimentales et pleine simulées).

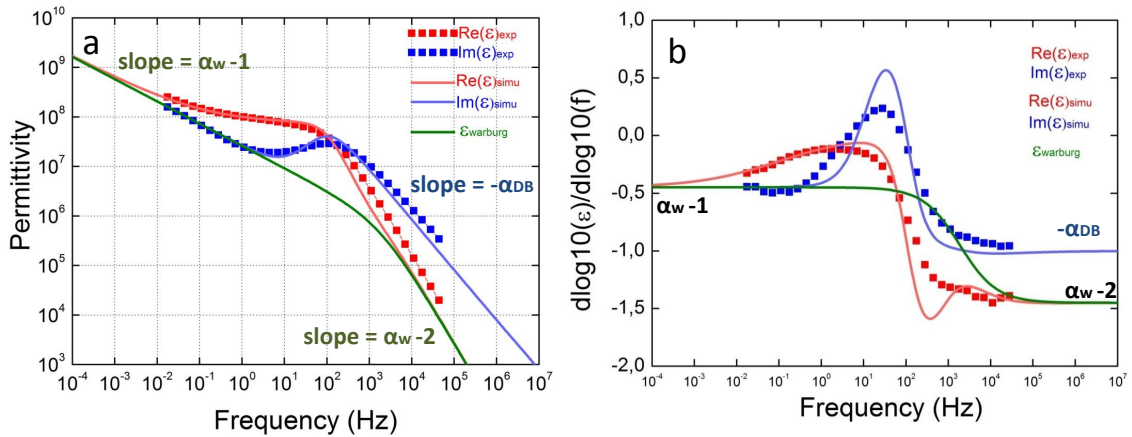


FIGURE 6.14 – La figure a représente l'évolution de la permittivité équivalente réelle (rouge carrés) et imaginaire (bleu carrés) expérimentale en fonction de la fréquence, ainsi que la permittivité équivalente issue d'un élément de Warburg convolué avec une fonction de crossover. La courbe pleine en rouge correspond à la permittivité réelle simulée à partir du modèle proposé et la courbe bleue la permittivité imaginaire. La figure b représente la dérivée du logarithme de la permittivité en fonction du logarithme de la fréquence. Le coefficient qui en résulte donne la pente de la permittivité à chaque point de fréquence. Le même code de représentation des courbes est utilisé dans cette figure.

De plus la permittivité propre à l'élément de Warburg convolué avec la fonction de crossover est représenté en vert foncé. La fonction de crossover choisie de manière empirique est de la forme

$F_c = \frac{\omega_c}{\omega_c + \omega}$. La figure 6.14.b représente l'évolution de $\frac{\partial \log_{10}(\epsilon)}{\partial \log_{10}(f)}$ en fonction de $\log_{10}(f)$. La valeur qui en résulte est l'évolution de la tendance de la permittivité en chaque point de fréquence.

La valeur de la permittivité est gouvernée par la plus grande de C_{DC} ou $\frac{Fc(\omega)}{jZ_W\omega}$. A basse fréquence, la permittivité réelle saturant et la permittivité imaginaire chutant à 0, le terme dominant est l'élément de Warburg convolué avec la fonction de crossover. Sa limite pour ω tend vers 0 est :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{Fc(\omega)}{jZ_W\omega} \propto \omega^{\alpha_w - 1} (1 - j) \quad (6.6)$$

A haute fréquence suivant la valeur des paramètre de l'élément de Debye, le terme dominant sera soit la relaxation diélectrique soit la diffusion de Warburg. Les limites des deux éléments lorsque ω tend vers $+\infty$ sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\omega \rightarrow +\infty} \epsilon_{DB} \propto (j\omega)^{-\alpha_{DB}} \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{Fc(\omega)}{jZ_W\omega} \propto \omega^{\alpha_w - 2} (1 - j) \end{array} \right. \quad (6.7)$$

Les paramètres de l'ajustement sont donnés dans le tableau 6.2.

Debye				Warburg		
C_∞	C_{dc}	τ	α_{dc}	R_W	α_W	ω_c
—	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	1	$8,7 \cdot 10^7$	0.55	$1.8 \cdot 10^3$

TABLE 6.2 – Paramètres de l'ajustement de la permittivité avec un élément de Warburg en parallèle avec une impédance de Debye.

Cette observation pointe vers une région de crossover où un même mécanisme se comportant comme un dipôle dynamique deviendrait inactif en dessous d'une certaine fréquence de coupure et contribuerait soudainement à de la diffusion ionique. Cette observation est la base de départ d'un modèle dynamique de migration ionique développé dans le chapitre 9.

Pour finir cette analyse de diffusion par élément de Warburg il est possible d'avoir accès au coefficient de diffusion des espèces dans le matériau. Dans l'équation 6.8, le coefficient de Warburg noté R_W peut s'exprimer empiriquement comme suivant [103, 17] :

$$R_W = \frac{k_b T}{(ne)^2 S C \sqrt{2D}} \quad (6.8)$$

Avec :

- $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

- T = Température du système (K).

- n = Valence de l'entité diffusants.

- $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

- S = Surface des contacts entre matériau et les électrodes (m^2)

- C = Concentration des entités diffusants (m^{-3})

- D = Coefficient de diffusion des entités diffusante ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

En utilisant la densité de porteur de charge calculée dans le chapitre 5.1 qui est de $1,13 \cdot 10^{19} \text{ e.cm}^{-3}$ et en faisant l'hypothèse que les espèces diffusantes sont des lacunes d'oxygènes chargées 2e, on trouve un coefficient de diffusion pour le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ à 260 K de $4,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A titre de comparaison, les coefficients de diffusion les plus rapides sont de $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [6], soit un milliard de fois plus faible. Ce résultat est remarquable, car cela prouve que si la migration ionique dans ce matériau est importante la diffusion ionique spontanée est très faible.

6.5 Analyse de type Cole-Cole et Nyquist

Afin de pouvoir mieux visualiser la relaxation diélectrique ainsi que le comportement diffusif il est utile d'effectuer une représentation de type Cole-Cole. Ces diagrammes Cole-Cole sont tracés dans la figure 6.15 pour chaque point de température, représentant l'évolution de la permittivité imaginaire en fonction de la permittivité réelle. L'encadré en bas à droite est un agrandissement de ce demi-cercle. Seules les températures où le sommet du demi cercle de relaxation diélectrique est clairement observé sont représentées.

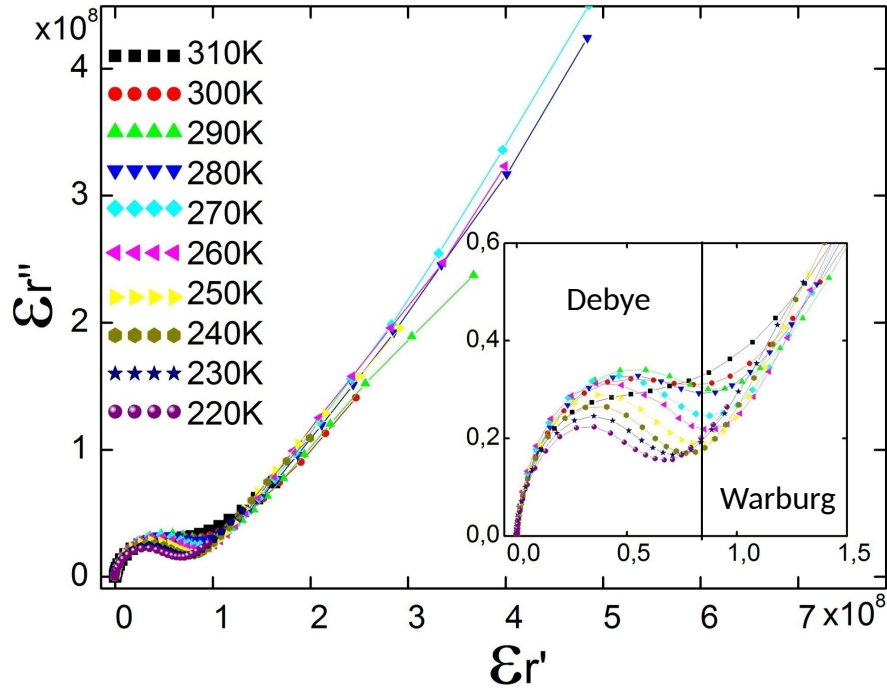


FIGURE 6.15 – Diagrammes Cole-Cole enregistrés sur $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_batch-c_bu$ pour plusieurs points de température. En bas à droite est représenté un agrandissement du demi-cercle Cole-Cole typique des relaxations diélectriques.

Une fois la relaxation diélectrique finie, on voit très bien l'apparition du régime de diffusion ionique comme le décrit l'élément de Warburg. La partie réelle et imaginaire de la permittivité évoluant de la même façon, la droite typique du régime diffusif doit avoir un coefficient directeur de 1. On effectue un ajustement linéaire pour extraire les coefficients directeurs des droites de régime diffusif et on les reporte dans le tableau 6.3, ainsi que la valeur de la fréquence à laquelle le régime de diffusion commence, et la fréquence à laquelle le sommet du demi-cercle diélectrique est observé. Seules les courbes dont le régime de diffusion est bien distinct du régime de relaxation de Debye sont ajustées, c'est à dire les courbes comprises entre 240 K et 340 K inclus.

Température (K)	Slope _{diff}	ω_{diff} (Hz)	ω_D (Hz)
300	$0,84 \pm 0,1$	1,760	111,111
290	$0,83 \pm 0,1$	2,790	442,341
280	$1,01 \pm 0,1$	7,010	701,064
270	$1,09 \pm 0,1$	11,111	1760,992
260	$1,01 \pm 0,1$	11,111	2790,985
250	$0,90 \pm 0,1$	4,423	1760,992
240	$0,83 \pm 0,1$	2,790	701,064
230	$0,76 \pm 0,1$	0,701	176,099
220	$0,44 \pm 0,1$	0,176	44,234

TABLE 6.3 – Valeurs issues des ajustements des diagrammes Cole-Cole tracés à partir des valeurs de permittivité enregistrées sur l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{batch-c_bu}$. Le régime de diffusion ionique est atteint lorsque $n=1$.

L'apparition d'un demi-cercle dans les représentations Cole-Cole traduit l'existence d'un régime de relaxation diélectrique qui domine, contrairement à un demi cercle dans la représentation Nyquist qui traduit l'existence d'un régime de conduction. L'évolution de l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle donc de type Nyquist est tracée dans la figure 6.16.

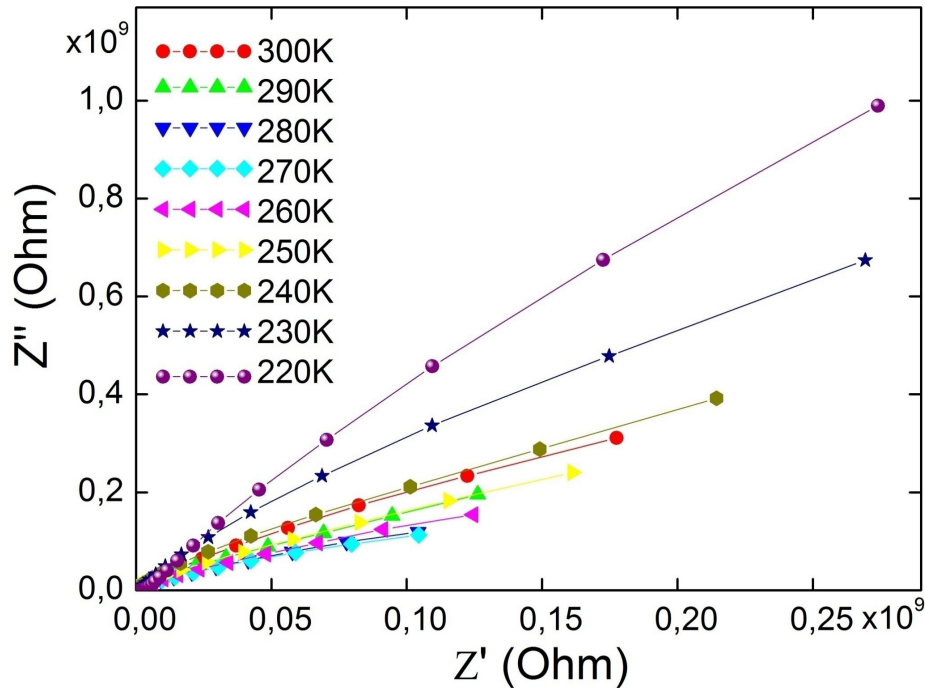


FIGURE 6.16 – Diagrammes Nyquist enregistrés sur $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{batch-c_bu}$ pour plusieurs points de température.

Les représentations Nyquist dans le cadre d'une relaxation diélectrique affichent une divergence de l'impédance imaginaire pour une valeur de l'impédance réelle constante. Suivant les valeurs des paramètres du système, un demi-cercle extrêmement petit peut être aperçu avant cette divergence. Cependant, dans le cas présent on voit très bien l'apparition d'un comportement linéaire propre à de la diffusion ionique [104, 105, 106].

6.6 Conclusion

Ce chapitre entre dans la continuité des mesures de transport effectuées en réalisant des courbes Courant-Tension. Les fortes valeurs de polarisations observées ($\approx 0,1 \text{ C.cm}^{-2}$) sont en accord direct avec la valeur colossale de la permittivité (10^8) du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Cette permittivité déduite à partir des mesures de transport AC pointe vers l'existence d'un moment dipolaire au sein du matériau qui pourrait attester d'une nature ferroélectrique comme l'a aussi suggéré la forme des courbes courant-tension et l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la tension DC montrant deux pics à $-2,84 \text{ V}$ et $2,35 \text{ V}$. Cependant l'analyse en rayon X du matériau en fonction de la température atteste incontestablement que la centrosymétrie du matériau est conservée à toute température. Des faibles déplacements atomiques indétectables par DRX pourraient exister brisant potentiellement la symétrie structurale et conduisant à une ferroélectricité conventionnelle, cependant cela ne pourrait expliquer l'ordre de grandeur des phénomènes observés. Des mesures par spectroscopie Raman et IR ont été réalisées et seront détaillées dans le prochain chapitre afin d'exclure l'existence d'une transition structurale dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Les valeurs de permittivité colossale tendent à faire penser que le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ pourraient appartenir à la classe de matériau dit ferroélectrique relaxor, mais aucun mécanisme proposé dans la littérature concernant cette famille de matériau ne semblent être adapté pour le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Une surévaluation de la permittivité a put être exclue par l'observation d'une variation de 6 ordres de grandeur dans l'amplitude de la permittivité équivalente mesurée. De plus, dans un ferroélectrique relaxor, les variations de la permittivité en fonction de la température se fait suivant une loi de Curie-Weiss modifiée en $\frac{1}{(T-T_c)^2}$ [80]. Or, à travers l'ensemble des mesures réalisées dans ce chapitre il a été vu que l'évolution de la permittivité est thermiquement activée et "désactivée" avec des énergies d'activations supérieures à 1 eV .

L'évolution de la permittivité pointe vers un mécanisme avec une constante de temps lente (de l'ordre de la seconde) et l'existence de mécanismes de diffusion ionique de type Warburg à partir de fréquences inférieures à 10 Hz . Tous ces résultats mettent en avant une conductivité ionique variant de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la température et de la fréquence, atteignant au maximum $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Ces mouvements ioniques sont bien visibles à travers les digrammes Cole-Cole montrant clairement l'apparition d'un régime de diffusion ionique précédé du demi-cercle de relaxation diélectrique de Debye.

L'impact des recuits sous vide et l'évolution de type Warburg à basse fréquence seraient les éléments qui pourraient expliquer la nature des propriétés de transport électrique qui se traduisent par une diffusion de nature ionique sur l'intégralité du cristal. Les lacunes d'oxygène créées par les recuits pourraient alors interagir de manière complexe avec les espèces chimiques présentes dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Certaines espèces ioniques (peut-être les lacunes, ou des ions oxygènes interstitiels) auraient la capacité de migrer sur la totalité du matériau pour former des dipôles macroscopiques. A cause de l'absence totale de conductivité électronique ($10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$), l'émergence de cette polarisation ionique ne pourrait être écrantée.

Chapitre 7

Possibilité d'une brisure de symétrie structurale dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité des mesures de transport effectuées aux chapitres 5.1 et 6 dans lesquels nous avons mis en évidence des propriétés de transport ionique donnant naissance à des signatures typiques de matériaux ferroélectriques.

La ferroélectricité au sens conventionnel n'étant autorisée que dans les matériaux dont les groupes d'espaces sont non centro-symétriques, ces affirmations semblent a priori contradictoires avec la structure déterminée par la diffraction par les rayons X (DRX) et la density functional theory (DFT) qui attestent que la structure du composé est purement centro-symétrique.

De plus, les propriétés électriques sont intensément actives dans une région en température comprise entre 200 K et 330 K et pratiquement inexistantes hors de cette région. Cette deuxième observation pourrait suggérer l'existence d'une ou plusieurs transitions structurales. La DRX ne donnant aucun indice de changements structuraux et affirmant que la structure du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est bien centrosymétrique, il est alors probable que des déplacements atomiques indétectables par DRX puissent donner naissance à une perte de symétrie et l'émergence d'une polarisation.

Même si il est difficile d'imaginer que de tels déplacements atomiques puissent donner naissance à de si forte valeur de permittivité, nous menerons des investigations de structure basées sur l'étude des modes de phonons du réseau cristallin afin de pouvoir statuer clairement sur la structure du composé en fonction de la température.

Dans un premier temps, nous avons mené des études par spectroscopie Raman et IR entre 400 K et 10 K sous la directive de Paola Giura et de Keevin Beneuth (IMPMC-UPMC), qui seront présentées et couplées avec des calculs DFT des modes de vibrations du réseau cristallin réalisés à partir de la structure calculée dans le chapitre 3, calculs réalisés sous la tutelle de Fabio Finocchi (INSP-UPMC). Cette comparaison nous permettra d'établir le groupe d'espace $C2/m$ du composé et prouver sans aucune ambiguïté qu'aucun changement de structure n'apparaît en fonction de la température.

Pour finir le chapitre, des études de microscopie locale (APFM et MEB) permettront de mettre en évidence l'existence de domaines polarisés au sein du matériau et d'une réponse piézoélectrique sur sa surface.

7.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'investigation de la matière qui porte le nom du physicien indien Chandrashekhara Venkata Raman. Dans la continuité des travaux de Léon Brillouin sur la diffusion des ondes mécaniques, la diffusion Raman découverte de manière indépendante par Chandrashekhara Venkata Râman et Leonid Mandelstamest porte sur le phénomène de diffusion inélastique des ondes optiques dans la matière [107].

7.1.1 Principe de la spectroscopie Raman

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu solide, une interaction entre cette onde et la polarisabilité du milieu se produit. Suite au déplacement perturbatif de la position atomique des atomes composant la structure cristalline, la capacité qu'un milieu aura à se polariser sera donnée par sa polarisabilité. En raison de cette interaction, lorsqu'un photon rencontre de la matière sous forme cristalline celui-ci va interagir avec les modes vibratoires du réseau. En interagissant avec le matériau d'étude, les photons peuvent céder une partie de leur énergie au réseau cristallin ou alors en gagner. Cette variation d'énergie sera égale à un quantum d'énergie correspondant à un mode de phonon de la matrice cristalline du réseau d'étude, et qui se traduira par la création ou l'absorption de ce mode de phonon par le photon. Dans le cas de la spectroscopie, l'utilisateur s'intéresse donc à la différence d'énergie entre les photons émis par une source laser et ceux collectés après l'interaction entre le faisceau de photon et le matériau d'étude.

Une source laser émet un faisceau de photon d'énergie $h\nu_i$ défini par l'utilisateur et focalisé sur le matériau d'étude. Les photons interagissent avec le matériau, et les photons qui résultent de l'interaction lumière/matière d'énergie $h\nu_f$ sont collectés par un détecteur. Comme il est montré dans la figure 7.1, le spectre Raman représente le nombre de photons détectés en fonction de la différence d'énergie $\Delta\nu$ entre $h\nu_i$ et $h\nu_f$. Cette différence d'énergie $\Delta\nu$ donne des informations très précises sur le système étant donné qu'elle correspond aux modes de phonons de la structure cristalline.

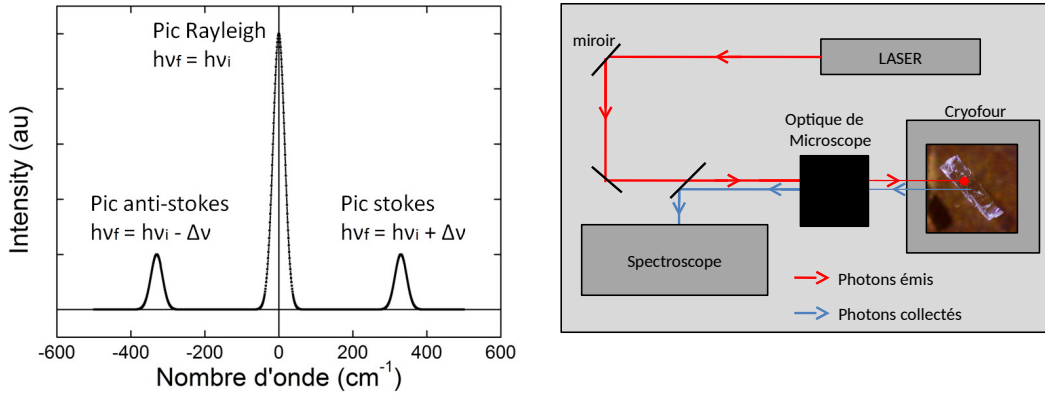


FIGURE 7.1 – Spectre Raman typique. Pour les énergies positives les pics sont des Stokes et pour les énergies négatives les pics sont des anti-stokes. À 0 énergie un pic de diffusion Rayleigh est présent correspondant aux photons ayant subi un choc élastique. Un schéma du montage expérimental est aussi présenté dans cette figure.

D'un point de vue classique deux types de chocs existent, les chocs élastiques et les chocs inélastiques :

- Dans le cas d'un choc élastique, aucun échange d'énergie ne se produit entre les différents éléments de l'interaction. Les photons détectés ayant la même énergie que les photons émis ($\Delta\nu = 0$), une signature à énergie nulle sera perçue dans le spectre Raman. Ce phénomène de diffusion causé par des chocs élastiques est connu sous le nom de diffusion Rayleigh.

- Dans le cas d'un choc inélastique, le phonon $h\nu_i$ émis par la source laser va céder une partie de son énergie au réseau cristallin en créant un phonon. Dans ce cas, le photon détecté aura une énergie supérieure aux photons de la source ($\Delta\nu \neq 0$) et une signature sera observée dans le spectre Raman, positionnée à la valeur d'énergie $\Delta\nu$. Il est possible que le photon émis par la source absorbe l'énergie d'un mode de phonon. Dans ce cas $\Delta\nu$ sera négatif et une signature sera observée dans la partie négative des abscisses dans le spectre Raman. On parle alors de pics Stokes et Anti-stokes.

Le schéma à droite de la figure 7.1 correspond au montage expérimental utilisé lors des mesures Raman. Un laser Spectra-physics Argon, 514.5 nm est utilisé pour émettre un faisceau de photons qui va circuler à travers un réseau de filtres et de miroirs pour ensuite être focalisé avec un ensemble d'optiques de microscope sur l'échantillon. L'échantillon est placé dans un cryo-four linkam FTIR 600 dont l'atmosphère peut être contrôlée. Le faisceau de photons réémis par l'échantillon va suivre le chemin inverse, être dévié et ensuite collecté par un spectromètre refroidi à l'azote liquide. Le spectromètre est relié à un ordinateur où plusieurs paramètres peuvent être déterminés par l'utilisateur pour effectuer les mesures telles que le nombre de spectres d'acquisition moyennés et le temps de collecte du spectromètre. Une caméra permet de visualiser l'échantillon à travers l'ensemble de pièces d'optique de microscope afin de pouvoir positionner le spot laser avant de réaliser la collecte de photons.

7.1.2 Mesure de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ à 300K

Un premier ensemble d'acquisition est réalisé à 300 K sous vide primaire sur plusieurs échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures. La figure 7.2 montre deux images d'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ provenant du batch-c et sur lequel deux acquisitions Raman ont été enregistrées à deux endroits différents. Pour ces deux acquisitions et pour toutes les autres acquisitions réalisées, la puissance laser a été fixée à 140 mW et le temps d'acquisition à 3 fois 20 sec. Le spectre rouge correspondant à la figure a et le spectre bleu à la figure b. Des signatures distinctes des phonons sont observées attestant de la cristallinité du composé. Il est possible de dénombrer neuf pics de forte intensité sur les deux spectres Raman proposés dans la figure 7.2. Des fits par lorentzienne permettent d'extraire la position, l'amplitude et la largeur des pics à mi hauteur des phonons qui sont indexés sur les spectres de la figure 7.2 et reportés dans le tableau 7.1

Position (cm^{-1})	Amplitude (au)	Largeur(cm^{-1})
183.13	76778	6.16
193.89	62582	9.86
209.64	52166	6.35
275.87	46471	4.44
312.45	7659	11.04
455.70	33794	9.34
530.75	144176	9.05
638.65	63367	14.19
887.75 5	81368	4.13

TABLE 7.1 – Liste des neuf phonons de forte intensité présents dans les spectres Raman enregistrés à 300 K sur un cristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Les positions et amplitudes sont extraites par ajustement à l'aide de lorentziennes

On peut distinguer deux types de zones topographiques sur les images prises par caméra dans la figure 7.2, certaines claires et d'autres sombres. On peut voir que le spectre rouge correspondant à la zone claire est superposable avec le spectre bleu enregistré sur la zone sombre.

Ce qui veut dire que le spetre Raman est relativement uniforme sur la totalité d'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Dans un souci de reproductibilité ces mesures ont été réalisées sur des échantillons différents provenant de différentes fournées de synthèse.

On peut comparer ces positions de phonon aux positions des phonons trouvés dans le $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ [108] qui sont listés dans le tableau 7.2.

On peut voir que les positions des phonons intenses Raman sont très proches entre ces deux composés. Ces deux matériaux ayant la même structure, cette observation est une excellente indication sur la qualité des mesures Raman effectuées sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

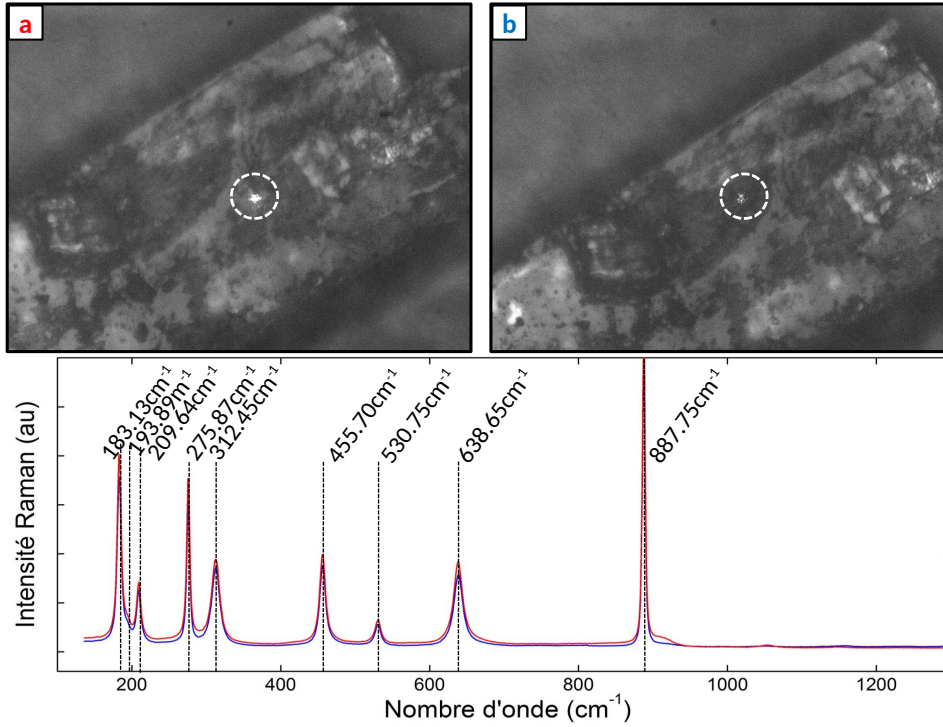


FIGURE 7.2 – Spectres Raman acquis à 300 K sur un échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ provenant du batch c. Des images de l'échantillon prises par caméra montrent le spot laser associé aux spectres. Le spectre bleu est issu de l'acquisition faite sur la position du spot laser montrée par la photographie a, et le spectre rouge correspond à la photographie b. Sur les deux figures, le spot laser est entouré par un cercle blanc.

Phonon dans $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ [108]	Phonon dans $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$
–	183.13 cm^{-1}
–	193.89 cm^{-1}
224 cm^{-1}	209.64 cm^{-1}
285 cm^{-1}	275.87 cm^{-1}
322 cm^{-1}	312.45 cm^{-1}
460 cm^{-1}	455.70 cm^{-1}
533 cm^{-1}	530.75 cm^{-1}
650 cm^{-1}	638.65 cm^{-1}
899 cm^{-1}	887.75 cm^{-1}

TABLE 7.2 – Tableau comparatif entre les phonons trouvés dans le $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ [108] et ceux trouvés dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Les 7 phonons mesurés dans le $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ sont très proches de ceux mesurés dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. leurs structures étant similaires, cette observation est une très bonne indication de la qualité des mesures Raman effectuées sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

7.1.3 Mesure du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ en fonction de la température

Des aiguilles de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ sont prélevées de la fournée de synthèse batch-c, collées sur une plaque de cuivre avec de la laque d'argent et ensuite placées dans le cryo-four. Un flux d'hélium provenant d'un réservoir d'hélium liquide vient refroidir l'enceinte du cryo-four et maintient une atmosphère anhydre. Le flux d'hélium étant constant, une résistance chauffante vient ajuster le courant de chauffe afin d'atteindre les points de températures fixés. Avant d'effectuer chaque point

de mesure, 15 mn de thermalisation sont nécessaires pour s'assurer qu'il n'y a pas de gradient de température dans l'enceinte du cryo-four.

Une étude en température faite entre 450 K et 90 K est montrée dans la figure 7.3.

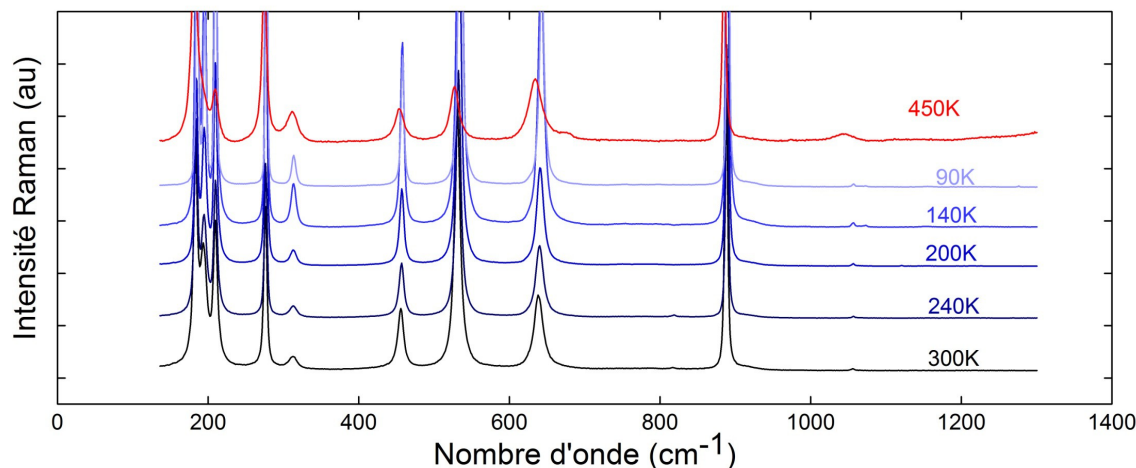


FIGURE 7.3 – Spectres Raman en fonction de la température acquis sur un échantillon dce $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ provenant du batch-c entre 450 K et 90 K. L'échantillon est placé dans un cryo-four sous atmosphère d'hélium.

Les modes de phonons intenses restent aux mêmes positions en fonction de la température. On note un léger décalage des pics vers les plus hautes énergies (vers les hauts nombres d'onde) ce qui est caractéristique d'un solide cristallin qui se refroidit. Ce comportement est expliqué par le fait que la structure se rétracte sous l'effet de la baisse de l'agitation thermique rétrécissant les liens interatomiques de la maille cristalline et augmentant donc les fréquences de vibration. Cela se traduit donc par des plus fortes valeurs énergétiques des modes vibratoires du réseau.

Il est impossible de donner le groupe d'espace du matériau simplement en visualisant les modes de phonons d'un spectre Raman. Cependant le nombre de phonons observés nous donne une idée des symétries du groupe ponctuel du composé. Avec la stoechiométrie $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, si le matériau n'était pas centro-symétrique, les 54 modes de phonons théoriquement existant dans le réseau cristallin devraient être actifs Raman et donc visibles par spectroscopie Raman. Or, seulement une dizaine de phonons sont visibles, ce qui pointe vers l'existence de l'élément de symétrie d'inversion dans l'ensemble des symétries du groupe d'espace du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre, une comparaison avec des prédictions théoriques sera nécessaire pour déterminer le groupe ponctuel du matériau.

Néanmoins, même si nous sommes dans l'incapacité de donner le groupe d'espace du matériau, à ce stade il est indéniable qu'aucune transition structurale notable ne s'opère en fonction de la température. Quel que soit son groupe d'espace, le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ possède une seule et unique structure en fonction de la température.

7.2 Calcul de modes de Phonon par DFT

Afin de pouvoir déterminer la structure d'un matériau en utilisant les études de spectroscopie Raman et IR il est nécessaire d'effectuer des calculs de modes de phonon à l'aide de la DFT. En partant de la structure déterminée par DRX et des calculs de relaxation de structure effectués

au chapitre 3, on peut calculer les modes vibratoires du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et les comparer aux spectres phononiques Raman.

7.2.1 Calcul de modes de phonon par le programme Quantum Espresso

Le calcul des modes vibratoires par Quantum Espresso (QE) nécessite au préalable d'effectuer des calculs d'optimisation de structure comme ceux qui ont été effectués au chapitre 3. Par DFT les phonons sont déduits en calculant les contraintes résultant d'une perturbation vibratoire des positions atomiques des atomes dans la maille cristalline. Le script de calcul prendra comme paramètres d'entrée les positions atomiques et les paramètres de maille ainsi que les Pseudo-Potentiels (PPs) simulant les atomes de la maille.

La première étape de calcul consiste à un calcul d'auto cohérence visant à calculer à partir des positions atomiques et paramètres de maille, l'énergie interne du composé et les fonctions d'ondes du système non perturbé lorsque le critère de convergence de self consistent est atteint. Ensuite une étude perturbative peut s'effectuer et les modes vibratoires du réseau cristallin sont déduits. La DFT retourne $3 \times N_{at}$ modes de phonon pour un système composé de N_{at} atomes. Comme décrit dans le chapitre 4, on injecte 18 positions atomiques dans le script de calcul de structure du à la multiplicité de deux de la maille élémentaire. Ainsi, dans le cas de la structure $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ la DFT retourne 54 modes de phonons.

A partir des Pseudo-Potentiels (PPs), les tenseurs de polarisabilité ($\vec{\alpha}$) et du moment dipolaire ($\vec{\mu}$) peuvent être calculés. Cependant, les PPs Ultra-Soft (US) ne permettent pas encore d'effectuer des calculs exacts de polarisabilité, il nous faut donc utiliser des PPs Norm-Conserving (NC) pour calculer l'intensité Raman de chaque mode de phonon théorique.

Cependant comme on a pu le voir dans le chapitre 4, la structure déterminée avec l'utilisation des PPs NC est en très mauvais accord avec la structure DRX, les PPs US donnant une structure beaucoup plus proche des données expérimentales. Les fréquences des phonons étant donné par une perturbation des positions atomiques données en entrées, il est crucial d'avoir effectué au préalable une relaxation de structure très précise afin d'avoir des fréquences de phonons fiables. Pour remédier à ce problème nous avons essayé d'utiliser les PPs NC pour les calculs des tenseurs de polarisabilité et de moment dipolaire, mais en injectant les positions atomiques déterminées par calcul avec les PPs US. L'opération d'auto cohérence visant à calculer l'énergie interne et les fonctions d'onde du système, et le calcul des modes de phonons est donc effectué avec des PPs Norm-Conserving mais sur un système relaxé avec l'utilisation de PPs Ultra-Soft.

Une comparaison de quelques modes de phonons les plus actifs déterminés en utilisant les PPs US uniquement, et le mélange de US-NC est donné dans le tableau 7.3 pour le cas de la GGA seulement.

N° phonon	54	46	45	42	36	34	30	28
Fréquences (cm^{-1}) (US-NC)	880,26	602,15	511,34	442,73	302,89	278,94	253,76	242,29
Fréquences (cm^{-1}) (US)	870,47	605,05	512,07	440,13	302,87	281,11	262,65	251,44

TABLE 7.3 – Comparaison des fréquences obtenues pour les modes les plus actifs en Raman en utilisant des PPs NC ou US. Les phonons (US) sont calculés uniquement avec des PPs Ultra soft, alrs que les phonons US-NC sont calculés avec l'utilisation de PPs différents selon l'étape préalable de relaxation de structure (US) et celle de calcul des tenseurs de polarisabilité et de moment dipolaire (NS).

7.2.2 Résultat et comparaison avec les mesures expérimentales

Les phonons calculés par DFT sont tracés en rouge pour la GGA et en bleu pour la LDA dans la figure 7.4. La courbe en carrés noirs représente un spectre de spectroscopie Raman enregistré

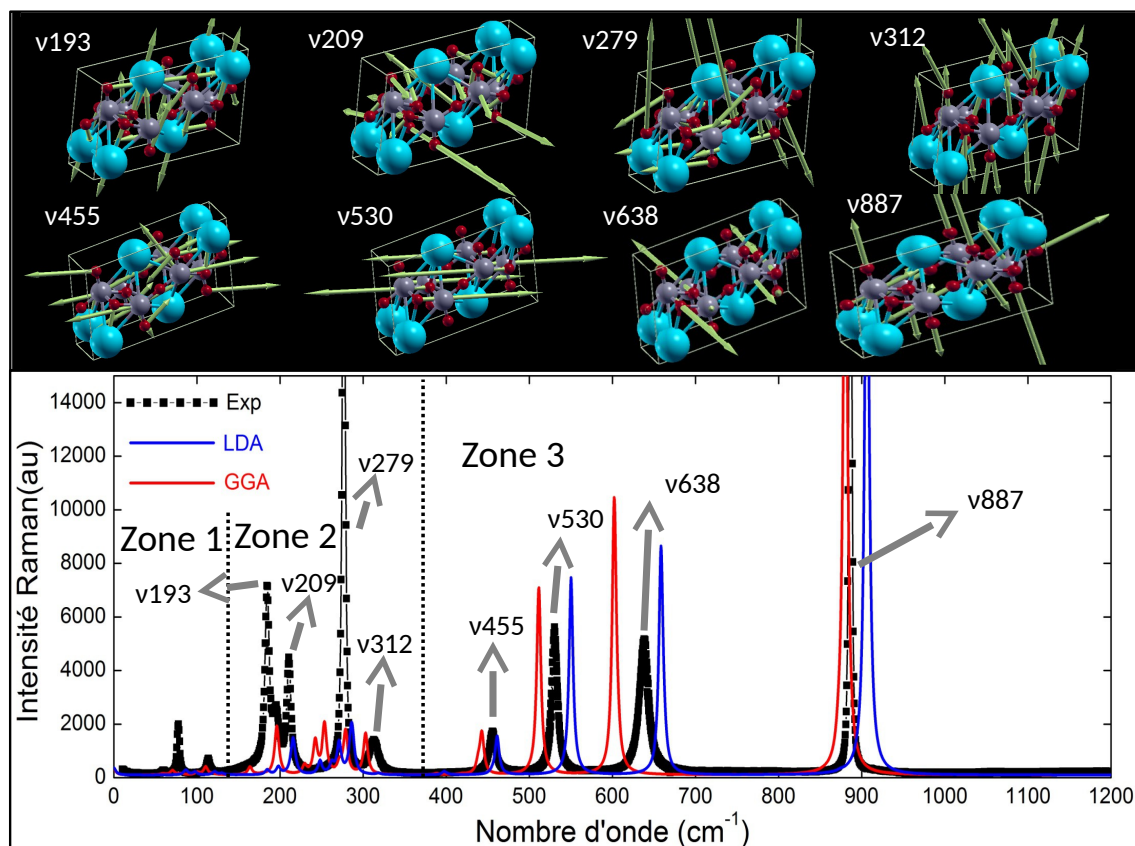


FIGURE 7.4 – Dans cette figure sont affichés la maille élémentaire du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ainsi que le spectre Raman des modes de phonons acquis à 300 K sur un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dans des conditions ambiantes (courbe noire). Sur le spectre Raman sont aussi tracés les spectres théoriques calculés par DFT selon les fonctionnelles LDA (courbe bleu) et GGA (courbe rouge). Huit phonons de forte intensité sont représentés, les sphères roses représentant les atomes de rubidium, les sphères bleues les atomes de titane et les sphères rouges les atomes d'oxygène. Ces modes de phonons sont tous des modes de stretching ou de bending des liaisons Ti-O. les modes de phonons sont représentés avec XCRYSDen [109, 110, 111]

sur un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ à 300 K à l'air ambiant tout juste extrait de la fournaise de synthèse "batch-c". Un schéma des mouvements atomiques des quatre modes de phonons de plus hautes énergies positionnés à 447 cm^{-1} , 531 cm^{-1} , 638 cm^{-1} et 886 cm^{-1} sont représentés. On voit très bien que les pics expérimentaux sont encadrés par les prédictions DFT faites par GGA et LDA. A plus basse énergie, on peut distinguer deux autres zones où apparaissent des phonons, de 50 cm^{-1} à 130 cm^{-1} et de 150 cm^{-1} à 330 cm^{-1} . Il n'est pas possible de rattacher un mode phonon DFT pour chacun de ces modes observés expérimentalement, mais les calculs théoriques prédisent aussi la présence d'un ensemble de pic de phonons pour cette même plage d'énergie.

Afin de pouvoir comparer les prédictions théoriques et les données expérimentales, on effectue des fits de lorentzienne correspondant au nombre de phonons prédit par la DFT sur chaque zone. Ainsi on dénombre quatre phonons de forte intensité dans la zone 1, huit dans la zone 2 et trois dans la zone 3. Le tableau 7.4 liste les modes de phonons de forte intensité extraits des données expérimentales ainsi que ceux calculés par DFT.

Les prédictions des positions des phonons par DFT sont en très bon accord avec les phonons mesurés par spectroscopie Raman. Cette ressemblance nous permet d'affirmer que la structure du

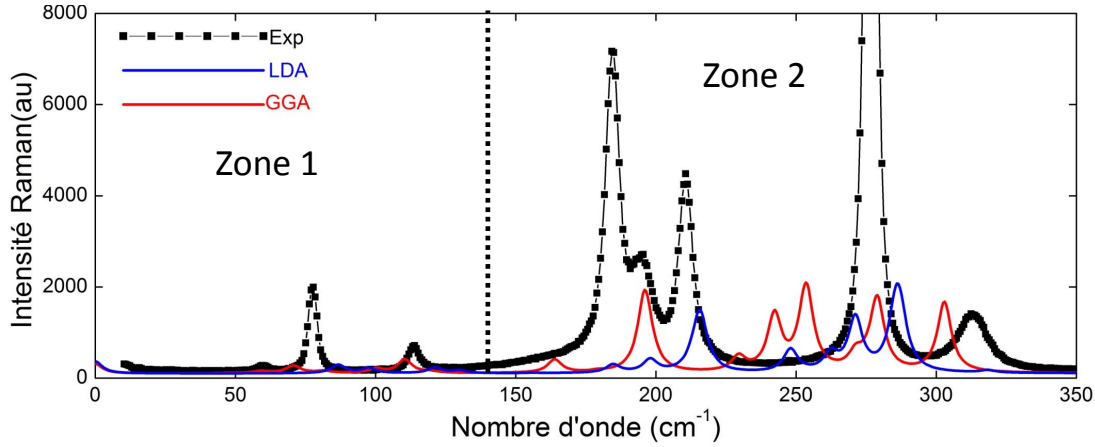


FIGURE 7.5 – Dans cette figure est affiché un agrandissement des basses énergies du spectre Raman affiché dans la figure 7.4 et acquis à 300 K sur un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dans des conditions ambiantes (courbe noire). Sur le spectre Raman sont aussi tracés les spectres théoriques calculés par DFT selon les fonctionnelles LDA (courbe bleu) et GGA (courbe rouge). Cet agrandissement montre les zones 1 et 2.

Zone	GGA (cm^{-1})	Exp (cm^{-1})	LDA (cm^{-1})
1	58.90	59.89	86.79
	70.79	77.54	97.43
	100.64		121.34
	110.70	113.62	129.68
2	164.07	164.34	185.37
	196.13	184.47	198.10
	229.39	197.47	215.53
	242.38	210.65	248.18
	253.33		262.94
	272.55	276.72	270.72
	278.89	311.14	286.13
	303.23	315.82	317.84
3	442.10	455.70	461.30
	551.77	530.43	550.16
	601.50	638.46	658.51
	880.20	886.48	906.12

TABLE 7.4 – Comparaison des phonons de forte intensité Raman pour des calculs DFT LDA et GGA et des données expérimentales. Trois zones d’ajustement ont pu être isolées, sur lesquelles une somme de lorentzienne a été utilisée pour effectuer l’ajustement de la totalité des phonons présents dans les zones. L’accord entre les données expérimentales et les données issues de la LDA et GGA sont en excellent accord.

$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est bien C2/m , et ce quelle que soit la température.

7.3 Spectroscopie Infrarouge sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

La spectroscopie IR a été réalisée à l’IMPMC sous la tutelle de Paola Giura. Un mélange composé à 99% de KBr et 1% de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ a été broyé manuellement dans un mortier et pastillé sous vide pendant 10 mns. Une pastille dite de référence composée de 100% de KBr a été réalisée afin de pouvoir extraire la composante d’absorption IR uniquement liée au $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Afin de s’assurer

de l'homogénéité et de la similarité des poudres composants les pastilles, le KBr de la pastille de référence a été broyé avec la même intensité et durant la même période que le mélange KBr et $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

7.3.1 Principe de l'absorption IR

Dans ce chapitre une explication phénoménologique de l'absorption est donnée et le lecteur pourra trouver dans les annexes une explication plus détaillée concernant cette technique de mesure.

Au même titre que la spectroscopie Raman, la spectroscopie IR repose sur l'interaction lumière matière, mais donne des informations sur les mêmes mécanismes d'interaction. La spectroscopie IR se basant sur l'interaction des photons avec le moment dipolaire du matériau, et la spectroscopie Raman des photons avec la polarisabilité du matériau. L'opérateur moment dipolaire étant différent de l'opérateur polarisabilité, les règles de sélection des modes de vibrations perçues par ces deux méthodes seront différentes. Ainsi, le Raman verra des modes de vibration collectifs du réseau cristallin et ne sera pas sensible aux vibrations moléculaires ou aux entités isolées. La spectroscopie IR peut également voir les modes du réseaux comme la spectroscopie Raman, mais en plus elle est capable de détecter des modes locaux concernant peu d'atomes si le mouvements de ces atomes causent une variation du moment dipolaire importante. Comme c'est le cas par exemple dans des structures ou molécules fortement polaires comme pour les molécules d'eau.

Dans le cadre de la spectroscopie IR en transmission, un large spectre de photons est émis allant de quelques cm^{-1} à plusieurs milliers et focalisé sur le matériau d'étude. Un détecteur collecte le rayonnement IR sous forme d'un interferogramme après interaction avec l'échantillon. Une transformée de Fourier est nécessaire pour obtenir le spectre fréquentiel associé à l'interferogramme mesuré.

Cette absorption est en partie due à des mécanismes de création de phonons correspondant à une énergie bien précise. A l'instar du Raman il est donc possible d'avoir des informations concernant le mode de vibration du réseau cristallin du matériau étudié.

Le dispositif expérimental se compose d'une source en céramique chauffée à 4000 K qui dégage un spectre de rayonnement électromagnétique de type corps noir intense dans les IRs. Cette lumière passe par un jeu de filtres et de lentilles et à l'aide d'un interféromètre de Michelson la gamme de longueur d'onde désirée pour l'étude est sélectionnée.

7.3.2 Etude IR en fonction de la température

Une première étude en montée en température de 300 K à 410 K a été réalisée et les spectres sont affichés dans la figure 7.6. Les spectres ont été coupés entre 1850 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} où aucune signature particulière n'apparaît. Trois plages d'énergie peuvent être observées en détail lors de ces mesures. Une première zone de 650 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} recouvrant la gamme d'énergie où les phonons du réseau cristallin apparaissent, et deux autres zones correspondant aux modes vibratoires de la molécule d'eau autour de 1500 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} .

Les modes vibratoires de stretching et de bending de la molécule d'eau sont bien connus et apparaissent dans l'eau pure à 3490 cm^{-1} (ν_3 : stretching asymétrique), 3280 cm^{-1} (ν_1 : stretching symétrique) et 1644 cm^{-1} (ν_2 : bending) [112, 113]. A première vue ces signatures sont légèrement décalées ici vers les basses énergies, comparées à celles de l'eau pure. Cela pourrait être due au fait que les molécules soit intercalées dans le matériau et qu'un encombrement spatial diminue les fréquences de vibration.

L'argument le plus robuste concernant le rattachement des modes vibratoires de la molécule d'eau à ces signatures est l'affinement important qui s'opère à 200 K sur la gamme d'énergie centrée sur 3100 cm^{-1} comme il peut être vu sur les spectres acquis lors d'une descente en température montrés dans la figure 7.7. On voit que lorsque la température descend et atteint de 200 K, la large bosse centrée autour de 3100 cm^{-1} s'amincit et plusieurs signatures distinctes apparaissent [113].

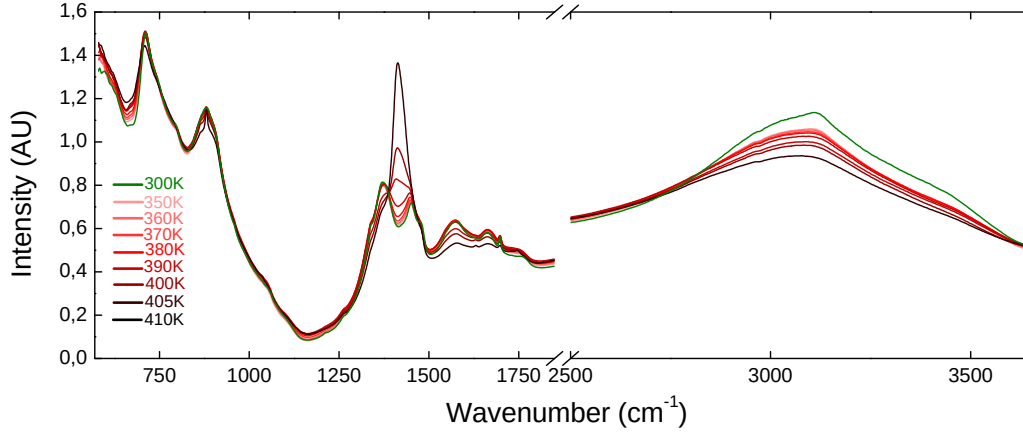


FIGURE 7.6 – Spectres IR acquis sur un échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ provenant du batch b dans une matrice de KBr lors d’une montée en température de 300 K à 410 K.

De plus il est connu que les modes vibratoires de stretching normalement situés en ν_3 , à 3490 cm^{-1} et en ν_1 , à 3280 cm^{-1} se déplacent vers les plus basses fréquences [112], et les fréquences de bending (ν_2 , 1644 cm^{-1}) se déplacent vers les plus hautes fréquences [114, 112]. Ces comportements sont aussi observés pour la signature autour de 3500 cm^{-1} qui se décale vers les plus basses énergies, ce qui tend à confirmer la présence d’eau dans les échantillons.

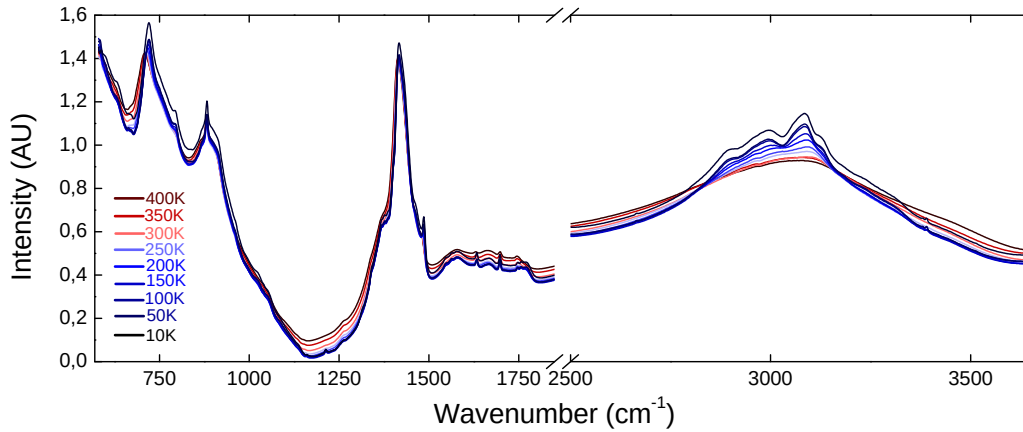


FIGURE 7.7 – Spectres IR acquis sur un échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ provenant du batch b dans une matrice de KBr lors d’une descente en température de 410 K à 10 K.

Si l’on désire extraire des informations concernant la structure cristalline du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ on voit qu’aucun changement n’apparaît en fonction de la température sur la gamme des basses énergies, là où les phonons du réseau cristallin du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ existent. En fonction de la température les phonons compris entre 650 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} s’affinent et se décalent légèrement vers les hautes énergies, ce qui est compatible avec la dilatation thermique mais pas avec un changement de structure.

7.4 Etude d'une brisure de symétrie locale

Après ces mesures sur les modes vibratoires du matériau on a souhaité effectuer des mesures plus locales. Nous avons alors réalisé des mesures de microscopie à force piézoélectrique et atomique (APFM). Les mesures APFM ont été réalisées par Alexis Borowiak et Sylvana Mercone (LSPM) à viltaneuse et les clichés MEB pendant les études de microscopie réalisées dans le cadre du projet METSA, par Thierry Douillard et Armel Descamps-Mandine. Nous verrons que ces deux techniques de microscopie montrent des domaines polarisés et des réponses piézoélectriques sur des échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ différents.

7.4.1 Existence de domaines piézoélectriques : APFM

Le principe de l'APFM repose sur le même principe que l'AFM mais dans le cas de l'APFM, l'échantillon d'étude est déposé sur un matériau relié à la masse et un champ électrique est appliqué par la pointe. Ainsi, cette technique de microscopie permet de donner la topographie d'une surface et d'investiguer des potentielles réponses piézoélectriques. Un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ issu du batch-c a été placé dans l'enceinte de l'APFM contenant de l'air ambiant et une étude en surface a révélé des zones piézoélectriques comme il est possible de le voir dans la figure 7.8.

Sur cette figure il est possible de voir un cliché topographique (à gauche) réalisé par AFM sur une zone de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, et de plus petits clichés (à droite) correspondant à une région sélectionnée de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (carré en pointillé bleu). Sur cette région où des particules d'environ 20 nm de hauteur sont présentes, les images de l'amplitude piézoélectrique et de la phase sont représentées en bas de la topographie de cette zone.

Des profils passant sur les particules sont affichés au bas de la figure 7.8, avec respectivement de gauche à droite, la topographie, l'amplitude PFM et la phase PFM.

L'image de l'amplitude PFM révèle un signal nul de la part des particules tandis qu'une forte amplitude PFM est mesurée entre ces grains, c'est à dire sur la surface du composé. L'image de la phase PFM montre aussi une phase non nulle (environ 70°) entre la surface et les particules. Ces observations montrent des zones du matériau $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ affichant clairement une réponse piézoélectrique, par contraste avec les particules qui ne donneront pas de réponse piézoélectrique tandis que la surface montre une réponse.

7.4.2 Existence de micro domaines polarisés : Microscope électronique à balayage

Des clichés de MEB ont été réalisés par Thierry Douillard et Armel Descamps-Mandine dans le cadre d'un projet METSA. Pour pouvoir créer la lame de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ destinée à l'étude par microscopie électronique à transmission à haute définition (METHD), une découpe du matériau par Focused Ion Beam (FIB) a été nécessaire afin de pouvoir atteindre les dimensions nanoscopiques nécessaires pour l'obtention d'un tel objet.

Le FIB concentre un faisceau de noyau de Galium de haute énergie (30 kV, 700 pA) qui va venir arracher les électrons et découper la matière. De cette façon il est possible d'effectuer des découpes de taille nanométrique dans pratiquement n'importe quel type de matériau.

Lors d'une première découpe d'un cristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ des clichés MEB sont pris selon la tranche de découpe afin d'avoir un aperçu de la topographie interne du composé, ces clichés sont affichés dans la figure 7.9.

L'image de gauche représente un cristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ pris sur la tranche de découpe par FIB, réalisée selon le plan cristallographique ac. Un grossissement de la zone en pointillés noirs est montré dans la figure de droite. Il est possible de distinguer l'apparition d'un réseau hexagonal avec un espacement de 40 nm environ entre chaque tache claire. On peut estimer l'espacement entre chaque tache à environ 30 nm. La dimension des taches est largement supérieure à celle de la maille élémentaire du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dans sa structure monoclinique $C2/m$. Cela indique que ces taches sont soit de nature topographique soit de nature électronique en raison de répulsion électrostatique à

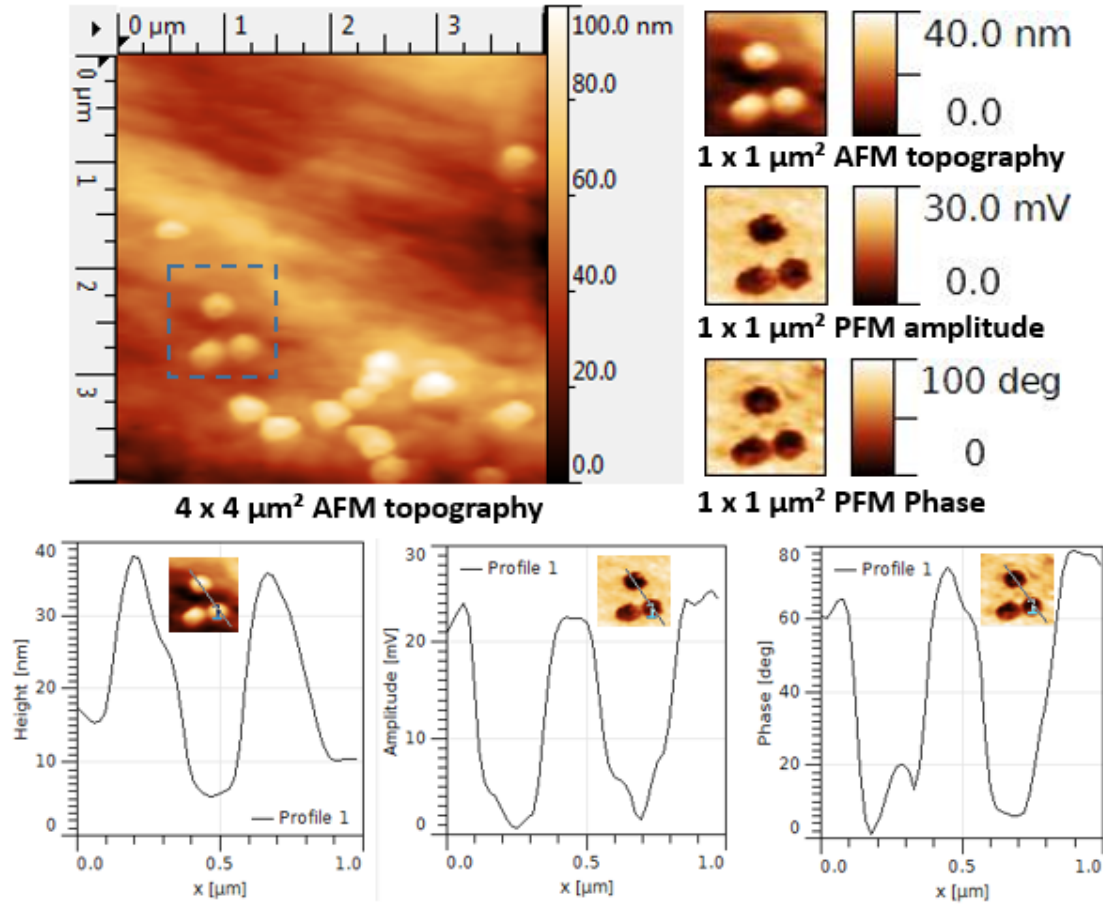


FIGURE 7.8 – En haut à gauche : Cliché topographique de la surface d’un cristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. En haut à droite : Cliché topographique, image d’amplitude PFM et de la phase PFM de la région sélectionnée où des particules de poussières sont présentes. Ces images révèlent l’amplitude nulle du signal PFM issu des grains de poussière et de la réponse non nul en amplitude PFM des signaux issus de la surface du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. En bas : l’amplitude PFM et l’amplitude de la phase issus des profils extraits de la zone topographique de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, révèlent une amplitude PFM de 20 mV et une différence de phase d’environ 70° entre la surface et les grains de poussières. Ces images démontrent la réponse piézoélectrique locale d’un cristal de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ en contraste avec la non réponse des grains de poussière situés sur sa surface. Alexis Borowiak (LSPM) et Rémi Federicci (LPEM)

grande échelle faussée par l’existence de charges dans le matériau.

Il semble peu probable qu’une modulation de la topographie adopte cette forme là. De plus, les mesures effectuées lors de la même étude en METHD sur le cristal et présentées dans le chapitre 3 attestent incontestablement de la cristallinité du composé. On peut donc totalement exclure l’hypothèse que des impuretés telles que des noyaux de Ga viennent se déposer à la surface du matériau fraîchement découpé et provoquent une modulation de la topographie.

Le réseau hexagonal étant le plus compact, cette structure semble vouloir maximiser les parois de domaine ce qui est typique de phénomènes mettant à l’œuvre des forces de répulsion. Cette formation a été observée sur de larges zones à différents endroits comme peut l’attester également le cliché MEB affiché dans la figure 7.10. A travers cette figure on voit que ce réseau existe sur de très grandes distances, couvrant zone d’environ $3,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$, même si de nombreuses imperfections

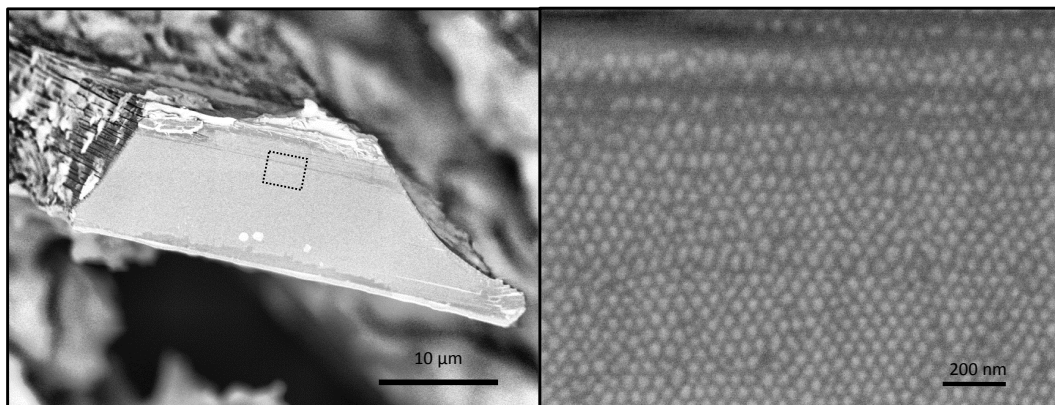


FIGURE 7.9 – Cliché de MEB d'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ pris sur la tranche de découpe par FIB (Focused Ion Beam) en préparation d'une lame pour les mesures METHD. La figure de gauche représente la coupe d'une aiguille faite selon le plan cristallographique ac . La figure de droite est un agrandissement de la zone encadrée en pointillé noir sur la figure de gauche. Une structure hexagonale apparaît avec un espacement de 40 nm entre chaque tache qui ont un diamètre typique de 30 nm environ. *Clichés réalisés par Armel Descamps-Mandine (LPEM) et Thierry Douillard (MATEIS)*

apparaissent.

Cependant, l'énergie du faisceau d'électrons utilisée pour effectuer les mesures MEB est de plusieurs kV (5kV) ce qui peut provoquer des changements électroniques où bien même causer l'apparition de lacunes d'oxygène. Même si les observations réalisées sont dues aux énormes champs électriques appliqués pour la réalisation de cliché MEB, l'apparition de ce réseau hexagonal traduisant l'existence d'une répulsion électrostatique de charge sur de très longues distances est atypique. De plus, les distances entre chaque tache sont très grandes comparés aux tailles caractéristiques de la maille de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, pointant vers une nature de charge non électronique.

7.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu apporter une réponse à la problématique concernant l'existence d'une brisure de symétrie invisible par DRX dans le groupe ponctuel du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et d'une potentielle transition structurale dans la gamme de température allant de 200 K à 330 K .

Dans l'hypothèse où le composé de stœchiométrie $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ posséderait une brisure de symétrie, tous les modes de phonon, au nombre de 54, devraient être actifs en Raman. Or, par l'intermédiaire des prédictions DFT nous avons pu extraire 14 modes de phonon expérimentaux actifs en Raman. Cette observation est une bonne indication concernant la présence d'un centre de symétrie au sein du groupe ponctuel du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

De plus, les positions des phonons Raman calculées par DFT à partir de la structure déterminée dans le chapitre 4 de groupe d'espace $C2/m$, sont en excellent accord avec les mesures expérimentales. Cette comparaison s'accompagne d'un encadrement des positions de phonon expérimentales par les calculs basés sur les fonctionnelles GGA et LDA. Une étude en fonction de la température a pu également démontrer qu'aucun changement de structure n'est visible en fonction de la température. Quelle que soit la structure que possède le matériau il est indéniable, qu'aucune transition structurale notable ne s'effectue en fonction de la température.

On peut donc affirmer que le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ a un groupe d'espace $C2/m$ à tous points de température

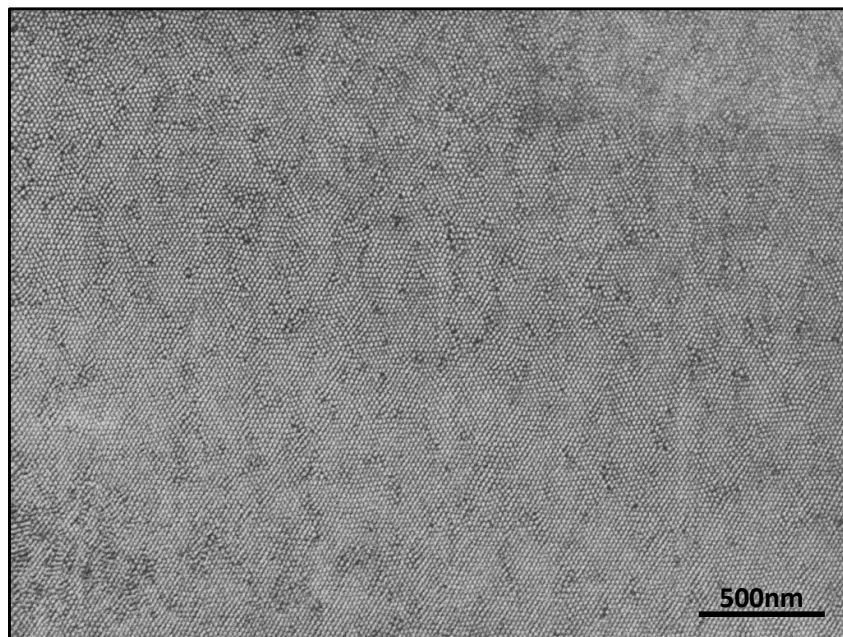


FIGURE 7.10 – Cliché de MEB d'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ pris sur la tranche de découpe par FIB (Focused Ion Beam) en préparation d'une lame pour les mesures METHD. La découpe représente un plan généré par les axes cristallographiques $\vec{a}$ et $\vec{c}$. Clichés réalisés Armel Descamps-Mandine (LPEM) et Thierry Douillard (MATEIS)

entre 10 K et 450 K. Ou plus exactement, on peut affirmer que si une perte de centre de symétrie existe dans ce matériau, elle est extrêmement faible et que les positions atomiques réelles sont tellement proches des positions atomiques de la maille centrosymétrique C2/m , qu'elles ne sont pas détectables par des affinements de positions effectués sur les mesures DRX et que les phonons correspondants sont indétectables par Raman et IR

Des mesures complémentaires réalisées par MEB et APFM ont aussi permis de mettre en évidence l'existence de micros domaines polarisés à l'intérieur du matériau ainsi qu'une réponse piézoélectrique de la part de sa surface. Nous avons également pu démontrer à travers ce chapitre à l'aide des mesures réalisées par IR la présence d'eau dans le matériau. Les modes de vibrations auxquelles les signatures de l'eau sont repérées sont différentes de l'eau à l'état pure. Ces variations peuvent être dues à un encombrement spatial autour des molécules d'eau les contraignant à perdre certain degré de liberté. Cette observation confirme le caractère hygroscopique du matériau.

Chapitre 8

Effets memristifs

Ce chapitre effectue la transition entre la compréhension phénoménologique des propriétés de transport électrique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ vues dans les chapitres précédents et une description microscopique qui sera exposée dans ce chapitre et le suivant. Nous avons effectué des mesures de courant direct avec application de champ électrique soit oscillant ou soit continu. Nous verrons à travers une étude en fréquence et l'apparition de temps de relaxation présents dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, qu'il se comporte comme un système memristif suivant la définition donnée par SP. Adhikari et al [7], en étant sujet à des phénomènes d'effets mémoires.

Ces observations seront un argument supplémentaire pour mettre en avant la migration d'espèces chargées au sein du matériau.

8.1 Courbe I-V à différentes fréquences de balayage : memristor

8.1.1 Comportement en fréquence des courbes I-V

Une étude en fonction de la fréquence appliquée est menée afin d'observer l'évolution des cycles I-V. Dans le cas d'un ferroélectrique la fréquence du champ électrique appliqué ne change pas l'allure des cycles I-V tant que celle-ci est inférieure à la fréquence de coupure du mécanisme de création des dipôles. Afin de pouvoir appliquer une excitation sinusoïdale l'utilisation d'un oscilloscope et d'une source AC est nécessaire. Les détails du montage utilisé figurent dans le chapitre 4.

Une étude a été menée à température ambiante sur un l'échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ nommé $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_SEC_d}$ et de taille caractéristique $1700\mu\text{m} \times 350\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$. Plusieurs courbes sont enregistrées à des fréquences différentes et sont représentées dans la figure 8.1. Les flèches noires marquent le sens de variation des cycles I-V. On peut voir que les pics de courant qui apparaissent lors des cyclages se décalent vers des valeurs de tension plus élevées. De plus, lorsque la fréquence de balayage, augmente l'amplitude des courants mesurés augmente également avec l'augmentation de la fréquence. Il est possible de voir que dans un premier temps, entre 1mHz et 10mHz, l'aire englobée par les lobes dans les quadrants positifs et négatifs augmente avec l'augmentation de la fréquence. Ensuite, l'aire diminue à partir de 10mHz jusqu'à ce que les courbes se referment sur elles mêmes pour devenir univaluées. Cette observation est contradictoire avec une potentielle nature ferroélectrique du composé, au sens conventionnel du terme. Comme il est discuté dans le chapitre 1 concernant les rappels théoriques sur les diélectriques, dans le cas d'un composé ferroélectrique, la variation en fréquence n'impacte pas le cycle I-V tant qu'elle se trouve être inférieure à la fréquence de coupure du mécanisme de création de dipôle.

Par analogie avec l'étude réalisée avec le profil en dent de scie, il est possible de déduire des cycles I-V la forme des cycles de polarisation, (P-V). Ces cycles sont tracés dans la figure 8.2,

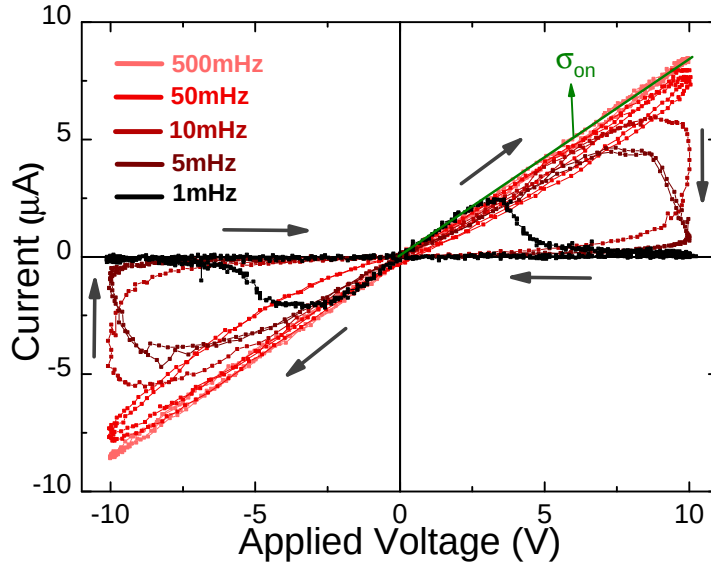


FIGURE 8.1 – Courbes I-V enregistrées pour différentes valeurs de fréquence de la tension oscillante appliquée. Les fréquences vont de 1mHz (noir) à 500mHz (rouge claire). Cette figure met en avant les effets de type memristifs observés dans le composé $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. L'échantillon mesuré est $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_SEC_d}$ et ses dimensions sont : $700\mu\text{m} \times 350\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$. La droite en pointillé vert représente la droite ohmique de conductivité $\sigma_{on} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$.

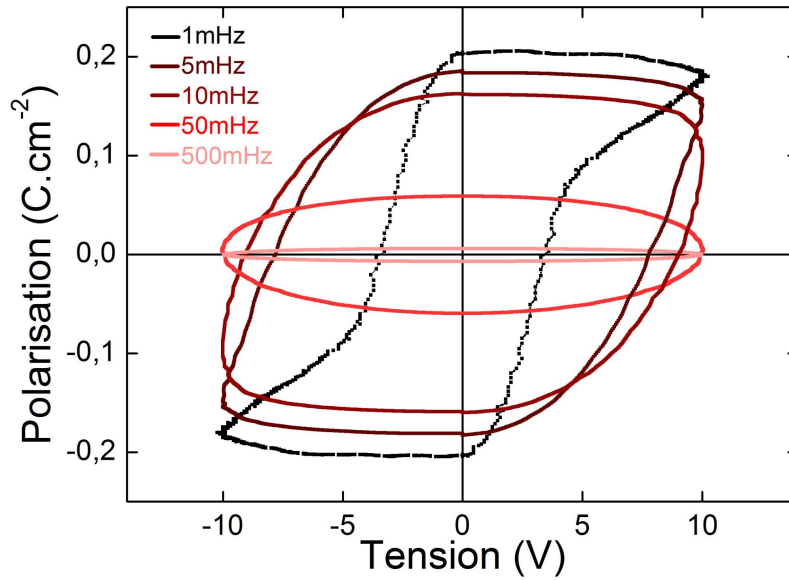


FIGURE 8.2 – Courbes P-V déduits des cycles I-Vs représentés dans la figure 8.1. La polarisation est calculée comme l'intégrale du courant électrique divisé par la surface des contacts : $100\mu\text{m} \times 350\mu\text{m}$. Le champ électrique appliqué est de 10 V.

correspondant aux cycles I-V de la figure 8.1. Il apparait clairement que l'on atteint la polarisa-

tion à saturation pour 1mHz, qui vaut environ 0.2 C.cm^{-2} . Pour les cycles à 5 mHz et 10 mHz les plateaux de polarisation à saturation semblent vouloir se dessiner, mais la totalité des dipôles ne sont pas retournés avant la fin du cycle. A partir de 50 mHz les cycles P-V ressemblent à ceux d'un élément d'impédance ohmique, ce qui se traduit par la fermeture des lobes et l'apparition d'un comportement ohmique.

Comme pour l'étude dans la section précédente, la valeur de tension à laquelle le cycle P-V croise l'axe des abscisses indique le moment où la polarisation se retourne et où le courant mesuré est au maximum, à l'instar de l'effet du champ coercitif pour un ferroélectrique. Dans le cas d'un ferroélectrique, la polarisation à saturation évolue en fonction de la fréquence de la même façon que pour l'étude réalisée dans cette section, cependant la valeur du champ coercitif reste toujours la même quelque soit la fréquence appliquée.

Afin de pouvoir mieux représenter le comportement du matériau en fonction de la fréquence, on décide de tracer l'évolution de l'aire des lobes, ainsi que l'évolution de la polarisation à champ électrique nul, respectivement dans les figures 8.3.b et 8.3.a.

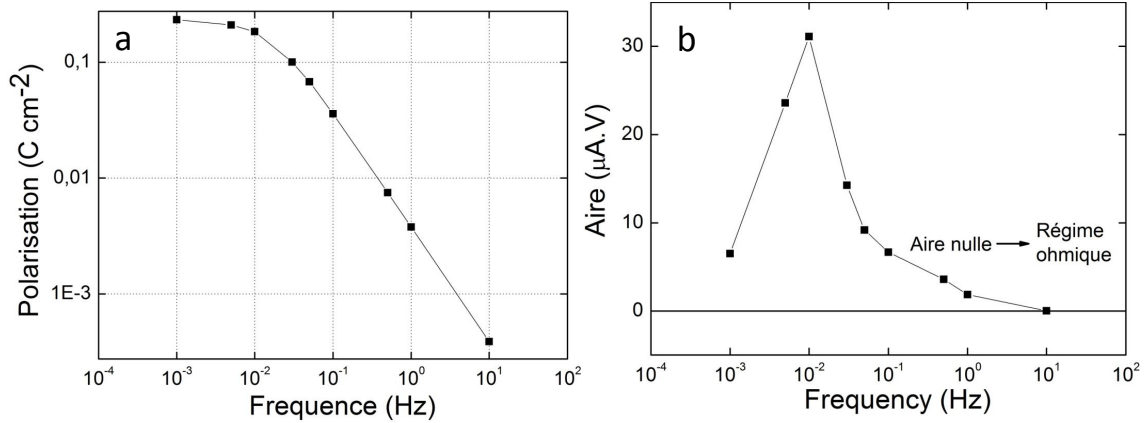


FIGURE 8.3 – Evolution de l'aire des lobes des cycles I-Vs de la figure 8.1 (a), ainsi que l'évolution de la valeur maximal des P-Vs dans la figure 8.2. La valeur de polarisation est prise lorsque le champ électrique appliqué est nul. La décroissance en $\frac{1}{\omega}$ est typique d'un régime ohmique mais n'exclut pas la présence de capacitances additionnées. Le critère permettant d'affirmer que le comportement est purement ohmique est le caractère univalué du courant en fonction du champ électrique, et donc le fermement des lobes avec l'aire = 0.

En partant des basses fréquences, de 1 mHz à 10 mHz l'aire des lobes augmente lorsque la fréquence augmente. A 10 mHz le maximum est atteint, puis l'aire des lobes décroît pour atteindre 0 à 1 Hz. Lorsque l'aire des lobes devient nulle, correspondant à un fermement des cycles I-V, les cycles deviennent univalués et ohmiques. A partir de 1 Hz un régime ohmique se met en place, avec une valeur de conductivité de $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. L'apparition de ce régime ohmique se traduit aussi par une valeur de polarisation qui décroît en $\frac{1}{\omega}$, mais cela n'exclut pas l'existence d'un caractère non univalué du courant en fonction du champ électrique. La contribution de ce caractère non univalué dans les cycles de polarisation se traduirait par une légère rotation et une contribution nulle pour $V=0 \text{ V}$.

8.1.2 Comportement memristif quasi idéal

Ces observations montrent que les propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dépendent de l'histoire électrique du composé au cours du temps, comportement d'un memristor [115, 116]. La dépendance en fréquence montre que le composé ne suit pas une loi ohmique mais qui va dépendre de l'intégrale du champ électrique appliqué comme peut l'attester une dépendance en fréquence. Afin de décrire l'évolution du système il est possible d'utiliser l'équation suivante :

$$\begin{cases} I(t) = M(\phi(t)) \times V(t) \\ \phi(t) = \int V(t)dt \end{cases} \quad (8.1)$$

A partir de la forme de paramétrisation 8.1, trois critères doivent être remplis afin qu'un système soit considéré comme memristor [7, 117] :

- Les cycles I-V doivent être zero-crossing. Ce qui signifie que le courant mesuré lors d'un cycle I-V doit être nul lorsque la tension appliquée est nulle.
- L'aire des lobes des courbes I-V doit diminuer lorsque la fréquence de la tension appliquée augmente.
- Lorsque la fréquence de la tension appliquée tend vers $+\infty$, l'aire des lobes doit converger vers 0. Cela signifie qu'il existe une fréquence à laquelle les courbes I-V sont univaluées.

Il est très important de bien faire la distinction entre un système dit "memristif" et l'élément de circuit "memristor". Un matériau doit remplir les trois conditions listées plus haut pour être considéré comme un memristor. On parlera de système memristif pour un dispositif pour lequel un effet de mémoire existe $R = R(\int V(t)dt)$ [118]
C'est en effet le cas du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dont l'aire des lobes des cycles I-V n'est pas strictement croissant par rapport à l'augmentation de la fréquence du champ électrique appliqué.

Dans le cas d'un memristor, le cycle I-V ainsi que toutes les courbes qui peuvent en dériver sont présentées dans la figure 8.4. Deux cas de memristors peuvent exister, les memristors transverses (courbes bleus) et non transverses (courbes rouges). Les memristors dit transverses verront leurs cycles I-V se croiser à champ électrique nul contrairement au memristors dit non transverses. Les deux cycles I-Vs sont ceux qui sont originalement tracés avec matlab, les deux pics de courants sont simulés par des gaussiennes. La courbe I-V dans le cas du memristor non transverse est légèrement ouverte afin que le lecteur puisse bien voir le sens de variation du cycle. De plus, même si la 2^{ème} condition à remplir pour qu'un matériau soit considéré comme un memristor est le fait que le cycle I-V doit être zero-crossing, ceci n'est jamais parfaitement observé dans un cas réel, étant donné qu'une simple capacitance en parallèle provenant du montage expérimental peut induire l'ouverture du cycle.

Toutes les autres figures b,c et d découlent des cycles I-Vs de la figure a. En intégrant le courant en fonction du temps il est possible d'obtenir la charge et en intégrant la tension en fonction du temps il est possible d'obtenir le flux. On peut alors tracer les courbes de charge en fonction de la tension (Q-V) de la figure b, les courbes de courant en fonction du flux (I-F) de la figure c et les courbes de charge en fonction du flux (Q-F) de la figure d. Dans toutes ces figures des flèches indiquent le sens de variations des cycles pour le cas transverse et non transverse.

On peut alors effectuer les mêmes opérations sur les données enregistrées sur l'échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ que celles effectuées sur les courbes I-Vs de la figure 8.4 simulées par Matlab. On utilise la courbe I-V de la figure 8.1 acquise à une fréquence de 1mHz, et les courbes P-V, I-F et P-F qui en découlent représentées dans la figure 8.5

La ressemblance entre les courbes non transverses de la figure 8.4 et celles de la figure 8.5 est frappante. Elle nous permet d'affirmer que le composé possède une nature d'un système meristif non transverse quasi-idéal. On peut voir que dans la figure 8.5.a, la courbe I-V n'est pas exactement zero-crossing comme l'oblige la deuxième condition à remplir pour qu'un matériau soit un memristor [7]. Cependant, il est difficile d'exclure le fait que des capacitances en parallèles, provenant du dispositif de mesure, puissent être responsable de ce phénomène.

Dans la quasi totalité des systèmes memristifs rapportés dans la littérature, les effets mémoire sont dus à des modifications de la structure interne des dispositifs ou des matériaux utilisés [7, 119, 120, 121, 117, 122, 123, 124, 118]. Cependant les mécanismes responsables de phénomènes

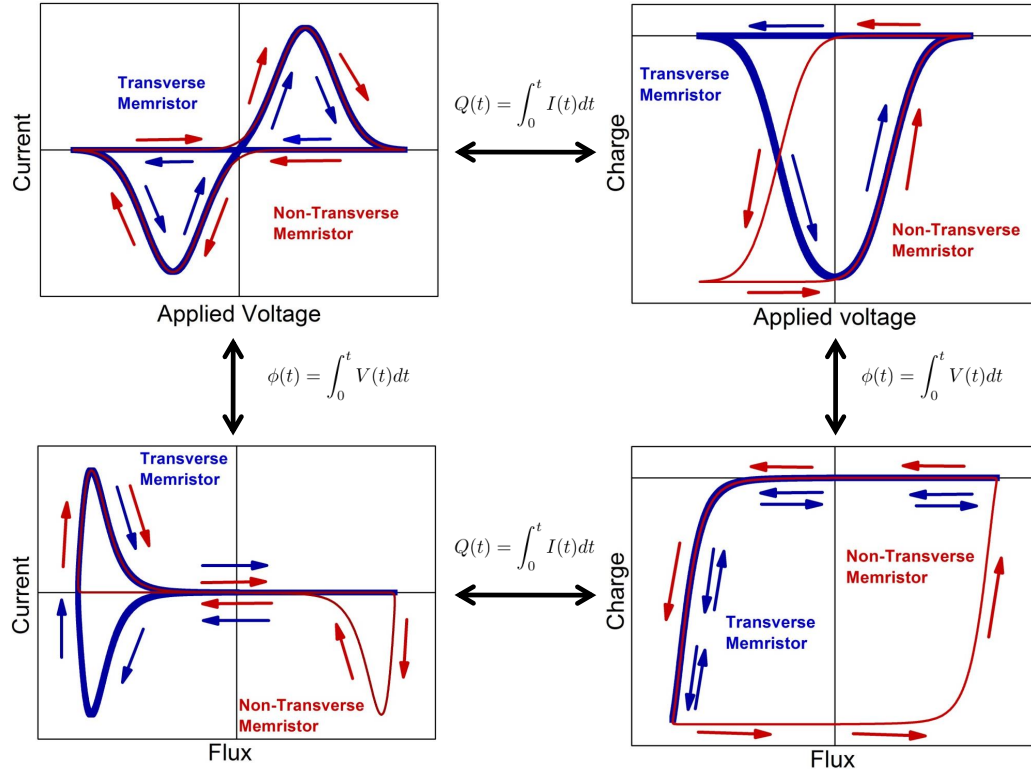


FIGURE 8.4 – Comportements de memristors transverses (bleu) et non transverses (rouge), des flèches montrent le sens du cyclage dans tous les cycles représentés. La charge et le flux sont obtenus en intégrant respectivement le courant et la tension en fonction du temps. a : Courbes I-V, deux gaussiennes sont utilisées pour simuler les pics de courant. Le cycle non transverse est légèrement ouvert afin de permettre au lecteur de mieux voir la non transversalité du cycle. b : Courbes charge-tension (Q-V). c : courbes courant-flux (I-F). d : courbes charge-flux (Q-F). Ces courbes sont simulées avec MATLAB - Licence : 728297

memristifs sont très nombreux, et il n'existe pas de limitation physique aux mécanismes du moment qu'ils confèrent à des systèmes les effets décrits plus haut.

Beaucoup de ces systèmes ont des effets mémoire basés sur les phénomènes redox dans les systèmes metal-isolant-métal (MIM) avec comme isolant des oxydes, tel que le TiO_2 [119, 120, 121] où encore le SiO_2 [122, 124].

On peut citer par exemple certains mécanismes basés sur des changements de résistance dus à la migration des ions métalliques composant les électrodes à l'intérieur de la matrice isolante. Ces espèces migrantes forment alors des filaments de conduction conduisant à un changement de la résistance du système. Ainsi l'apparition de tels effets memristifs implique une modification de la structure interne du système. Ces espèces migrantes peuvent aussi migrer sur la totalité du matériau, ce qui "dope" une partie du système en espèce migrante abaissant ou augmentant la conductivité [125].

Dans certain système tel que SiO_2 entouré par deux métaux, il a été montré que les caractéristiques memristives étaient dues à la migration d'ions Ag^+ composant les électrodes et d'ions OH^- issus de l'humidité environnante [122].

La migration dépendant du champ électrique appliqué, ces chemins de conduction sont en perpétuelle évolution lorsque un champ oscillant est appliqué. De cette manière la conductivité du matériau dépend de l'historique des tensions appliquées et donc du flux.

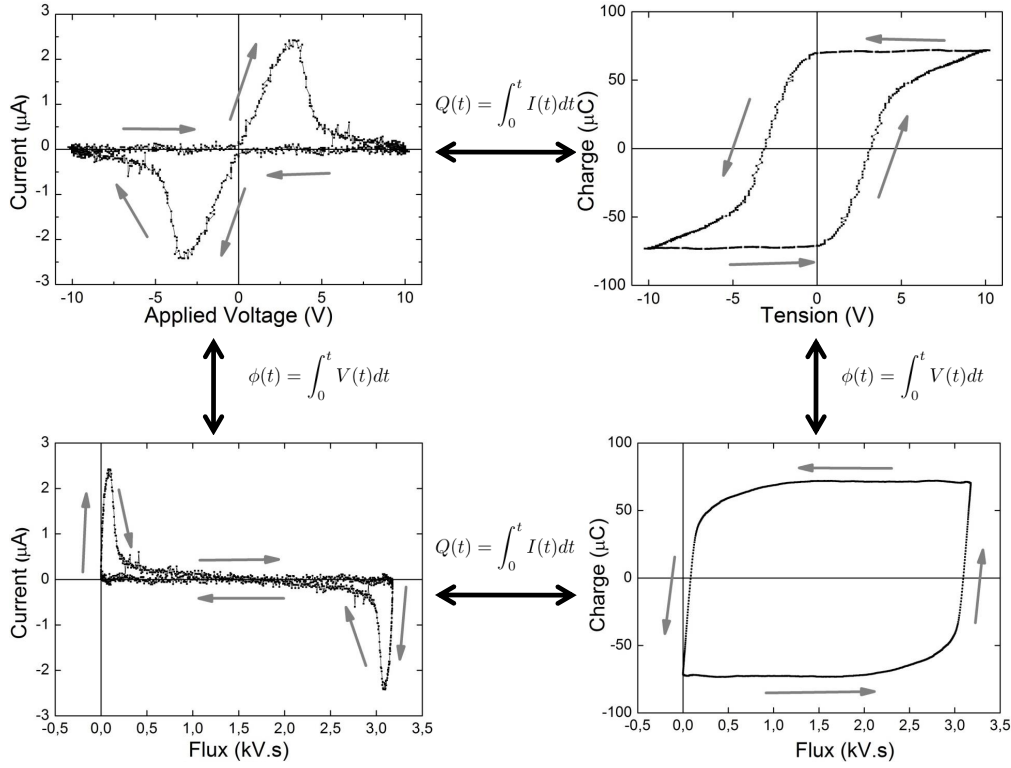


FIGURE 8.5 – Représentations des quatre types de cycles I-V, P-V, I-F et P-F pour un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ sous condition ambiante pour une fréquence de champ électrique appliqué de 1mHz. La forme des cycles couplée aux flèches grises indiquant le sens de variations indique clairement que le matériau se comporte comme un memristor non transverse. La courbe I-V a été mesurée sur l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_SEC_d}$

Cependant cela ne peut être le cas dans notre matériau car de la colle carbone est utilisée pour effectuer les contacts entre le matériau et les électrodes. On peut également exclure la migration des atomes d'argent provenant des fils utilisés pour les contacts car nous avons également testé des fils d'or avec le même résultat.

Le fait important à souligner est qu'il n'existe aucun système présentant des propriétés memristives intrinsèques. Le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ pourrait donc être le premier matériau possédant ces propriétés à l'état pure. Ces propriétés proviennent sûrement d'un transport ionique que nous avons pu mettre en évidence avec les mesures de permittivité réalisées dans le chapitre 6, la conduction ionique donnée par les mesures I-V est d'environ $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

Pour finir ce chapitre concernant les effets mémoire présents dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ qui découlent des propriétés de transport électrique, une investigation des relaxations en fonction de temps est réalisée.

8.2 Relaxation et effets mémoires

D'importants phénomènes de migration et diffusion ionique sont responsables des propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Ces mécanismes possèdent des temps caractéristiques bien plus élevés que ceux issus de mécanismes électroniques. Nous avons donc décidé de mener une étude des relaxations

de courant afin de pouvoir extraire des informations concernant ces mouvements ioniques et de mieux comprendre leur rôle dans les effets mémoire.

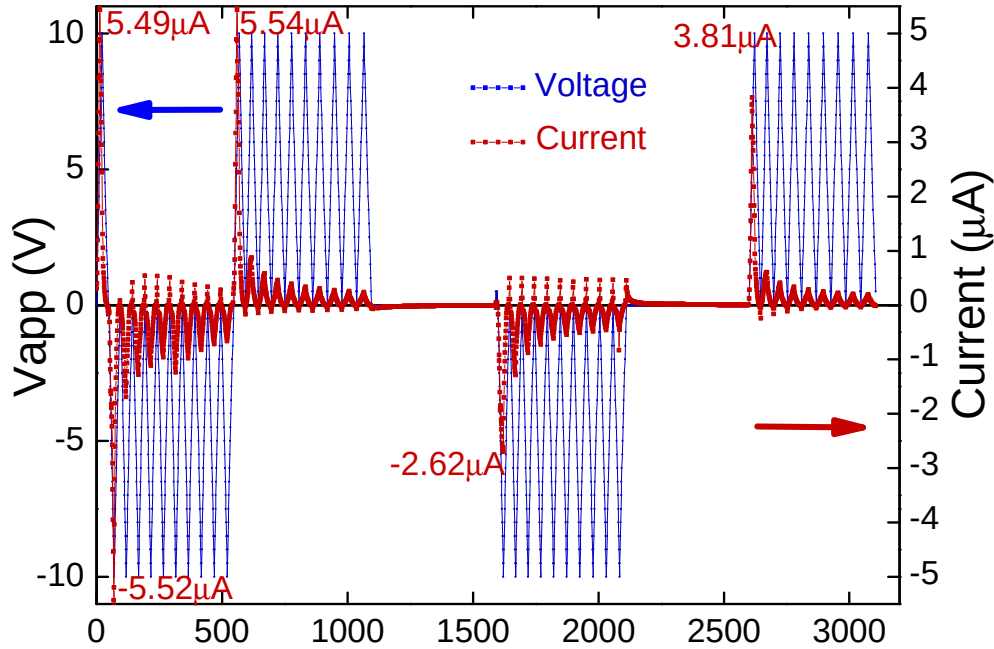


FIGURE 8.6 – Mesure de courant en fonction de profil de tension appliqué en fonction du temps, sur un l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _Batch-c_bl à 260 K dans le PPMS. La courbe en carré rouge représente le courant mesuré et la courbe en carré bleu le signal de tension appliqué. Cette figure illustre les effets mémoire rattachés aux propriétés de transport ionique du matériau. Les surfaces de contact sont $80\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{A}$ équivaut à $2,5 \cdot 10^{-2}\text{ A.cm}^{-2}$.

Une façon de pouvoir visualiser les aspects mémoires d'un dispositif est d'appliquer différentes rampes de tension et de tracer l'évolution du courant et de la tension en fonction du temps sur le même graphique.

Nous avons décidé d'appliquer successivement des signaux de tension triangulaires positifs entre 0 V et 10 V (cycle +), puis négatifs entre 0 V et -10 V (cycle -). Le tout ponctué de périodes où la tension appliquée est nulle. Afin de débiter la mesure dans un cas où la dynamique du système se rapproche d'un état stationnaire, des cycles I-V entre -10 V et +10 V sont réalisés jusqu'à ce que le système converge avec l'obtention de cycles qui se superposent. L'échantillon est préparé de la façon suivante : Des cycles de tension entre +10 V et -10 V sont appliqués jusqu'à ce que les courants de mesures soient reproductibles, et les courbes de relaxations sont affichées dans la figure 8.6

La courbe rouge représente le courant mesuré et la courbe bleue la tension appliquée. Le temps $t=0\text{ s}$ est le début du dernier cycle I-V de cette série possédant une dynamique stationnaire. Le maximum de courant atteint dans la partie positive est de $5,49\text{ }\mu\text{A}$ et pour la partie négative de $-5,52\text{ }\mu\text{A}$. Une fois ce cycle terminé, 9 cycles + sont effectués suivit de 10 cycles-.

Lors de la série de cycles- il est possible de constater que le maximum d'intensité du courant pour chaque cycle- décroît progressivement.

On peut aussi voir que lorsque que la tension appliquée devient nulle, un pic de courant de signe positif apparait et inversement pour les cycles+. On pourrait rattacher cette observation sans hésitation à des courants de déplacement capacitifs reliés à une capacitance parasite en série. Nous verrons dans le prochain chapitre que des phénomènes de diffusion ionique opérant dans la matériau peuvent être responsables de l'apparition de ces courants.

Une fois les cycles- terminés, l'ensemble des 10 cycles+ débute et on constate que l'intensité du

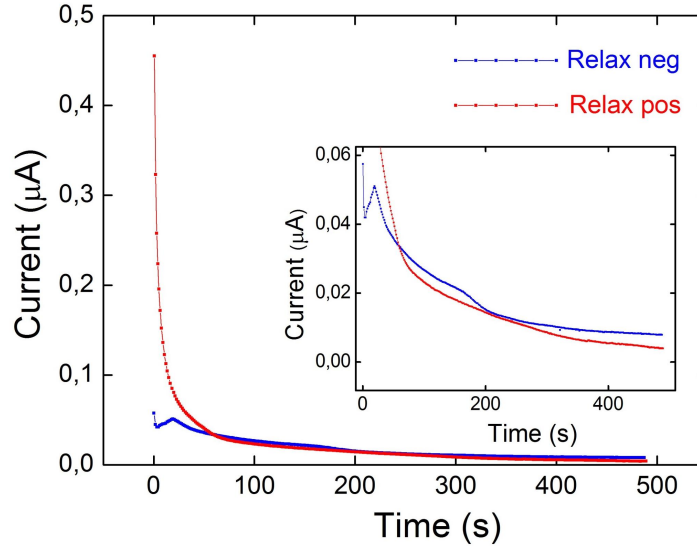


FIGURE 8.7 – Courbes de relaxation issues de la mesure de courant sur l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_batch-c_bl$ en fonction de la température réalisée dans la figure 8.6. La courbe rouge suivant la relaxation à tension nulle suivant les cycles + et la courbe en carré bleu celle précédant les cycles-. En encadré, figure un agrandissement de ces deux courbes de relaxations.

courant du premier cycle a une très forte valeur d'intensité. Ce cycle prend comme valeur maximale $5,54 \mu\text{A}$ qui est la même valeur prise lors des cycles I-V à dynamique stationnaire. On peut conclure que dès ce premier cycle, le système revient dans un régime stationnaire. Sur les huit cycles qui suivent dans cette série, le même phénomène de décroissance du courant maximal est observé. Cependant, on peut constater que les maximums de courants pour les cycles + semblent sensiblement plus faibles que ceux mesurés pour les cycles-.

Une fois l'ensemble des cycles + et des cycles- terminé, la tension appliquée est coupée pendant 500s. Une relaxation du courant est observée, relaxation de signe opposé à celui du courant des cycles+ qui précèdent cette relaxation.

Deux relaxations de ce type sont effectuées dans cette acquisition, chacune précédée par soit une série de cycle+ ou de cycle -. Elles sont tracées dans la figure 8.7 en fonction du temps. Les deux courbes de relaxations commencent à $t=0\text{s}$ et sont ajustées afin de pouvoir extraire des temps caractéristiques de relaxation.

La courbe en carré rouge est la relaxation pour la zone de tension nulle qui suit les cycles + et la courbe en carré bleu pour la zone qui suit les cycles-, respectivement nommées "Relax pos" et "Relax neg". Bien que ces deux courbes aient une forme typique de relaxation, elles n'ont pas du tout les mêmes formes et semblent suivre toutes les deux une forme de relaxation plus compliquée qu'une forme d'exponentielle décroissante. Un agrandissement de ces deux relaxations est tracé dans l'encadré de la figure 8.7.

Afin de pouvoir extraire des temps caractéristiques de relaxation on choisit une somme d'exponentielles décroissantes pour ajuster ces deux courbes. On obtient les informations qui sont listées dans le tableau 8.1

On peut voir que plusieurs temps caractéristiques existent. Selon les relaxations, deux à trois temps caractéristiques sont extraits qui varient entre quelques secondes à la centaine de secondes.

Après ces 500s de relaxation, 10 cycles- sont réalisés. Le premier cycle affiche un maximum d'intensité de $-2,62 \mu\text{A}$, soit pratiquement deux fois moins que ce à quoi on s'attend dans le cas où

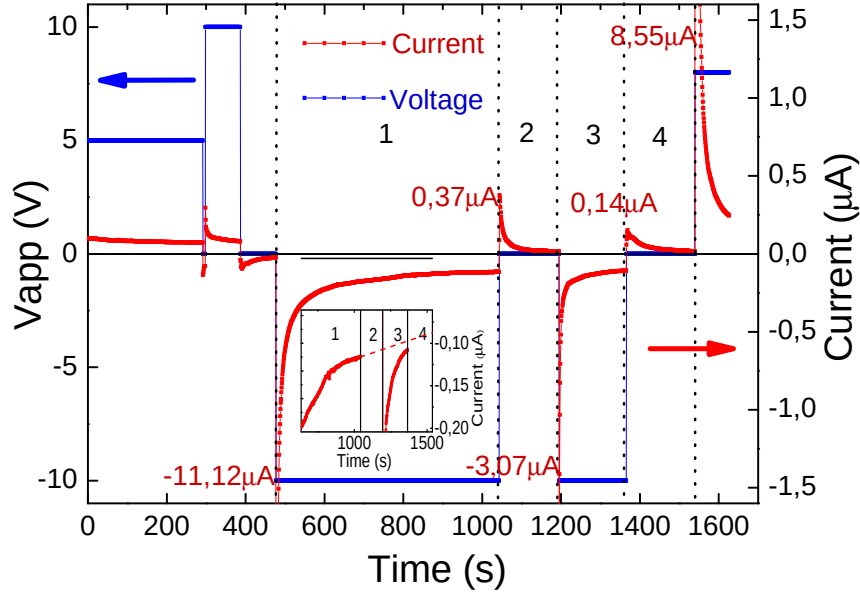


FIGURE 8.8 – Mesure de courant en fonction de profil de tension appliqué en fonction du temps, sur un l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _batch-c_bl à 260 K dans le PPMS. La courbe en carré rouge représente le courant mesuré et la courbe en carré bleu le profil de tension appliqué. Cette figure illustre les effets mémoires rattachés aux propriétés de transport ionique du matériau

le premier cycle est celui du régime de dynamique stationnaire. Cette observation montre clairement que la relaxation de 500 s a irrémédiablement impacté la dynamique du système, et donc son état interne. Une fois finie, une autre relaxation de 500 s est réalisée et 10 cycles+ sont effectués. Là aussi, le maximum d'intensité du courant de premier cycle est de $3,81 \mu\text{A}$ soit environ 1,5 fois moins que le tout premier cycle mesuré.

Pour ces deux autres séries de cycle± on retrouve la même décroissance des maximums de courant en fonction des cyclages et l'apparition de courant de signes opposés lorsque la tension appliquée devient nulle.

Une étude similaire est menée, mais en utilisant des tensions constantes, afin de pouvoir mieux comprendre les phénomènes de relaxation pouvant donner des informations sur la dynamique interne du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Le flux étant le paramètre à prendre en compte pour décrire l'évolution du système, on essaiera de définir une structure interne contrôlée avant de commencer les mesures de relaxations. Pour cela on applique un champ électrique de 5 V pendant 30 min sur le composé afin que les espèces migrantes soient contraintes à se placer dans une configuration reproductible.

Dans la figure 8.8 sont tracées l'ensemble des mesures portant sur cette étude. La courbe rouge représente le courant mesuré et la courbe bleu la tension appliquée. Des traits noirs verticaux délimitent 4 différentes zones, dans lesquelles des relaxations ont été enregistrées.

Pour cette mesure, on prépare l'échantillon en lui appliquant une tension continue de 5 V pendant 30 min. L'acquisition montrée sur la figure 8.8 débute un peu avant la fin de ces 30 min. On peut voir que le courant semble constant au cours du temps, ce qui nous laisse penser qu'un régime statique de la structure interne du matériau est atteint.

Suite à ce régime à 5 V, la tension est coupée quelques secondes puis fixée à 10 V. On peut donc

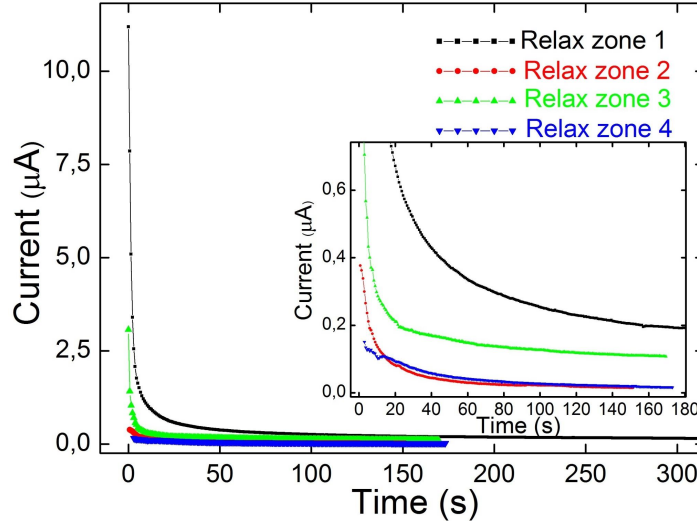


FIGURE 8.9 – Courbes de relaxation enregistrées sur les quatre différentes zones dans la figure 8.8. Ces courbes sont enregistrées sur l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{batch-c_bl}$ en fonction du temps à 260 K dans le PPMS. La courbe en carrés noirs représente la relaxation de zone 1, en ronds rouges celle de la zone 2, en triangle verts celle de la zone 3 et en triangles bleus celle de la zone 4

voir qu'une relaxation apparait sur les premières secondes suite à l'application des 10 V. Après une trentaine de secondes le courant semble converger vers une valeur de courant. La tension est ensuite coupée et une petite relaxation est mesurée.

On applique ensuite une tension de signe opposée à la tension utilisée pour contraindre le système dans la configuration initiale. Un courant de très forte intensité est généré atteignant une valeur de $-11,12 \mu\text{A}$. Une décroissance s'ensuit pendant environ 500 s semblant converger vers une faible valeur de courant. Le grossissement montre les derniers points acquis pour cette relaxation, on voit qu'un régime relaxé n'est toujours pas atteint après ces 500 s.

En considérant que la relaxation soit due à des mouvements de migrations ioniques dans le matériau, la valeur de courant lorsque le régime est relaxé doit être la composante de conduction ohmique. Cependant, la relaxation n'étant pas atteinte on ne peut déterminer une valeur de résistivité dans ce cas présent.

Une fois ces 500 s à 10 V écoulées (zone 1), la tension est coupée et on peut voir que le courant entre dans une phase de relaxation de signe positif (zone 2) avec une première valeur de courant de $0,37 \mu\text{A}$. Cette relaxation est reportée dans la figure 8.9. Le temps de cette relaxation est volontairement fixé à 180 s afin de voir l'impact de la relaxation sur le régime de conduction à -10 V après une courte relaxation à 0 V .

Immédiatement après que ces 180 s se soient écoulées, la tension appliquée est refixée à -10 V (zone 3). Une relaxation se met en place avec comme première valeur de courant $-3,07 \mu\text{A}$, valeur bien plus faible que les $-11,12 \mu\text{A}$ enregistrés dans la zone 1. La relaxation enregistrée en zone 3 décroît beaucoup plus vite que celle enregistrée en zone 1 et semble vouloir reprendre sa continuité.

L'encadré montrant un grossissement des deux relaxations à -10 V (zone 1 et 3) montre la forme de ces deux relaxations. Une droite en pointillés rouges extrapolant la relaxation de zone 1 permet de mettre en évidence la continuité existante entre la relaxation aux temps longs de la zone 1 et 3. Il existe donc une dynamique lente qui n'est pas affectée par les variations de V sur un temps court.

Après 350 s la tension est coupée de nouveau et la relaxation en zone 4 est enregistrée. La première valeur de courant est de $0,14 \mu\text{A}$ tandis qu'elle est de $0,37 \mu\text{A}$ pour la relaxation de zone

2. On laisse ensuite relaxer sur 180 s. La tension est ensuite fixée à 8 V et une relaxation de courant positif est enregistrée avec comme première valeur de courant $8,55 \mu\text{A}$.

Les données extraites des ajustements réalisés sur les relaxations de ces quatre zones sont reportées également dans le tableau 8.1.

	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)
Relax Pos	2,08	15,8	169
Zone 1	1,45	13,3	89
Zone 2	0,37	2,89	39
Zone 3	4,7	26,6(9)	–
Zone 4	36.0	–	–

TABLE 8.1 – Données extraites des ajustement réalisés sur les relaxations des courants émis par l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_batch-c_bl$ lors de le l'étude avec des profils de tension DC et en dent de scie. t1, t2 et t3 étant respectivement les constantes de temps issues des trois exponentielles décroissantes utilisées pour ajuster les relaxations.

Il est difficile d'extraire des informations pertinentes de ces ajustements. Il est possible cependant d'affirmer que leurs formes sont complexes et ne peuvent être modélisées avec une unique exponentielle décroissante. Cela traduit néanmoins le fait que plusieurs mécanismes dynamiques contribuent aux comportements de relaxation du matériau. Les valeurs des temps caractéristiques varient entre la seconde et la centaine de secondes. Cependant ces courbes de relaxation ne sont pas terminées ce qui laisse penser que des temps caractéristiques bien plus longs peuvent exister.

Les temps caractéristiques extraits des ajustements reportés dans le tableau 8.1 nous indiquent que les mécanismes responsables sont relativement "lents". Cela est en parfait accord avec les hypothèses de migration et de diffusion d'entité ionique au sein du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, auquel cas les temps caractéristiques sont de l'ordre de la seconde, ordre de grandeur bien plus élevé que ceux pour des relaxations électroniques.

8.3 Conclusion

Grâce aux ensembles de mesures réalisées dans ce chapitre nous avons mis en évidence que des effets mémoire sont incontestablement à l'œuvre dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, lui donnant un comportement phénoménologique de type memristif. Certains systèmes memristors sont connus pour avoir leurs propriétés issues de phénomène de diffusions et/ou de migration ionique au sein de structure. Ce chapitre met donc en avant l'impact considérable que l'historique des tensions appliquées a sur les propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. A chaque instant t , le système possède une structure interne donnant naissance à des propriétés électriques spécifiques à la dynamique de migration ionique à l'instant t .

Le temps caractéristique extrait des relaxations et ces aspects mémoire pointent vers des mécanisme de migration et de diffusion ionique opérant à l'intérieur du matériau.

Tout laisse penser que les recuits sous vide donnant naissance à des lacunes d'oxygène contribuent à l'apparition de ces phénomènes de migration ionique. Cette migration serait alors à l'origine de l'apparition d'un moment dipolaire se générant sur l'intégralité de l'échantillon et donnant naissance à des polarisations macroscopiques colossales. Ca serait alors les variations de cette polarisation qui feraient naître des courants de déplacements, courant mesurés et traités en détail de ce chapitre. De plus, les mesures de relaxations ont montré que des régimes de conduction ohmique sont très longs à être mis en place et convergent vers des valeurs de courant de l'ordre du nA pour une dizaine de volt appliqué.

Ces observations ont été la pierre angulaire dans l'établissement d'un modèle de simulation de migration d'entités chargées au sein d'un système à 2 dimensions. Nous verrons dans le prochain chapitre qu'un modèle reproduira de façon assez fidèle les phénomènes observés tout au long de ce manuscrit de thèse.

Une discussion concernant l'ensemble des mesures sera reprise en détails dans le chapitre 9 et nous tenterons de donner une interprétation des mécanismes microscopiques à l'oeuvre dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Chapitre 9

Simulation d'un modèle dynamique de diffusion ionique

Dans ce chapitre nous présenterons un modèle très simple de simulation d'entités chargées au sein d'une matrice finie à deux dimensions. Ce modèle a pour but de simuler la diffusion libre et/ou contrainte de particules chargées dans un système sur lequel un champ électrique est appliqué.

Ce modèle grossier reprendra les idées du mécanisme de dynamique ionique et interne et donnera un comportement phénoménologique du matériau. Il donne des résultats en très bon accord avec les mesures expérimentales réalisées jusqu'à présent, et permet de simuler de façon qualitative des comportements memristifs. La discussion qui suivra l'étude de ce modèle sera l'aboutissement final des hypothèses émises au cours de cette thèse visant à comprendre les mécanismes de transport interne au matériau $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

9.1 Propriétés d'un électrolyte solide sans courant faradique

Au cours de ce manuscrit de thèse beaucoup de résultats expérimentaux ont prouvé la présence d'une migration ionique au sein du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, donnant naissance à une polarisation qui crée des courants de déplacement, voir les chapitres 6 et 8.

Une façon de modéliser la dynamique interne du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est de le considérer comme un électrolyte solide dont des entités chargées peuvent se déplacer et migrer le long du champ électrique appliqué.

Les systèmes électrolytiques peuvent être de trois types différents, on parle alors d'électrolytes rapide, quasi-lent et lent. Au sein d'un électrolyte deux mécanismes sont à l'œuvre, les mécanismes de conversion de charge et les mécanismes de migration.

- Les mécanismes de conversion de charge : Lorsque le champ électrique appliqué sur le système électrolytique dépasse une certaine valeur propre aux entités chargées du système et que l'on appelle potentiel RedOx. Ces entités chargées vont se réduire ou s'oxyder aux interfaces entre l'électrolyte et les électrodes métalliques.

Suivant que le champ électrique est en dessous ou au dessus de cette valeur de couple RedOx, l'espèce chimique migrante dans le système préférera être réduite ou oxydée. Cette réaction d'oxydoréduction dégage ou absorbe des électrons, ce qui a pour conséquence de créer un courant dans le système si celui-ci est fermé. Ce courant électrique est appelé "courant faradique", en hommage à Mickael Faraday dont les contributions aux avancées réalisées dans le domaine de l'électrochimie sont significatives.

Les réactions d'oxydation et de réduction aux interfaces se réaliseront avec une constante de temps " τ_0 " propre au système électrolytique étudié.

- Les mécanisme de migration : Lorsqu'un champ électrique est appliqué sur l'électrolyte, les espèces chimiques chargées dans le système peuvent migrer le long de ce champ électrique et se déplacer d'une interface à l'autre. Cette migration permet aux entités chargées de pouvoir migrer aux électrodes et d'effectuer une réduction ou une oxydation avec le métal constituant les électrodes. La constante de temps " k_i " est rattaché à ce processus de migration.

Ainsi le rapport entre k_0 et de k_i permettra de donner le mécanisme dominant la dynamique de l'électrolyte. Lorsque $k_0 \gg k_i$, les réactions d'oxydoréductions s'effectueront beaucoup plus vite que la migration des espèces chimiques le long du champ électrique. L'approvisionnement en entités à réduire ou à oxyder aux interfaces électrolyte-métal sera donc limitée par la vitesse de migration. Ce type d'électrolyte est dit "rapide". La dynamique du système peut être alors décrite uniquement par la dynamique de migration.

Lorsque $k_0 \approx k_i$ les deux mécanismes s'effectuent à la même vitesse. Les deux mécanismes sont à prendre en compte pour pouvoir décrire l'évolution du système. Ce système est dit "quasi-lent"

Lorsque $k_0 \ll k_i$, la migration est très rapide comparée à la réaction d'oxydoréduction. Les espèces chimiques migreront sans problème jusqu'aux électrodes, où la réaction d'oxydoréduction sera très lente. Dans ce cas, une accumulation de charge peut se faire aux extrémités du système due à la lenteur de conversation électrique des mécanismes de création de courant faradique. Ce système est dit "lent" où "irréversible".

Cependant, la capacité qu'un matériau aura à se polariser ne va pas de paire avec des phénomènes de conduction. Si une conduction existe, les électrons se mouvant dans le matériau pourront alors écranter les dipôles qui se sont formés, et donc abaisser la permittivité réelle à des valeurs très basses. Cependant, dans le cas où la conduction est inexistante, les polarisations issues de la création de dipôle ne sont pas écartées et peuvent exister au sein du matériau.

Dans le cas d'un électrolyte dont les mécanismes de conversion de charge sont très lents ou inexistants, typiquement avec une constante de temps infiniment nulle, la migration des espèces chimiques chargées le long du champ électrique va pousser ces charges à s'accumuler aux extrémités du système électrolytique faisant naître une polarisation macroscopique sur la totalité du système.

Cette polarisation sera uniquement régie par le déplacement et la dynamique des entités chargées se déplaçant au gré du champ électrique appliqué et des forces de diffusion ou répulsion électrostatique qui pourraient exister. Les variations de polarisation donneraient alors naissance à des courants de déplacement qui pourraient être mesurés.

Comme il a été mis en évidence au cours de ce manuscrit de thèse, les recuits sous oxygène jouent un rôle prépondérant dans l'apparition des propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Il est aussi connu que les lacunes d'oxygène peuvent être très mobiles dans les titanates et perovskite [126, 127], se déplaçant où pouvant diffuser dans ces matériaux [128, 129].

En se basant sur cette idée, on se propose donc dans ce chapitre de simuler un système solide comportant des lacunes d'oxygène pouvant se déplacer dans la matrice cristalline suivant le champ électrique appliqué.

Pour cela, on choisit un système à deux dimensions de taille finie (" x " $\times$ " y ") se composant d'une certaine concentration " pc " d'entités chargées et de mobilité " μ ", se déplacent le long du champ électrique " E_x " de fréquence ω .

9.2 Modèle de migration libre : Courbes I-V

Dans un premier temps, nous nous contenterons de simuler un modèle de migration libre. C'est à dire où aucune force de diffusion n'existe, et où les entités chargées peuvent se déplacer sur l'intégralité de la matrice de dimensions $x \times y$

Le système se compose d'une matrice $x \times y$. Les valeurs des éléments de matrice donnent l'information concernant l'existence ou l'absence d'une lacune sur ce site. Lorsqu'un élément de matrice est égal à 0, l'emplacement est libre et lorsqu'il est égal à 1, l'emplacement est lacunaire.

Un champ électrique de fréquence ω est appliqué le long de x. Un nombre de pas N_{step} est fixé, définissant le nombre d'itérations que le système subira afin de pouvoir effectuer une période. En fonction de la fréquence du champ électrique, chaque itération correspondra à un élément de temps dt :

$$\delta t = \frac{1}{N_{step} \times \omega}. \quad (9.1)$$

A chaque itération "k" effectuée, le déplacement de chaque lacune peut être simulé suivant leur mobilité μ . Le déplacement selon x sera donné par :

$$\Delta x(i, j) = \mu E x(k) dt. \quad (9.2)$$

Les lacunes ne peuvent être plusieurs sur un même site, ce qui décrit une simulation de répulsion à courte portée. Lorsqu'une lacune souhaite se déplacer sur une case déjà occupée, une boucle cherche l'élément de matrice libre le plus proche de l'élément visé et la lacune viendra y prendre place. Ainsi, pour des champs électriques assez élevés ou lents, les lacunes se retrouvent donc confinées aux extrémités de la matrice.

Afin de simuler une agitation thermique, à chaque itération un déplacement aléatoire suivant x et y s'effectue pour chaque lacune. Des conditions aux limites périodiques sont fixées suivant y .

Pour chaque itération d'ordre k représentant l'évolution temporelle du système, deux boucles imbriquées l'une dans l'autre examinent chaque site, et si celui-ci est lacunaire un déplacement s'effectue.

A chaque itération, en sommant les lacunes suivant y, il est possible de donner le profil de lacunes le long de x. De ce profil, un moment dipolaire macroscopique peut être déduit en prenant pour origine le centre de la matrice. Par la relation reliant le moment dipolaire (M) à la polarisation (P) :

$$P = \frac{M}{V}. \quad (9.3)$$

Avec V le volume. On peut considérer que $P \propto M$, et donc que la charge Q est proportionnelle à la polarisation du système. On peut alors donner le courant de déplacement en fonction du champ électrique en dérivant cette charge par rapport au temps.

$$I_D = \frac{dQ}{dt} \approx \frac{dM}{dt} \quad (9.4)$$

On définit comme paramètres d'entrées, la taille de la matrice xy, le nombre de pas par période N_{step} , la mobilité ionique des lacunes d'oxygène μ , l'amplitude du champ électrique appliqué $E0_x$. Une étude en fréquence est réalisée afin de voir l'évolution du système modélisé. Les valeurs de ces entrées sont listées dans le tableau 9.1 pour les calculs de migration libre.

Input	valeur
x (case)	1000
y (case)	100
N_{step}	200
μ (case.V ⁻¹ .s ⁻¹)	10
$E0_x$ (V)	15
$Vo^{\cdot\cdot}$ (%)	0,5

TABLE 9.1 – Liste des paramètres d'entrée utilisés lors de simulations effectuées avec le modèle de migration ionique

Les différentes étapes de la simulation du modèle de migration dynamique sont montrées dans la figure 9.1. Chaque étape se compose de trois graphiques qui représentent le courant de déplacement en fonction du champ électrique, la charge calculée à partir du moment dipolaire induit

par la migration des lacunes le long du champ électrique, et le profil de densité de lacune à partir duquel le moment dipolaire est déterminé.

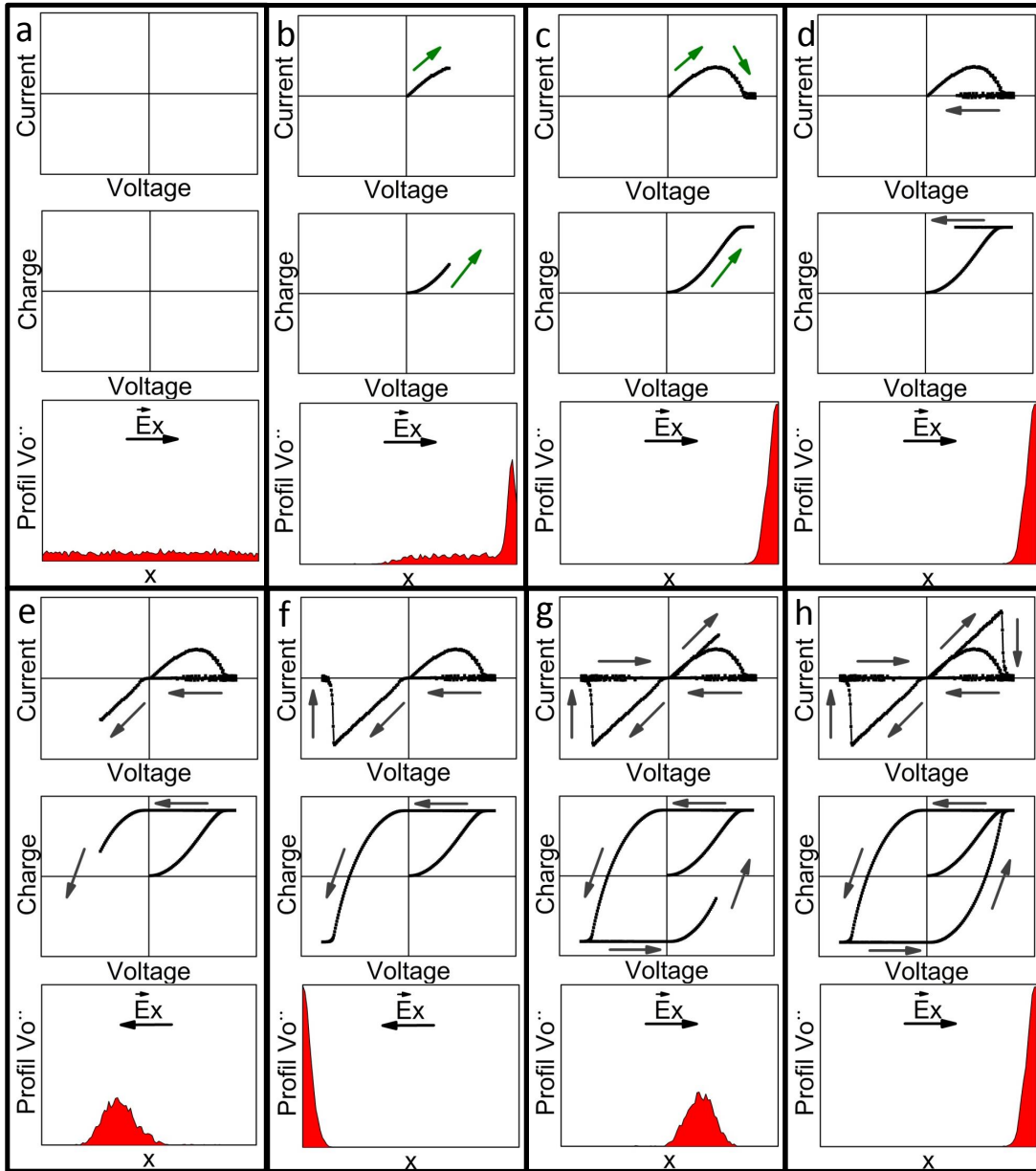


FIGURE 9.1 – Les différentes étapes de l'évolution du système simulé décrit par les entrées listées dans le tableau 9.1. les flèches vertes indiquent le sens de variation pour le cycle de première polarisation. Des flèches en gris sombres sont utilisées pour indiquer le sens de variation lorsque la dynamique stationnaire du système est atteinte. Le courant ici est un courant de déplacement pur. L'évolution temporelle va de gauche à droite. Ces courbes sont simulées avec MATLAB - Licence : 728297

La figure 9.1.a représente l'instant $t=0$. Les lacunes sont réparties de manière homogène dans le système, 0,5 % des cases de la matrice sont occupées par des lacunes. Dans la figure 9.1.b le champ électrique augmente progressivement et fait migrer les lacunes vers les x positifs. Celles-ci commencent à s'accumuler sur le bord de la matrice qui se traduit par un chan-

gement dans la dérivée du courant de déplacement. Etant donné qu'à l'origine les lacunes étaient réparties homogènement dans le système, ce cycle représente le cycle de première polarisation. Les flèches vertes montrent le sens de variation du cycle de première polarisation.

Dans la figure 9.1.c les lacunes sont complètement confinées sur l'extrémité de la matrice. Ne pouvant plus se déplacer, la polarisation du système est maximale ce qui se traduit par la chute du courant de déplacement qui s'annule.

Dans la figure 9.1.d le champ électrique appliqué diminue mais demeure positif, les lacunes restent donc confinées sur l'extrémité de la matrice. La polarisation reste maximale et le courant de déplacement nul.

Dans la figure 9.1.e le champ électrique est maintenant appliqué dans l'autre direction. Les lacunes sont donc en mouvement et migrent en paquet de gauche à droite de la matrice. Plus le champ électrique augmente, plus elles se déplacent vite contribuant à une augmentation de la vitesse de polarisation de la matrice, donc du courant.

Dans la figure 9.1.f les lacunes sont de nouveau confinées mais sur l'extrémité de la matrice opposée à celle de la figure c. Là encore la polarisation atteint son maximum et le courant de déplacement chute donc à 0.

Pour les figures 9.1.g et 9.1.h, le champ électrique a changé de sens. Les lacunes migrent donc jusqu'à l'autre extrémité de la matrice une fois que le champ électrique change de signe. Le paquet de lacunes se déplace et atteint l'extrémité de la matrice où les lacunes s'empilent pour donner naissance à la polarisation maximale du système.

Dans ces différentes étapes de la dynamique du système simulé on voit que les trois premières étapes correspondent au premier cycle de polarisation tandis que les autres correspondent à un régime de dynamique stationnaire typique d'un système pouvant se polariser sous l'action d'un champ électrique.

Cependant, on constate que la forme du cycle I-V suit qualitativement le même comportement que ceux observés dans le chapitre 8 lors de la discussion sur les effets memristifs, mais n'est pas exactement similaire. Dans cette simulation, la chute de courant de déplacement est beaucoup plus abrupte, et leurs sommets ne sont pas arrondis comme il a été observé dans le cas expérimental.

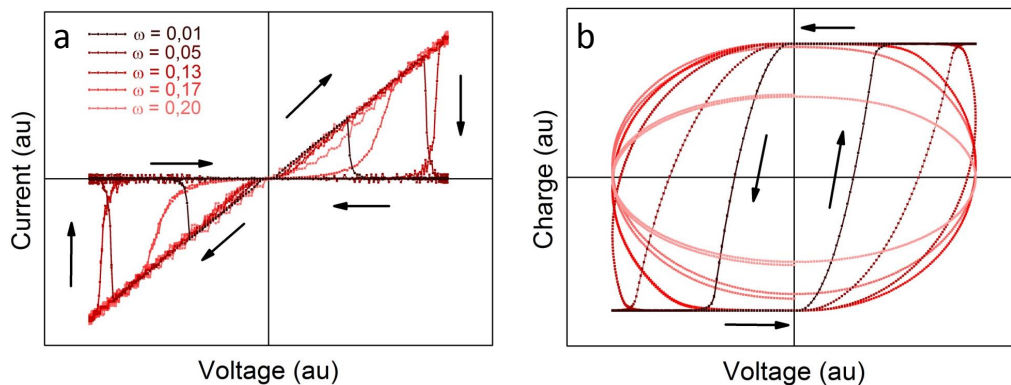


FIGURE 9.2 – Cycle I-V (a) et cycle Q-V (b) associés, réalisés avec le modèle de migration ionique pour différentes valeurs de fréquence du champ électrique. Les flèches noires indiquent le sens de variation des cycles. Ces courbes sont simulées avec MATLAB - Licence : 728297

Afin de voir si l'évolution de ce type de système permet de simuler la nature des phénomènes de transport présents dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, on trace l'évolution des cycles I-V et Q-V pour différentes fréquences du champ électrique appliqué dans la figure 9.2. Les valeurs de fréquence choisies sont : 0,01 Hz, 0,05 Hz, 0,13 Hz, 0,17 Hz, 0,20 Hz et 0,30 Hz.

A travers cette figure, on voit que plus la fréquence augmente plus le sommet du pic de courant se

déplace vers les hautes valeurs de champ électrique. A partir de 0,05 Hz, le sommet du pic de courant est pratiquement égal à l'amplitude E_0 du champ électrique appliqué. Suivant la dynamique détaillée dans la figure précédente, à cette valeur de fréquence, la migration des lacunes commence à ressentir la nature finie du système. Le paquet de lacunes d'oxygène atteint les extrémités de la matrice.

Avec l'augmentation de la fréquence, les cycles semblent se refermer jusqu'à atteindre un régime purement ohmique à partir de 0,20 Hz.

Les "marches" qui apparaissent dans les courbes sont un artefact de simulation dû à la dimension finie de la matrice. Les coordonnées des lacunes étant données par les éléments de la matrice, leurs déplacements doivent être des nombres entiers. Une fonction de lissage est utilisée pour arrondir le déplacement, ce qui donne une discrétisation du déplacement à haute fréquence.

L'évolution du système proposé permet une description phénoménologique des mécanismes de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Cependant, comme il a été dit, la forme des cycles I-Vs n'est pas parfaitement similaires à celles mesurées expérimentalement. On se propose donc d'ajouter des ingrédients dans l'algorithme de calcul afin de pouvoir simuler une représentation plus réaliste du composé et de mieux comprendre sa dynamique.

9.3 Modèle de migration libre et diffusion Fick : Relaxation et ouverture des cycles I-V

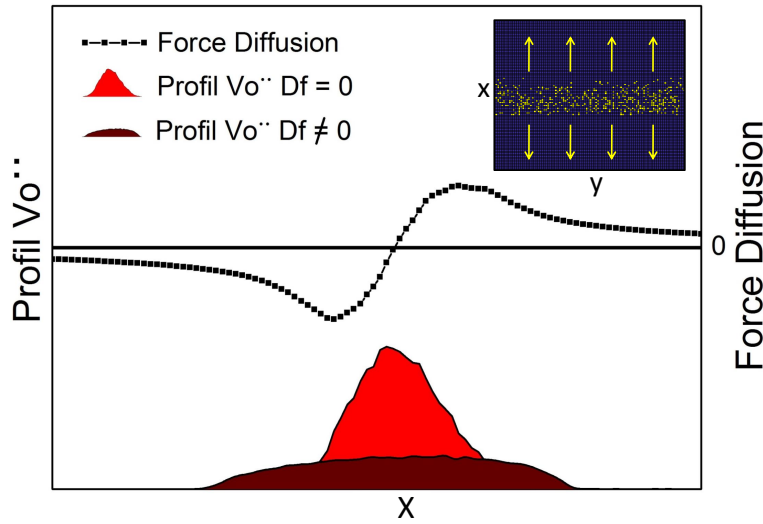


FIGURE 9.3 – La courbe noire avec l'aire sous la courbe en rouge représente le profil de lacune d'oxygène suivant l'axe x de la matrice dynamique lorsque les forces de diffusion ne sont pas prises en compte dans le modèle. La courbe noire avec l'aire sous la courbe pourpre représente le profil de lacune d'oxygène dans le cas où des forces de diffusion sont prises en compte lors de la modélisation. La courbe en carrés noirs représente le profil des forces de diffusion en fonction de x , calculée à partir du profil où les forces de diffusion ne sont pas appliquées. En insert la matrice du système avec les lacunes représentées par les taches jaunes. Les flèches jaunes indiquent le sens des forces de diffusion s'opérant de chaque coté du front de lacune. *Ces courbes sont simulées avec MATLAB*
- Licence : 728297

On utilise le même modèle de migration libre décrit dans la section précédente mais une force de diffusion y est ajoutée. Celle-ci se calcule suivant le gradient de la concentration de lacune. A partir du profil de lacune, un profil de gradient peut être déterminé par la loi de diffusion de matière de

Fick :

$$J_{fick} = -D\nabla C_{vo}. \quad (9.5)$$

Où D est le coefficient de diffusion donné en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Nous ajoutons donc le paramètre D_f aux entrées de l'algorithme simulant le système de migration de lacune d'oxygène. Ainsi, les contributions de déplacement par les phénomènes de diffusion seront données par le flux de diffusion de l'équation 9.5, l'élément temporel dt de chaque itération k . On aura donc comme déplacement à chaque itération d'ordre k :

$$\Delta x(i, j) = (\mu Ex(k) + J_{fick}(i, j))dt. \quad (9.6)$$

Le profil des forces de diffusion Fick pour un profil de densité de lacune est tracé dans la figure 9.3. La courbe noire avec l'aire coloriée en rouge représente le profil de lacunes d'oxygène le long de l'axe x pour un système sans force de diffusion. Cette configuration du profil de lacunes apparait lorsque le champ électrique fait migrer les lacunes d'une extrémité à l'autre du système.

La courbe noire avec l'aire coloriée en pourpre représente au contraire le profil de lacunes d'oxygène le long de x pour un système en présence de forces de diffusion. Ces deux profils sont enregistrés au même moment du cyclage I-V et avec le même nombre de lacunes. La répartition des lacunes change seulement en raison de la présence de forces de diffusion.

Les forces de diffusion sont tracées sur l'axe de gauche avec une courbe en carrés noirs, et sont calculées par rapport au profil de lacunes dans le cas sans diffusion.

L'encadré représente la matrice du système avec en bleu foncé les cases libres et en jaune les cases occupées par une lacune. Les flèches jaunes représentent les forces dues aux phénomènes de diffusion de matière.

9.3.1 Relaxations à champ nul

L'ajout de ces forces de diffusions dans notre modèle permet de simuler les relaxations effectuées lorsque le champ électrique chute brutalement à 0 V. On confine un nombre de lacunes sur une des extrémités de la matrice et on laisse les lacunes diffuser jusqu'à ce que la dynamique du système devienne figée. Afin d'illustrer l'évolution du système, on représente dans la figure 9.4 le profil de lacune d'oxygène et la position des lacunes dans la matrice du système en fonction de l'indice d'itération " k ".

Dans la figure 9.4, 6 images du système sont représentées pour différents temps d'itération. Pour chaque itération on donne la matrice avec les lacunes d'oxygènes représentées par les cases jaunes et le profil de ces lacunes en fonction de x . On rappelle que pour réaliser ce profil on intègre le nombre de lacunes sur y .

L'itération initiale est représentée dans la figure 9.4.a avec $k=0$. A cet instant initial toutes les lacunes sont placées sur une des extrémités de la matrice, en $x = 0$. Une fois les itérations commencées, les forces de diffusion font migrer les lacunes vers les espaces libres de la matrice. On peut voir que le déplacement des lacunes est beaucoup plus rapide pour les premières itérations que pour les dernières, car le gradient de concentration est très élevé pour les toutes premières itérations.

Après seulement 30 itérations, les lacunes se sont propagées sur la moitié de la matrice alors qu'il faudra atteindre 700 itérations pour que les lacunes se soient réparties de manière homogène sur l'intégralité du système. Le profil de lacune d'oxygène donne la polarisation du système, et c'est la variation de polarisation qui donne naissance aux courants de déplacement que l'on mesure. Ainsi, les courants de déplacement sont étroitement reliés aux profils de lacune de notre système simulé.

On se propose de regarder les courants de relaxation au cours du temps dans la même configuration que le système proposé dans la figure 9.4. Lors de cette étude de relaxation les paramètres qui changent sont le coefficient de diffusion D_f ainsi que la longueur de la matrice. Les courbes de relaxation sont tracées dans la figure 9.5.

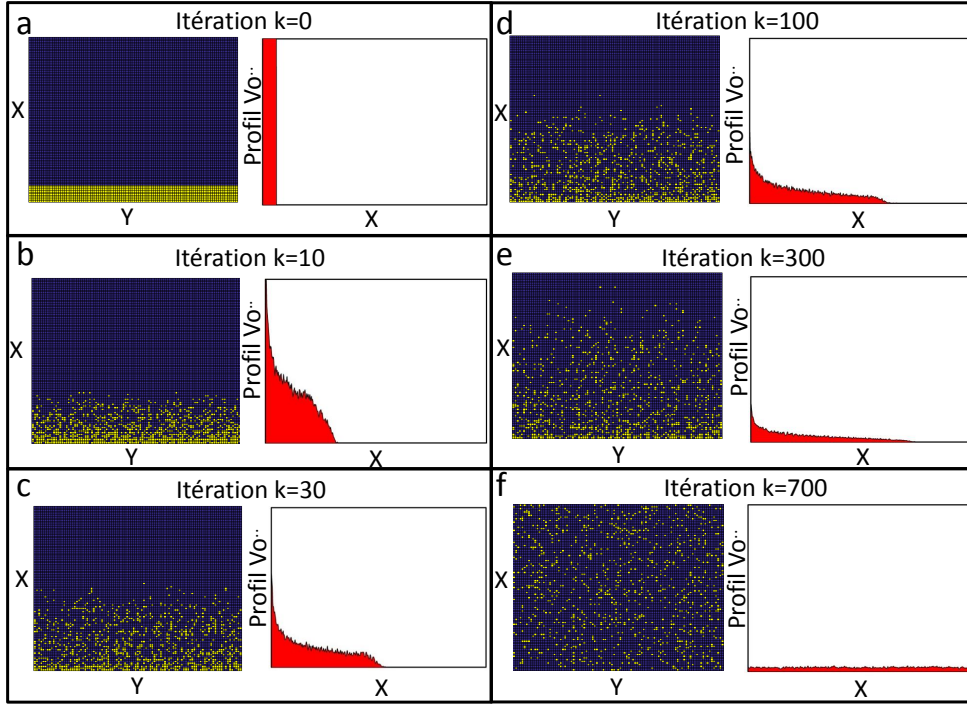


FIGURE 9.4 – Evolution de la matrice du système et du profil de lacunes lors d’une relaxation en fonction du temps dans le cas où des forces de diffusion sont prises en compte dans la dynamique du système. *Ces courbes sont simulées avec MATLAB - Licence : 728297*

Ces relaxations sont représentatives des relaxations observées dans le cadre d’une étude de relaxation sur des échantillons de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dans le chapitre 8. Dans la figure 9.5.b où plusieurs relaxations en fonction du coefficient de diffusion sont représentées, on voit très bien que plusieurs comportements dans cette courbe sont visibles.

Tout d’abord une forte chute du courant de relaxation est observée puis s’ensuit une décroissance linéaire du courant de relaxation. Cette décroissance linéaire a été observée sur des relaxations expérimentales comme on peut le voir dans l’encadré de la figure 9.5.b montrant une relaxation faite sur l’échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bl}$.

La figure 9.5.a représente des courbes de relaxation pour un coefficient de diffusion $D_f = 20$ et dont la longueur x de la matrice varie. On remarque que lorsque x est inférieur à 750, un accident apparaît dans la relaxation. Cet accident correspond au moment où le front de lacune migrant atteint la deuxième extrémité de la matrice. Dans ce cas, le gradient de concentration n’étant toujours pas nul, la diffusion continue de se faire mais la rencontre avec l’autre bord freine brutalement l’expansion des lacunes. L’apparition de cette décélération vient donc des deux bords de la matrice du système. Plus la longueur x de la matrice est faible, plus la restriction à l’expansion des lacunes apparaîtra vite dans les courants de relaxation.

Dans l’encadré de cette figure une courbe de relaxation enregistrée sur l’échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5_ \text{Batch-c_bl}$ dans le chapitre 8 est tracée. L’accident qui apparaît dans cette courbe fait grandement penser à ceux qui viennent d’être décrits. Cependant, il est difficile de rattacher directement cette signature aux observations qui viennent d’être effectuées.

Dans le modèle comme dans l’expérience, on observe une décroissance rapide ($\tau \approx 1 \text{ s}$), un régime quasi-linéaire et une décroissance lente ($\tau \approx 100 \text{ s}$)

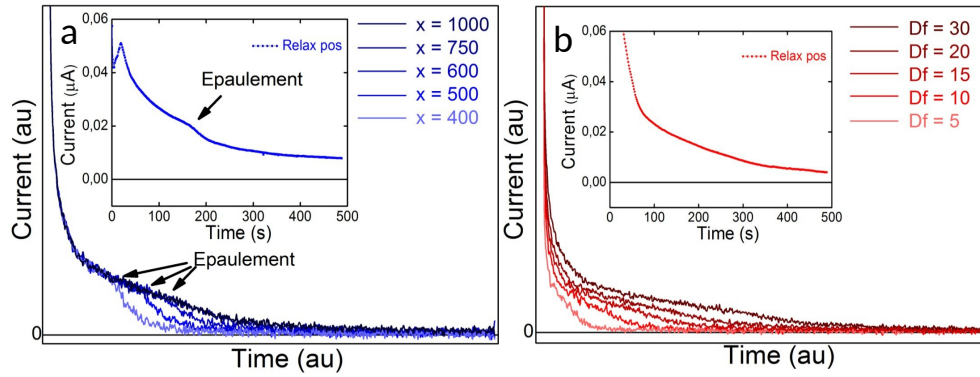


FIGURE 9.5 – Courants de relaxation simulés pour un système où les forces de diffusion sont prises en compte. Deux types de paramètres sont pris en entrée du calcul, la longueur x de la matrice et la valeur du coefficient de diffusion D_f . La figure a représente différentes courbes lorsque la longueur x varie et avec le coefficient de diffusion fixé à $D_f = 20$. La figure b représente différentes courbes lorsque le coefficient de diffusion D_f varie et avec la longueur de la matrice fixée $x = 1000$. En insert sont représentées des courbes de relaxations expérimentales enregistrées sur un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et présentées dans le chapitre 8. Ces courbes sont simulées avec MATLAB - Licence : 728297

9.3.2 Ouverture des cycles I-V

Afin de voir l'impact de la diffusion sur les cycles IVs, on trace deux cycles simulés avec les mêmes paramètres d'entrée sauf pour le coefficient de diffusion qui est nul dans un cas et non nul dans l'autre. Les deux cycles sont tracés dans la figure 9.6.

Un phénomène très intéressant est alors visible. Avant que le champ électrique ne devienne nul pendant le cyclage, les forces de diffusion des lacunes accumulées sur l'une des extrémités de la matrice prennent l'ascendant sur les forces électrostatiques, et un courant de signe opposé au champ électrique apparaît. Ainsi, plus le coefficient de diffusion sera élevé, plus les cycles I-Vs s'ouvriront donnant naissance à des parties où la résistance du matériau est négative.

De plus, les forces de diffusion commencent à devenir importantes lorsque les lacunes s'accumulent sur les extrémités de la matrice du systèmes à cause du gradient de concentration qui augmente. Ces forces de diffusion deviennent alors assez importantes pour s'opposer aux forces électrostatiques de migration. La chute du courant devient plus étalée et débute pour des valeurs de champ électrique plus faibles. Cela a alors pour effet d'affaiblir la chute du pic de courant en arrondissant son sommet et en faisant apparaître une queue.

En encadré est tracé un cycle I-V enregistré sur l'échantillon $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ _batch-c_bo à 260 K dans le PPMS est tracé. On peut très bien voir dans cette mesure l'ouverture du cycles I-V avec l'apparition de courant de signe contraire à la tension appliquée. Si l'ouverture des cycles I-V provient de la diffusion des lacunes d'oxygène alors l'amplitude de l'ouverture dépend de la concentration en lacunes d'oxygène.

Cet effet, tout à fait remarquable montre que ce système peut stocker de la charge et la libérer sous l'effet de la diffusion, ce qui est parfaitement reproduit par ce modèle très simple.

9.3.3 Effets mémoires en fonction du temps

L'apparition de ces courants de signe contraire à la tension appliqué fut observée lors de l'étude des effets mémoire dans le chapitre 8 concernant l'évolution du courant avec des signaux de tension triangulaires en fonction du temps. On se propose donc de reproduire cette mesure à l'aide de notre

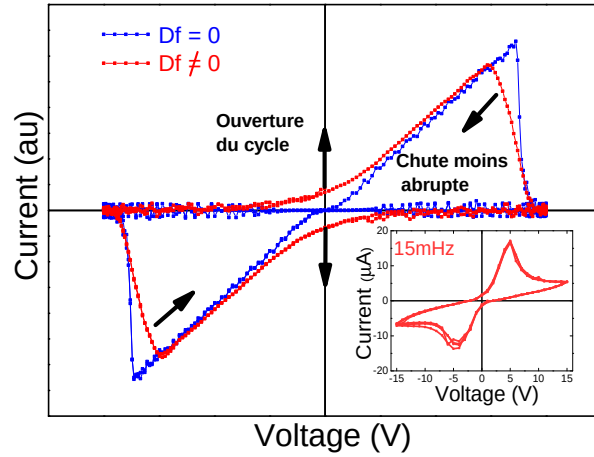


FIGURE 9.6 – Cycles I-V simulés avec un modèle de migration ionique. La courbe en carré bleu représente le cycle I-V lorsqu'aucune forces de diffusions n'est pris en compte lors de la simulation ($D_f = 0$) et la courbe en carré rouge lorsque celles-ci sont pris en compte ($D_f \neq 0$). L'existence de ces forces de diffusions se traduit par l'ouverture du cycle en $V=0V$ et de l'affaïssement des chutes de courant à hautes tensions. L'encadré représente un cycle I-V expérimental enregistré sur l'échantillon $Rb_2Ti_2O_5_batch-c_bo$, où une ouverture de cycle est notable. Ces courbes sont simulées avec MATLAB - Licence : 728297

modèle de migration de lacunes d'oxygène.

Afin de bien voir l'importance des forces de diffusion nous avons effectué une simulation des courants de déplacements générés par les migrations ioniques dans le cas d'une diffusion libre avec force de diffusion et sans force de diffusion. Le même signal de tension triangulaire que celui appliqué dans l'étude du chapitre 8 est simulé et les résultats sont tracés dans la figure 9.7.

la figure 9.7.a représente l'évolution du courant dans le cas d'un modèle sans force de diffusion. Le signal de tension étant la courbe bleue et le courant simulé la courbe en carrés rouges. A chaque début de cycle+ et de cycles- on voit la diminution progressive des maximums d'intensité de courant, mais au lieu de voir ces maximums converger vers une valeur finie comme c fut le cas dans l'étude expérimentale réalisée dans le chapitre 9, les cycles de courants chutes à 0 A. On constate aussi qu'aucun courant n'apparaît lorsque la tension appliquée est nulle.

La figure 9.7.b quant à elle représente l'évolution du courant dans le cas d'un modèle avec des forces de diffusion. Le même comportement est notable concernant l'évolution des maximums de courant pendant les cycles+ et les cycles-. On remarque que ces maximums décroissent très vite, après seulement 3 cycles pour atteindre une amplitude limite.

Cependant, on voit qu'en présence de force de diffusion cette amplitude limite admet une valeur finie contrairement au cas sans diffusion. De plus, des courants de signes opposés à la tension appliquée apparaissent lorsque celle-ci devient nulle.

L'intégration du courant en fonction du temps sur un de ces cycles limites donne une valeur de charge nulle. Cela signifie que le déplacement de lacunes donnant les courants positifs n'est rien d'autre que le déplacement des lacunes qui ont diffusés lorsque le champ était trop faible pour les maintenir sur un bord du système. C'est pour cela que ces cycles de courant n'apparaissent pas lorsque les forces de diffusion ne sont pas prises en compte.

Dans les mesures de relaxation affichées dans la figure 8.6 du chapitre 7, pour les cycles où l'amplitude limite du courant est atteint, la charge issue des courants de diffusion n'est pas égale à celle issue des courants de déplacement. En effet, dans le cadre expérimental les relaxations de diffusion se font sur des échelles de temps très difficiles à simuler avec notre modèle. De plus, notre modèle

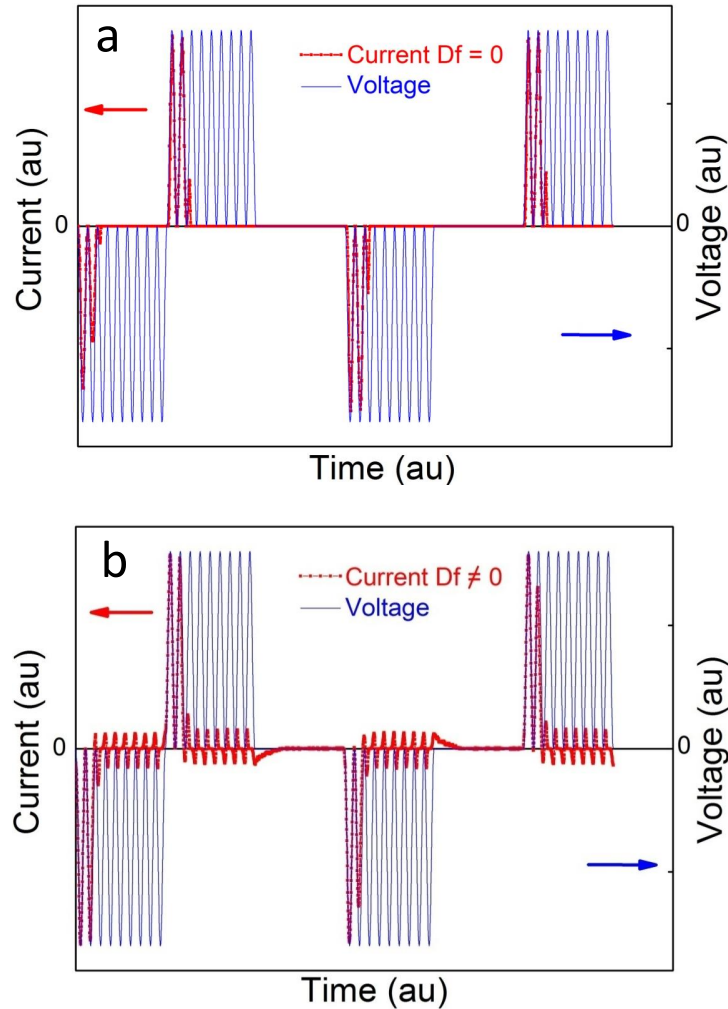


FIGURE 9.7 – Evolution du courant simulé en fonction du temps lors de l’application d’un signal de tension triangulaire. La courbe bleue représente l’évolution du champ appliqué en fonction du temps. La courbe rouge représente l’évolution du courant en fonction du temps. La figure a est dans le cas où les forces de diffusions ne sont pas prises en compte lors des simulations. La courbe b est dans le cas où les forces de diffusions sont prises en compte lors des simulations. Ces courbes sont simulées avec MATLAB - Licence : 728297

simule uniquement un courant de déplacement issu de la migration des lacunes d’oxygène ce qui le limite considérablement.

Une autre similarité avec le cas expérimental est l’apparition des relaxations lorsque la tension appliquée est nulle. Mais les maximums de chaque premier cycle après les relaxation à $V=0V$ ne sont pas plus faibles que les maximums de courants simulés pendant les premiers cycles. En effet, suivant la logique de notre modèle, une fois la relaxation à $0V$ terminée, les lacunes devraient être réparties de manière homogène sur l’intégralité de la matrice comme on l’a vu dans la figure 9.4. Le premier cycle correspondrait donc au premier cycle de polarisation de la figure 9.1, où les courants sont plus faibles que dans un cas où la dynamique du système est stationnaire.

Cette différence provient des limites de notre modèle, afin pouvoir prédire un comportement il faudrait augmenter le coefficient de diffusion du paramètre d’entrée. Cependant, les dimensions du système sont beaucoup trop faibles pour supporter le déplacement des lacunes d’oxygène que cela engendrerait.

De plus, notre modèle ne prend pas en compte les interactions coulombiennes à longue portée, qui sont probablement non négligeables dans les systèmes fortement isolants.

9.4 Modèle de migration avec obstacles

La structure du matériau étant fortement anisotrope et les titanates étant connus pour former des céramiques, nous avons contraint les lacunes à se déplacer selon des canaux de conduction. Pour cela nous avons inclus dans la matrice de simulation des barrières suivant y qui peuvent être rendues poreuses. Ainsi, nous pouvons choisir le nombre de barrières et leur porosité. Le cas d'une migration libre se faisant avec un coefficient de porosité de 100% et dans le cas de barrières strictement infranchissables la porosité est réduite à 0%. Aucune force de diffusion n'a été prise en compte pour ces courbes.

A chaque fois qu'un élément de matrice infranchissable se situe entre la position d'une lacune et la position où celle-ci est déplacée, la lacune vient buter devant cet élément de matrice. La seule façon que celle-ci a pour franchir cette barrière est de migrer le long de la barrière suivant l'axe y jusqu'à atteindre un pore et de pouvoir avancer le long du champ électrique suivant x .

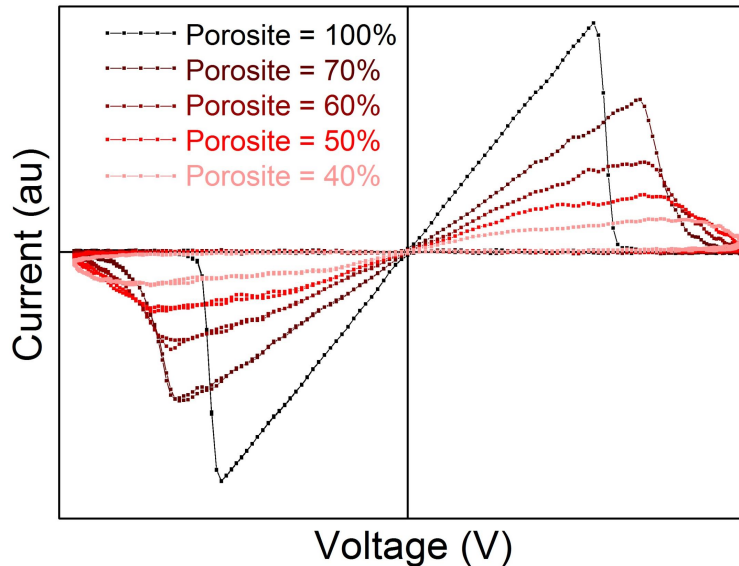


FIGURE 9.8 – Simulation de cycle I-V lorsque des barrières poreuses infranchissables sont incluses. Les différentes courbes sont tracées pour différentes valeurs de porosité des barrières infranchissables. Ces courbes sont simulées avec MATLAB - Licence : 728297

On simule donc le système avec ces barrières poreuses infranchissables et les différentes courbes I-Vs acquises pour différentes porosités des barrières sont tracées dans la figure 9.8. Pour cette simulation, 100 barrières furent injectées dans la matrice de longueur de $x=1000$.

On voit que l'existence de ces barrières impacte fortement la forme des courbes et notamment les sommets des pics de courant.

Pour une migration libre la chute de courant est très abrupte, se faisant en uniquement quelques itérations, tandis qu'en présence d'obstacle la lacune migrante semble prendre plus de temps pour traverser l'intégralité de la matrice. Moins la barrière est poreuse, plus les lacunes sont freinées et ont des difficultés à traverser la matrice. Cela se traduit donc par un affaissement important du pic de courant et l'établissement d'une dynamique plus lente des lacunes d'oxygène.

De plus, l'existence de ces barrières poreuses se rapproche d'un cadre d'étude réel. De nombreuses configurations et structures peuvent être simulées par des obstacles comme des joints de

grains, des canaux de conduction, etc ...

Une étude plus poussée avec un modèle beaucoup plus complet permettrait une compréhension plus adaptée aux mécanismes de migrations ioniques au sein des matériaux.

9.5 Conclusion

A travers ce chapitre nous avons donc établi un modèle simple de migration ionique au sein d'une matrice finie à deux dimensions. En incluant des forces de diffusion calculées en fonction du gradient de la concentration de l'espèce migrante, nous avons tenté de reproduire les courants observés lors de l'étude des propriétés de transport électrique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ effectuée dans les chapitres précédents.

Les courants simulés sont des courants de déplacement qui naissent de la variation de la polarisation macroscopique du système d'étude. En effet, les entités migrantes étant chargées, celles-ci font apparaître un unique moment dipolaire colossal sur l'intégralité du système. Lorsque ces entités migrent, cette polarisation varie et des courants de déplacement proportionnels à la dérivée de la polarisation en fonction du temps apparaissent.

En effet, dans un cas réel lorsque des charges s'accumulent à l'extrémité d'un système, de nombreux mécanismes rentrent en action afin de pouvoir contrebalancer l'apparition de ce moment dipolaire macroscopique. L'apparition de courants faradiques dans le cadre d'une électrolyte, l'écrantage par les électrons pour un matériau possédant une conduction électronique non nulle. Il est donc possible d'imaginer que dans le cas du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, sa conductivité électronique étant négligeable (10^{-9}S.cm^{-1}), aucun phénomène d'écrantage ne peut rentrer en action, ou agissant du moins sur quelques nanomètres, ce qui laisse donc cette polarisation géante exister.

Conclusion

A travers ce manuscrit de thèse nous avons décrit les propriétés de transport électrique du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, jamais explorées jusqu'à présent. Nous avons mis en évidence une nature diélectrique s'accompagnant d'une conductivité électronique très faible ($10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$). En plus de cette nature diélectrique de type Debye, d'importants phénomènes de migration ionique existent au sein du composé. Ces migrations donnent naissance à une forte conductivité ionique ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), qui couplée à la faible conductivité électronique contribue à l'émergence d'une permittivité colossale (10^8) et d'une polarisation géante ($0,2 \text{ C.cm}^{-2}$).

Nous avons pu voir que ces phénomènes de migration ionique existent uniquement entre 200 K et 330 K. En dehors de cette gamme de température, le matériau adopte un comportement purement isolant.

Nous avons aussi montré que ces mouvements ioniques doivent être activés par des recuits sous vides à 400 K et peuvent être désactivés par recuit sous 1 bar d'oxygène. Cela démontre le rôle encore inconnu des lacunes d'oxygène dans ces phénomènes de migration ionique. De plus, après un certain nombre de recuits ou une longue exposition à des champs électriques une altération visuelle apparaît, altération irréversible qui bloque le matériau dans son état "activé". Ces observations montrent que le rôle de la structure du matériau joue un rôle prépondérant dans ces mécanismes de migration, rôle encore très mal compris.

Une étude poussée de la structure cristalline du matériau à travers une série de mesures de DRX, spectroscopie Raman, spectroscopie IR et calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a mis en évidence une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/m$. Par ce résultat nous avons alors pu exclure l'existence d'une brisure de symétrie en fonction de la température autorisant l'émergence d'une phase ferroélectrique.

De plus, nous avons vu que l'on arrive à mesurer une valeur de la permittivité pour les hautes fréquences (1 MHz). Cette permittivité notée ϵ_∞ est de 10. Cette mesure nous a permis de confirmer de manière irréfutable la pertinence de la permittivité colossale de (10^7) mesurée à basse fréquence. A travers les mesures de permittivité, nous avons vu que l'évolution de la permittivité en fonction de la température montre que le mécanisme de formation des dipôles est thermiquement activé avec une énergie d'activation de 1,25 eV. Cette très grande valeur d'activation est incompatible avec l'évolution de type Curie-Weiss typique de l'évolution de la permittivité d'un matériau ferroélectrique, où bien encore de l'évolution en $\frac{1}{(T_c-T)^2}$ de la permittivité dans le cas de matériau "relaxor ferroelectric".

A travers l'existence de cette vallée d'activation entre 200 K et 330 K un phénomène très intéressant apparaît qui est la désactivation thermique du mécanisme de polarisation. En effet, un ajustement suivant une loi d'Arrhenius donne une pente de -1,75 eV pour décrire la chute de la permittivité. Il est alors possible de concevoir que cette "désactivation" n'est rien d'autre qu'une mesure indirecte d'un mécanisme supplémentaire apparaissant vers 330 K en suivant une loi d'activation thermique avec une énergie de 1,75 eV. En s'activant, ce mécanisme inconnu bloque le processus de formation des moments dipolaires dont les valeurs gigantesques de permittivité sont issues.

Afin de pouvoir simuler des phénomènes de migration ionique, nous avons créé un modèle rudimentaire simulant des courants de déplacement issus de la variation de polarisations d'un système bidimensionnel à l'intérieur duquel des entités chargées migrent le long d'un champ électrique appliqué. De plus, nous avons ajouté des forces de diffusion de matière décrites par une loi de diffusion de Fick. Ce modèle simule de façon remarquable les comportements expérimentaux du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Nous avons décidé d'incorporer au modèle des chemins de conduction qui impactent la forme des cycles I-V simulés, leur donnant une forme encore plus réaliste. On pourrait imaginer que ces chemins s'activent ou se désactivent avec la température, ceci expliquant la désactivation de la migration ionique thermiquement activée et donc la disparition de la polarisation géante et la chute de la conductivité ionique à haute température.

Interprétation des mesures de transport

Suivant les hypothèses de migration ionique faites sur les mécanismes régissant les propriétés de transport électrique du matériau, l'énorme variation de la permittivité pourrait s'expliquer par le déplacement du front d'entités chargées (déplacement du barycentre des charges positives et négatives) lorsque la fréquence du champ électrique diminue. Tant que les entités migrantes ne ressentent pas les dimensions finies de l'échantillon, la permittivité évolue suivant un régime de Debye. Ce régime correspond au mouvement de charges libres selon la loi de puissance de Joncher avec $n=0$.

Dès que $n \neq 0$, le régime de diffusion de type Warburg apparaît. Les entités chargées qui migrent s'accumulent aux extrémités de l'échantillon et font apparaître une couche de diffusion proportionnelle au gradient de leur concentration. De ce gradient émerge des forces de diffusion qui s'opposent à la migration ionique.

En se basant sur ce modèle de migration ionique, le temps caractéristique auquel le régime de diffusion de Warburg apparaît serait donc relié à la fréquence à laquelle les charges ne migrent plus librement. A partir des courbes de conductivité données dans la figure 6.9 du chapitre 6, ce régime apparaît lorsque le coefficient n issu de la loi de puissance de Joncher n'est plus égal à 0 (A 260 K ce régime apparaît à environ 1000 Hz).

Cette fréquence correspond donc au temps qu'il faut à une entité chargée pour migrer sur l'intégralité de l'échantillon d'étude. En faisant l'approximation que la couche de diffusion est relativement petite comparée à la distance sur laquelle les entités chargées migrent librement, on peut déduire une mobilité ionique μ qui se donne par :

$$\mu = \frac{d\omega_w}{E_0} \quad (9.7)$$

avec ω_w la fréquence à laquelle le régime de diffusion apparaît, μ la mobilité ionique et E_0 l'amplitude du champ électrique appliqué. La valeur de tension ac est de 100 mV et le système d'étude fait 1 mm de long environ, on en déduit une mobilité ionique de l'ordre $10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ à 260 K.

Même si ce modèle de migration ionique semble bien fonctionner et donner des résultats similaires à ceux acquis expérimentalement, il est bien trop rudimentaire pour pouvoir décrire correctement les mécanismes présents dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Il est possible que la partie du matériau où les entités chargées peuvent migrer ne soit qu'une fraction de l'échantillon d'étude. Dans ce cas la distance "d" à prendre en compte n'est pas exactement la longueur de l'échantillon d'étude.

Nous pouvons donner une autre estimation de cette longueur "d" en nous basant sur la mesure réalisée sur l'échantillon dont la géométrie de contact permet de mesurer l'intégralité de la relaxation diélectrique et de mesurer une valeur de ϵ_{dc} . Cette mesure est montrée dans la figure 6.7 dans le chapitre 6. La distance entre deux électrodes dans cette mesure est de $40 \mu\text{m}$. Nous avons vu que cette distance ne peut être surestimée car cela induirait une permittivité relative inférieure à 1. A partir de l'expression de la mobilité ionique donnée par l'équation 9.7 on peut déduire une valeur de la mobilité ionique plus petite en prenant $d = 10^{-5} \text{ m}$.

Cependant, le champ électrique quand à lui est toujours appliqué sur la totalité de l'échantillon d'étude qui est de 1 mm. On obtient alors une mobilité ionique de l'ordre de $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ à 260 K et de $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ à 300 K ($\omega_w = 50 \text{ Hz}$).

Il est également possible de déduire une valeur de la mobilité ionique à partir de la conductivité ionique décrite par la relation [130, 131] :

$$\sigma_0 = C_0 N q \mu \quad (9.8)$$

Avec σ_0 la conductivité ionique, C_0 la concentration des entités chargées migrantes, q la charge élémentaire, N le nombre de charges par entités chargées et μ la mobilité ionique de ces entités chargées. En considérant naïvement que les entités chargées sont les lacunes d'oxygène de charge $2e$, en injectant la densité de charge calculée à partir des mesures I-V dans le chapitre 5.1 qui est d'environ $10^{25} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$ et en prenant la conductivité ionique maximale de $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, on obtient une mobilité ionique (μ) d'environ $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, valeur en accord avec les mobilités rapportées pour des ions alcalins dans des électrolytes de polymère [130, 131] et relativement en accord avec celle déduites précédemment.

Aspects memristifs et supercapactifs

Malgré ces mobilités ioniques élevées, les phénomènes de diffusion observés dans les mesures expérimentales réalisées sur le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ montrent des temps de diffusion extrêmement lents. Après plusieurs heures, les courants de déplacement issus de la diffusion de matière existent toujours. Dans le chapitre 6, nous avons donné une estimation du coefficient de diffusion qui est de $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette faible valeur du coefficient de diffusion provient de la très forte valeur du coefficient de Warburg R_W de l'ordre de $10^7 \Omega \cdot \text{s}^{1/2}$.

Cette relaxation très lente est une propriété du matériau très importante et mérite d'être considérée en détails. Dans un dispositif présentant de telles mobilités ioniques, la capacité à pouvoir écrire de l'information va donc dépendre de la mobilité des entités chargées qui migrent à l'intérieur du matériau. Cependant, une fois le champ électrique coupé, la diffusion ionique cherchant à réhomogénéiser les entités chargées dans le cristal va "détruire l'écriture".

Ainsi, le fait qu'un matériau soit sujet à d'importants phénomènes de diffusion ionique sera incompatible avec une aptitude à pouvoir stocker l'information. Cependant, de fortes mobilités ioniques permettront une écriture rapide et contrôlée. Un dispositif d'écriture de l'information nécessitera un rapport entre mobilité ionique et coefficient de diffusion élevé.

Basé sur ces mécanismes de migration ionique, le système d'écriture de l'information parfait est le cas où la diffusion ionique est nulle, assurant la pérennité de la mémoire sur des temps infinis, ce qui correspond au memristor idéal.

Cette diffusion ionique peut être aussi utilisée dans d'autres applications, telles que le stockage comme dans un supercondensateur par exemple. Dans ce cas, la mobilité ionique sera reliée au temps de charge du dispositif et les coefficients de diffusion au temps de restitution de l'énergie stockée. La densité d'énergie stockée sera liée à la forte valeur de la polarisabilité du matériau.

Perspectives et projets futurs

L'existence d'une ferroélectricité conventionnelle a été totalement exclue par l'ensemble des mesures réalisées de DRX et par les mesures de spectroscopie Raman et IR couplées aux calculs DFT. Cependant, des mesures par MEB ont montré l'apparition d'un réseau hexagonal sur un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ possédant une structure cristalline, pouvant soit être de type topographique où électrostatique. Il est difficile de concevoir que ce réseau soit une modulation de la topographie du matériau. De plus, l'organisation hexagonale est typique de phénomènes de répulsion électrostatique cherchant à homogénéiser au maximum la répartition de charge de même signe.

Si des lacunes d'oxygène existent, l'absence de l'atome d'oxygène provoquerait une brisure de symétrie dans la maille. A travers ce mécanisme il n'est donc pas exclu qu'une ferroélectricité conventionnelle puisse exister dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Les électrons des lacunes d'oxygènes pourraient se délocaliser sur de très grandes distances et former des polarons. La DFT utilisée dans ces travaux de thèse ne peut réaliser des simulations polaroniques car les fonctionnelles GGA et LDA traitent les électrons comme un gaz parfait et ne prennent pas en compte l'interaction électrostatique entre électrons. Des calculs GGA/LDA+U sont donc envisageables afin de pouvoir mener à terme des calculs complets sur la structure des lacunes d'oxygène dans le $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Ces calculs doivent être accompagnés de mesure de Spectroscopie de Photoélectron X. Des informations importantes sur les électrons de cœur des atomes de titane nous permettraient de connaître leurs coordinences et de pouvoir inclure dans les calculs GGA/LDA+U les bonnes énergies de répulsions électrostatiques entre les électrons créés par les lacunes d'oxygène.

Un point important pouvant offrir des nouvelles possibilités d'investigation est le fait que la structure du composé est en perpétuelle évolution suivant l'historique des recuits, l'historique des champs électriques appliqués et l'atmosphère avec laquelle le matériau a été en contact. On peut presque dire, qu'il est impossible qu'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ se retrouve deux fois strictement dans la même configuration au cours de son existence. Le seul et unique cas où l'on peut prétendre qu'un échantillon de $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ est vierge est le moment où celui-ci vient juste d'être extrait du four de synthèse, et de manière encore plus rigoureuse lors d'une synthèse réalisée sous plusieurs bars d'oxygène afin d'être sûr qu'aucune lacune d'oxygène n'existe.

Des études de transport dans un environnement où la pression et différentes atmosphères peuvent être contrôlées nous permettraient de maîtriser des paramètres tels que la quantité de lacunes d'oxygène, l'impact de l'humidité sur les propriétés de transport ou encore l'impact des recuits sous oxygène.

Nous avons considéré jusqu'à présent la migration de lacunes d'oxygène. Mais la nature chimique des mécanismes de migration est sans doute beaucoup plus compliquée. On sait incontestablement que les recuits sous oxygène font naître les propriétés de transport du $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Les lacunes jouent donc un rôle très important dans la migration ionique et la diffusion. Mais les recuits sous oxygène ne sont qu'une des façons d'activer ces propriétés de transport. Une exposition de plusieurs jours à l'air libre altère fortement la structure de l'échantillon et permet d'obtenir les signatures caractéristiques du transport ionique. Un traitement électrique avec des cycles I-V sous condition ambiante donne le même résultat en quelques heures seulement.

Considérant que le matériau est fortement hygroscopique, on peut se poser la question du rôle éventuellement joué par les molécules d'eau dans ces propriétés de transport. Comme nous l'avons vu et discuté lors des mesures effectuées par IR, il est possible que les entités migrantes soient issues d'une interaction complexe entre les lacunes d'oxygène et les molécules d'eau, donnant des ions OH^- s'intercalant entre les plans de $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$.

Une étude poussée par spectroscopie Infra-Rouge et couplée à des mesures de transport électrique dans un environnement où les conditions atmosphériques sont parfaitement contrôlées permettrait de connaître beaucoup mieux les entités chimiques qui migrent dans le matériau.

Bibliographie

- [1] R. Marchand M. Tournoux and L. Brohan. Layered $K_2Ti_4O_9$ and the open metastable $TiO_2(B)$ structure. *Prog. Solid St. Chem*, 17 :33–52, 1986.
- [2] S. Andersson and A. D. Wadsley. The crystal structure of $K_2Ti_2O_5$. *Acta Chem. Scand*, 3(6), aug 1961.
- [3] S. Andersson and A. D. Wadsley. Five co-ordinated titanium in $K_2Ti_2O_5$. *Nature*, 4736(6), aug 1960.
- [4] O. Sehmitz-Dumont and A. Hidelgard Schulz. Über die systeme alkalidititanat-alkalifluorid. *Physical Review*, 91 :100–110, 1952.
- [5] O. Sehmitz-Dumont and A. Hidelgard Schulz. Zur kenntnis der alkalititanate. *Physical Review*, 91(27), dec 1958.
- [6] Yung-Fang Yu Yao and J. T. Kummer. Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina. *J. inorg. nucl. Chem*, 29 :2453–2475, 1967.
- [7] H. Kim SP. Adhikari, M. Sah and Leon O. Chua. Three fingerprints of memristor. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 60 :3008–3021.
- [8] Roland Coelho and Bernard Aladenize. Les diélectriques - propriétés diélectriques des matériaux isolants. *Hermes Science Publications*, 1993.
- [9] Charles Kittel. Introduction to solid state physics. *Eighth edition*, 1962.
- [10] A. K. Jonscher. A new understanding of the dielectric relaxation of solids. *Journal of materials science*, 16 :2037–2060, 1981.
- [11] A. K. Jonscher. Analysis of the alternating current properties of ionic conductors. *Journal of materials science*, 13 :553–562, 1978.
- [12] A. K. Jonscher. The 'universal' dielectric response. *Nature*, 267 :673–679, 1977.
- [13] A. Loidl A.R Kulkarni, P. Lunkenheimer. Scaling behaviour in the frequency dependent conductivity of mixed alkali glasses. *Solid State Ionics*, 112 :69–74, 1998.
- [14] K. Guidara T. Mhiri B. Louati, M. Gargouri. Ac electrical properties of the mixed crystal $(NH_4)_3H(SO_4)_{1.42}(SeO_4)_{0.58}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 :762–765, 2004.
- [15] Li-Fang Chen R. H. Chen and Chih-Ta Chia. Impedance spectroscopic studies on congruent $LiNbO_3$ single crystal. *Journal Of Physics : Condensed Matter*, 18 :2059–2071, 2007.
- [16] Suresh Bhardwaj A.M. Awasthi S. Narender Reddy T. Viyaj Kunar, A.Sadananda Chary. Dielectric relaxation ionic conduction and complex impedance studies of $NaNO_3$ fast ion conductor. *International Journal of materials Science and Applications*, 2 :173–178, 2013.
- [17] K. Funke. Jump relaxation in solid electrolytes. *Progress In Solid State Chemistry*, 22 :111–195.
- [18] Guastavo Do Aamaral De Andrade Sophia. Diélectriques à haute permittivité - effet des nanostructures et microstructures. *Ingénieur, département matériaux et mécanique des composant (MMC), EDF Recherche et developpement*, 2013.
- [19] Theory of dielectrics. [http : //shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4396/14/14_chapter%202.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4396/14/14_chapter%202.pdf).
- [20] [https : //www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/pppiezo.html](https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/pppiezo.html).
- [21] Crysaliopro. *Rigaku Oxford Diffraction*, 2015.

- [22] G.M Sheldrick. *Acta Cryst*, 91(22), Apr 2015.
- [23] L. J. ; Gildea R. J. ; Howard J. A. ; Puschmann H. J. olomanov, O. V. ; Bourhis. *Appl. Crystallogr*, 339-341(42), 2009.
- [24] H. M Rietveld. *J. Appl. Crystallogrr*, 65–71(2), 1969.
- [25] Rodriguez-Carvajal. *J. Phys. B*, 55–69(192), 1993.
- [26] K. Momma and F. Izum. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr*, 44(1272-1276), 2011.
- [27] LH. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society*, 6 :602–607, 1927.
- [28] E. Fermi. A statistical method for determining some properties of the atoms and its application to the theory of the periodic table of elements. *ZEITSCHRIFT FUR PHYSIK*, 6 :602–607, 1928.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.
- [31] C. G. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 2, the new algorithm. *J. of the Inst. for Math. and Applications*, 6 :222–231, 1970.
- [32] R. Fletcher. A new approach to variable-metric algorithms. *Computer Journal*, 13 :317–322, 1970.
- [33] D. Goldfarb. A family of variable-metric algorithms derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 1970.
- [34] D. F. Shanno. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 24 :647–656, 1970.
- [35] FD. Murnaghan. Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics*, 59 :235–260, 1937.
- [36] F. Birch. The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to murnaghan’s theory of finite strain. *J. App. Phys*, 1938.
- [37] Dauth. B Zintl. E, Harder. A. The atomic structure of the oxides, sulphides, selenides and tellurides of lithium, sodium and kalium. *ZEITSCHRIFT FUR ELEKTROCHEMIE UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE*, 1934.
- [38] G. Jaiganesh R. D. Eithiraj and G. Kalpana. Electronic structure and ground-state properties of alkali-metal oxides-Li₂O, Na₂O, K₂O and Rb₂O : A first-principal study. *Physica B*, 23 :5027–5037, 2007.
- [39] Wyckoff R. Crystal structures. *New York : interscience*, 1964.
- [40] Gordon J. Miller James W. Richardson Jr. Jeremy K. Burdett, Timothy Hughbanks and Joseph V. Smith. Structural electronic relationships in inorganic solids : powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 K and 295 K. *J. Am. Chem. Soc*, 109 :3639–3646, 1987.
- [41] C R M Grovenor. Grain boundaries in semiconductors. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 18(21) :4079, 1985.
- [42] Joseph Muscat, Varghese Swamy, and Nicholas M. Harrison. First-principles calculations of the phase stability of tio₂. *Phys. Rev. B*, 65 :224112, Jun 2002.
- [43] Li-Chung Ming and Murli H. Manghnani. Isothermal compression of TiO₂ (rutile) under hydrostatic-pressure to 106-kbar. *J. Geophys. Res*, 84 :4777–4779, 1979.
- [44] WS. Brower Murli H. Manghnani. Pressure and temperature dependence of elastic constants of single-crystal rutile. *J. Geophys. Res*, 74 :4317–4328, 1969.
- [45] L. Gerward and J. Staun Olsen. Post-rutile high-pressure phases in TiO₂. *J. Appl. Crystallogr*, 30 :259–264, 1997.

- [46] M.A Blanco L. Gerward J. Z. Jiang J. Staun Olsen T. Arlt, M. Bermejo and J. M. Recio. High-pressure polymorphs of anatase TiO_2 . *Phys. Rev. B*, 61 :14414–14419, 2000.
- [47] A Lempicki. The electrical conductivity of mgo single crystals at high temperatures. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 66(4) :281, 1953.
- [48] S. P. Mitoff. Electrical conductivity of single crystals of mgo. *The Journal of Chemical Physics*, 31(5), 1959.
- [49] R. L. Wild, Evelyn M. Rockar, and Jana C. Smith. Thermochromism and electrical conductivity in doped SrTiO_3 . *Phys. Rev. B*, 8 :3828–3835, Oct 1973.
- [50] NG. Eror B. Oderkirk, U. Balachandran and JS. Blakemore. Conductivity of strongly reduced and quenched ceramic la-doped SrTiO_3 . *J. American Ceramic Society*, 1983.
- [51] T. Ishihara Y. Takita H. Arikawa, H. Nishiguchi. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanides) system. *Solide State Ionics*, 4 :403–408, 1999.
- [52] T. Ishihara Y. Takita H. Arikawa, H. Nishiguchi. Oxide ion conductivity in Sr-doped $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ apatite oxide. *Solide State Ionics*, 17 :2078–2087, 2000.
- [53] M. Swaffer J.E.H Sansom J. McFarlane, S. Barth and P.R. Slater. Synthesis and conductivities of the apatite-type systems $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26+z}$ (M = Co, Fe, Mn) and $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Solide State Ionics*, 8 :149–154, 2002.
- [54] K. Arbi, M. Tabellout, M. G. Lazarraga, J. M. Rojo, and J. Sanz. Non-arrhenius conductivity in the fast lithium conductor $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$: A ^7Li nmr and electric impedance study. *Phys. Rev. B*, 72 :094302, Sep 2005.
- [55] S. Murugavel. Origin of non-arrhenius conductivity in fast ion conducting glasses. *Phys. Rev. B*, 72 :134204, Oct 2005.
- [56] S. P. Beckman C. Bischoff, K. Schuller and S. W. Martin. Non-arrhenius ionic conductivities in glasses due to a distribution of activation energies. *Phys. Rev. Lett*, 114 :13381–13385, 2012.
- [57] Jeongmin Park Yourack Lee Yoojoo Yun Jeong-Ho Lee Sang-Goo Lee Young Hee Lee Nahee Park, Haeyong Kang and Dongseok Suh. Ferroelectric single-crystal gated graphene/hexagonal-bn/ferroelectric field-effect transistor. *ACS Nano*, 9 :10729–10736, 2016.
- [58] M. E. Lines and A. M. Glass. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. *Clarendon Press - Oxford*, 2004.
- [59] Amar S. Bhalla and E. C. Subbarao. Ferroelectrics. *Publisher : Routledge*, 1990.
- [60] A. Reichmann M. Otonicar and K. Reichmann. Electric field-induced changes of domain structure and properties in la-doped pzt -from ferroelectrics towards relaxors. *Journal of the European Ceramic Society*, 36 :2495–2504, 2016.
- [61] Thomas R. Shrout and Shujun J. Zhang. Lead-free piezoelectric ceramics : Alternatives for PZT ? *J. Electroceram*, 19 :111–124, 2007.
- [62] Rivas-Murias B Fondado A-Mira J Rivas J Castro-Couceiro A, Yanez-Vilar S and Senaris-Rodriguez. Giant dielectric permittivity of electron-doped manganite thin films, $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. *J. Phys. : Condens. Matter*, 97 :034–102, 2006.
- [63] A Castro-Couceiro, S Yáñez-Vilar, B Rivas-Murias, A Fondado, J Mira, J Rivas, and M A Señaris-Rodríguez. Dielectric properties of the charge-ordered mixed oxide $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(15) :3803, 2006.
- [64] MA. De La Rubia et al. Dielectric behaviour of hf-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics obtained by conventional synthesis and reactive sintering. *J. European Ceramic Society*, 32 :1691–1699, 2012.
- [65] Mathieu Allix John B. Claridge Helen Hughes Xiaojun Kuang, Craig Bridges and Matthew J. Rosseinsky. Internal barrier layer capacitance effect in hexagonal perovskite $\text{Ba}_4\text{Ym}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ ceramics. *Chem. Matt*, 18 :5130–5136, 2006.
- [66] R H Chen, Li-Fang Chen, and Chih-Ta Chia. Impedance spectroscopic studies on congruent linbo 3 single crystal. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(8) :086225, 2007.

- [67] Junbo Wu, Ce-Wen Nan, Yuanhua Lin, and Yuan Deng. Giant dielectric permittivity observed in li and ti doped nio. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :217601, Oct 2002.
- [68] Koushik Majhi, B Shri Prakash, and K B R Varma. Extreme values of relative permittivity and dielectric relaxation in sr 2 sbmno 6 ceramics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(22) :7128, 2007.
- [69] Bog-Gi Kim, Seong M. Cho, Tea-Yong Kim, and Hyun M. Jang. Giant dielectric permittivity observed in pb-based perovskite ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :3404–3406, Apr 2001.
- [70] Tingting Wang Hangfei Hao end Ye Tian Longhai Yang, Gemeng Huang. Colossal dielectric permittivity and relevant mechanism of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceramics International*, 2016.
- [71] J. Xu and M. Itoh. Unusual dielectric relaxation in lightly doped n-type rhombohedral $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$: Ta ferroelectric ceramics. *Chem. Matt*, 17 :1711–1716, 2005.
- [72] A. S. Bogatin M. A. Malitskaya I. P. Raevski, S. A. prosendelev and L. Jastrabik. High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A = Ba, Sc, Ca; B = Nb, Ta, Sb). *J. Appl. Phys*, 7 :181–187, 2003.
- [73] N. Duan B. A. Reisner M. A. Subramanian, Dong Li and A. W. Sleight. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. *J. Solid State Chem*, 20 :632–636, 2000.
- [74] N. Horise and A. R. West. Impedance spectroscopy of undoped BaTiO_3 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc*, 79 :1633–1641.
- [75] N. Biškup, A. de Andrés, J. L. Martinez, and C. Perca. Origin of the colossal dielectric response of $\text{pr}_{0.6}\text{ca}_{0.4}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 72 :024115, Jul 2005.
- [76] K. B. R. Varma B. Shri Prakash. Effect of sintering conditions on the dielectric properties of $\text{cacu}_3\text{ti}_4\text{o}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ ceramics : A comparative study. *Physica B*, 382 :312–319, 2006.
- [77] N. Panwar J. A. Varela P. R. Bueno R. Tararam, I. K. Bdikin and A. L. Kholkin. Nanoscale electromechanical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Applied Physics*, 110 :052019, 2011.
- [78] J. Ross Macdonald. Impedance spectroscopy. 20.
- [79] M. Kleitz abd J. Dupuy. Electrode processes in solid state ionics - theory and application to energy conversion and storage. *Nato Advanced Study Institues Series*, 1975.
- [80] A. A. Bokov and Z. G. YE. Recent progress in relaxor ferrielectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science*, 41 :31–52, 2006.
- [81] S. G. Lushnikov B. Roessli R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya and G. M. Rotaru. Relaxing with relaxors : a review of relaxor ferroelectrics. *Advances in Physics*, 60 :229–327, 2011.
- [82] N. Pébère JB. Jorcin, ME. Orazemb and B. Tribollet. Cpe analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 51 :1473–1479.
- [83] L. NYIKOS and T. PAJKOSSY. Fractal dimensionand fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. *Electrochim. Acta*, 30 :1533–1540.
- [84] B. Sapoval. Linear and non-linear behavior of fractal and irregular electrodes. *Solid State Ionics*, 75 :269–273.
- [85] Z. Kerner and T. Pajkossy. Impedance of rough capacitive electrodes : the role of surface disorder. *J. Electroanal. Chem*, 448 :139–142.
- [86] A. Lasia. Impedance of porous electrodes. *J. Electroanal. Chem*, 35 :1579–1586.
- [87] C. Hitz and A. Lasia. Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes. *J. Electroanal. Chem*, 500 :213–222.
- [88] T. Wandlowski T. Pajkossy and D.M. Kolb. Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *J. Electroanal. Chem*, 414 :209–220.
- [89] J. Newman. Current disctribution on a rotating disk below limiting current. *J. Electrochem. Soc*, 113 :1235–1241.

- [90] J. Newman. Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 117 :198–203.
- [91] Pankaj Aganval Mark E. Orazem and Luis H. Garcia-Rubio. Critical issues associated with interpretation of impedance spectra. *J. Electroanal. Chem.*, 378 :51–62.
- [92] H. Jain and JN. Mundy. Analysis of ac conductivity of glasses by a power law relationship. *J. Non-Cryst. Solids*, 91 :315–323.
- [93] T. M. Chen R. H. Chen, R. J. Wang and C. S. Shern. Studies on the dielectric properties and structural phase transition. *J. Phys. Chem. Solids*, 61 :519–527.
- [94] T. M. Chen R. H. Chen, R. J. Wang and C. S. Shern. Studies on the dielectric properties and structural phase transition. *J. Phys. Chem. Solids*, 61 :519–527.
- [95] T.M. Chen R.H. Chen and C.S. Shern. Dielectric, ionic conductivity and structural phase transitions studies of (NH₄)₃H(SO₄)₂ crystal. *J. Phys. Chem. Solids*, 61 :1399–1406.
- [96] R.Y. Chang R.H. Chen and C.S. Shern. Dielectric and ac ionic conductivity investigations in K₃H(SeO₄)₂ single crystal. *J. Phys. Chem. Solids*, 63 :2069–2077.
- [97] C.S. Sherna R.H. Chena and T. Fukami. Frequency dependence of ionic conductivity and dielectric relaxation studies in Na₃HSO₄)₂ single crystal. *J. Phys. Chem. Solids*, 64 :173–178.
- [98] P. Lunkenheimer and A. Loidl. Response of disordered matter to electromagnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :207601, Nov 2003.
- [99] W. K. Lee, J. F. Liu, and A. S. Nowick. Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses : A new universality. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :1559–1561, Sep 1991.
- [100] K. Funke C. Cramer and T. Saatkamp. Ion dynamics in glass-forming systems .1. conductivity spectra below the glass transformation temperature. *Philos. Mag*, 71 :701–711.
- [101] Jeppe C. Dyre and Thomas B. Schröder. Universality of ac conduction in disordered solids. *Rev. Mod. Phys.*, 72 :873–892, Jul 2000.
- [102] M. Le Stanguennec and S. R. Elliott. Frequency-dependent ionic conductivity in AgI-AgP₀₃ glasses. *Solid State Ionics*, 16 :1761–1766.
- [103] E. Warburg. Unpolarisable electrodes. *Annalen der Physik und Chemie*, 1899.
- [104] Y. Iwai O. Kamishima and J. Kawamura. Small power-law dependence of ionic conductivity and diffusion dimensionality in β -alumina. *Solid State Ionics*, 281 :89–95.
- [105] M. Galinski A. Swiderska-Mocek A. Lewandowski, M. Biegun. Kinetic analysis of Li|Li⁺ interphase in an ionic liquid electrolyte. *J. App. Electrochem*, 43 :367–374.
- [106] M. Rachna and K.J. Rao. Electrical conductivity studies of poly(ethyleneoxide)-poly(vinylalcohol) blends. *Solid State Ionics*, 106 :113–127.
- [107] CV. Raman and KS. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121 :501–502.
- [108] Zhanhu Guo Qiang Wang and Jong Shik Chung. Formation and structural characterization of potassium titanates and the potassium ion exchange property. *Materials Research Bulletin*, 44 :1973–1977, 2009.
- [109] A. Kokalj. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mater. Sci*, 28 :155–168, 2003.
- [110] A. Kokalj. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graphics Modelling*, 17 :176–179, 1999.
- [111] A. Kokalj and M. Causà. Scientific visualization in computational quantum chemistry. *Proceedings of High Performance Graphics Systems and Applications European Workshop*, 28 :51–54, 2000.
- [112] M. Chaplin. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html. 2016.
- [113] J. Tennyson et al. Iupac critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. part i : Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁷O and H₂¹⁸O. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 110 :573–596, 2009.

- [114] J.J. Max and C. Chapados. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. iii. H_2O and D_2O spectra from 6000 cm^{-1} to 0 cm^{-1} . *J. Chem. Phys*, 131 :184505, 2009.
- [115] LO. Chua. Memristor - missing circuit element. *IEEE-INST Electrical Electronics Engineers Inc*, 18 :507–519.
- [116] LO. Chua and SM. Kang. Memristive devices and systems. *Proceeding of the IEEE*, 1976.
- [117] M. Sah H. Kim and S. P. Adhikari. Pinched hysteresis loops is the fingerprint of memristive devices. *Cond. Matt*, 2011.
- [118] Yuriy V. pershin and Massimiliano Di Ventra. Memory effects in complex materials and nanoscale systems. *Review Article*, 60 :145–227, 2011.
- [119] R. Waser and M. Aono. Nanoionics-based resistive switching memories. *nat. mat*, 6 :833–840.
- [120] Yoshiaki Wang Zheng et al. J. R. Jameson, Fukuzumi. Field-programmable rectification in rutile TiO_2 crystals. *App. Phys. Lett*, 91 :112101.
- [121] PA. Beck DR. Stewart, DAA. Ohlberg. Molecule-independent electrical switching in pt/organic monolayer/Ti devices. *Nano Letter*, 4 :133–136.
- [122] S. Tappertzshofen S. Schmelzer J. van den Hurk F. Lentz I. Valov, E. Linn and R. Waser. Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory. *Nat. Com*, 2013.
- [123] D. A. A. Ohlberg C. A. Richter, D. R. Stewart and R. Stanley Williams. Electrical characterization of Al/ AlOx /molecule/Ti/Al devices. *App. Phys. A*, 23 :14–17.
- [124] I. Valov. Redox-based resistive switching memories (rerams) :electrochemical systems at the atomic scale. *ChemElectroChem*, 1 :26–36.
- [125] Vitaliy Feyer Hong-Seok Kim Claus Michael Schneider Han Ill-Yoo Yoshitaka Aoki, Carsten Wiemann and Manfred Martin. Bulk miced ion electron conduction in amorphous gallium oxide causes memristive behaviour. *Nat. Comm*, 5 :44–73, 2014.
- [126] J. F. Scott and Matthew Dawber. Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics. *Hermes Science Publications*, 102 :074–109, 2000.
- [127] P. Eichler A. Schaffrath M. Kyznecov, P. Otschik. Diffusion controlled oxygen transport and stability at the perovskite/electrolyte interface. *Solid State Ionics*, 157 :371–378, 2003.
- [128] Mu Wang Zhao-Wu, Da-Jun Shu and Nai-Ben Ming. Diffusion of oxygen vacancies on a strained rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface. *Phys. Rev. B*, 82 :165–309, 2010.
- [129] D. Hesse N. Zakharov A. Peters, C. Korten and J. Janek. Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices - the multilayer system CSZ ($\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$)/ Al_2O_3 . *Solid State Ionics*, 178 :67–76, 2007.
- [130] Lucie Le Van-Jodin, Frédérique Ducroquet, Frédéric Sabary, and Isabelle Chevalier. Dielectric properties, conductivity and Li^+ ion motion in lipon thin films. *Solid State Ionics*, 253 :151 – 156, 2013.
- [131] Robert J. Klein, Shihai Zhang, Shichen Dou, Brad H. Jones, Ralph H. Colby, and James Runt. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy : Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 124(14), 2006.