HAL open science

Simulation du mouvement des parois de domaines dans BaTiO3

Mostafa Ragheb, Caroline Borderon, Hartmut Wolfgang Gundel, Raphaël Renoud

To cite this version:

Mostafa Ragheb, Caroline Borderon, Hartmut Wolfgang Gundel, Raphaël Renoud. Simulation du mouvement des parois de domaines dans BaTiO3. MATERIAUX 2010, Oct 2010, Nantes, France. pp.1-6. hal-00991528

HAL Id: hal-00991528

https://hal.science/hal-00991528v1

Submitted on 3 Dec 2014

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

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

Simulation du mouvement des parois de domaines dans $BaTiO_3$

Mostafa RAGHEB, Caroline BORDERON, Hartmut W. GUNDEL, Raphaël RENOUD

Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique, E.A. 1770, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322, Nantes, France

RESUME :

Les matériaux ferroélectriques présentent un intérêt croissant en électronique de part leur propriété d'accordabilité, permettant de ce fait de réaliser des dispositifs intelligents. Cette propriété est liée à la variation de la densité des parois de domaine lorsque l'on modifie l'intensité du champ électrique appliqué. Si l'on s'intéresse au cas d'un monocristal, celui-ci minimise son énergie en s'organisant en domaines de polarisation, notamment pour réduire le champ dépolarisant généré par la présence d'interfaces. Sous l'action d'un champ électrique externe, ces parois se déplacent, modifiant le nombre et la forme des domaines, pour atteindre un nouvel état d'équilibre. Dans cette étude, nous proposons une simulation qui permet de décrire le déplacement des parois d'un ferroélectrique de type displacif sous l'action d'un champ électrique sinusoïdal. Le but est alors de mieux cerner les paramètres clefs intervenant sur la propriété d'accordabilité. Nous appliquons la simulation au cas de $BaTiO_3$.

MOTS-CLES : Ferroélectriques, parois de domaines, relaxation

INTRODUCTION

Les ferroélectriques sont des matériaux qui présentent une polarisation spontanée en dehors de l'application de toute contrainte externe, polarisation qui peut être renversée sous l'action d'un champ électrique [1-2]. Ces matériaux présentent deux propriétés intéressantes : une forte valeur de la permittivité relative (quelques dizaines, centaines voire milliers d'unité selon le matériau) et une valeur de cette permittivité relative dépendant de façon non linéaire de l'intensité du champ électrique appliqué. On parle dans ce dernier cas d'accordabilité sous champ de la permittivité.

La première propriété est intéressante pour qui souhaite élaborer des composants électroniques de taille réduite. Si l'on prend l'exemple d'un condensateur, sa capacité sera d'autant plus élevée que sa permittivité relative ou sa taille le sera. Pour une valeur recherchée de capacité, l'utilisation d'un matériau à forte permittivité permet donc de réduire la taille du condensateur.

La seconde propriété est intéressante si l'on voit que la valeur de la capacité d'un condensateur ferroélectrique dépend du champ appliqué au matériau (accordabilité). On peut donc à souhait faire varier cette capacité en modulant l'intensité du champ électrique. Il devient ainsi possible de construire des dispositifs où l'on adapte la valeur de la capacité selon les besoins, dispositifs que l'on qualifie alors d'intelligents [3]. C'est cette dernière propriété qui nous intéresse ici plus particulièrement.

L'origine physique de l'accordabilité des ferroélectriques a été identifiée comme liée à la présence et aux déplacements des parois de domaines [1-2]. En effet, la polarisation spontanée ne se présente pas de façon homogène dans le matériau mais s'organise en domaines de polarisation uniforme, ceci pour minimiser l'énergie du système. La présence de surfaces, interfaces … vient en effet augmenter cette énergie globale. D'un domaine à l'autre, la polarisation change de direction et les domaines sont séparés par des parois où la polarisation passe graduellement d'une direction à une autre. Ce gradient de polarisation est en partie à l'origine de la valeur de la permittivité relative statique. Lorsque la paroi se déplace sous l'action d'un champ, la permittivité étant donnée par la différentielle de la polarisation par rapport au champ, une variation de permittivité relative est engendrée. Ainsi, décrire l'accordabilité revient à connaître le mouvement des parois.

De nombreuses études, aussi bien théoriques qu'expérimentales, ont été conduites sur le sujet dans les années 50 – 60 sur des monocristaux très purs, principalement sur $BaTiO_3$ (voir notamment [2]). Dans la très grande majorité des cas, les études visaient à comprendre comment s'opère le basculement de l'ensemble de la polarisation spontanée du monocristal sous l'effet d'un champ appliqué constant. Le déplacement d'une paroi est alors décrit à partir d'un modèle de nucléation qui rend assez correctement compte des observations.

Si les propriétés des monocristaux sont sans aucun doute les plus performantes pour les applications en électronique, ces matériaux sont hélas beaucoup trop onéreux et difficiles à synthétiser pour une production et une intégration massive dans des composants électroniques. C'est pourquoi, dans ce travail, nous nous intéressons aux polycristaux en particulier ceux réalisés en couches minces. Si la production en est plutôt aisée et de coût faible, leur structure en grains ne favorise pas l'obtention de propriétés optimales. Malgré tout, ils montrent des propriétés d'accordabilité plus que suffisantes pour les applications [3]. Dans ces matériaux, ce sont les inévitables défauts qui jouent un rôle primordial car ils peuvent être capables de bloquer plus ou moins efficacement les déplacements des parois. L'accordabilité va ainsi dépendre de cette capacité des défauts à entraver le mouvement des parois.

Les applications électroniques utilisent très souvent des champs électriques sinusoïdaux. Soumise à un tel champ, une paroi épinglée sur un défaut devrait vibrer autour de sa position d'équilibre. C'est ce mouvement que nous souhaitons étudier ici et en déduire sa contribution sur la permittivité relative. Dans un premier paragraphe, nous étudierons l'effet d'un champ électrique appliqué sur une paroi, tandis que le second détaillera les forces qui s'exercent sur cette paroi. Nous en tirerons le mouvement de la paroi soumise à un champ électrique appliqué alternatif et l'expression de la permittivité en fonction de la fréquence de ce champ avant de conclure.

EFFET D'UN CHAMP APPLIQUE SUR LES PAROIS

Considérons un ferroélectrique displacif, placé en phase ferroélectrique avec une structure cristallographique tétragonale comme cela est le cas pour $BaTiO_3$ à température ambiante. Pour minimiser son énergie interne, la polarisation de ce ferroélectrique s'organise en domaine à 90°, c'est à dire que, dans une paroi séparant deux domaines contigus, la polarisation passe progressivement d'une direction à une autre orientée soit à 90°, soit à 180° [2, 4-5].

A l'équilibre, la structure en domaine de la polarisation dépend *a priori* de nombreux facteurs tels la température, le champ externe appliqué, la taille de l'échantillon, les défauts présents … Très souvent, on observe expérimentalement une polarisation qui s'organise en une structure de domaines à 90° alternativement disposés comme indiqué sur la figure 1 [6-8]. On peut aussi quelques fois observer des domaines à 180° [9] avec des parois toujours disposées selon l'axe de la polarisation (figure 1). Il faut à ce titre noter qu'il n'est pas possible d'avoir des parois séparant des domaines à 180° perpendiculaires à l'axe de la polarisation car électrostatiquement instable [10-12]. La position d'une paroi résulte d'un équilibre entre les forces internes mais dépend également de la présence de potentiels liés à la présence de défauts.

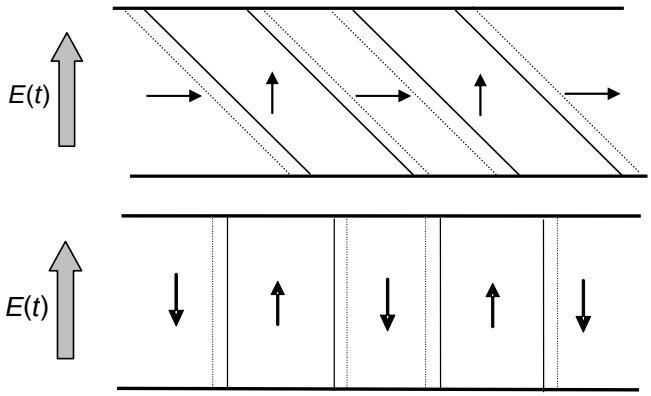

Figure 1 : Organisation de la polarisation en domaines à 90° (en haut) et à 180° (en bas). Les traits pleins indiquent la position des parois à l'équilibre, les traits pointillés celle entraînée par l'application d'un champ électrique $E(t)$.

On suppose que l'on applique sur cet échantillon un champ électrique $E(t)$. Sous son effet, les moments dipolaires qui ne sont pas alignés dans la direction du champ vont posséder une certaine probabilité de basculer dans une autre direction. Si l'on reste dans le cadre d'une intensité de champ appliqué faible, ce sont les dipôles situés à proximité d'une paroi qui ont la plus grande probabilité de basculer [13]. Ainsi, les parois se déplacent pour faire augmenter le volume des domaines dont la polarisation est orientée selon le champ appliqué.

Si maintenant, on coupe ce champ, et si le déplacement des parois est resté faible (ce que l'on attend pour une faible intensité de champ appliqué), les parois vont retourner vers leur position initiale. On parle dans ce cas d'un mouvement réversible de la paroi. Si le champ est plus intense, la paroi risque au cours de son déplacement de trouver une nouvelle position d'équilibre stable et ainsi de ne pas retourner dans sa position initiale après coupure du champ. Le déplacement de la paroi est alors dit irréversible. Le seuil

d'intensité du champ appliqué pour passer d'un type de déplacement à l'autre dépend bien sûr des forces internes qui s'exercent sur la paroi mais également des défauts présents à proximité de cette paroi.

FORCES S'EXERÇANT SUR UNE PAROI

Les forces qui s'exercent sur la paroi sont, outre les forces externes appliquées, soit des forces électrostatiques (dipolaires), soit des forces élastiques (de déformation). On peut exprimer ces forces si l'on connaît la variation d'énergie entraînée par le déplacement de la paroi.

L'énergie élastique s'écrit de la façon suivante [12, 14-16]

$$\Delta W_{elas} = \frac{1}{2} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \tag{1}$$

où C_{ijkl} est le tenseur de flexibilité élastique et $e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0$ la déformation élastique. ε_{ij} est la déformation totale et ε_{ij}^0 la déformation spontanée qui existe à l'équilibre. Il est important de noter que cette énergie ne dépend pas de la position des parois de domaine mais de leur densité volumique. On peut noter qu'une déformation de la maille cristallographique par un basculement du moment dipolaire à 90° doit *a priori* être beaucoup plus importante que celle due à un basculement à 180°. On ne peut cependant pas écarter l'hypothèse qu'un basculement à 180° soit en fait une suite de deux basculements à 90°.

Pour l'énergie dipolaire [10], on a :

$$\Delta W_{dip} = -\frac{1}{2} E_{dip}^i P_i \tag{2}$$

avec

$$E_{dip}^i = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \int \left\{ \frac{P(r_j)}{|r_i - r_j|} - \frac{3[(r_i - r_j)][P(r_j).(r_i - r_j)]}{|r_i - r_j|^5} \right\} \mathrm{d}^3 r_j \tag{3}$$

L'indice *i* repère le dipôle sur lequel s'exerce l'influence des *j* autres dipôles du matériau. ε_r ne rend ici compte que des contributions de la polarisation autre que dipolaire.

Il est également nécessaire de calculer la force *F* s'exerçant sur la paroi et qui est liée à l'application du champ. Celle-ci est donnée par [7, 17] :

$$F = E \Delta P \frac{V}{l} \tag{4}$$

ΔP est la variation de polarisation entraînée par l'application de la force, *V* le volume où la polarisation a variée et *l* la longueur de déplacement de la paroi ($V = S\,l$ avec *S* la surface de la paroi).
La variation de la polarisation par unité de longueur $\Delta P/l$ est une constante caractéristique du matériau car on suppose que ce dernier est homogène. En particulier, il n'y a pas de variation de l'intensité des moments dipolaires dans l'espace. Ainsi, on peut noter :

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\Delta P}{l} = \varsigma \frac{P_S}{L} = C^{te} \tag{5}$$

L note maintenant la longueur caractéristique d'un domaine et P_S la polarisation à saturation du matériau (tous les dipôles orientés dans le même sens). Le paramètre $\varsigma = 1 - \cos\phi$, avec ϕ l'angle formé par les moments des deux domaines adjacents, permet de tenir compte du type de basculement ($\varsigma = 1$ si $\phi = 90°$ et $\varsigma = 2$ si $\phi = 180°$).

A ces forces classiques, il faudrait ajouter celles liées à la présence de défauts. Dans cette première approche, nous nous intéressons uniquement aux déplacements réversibles des parois. Ainsi, nous n'incluons pas ces termes pour l'instant.

On peut enfin remarquer que puisque la force élastique ne dépend pas de la position des parois, ce ne peut être qu'une force de freinage, caractérisée par un coefficient de viscosité fluide. Dans ce qui suit, on notera λ ce coefficient. Par ailleurs, la force électrostatique agit comme une force de rappel sur la paroi. En effet, deux dipôles côte à côte seront dans l'état énergétique le plus stable lorsqu'ils sont placés tête-bêche. Ainsi, la croissance d'un domaine n'est pas une action favorable du point de vue de l'interaction électrostatique, d'où le rappel exercé par cette force. On notera *k* le coefficient de raideur lié à la force de

rappel dans ce qui suit. Par ailleurs, il est plus simple d'exprimer l'ensemble de des forces par unité de volume. En particulier, on note :

$$f = \frac{F}{V} = \varsigma E \frac{P_s}{L} \tag{6}$$

MOUVEMENT D'UNE PAROI – PERMITTIVITE

On suppose maintenant que la paroi est soumise à un champ électrique alternatif $E(t)$, d'amplitude E_0 et de pulsation ω :

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \tag{7}$$

Connaissant les forces s'exerçant sur la paroi, on peut écrire l'équation du mouvement de celle-ci :

$$m\ddot{x}(t) + \lambda\dot{x}(t) + kx(t) = f_0 e^{i\omega t} \tag{8}$$

m représente ici la masse de la paroi. Dans les ferroélectriques displacifs, tel $BaTiO_3$, les parois de domaines sont toujours minces (de l'ordre de la taille de la maille élémentaire) ce qui correspond à un volume de parois très faible. La masse peut ainsi être considérée comme négligeable [7, 19]. L'équation précédente se réduit à :

$$\lambda\dot{x}(t) + kx(t) = f_0 e^{i\omega t} \tag{9}$$

La solution permanente de cette équation différentielle du 1er ordre est donnée par :

$$x(t) = X_0 e^{i\omega t} = \frac{f_0}{k + i\lambda\omega} e^{i\omega t} \tag{10}$$

Par suite, on a également :

$$\dot{x}(t) = i\omega X_0 e^{i\omega t} \tag{11}$$

Pour obtenir la permittivité, on peut utiliser :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{dP}{dE} = \frac{dP}{dx}\frac{dx}{dt}\frac{dt}{dE} \tag{12}$$

dx/dt est donné par (11). Le champ excitateur étant sinusoïdal, on a :

$$\frac{dE}{dt} = i\omega E_0 e^{i\omega t} \tag{13}$$

Le terme *dP/dx*, est celui reporté sur l'équation (5).
Au final, l'équation (12) devient :

$$\varepsilon(\omega) = \varsigma \frac{P_S}{L} \cdot i\omega X_0 e^{i\omega t} \cdot \frac{1}{i\omega E_0 e^{i\omega t}} = \varsigma \frac{P_S}{L}\frac{X_0}{E_0} \tag{14}$$

En exprimant X_0 à l'aide de (10) et de (6), il vient :

$$\varepsilon(\omega) = \left(\varsigma \frac{P_S}{L}\right)^2 \cdot \frac{1}{k + i\lambda\omega} \tag{15}$$

En séparant en parties réelle et imaginaire, on obtient :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \left(\varsigma \frac{P_S}{L}\right)^2 \left[\frac{k}{k^2 + \lambda^2\omega^2} - i\frac{\lambda\omega}{k^2 + \lambda^2\omega^2}\right] \tag{16}$$

En aménageant les termes, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \frac{1}{k}\left(\varsigma \frac{P_S}{L}\right)^2 \frac{1}{1 + (\lambda/k)^2\omega^2} = \Delta\varepsilon \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{1}{k}\left(\varsigma \frac{P_S}{L}\right)^2 \frac{(\lambda/k)\omega}{1 + (\lambda/k)^2\omega^2} = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \end{aligned} \tag{17}$$

On reconnaît ici l'expression d'une relaxation de Debye [19] ainsi que le montre la figure 2. Le temps de relaxation τ dépend fort logiquement de l'intensité de la force de rappel et de celle de la force de frottement.

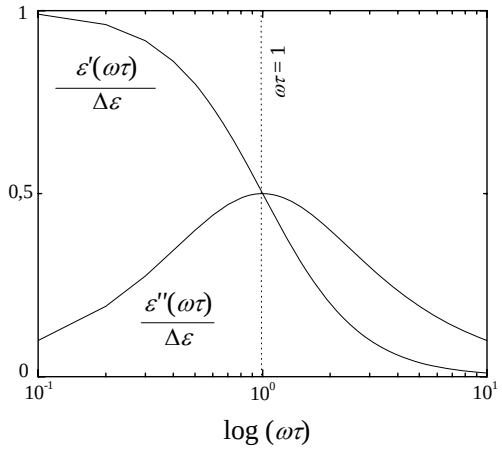

Figure 2 : Variation de la partie réelle ε' et de la partie imaginaire ε'' de la permittivité liée au déplacement d'une paroi de domaine en fonction de la pulsation ω du champ électrique appliqué.

Les expériences réalisées sur le retournement de la polarisation sur des monocristaux indiquent que, lors de ce retournement, les parties réelle et imaginaire de la permittivité varie, passant par un maximum au cours du temps [20]. En reportant ces maxima en fonction de la pulsation du signal appliqué, on obtient des variations $\Delta\varepsilon'(\omega)$ et $\Delta\varepsilon''(\omega)$ dont le comportement est également celui de Debye, ce qui conforte l'approche théorique développée ici.

Il est également possible d'inclure dans les expressions (17) une dépendance à la température. En effet, à partir de la théorie de Landau sur les changement de phases, Devonshire [21] a exprimé $P_s(T)$. On a alors :

$$P_S^{\,2} = -\alpha\left(1+\sqrt{1-\beta\left(T-T_0\right)}\right) \tag{18}$$

α et β sont des coefficients intervenants dans le développement de la polarisation proposé par Devonshire et T_0 la température de changement de phase ferro/para électrique.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans cette approche, nous avons montré que la réponse d'une paroi de domaines à un champ électrique alternatif est de type Debye. En particulier, l'origine des pertes diélectriques est liée aux déformations des mailles cristallographiques lorsqu'elles sont traversées par une paroi. Il faut également ajouter à ces pertes celles liées à la présence des défauts.

Le modèle actuel reste très simple et ne permet pas pour l'instant de décrire correctement ce qui se passe sur des matériaux polycristallins. Les réponses en fréquences de ce type d'échantillon à un champ alternatif n'est en effet jamais de type Debye mais plutôt décrites par les approches empiriques de Cole et Cole [22] ou de Davidson et Cole [23]. Si la théorie de Debye met en jeu un seul temps de relaxation, les deux autres approches font appel à des distributions de temps de relaxation, distributions sans doute liées au caractère polycristallins des matériaux.

REFERENCES :

[1] M.E. Lines, A.M. Glass « *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* » dans « *The international series of monographs on physics* » Clarendon press - Oxford (1977)

[2] E. Futuzzo, W.J. Merz « *Ferroelectricity* » North-Holland Publishing compagny – Amsterdam (1967)

[3] C. Borderon « Développement et étude des matériaux ferroélectriques accordables en vue d'une application pour les antennes intelligentes » thèse de doctorat, Université de Nantes (2008)

[4] J.W. Merz « *Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric $BaTiO_3$ Single Crystals* » Phys. Rev. **95** 690-698 (1954)

[5] J.C. Burfoot, G.W. Taylor « *Polar dielectrics and their applications* » University of California press (1979)

[6] J.A. Hooton, W.J. Merz « *Etch Patterns and Ferroelectric Domains in $BaTiO_3$ Single Crystals* » Phys. Rev. **98** 409-413 (1955)

[7] N.A. Pertsev, G. Arlt, A.G. Zembilgotov « *Prediction of a giant dielectric anomaly in ultrathin polydomain ferroelectric epitaxial films* » Phys. Rev. Lett. **76**(8) 1364-1367 (1996)

[8] V. Dierolf, C. Sandmann, P. Capek « *Defect based real-time diagnostics of ferroelectric domain wall motion* » Phys. Stat. Sol. (a) **204**(3) 690-694 (2007)

[9] Shun-Yu Cheng, New-Jin Ho, Hong-Yang Lu « *Transformation-induced Twinning: the 90° and 180°Ferroelectric Domains in Tetragonal Barium Titanante* » J. Am. Ceram. **89** 2177-2187 (2006)

[10] Hong-Liang Hu, Long-Qing Chen « *Computer simulation of 90° ferroelectric domain formation in two-dimensions* » Mat. Sci. Eng. A **238** 182-191 (1997)

[11] Hong-Liang Hu, Long-Qing Chen « *Three-dimensional computer simulation of ferroelectric domain formation* » J. Am. Ceram. Soc. **81** 492-500 (1998)

[12] A.K. Soh, Y.C. Song, Y. Ni « *Phase field simulation of hysteresis and butterfly loops in ferroelectrics subjected to electro-mechanicalcoupled loading* » J. Am. Ceram. Soc. **89** 652-661 (2006)

[13] F. Papin, R. Renoud, H.W. Gundel « *Modelization of the spontaneous polarization in a 1-dimensional ferroelectric* » Ferroelectrics **362** 87-94 (2008)

[14] L. Hong, A.K. Soh, Q.G. Du, J.Y. Li « *Interaction of O vacancies and domain structures in single crystal $BaTiO_3$: Two-dimensional ferroelectric model* » Phys Rev. B. **77** 094104-1-11 (2008)

[15] Y.L. Li, Y. Hu, Z.K. Liu, L.Q. Chen « *Phase-field model of domain structures in ferroelectric thin films* » Appl. Phys. Lett. **78** 3878-3880 (2001)

[16] Jie Wang, San-Qiang Shi, Long-Qing Chen, Yulan Li, Tong-Yi Zhang « *Phase field simulations of ferroelectric / ferroelastic polarization switching* » Act. Mat. **52** 749-764 (2004)

[17] O.A. Tikhomirov « *Anomalies of ferroelectric domain wall motion near transition point* » J. Appl. Phys. **80**(4) 2358-2362 (1996)

[18] U. Robels, G. Arlt « *Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects* » J. Appl. Phys. **73**(7) 3454-3460 (1993)

[19] I . Bunget, M. Popescu « *Physics of solid dielectrics* » Elsevier – Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1984)

[20] M.E. Drougard, H.L. Funk, D.R. Young « *Dielectric Constant and Loss Measurements on Barium Titanate Single Crystals While Traversing the Hysteresis Loop* » J. Appl. Phys. 25 1166-1169 (1954)

[21] A.F. Devonshire « *Theory of barium titanate* » Phil. Mag. (series 7) **40** 1040-1063 (1949)

[22] K.S. Cole, R.H. Cole « Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics » J. Chem. Phys. **9** 341-351 (1941)

[23] D.W. Davidson, R.H. Cole « Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol » J. Chem. Phys. **19**(12) 1484-1490 (1951)