



**HAL**  
open science

## Modélisation des propriétés des matériaux ferroélectriques displacifs monocristallins

Mostafa Ragheb

► **To cite this version:**

Mostafa Ragheb. Modélisation des propriétés des matériaux ferroélectriques displacifs monocristallins. Physique [physics]. UNIVERSITE DE NANTES, 2013. Français. NNT : . tel-01107308

**HAL Id: tel-01107308**

**<https://hal.science/tel-01107308v1>**

Submitted on 20 Jan 2015

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

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

Public Domain

# Thèse de Doctorat

## Mostafa Ragheb

*Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du grade de Docteur de l'Université de Nantes  
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans*

**Discipline : Physique**  
**Spécialité : Sciences des Matériaux**  
**Laboratoire : Institut d'Électronique et des Télécommunications de Rennes**

Soutenue le 29 janvier 2013

École doctorale : STIM  
Thèse N°

## Modélisation des propriétés des matériaux ferroélectriques displacifs monocristallins

### JURY

Président :	<b>M. Olivier CHAUVET</b> , Professeur d'Université, IMN, Université de Nantes
Rapporteurs :	<b>M. Gilles DAMAMME</b> , Directeur de Recherche CEA, CEA/DAM, Centre Île de France <b>M. Michael KARKUT</b> , Professeur d'Université, MPMC, Université de Picardie Jules Vernes
Examineurs :	<b>M. Mario MAGLIONE</b> , Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Université de Bordeaux I <b>Mme Caroline BORDERON</b> , Maître de Conférences, IETR, Université de Nantes <b>M. Raphaël RENOUD</b> , Maître de Conférences, IETR, Université de Nantes
Invité :	<b>M. Hartmut GUNDEL</b> , Professeur d'Université, IETR, Université de Nantes
Directeur de Thèse :	<b>M. Raphaël RENOUD</b> , Maître de Conférences, IETR, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	<b>M. Hartmut GUNDEL</b> , Professeur d'Université, IETR, Université de Nantes
Co-encadrant de Thèse :	<b>Mme Caroline BORDERON</b> , Maître de Conférences, IETR, Université de Nantes



## ***Remerciements***

À la fin de la rédaction de ma thèse, je suis convaincu que la préparation d'une thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre des personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche, m'ont permis de progresser dans cette phase délicate.

Je souhaite remercier en premier lieu le directeur du Laboratoire IETR, M. Eric POTTIER, et le directeur adjoint, M. Jean-François DIOURIS, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers les membres du jury qui ont bien voulu consacrer à ma thèse une partie de leur temps. Je cite en particulier Monsieur le Professeur Gilles DAMMAME et Monsieur le Professeur Michael KARKUT qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Monsieur le Professeur Mario MAGLIONE et Monsieur le Professeur Olivier CHAUVET d'avoir accepté d'examiner mon rapport et enfin Monsieur le Professeur Hartmut GUNDEL de m'avoir accueilli au sein de son équipe tout au long de mes études à Nantes, de sa collaboration et d'avoir accepté de juger mon travail en faisant partie de mon jury de thèse.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon directeur de thèse M. Raphaël RENOUD pour son attention à mes travaux tout le long de ma thèse, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Un grand merci à Mme Caroline BORDERON pour son implication dans le projet, notamment lors des discussions scientifiques fructueuses où j'ai beaucoup appris. J'ai apprécié son enthousiasme et sa sympathie.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres de l'équipe du laboratoire IETR. Je pense à Raynald, Benoît, Hongwu, Mohammed, Dominique, Sabrina, Patrick, Chantal, Sylvie, Samuel, Kevin, Karim, Elsy, Kenny, Hamed, Olivier, Thomas, Fabien. Merci à tous pour votre bonne humeur, pour toutes les séances de rires et de sourires, et pour toutes les discussions autour d'un café comme il se doit.

## Remerciements

---

Un immense merci à mes amis du Liban, des amis très spéciaux, qui m'ont fait énormément rire, m'ont soutenu dès le début de mon séjour en France et m'ont aidé pendant les périodes de doute. Une pensée va également à mes amis rencontrés en France avec qui j'ai partagé des moments de joie inoubliables.

J'aimerais adresser un remerciement particulier au personnel de la « maison de chercheur étrangers à Nantes » pour leur aide, leur gentillesse et leur soutien pendant ces années.

Je remercie mon cher papa et je lui dis « tu es une vraie école de la vie, je ne cesse pas d'apprendre tous les jours de toi ». Ma chère maman, je te dis que « ton absence laisse un immense vide dans ma vie. C'est grâce à toi que je suis là aujourd'hui ». Je remercie également ma famille au Liban, mes frères, mes soeurs, mes neveux et mes nièces. Je tiens à remercier ma deuxième famille, Gayath et Faten pour leur soutien et leur enthousiasme. Je remercie Loubna, Hiba, et Hamoudi.

Il m'est bien évidemment impossible de ne pas citer la femme, la plus grande chance de ma vie, ma chère épouse Diana, d'avoir accepté tant de sacrifices durant ces dernières années. Elle a su me donner tout ce qu'il faut pour réussir. Merci de tout mon cœur pour ton amour et ton soutien moral. Je n'oublie pas mon petit ange Jamil qui a participé, par son calme et son sourire, à l'aboutissement de cette thèse. Je t'aime mon fils.

Finalement, cette thèse est dédiée à ma chère maman et ma chère épouse.

# Introduction générale



Les terminaux portables multimédia du futur vont intégrer de plus en plus de fonctionnalités. Outre les applications classiques comme la téléphonie cellulaire, la radio et le WiFi, ceux-ci permettront la réception mobile de la télévision, le téléchargement sans fil à très haut débit, la géo-localisation par satellite ... Le terminal type du futur comprendra ainsi un système d'antennes constitué de plusieurs éléments rayonnants à plus ou moins large/multiple bandes de fréquences.

À cause de la taille minimale des antennes classiques imposée par les lois de la physique, leur intégration dans un équipement portable devient très vite problématique. La demande de débits numériques de plus en plus élevés pour répondre aux exigences de nouvelles applications en terme de capacité et de qualité de service impose l'implémentation d'antennes diverses. Ainsi, on assiste à une multiplication du nombre d'antennes à localiser dans le volume réduit d'un terminal portable, ce qui met l'accent sur le problème de la réduction de taille de ces antennes. Dans ces conditions, les contraintes sur l'encombrement deviennent trop fortes et nécessitent de trouver des solutions innovantes pour miniaturiser non seulement les antennes mais aussi pour en diminuer le nombre en rendant chaque élément reconfigurable.

Dans ce cadre, les matériaux ferroélectriques displacifs permettent de répondre à ces objectifs. D'une part, la forte valeur de permittivité de ces matériaux conduit à des réductions importantes de la taille des antennes. D'autre part, leur accordabilité sous champ électrique, c'est-à-dire la modification de la valeur de permittivité par application d'un champ, peut être utilisée pour faire varier par exemple la fréquence de l'antenne.

L'origine des propriétés physiques utilisées dans ces dispositifs est à rechercher dans les propriétés structurales de la matière, en particulier dans l'agencement du solide à différentes échelles: structure de la maille cristallographique au niveau atomique, organisation de la matière en domaines à l'échelle nanométrique, existence de structures micrométriques et arrangement de ces structures à l'échelle macroscopique. Dans le cas d'hétéro-structures planaires, les conditions de croissance (accord de maille) et les interfaces influencent également grandement les propriétés des solides observées au niveau macroscopique.

Un des défis rencontré par l'IETR (l'Institut d'Électronique et des Télécommunications de Rennes) où j'effectue ma thèse est d'intégrer dans des systèmes électroniques communicants des matériaux à forte prédisposition d'accordabilité pour obtenir des composants à forte reconfigurabilité. Si le principe en est acquis et si, à cette heure, des prototypes d'antenne agile voient le jour, l'optimisation des matériaux reste encore empirique. Dans ce cadre, une compréhension fine du phénomène d'accordabilité est nécessaire, que ce soit au niveau de son origine physique ou des facteurs influents sur son importance, si l'on souhaite obtenir les meilleurs compromis en terme de qualité du matériau, de ses propriétés, de ses disponibilités d'intégration ... Il faut pour l'instant reconnaître que les connaissances théoriques dans le domaine ne sont hélas pas suffisantes pour guider dans les choix à faire lors de l'élaboration, intégration, utilisation du matériau. Le but de cette thèse est ainsi de réaliser une étude théorique pour décrire, en fonction de ses propriétés microscopiques, le



comportement en utilisation du matériau. Certes, cela constitue un travail considérable. C'est pourquoi nous nous limiterons ici à l'étude du cas le plus simple, celui des monocristaux. Les propriétés de matériaux plus complexes pourraient être examinés dans une suite à cette thèse.

Ce manuscrit de thèse s'articule en plusieurs chapitres dont le premier fait état des connaissances dans le domaine qui nous concerne. Dans cette étude bibliographique, nous rappelons les propriétés élémentaires des ferroélectriques displacifs. Nous nous sommes particulièrement attachés à montrer les évolutions de grandeurs telles la polarisation, la déformation, la permittivité ou le coefficient piézoélectrique en fonction de l'intensité du champ électrique ou de la contrainte mécanique exercés sur le matériau. Nous évoquons également l'organisation en domaines dans les monocristaux et les propriétés dynamiques des parois séparant ces domaines. Les propriétés non linéaires qui en découlent, telle la loi hyperbolique qui généralise la loi de Rayleigh, sont alors présentées.

Dans les matériaux displacifs, les propriétés diélectriques, dont l'accordabilité, sont liées en partie aux propriétés mécaniques telles la déformation des cellules élémentaires. Nous allons donc nous intéresser aux processus qui se déroulent à l'échelle atomique, au niveau de la cellule élémentaire, pour bien cerner la relation qui existe entre moment dipolaire et déformation, et l'incidence de contraintes électriques, mécaniques et de la température sur ces grandeurs. La démarche est ici de lister les énergies mises en jeu pour en tirer des informations sur l'intensité du moment dipolaire dans la cellule et sur ses paramètres de maille. De là, il devient possible d'exprimer des grandeurs telles la permittivité et le coefficient piézoélectrique en fonction des sollicitations externes. Il s'agit là d'une démarche reprenant la théorie générale de Landau mais qui tire son originalité de part les termes qui y sont utilisés. Notre approche vise à comprendre d'où viennent les termes du développement de Landau qui sont généralement introduit « à la main » dans le formalisme. La démarche que nous proposons ici, et qui constitue le second chapitre de ce manuscrit.

Si les propriétés des cellules élémentaires sont importantes pour rendre compte du comportement des monocristaux ferroélectriques displacifs, l'organisation en domaine de polarisation a également un impact important sur ce comportement. Dans la pratique, ces matériaux sont soumis à des sollicitations périodiques, souvent harmoniques, et, de ce fait, les propriétés dynamiques liées aux mouvements des parois séparant les domaines de polarisation deviennent importantes. Polarisation, déformation, permittivité et coefficient piézoélectrique décrivent alors des cycles lorsqu'ils sont exprimés en fonction des sollicitations périodiques. On distingue expérimentalement les cycles dits mineurs des cycles majeurs sans préciser d'ailleurs une limite claire entre les deux. De notre point de vue, nous appellerons cycle mineur tout cycle où la densité de parois reste constante et cycle majeur les autres. Le chapitre III est consacré à cette description.

Nous terminons ce manuscrit de thèse pour une discussion d'ensemble des résultats obtenus et des suites à donner à ce travail.

# Chapitre I

## *Généralités*



## Index du chapitre I

### *Généralités*

<b>I- Introduction .....</b>	<b>11</b>
<b>II- Notion de ferroélectricité .....</b>	<b>12</b>
<b>II-1- Définition d'un matériau ferroélectrique .....</b>	<b>12</b>
<b>II-2- Description de la polarisation .....</b>	<b>12</b>
II-2-a-Origin de la polarisation .....	12
II-2-b-Organisation de la polarisation .....	14
II-2-c-Evolution de la polarisation .....	15
<b>II-3- Propriétés cristallographiques des ferroélectriques .....</b>	<b>17</b>
II-3-a-Les différentes classes cristallines.....	17
II-3-b-Les différents types de matériaux ferroélectriques .....	18
II-3-c-Les familles ferroélectriques .....	20
II-3-d-Les différents types de cristallisation d'un ferroélectrique .....	21
<b>III- Effet d'un champ électrique .....</b>	<b>22</b>
<b>III-1- Propriétés diélectriques .....</b>	<b>22</b>
III-1-a-Permittivité diélectrique.....	22
III-1-b-Cycles papillon et d'hystérésis .....	22
<b>III-2- Propriétés piézoélectriques .....</b>	<b>24</b>
III-2-a-Coefficients piézoélectriques .....	24
III-2-b-Cycles papillons et d'hystérésis .....	25
<b>IV- Effet d'une contrainte mécanique.....</b>	<b>26</b>
<b>V- Modèles.....</b>	<b>28</b>
<b>V-1- Approche thermodynamique de Landau.....</b>	<b>28</b>
<b>V-2- Description empirique des cycles .....</b>	<b>32</b>
<b>VI- Mouvement des parois de domaine.....</b>	<b>34</b>
<b>VI-1- Description du phénomène.....</b>	<b>34</b>
<b>VI-2- Modélisation du mouvement des parois.....</b>	<b>35</b>
VI-2-a-La loi de Rayleigh .....	35
VI-2-b-La loi hyperbolique .....	36
<b>VI-3- Evolution des paramètres .....</b>	<b>38</b>
VI-3-a-Rôle des défauts sur la mobilité des parois.....	38
VI-3-b-Rôle de la température sur la mobilité des parois.....	39

<b>VII- Conclusion.....</b>	<b>40</b>
<b>Références du chapitre I .....</b>	<b>41</b>

## I- Introduction

Les matériaux ferroélectriques sont connus depuis l'identification par Valasek en 1921 du caractère ferroélectrique du sel de la Rochelle [I-1]. Ce matériau appartient cependant à la classe des ferroélectriques ordre-désordre. L'étude des ferroélectriques displacifs est une science plus récente puisque ces matériaux ne font l'objet d'études approfondies que depuis soixante-dix ans environ. Bien que des niobates, par exemple, aient été produit anecdotiquement depuis au moins 1876 [I-2], les premières publications significatives sur les propriétés de ces matériaux datent de la fin des années 40. L'obtention de monocristaux de  $\text{BaTiO}_3$  réalisée entre 1941 et 1944 aux Etats-Unis (Wainer et Solomon), au Japon (Ogawa et Waku) et en URSS (Vul et Goldman) et la diffusion de plus en plus aisée de ces monocristaux à partir de la fin de la deuxième guerre mondiale ont grandement contribué à l'essor de cette science [I-3] [I-4].

L'intérêt des ferroélectriques displacifs, par rapport aux ferroélectriques ordre-désordre, est qu'ils présentent non seulement un caractère ferroélectrique mais également un caractère ferroélastique. À la polarisation spontanée, on peut associer une déformation spontanée. Ces matériaux possèdent donc des propriétés piézoélectriques marquées et sont en général utilisés dans l'industrie pour ces qualités. Les caractéristiques cristallographiques sont donc de première importance et influent de façon significative sur les propriétés diélectriques, mécaniques, thermiques de ces matériaux. Megaw en 1945 [I-5] a été la première à déterminer les caractéristiques cristallographiques de  $\text{BaTiO}_3$  tandis que von Hippel et co. [I-6] ont décrit bon nombre des propriétés diélectriques de  $\text{BaTiO}_3$  en 1946.

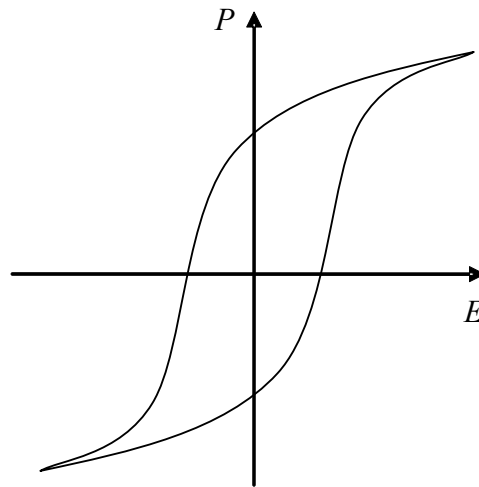
Comme tous les matériaux ferroïques, les ferroélectriques displacifs s'organisent généralement en domaines qui sont ici à la fois des domaines de polarisation et de déformation. Les parois de domaines, qui sont les interfaces entre domaines, jouent un grand rôle notamment pour les propriétés dynamiques. La structure en domaines de  $\text{BaTiO}_3$  a été observée par Matthias et von Hippel en 1948 [I-7] [I-8].

Dans ce chapitre, nous allons tenter de faire état de nos connaissances en matière de propriétés électriques et mécaniques des ferroélectriques displacifs. Après examen des propriétés basiques, nous nous intéresserons aux caractéristiques sous champ électrique ou contrainte mécanique appliqués au travers de la permittivité, du coefficient piézoélectrique et des cycles d'hystérésis. Nous ferons également état de la théorie thermodynamique de Landau qui décrit également ces grandeurs. Avant de clore ce premier chapitre, nous ferons état des propriétés liées aux mouvements des parois de domaines et des modélisations attachées.

## II- Notion de ferroélectricité

### II-1- Définition d'un matériau ferroélectrique

On désigne sous le terme « ferroélectrique » un matériau qui possède une polarisation spontanée, dont la direction de polarisation peut être renversée sous l'action d'un champ électrique [I-9] [I-10]. Expérimentalement, il est possible de mettre en évidence le caractère ferroélectrique d'un matériau en mesurant l'évolution de sa polarisation en fonction d'un champ électrique variable [I-9]. Si le matériau est ferroélectrique, on obtient un cycle d'hystérésis caractéristique tel que celui représenté sur la Figure I-1.



**Figure I-1 :** Evolution de la polarisation  $P$  en fonction du champ  $E$  appliqué dans le cas d'un matériau ferroélectrique.

### II-2- Description de la polarisation

#### II-2-a- Origine de la polarisation

Les matériaux ferroélectriques sont avant tout des diélectriques. Ces derniers, s'ils sont parfaits, ne contiennent aucune charge libre ce qui implique qu'aucun courant formé de charges intrinsèques ne peut s'établir sous l'action d'une contrainte externe<sup>†</sup> (on exclut ici les charges apportées au matériau parfait par les défauts au sens large). Au contraire, ces charges intrinsèques ne sont susceptibles de se déplacer que sur de petites distances sous l'influence de cette contrainte. Cela se traduit par l'apparition de dipôles : on dit que le matériau se polarise. On définit alors la polarisation  $P$  qui représente la densité de moments dipolaires  $p$  par unité de volume. Si  $\mathcal{V}$  est le volume du diélectrique, on a<sup>‡</sup> :

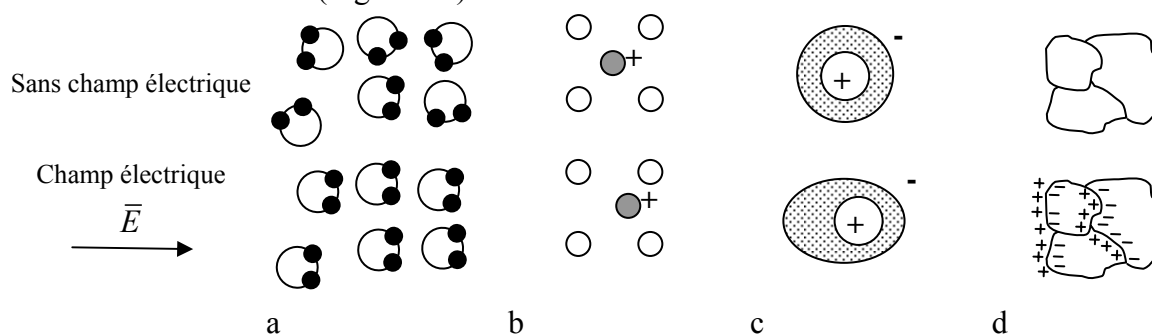
$$\sum \bar{p} = \mathcal{V} \bar{P} \quad (\text{I-1})$$

<sup>†</sup> On entend par contrainte ou sollicitation externe un champ électrique ou une contrainte mécanique.

<sup>‡</sup> On note les vecteurs avec une barre, les tenseurs d'ordre 2 avec deux barres ...

Lorsque la température  $T$  d'un ferroélectrique est supérieure à une température  $T_{C0}$  dite « température de Curie », le matériau se comporte tel un diélectrique classique. Par contre, lorsque  $T < T_{C0}$ , le ferroélectrique est caractérisé par la présence d'une polarisation  $P$  non nulle même en l'absence de contrainte appliquée (polarisation spontanée). Ceci est lié à l'existence de moments dipolaires permanents dans chaque cellule élémentaire du cristal, moments tous alignés les uns avec les autres. On distingue alors les ferroélectriques de type « ordre-désordre » et les ferroélectriques « displacifs ». Dans la première catégorie, les cellules élémentaires portent toujours un moment dipolaire non nul, quelle que soit la température. Si ceux-ci sont bien alignés entre eux lorsque  $T < T_{C0}$ , leur orientation devient aléatoire lorsque  $T > T_{C0}$  et la polarisation  $P$  qui en résulte est nulle en moyenne. Dans la seconde catégorie, l'intensité du moment dipolaire porté par les cellules élémentaires diminue lorsque la température augmente pour devenir nulle lorsque  $T \geq T_{C0}$ . Dans ce travail, nous nous limitons au cas des ferroélectriques displacifs.

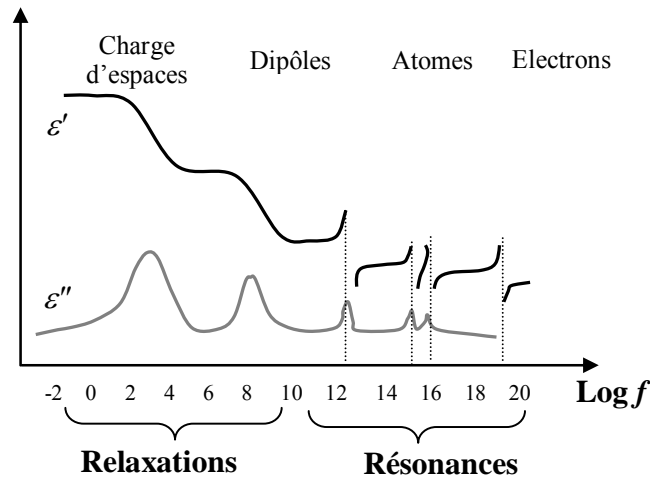
La polarisation d'un matériau ferroélectrique n'est pas uniquement liée à l'existence de moments dipolaires permanents. Si cette contribution est de loin la plus importante, on rencontre également une polarisation due aux électrons, aux ions et aux charges qui peuvent se fixer sur les surfaces (Figure I-2).



**Figure I-2 :** Représentation de la polarisation due a) aux dipôles permanents, b) aux ions, c) aux électrons et d) aux charges fixées sur les interfaces.

Bien que ce ne soit pas le but ici de décrire ces différentes contributions à la polarisation totale, il est néanmoins important d'en connaître quelques propriétés notamment lorsque l'on cherche à caractériser électriquement le matériau. On distingue ainsi les mécanismes de polarisation électronique ( $10^{16}$ - $10^{20}$  Hz), ionique ou atomique ( $10^{12}$ - $10^{16}$  Hz), dipolaire ( $10^4$ - $10^{12}$  Hz) et interfaciale correspondant aux charges d'espaces accumulées aux interfaces ( $10^0$ - $10^4$  Hz). Le comportement des polarisations électronique et ionique est de type résonance, tandis que l'on observe une relaxation pour les polarisations dipolaire et interfaciale [I-11] (Figure I-3). Dans un matériau ferroélectrique, c'est la polarisation dipolaire qui est à l'origine de la ferroélectricité et qui est la plus importante. Comme nous l'avons déjà indiqué, elle est due à la présence de dipôles dans le matériau qui vont être orientés, pour les ferroélectriques displacifs, selon des axes cristallographiques précis (axes polaires).



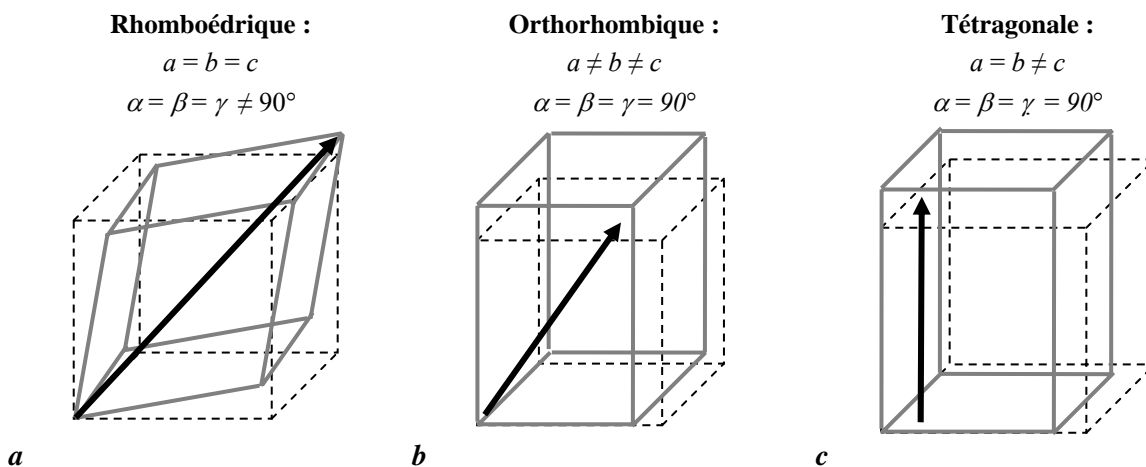


**Figure I-3 :** Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence du champ électrique alternatif appliqué.

*II-2-b- Organisation de la polarisation*

L'expérience montre que la polarisation d'un ferroélectrique s'organise en domaines [I-9] [I-12]. Un domaine ferroélectrique est une région du matériau où tous les moments dipolaires pointent dans la même direction et dans le même sens. Cette organisation est due à l'interaction qui s'exerce entre les dipôles du matériau.

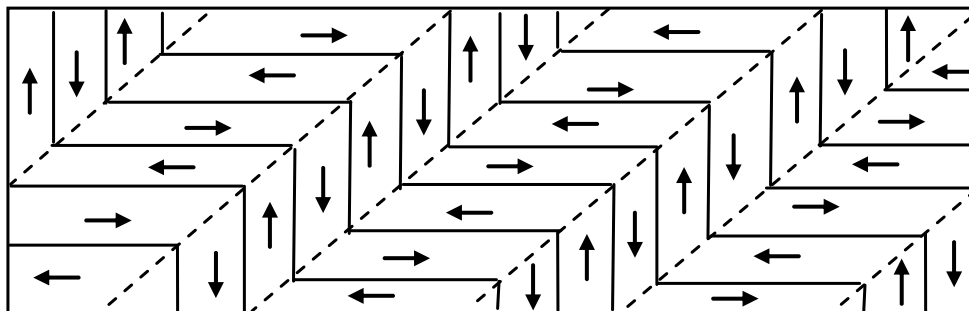
Un ferroélectrique displacif de taille finie, soumis à aucune contrainte externe, se divise en plusieurs domaines afin de minimiser son énergie interne, notamment celle liée au champ dépolarisant qu'engendre la présence de surfaces. Le nombre, la taille et la forme de ces domaines sont difficiles à préciser mais on peut les modifier si on exerce sur le matériau une contrainte. Par contre, les directions selon lesquelles les moments dipolaires peuvent pointer correspondent aux axes polaires du cristal. Dans BaTiO<sub>3</sub> par exemple, il existe trois phases polaires : la phase tétragonale (orientation de  $\vec{p}$  selon l'axe  $\langle 001 \rangle$ ), orthorhombique (orientation selon  $\langle 011 \rangle$ ) et rhomboédrique (orientation selon  $\langle 111 \rangle$ ). Ces trois phases ainsi que la direction du moment dipolaire  $\vec{p}$  sont représentées sur la Figure I-4.



**Figure I-4 :** Présentation des 3 phases polaires du BaTiO<sub>3</sub> selon l'étirement de la maille cubique : a) selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  pour obtenir la maille rhomboédrique, b) selon l'axe  $\langle 011 \rangle$  (maille orthorhombique) et c) selon l'axe  $\langle 001 \rangle$  (maille tétragonale).

La limite entre deux domaines est appelée « mur de domaine » (on dit aussi « paroi de domaine »). Dans la phase tétragonale, on peut distinguer deux catégories de parois :

- Les murs à 180° (Figure I-5 en traits pleins). Ils séparent deux régions caractérisées par des vecteurs polarisation opposés. Ces murs existent toujours puisqu'un ferroélectrique est justement caractérisé par le fait que la polarisation puisse être renversée. Il est cependant important de noter que ces parois sont purement ferroélectriques et ne sont en particulier pas couplées avec une contrainte mécanique. Remarquons également qu'un agencement des domaines en une configuration tête-bêche de la polarisation n'est pas possible comme l'ont montré Cao et Cross [I-13].
- Les murs qui ne sont pas à 180°. L'angle entre les vecteurs polarisation de chaque domaine dépend de la structure cristallographique. Pour un matériau cristallisant dans la phase tétragonale par exemple, cet angle est de 90° (Figure I-5 en traits pointillés). Ce type de mur induit des déformations des mailles cristallographiques et on conçoit qu'il existe une composante ferroélastique en plus de la composante purement ferroélectrique. Dans la phase rhomboédrique, on trouve des murs à 71° et 109°, tandis que dans la phase orthorhombique, on a des murs à 60°, 90° et 120°.



**Figure I-5 :** Schéma représentant les murs de domaines à 180° (traits pleins) et 90° (pointillés), observés par exemple par Merz en 1954 sur BaTiO<sub>3</sub> [I-14]

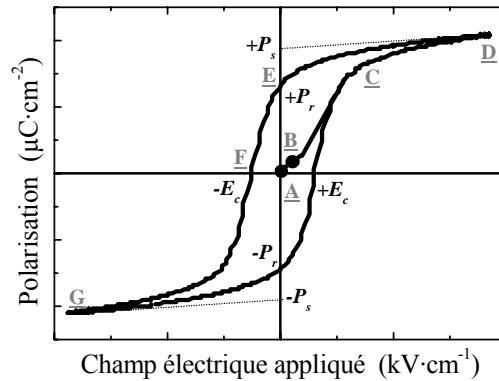
Dans tous les cas, il faut noter l'organisation en feuillet des domaines ce qui implique que les murs de domaines sont parallèles entre eux.

### II-2-c- Evolution de la polarisation

Dans un matériau ferroélectrique, la direction de la polarisation peut être renversée si on applique une contrainte extérieure. Initialement, si aucune contrainte n'est appliquée, les domaines sont orientés aléatoirement et la polarisation globale est nulle (Figure I-6 point **A**). Si on applique une contrainte, les domaines tendent à s'orienter dans le sens de celle-ci. Cependant, si la contrainte est trop faible pour faire basculer les domaines, seule la polarisation électronique participe à la variation de polarisation qui croît linéairement [I-15] [I-16] (Figure I-6 segment **AB**) selon la relation :

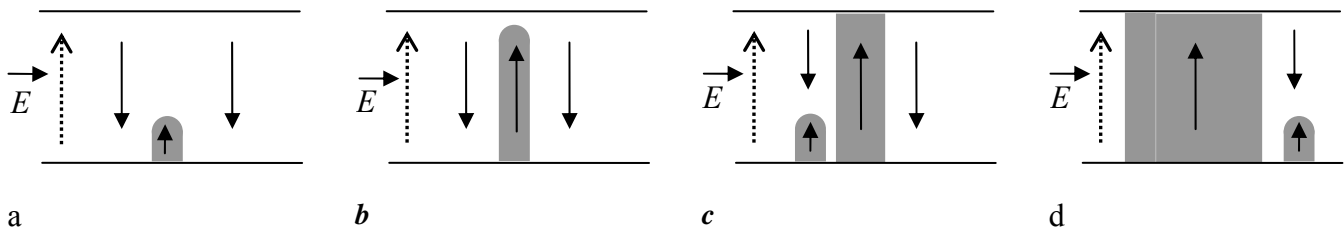
$$P = \varepsilon_0 \chi_r E \approx \varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad (\text{I-2})$$

$\chi$  est la susceptibilité relative du matériau ferroélectrique et  $\epsilon_r$  sa permittivité relative ( $\epsilon_0 = 8,854188 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$  est la permittivité du vide). Pour les ferroélectriques, on a  $\epsilon_r \gg 1$  de telle sorte que  $\chi_r = \epsilon_r - 1 \approx \epsilon_r$ . Le matériau ferroélectrique se comporte alors comme un diélectrique classique [I-15]. En augmentant la contrainte, le basculement de la polarisation spontanée devient possible. La polarisation globale croît fortement et de façon non linéaire (Figure I-6 segment **BC**) [I-16]. Lorsque tous les domaines sont alignés, le matériau ferroélectrique revient dans un domaine linéaire, la polarisation arrive alors à saturation  $+P_s$  (Figure I-6 point **D**).



**Figure I-6 :** Représentation d'un cycle d'hystérésis d'une couche mince de  $\text{PbZr}_{0,57}\text{Ti}_{0,43}\text{O}_3$  [I-16].

En ramenant la contrainte à une valeur nulle, les domaines restent orientés et le matériau garde une polarisation appelée polarisation rémanente  $+P_r$  (Figure I-6 point **E**). En appliquant une contrainte opposée, de nouveaux domaines se forment à la surface du matériau ferroélectrique : c'est la phase de nucléation (Figure I-7a). Ils grandissent ensuite dans le sens de la contrainte appliquée (Figure I-7b) [I-17]. Lorsque les domaines ont atteint les deux surfaces du matériau, les parois de domaines se déplacent (Figure I-7c) jusqu'à obtenir une polarisation totale nulle pour une contrainte appelée contrainte coercitive (Figure I-6 point **F**). Les parois de domaines bougent ensuite jusqu'à ce que les domaines se rejoignent et forme un unique domaine (Figure I-7d) où la polarisation a complètement basculée (coalescence des domaines). Lorsque toute la polarisation spontanée de tous les domaines a basculée au sein du matériau, la polarisation totale se retrouve de nouveau à saturation  $-P_s$  (Figure I-6 point **G**). La polarisation a ainsi décrit un cycle d'hystérésis.



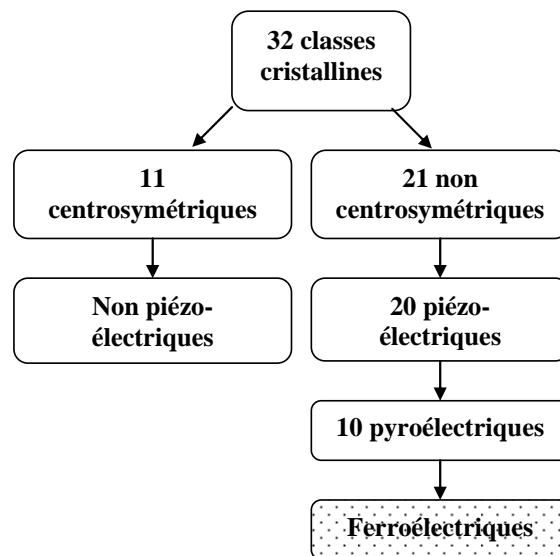
**Figure I-7 :** Illustration de la croissance des domaines au sein d'un monocristal ferroélectrique :  
 a) nucléation de nouveaux domaines, b) croissance à travers l'épaisseur du matériau, c) expansion latérale des domaines et nucléation de nouveaux domaines et d) coalescence des domaines [I-17].

## II-3- Propriétés cristallographiques des ferroélectriques

### II-3-a- *Les différentes classes cristallines*

Les propriétés spécifiques des matériaux ferroélectriques s'expliquent en partie par leur structure cristallographique [I-9]. En effet, une part de leurs propriétés électriques est liée au degré de symétrie de la maille élémentaire (principe de Curie [I-19]). Ainsi, parmi les 32 classes de cristaux (Figure I-8), 11 sont centrosymétriques. Ceci implique que les barycentres des charges positives et des charges négatives des ions qui composent ces cristaux coïncident toujours et que, par conséquent, aucune polarisation ne peut apparaître.

Parmi les 21 classes restantes, 20 sont piézoélectriques ce qui signifie qu'ils se polarisent lorsqu'ils sont soumis à une variation de volume (souvent liée à l'action d'une contrainte mécanique externe). Au niveau microscopique, les mailles élémentaires de ces cristaux diélectriques se déforment et les barycentres des charges, qui en dehors de toute contrainte se superposaient, se séparent laissant apparaître une polarisation. Celle-ci redevient nulle lorsque l'on relâche la contrainte.



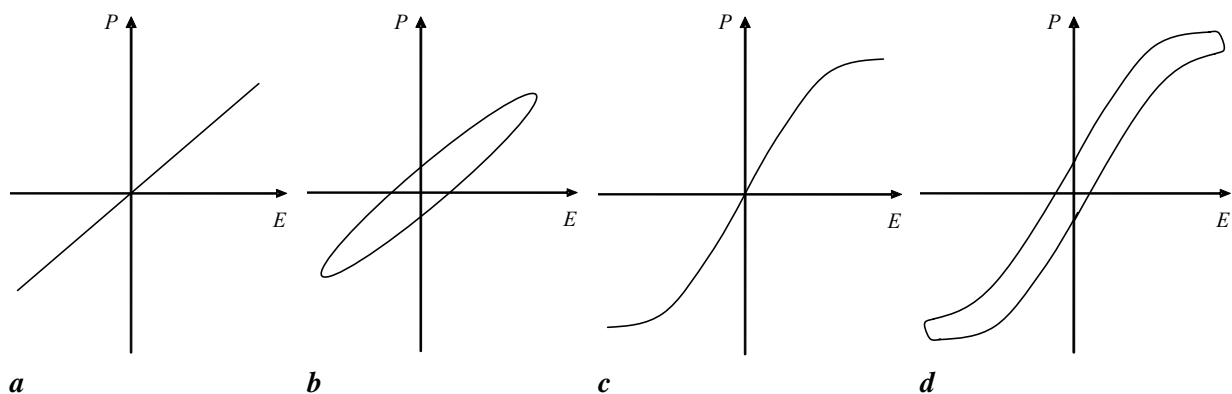
**Figure I-8 :** Classement des classes cristallines selon leur propriété de polarisation.

On distingue également dans le groupe des matériaux piézoélectriques, 10 classes de cristaux pour lesquels une polarisation existe même en dehors de toute contrainte appliquée. On parle alors de polarisation spontanée et de cristaux polaires. L'orientation (direction et sens) selon laquelle pointe la polarisation spontanée est appelée axe polaire. Ces cristaux sont également qualifiés de pyroélectriques car l'intensité de la polarisation spontanée varie avec la température. En général, ils présentent une température au dessus de laquelle la polarisation est nulle. Le passage du réseau polaire (basse température) vers un réseau non polaire (haute température) se fait par l'intermédiaire d'une transition de phase à une température caractéristique appelée température de Curie, notée  $T_{C0}$ . La phase non polaire est souvent qualifiée de phase paraélectrique. Au niveau microscopique, l'existence d'une polarisation

spontanée se comprend si la structure cristallographique est plus stable lorsqu'elle admet un moment dipolaire non nul et que l'ensemble des dipôles s'orientent dans la même direction par interaction mutuelle. La déformation mécanique de la maille élémentaire n'est pas ici imposée par l'action d'une contrainte externe mais rendue nécessaire pour stabiliser la structure cristalline. On comprend aussi que l'interaction dipôle-dipôle puisse être contrecarrée par l'apport d'énergie thermique en dessus d'une certaine température. Notons enfin que, du fait de l'existence d'une polarisation spontanée, la constante diélectrique statique relative de ces matériaux est généralement assez élevée, de quelques dizaines à quelques centaines, voire milliers, d'unités.

Le groupe des cristaux ferroélectriques rassemble les pyroélectriques dont on peut renverser la polarisation par l'application d'un champ électrique. Au niveau microscopique, il se produit simplement une réorientation de l'ensemble des dipôles. Compte tenu du caractère coopératif de la ferroélectricité, il n'est pas possible de préciser parmi les classes pyroélectriques celles qui sont ferroélectriques.

Du point de vue expérimental, on peut distinguer l'ensemble de ces matériaux diélectriques en reportant la polarisation  $P$  en fonction du champ électrique appliqué  $E$  [I-9] (Figure I-9). Si un matériau ferroélectrique montre un cycle d'hystérésis caractéristique de la Figure I-1, indiquant ainsi la proportion de moment dipolaire renversé par le champ électrique appliqué, il ne faut pas le confondre avec la boucle que présente un pyroélectrique ayant de fortes pertes diélectriques (Figure I-9). Dans ce cas précis, aucune saturation de la polarisation n'est observée.



**Figure I-9 :** Evolution de la polarisation  $P$  en fonction du champ électrique  $E$  pour divers diélectriques.  
*a : cas d'un diélectrique linéaire présentant pas (ou peu) de pertes. b : cas d'un diélectrique linéaire présentant de fortes pertes. c : cas d'un diélectrique non linéaire présentant pas (ou peu) de pertes. d : cas d'un diélectrique non linéaire présentant de fortes pertes.*

### II-3-b- Les différents types de matériaux ferroélectriques

La façon dont l'interaction entre molécules ou ions s'opère permet de définir trois catégories de ferroélectriques : type ordre – désordre, type displacif et type indirect [I-10].

Dans le premier cas (type ordre-désordre), la polarisation spontanée est due à un ordre dans l'orientation de molécules portant un moment dipolaire. Aux basses températures, les molécules sont alignées entre elles, alors qu'aux hautes températures, l'agitation thermique

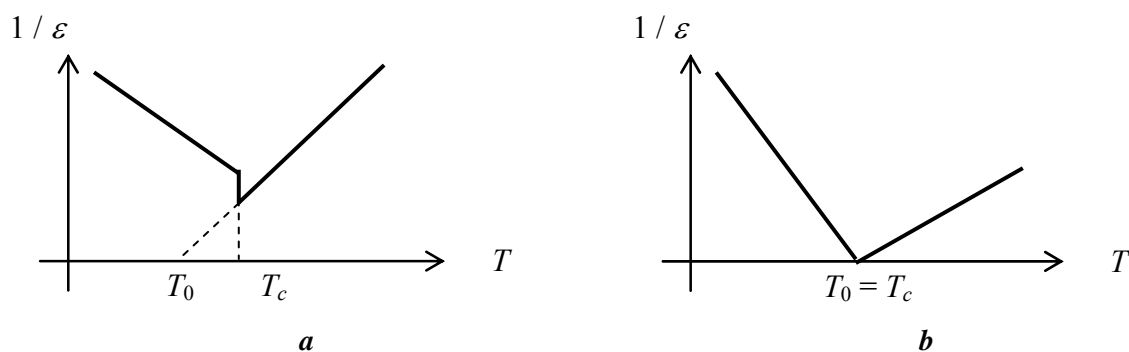
rompt cet ordre. Le passage d'une phase à l'autre s'opérant de façon continue (pas de coexistence des deux phases), la transition de phase entre les états ferroélectrique et paraélectrique est ainsi du second ordre.

Pour les ferroélectriques de type displacif, c'est le placement des ions dans la maille cristallographique qui est à l'origine de l'existence ou non d'un moment dipolaire dans cette maille. Aux hautes températures, la cellule élémentaire est centrosymétrique et aucun moment dipolaire ne peut exister. Lorsque l'on diminue la température, il apparaît un mode mou pour les vibrations optiques transverses [I-18], mode qui déstabilise l'édifice cristallin en annulant les forces de cohésion. Pour subsister, le cristal doit changer de phase cristallographique ce qui se traduit par la perte de la centrosymétrie et l'apparition d'un moment dipolaire. Les deux phases pouvant coexister simultanément, la transition est donc du premier ordre. Il existe ainsi une chaleur latente pour la transition de phase liée à la variation d'entropie qu'entraîne le changement de forme de la cellule élémentaire. On peut noter que plusieurs phases cristallines différentes, toutes ferroélectriques, peuvent se présenter en dessous de la température de Curie pour les matériaux de type displacif.

Les matériaux de type indirect sont beaucoup moins étudiés que ceux des deux autres catégories. Comme dans le cas de ferroélectriques de type displacif, il y a encore existence d'un mode mou. Cependant, l'apparition d'un moment dipolaire est liée à un couplage du mode mou avec la polarisation électronique selon un processus complexe et encore peu étudié.

Expérimentalement, il est possible de distinguer les ferroélectriques de type displacifs de ceux de type ordre – désordre en reportant l'inverse de la permittivité statique  $\varepsilon$  du matériau en fonction de la température  $T$  (Figure I-10). Cette différence sera expliquée plus loin à l'aide de l'approche thermodynamique de la ferroélectricité de Landau.

Parmi les trois types présentés ici, seul les matériaux de type displacif seront étudiés par la suite.



**Figure I-10 :** Evolution de l'inverse de la permittivité statique  $\varepsilon$  en fonction de la température  $T$ .  
*a : cas d'un ferroélectrique présentant une transition ferro – paraélectrique du premier ordre.*  
*b : cas d'une transition du second ordre.*

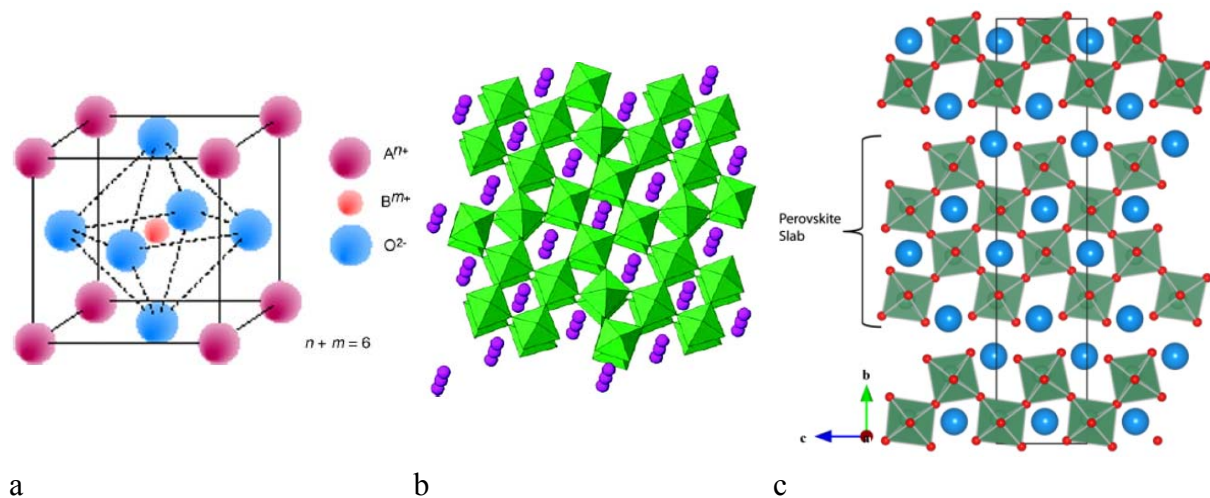
II-3-c- Les familles ferroélectriques

Il existe diverses familles de cristaux ferroélectriques. Si l'on suit la classification de Landolt-Börnstein, on en dénombre 72 [I-10]. On peut citer, parmi les plus connues, les familles des pérovskite, des liobates, des bronzes de tungstène, des cristaux de type  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , le sulfate de triglycine (TGS) ou encore le sel de la Rochelle (sel de Seignette).

Les cristaux pérovskites sont les mieux étudiés. Ce sont des ferroélectriques displacifs dont le type est la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ . Ils ont, pour les plus simples, des formules chimiques  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$  ( $\text{KNbO}_3 \dots$ ) ou  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ . ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3 \dots$ ) (Figure I-11a). Les céramiques obtenues à partir de solutions solides de cristaux pérovskites sont parmi les ferroélectriques les plus utilisés, notamment pour les condensateurs à forte capacité, les éléments piézoélectriques, les capteurs infrarouges ou les mémoires non volatiles. On peut citer PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ) et BST ( $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ ).

Les liobates ( $\text{LiNbO}_3$  ou  $\text{LiTaO}_3$ ) sont assez similaires à la pérovskite hormis une structure triclinique dans la phase ferroélectrique. Ils sont utilisés comme éléments piézoélectriques ou comme éléments pour l'optique non linéaire.

Les bronzes de tungstène (par exemple  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ) (Figure I-11b) sont connus pour leur température de Curie élevée (environ  $600^\circ\text{C}$ ) et sont surtout utilisés pour la génération de seconde harmonique en optique.



**Figure I-11** : Représentation des structures a : pérovskite [I-20] b : bronze de tungstène [I-20] et c :  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  [I-21].

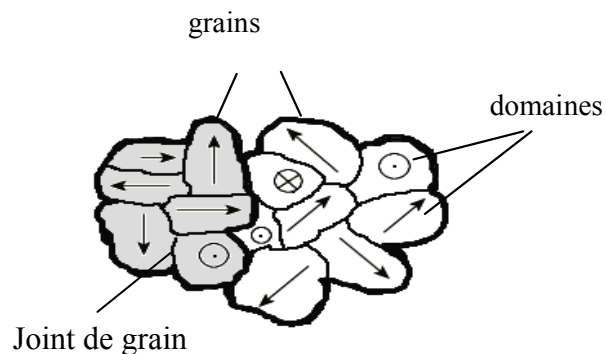
La famille de  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (Figure I-11c) présente les températures de Curie parmi les plus élevées,  $T_{C0} = 1342^\circ\text{C}$  par exemple pour  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . La température de Curie peut être cependant modulée en jouant sur la composition du matériau. Les solutions solides  $\text{Sr}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_7$  voient ainsi leur température de Curie varier de  $1342^\circ\text{C}$  à  $-107^\circ\text{C}$  selon la valeur de  $x$ .

Le TGS ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) et le sel de la Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sont les cristaux de type ordre – désordre les mieux étudiés. Ils sont cependant peu utilisés.

*II-3-d- Les différents types de cristallisation d'un ferroélectrique*

Les matériaux ferroélectriques se présentent sous plusieurs formes, soit en monocristaux, céramiques, couches minces, ou encore composites.

Les monocristaux sont difficiles à réaliser (croissance par épitaxie par exemple) et leur coût d'élaboration est élevé. Ils présentent cependant des caractéristiques ( $P_s$ ,  $P_r$ ) parmi les plus élevées. Les céramiques sont généralement élaborées par voie solide (frittage) [I-22] à partir de solutions binaires ou ternaires. Elles s'organisent en grains séparés par des joints (Figure I-12). Ce sont des polycristaux dans la mesure où chaque grain peut être considéré comme un monocristal. Les couches minces sont également de structure polycristalline, elles se présentent sous forme de films de faible épaisseur (au plus quelques micromètres). De fait, elles sont élaborées par dépôt (méthode sol-gel [I-23], pulvérisation [I-24], évaporation [I-25], déposition par vaporisation chimique [I-26]...). Les composites sont des cristallites noyées dans des résines, des polymères...



**Figure I-12** : Représentation de la structure en grains et en domaines d'une céramique.



### III- Effet d'un champ électrique

#### III-1- Propriétés diélectriques

##### III-1-a- Permittivité diélectrique

La permittivité électrique est une grandeur qui permet de connaître la réponse d'un diélectrique à une sollicitation électrique [I-27] [I-28]. Dans le cas d'un diélectrique linéaire, le déplacement  $D$  peut être exprimé en fonction du champ électrique  $E$  et de la polarisation  $P$  par la relation :

$$\bar{D} = \varepsilon_0 \bar{E} + \bar{P} = \varepsilon_r' \varepsilon_0 \bar{E} \quad (\text{I-3})$$

$\varepsilon_r' = \varepsilon' / \varepsilon_0$  représente la permittivité relative du matériau. On a alors :

$$\bar{P} = (\varepsilon_r' - 1) \varepsilon_0 \bar{E} = \chi' \varepsilon_0 \bar{E} \quad (\text{I-4})$$

La quantité  $\chi' = \varepsilon_r' - 1 = P / (\varepsilon_0 E)$  est appelée susceptibilité diélectrique. Pour les matériaux ferroélectriques, la permittivité relative est grande devant 1 et la susceptibilité est souvent assimilée à la permittivité, on a  $\chi' \approx \varepsilon' \gg 1$ .

Par ailleurs, les relations (I-3) et (I-4) ont été établies à la condition que la permittivité  $\varepsilon_r'$  ne soit pas dépendante du champ  $E$ , ce qui n'est pas vérifié dans le cas de diélectriques non linéaires tels que les matériaux ferroélectriques. Dans ce dernier cas, il convient plutôt d'écrire :

$$\varepsilon_r' \approx \chi' = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dP}{dE} \quad \text{et} \quad \varepsilon' = \frac{dP}{dE} \quad (\text{I-5})$$

Cette relation est plus générale que l'équation (I-4) puisque (I-5) conduit bien au résultat (I-4) pour un diélectrique linéaire.

Si le diélectrique est soumis à un champ électrique alternatif ( $E = E_0 \exp(i\omega t)$ ), la réponse du diélectrique peut être décrite par une permittivité complexe :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_0(\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'') \quad (\text{I-6})$$

La partie réelle de cette fonction,  $\varepsilon'$ , correspond à la permittivité alors que la partie imaginaire  $\varepsilon''$  est reliée aux pertes d'énergie engendrées dans le diélectrique. On définit alors le facteur de dissipation  $\tan \delta$  (ou plus simplement les pertes diélectriques) par :

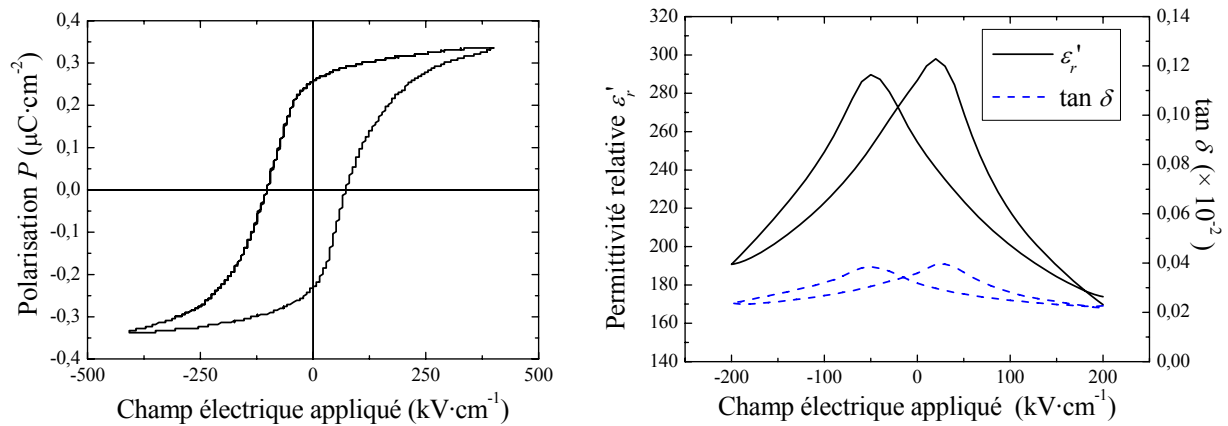
$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{I-7})$$

En pratique, pour les matériaux ferroélectriques, une permittivité relative  $\varepsilon_r'$  de quelques centaines d'unités est requise pour des pertes diélectriques  $\tan \delta$  inférieures à  $10^{-2}$ .

##### III-1-b- Cycles papillon et d'hystérésis

Comme déjà indiqué, l'application d'un champ électrique à un échantillon ferroélectrique permet de construire le cycle  $P - E$  appelé « cycle d'hystérésis ». À partir de ce cycle, et en utilisant l'équation (I-5), il est possible d'obtenir l'évolution de la permittivité en

fonction du champ électrique appliqué. Le cycle  $\varepsilon - E$  correspondant peut être mesuré directement à l'aide d'un impédancemètre permettant de mesurer la capacité et le facteur de pertes d'un condensateur plan constitué par le matériau ferroélectrique. On en déduit ainsi les valeurs réelle et imaginaire de la permittivité ( $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ ) en fonction du champ  $E$  appliqué. Le cycle  $\varepsilon' - E$  obtenu est appelé « cycle papillon » car il présente deux maxima pour un champ appliqué égal au champ coercitif. La Figure I-13 donne un exemple de cette mesure.



**Figure I-13 :** Exemple de cycles : à gauche cycle  $P - E$ , à droite, cycle  $\varepsilon' - E$  et  $\varepsilon'' - E$  ( $\tan \delta - E$ ).  
Ces cycles ont été obtenus sur une couche mince de PZT [I-29]

On constate ainsi que la valeur de la permittivité dépend de l'amplitude du champ appliqué. Cet effet est utile en électronique car une permittivité variable permet d'obtenir une capacité ajustable, pouvant être intégré dans des circuits électroniques. Cette caractéristique est ainsi particulièrement utile en télécommunication pour la réalisation d'antennes dites intelligentes (ciblage d'une fréquence, directivité d'émission, ...).

Pour quantifier la variation de la permittivité en fonction de la contrainte appliquée (ici le champ électrique  $E$ ), on introduit la notion d'accordabilité. Celle-ci est définie par :

$$n_{acc} = \frac{\varepsilon'_{Max}}{\varepsilon'(E_{Max})} \quad (I-8)$$

$E_{Max}$  est le champ électrique maximum appliqué dont la valeur  $\varepsilon'(E_{Max})$  correspondante est minimale au niveau du cycle papillon. La valeur  $\varepsilon'_{Max}$  correspond à la valeur maximale de la permittivité. Elle est obtenue en phase ferroélectrique pour un champ électrique appliqué égal au champ coercitif. La valeur de  $n_{acc}$  calculée à partir de la relation (I-8) est généralement donnée sous la forme d'une fraction irréductible.

L'accordabilité peut également être calculée de façon relative et en pourcent à partir de la relation :

$$n_r = \frac{\varepsilon'_{Max} - \varepsilon'(E_{Max})}{\varepsilon'_{Max}} \times 100 = \left(1 - \frac{1}{n_{acc}}\right) \times 100 \quad (I-9)$$

Pour rendre compte de la qualité du matériau, et notamment de la valeur des pertes diélectriques du matériau, on introduit une figure de mérite (*F.O.M. : Figure Of Merit* en anglais). Cette figure correspond au rapport entre l'accordabilité relative et les pertes

diélectriques maximales :

$$F.O.M. = \frac{n_r}{\tan \delta_{Max} (\%)} \quad (I-10)$$

Le facteur de dissipation maximum  $\tan \delta_{Max}$  est ici donné en pourcent ( $\tan \delta_{Max} (\%) = \tan \delta_{Max} \times 100$ ).

### III-2- Propriétés piézoélectriques

#### III-2-a- Coefficients piézoélectriques

La piézoélectricité signifie en grec « presser » ou « appuyer » et a été découverte en 1880 par les frères Jacques et Pierre Curie [I-30] dans le sel de la Rochelle et dans le quartz. En 1881, Hermann Hankel suggère le terme de piézoélectricité.

La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte. C'est l'effet piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également : le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique (Figure I-14). Ces propriétés sont anisotropes et impaires (une inversion du sens du champ électrique entraîne l'inversion du sens de la déformation piézoélectrique).

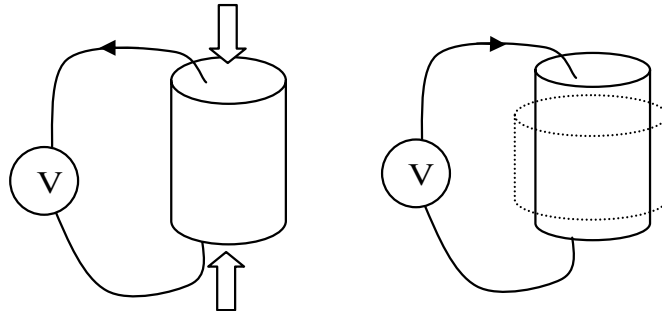


Figure I-14 : Effet piézoélectrique direct (à gauche) et inverse (à droite)

De façon analogue à la permittivité qui rend compte de la variation de la polarisation  $P$  en fonction du champ électrique  $E$ , les coefficients piézoélectriques permettent de connaître la déformation  $e$  du matériau à une sollicitation électrique. Dans le cas d'un diélectrique linéaire, la déformation en fonction du champ électrique  $E$  est décrit par :

$$e_{kl} = d'_{hkl} E_h \quad (I-11)$$

$d'_{hjk}$  représente le coefficient piézoélectrique du matériau. Les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  représente les axes cristallographiques du matériau. Pour un champ électrique  $E$  exercé selon l'axe  $h$ , une déformation  $e$  est créée dans le plan  $kl$ .

La relation (I-11) n'est valable uniquement si  $d'$  n'est pas dépendant du champ électrique  $E$ , ce qui n'est pas vérifié pour les matériaux ferroélectriques. Dans ce cas, il convient plutôt d'écrire :

$$d'_{hkl} = \left( \frac{\partial e_{kl}}{\partial E_h} \right)_{T, \sigma} \quad (I-12)$$

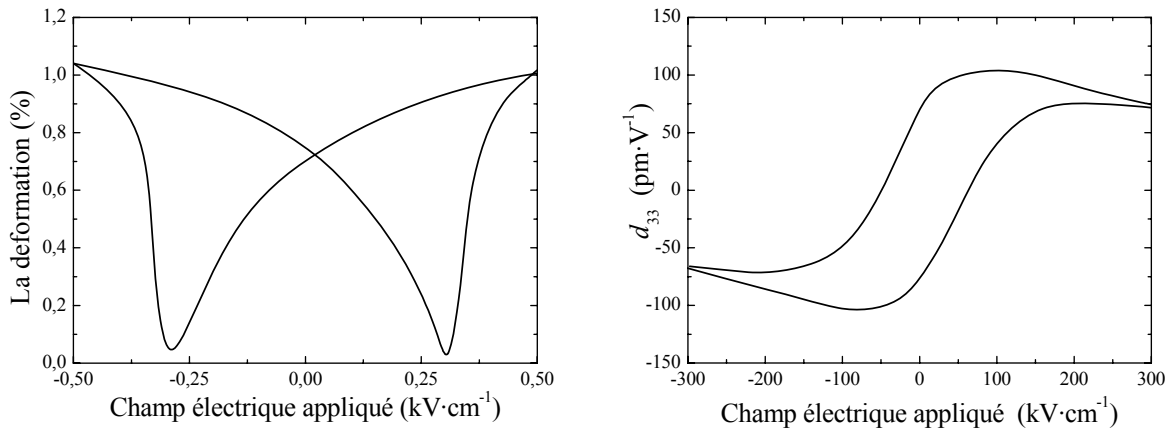
Si le diélectrique est soumis à un champ électrique alternatif ( $E = E_0 \exp(i\omega t)$ ), la réponse piézoélectrique peut alors être décrite par une fonction complexe :

$$d^* = d' - id'' \quad (\text{I-13})$$

La partie réelle de cette fonction  $d'$ , correspond au coefficient piézoélectrique alors que la partie imaginaire  $d''$  peut être reliée aux pertes mécaniques engendrées dans le diélectrique.

### III-2-b- Cycles papillons et d'hystérésis

L'application d'un champ électrique à un échantillon ferroélectrique permet de mesurer la déformation  $e$  du matériau ferroélectrique en fonction de celui-ci. Le cycle  $e - E$  obtenu est un cycle appelé « cycle papillon » car il représente deux minima pour des valeurs de champ correspondant au champ coercitif (Figure I-15a). Il porte hélas le même nom que le cycle en permittivité  $\varepsilon - E$ .



**Figure I-15 :** Exemple de cycles  $e - E$  à gauche [I-31] et de cycle  $d'_{33} - E$  à droite [I-32]

À partir de ce cycle  $e - E$ , on peut obtenir en utilisant l'équation (I-12) l'évolution du coefficient piezoélectrique correspondant à un cycle  $d-E$  (Figure I-15b). On peut relier les propriétés diélectriques  $\varepsilon$  et  $P$  aux propriétés piézoélectriques  $d$  et  $e$ . Les expériences montrent que la relation entre la polarisation et la déformation est donnée par :

$$\bar{\bar{e}} = \bar{\bar{Q}} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) \quad (\text{I-14})$$

$\bar{Q}$  est un tenseur parfois injustement nommé coefficient électrostrictif. Cette dernière équation (I-14), alliée à (I-12), permet d'exprimer le coefficient piézoélectrique  $d$  :

$$d = \left( \frac{\partial e}{\partial E} \right)_{T,\sigma} = \left( \frac{\partial e}{\partial P} \right)_{T,\sigma} \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_{T,\sigma} = 2QP\varepsilon \quad (\text{I-15})$$

Il correspond au produit entre la polarisation et la permittivité diélectrique. Comme la déformation et la permittivité sont des fonctions paires et que la polarisation est une fonction impaire, le coefficient piézoélectrique est lui aussi décrit par une fonction impaire.

## IV- Effet d'une contrainte mécanique

L'effet piézoélectrique direct correspond à la variation de la polarisation lorsque l'on applique une contrainte mécanique. Le coefficient piézoélectrique est donc aussi défini par :

$$d_{hkl} = \left( \frac{\partial P_h}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T,E} \quad (I-16)$$

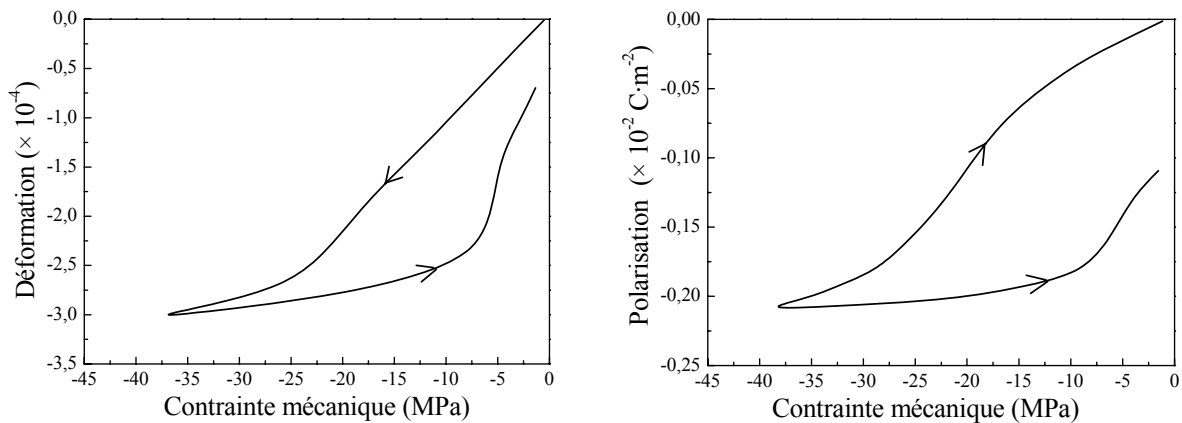
Cet effet n'est pas linéaire avec la contrainte mécanique et de ce fait la polarisation est une fonction de la contrainte  $\sigma$ . On écrit :

$$P = f(\sigma) \quad (I-17)$$

La relation entre la déformation et la polarisation conduit à :

$$e = Qf^2(\sigma) \quad (I-18)$$

Malheureusement, les expériences de la mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques avec la contrainte mécanique  $\sigma$  sont moins nombreuses que celle en présence du champ électrique  $E$ . Par ailleurs, il est assez difficile d'appliquer une contrainte extensive sur un matériau et, de ce fait, les cycles  $P$ - $\sigma$  ou  $\varepsilon$ - $\sigma$  ne sont en fait tracés que sur des demi-cycles (Figure I-16).



**Figure I-16 :** Evolution de la déformation (a) et la polarisation (b), en fonction de la contrainte mécanique [I-33]

Guyomar et co. [I-34] ont de leur côté adopté une démarche visant à introduire une « loi d'échelle » et qui permet de tracer le demi-cycle inconnu à partir d'un demi-cycle connu, par exemple  $P$  -  $\sigma$  si on connaît  $P$  -  $E$ .

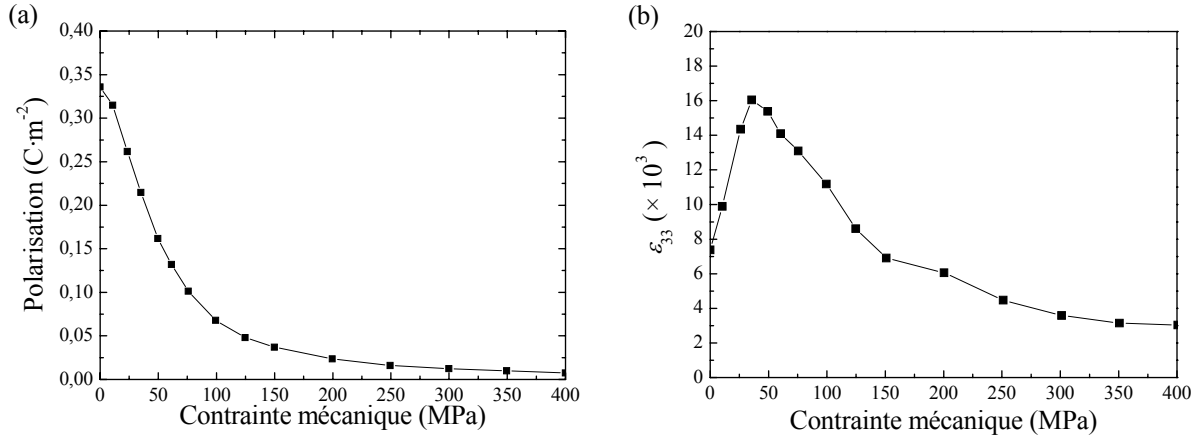
Le coefficient piézoélectrique s'obtient par :

$$d_{33} = \left( \frac{\partial P}{\partial \sigma} \right)_{T,E} = \left( \frac{\partial e}{\partial E} \right)_{T,\sigma} = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \sigma \partial E} \right)_T \quad (I-19)$$

On peut également l'exprimer par :

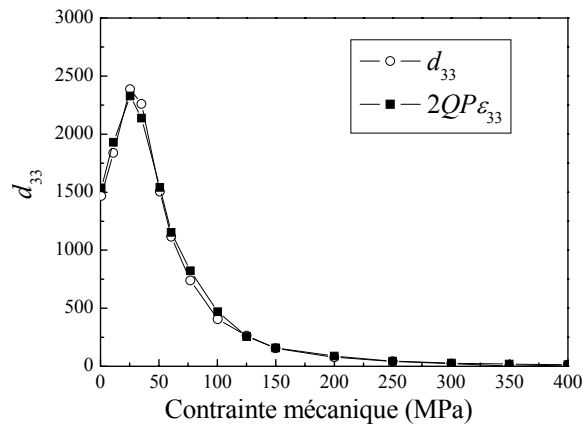
$$d_{33} = \left( \frac{\partial e}{\partial P} \right)_{T,\sigma} \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_{T,\sigma} = 2QP\varepsilon_{33} \quad (I-20)$$

La Figure I-17 donne un exemple de variation de la polarisation et de la permittivité en fonction de la contrainte appliquée, mesurées sur le même échantillon par Zhou et co. [I-35]. Il ont également mesuré sur cet échantillon l'évolution du coefficient piézoélectrique (Figure I-18).



**Figure I-17 :** Evolution de la permittivité  $\epsilon_{33}$  (a) et du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  (b) en fonction de la contrainte mécanique appliquée [I-35].

Nous avons également reporté sur la Figure I-18 la valeur du coefficient piézoélectrique calculé à partir de la relation (I-20). On peut constater que cette façon d'obtenir le coefficient piézoélectrique est tout à fait pertinente. On peut ainsi passer de  $d$  à  $\epsilon$  (et inversement) si l'on connaît la polarisation.



**Figure I-18 :** Comparaison du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  mesuré par Zhou et co. [I-35] et calculé à partir de la formule (I-20) et de la Figure I-17

## V- Modèles

La plupart des modèles décrivant les propriétés électriques et mécaniques des matériaux ferroïques se fondent sur l'approche de Landau. Tous ces matériaux sont en effet sensibles à la température et existent sous une phase « ordonnée » à basse température et une phase « désordonnée » à plus haute température. Il s'agit d'une théorie phénoménologique dont l'intérêt est qu'elle peut s'appliquer à tout système physique présentant une transition de phase. Elle repose sur un développement polynomial de l'énergie libre en fonction d'un paramètre, appelé paramètre d'ordre, au voisinage de la transition. Par contre, elle ne dit rien sur les causes microscopiques de cette transition.

Lorsqu'il s'agit de décrire les propriétés dynamiques des matériaux ferroïques, il n'existe pas vraiment de théorie. Il est par exemple assez compliqué de décrire un cycle en tenant compte des propriétés des cellules élémentaires, des parois de domaines, des défauts, du caractère mono ou polycristallin ... On tente alors de trouver une fonction empirique qui rende au mieux compte des propriétés observées. Là encore, les effets microscopiques à l'origine des phénomènes observés ne sont pas mis en évidence.

### V-1- Approche thermodynamique de Landau

Un matériau ferroélectrique est un isolant à la fois piézoélectrique, pyroélectrique et diélectrique. Pour décrire du point de vue de la thermodynamique un tel système, il faut inclure des variables de contraintes électriques, mécaniques et éventuellement magnétiques. Le système est ainsi trivariant et les couples de variables d'état conjuguées sont, outre la température et l'entropie  $(T, S)$ , les vecteurs champ électrique et déplacement électrique  $(E, D)$  (ou simplement  $(E, P)$  puisque  $D \approx P$  pour un ferroélectrique), les tenseurs de contraintes et de déformation  $(\sigma, e)$ . On pourrait rajouter à cette liste les vecteurs champ magnétique et d'aimantation  $(H, M)$  pour un matériau présentant également des propriétés magnétiques. À partir du premier principe, l'énergie interne du système s'écrit :

$$dU = TdS + \sigma^{kl} de_{kl} + E_i dP^i + H_i dM^i \quad (\text{I-21})$$

On peut aussi exprimer son enthalpie libre (énergie de Gibbs) qui joue le rôle de potentiel thermodynamique :

$$dG = -SdT - P_i dE^i - M_j dH^j - e_{kl} d\sigma^{kl} \quad (\text{I-22})$$

Dans cette expression, on a introduit la somme implicite sur les indices répétés en utilisant la convention d'Einstein. Les variables extensives, l'entropie  $S$ , les composantes de la polarisation  $P_i$ , de l'aimantation  $M_j$ , et celles de la déformation  $e_{kl}$ , sont données par :

$$\begin{aligned}
 S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{E,H,\sigma} ; & P_i &= -\left(\frac{\partial G}{\partial E^i}\right)_{T,H,\sigma} \\
 M_j &= -\left(\frac{\partial G}{\partial H^j}\right)_{T,E,\sigma} ; & e_{kl} &= -\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma^{kl}}\right)_{T,E,H}
 \end{aligned}
 \tag{I-23}$$

Il est également possible d'exprimer les différentielles des variables extensives à l'aide de la variation des variables intensives. On a :

$$\begin{aligned}
 dS &= \frac{C}{T} dT + p_i dE^i + m_j dH^j + \alpha_{kl} d\sigma^{kl} \\
 dP_m &= p_m dT + \varepsilon_{mi} dE^i + \beta_{mj} dH^j + d_{mkl} d\sigma^{kl} \\
 dM_m &= m_m dT + \beta_{mi} dE^i + \chi_{mj} dH^j + \mu_{mkl} d\sigma^{kl} \\
 de_{mn} &= \alpha_{mn} dT + d_{mni} dE^i + \mu_{mnj} dH^j + s_{mnkl} d\sigma^{kl}
 \end{aligned}
 \tag{I-24}$$

Dans les expressions précédentes, les coefficients caractéristiques sont données par :

- $C$  : Capacité thermique.  $\frac{C}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{E,H,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)$
- $\bar{p}$  : Vecteur pyroélectrique.  $p_i = \left(\frac{\partial S}{\partial E^i}\right)_{T,H,\sigma} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{E,H,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E^i}\right)$
- $\bar{m}$  : Vecteur pyromagnétique.  $m_j = \left(\frac{\partial S}{\partial H^j}\right)_{T,E,\sigma} = \left(\frac{\partial M_j}{\partial T}\right)_{E,H,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H^j}\right)$
- $\bar{\alpha}$  : Tenseur thermomécanique.  $\alpha_{kl} = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma^{kl}}\right)_{T,E,H} = \left(\frac{\partial e_{kl}}{\partial T}\right)_{E,H,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \sigma^{kl}}\right)$
- $\bar{\varepsilon}$  : Tenseur de permittivité.  $\varepsilon_{mi} = \left(\frac{\partial P_m}{\partial E^i}\right)_{T,H,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E^m \partial E^i}\right)$
- $\bar{\beta}$  : Tenseur magnéto-diélectrique.  $\beta_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial H^j}\right)_{T,E,\sigma} = \left(\frac{\partial M_j}{\partial E^i}\right)_{T,H,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E^i \partial H^j}\right)$
- $\bar{d}$  : Tenseur piezoélectrique.  $d_{ikl} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma^{kl}}\right)_{T,E,H} = \left(\frac{\partial e_{kl}}{\partial E^i}\right)_{T,H,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E^i \partial \sigma^{kl}}\right)$
- $\bar{\chi}$  : Tenseur de susceptibilité magnétique.  $\chi_{mj} = \left(\frac{\partial M_m}{\partial H^j}\right)_{T,E,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^m \partial H^j}\right)$
- $\bar{\mu}$  : Tenseur piezomagnétique.  $\mu_{jkl} = \left(\frac{\partial M_j}{\partial \sigma^{kl}}\right)_{T,E,H} = \left(\frac{\partial e_{kl}}{\partial H^j}\right)_{T,E,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^j \partial \sigma^{kl}}\right)$
- $\bar{s}$  : Tenseur élastique.  $s_{mnkl} = \left(\frac{\partial e_{mn}}{\partial \sigma^{kl}}\right)_{T,E,H} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \sigma^{mn} \partial \sigma^{kl}}\right)$



Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser qu'à un nombre restreint de coefficients caractéristiques. Parmi les plus étudiés dans des matériaux comme BaTiO<sub>3</sub>, on a la permittivité et le coefficient piézoélectrique.

On a adopté dans les expressions précédentes la sommation implicite sur les couples d'indices covariant/contravariant répétés. Il va de 1 à 3 pour chaque indice  $i$ .

Il n'est pas forcément très simple de décrire le système dans ces changements de phases avec ce formalisme. De son côté, Landau a proposé une approche plus phénoménologique du changement de phase. Cette approche a été explicitée au cas d'une transition ferroélectrique par Devonshire [I-36]. On suppose pour simplifier que les forces mécaniques appliquées sont nulles (pas de description ferroélastique), tout comme les forces magnétiques et que le champ  $E$  appliqué l'est selon la direction d'un axe polaire. L'énergie libre est ainsi supposée se développer selon les puissances du déplacement électrique, soit ici en fonction de la polarisation :

$$F(T, P) = F(T, 0) + \sum_{n=1}^N \frac{1}{2n} \cdot a_{2n} \cdot P^{2n} \quad (\text{I-25})$$

On ne retient que les puissances paires puisque, dans un ferroélectrique, la polarisation peut être renversée d'un sens à son opposé. Ainsi, seule l'intensité du vecteur polarisation est importante et le sens positif est choisi arbitrairement. L'ordre  $N$  du développement dépend du nombre et du type de changements de phase qui se produisent mais également de la précision que l'on souhaite atteindre lorsque l'on s'éloigne de la température de transition. Les coefficients  $a_{2n}$  peuvent dépendre de la température.

Généralement, le coefficient  $a_2$  est pris proportionnel à  $(T - T_{C0})$  de façon à obtenir une susceptibilité  $\chi$  (une permittivité  $\varepsilon$ ) qui, pour un matériau pyroélectrique, suive la loi de Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_{C0}} \quad (\text{I-26})$$

Les autres coefficients  $a_{2n}$  sont souvent pris indépendants de  $T$ . Le signe du coefficient  $a_4$  détermine l'ordre de la transition de phase. S'il est positif, la transition est du second ordre (transition ordre/désordre) et du premier ordre (transition displacive) dans le cas contraire.

Si on applique un champ électrique  $E$  à l'échantillon, le potentiel thermodynamique  $G(T, P) = F(T, P) - E \cdot P$  doit être minimum. Pour une température donnée, on dérive donc  $F(T, P)$  par rapport à  $P$  et, en égalant l'expression obtenue à zéro, on obtient celle du champ électrique :

$$E = \left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = \sum_{n=1}^N a_{2n} \cdot P^{2n-1} \quad (\text{I-27})$$

Celle-ci permet de déterminer la polarisation rémanente  $P_r$  qui correspond à la polarisation en champ  $E$  nul. Remarquons que, en plus de la solution triviale  $P_r = 0$  (phase paraélectrique), on a une autre solution  $P_r = P_0$  (phase ferroélectrique) dont l'expression exacte dépend de l'ordre du développement de l'équation (I-25).  $P_0$  est aussi appelée

polarisation spontanée.

En dérivant une nouvelle fois l'expression (I-27) par rapport à  $P$  et en se plaçant toujours en champ nul (donc pour  $P = P_r$ ), on obtient la susceptibilité  $\chi(T)$  du ferroélectrique :

$$\chi^{-1}(T) = \left. \frac{dE}{dP} \right|_{E=0} = \sum_{n=1}^N (2n-1) a_{2n} \cdot P_r^{2n-2} \quad (\text{I-28})$$

Lorsque  $F(T,0) < F(T,P_r)$  (phase paraélectrique),  $P_r = 0$  et la susceptibilité s'écrit simplement :

$$\chi^{-1}(T) = a_2 \quad (\text{I-29})$$

Puisque  $a_2$  est proportionnel à  $(T - T_0)$ , on retrouve la loi de Curie-Weiss  $\chi(T) = C/(T - T_0)$ . Le coefficient de proportionnalité  $C$  est appelé constante de Curie.

Dans le cas où  $F(T,0) > F(T,P_r)$  (phase ferroélectrique),  $P_r = P_0 \neq 0$ . La susceptibilité peut se réécrire sous la forme :

$$\chi^{-1}(T) = 2 \sum_{n=1}^N (n-2) a_{2n} P_0^{2n-2} \quad (\text{I-30})$$

Ce qui est souvent approximé par le premier terme  $\chi^{-1}(T) \approx -2a_2$ .

L'expression de l'énergie libre donnée par l'équation (I-25) permet effectivement de décrire correctement le changement de phase qui se produit. On peut en effet noter que  $G(T,P)$  admet des minima pour les valeurs  $P_r = 0$  et  $P_r = \pm P_0$ . Dans le cas où  $F(T,0) < F(T,P_0)$ , le système est stable lorsque  $P_r = 0$  et il se trouve dans la phase paraélectrique. Ceci se produit généralement pour des valeurs élevées de la température. Si on est dans le cas  $F(T,0) > F(T,P_0)$ , la stabilisation s'opère pour la valeur  $P_r = \pm P_0$  et la phase est ferroélectrique. La transition entre les deux phases s'opère à la température particulière  $T_{C0}$  (température de Curie). Pour déterminer cette dernière, il suffit de résoudre l'équation  $F(T,0) = F(T,P_0)$ . Celle-ci admet comme solution évidente  $T_{C0} = T_0$  si l'on prend  $P_r = 0$ . La solution est cependant moins et  $P_r \neq 0$  lorsque l'ordre du développement (I-25) est plus élevé. Lorsque l'on se limite à un développement en  $P^2$  et  $P^4$  on trouve  $T_{C0} = T_0$  (et alors  $P_r = 0$ ).

Lors de la transition, il y a variation de l'entropie  $S$ . Si la transition est du premier ordre (de type displacive), on obtient la chaleur latente  $L = T_{C0} \Delta S$  avec, pour l'entropie :

$$S(T, P) = - \left. \frac{dF}{dT} \right|_P = S(T, 0) - \sum_n \frac{da_{2n}}{dT} \frac{P^{2n}}{2n} \quad (\text{I-31})$$

## V-2- Description empirique des cycles

On souhaite ici décrire la variation de polarisation en fonction du champ électrique par une fonction directement issue des observations expérimentales. Initialement, Miller et co. [I-37] [I-38] ont supposé que la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué est décrite par la fonction tangente hyperbolique. Cependant, l'absence d'une théorie justifiant les équations proposées entraîne l'utilisation de facteurs arbitraires.

Pour justifier l'utilisation de la fonction tangente hyperbolique, de nombreux auteurs (voir par exemple [I-39]) ont tenté de lui trouver un support théorique au travers de la théorie de Preisach [I-40]. Cette théorie, initialement développée pour la description des cycles ferromagnétiques en 1965, ne permet pas de prédire avec précision les cycles mineurs insaturés (cycles obtenus pour des champs inférieurs au champ coercitif). La description mathématique est de plus assez complexe [I-41]. Cette théorie montre finalement que la fonction arc tangente est plus appropriée que la fonction tangente hyperbolique initialement utilisée.

Une autre approche consiste à considérer que la polarisation est donnée par la somme d'une fonction de distribution  $f(E)$ . Wang et co. [I-42] ont ainsi utilisé une théorie fondée sur basculement de dipôles (DST : *Dipole Switching Theory*), ce qui conduit à la description de la polarisation sur un intervalle de champ appliqué  $\Delta E$  :

$$P(E) = P_s \int_{\Delta E} f(E) dE \quad (I-32)$$

$P_s$  est la polarisation spontanée.

Quatre fonctions de distribution différentes ont été essayées : la fonction gaussienne, lorentzienne, Laplace et pic logistique. L'ajustement de cycles d'hystérésis de couches minces de  $Pb(Zr,Ti)O_3$  obtenu par voie sol-gel, a montré que la fonction lorentzienne est la mieux adaptée pour décrire l'expérience. La fonction  $f(E)$  s'écrit ainsi :

$$f(E) = L(E) = \frac{A}{\pi} \frac{1}{1 + \delta(E - E_c)^2} \quad (I-33)$$

$E_c$  est le maximum local de la fonction de distribution et correspond au champ coercitif du matériau,  $A / \pi$  est l'amplitude de la lorentzienne et  $\delta$  est un paramètre relatif à la largeur à mi-hauteur du maximum local ( $\delta \propto w^{-1}$ ,  $w$  la largeur à mi-hauteur).

Pour déterminer la fonction polarisation, la relation (I-32) est intégrée avec la fonction lorentzienne (I-33) ce qui conduit à :

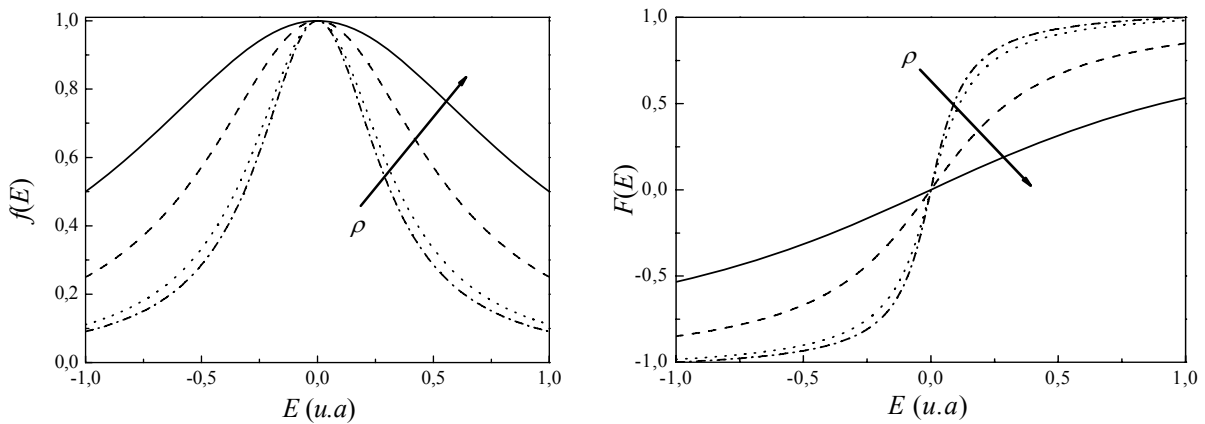
$$P(E) = \frac{2\Delta P}{\pi} \arctan(\delta(E - E_c)) \quad (I-34)$$

$\Delta P$  correspond à la différence de polarisation entre la valeur minimale de la polarisation et la polarisation à saturation [I-42]. Cette expression a été appliquée sur plusieurs matériaux différents [I-43] confirmant que la fonction arc tangente est bien adaptée pour décrire les cycles  $P - E$ .

Les différentes expériences menées sur les matériaux ferroélectriques [I-44] [I-45] montrent aussi que la fonction lorentzienne est également bien adaptée pour les cycles  $\varepsilon - E$ . Cette fonction permet en outre de rendre compte du rôle de défauts tels que les impuretés dans le matériau. Le paramètre  $\delta$  de la fonction lorentzienne (I-33) est ainsi relié à la densité de sites d'accrochage des parois de domaines [I-45], elle-même proportionnelle à la densité de défaut  $\rho$ . On a :

$$\delta \propto \rho^{-1} \quad (I-35)$$

On peut déduire que plus les défauts sont présents en concentration importante dans le matériau, plus la fonction de distribution centrée en  $E_c$  est large (Figure I-19a). Le basculement de polarisation s'effectuera alors sur une gamme de champs plus grande conformément à la fonction arc tangente correspondante (Figure I-19b).



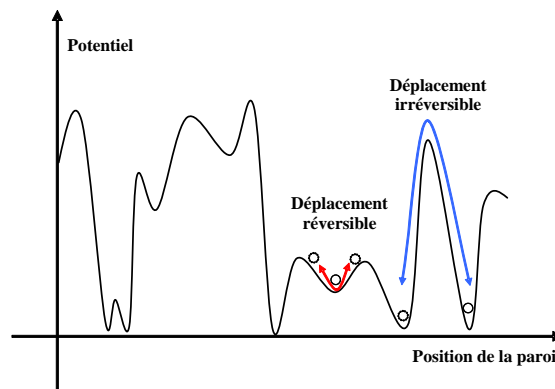
**Figure I-19 :** Fonction lorentzienne  $f(E)$  à gauche et sa primitive, la fonction arc tangente  $F(E)$ , à droite.

## VI- Mouvement des parois de domaine

### VI-1- Description du phénomène

Le basculement de la polarisation dépend du mouvement des parois de domaine et des défauts présents dans le matériau. Le déplacement des parois de domaine est ainsi visible lorsque l'on mesure la permittivité ou le coefficient piézoélectrique en fonction de la contrainte appliquée [I-29].

Il est intéressant de prendre en compte le mouvement des parois d'un matériau multi-domaines soumis à une contrainte excitatrice  $E_{exc}$  ou  $\sigma_{exc}$ . Dans le cas où l'amplitude de cette contrainte est faible, l'énergie apportée n'est pas suffisante pour décrocher la paroi du défaut sur lequel elle est épinglée (*pinning center*). Elle ne peut donc, dans cette situation, que vibrer autour de sa position d'équilibre tel un oscillateur harmonique. La situation est alors similaire à celle rencontrée pour les électrons des atomes : la constante diélectrique liée à ce processus est indépendante de la contrainte excitatrice. Si l'amplitude  $E_{exc}$  ou  $\sigma_{exc}$  est supérieure à un certain seuil  $E_{th}$  ou  $\sigma_{th}$  (qui dépend du matériau et du défaut considéré), la paroi peut se libérer de son défaut et se déplacer à travers le matériau ferroélectrique. La paroi sera bien sûr épinglée par la suite sur un autre défaut. Dans les matériaux ferroélectriques, la mobilité des parois dépend donc de la concentration de défauts et les parois sont soumises à un potentiel énergétique qui, à cause de la répartition aléatoire des défauts dans le matériau, est lui aussi aléatoire (Figure I-20).



**Figure I-20 :** Variation de l'énergie de potentiel générée par les défauts, en rouge, la contribution réversible due aux vibrations de la paroi, en bleu la contribution irréversible due au saut.

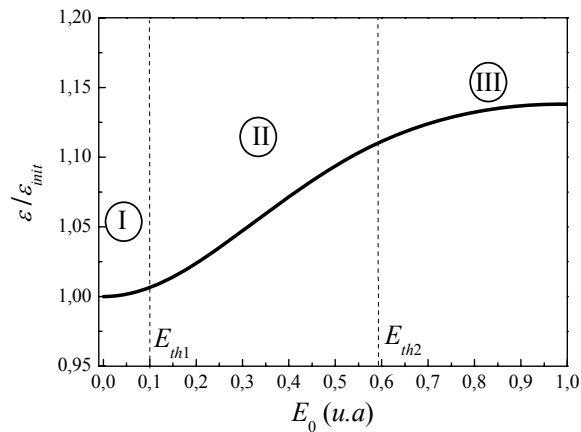
L'observation expérimentale, par exemple, de la permittivité en fonction du champ électrique permet ainsi de diviser le domaine d'application en trois zones (Figure I-21) :

**Zone I :** Il s'agit de la zone des faibles champs. Dans cette zone, la permittivité est constante et possède une valeur initiale  $\epsilon_{ini}$ . L'amplitude du champ est trop faible et les parois ne font que vibrer autour de leur position d'équilibre. La permittivité est qualifiée ici de réversible car elle reprend sa valeur initiale lorsque l'on relâche la contrainte.

**Zone II :** Cette zone est appelée zone de Rayleigh car la constante diélectrique  $y$  varie linéairement avec l'amplitude, conformément à la loi de Rayleigh. Dans cette zone,

l'amplitude du champ électrique varie d'une valeur seuil  $E_{th1}$  jusqu'à une valeur  $E_{th2}$  généralement prise au tiers ou à la moitié du champ coercitif  $E_c$ . Dans cette zone, la permittivité est qualifiée d'irréversible car la paroi effectue un saut d'un défaut à un autre ce qui modifie l'état de polarisation. Ainsi, la permittivité ne reprend pas sa valeur initiale lorsque la contrainte est relâchée.

**Zone III :** Il s'agit de la zone des champs forts. Elle débute pour un champ  $E_{th2}$  appelé champ de phase. Dans cette zone, la constante diélectrique (ou le coefficient piézoélectrique) ne suit plus une évolution linéaire. On dit généralement que cela est dû au basculement de la polarisation qui se produisent localement au sein du matériau.



**Figure I-21 :** Evolution de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué. Trois zones sont observées : I : Zone des faibles champs, II : Zone de Rayleigh et III : Zone de champs forts.

## VI-2- Modélisation du mouvement des parois

### VI-2-a- La loi de Rayleigh

En 1887, Lord Rayleigh propose une loi permettant de décrire, pour les matériaux ferromagnétiques, l'évolution de la perméabilité magnétique en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué dans une gamme de champ intermédiaire (zone II Figure I-21) [I-46]. Pour Rayleigh, il s'agit d'une loi empirique, fondée sur l'observation, sans support théorique. Par la suite, Louis Néel a démontré que le mouvement d'une paroi magnétique baignant dans un potentiel aléatoire, crée une aimantation qui peut être décrit par la loi de Rayleigh [I-47].

Cette loi a ensuite été adaptée aux cas des matériaux ferroélectriques. Elle permet de donner une bonne description de l'évolution du comportement diélectrique et piézoélectrique dans la zone II, notamment pour les couches minces [I-48] [I-49] [I-50]. On a alors :

$$\varepsilon(E_{exc}) = \varepsilon(0) + \alpha_{\varepsilon E} E_{exc} \quad (I-36)$$

$$\varepsilon(\sigma_{exc}) = \varepsilon(0) + \alpha_{\varepsilon \sigma} \sigma_{exc} \quad (I-37)$$

$$d(E_{exc}) = d(0) + \alpha_{dE} E_{exc} \quad (I-38)$$

$$d(\sigma_{exc}) = d(0) + \alpha_{d\sigma} \sigma_{exc} \quad (I-39)$$

$\epsilon(0)$  et  $d(0)$  sont respectivement la permittivité et le coefficient piézoélectrique du matériau pour une contrainte appliquée nulle.  $\alpha_{\epsilon E}$ ,  $\alpha_{\epsilon \sigma}$ ,  $\alpha_{dE}$  et  $\alpha_{d\sigma}$  sont les coefficients intrinsèques au matériau représentant l'influence des sauts de parois de domaines. Ce paramètre dépend fortement du potentiel subit par la paroi et donc de son environnement. Plus il y a de défauts dans le matériau, plus la paroi a de chance de rester piégée dans un puits profond et donc de vibrer autour de cette position d'équilibre. Le paramètre  $\alpha$  de la loi de Rayleigh est ainsi sensible à la densité de défauts dans le matériau.

Lorsque la contrainte appliquée est trop élevée, le basculement de polarisation globale intervient et la courbe expérimentale s'éloigne de la loi de Rayleigh [I-49]. La difficulté principale de cette loi est de déterminer correctement les champs de seuil  $E_{th1}$  et  $E_{th2}$ , bornes de l'intervalle d'ajustement des courbes expérimentales. Une détermination erronée de ces deux champs conduit à une valeur incorrecte de  $\alpha$ . Sur les matériaux doux, par exemple, le champ de seuil  $E_{th1}$  est grand et seule une faible partie de la zone II est mesurée. Il est alors difficile de bien repérer le champ de seuil ainsi que la variation linéaire de  $\epsilon$  et  $d$  et l'on se trouve réduit à utiliser un polynôme d'ordre deux ou trois [I-51].

#### VI-2-b- *La loi hyperbolique*

Afin de généraliser la loi de Rayleigh pour les matériaux durs et doux, une loi, appelée « loi hyperbolique » a été proposée [I-52]. Cette loi permet de décrire la permittivité et le coefficient piézoélectrique dans les zones I et II et de s'affranchir ainsi de la détermination du champ de seuil  $E_{th1}$ . Dans la zone I, une paroi de domaine ne fait que vibrer autour de sa position d'équilibre,  $\epsilon$  et  $d$  sont donc constants. Dans la zone II, la paroi de domaine effectue des sauts et  $\epsilon$  et  $d$  varient linéairement conformément à la loi de Rayleigh. Cependant, dans un matériau ferroélectrique, il existe une multitude de paroi de domaine ayant chacune un environnement différent, notamment en ce qui concerne les défauts. Ainsi, le potentiel subit par une paroi, et propre à l'environnement dans lequel elle se situe, ne sera pas identique pour chaque paroi. Aux alentours du champ seuil moyen  $E_{th1}$ , certaines parois effectueront un saut pendant que d'autres ne feront que vibrer autour de leur position d'équilibre. Pour prendre en compte l'ensemble des contributions des parois, il est nécessaire de réaliser une moyenne quadratique de chaque contribution :

$$\epsilon_{wall} = \sqrt{(\epsilon_{vib})^2 + (\epsilon_{jump})^2} \quad (I-40)$$

$$d_{wall} = \sqrt{(d_{vib})^2 + (d_{jump})^2} \quad (I-41)$$

Le terme  $\epsilon_{vib}$  correspond à la contribution réversible de la permittivité. Celle-ci est due à la vibration des parois de domaine que l'on peut assimiler à un oscillateur harmonique. Le deuxième terme  $\epsilon_{jump}$  représente la contribution irréversible de permittivité. Elle est due au saut de la paroi. Elle est égale à  $\alpha_{\epsilon E} E_{exc}$ ,  $\alpha_{\epsilon \sigma} \sigma_{exc}$ ,  $\alpha_{dE} E_{exc}$  ou  $\alpha_{d\sigma} \sigma_{exc}$  conformément à la loi de Rayleigh. Les relations (I-40) et (I-41) ne prennent en compte que la contribution des

parois de domaine. Pour avoir la permittivité totale ou le coefficient piézoélectrique total du matériau, il convient de rajouter la contribution du réseau  $\varepsilon_{bulk}$  ou  $d_{bulk}$  :

$$\varepsilon = \varepsilon_{bulk} + \sqrt{(\varepsilon_{vib})^2 + (\varepsilon_{jump})^2} \quad (I-42)$$

$$d = d_{bulk} + \sqrt{(d_{vib})^2 + (d_{jump})^2} \quad (I-43)$$

Ces relations peuvent également s'écrire :

$$\varepsilon(E_{exc}) = \varepsilon_{bulk} + \sqrt{(\varepsilon_{vib})^2 + (\alpha_{\varepsilon E} E_{exc})^2} \quad (I-44)$$

$$\varepsilon(\sigma_{exc}) = \varepsilon_{bulk} + \sqrt{(\varepsilon_{vib})^2 + (\alpha_{\varepsilon \sigma} \sigma_{exc})^2} \quad (I-45)$$

$$d(E_{exc}) = d_{bulk} + \sqrt{(d_{vib})^2 + (\alpha_{dE} E_{exc})^2} \quad (I-46)$$

$$d(\sigma_{exc}) = d_{bulk} + \sqrt{(d_{vib})^2 + (\alpha_{d\sigma} \sigma_{exc})^2} \quad (I-47)$$

Ces relations correspondent à des lois hyperboliques (Figure I-22) et possèdent deux asymptotes. L'une des asymptotes donne la valeur de la permittivité pour  $E_{exc}$  ou  $\sigma_{exc}$  nul. Elle correspond à la somme entre la contribution réversible des parois de domaine et la contribution du réseau. Elle permet de décrire l'évolution de la permittivité dans la zone I. La deuxième asymptote est valable dans la zone II. Elle décrit une variation linéaire de la permittivité et correspond aux lois de Rayleigh données par les équations (I-36) à (I-39) avec  $\varepsilon_{bulk} = \varepsilon(0)$  et  $d_{bulk} = d(0)$ . L'intersection de ses deux asymptotes permet de définir le champ seuil  $E_{th1}$ , correspondant à la limite entre la zone I et II :

$$E_{th1} = \frac{\varepsilon_{vib}}{\alpha_{\varepsilon E}} = \frac{d_{vib}}{\alpha_{dE}} \quad \text{ou} \quad \sigma_{th1} = \frac{\varepsilon_{vib}}{\alpha_{\varepsilon \sigma}} = \frac{d_{vib}}{\alpha_{d\sigma}} \quad (I-48)$$

Que l'on mesure  $\varepsilon$  ou  $d$ , la valeur de seuil est identique [I-53]. Les relations (I-44) à (I-47) peuvent ainsi être reformulées par :

$$\varepsilon = \varepsilon_{bulk} + \varepsilon_{vib} \sqrt{1 + \left(\frac{E}{E_{th1}}\right)^2} = \varepsilon_{bulk} + \varepsilon_{vib} \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_{th1}}\right)^2} \quad (I-49)$$

$$d = d_{bulk} + d_{vib} \sqrt{1 + \left(\frac{E}{E_{th1}}\right)^2} = d_{bulk} + d_{vib} \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_{th1}}\right)^2} \quad (I-50)$$

Pour un matériau ferroélectrique dur, le seuil  $E_{th1}$  ou  $\sigma_{th1}$  est faible et le saut de parois de domaine peut-être caractérisé dès l'application d'une faible contrainte. Les paramètres  $\varepsilon$  et  $d$  suivent alors essentiellement l'asymptote de la zone II et peuvent être décrit correctement par la loi de Rayleigh.

Pour les matériaux doux, le seuil  $E_{th1}$  ou  $\sigma_{th1}$  est grand et le saut de parois débute pour une contrainte appliquée importante. La région caractérisée est proche du seuil et l'évolution de  $\varepsilon$  et  $d$  peut être décrite par un développement limité autour du seuil :



$$\varepsilon'_r = \varepsilon_{bulk} + \frac{5}{4\sqrt{2}} \varepsilon_{vib} + \frac{\varepsilon_{jump}}{2\sqrt{2}} + \frac{\varepsilon_{jump}^2}{4\sqrt{2}\varepsilon_{vib}} + \dots \quad (I-51)$$

Cette loi, correspondant à une loi puissance d'ordre 2, est généralement utilisée pour les matériaux doux et est plus appropriée que la loi de Rayleigh.

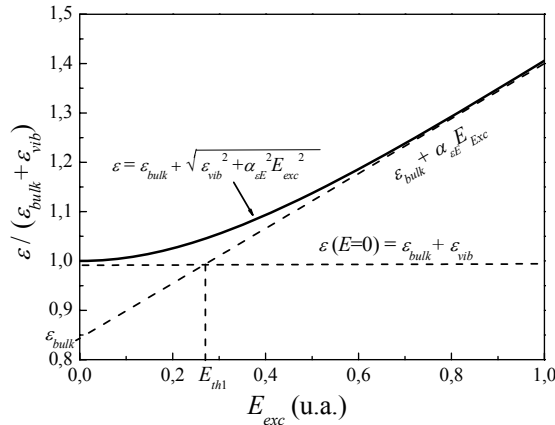


Figure I-22 : Variation de la permittivité en fonction du champ électrique.

La loi hyperbolique est ainsi une généralisation de la loi de Rayleigh et s'applique à la fois aux matériaux durs et aux matériaux doux. Elle permet en outre de bien fixer la valeur du champ seuil entre les zones I et II ce qui n'était pas chose très aisée auparavant. Ceci présente en particulier l'avantage de diminuer l'erreur faite sur le paramètre  $\alpha$ .

### VI-3- Evolution des paramètres

#### VI-3-a- Rôle des défauts sur la mobilité des parois

Les défauts présents dans le matériau jouent sur la mobilité des parois de domaine et notamment sur le paramètre  $\alpha$  de la loi hyperbolique. Lorsque le matériau possède de nombreux défauts, les parois sont piégées sur les centres d'épinglages et n'effectuent que peu de sauts. Le paramètre  $\alpha$  est donc sensible à la densité de défaut. Boser [I-48] a montré par une étude statistique que ce coefficient est inversement proportionnel à la concentration de défaut  $N$  :

$$\alpha \propto \frac{F_D}{L_D N} \quad (I-52)$$

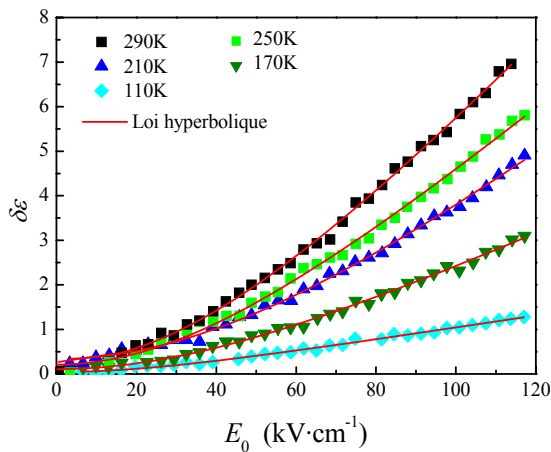
$F_D$  désigne la surface de la paroi et  $L_D$  la distance moyenne entre les parois. Ces calculs théoriques ont été repris par de nombreux auteurs notamment pour connaître l'efficacité d'un dopant sur les propriétés ferroélectriques du matériau [I-54] [I-55] [I-56]. Si le dopant permet de « guérir » les défauts présents dans le matériau, alors la pente de la loi hyperbolique sera plus grande car la densité de défauts permettant l'accrochage des parois aura diminué. Au contraire, si le dopant ne permet pas de réduire le nombre de défaut,  $\alpha$  diminue. On peut ainsi ajuster la quantité de dopant nécessaire pour améliorer la mobilité des parois de domaine et pour obtenir des propriétés ferroélectriques meilleures.

VI-3-b- Rôle de la température sur la mobilité des parois

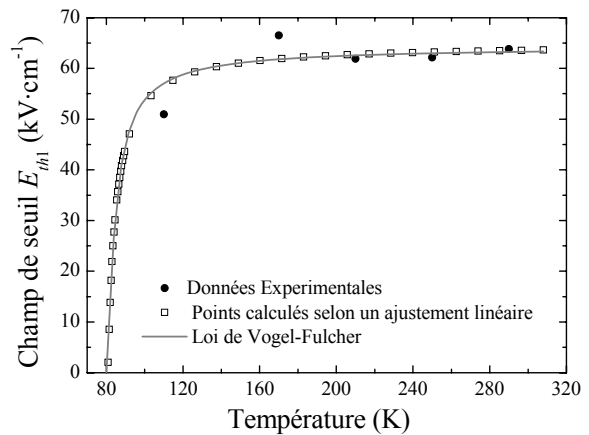
Récemment, Wang et Wang [I-57] ont étudié l'effet de la température sur la contribution irréversible de la permittivité de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  qui est un matériau multiferroïque (Figure I-23). Lorsque la température passe de 110 à 290 K, la pente  $\alpha$  de la loi hyperbolique augmente de façon linéaire [I-52] montrant que l'énergie thermique apportée permet une meilleure mobilité des parois de domaine. À partir de ces données expérimentales, le champ de seuil  $E_{th1}$  est également obtenu [I-52] (Figure I-24). Le champ de seuil suit alors une loi de type Vogel-Fulcher [I-58] [I-59] :

$$E_{th1} = E_{th0} \exp\left[\frac{-U}{k_b(T - T_f)}\right] \quad (\text{I-53})$$

$E_{th0}$  c'est le champ seuil à haute température,  $U$  l'énergie d'activation et  $T_f$  est la température de gèle des parois. Dans l'exemple donné, ils ont obtenus  $E_{th0} = 62,7 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $U = 0,3 \text{ meV}$  et  $T_f = 80 \text{ K}$ . Pour  $T_f$ , les paramètres réversible et irréversible du mouvement de parois de domaine sont nuls montrant que les parois de domaine restent figées (gel des parois).



**Figure I-23 :** Evolution de la variation de permittivité en fonction du champ électrique appliqué pour différentes températures de mesure [I-57] [I-52]



**Figure I-24 :** Evolution du champ de seuil en fonction de la température [I-52]

## **VII- Conclusion**

Ce premier chapitre nous a permis de faire le point sur l'état des connaissances concernant les ferroélectriques displacifs. Ce sont des matériaux diélectriques présentant des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques.

La description des propriétés de ces matériaux se fait généralement par le biais de la thermodynamique en utilisant l'approche de Landau. Bien que très performante pour décrire ces propriétés, cette approche ne repose sur aucun élément microscopique qui serait à l'origine des comportements observés. Il nous semble que ceci représente une grosse carence pour adapter les processus de fabrication des matériaux afin d'obtenir telle ou telle caractéristique intéressante pour une utilisation dans les systèmes électroniques. Nous allons dans la suite tenter de remédier à ce problème en proposant une théorie fondée sur les propriétés microscopiques du matériau.

L'autre point important qui ressort de ce chapitre, est la sensibilité de la réponse d'un ferroélectrique displacif aux mouvements des parois de domaine. Hormis dans les cristaux très purs, ce sont les défauts qui gouvernent les déplacements par le saut des parois de site en site. À l'heure actuelle, et à notre connaissance, il n'existe pas d'approche théorique pour modéliser complètement ces phénomènes. Nous allons donc tenter de développer une approche décrivant le mouvement (vibration et saut) de ces parois. Nous pourrions alors décrire le comportement des coefficients caractéristiques, notamment au niveau des cycles et de la loi hyperbolique.

## Références du chapitre I

- [I-1] J. Valasek « *Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt* » Physical Review **17** (1921) 475–481
- [I-2] M.A. Joly « *Sur les combinaisons du niobium et du tantale avec l'azote et le carbone* » Bulletin de la Société Chimique **2** (1876) 506-509
- [I-3] G. Busch « *Early History of ferroelectricity* » Ferroelectrics **74** (1987) 267–284
- [I-4] W. Kanzig « *History of ferroelectricity, 1938–1955* » Ferroelectrics **74** (1987) 285–291
- [I-5] H.D. Megaw « *Crystal structure of barium titanate* » Nature **155** (1945) 484-485
- [I-6] A. von Hippel, R.G. Breckenridge, F.G. Chesley, L. Tisza « *High dielectric constant ceramics* » Industrial and Engineering Chemistry **38** (1946) 1098-1109
- [I-7] B. Matthias, A. von Hippel « *Structure, electrical, and optical properties of barium titanate* » Physical Review **73** (1948) 268–268
- [I-8] B. Matthias, A. von Hippel « *Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystals* » Physical Review **73** (1948) 1378-1384
- [I-9] M.E. Lines, A.M. Glass « *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* » The international series of monographs on physics (1977) Oxford University Press
- [I-10] W. Martienssen, H. Warlimont « *Springer handbook of condensed matter and materials data* » Springer (2005)
- [I-11] I. Bunget, M. Popescu « *Physics of solid dielectrics* » (1984) Elsevier - Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo
- [I-12] E. Fatuzzo, W.J. Merz « *Ferroelectricity* » Selected topics in solids state physics, vol. VII, (1967) North-Holland publishing company
- [I-13] W. Cao, L.E. Cross « *Theory of tetragonal twin structures in ferroelectric perovskites with a first-order phase transition* » Physical Review B **44** (1991) 5-12
- [I-14] W.J. Merz « *Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> single crystals* » Physical Review **95** (1954) 690-698
- [I-15] Y. Xu « *Ferroelectric materials and their applications* » (1991) North-Holland publishing company
- [I-16] D. Damjanovic « *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics* » Reports on Progress in Physics **61** (1998) 1267-1324
- [I-17] E. Fatuzzo « *Theoretical considerations on the switching transient in ferroelectrics* » Physical Review **127** (1962) 1999-2005

- [I-18] W. Cochran « *Crystal stability and the theory of ferroelectricity* » Physical Review Letters **3** (1959) 412-414
- [I-19] P. Curie « *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique* » Journal de Physique Théorique et Appliquée **3** (1894) 393-415
- [I-20] C. Sun, U. Stimming « *Recent anode advances in solid oxide fuel cells* » Journal of Power Sources **171** (2007) 247-260
- [I-21] T.D. Spark, P.A. Fuierer, D.R. Clarke « *Anisotropic thermal diffusivity and conductivity of La-doped strontium niobate  $Sr_2Nb_2O_7$*  » Journal of the American Ceramic Society **93** (2010) 1136-1141
- [I-22] C.H. Lu, Y.C. Chen « *Sintering and decomposition of ferroelectric layered perovskites: Strontium bismuth tantalate ceramics* » Journal of the European Ceramic Society **19** (1999) 2909-2915
- [I-23] C. Borderon, D. Averty, R. Seveno, H.W. Gundel « *Influence of the morphology of barium strontium titanate thin films on the ferroelectric and dielectric properties* » Integrated Ferroelectrics **93** (2007) 133-140
- [I-24] F. Challali, M. P. Besland, D. Benzeggouta, C. Borderon, M. C. Hugon, S. Salimy, J. C. Saubat, A. Charpentier, D. Averty, A. Goullet, J. P. Landesman, « *Investigation of BST thin films deposited by RF magnetron sputtering in pure Argon* » Thin Solid Films **518** (2010) 4619-4622
- [I-25] M.S. Pandian, P. Ramasamy, B. Kumar « *A comparative study of ferroelectric triglycine sulfate (TGS) crystals grown by conventional slow evaporation and unidirectional method* » Materials Research Bulletin **47** (2012) 1587-1597
- [I-26] J. Si, S.B. Desu « *Ferroelectric bismuth titanate films by hot wall metalorganic chemical vapor deposition* » Journal of Applied Physics **73** (1993) 7910-7913
- [I-27] A.K. Jonscher « *Dielectric relaxation in solids* » Chelsea Dielectrics Press (1983)
- [I-28] B. Hilczer, J. Malecki « *Electrets* » Elsevier Science (1986)
- [I-29] C. Borderon « *Développement et étude des matériaux ferroélectriques accordables en vue d'une application pour les antennes intelligentes* » Thèse de doctorat, Université de Nantes
- [I-30] J. Curie, P. Curie « *Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées* » Bulletin de minéralogie **3** (1880) 90-93
- [I-31] S.C. Hwang, C.S. Lynch, R.M. McMeeking « *Ferroelectric/ferroelastic interactions and a polarization switching model* » Acta Metallurgica et Materialia **43** (1995) 2073-2084

- [I-32] C. Chao, Z. Wang, W. Zhu « *Measurement of longitudinal piezoelectric coefficient of lead zirconate titanate thin/thick films using a novel scanning Mach-Zehnder interferometer* » *Thin solid films* **493** (2005) 313-318
- [I-33] Q. Wan , C. Chen, Y.P. Shen « *Electromechanical properties of [0 0 1], [0 1 1] and [1 1 1] oriented  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.32PbTiO_3$  crystals under uniaxial stress* » *Materials Research Bulletin* **41** (2006) 778–783
- [I-34] D. Guyomar, A. Hajjaji, G. Sebald, K. Yuse « *Stress/electrical scaling in ferroelectrics* » *Journal of Applied Physics* **105** (2009) 124103-1-6
- [I-35] D. Zhou, M. Kamlah, D. Munz « *Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT* » *Journal of the European Ceramic Society* **25** (2005) 425–432
- [I-36] A.F. Devonshire « *Theory of barium titanate* » *Philosophical Magazine* **40** (1949) 1040-1063
- [I-37] S.L. Miller, R.D. Nasby, J.R. Schwank, M.S. Rodgers, P.V. Dressendorfer, « *Device modeling of ferroelectric capacitors* » *Journal of Applied Physics* **68** (1990) 6463-6471
- [I-38] S.L. Miller, R.D. Nasby, J.R. Schwank, M.S. Rodgers « *Modeling ferroelectric capacitor switching with asymmetric nonperiodic input signals and arbitrary initial conditions* » *Journal of Applied Physics* **70** (1991) 2849-2860
- [I-39] A.T. Bartic, D.J. Wouters, H.E. Maes, J.T. Rickes, R.M. Waser « *Preisach model for the simulation of ferroelectric capacitors* » *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 3420-3425
- [I-40] F. Preisach « *Über die magnetische nachwirkung* » *zeitschrift für physik* **94** (1935) 277-302
- [I-41] Z. Ye, M.H. Tang, C.P. Cheng, Y.C. Zhou, X.J. Zheng, Z.S. Hu « *Simulation of polarization and butterfly hysteresis loops in bismuth layer-structured ferroelectric thin films* » *Journal of Applied Physics* **100** (2006) 094101-1-5
- [I-42] L. Wang, J. Yu, Y. Wang, G. Peng, F. Liu, J. Gao « *Modeling ferroelectric capacitors based on the dipole switching theory* » *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 104505-1-7
- [I-43] F. Yang , M.H. Tang, Y.Z. Zhou, X.J. Zheng, F. Liu, J.X. Liu, J.X. Tang, J.J. Zhang, J. Zhang « *A model for the polarization hysteresis loops of the perovskite-type ferroelectric thin films* » *Applied Physics Letters* **91** (2007) 142902-1-3
- [I-44] A.K. Tagantsev, I. Stolichnov, N. Setter, J.S. Cross , M. Tsukada « *Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films* » *Physical Review B* **66** (2002) 214109-1-6

- [I-45] J.Y. Jo, H.S. Han, J.-G. Yoon, T.K. Song, S.-H. Kim, T.W. Noh « *Domain Switching Kinetics in Disordered Ferroelectric Thin Films* » Physical Review Letters **99** (2007) 267602-1-4
- [I-46] Lord Rayleigh « *Notes on electricity and magnetism: on the behavior of iron and steel under the operation of magnetic forces* » Philosophical Magazine **23** (1887) 225-245
- [I-47] L. Neel « *Théorie des lois d'aimantation de Lord Rayleigh. I- Les déplacements d'une paroi isolée* » Cahier de Physique **12** (1942) 1-12
- [I-48] O. Boser « *Statistical theory of hysteresis in ferroelectric materials* » Journal of Applied Physics **62** (1987) 1344-1348
- [I-49] N.B. Gharb, S. Trolier-McKinstry « *Dielectric nonlinearity of  $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$  thin films with  $\{100\}$  and  $\{111\}$  crystallographic orientation* » Journal of Applied Physics **97** (2005) 64106-1-7
- [I-50] S. Trolier-McKinstry, N.B. Gharb, D. Damjanovic « *Piezoelectric nonlinearity due to motion of  $180^\circ$  domain walls in ferroelectric materials at subcoercive fields: A dynamic poling model* » Applied Physics Letters **88** (2006) 202901-1-3
- [I-51] M. Morozov, D. Damjanovic, N. Setter « *The nonlinearity and subswitching hysteresis in hard and soft PZT* » Journal of the European Ceramic Society **25** (2005) 2483-2486
- [I-52] C. Borderon, R. Renoud, M. Ragheb, H.W. Gundel « *Description of the low field nonlinear dielectric properties of ferroelectric and multiferroic materials* » Applied Physics Letters **98** (2011) 112903-1-3
- [I-53] Q.M. Zhang, W.Y. Pan, S.J. Jang, L.E. Cross « *Domain wall excitations and their contributions to the weak-signal response of doped lead zirconate titanate ceramics* » Journal of Applied Physics **64** (1988) 6445-6451
- [I-54] J.H. Ma, X.J. Meng, J.L. Sun, T.Lin, F.W. Shi, G.S. Wang, J.H. Chu « *Effect of excess Pb on crystallinity and ferroelectric properties of PZT(40/60) films on  $LaNiO_3$  coated Si substrates by MOD technique* », Applied Surface Science **240** (2005) 275-279
- [I-55] J.E. Garcia, R. Perez, A. Albareda, J.A. Eiras « *Non-linear dielectric and piezoelectric response in undoped and  $Nb^{5+}$  or  $Fe^{3+}$  doped PZT ceramic system* » Journal of the European Ceramic Society **27** (2007) 4029-4032
- [I-56] S. Iakovlev, C.H. Solterbeck, M. Es-Souni « *Doping and thickness effects on dielectric properties and subswitching behavior of lead titanate thin films* » Applied Physics Letters **81** (2002) 1854-1856
- [I-57] Y. Wang, J. Wang « *Temperature-dependent electrical behavior of  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ -buffered  $Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_3$  thin films* » Journal of Applied Physics **106** (2009) 094106-1-5

- [I-58] E. Nakamura, K. Kuramoto, K. Deguchi, K. Hayashi « *Mechanism of domain freezing in KDP type ferroelectrics* » *Ferroelectrics* **98** (1989) 51-57
- [I-59] O. Hudák, I. Rychetsky « *Dielectric response of the domain wall structure in  $KH_2PO_4$ -type crystals below “freezing” temperature* » *Ferroelectrics* **176** (1996) 115-23





# Chapitre II

## *Propriétés statiques du réseau cristallin*



## **Index du chapitre II**

### ***Propriétés statiques du réseau cristallin***

<b>I-</b>	<b>Introduction :</b> .....	<b>51</b>
<b>II-</b>	<b>Hypothèses de travail</b> .....	<b>52</b>
<b>II-1-</b>	<b><i>Lien déformation - polarisation</i></b> .....	<b>52</b>
<b>II-2-</b>	<b><i>Phase cubique de référence</i></b> .....	<b>52</b>
<b>III-</b>	<b>Énergie libre</b> .....	<b>53</b>
<b>III-1-</b>	<b><i>Contribution à l'énergie libre mécanique</i></b> .....	<b>55</b>
III-1-a-	Énergie libre élastique.....	55
III-1-b-	Énergie libre thermoélastique.....	56
<b>III-2-</b>	<b><i>Contributions de la polarisation à l'énergie libre</i></b> .....	<b>57</b>
III-2-a-	Énergie libre de polarisation.....	57
III-2-b-	Énergie libre pyroélectrique.....	57
<b>III-3-</b>	<b><i>Couplage électrostrictif</i></b> .....	<b>57</b>
<b>III-4-</b>	<b><i>Contribution thermique à l'énergie libre</i></b> .....	<b>58</b>
<b>III-5-</b>	<b><i>Termes d'ordre supérieur</i></b> .....	<b>58</b>
<b>III-6-</b>	<b><i>Energie libre et développement de Landau</i></b> .....	<b>58</b>
<b>III-7-</b>	<b><i>Tenseurs et symétries</i></b> .....	<b>59</b>
III-7-a-	Tenseurs de rang 2.....	59
III-7-b-	Tenseurs de rang 4.....	59
III-7-c-	Tenseurs de rang 6.....	61
<b>III-8-</b>	<b><i>Energie libre en symétrie cubique</i></b> .....	<b>61</b>
<b>IV-</b>	<b>Données expérimentales</b> .....	<b>63</b>
<b>IV-1-</b>	<b><i>Changements de phase</i></b> .....	<b>63</b>
<b>IV-2-</b>	<b><i>Polarisation, déformation, paramètres de maille</i></b> .....	<b>64</b>
<b>IV-3-</b>	<b><i>Permittivité, coefficient piézoélectrique</i></b> .....	<b>66</b>
IV-3-a-	Permittivité.....	66
IV-3-b-	Coefficient piézoélectrique.....	67
<b>IV-4-</b>	<b><i>Coefficients élastiques et électrostrictifs</i></b> .....	<b>67</b>
IV-4-a-	Constantes élastiques C.....	67
IV-4-b-	Coefficients d'électrostriction q et Q.....	68
IV-4-c-	Coefficients A.....	68
<b>IV-5-</b>	<b><i>À propos des données expérimentales</i></b> .....	<b>69</b>
<b>V-</b>	<b>Étude en l'absence de contrainte appliquée</b> .....	<b>70</b>
<b>V-1-</b>	<b><i>Équilibres mécanique et de la polarisation</i></b> .....	<b>70</b>

V-1-a-	Équilibre mécanique.....	70
V-1-b-	Équilibre de la polarisation .....	72
V-1-c-	Expression de la polarisation .....	73
V-1-d-	Expression de l'entropie et chaleur spécifique.....	77
V-1-e-	Paramètres de mailles.....	78
<b>V-2-</b>	<b>Confrontation à l'expérience.....</b>	<b>81</b>
V-2-a-	Coefficient de dilatation thermique.....	82
V-2-b-	Coefficient thermoélectrique.....	83
V-2-c-	Polarisation et coefficients de rigidité diélectrique .....	84
V-2-d-	Température de transition .....	85
V-2-e-	Chaleur spécifique et coefficients élastiques.....	86
V-2-f-	Déformations et coefficients électrostrictifs.....	86
<b>VI-</b>	<b>Étude en présence d'un champ électrique appliqué .....</b>	<b>89</b>
<b>VI-1-</b>	<b>Polarisation .....</b>	<b>89</b>
<b>VI-2-</b>	<b>Imperméabilité et permittivité.....</b>	<b>91</b>
<b>VI-3-</b>	<b>Température de Curie .....</b>	<b>94</b>
<b>VII-</b>	<b>Étude en présence d'une contrainte appliquée.....</b>	<b>96</b>
<b>VII-1-</b>	<b>Équilibre mécanique.....</b>	<b>96</b>
<b>VII-2-</b>	<b>Équilibre de la polarisation.....</b>	<b>97</b>
<b>VII-3-</b>	<b>Propriétés du matériau en champ nul.....</b>	<b>97</b>
VII-3-a-	Température de transition.....	98
VII-3-b-	Coefficient piézoélectrique.....	99
<b>VII-4-</b>	<b>Contrainte introduite par un substrat .....</b>	<b>101</b>
VII-4-a-	Contraintes liées à la présence d'une interface.....	101
VII-4-b-	Polarisation en fonction de l'épaisseur.....	104
VII-4-c-	Choix du substrat.....	105
<b>VIII-</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>106</b>
	<b>Références du chapitre II.....</b>	<b>107</b>

## I- Introduction :

Les propriétés statiques d'un réseau cristallin d'un matériau ferroélectrique sont généralement abordées en recherchant les fonctions d'état énergie libre  $F$  et enthalpie libre  $G$  en fonction des sollicitations appliquées, température  $T$ , champ  $E$  ou contrainte  $\sigma$ . Cette recherche n'est pas simple et l'on a coutume d'utiliser l'approche de Landau pour décrire les changements de phase depuis que Devonshire en a proposé et exploité l'idée entre 1949 et 1954 [II-1 – II-3]. Les matériaux ferroélectriques présentent en effet une transition de phase avec une phase polaire à basse température et une phase non polaire au dessus d'une température critique. Le paramètre d'ordre de cette transition est alors la réponse à la sollicitation appliquée (la polarisation  $P$  ou la déformation  $e$ ). L'intérêt de l'enthalpie libre réside dans le fait que cette fonction reste continue lors de la transition au contraire des autres fonctions d'état (énergie interne, enthalpie, énergie libre). En l'absence de connaissances concrètes sur le système à décrire, la méthode consiste ainsi à effectuer un développement de  $G$  autour de la transition en fonction du paramètre d'ordre en espérant une convergence de la série. Par le jeu des dérivées partielles de  $G$ , on peut atteindre la plupart des propriétés physiques recherchées. La méthode est très largement utilisée et il serait illusoire de dresser ici une bibliographie exhaustive sur le sujet. On peut citer quelques ouvrages (Fatuzzo et Merz, Lines et Glass, Jona et Shirane, Burfoot et Taylor [II-4 – II-7]) et quelques articles importants (Bell, Cross ou Wang [II-8 – II-11]).

Plusieurs problèmes se posent quant à l'utilisation de cette méthode. Le premier est de savoir jusqu'à quel ordre il est nécessaire de pousser les développements. On peut reformuler cette question en se demandant sur quel écart de température par rapport à la température de transition le développement reste valable. On observe également qu'il est nécessaire d'introduire « à la main » les propriétés physiques que l'on observe dans les termes du développement. Par exemple, l'approche ne permet pas de retrouver la loi du Curie-Weiss, à moins de l'introduire explicitement dans les coefficients du développement. En résumé, il manque des informations fondamentales sur le système à étudier pour pouvoir utiliser pleinement la théorie de Landau.

Nous nous proposons de chercher à combler ce vide pour les matériaux ferroélectriques displacifs. Pour cela, nous allons mettre en lumière et exploiter la relation qui existe entre la déformation et la polarisation pour ce type de matériau. Il devient ainsi possible d'exprimer l'énergie libre que l'on ait ou non une contrainte externe appliquée (champ électrique, contrainte mécanique). Il résulte de cette approche qu'il n'existe que très peu de paramètres à fixer par l'expérience pour décrire complètement le système. Dans le but de simplifier les calculs, nous avons pris pour configuration de référence la phase cristallographique cubique, même en dessous de la température de Curie où des phases de moindre symétrie sont généralement plus stables.

## II- Hypothèses de travail

### II-1- Lien déformation - polarisation

Les ferroélectriques displacifs cristallisent dans des structures de mailles non centrosymétriques pour des températures inférieures à la température de Curie  $T_{C0}$  laissant la possibilité à un moment dipolaire permanent d'exister. Ces matériaux présentent alors une ou plusieurs phases polaires. Dans la phase non polaire, lorsque la température est supérieure à  $T_{C0}$ , la maille est centrosymétrique (généralement cubique) et aucun moment dipolaire permanent ne peut subsister. Ainsi, le moment dipolaire attaché à cette maille est dû à la déformation du motif de la maille, cette dernière ne restant pas à la symétrie cubique. Plus encore, l'expérience montre que plus la déformation de la maille est importante, plus le moment dipolaire associé à la maille est intense [II-4 – II-7]. Il existe donc, pour les ferroélectriques displacifs, une relation entre la déformation par rapport à la maille cubique de référence  $\bar{\epsilon}$  et la polarisation  $\bar{P}$ . Ce point est important car il nous permet d'associer à toute énergie libre mécanique une énergie libre de polarisation.

### II-2- Phase cubique de référence

Dans un ferroélectrique displacif, si la phase non polaire est généralement cubique, elle peut exceptionnellement être hexagonale comme dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  lorsque l'on a  $T > 1460$  °C. On n'envisagera pas ce dernier cas ici. En phase polaire, on rencontre principalement des structures tétraogonales, bien qu'un matériau puisse adopter plusieurs phases en fonction de la température. Dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  et de  $\text{KNbO}_3$ , on a la présence des structures tétraogonale, orthorhombique et rhomboédrique. L'expérience montre toutefois que la(es) phase(s) polaire(s) correspond(ent) à une structure plutôt quasi-cubique tant les écarts à la symétrie cubique (arêtes et angles) sont faibles (moins de 1 %) [II-4 – II-7]. Dans ce qui suit, nous prendrons la phase non polaire, cubique, comme phase de référence y compris pour toutes les phases polaires. Ceci signifie en particulier que les tenseurs d'ordre 4 décrivant les propriétés du matériau ne possèderaient alors au plus que trois composantes indépendantes (et même seulement deux pour la seule polarisation). Par ailleurs, la maille de référence étant centrosymétrique, les seuls termes d'énergie libre fonction de la polarisation existant sont ceux faisant intervenir le produit tensoriel  $\bar{P} \otimes \bar{P}$  (ou une puissance entière de ce produit). Compte tenu de ce qui précède, un terme d'énergie libre faisant intervenir une déformation  $\bar{\epsilon}$  aura un terme analogue faisant intervenir le produit dyadique des polarisation  $\bar{P} \otimes \bar{P}$ .

### III- Énergie libre

Pour obtenir une description thermodynamique d'un ferroélectrique displacif, il convient d'écrire les différentes énergies libres. L'énergie libre est *a priori* une fonction de la température  $T$  et des deux variables internes additives déformation  $e$  et polarisation  $P$ . Outre les termes purement thermique, purement élastique et de pure polarisation, nous prenons en considération des termes de couplage entre les différentes grandeurs, couplages thermoélastique, pyroélectrique (thermoélectrique) et enfin électrostrictif (déformation élastique due à la variation de la polarisation), ce qui est rarement envisagé dans la littérature.

L'énergie libre s'obtient par rapport à un état de référence qu'il convient de préciser. Il est logique de choisir un état où la polarisation est nulle. N'importe quel point de la phase paraélectrique peut convenir. Cependant, la polarisation est également nulle en phase polaire pour une température  $T_0$ . Pour une transition du 2<sup>ième</sup> ordre,  $T_0$  correspond à la température de Curie  $T_{C0}$  alors qu'elle est supérieure à  $T_{C0}$  pour une transition du 1<sup>er</sup> ordre. Ainsi, lorsque l'on chauffe le matériau, la transition de phase se produit avant que la polarisation ne devienne nulle. Nous précisons plus tard la relation existant entre  $T_0$  et la température de Curie  $T_{C0}$ . Dans cet état de référence, on suppose que la déformation  $e$  de la maille est nulle. Ainsi, les effets thermiques, dont la dilatation du matériau, conduisent à une déformation positive lorsque  $T > T_0$  et à une déformation négative dans le cas contraire. De même, on prendra l'état de référence non contraint et on aura donc une contrainte nulle (équilibre mécanique).

Dans tout ce qui suit, nous considérons des grandeurs par unité de volume.

La variation d'énergie interne  $dU$  du système s'écrit (transformation réversible) :

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS + \delta W \quad (\text{II-1})$$

$\delta Q$  et  $\delta W$  représentent respectivement la chaleur et le travail reçus par le système,  $T$  sa température et  $dS$  la variation d'entropie. Puisque la relation entre l'énergie libre  $F$  et l'énergie interne  $U$  est donnée par  $F = U - TS$ , la variation d'énergie interne s'écrit :

$$dF = -SdT + \delta W \quad (\text{II-2})$$

Ainsi, hormis le terme lié à l'entropie, la variation d'énergie libre apparaît toujours comme le travail reçu. Dans ce qui suit, nous chercherons donc à établir l'expression du travail élémentaire échangé au cours d'une transformation réversible.

On peut aussi exprimer  $dU$  sous la forme<sup>1</sup> :

$$dU = TdS + \bar{E} \cdot d\bar{P} + \bar{\sigma} : d\bar{e} \quad (\text{II-3})$$

$\bar{\sigma}$  est le tenseur des contraintes,  $\bar{E}$  le vecteur champ électrique,  $\bar{e}$  le tenseur des déformations et  $\bar{P}$  le vecteur polarisation.

La variation d'énergie libre devient ainsi :

$$dF = -SdT + \bar{E} \cdot d\bar{P} + \bar{\sigma} : d\bar{e} \quad (\text{II-4})$$

<sup>1</sup> Dans l'ensemble de ce chapitre, il est sous-entendu que nous travaillons avec des matrices symétriques d'ordre 3.



Ceci conduit à :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\bar{P}, \bar{e}} ; \quad \bar{E} = \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{P}}\right)_{T, \bar{e}} ; \quad \bar{\sigma} = \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{e}}\right)_{T, \bar{P}} \quad (\text{II-5})$$

On peut également introduire l'enthalpie  $H$  telle que  $H = U - \bar{P} \cdot \bar{E} - \bar{e} : \bar{\sigma}$ . Ainsi :

$$dH = TdS - \bar{P} \cdot d\bar{E} - \bar{e} : d\bar{\sigma} \quad (\text{II-6})$$

L'enthalpie libre  $G$  se déduit de  $H$  par la relation  $G = H - TS$ , d'où :

$$dG = -SdT - \bar{P} \cdot d\bar{E} - \bar{e} : d\bar{\sigma} \quad (\text{II-7})$$

Et on a alors :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\bar{E}, \bar{\sigma}} ; \quad \bar{P} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \bar{E}}\right)_{T, \bar{\sigma}} ; \quad \bar{e} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}}\right)_{T, \bar{E}} \quad (\text{II-8})$$

Comme vu au chapitre I, on peut introduire des coefficients caractéristiques. Ainsi, si l'on exprime  $S$ ,  $\bar{P}$  et  $\bar{e}$  en fonction de  $T$ ,  $\bar{E}$  et  $\bar{\sigma}$ , il vient :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C}{T} dT + \bar{p} \cdot d\bar{E} + \bar{\alpha} : d\bar{\sigma} \\ d\bar{P} &= \bar{p} dT + \bar{\chi} \cdot d\bar{E} + \bar{d} : d\bar{\sigma} \\ d\bar{e} &= \bar{\alpha} dT + \bar{d} \cdot d\bar{E} + \bar{s} : d\bar{\sigma} \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

$C$  est la capacité calorifique,  $\bar{p}$  le vecteur pyroélectrique,  $\bar{\alpha}$  le tenseur de dilatation thermique,  $\bar{\chi}$  le tenseur de susceptibilité diélectrique,  $\bar{d}$  le tenseur piézoélectrique et  $\bar{s}$  le tenseur des complaisances élastiques (ou des souplesses).

On peut également exprimer  $\bar{E}$  et  $\bar{\sigma}$  en fonction de  $T$ ,  $\bar{P}$  et  $\bar{e}$ , il vient :

$$\begin{aligned} d\bar{E} &= \bar{t} dT + \bar{\eta} \cdot d\bar{P} + \bar{h} : d\bar{e} \\ d\bar{\sigma} &= \bar{\beta} dT + \bar{h} \cdot d\bar{P} + \bar{C} : d\bar{e} \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

Dans cette expression, il apparaît le vecteur d'effet électro-calorique  $\bar{t}$ ,  $\bar{\eta}$  le tenseur de l'imperméabilité électrique,  $\bar{h}$  le tenseur piézoélectrique inverse,  $\bar{\beta}$  le tenseur des contraintes thermiques et  $\bar{C}$  le tenseur des constantes élastiques (ou des rigidités).

Nous avons vu précédemment que, pour un matériau à l'état de référence centro-symétrique, l'énergie libre dépend des variables température  $T$ , polarisation  $\bar{P} \otimes \bar{P}$  et déformation  $\bar{e}$ . De façon très générale, elle peut s'exprimer au moyen d'un développement en fonction de ces variables. Si l'on se place autour d'un état de référence à la température  $T_0$  (température que l'on précisera dans la suite), on a alors :

$$\begin{aligned} F(T, \bar{P}, \bar{e}) &= \lambda_0 + \lambda_1 (T - T_0) + \bar{\delta}_1 : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + \bar{\delta}_2 : \bar{e} + \bar{\delta}_3 : (\bar{P} \otimes \bar{P})(T - T_0) + \bar{\delta}_4 : \bar{e}(T - T_0) + \\ &+ \frac{1}{2} \left[ (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \bar{\Upsilon}_1 : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + \bar{e} : \bar{\Upsilon}_2 : \bar{e} + 2(\bar{P} \otimes \bar{P}) : \bar{\Upsilon}_3 : \bar{e} \right] + \dots \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

$\lambda_0, \lambda_1, \bar{\delta}_1, \bar{\delta}_2, \bar{\delta}_3, \bar{\delta}_4, \bar{Y}_1, \bar{Y}_2$  et  $\bar{Y}_3$  sont des grandeurs qu'il convient de préciser. Pour cela, nous allons rechercher l'expression du travail élémentaire lorsque une ou deux contraintes (température, champ électrique, contrainte mécanique) sont nulles (ou constante pour la température) et en déduire l'expression de la contribution à l'énergie libre associée. Nous pourrions ainsi identifier les différents coefficients de l'expression (II-11).

Notons que l'état de référence ( $T = T_0, \bar{e} = \bar{0}, \bar{P} = \bar{0}$ ) étant non contraint, nous aurons  $\delta_2 = 0$ . L'état de référence correspondant également, par choix de  $T_0$ , à un état où la polarisation s'annule (même pour les phases polaires), nous aurons aussi  $\delta_1 = 0$ .

Attachons nous maintenant à la discussion détaillée des différents termes.

### III-1- Contribution à l'énergie libre mécanique

On se place tout d'abord dans le cas où le champ électrique  $\bar{E}$  est nul. Les effets observés sont ainsi mécaniques, avec toutefois un couplage thermomécanique possible. Nous allons examiner tour à tour le cas d'une température  $T$  constante (énergie élastique pure) et celui où cette dernière grandeur varie (énergie thermoélastique).

#### III-1-a- Énergie libre élastique

Nous sommes dans le cas où  $T = T_0$  et  $\bar{E} = \bar{0}$ . La déformation  $\bar{e}$  ne dépend que de la contrainte  $\bar{\sigma}$  et l'on a que des effets élastiques purs. On écrit donc :

$$d\bar{e} = \left( \frac{\partial \bar{e}}{\partial \bar{\sigma}} \right)_{T, \bar{E}} : d\bar{\sigma} = \bar{s} : d\bar{\sigma} \quad (\text{II-12})$$

Nous avons utilisé la relation (II-9) pour la dérivée partielle. De même, on peut écrire :

$$d\bar{\sigma} = \left( \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \bar{e}} \right)_{T, \bar{P}} : d\bar{e} = \bar{C} : d\bar{e} \quad (\text{II-13})$$

Cette fois, c'est la relation (II-10) qui permet d'exprimer la dérivée partielle. Remarquons que si le champ appliqué  $\bar{E}$  est nul, alors la polarisation  $\bar{P}$  peut être nulle, ce que nous supposons ici. Ainsi, avec  $\bar{E} = \bar{0}$  et  $\bar{P} = \bar{0}$ , il vient entre les tenseurs  $\bar{s}$  et  $\bar{C}$  :

$$\bar{s}^{-1} = \bar{C} \quad (\text{II-14})$$

Lorsque les contraintes sont faibles, le milieu reste linéaire. Il vient :

$$\bar{e} = \bar{s} : \bar{\sigma} \quad \bar{\sigma} = \bar{C} : \bar{e} \quad (\text{II-15})$$

Pour obtenir l'énergie libre d'un solide élastique, on recherche le travail mécanique élémentaire. Celui-ci est donné par :

$$\delta W = \bar{\sigma} : d\bar{e} \quad (\text{II-16})$$

$\bar{\sigma}$  est donné par la relation (II-15). Le travail élémentaire prend la forme :

$$\delta W = \bar{e} : \bar{C} : d\bar{e} \quad (\text{II-17})$$

Par intégration, on obtient l'énergie libre élastique [II-12 – II-13] :

$$F_{\text{élastique}} = \frac{1}{2} \bar{\bar{e}} : \bar{\bar{C}} : \bar{\bar{e}} \quad (\text{II-18})$$

### III-1-b- Énergie libre thermoélastique

On suppose désormais que la température peut varier. Le matériau se déforme ainsi sous l'action de cette modification de la température (effet thermoélastique). La déformation est désormais fonction de  $\bar{\bar{\sigma}}$  et de  $T$ . Ainsi :

$$d\bar{\bar{e}} = \left( \frac{\partial \bar{\bar{e}}}{\partial T} \right)_{\bar{\bar{\sigma}}, \bar{\bar{E}}} dT + \left( \frac{\partial \bar{\bar{e}}}{\partial \bar{\bar{\sigma}}} \right)_{T, \bar{\bar{E}}} : d\bar{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{\alpha}} dT + \bar{\bar{s}} : d\bar{\bar{\sigma}} \quad (\text{II-19})$$

Les dérivées partielles sont obtenues à partir de (II-9). En particulier, il vient :

$$\left( \frac{\partial \bar{\bar{e}}}{\partial T} \right)_{\bar{\bar{\sigma}}} = \bar{\bar{0}} = \left( \frac{\partial \bar{\bar{e}}}{\partial T} \right)_{\bar{\bar{\sigma}}} \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_{\bar{\bar{\sigma}}} + \left( \frac{\partial \bar{\bar{e}}}{\partial \bar{\bar{\sigma}}} \right)_{T, \bar{\bar{E}}} : \left( \frac{\partial \bar{\bar{\sigma}}}{\partial T} \right)_{\bar{\bar{\sigma}}} = \bar{\bar{\alpha}} + \bar{\bar{s}} : \bar{\bar{\beta}} \quad (\text{II-20})$$

Nous avons introduit le tenseur  $\bar{\bar{\beta}}$  issu de (II-10).

On obtient ainsi :

$$\bar{\bar{\alpha}} = -\bar{\bar{s}} : \bar{\bar{\beta}} \quad (\text{II-21})$$

En partant de  $d\bar{\bar{\sigma}}$ , et en procédant de façon similaire, on arrive à :

$$\bar{\bar{\beta}} = -\bar{\bar{C}} : \bar{\bar{\alpha}} \quad (\text{II-22})$$

Les deux relations précédentes sont bien équivalentes puisque  $\bar{\bar{s}}^{-1} = \bar{\bar{C}}$ .

Nous avons donc :

$$\bar{\bar{\alpha}} = \left( \frac{\partial \bar{\bar{e}}}{\partial T} \right)_{\bar{\bar{E}}, \bar{\bar{\sigma}}} \quad \bar{\bar{\beta}} = \left( \frac{\partial \bar{\bar{\sigma}}}{\partial T} \right)_{\bar{\bar{P}}, \bar{\bar{e}}} \quad (\text{II-23})$$

Si le milieu est considéré comme linéaire, il vient :

$$\bar{\bar{e}} = \bar{\bar{\alpha}}(T - T_0) \text{ quand } \bar{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{0}} \text{ et } \bar{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{\beta}}(T - T_0) \text{ quand } \bar{\bar{e}} = \bar{\bar{0}} \quad (\text{II-24})$$

L'état de référence correspond à la température  $T_0$ .

Notons que dans une symétrie cubique, l'action de la température est isotrope et que ces tenseurs peuvent s'écrire  $\bar{\bar{\alpha}} = \alpha \bar{\bar{I}}$  et  $\bar{\bar{\beta}} = \beta \bar{\bar{I}}$  où  $\bar{\bar{I}}$  est la matrice unité et  $\alpha$  et  $\beta$  des quantités scalaires. Il vient également  $\alpha = -\beta \bar{\bar{I}} : \bar{\bar{s}} : \bar{\bar{I}}$  et  $\beta = -\alpha \bar{\bar{I}} : \bar{\bar{C}} : \bar{\bar{I}}$ .

À partir de l'expression (II-16) du travail élémentaire et en utilisant l'expression de  $\bar{\bar{\sigma}}$  de (II-24), on obtient [II-14] :

$$\delta W = (T - T_0) \bar{\bar{\beta}} : d\bar{\bar{e}} \quad (\text{II-25})$$

L'énergie libre correspondante s'obtient par intégration :

$$F_{\text{thermoélastique}} = (T - T_0) \bar{\bar{\beta}} : \bar{\bar{e}} \quad (\text{II-26})$$

Il est également possible d'écrire cette contribution à l'énergie libre sous la forme [II-14] :

$$F_{thermoélastique} = -(T - T_0) \bar{\bar{\alpha}} : \bar{\bar{C}} : \bar{\bar{e}} = -(T - T_0) \bar{\bar{\alpha}} : \bar{\bar{\sigma}} \quad (\text{II-27})$$

### III-2- Contributions de la polarisation à l'énergie libre

Nous examinons maintenant le cas où la contrainte mécanique  $\bar{\bar{\sigma}}$  est nulle. Comme précédemment, nous abordons tout d'abord les termes de polarisation purs (température  $T$  constante) pour ensuite examiner le cas du couplage avec la température.

#### III-2-a- Énergie libre de polarisation

Nous introduisons l'énergie libre due à la polarisation propre du ferroélectrique et qui correspond à  $\bar{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{0}}$  et  $T = T_0$ . Conformément aux hypothèses faites dans le paragraphe II-, on a, par analogie avec l'expression (II-18) de l'énergie libre élastique :

$$F_{polarisation} = \frac{1}{2} (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}}) : \bar{\bar{A}} : (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}}) \quad (\text{II-28})$$

Le tenseur  $\bar{\bar{A}}$  est le tenseur de rigidité diélectrique. C'est un tenseur totalement symétrique relativement à l'échange de ses indices (donc à deux paramètres indépendants pour un matériau cubique).

#### III-2-b- Énergie libre pyroélectrique

Nous introduisons également un terme de couplage thermo-électrique (terme pyroélectrique) qui, par analogie avec le terme thermoélastique (II-26) s'écrit :

$$F_{pyroélectrique} = (T - T_0) \bar{\bar{a}} : (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}}) \quad (\text{II-29})$$

Le tenseur  $\bar{\bar{a}}$  sera donné par  $\bar{\bar{a}} = a \bar{\bar{I}}$  avec  $a$  est un scalaire et  $\bar{\bar{I}}$  est la matrice unité.

### III-3- Couplage électrostrictif

Si la température  $T = T_0$ , il est possible d'avoir un couplage électro-mécanique. La déformation qui s'exerce sur le solide élastique est due à la polarisation. En supposant toujours les hypothèses faites dans le paragraphe II, il vient [II-15] :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{q}} : (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}}) \quad (\text{II-30})$$

$\bar{\bar{q}}$  est le tenseur électrostrictif. Le travail élémentaire (II-16) s'écrit ainsi :

$$\delta W = (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}}) : \bar{\bar{q}} : d\bar{\bar{e}} \quad (\text{II-31})$$

Par intégration, il vient la densité d'énergie libre électrostrictive [II-13] :

$$F_{électrostrictive} = (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}}) : \bar{\bar{q}} : \bar{\bar{e}} \quad (\text{II-32})$$

### III-4- Contribution thermique à l'énergie libre

Pour terminer, on suppose que  $\bar{E} = \bar{0}$  et  $\bar{\sigma} = \bar{0}$ . La contribution à l'entropie dépend uniquement de la température (Eq. (II-9)) et :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{C}{T} \quad (\text{II-33})$$

On a de plus, selon (II-2) :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = -S \quad (\text{II-34})$$

En supposant que la capacité calorifique soit constante, on obtient :

$$F_{thermique} = CT[1 - \ln(T)] + C^{te} \quad (\text{II-35})$$

Si l'état de référence est pris à la température  $T_0$ , il vient :

$$F_{thermique} = -C(T \ln T - T_0 \ln T_0) + C(T - T_0) \quad (\text{II-36})$$

Si l'on a  $T \approx T_0$ , alors  $T \ln T - T_0 \ln T_0 \approx \log T_0 (T - T_0) \approx 0$ , et il vient :

$$F_{thermique} = C(T - T_0) \quad (\text{II-37})$$

### III-5- Termes d'ordre supérieur

Dans le cas des ferroélectriques displacifs, il a été montré que des termes d'énergie libre d'ordre supérieur sont nécessaires pour décrire correctement le comportement du matériau. E. Defay [II-16] indique que, dans le cas des pérovskites, les termes d'ordre élevé faisant intervenir la polarisation sont prépondérants sur tous les autres. Cette prépondérance n'est cependant pas systématique pour d'autres matériaux. Par exemple pour AlN, les termes d'ordre supérieur contribuent à l'énergie libre de façon assez homogène et il serait nécessaire pour ce matériau de tenir compte des termes mécaniques, thermiques et des différents couplages possibles.

Si l'on s'en tient au cas des pérovskites, telles BaTiO<sub>3</sub> et KNbO<sub>3</sub>, on peut écrire :

$$F_{plus} = \frac{1}{3} \overset{\equiv}{B} (\bar{P}^{\otimes 6}) \quad (\text{II-38})$$

$\overset{\equiv}{B}$  est un tenseur d'ordre 6 totalement symétrique relativement à l'échange de ses indices (donc à trois coefficients indépendants pour les matériaux cubiques).

### III-6- Energie libre et développement de Landau

L'expression complète de l'énergie libre s'écrit :

$$F(T, \bar{P}, \bar{e}) = \frac{1}{2} \bar{e} : \overset{\equiv}{C} : \bar{e} + \frac{1}{2} (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \overset{\equiv}{A} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \overset{\equiv}{q} : \bar{e} + \\ + (T - T_0) \bar{\beta} : \bar{e} + (T - T_0) \bar{a} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + C(T - T_0) + \frac{1}{3} \overset{\equiv}{B} (\bar{P}^{\otimes 6}) \quad (\text{II-39})$$

Remarquons que cette expression est tout à fait similaire à la forme postulée par Landau et Devonshire. On a en effet dans ce cas :

$$F(T, \bar{P}, \bar{e}) = F_0 + \bar{\gamma}_2 : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \bar{\gamma}_4 : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + \bar{\gamma}_6 : (\bar{P}^{\otimes 6}) + \dots \quad (\text{II-40})$$

On a la correspondance suivante :

$$F_0 = C(T - T_0) + \beta(T - T_0) \bar{I} : \bar{e} + \frac{1}{2} \bar{e} : \bar{C} : \bar{e}$$

$$\bar{\gamma}_2 = \bar{q} : \bar{e} + a(T - T_0) \bar{I}$$

$$\bar{\gamma}_4 = \frac{1}{2} \bar{A}$$

$$\bar{\gamma}_6 = \frac{1}{3} \bar{B} \quad (\text{II-41})$$

Généralement, on considère que le terme  $\bar{\gamma}_2$  dépend de la température, ce qui est bien le cas ici.

### III-7- Tenseurs et symétries

Il existe deux types de symétries dans les problèmes que nous traitons :

- les symétries internes aux tenseurs utilisés (symétriques, antisymétriques ...),
- la symétrie externe lié au matériau lui-même et qui est ici cubique.

Ces différentes symétries font que le nombre de composantes indépendantes des tenseurs utilisés est réduit. Nous allons dans ce qui suit examiner ces propriétés.

#### III-7-a- Tenseurs de rang 2

L'expression (II-39) fait apparaître le tenseur des déformations  $\bar{e}$  qui est symétrique afin que l'équilibre mécanique du matériau puisse être conservé. Il lui est associé le tenseur des contraintes  $\bar{\sigma}$  qui, par définition, est lui aussi symétrique. L'expression de l'énergie libre fait également apparaître le tenseur  $(\bar{P} \otimes \bar{P})$  qui par construction est symétrique.

Si le matériau présente la symétrie cubique comme supposé ici, les tenseurs de rang 2  $\bar{\beta}$  et  $\bar{\alpha}$  sont nécessairement à symétrie sphérique et s'expriment par  $\bar{\alpha} = \alpha \bar{I}$  et  $\bar{\beta} = \beta \bar{I}$  ( $\bar{I}$  matrice unité). De même, nous avons vu que le tenseur  $\bar{a}$  s'écrivait également  $\bar{a} = a \bar{I}$ .

#### III-7-b- Tenseurs de rang 4

La symétrie des tenseurs  $\bar{\sigma}$  et  $\bar{e}$  entraîne celle des tenseurs  $\bar{s}$  et  $\bar{C}$  comme l'indique la relation (II-15) par exemple. Le tenseurs électrostrictif  $\bar{q}$  apparait lui aussi comme symétrique.

Si l'on prend l'exemple du tenseur  $\overset{\equiv}{s}$  (on pourrait utiliser un des autres tenseurs de rang 4), on peut écrire les égalités suivantes entre composantes [II-12] :

$$s_{ijkl} = s_{ijlk} = s_{jikl} = s_{jilk} \quad (\text{II-42})$$

Les indices  $i, j, k$  et  $l$  peuvent prendre les valeurs de 1 à 3. Sur les 81 composantes d'un tenseur d'ordre 4, 36 seulement sont ainsi indépendantes. En effet, sur les 9 couples possibles de valeurs  $(ij)$  (ou  $(kl)$ ), il y en a 3 de type  $(i = j)$  et 6 de type  $(i \neq j)$ . Puisque  $(ij) = (ji)$ , il reste seulement 3 couples indépendants de type  $(i \neq j)$ , soit finalement 6 couples  $(ij)$  indépendants. Ainsi, on a bien  $6 \times 6 = 36$  combinaison  $(ijkl)$  indépendantes. Notons qu'il devient possible de représenter les composantes du tenseur d'ordre 4 sous une forme contractée à l'aide d'une matrice  $6 \times 6$ .

De plus, l'énergie libre étant une fonction thermodynamique d'état, elle vérifie le critère de Cauchy et l'on a, selon (II-9) et (II-5) :

$$s_{ijkl} = \left( \frac{\partial F}{\partial \sigma_{ij} \sigma_{kl}} \right)_T = \left( \frac{\partial F}{\partial \sigma_{kl} \sigma_{ij}} \right)_T = s_{klij} \quad (\text{II-43})$$

La matrice  $6 \times 6$  est donc symétrique, ce qui réduit à 21 le nombre de composantes indépendantes (6 sur la diagonale et 15 hors de la diagonale). On a alors recourt à la notation dite de Voigt [II-12] telle que chaque couple  $(ij)$  est remplacé par un seul indice  $\alpha$  avec la correspondance :

$$11 \rightarrow 1; 22 \rightarrow 2; 33 \rightarrow 3; 23 \text{ ou } 32 \rightarrow 4; 13 \text{ ou } 31 \rightarrow 5; 12 \text{ ou } 21 \rightarrow 6 \quad (\text{II-44})$$

Si enfin, on considère la symétrie cubique de notre problème, il y a une invariance lorsque l'on change la direction des axes ( $x \leftrightarrow -x$ ) et lorsque l'on effectue une rotation d'ordre 3 ( $x \leftrightarrow y$ ). On en déduit que  $s_{1111} = s_{2222} = s_{3333}$ , que  $s_{1122} = s_{2233} = s_{3311}$  et que  $s_{2323} = s_{3131} = s_{1212}$ . Au final, seuls les composantes  $s_{1111}$ ,  $s_{1122}$  et  $s_{1212}$  sont indépendantes. Le tenseur  $\overset{\equiv}{s}$  peut ainsi être représenté par un matrice  $6 \times 6$  (notation contractée de Voigt), symétrie et qui, en symétrie cubique, ne comporte que les composantes indépendantes  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  et  $s_{44}$ . Elle prend dans ce cas la forme :

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II-45})$$

On peut bien évidemment procéder aux autres tenseurs de rang 4 de notre problème.

Remarquons que le tenseur  $\overset{\equiv}{A}$  est totalement symétrique relativement à l'échange de ses indices et, de ce fait, on ne peut pas distinguer les composantes  $A_{12}$  et  $A_{44}$ .

Notons que la notation contractée s'applique également aux tenseurs de rang 2. Par exemple, le tenseur  $\bar{\bar{\sigma}}$  peut être représenté par une colonne de composantes  $\sigma_1$  à  $\sigma_6$ .

L'avantage de la notation contractée de Voigt réside dans la diminution du nombre de dimension pour représenter les tenseurs de rang élevé. De part sa construction, elle peut s'appliquer à concurrence de la notation normale dans les problèmes mettant en jeu des tenseurs de rang 4.

### III-7-c- Tenseurs de rang 6

L'expression (II-39) de l'énergie libre fait apparaître le tenseur de rang 6  $\bar{\bar{\bar{B}}}$  comportant 729 composantes. Comme dans le cas des tenseurs de rang 4, les symétries font diminuer le nombre de composantes indépendantes. En appliquant ce processus sur le tenseur  $\bar{\bar{\bar{B}}}$ , on trouve que seules 5 composantes sont indépendantes :  $B_{111}$ ,  $B_{112}$ ,  $B_{123}$ ,  $B_{144}$  et  $B_{244}$ .

### III-8- Energie libre en symétrie cubique

Nous allons chercher à expliciter l'énergie libre lorsque la symétrie est cubique.

Le terme lié au tenseur de rang 6 s'écrit :

$$\begin{aligned} F &= B_{111} (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + (3B_{112} + 4B_{224}) \left[ P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + \right. \\ &+ P_y^4 (P_x^2 + P_z^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2) \left. \right] + 6(B_{123} + 2B_{144}) P_x^2 P_y^2 P_z^2 \\ &= B_1 (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + B_2 \left[ P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + \right. \\ &+ P_y^4 (P_x^2 + P_z^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2) \left. \right] + B_3 P_x^2 P_y^2 P_z^2 \end{aligned} \quad (\text{II-46})$$

Comme il est impossible de distinguer, sans faire d'hypothèse supplémentaire, les coefficients  $B_{112}$  et  $B_{224}$ , tout comme  $B_{123}$  et  $B_{144}$ , nous avons noté simplement cette contribution à l'énergie libre à l'aide des trois coefficients  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$ .

En exprimant les termes liés aux tenseurs de rang 4, on obtient :

$$\begin{aligned} F &= \frac{C_{11}}{2} [e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2] + C_{12} [e_{xx}e_{yy} + e_{xx}e_{zz} + e_{yy}e_{zz}] + \frac{C_{44}}{2} [e_{xy}^2 + e_{xz}^2 + e_{yz}^2] + \\ &+ \frac{A_{11}}{2} [P_x^4 + P_y^4 + P_z^4] + \left( A_{12} + \frac{A_{44}}{2} \right) [P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2] + \\ &+ q_{11} [e_{xx} P_x^2 + e_{yy} P_y^2 + e_{zz} P_z^2] + q_{12} [(e_{yy} + e_{zz}) P_x^2 + (e_{xx} + e_{zz}) P_y^2 + (e_{xx} + e_{yy}) P_z^2] \\ &+ q_{44} [e_{xy} P_x P_y + e_{xz} P_x P_z + e_{yz} P_y P_z] \end{aligned} \quad (\text{II-47})$$

Notons que comme, dans le cas du tenseur d'ordre 6, il est impossible de distinguer sans hypothèse supplémentaire, les termes  $A_{12}$  et  $A_{44}$ . Dans la suite, nous considérons le terme  $A_{12} + A_{44}/2$  comme un seul et unique coefficient.

Enfin pour les termes avec des tenseurs d'ordre 2 et pour le terme scalaire, il vient :

$$F = (T - T_0) \left[ a (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \beta (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + C \right] \quad (\text{II-48})$$



Pour cela, nous avons exprimé les relations  $\alpha = -\beta \bar{\bar{\bar{I}}} : \bar{\bar{\bar{s}}} : \bar{\bar{I}}$  et  $\beta = -\alpha \bar{\bar{\bar{I}}} : \bar{\bar{\bar{C}}} : \bar{\bar{I}}$  entre  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\begin{aligned}\alpha &= -\beta (s_{11} + 2s_{12}) \\ \beta &= -\alpha (C_{11} + 2C_{12})\end{aligned}\quad (\text{II-49})$$

On peut remarquer que l'on a toujours  $\alpha > 0$ , la dilatation thermique conduisant à des déformations plus importante lorsque la température augmente (Eq. (II-24)). Par contre, on aura toujours  $\beta < 0$ .

Au final, l'expression de l'énergie libre est donnée par :

$$\begin{aligned}F &= B_1 (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + B_2 [P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + P_y^4 (P_x^2 + P_z^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2)] + B_3 P_x^2 P_y^2 P_z^2 \\ &+ \frac{C_{11}}{2} [e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2] + C_{12} [e_{xx} e_{yy} + e_{xx} e_{zz} + e_{yy} e_{zz}] + \frac{C_{44}}{2} [e_{xy}^2 + e_{xz}^2 + e_{yz}^2] + \\ &+ \frac{A_{11}}{2} [P_x^4 + P_y^4 + P_z^4] + \left( A_{12} + \frac{A_{44}}{2} \right) [P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2] + \\ &+ q_{11} [e_{xx} P_x^2 + e_{yy} P_y^2 + e_{zz} P_z^2] + q_{12} [(e_{yy} + e_{zz}) P_x^2 + (e_{xx} + e_{zz}) P_y^2 + (e_{xx} + e_{yy}) P_z^2] \\ &+ q_{44} [e_{xy} P_x P_y + e_{xz} P_x P_z + e_{yz} P_y P_z] + (T - T_0) [a (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \beta (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + C]\end{aligned}\quad (\text{II-50})$$

L'énergie libre  $F$  dépend de très peu de paramètres. Outre les scalaires  $a$ ,  $\beta$  et  $C$ , il apparaît les composantes des tenseurs d'ordre 4 ( $\bar{\bar{\bar{C}}}$ ,  $\bar{\bar{\bar{A}}}$  et  $\bar{\bar{\bar{q}}}$ ), soit les facteurs  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $A_{11}$ ,  $(A_{12} + A_{44}/2)$ ,  $q_{11}$ ,  $q_{12}$  et  $q_{44}$ . Pour le tenseur d'ordre 6, seuls sont retenus les coefficients  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  qui sont, dans la littérature, considérés comme prépondérants [II-9, II-11, II-15, II-16, II-17, II-44].

Pour terminer, remarquons que la température  $T_0$  de l'état de référence ne peut être quelconque, mais est parfaitement déterminée. En effet, un changement de cette température de référence,  $T'_0$  par exemple, ferait apparaître un terme en  $(T'_0 - T_0) \bar{\bar{\bar{I}}} : (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}}) = C^{te} (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}}) = C^{te} \bar{\bar{P}}^2$ . Un tel terme est bien évidemment absent de l'expression (II-39) que nous avons proposée. Ainsi,  $T_0$  est la température pour laquelle, même pour la phase polaire,  $\bar{\bar{P}} = \bar{\bar{0}}$ . Ceci revient à dire que non seulement nous avons la relation  $\frac{\partial F}{\partial \bar{\bar{P}}} = \bar{\bar{E}} = \bar{\bar{0}}$ , mais de façon plus contraignante  $\frac{\partial F}{\partial (\bar{\bar{P}} \otimes \bar{\bar{P}})} = \bar{\bar{0}}$ .

## IV- Données expérimentales

BaTiO<sub>3</sub> compte parmi les ferroélectriques displacifs les plus étudiés. Pourtant, assez curieusement, il existe assez peu de données expérimentales obtenues à partir des monocristaux dont une bonne partie a été réalisée dans les décennies 40, 50 et 60. Dans la plupart des cas, on ignore les détails des expériences et les caractéristiques des cristaux utilisés, notamment celles concernant leurs défauts. En outre, chaque auteur a utilisé sur une méthode de mesure particulière. Ainsi, les données expérimentales disponibles ne présentent aucune cohérence entre elles et il est bien difficile de tirer des informations homogènes sur le matériau. Nous nous sommes également intéressés à KNbO<sub>3</sub> car il présente de nombreuses similitudes avec BaTiO<sub>3</sub>, notamment sur le nombre de transitions de phases. Cependant, les données existantes à son sujet sont encore plus rares que dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>. Dans les deux cas, les mesures récentes portent sur des échantillons polycristallins. Nous allons ici faire état des données expérimentales disponibles et tenter d'en tirer des informations sur les coefficients des matrices  $C$  et  $q$ .

### IV-1- Changements de phase

BaTiO<sub>3</sub> et KNbO<sub>3</sub> cristallisent tous les deux en phase rhomboédrique, orthorhombique, tétragonale et cubique selon la température. Il semble admis actuellement que le passage d'une phase à l'autre soit une transition du premier ordre. Cela implique le dégagement ou l'absorption d'une chaleur latente  $L$  à la transition.

Les températures de transition ne font pas l'unanimité. La littérature récente sur le sujet s'accorde sur certaines valeurs portées sur le Tableau II-1. Nous avons retenu pour cela les articles récents de Li et co. [II-9] pour BaTiO<sub>3</sub> et de Liang et co. [II-17] pour KNbO<sub>3</sub>. Cependant, les mesures plus anciennes peuvent s'en écarter notablement.

Pour BaTiO<sub>3</sub>, Merz annonce 120°C [II-18] puis 107°C [II-19] pour la température de transition cubique – tétragonale (mesure de polarisation et de permittivité). Matthias et von Hippel [II-20] indiquent eux aussi 120°C, tout comme Megaw [II-21] et Kay [II-22] par mesure des paramètres de maille. Cependant, les données de Megaw montrent une phase cubique à partir d'environ 110 °C. Chynoweth [II-23] voit la transition à 107 °C (courant pyroélectrique).

Pour les autres transitions, Merz annonce -5 °C et -85 °C [II-24] et Vieder [II-25] indique les valeurs de -5 °C et -92 °C (polarisation). Rhodes [II-26] reporte les valeurs de 0 °C et -90 °C tandis que Kay [II-22] et Kay et Vousden [II-27] relèvent -5 °C et -90 °C (paramètres de maille). Wemple et co. [II-28] indiquent une phase tétragonale stable entre 2 °C et 120 °C et 6 °C et 130 °C selon le mode de croissance du cristal. Des cristaux acquis par le laboratoire<sup>2</sup> sont annoncés avec une phase tétragonale allant de 9 °C à 130,5 °C.

---

<sup>2</sup> MTI corporation, Richmond, Virginie, Etats-Unis

Pour  $\text{KNbO}_3$ , Liang et co. reprennent les résultats de Matthias et Remeika. [II-298] (Tableau II-1). Triebwasser [II-30] indique une transition à  $418 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  puis une autre à environ  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (polarisation). Il n'a cependant pas atteint une température suffisamment basse pour observer la dernière. Günter [II-31] donne également  $418 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  pour ces transitions.

	$T_{\text{Cubique} \rightarrow \text{Tétra}} \text{gonale}$	$T_{\text{Tétra}} \text{gonale} \rightarrow \text{Orthorhombique}$	$T_{\text{Orthorhombique} \rightarrow \text{Rhomboédrique}}$
$\text{BaTiO}_3$	$125 \text{ }^\circ\text{C}$	$8 \text{ }^\circ\text{C}$	$-71 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{KNbO}_3$	$435 \text{ }^\circ\text{C}$	$225 \text{ }^\circ\text{C}$	$-50 \text{ }^\circ\text{C}$

**Tableau II-1 :** *Températures de transition de phase de  $\text{BaTiO}_3$  selon Li et co. [II-9] et de  $\text{KNbO}_3$  selon Liang et co. [II-17]*

Une première analyse fait ressortir deux groupes de valeurs pour  $\text{BaTiO}_3$ . Dans le premier, la transition tétra-gonale – cubique est située à  $107 \text{ }^\circ\text{C}$  tandis qu'elle l'est à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  dans le second. Les autres transitions semblent se situer à  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ . La présence de défauts en densité et espèces différentes explique sans doute les différences observées. Remarquons également que les données récentes de Li se situent assez loin des mesures plus anciennes. Cependant, les échantillons achetés récemment montrent que les valeurs mesurées par Li ne sont pas complètement singulières. Burfoot et Taylor [II-7] indiquent dans leur livre que la température de Curie est d'autant plus élevée que la concentration en défauts de l'échantillon est faible. Ils ne donnent par contre aucun détail ni référence sur le sujet.

Pour  $\text{KNbO}_3$ , Shirane [II-32] indique  $409 \text{ }^\circ\text{C}$  pour la transition cubique – tétra-gonale et environ  $212 \text{ }^\circ\text{C}$  pour le passage tétra-gonale – orthorhombique (paramètre de maille). Il n'a pas observé la transition la plus basse. De son côté, Triebwasser [II-30] obtient pour ces transitions  $422 \text{ }^\circ\text{C}$  et environ  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ainsi, on peut faire le même constat sur  $\text{KNbO}_3$  que sur  $\text{BaTiO}_3$ .

À chaque transition de phase, on peut mesurer la chaleur  $\Delta Q$  dégagée/absorbée. Celle-ci représente alors la chaleur latente  $L$ . Les données concernant  $\text{BaTiO}_3$  ont été regroupées par Jona et Shirane dans leur livre [II-6]. Elles ont reportées dans le Tableau II-2. Pour  $\text{KNbO}_3$ , des mesures ont été effectuées par Shirane et co. [II-33]. Elles sont également reportées dans le Tableau II-2. Dans les deux cas, la précision est faible.

	$L_{\text{Cubique} \rightarrow \text{Tétra}} \text{gonale}$	$L_{\text{Tétra}} \text{gonale} \rightarrow \text{Orthorhombique}$	$L_{\text{Orthorhombique} \rightarrow \text{Rhomboédrique}}$
$\text{BaTiO}_3$	$4,8 \text{ à } 6,0 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$1,6 \text{ à } 2,8 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$0,6 \text{ à } 1,6 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$
$\text{KNbO}_3$	$18,8 \text{ à } 22,0 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$8,0 \text{ à } 10,1 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$2,9 \text{ à } 4,0 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$

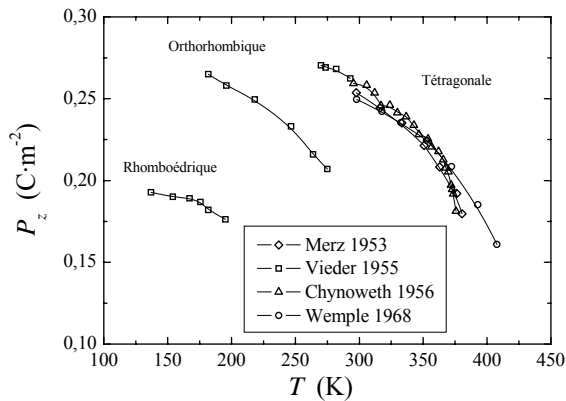
**Tableau II-2 :** *Chaleurs latentes des différentes transitions de phases de  $\text{BaTiO}_3$  selon Jona et Shirane [II-6] et de  $\text{KNbO}_3$  selon Shirane et co. [II-33]*

#### IV-2- Polarisation, déformation, paramètres de maille

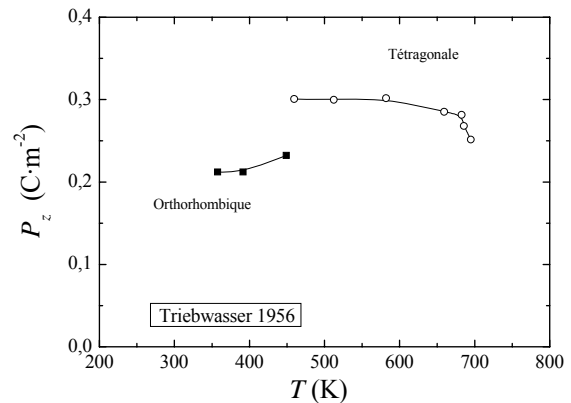
La polarisation spontanée a été mesurée pour  $\text{BaTiO}_3$  par Merz [II-18] en 1949 et en 1953 [II-16], Vieder en 1955 [II-25], Chynoweth en 1956 [II-23] et Wemple en 1968 [II-28]. Nous éliminons de la liste les premières données publiées par Merz, ce dernier indiquant lui-

même l'imprécision de ses résultats. Les données de Chynoweth sont exprimées en unités arbitraires. Nous les reporterons en les calquant au mieux sur les données de Merz avec lesquelles elles présentent une certaine cohérence. La Figure II-1 fait état de ces données.

Pour  $\text{KNbO}_3$ , nous disposons des mesures de Triebwasser en 1956 [II-30] qui sont reportées sur la Figure II-2.



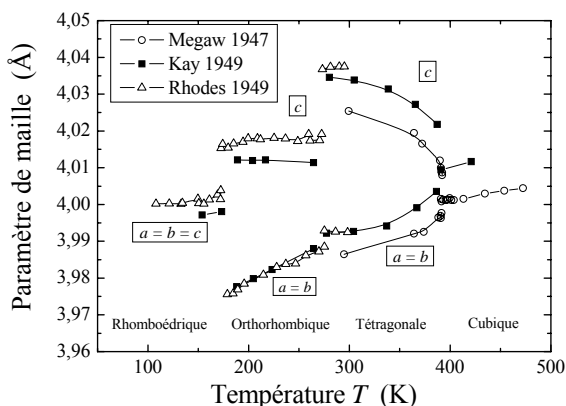
**Figure II-1 :** Polarisation spontanée de  $\text{BaTiO}_3$  monocristallin mesurée en fonction de la température



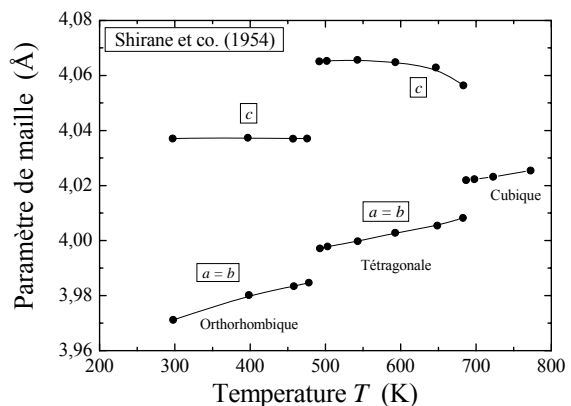
**Figure II-2 :** Polarisation spontanée de  $\text{KNbO}_3$  monocristallin mesurée en fonction de la température

Les paramètres de maille de  $\text{BaTiO}_3$  monocristallin ont été mesurés par Megaw en 1946 [II-34] et en 1947 [II-21], Rhodes en 1949 [II-26] et Kay et Vousden en 1949 [II-27]. Les résultats sont portés sur la Figure II-3. Il existe une nette différence entre ces données. Les données de Megaw et de Kay et Vousden semblent assez cohérentes mais décalées. Les données de Rhodes et de Kay et Vousden sont plus cohérentes avec cependant des désaccords sur la phase rhomboédrique et le paramètre  $c$  de la phase orthorhombique.

Nous disposons pour  $\text{KNbO}_3$  uniquement des données de Shirane et co. [II-33] réalisées en 1954. Celles-ci sont reportées sur la Figure II-4. L'évolution des paramètres de maille avec la température est tout à fait similaire à celle de  $\text{BaTiO}_3$ . Par contre, Shirane et co. n'ont pas fait de mesures en dessous de la température ambiante et, de ce fait, nous ne disposons pas de données relatives à la phase rhomboédrique.



**Figure II-3 :** Paramètres de maille de  $\text{BaTiO}_3$  monocristallin mesurée en fonction de la température

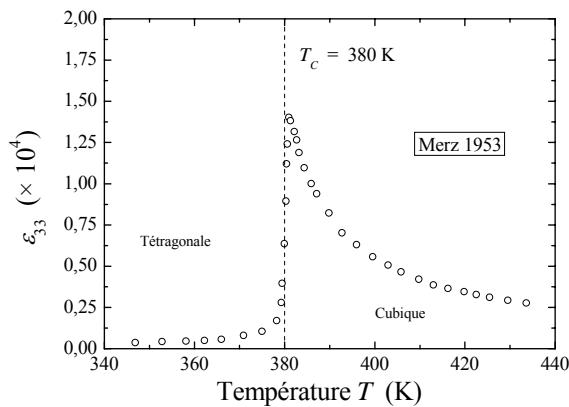


**Figure II-4 :** Paramètres de maille de  $\text{KNbO}_3$  monocristallin mesurée en fonction de la température

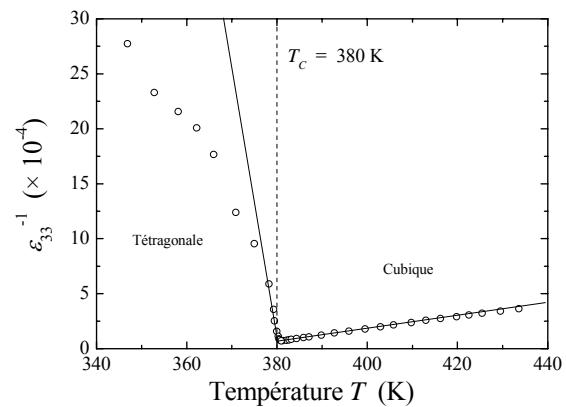
### IV-3- Permittivité, coefficient piézoélectrique

#### IV-3-a- Permittivité

L'essentiel de nos connaissances sur la permittivité de  $\text{BaTiO}_3$  vient des mesures réalisées par Merz. Une première mesure a été publiée en 1949 [II-18] puis une seconde en 1953 [II-19]. Si la première couvre les phases cubique, tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique, la seconde ne porte que sur les phases cubique et tétragonale. La mesure de 1949 fait apparaître une température de Curie à  $120^\circ\text{C}$ . Elle est seulement de  $107,5^\circ\text{C}$  sur celle de 1953. Merz lui-même dans son article de 1953 semble indiquer que les premières mesures ne sont pas à retenir à cause de problème d'appareillage. Les valeurs de permittivité relative de 1953 sont reportées sur la Figure II-5. Bien que Merz affirme que, en phase tétragonale, la permittivité  $\epsilon_{33}(T)$  suive une loi de type Curie-Weiss, on peut voir qu'il n'en est rien puisque la courbe  $\epsilon_{33}^{-1}(T)$  n'est pas une droite (Figure II-6). Par contre, et ainsi qu'il est montré dans l'article de Merz,  $\epsilon_{33}^{-1}(T)$  est bien une fonction linéaire en  $T$ .

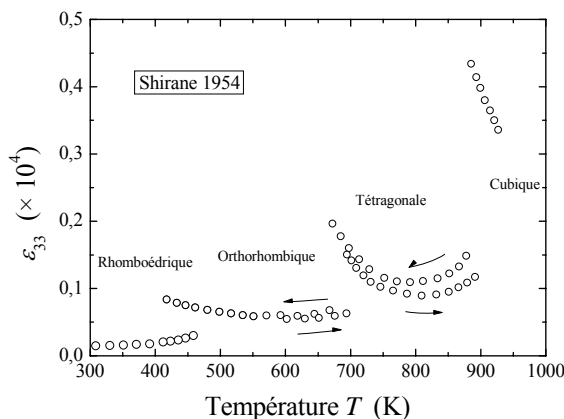


**Figure II-5 :** Permittivité relative de  $\text{BaTiO}_3$  monocristallin mesurée en fonction de la température

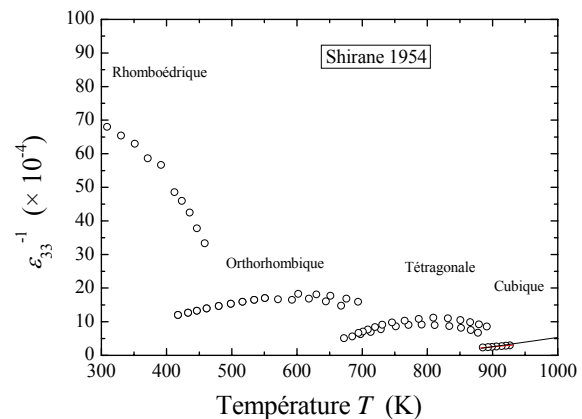


**Figure II-6 :** Inverse de la permittivité relative de  $\text{BaTiO}_3$  monocristallin en fonction de la température

Pour  $\text{KNbO}_3$ , nous ne disposons que des données mesurées par Shirane en 1954 [II-33] et reportées sur la Figure II-7 et la Figure II-8. Il s'agit sans doute de  $\epsilon_{33}$  bien que non précisé dans l'article. Comme pour  $\text{BaTiO}_3$ , la loi de Curie n'est respectée qu'en phase cubique.



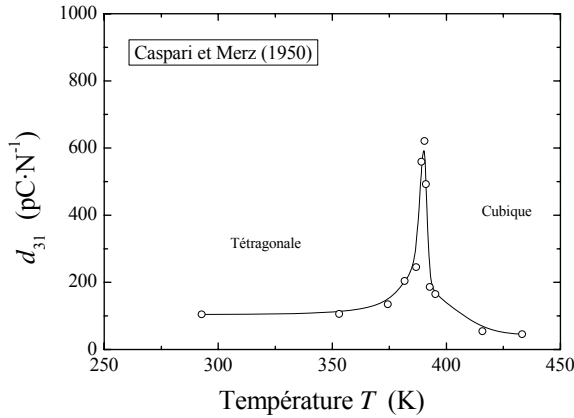
**Figure II-7 :** Permittivité relative de  $\text{KNbO}_3$  monocristallin mesurée en fonction de la température



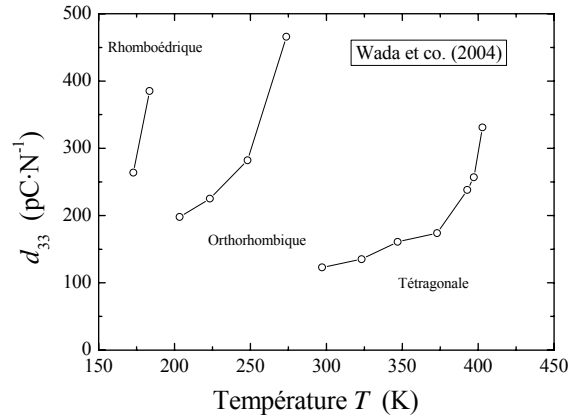
**Figure II-8 :** Inverse de la permittivité relative de  $\text{KNbO}_3$  monocristallin en fonction de la température

*IV-3-b- Coefficient piézoélectrique*

Nous disposons de quelques données expérimentales pour cette grandeur. Caspari et Merz [II-35] ont mesuré pour BaTiO<sub>3</sub> le coefficient  $d_{31}$  en fonction de la température (figure II-9). Ce n'est que récemment (2004) que Wada et co. [II-36] ont mesuré le coefficient  $d_{33}$  sur BaTiO<sub>3</sub> (figure II-10). Nous n'avons pas trouvé à ce jour de données relatives à KNbO<sub>3</sub>.



**Figure II-9 :** Coefficient piézoélectrique  $d_{31}$  de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température



**Figure II-10 :** Coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température

**IV-4- Coefficients élastiques et électrostrictifs**

*IV-4-a- Constantes élastiques C*

Pour que la cellule cristallographique soit stable, les coefficients élastiques doivent respecter quelques restrictions quant à leur valeur ( $\overset{\equiv}{C}$  est une matrice définie positive), soit pour une symétrie cubique [II-37] :

$$C_{44} > 0; \quad C_{11} - C_{12} > 0; \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \Rightarrow C_{11} > 0 \quad (\text{II-51})$$

Les coefficients élastiques peuvent être obtenus à partir des principes premiers par des calculs de DFT par exemple [II-38] [II-39]. De leur côté, par des considérations sur le module d'Young, les énergies mécaniques s'exerçant au sein d'une cellule élémentaire et les relations qui existent entre les différents coefficients selon la symétrie cristallographique, Wang et co. [II-37] parviennent à déterminer les valeurs des coefficients  $C$  dans les différentes phases de BaTiO<sub>3</sub>. Relativement à la phase cubique de référence, ils trouvent les valeurs  $C_{11} = 305$  GPa,  $C_{12} = 106$  GPa et  $C_{44} = 128$  GPa. Par comparaison, Berlincourt et Jaffé [II-40] ont mesurés  $C_{11} = 255$  GPa,  $C_{12} = 82$  GPa et  $C_{44} = 108$  GPa. Notons que ces coefficients sont assez difficiles à mesurer. De leur côté, Hlinha et Márton [II-15] ont utilisé  $C_{11} = 275,0$  GPa,  $C_{12} = 179,0$  GPa et  $C_{44} = 54,3$  GPa.

Le travail très récent de Wan et co. [II-41], similaire à celui de Wang et co. pour KNbO<sub>3</sub>, donne  $C_{11} = 400$  GPa,  $C_{12} = 72,7$  GPa et  $C_{44} = 89,4$  GPa. Cross et Rossetti [II-42] ont mesuré sur des monocristaux  $C_{11} = 255$  GPa,  $C_{12} = 80$  GPa et  $C_{44} = 90$  GPa. Ces valeurs sont compatibles avec celles de Wan hormis pour  $C_{11}$ .

Notons que l'on peut également exprimer les coefficients de  $\overset{\equiv}{C}$  en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ .

IV-4-b- Coefficients d'électrostriction  $q$  et  $Q$

Il existe assez peu de données expérimentales relatives aux coefficients électrostrictifs  $q$ . Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, Hlinka et Márton [II-15] propose les valeurs  $q_{11} = 14,20 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $q_{12} = -0,74 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$  et  $q_{44} = 1,57 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$ . Ils proposent également les valeurs  $q_{11} = 13,62 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $q_{12} = -2,56 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$  et  $q_{44} = 1,62 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$  sans pour autant préciser lequel de ces deux jeux de paramètres est à retenir.

Pour KNbO<sub>3</sub>, nous n'avons pas trouvé de données.

Généralement, au lieu des coefficients électrostrictifs  $q$ , il est plutôt utilisé les coefficients  $Q$  dits également électrostrictifs. On définit  $\overset{\equiv}{Q} = \overset{\equiv}{s} : \overset{\equiv}{q}$ . Notons qu'en symétrie cubique, le produit  $\overset{\equiv}{s} : \overset{\equiv}{q}$  est commutatif et  $\overset{\equiv}{Q} = \overset{\equiv}{s} : \overset{\equiv}{q} = \overset{\equiv}{q} : \overset{\equiv}{s}$ . Il est possible, *a priori*, d'obtenir les coefficients  $Q_{11}$  et  $Q_{12}$  à partir des courbes expérimentales de la polarisation  $P(T)$  et des déformations via les paramètres de mailles et, de ce fait, nous disposons de plus de données expérimentales.

Pour BaTiO<sub>3</sub>, nous disposons des données expérimentales nécessaires à l'établissement des coefficients  $Q$ . Dans la pratique cependant, ces courbes doivent se rapporter au même type d'échantillon. Bien que cette condition ne soit pas réalisée, on peut considérer que les données de Vieder [II-25] et de Chynoweth [II-23] sur la polarisation et celles de Rhodes [II-26] et de Kay et Vousden [II-27] sur les paramètres de maille présentent une cohérence suffisante. Les valeurs de  $Q_{11}$  et  $Q_{12}$  tirées sont  $Q_{11} = 0,12 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$  et  $Q_{12} = -0,034 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ . Dans la littérature, on trouve des valeurs cohérentes avec celles déterminées ici. Wang [II-37] utilise  $Q_{11} = 0,1 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $Q_{12} = -0,034 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$  et  $Q_{44} = 0,029 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ . De son côté, Yamada [II-43] a mesuré  $Q_{11} = 0,1 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $Q_{12} = -0,034 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$  et  $Q_{44} = 0,029 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$  tandis que Hlinka et Márton [II-15] ont obtenu expérimentalement  $Q_{11} = 0,11 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $Q_{12} = -0,0452 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$  et  $Q_{44} = 0,0289 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ .

Le cas de KNbO<sub>3</sub> est plus difficile à traiter car les données de polarisation de Triebwasser [II-30] ne sont pas très compatibles avec celles de Shirane et co. [II-33] sur les paramètres de maille. Les températures de Curie sont en particulier assez éloignées l'une de l'autre. On peut par contre trouver des valeurs dans la littérature. Liang et co. [II-44] utilisent  $Q_{11} = 0,12 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $Q_{12} = -0,053 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$  et  $Q_{44} = 0,052 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ . Cross et Rossetti [II-42] ont mesuré  $Q_{11} = 0,13 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $Q_{12} = -0,046 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ . Weisendanger [II-45] a, quant à lui, déterminé expérimentalement  $Q_{11} = 0,13 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $Q_{12} = -0,055 \text{ m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ .

IV-4-c- Coefficients  $A$

Il n'existe pas de données relatives sur les coefficients du tenseurs  $A$ , hormis pour BaTiO<sub>3</sub> dans l'article de Hlinka et Márton [II-15]. Ils proposent d'utiliser les valeurs  $A_{11} = 51 \times 10^{-11} \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $A_{12} = -2 \times 10^{-11} \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$ . Ils indiquent aussi, sans préciser ni la symétrie utilisée ni la méthode d'obtention,  $A_{44} = 2 \times 10^{-11} \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$ .

Il n'existe hélas pas de travaux similaires pour KNbO<sub>3</sub>.

#### **IV-5- À propos des données expérimentales**

Les propriétés des monocristaux ferroélectriques displacifs tels  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  ont été largement mesurées et ce depuis la fin des années 40. La plupart des données expérimentales disponibles datent d'avant les années 60.

Il faut reconnaître que les échantillons testés ne présentent certainement pas un degré de pureté suffisant pour que l'on soit certain de bien cerner les propriétés intrinsèques des matériaux. On peut en tenir pour preuve la dispersion importante dans les valeurs mesurées pour la température de Curie. Les premières mesures effectuées sur  $\text{BaTiO}_3$  indiquent des valeurs autour de 108 °C. Cette valeur ne fait qu'augmenter avec le temps, et donc certainement avec le degré de pureté des matériaux utilisés, et l'on atteint maintenant 130 °C. Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales récentes sur ce type d'échantillon et aucune donnée cohérente sur la polarisation spontanée, les paramètres de maille, les coefficients piézoélectriques, la permittivité ... n'est actuellement disponible sur des échantillons récents et suffisamment purs. De surcroît, ces défauts induisent une conduction qui perturbe considérablement les mesures comme rapporté dans bon nombre d'articles anciens.

Depuis quelques temps, ces données anciennes sont régulièrement utilisées pour conforter diverses approches théoriques, surtout fondées sur la théorie de Landau. Nous allons faire de même de notre côté faute de disposer de mieux. Cependant, nous ne pouvons nous empêcher de nous demander s'il ne serait pas nécessaire de lancer une campagne de mesures sur des échantillons très purs afin de disposer de données complètement fiables, c'est-à-dire représentant les propriétés intrinsèques du matériau et non celles reliées à la présence de défauts. Il s'agit là d'un travail de thèse en soit qu'il nous a été impossible d'envisager mais qu'il serait néanmoins important de mener à bien.



## V- Étude en l'absence de contrainte appliquée

Dans un premier temps, nous nous intéressons à un ferroélectrique displacif sur lequel aucune contrainte (mécanique, électrique ...) n'est appliquée. Grâce au formalisme mis en place dans le paragraphe III, il est possible d'exprimer la polarisation spontanée et la déformation des mailles en fonction de la température, mais également la dilatation thermique. La confrontation aux données expérimentales permet en principe de trouver les valeurs des paramètres intervenant dans le formalisme. Cependant, la compilation de ces données expérimentales dans le cas de BaTiO<sub>3</sub> et de KNbO<sub>3</sub> met bien en lumière la difficulté de rendre compte des propriétés intrinsèques du matériau. Aussi, il ne faut pas s'attendre à trouver des valeurs uniques pour les paramètres (selon les sources expérimentales retenues) ni, par voie de conséquence, d'obtenir des valeurs identiques à celles existant dans la littérature. Seuls des ordres de grandeurs pourront être tenus comme acceptables.

### V-1- Équilibres mécanique et de la polarisation

#### V-1-a- Équilibre mécanique

La cellule est stable si les contraintes internes sont nulles. L'équilibre mécanique impose donc que l'on ait :

$$\bar{\sigma} = \left( \frac{\partial F}{\partial \bar{e}} \right)_{T, \bar{P}} = \bar{0} \quad (\text{II-52})$$

À partir de l'expression (II-39) pour l'énergie libre, il vient :

$$\bar{\sigma} = \bar{C} : \bar{e} + \bar{q} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0) \bar{\beta} = \bar{0} \quad (\text{II-53})$$

Le tenseur des déformations est ainsi fonction de la polarisation et de la température. Son expression est donnée par l'équation qui suit :

$$\begin{aligned} \bar{e} &= -\bar{C}^{-1} : \left[ \bar{q} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0) \bar{\beta} \right] \\ \bar{e} &= -\bar{s} : \left[ \bar{q} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0) \bar{\beta} \right] \end{aligned} \quad (\text{II-54})$$

Ainsi, il apparaît qu'à l'équilibre la déformation dépend de la polarisation et de la dilatation thermique. Dans la phase non polaire ( $\bar{P} = \bar{0}$ ), seule la contribution de la dilatation thermique subsiste. Il est donc possible, dans cette phase, de mesurer le coefficient de dilatation thermique.

La relation précédente permet également d'écrire l'énergie libre en éliminant la variable déformation  $\bar{e}$ . La nouvelle expression de l'énergie libre, notée  $\tilde{F}$  dans la suite, est :

$$\begin{aligned} \tilde{F}(T, \bar{P}) &= \frac{1}{3} \bar{B} : (\bar{P}^{\otimes 6}) + \frac{1}{2} (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \bar{A} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + \\ &+ (T - T_0) \bar{a} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) - \frac{1}{2} \beta^2 (T - T_0)^2 \left( \bar{I} : \bar{s} : \bar{I} \right) + C(T - T_0) \end{aligned} \quad (\text{II-55})$$

On a posé dans l'expression précédente :

$$\begin{aligned}\bar{\bar{\bar{A}}} &= \bar{\bar{\bar{A}}} - \bar{\bar{\bar{q}}} : \bar{\bar{\bar{s}}} : \bar{\bar{\bar{q}}} \\ \bar{\bar{\bar{a}}} &= \bar{\bar{\bar{a}}} - \bar{\bar{\bar{\beta}}} : \bar{\bar{\bar{s}}} : \bar{\bar{\bar{q}}} = \bar{\bar{\bar{a}}} + \bar{\bar{\bar{\alpha}}} : \bar{\bar{\bar{q}}}\end{aligned}\quad (\text{II-56})$$

On peut remarquer que l'expression (II-55) conserve une forme quadratique.

Le tenseur  $\bar{\bar{\bar{A}}}$  d'ordre 4 possède seulement trois composantes indépendantes ( $\tilde{A}_{11}$ ,  $\tilde{A}_{12}$  et  $\tilde{A}_{44}$ ) à cause de la symétrie cubique, comme l'indique la relation (II-56).

Dans le produit  $\bar{\bar{\bar{q}}} : \bar{\bar{\bar{s}}} : \bar{\bar{\bar{q}}}$ , on peut remplacer  $\bar{\bar{\bar{s}}} : \bar{\bar{\bar{q}}}$  (=  $\bar{\bar{\bar{q}}} : \bar{\bar{\bar{s}}}$  en symétrie cubique) par le tenseur  $\bar{\bar{\bar{Q}}}$  d'ordre 4 :

$$\bar{\bar{\bar{A}}} = \bar{\bar{\bar{A}}} - \bar{\bar{\bar{q}}} : \bar{\bar{\bar{Q}}}\quad (\text{II-57})$$

$\bar{\bar{\bar{Q}}}$  est bien le tenseur introduit dans la présentation des résultats expérimentaux (paragraphe IV-4-b). Il possède lui aussi trois composantes indépendantes en symétrie cubique (comme les autres tenseurs d'ordre 4) qui sont données par :

$$\begin{aligned}Q_{11} &= q_{11}s_{11} + 2q_{12}s_{12} \\ Q_{12} &= q_{11}s_{12} + q_{12}s_{11} + q_{12}s_{12} \\ Q_{44} &= s_{44}q_{44}\end{aligned}\quad (\text{II-58})$$

Si l'on introduit le tenseur  $\bar{\bar{\bar{C}}}$  au lieu de  $\bar{\bar{\bar{s}}}$  dans l'expression de  $\bar{\bar{\bar{Q}}}$ , il vient :

$$\begin{aligned}Q_{11} &= \frac{q_{11}(C_{11} + C_{12}) - 2q_{12}C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ Q_{12} &= -\frac{q_{11}C_{12} - q_{12}C_{11}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ Q_{44} &= \frac{q_{44}}{C_{44}}\end{aligned}\quad (\text{II-59})$$

En gardant le tenseur  $\bar{\bar{\bar{Q}}}$ , l'expression (II-54) devient :

$$\bar{\bar{\bar{e}}} = -\bar{\bar{\bar{Q}}} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0)\bar{\bar{\bar{\alpha}}}\quad (\text{II-60})$$

Le tenseur  $\bar{\bar{\bar{a}}}$  est quant à lui un tenseur d'ordre 2 à symétrie sphérique. Compte tenu de la forme de  $\bar{\bar{\bar{q}}}$  en symétrie cubique,  $\bar{\bar{\bar{a}}}$  prend en effet la forme :

$$\bar{\bar{\bar{a}}} = a\bar{\bar{\bar{I}}} + \alpha(q_{11} + 2q_{12})\bar{\bar{\bar{I}}}\quad (\text{II-61})$$

On peut donc écrire  $\bar{\bar{\bar{a}}} = \tilde{a}\bar{\bar{\bar{I}}}$  avec :

$$\tilde{a} = a + \alpha(q_{11} + 2q_{12})\quad (\text{II-62})$$

Finalement, en exprimant (II-55) dans la symétrie cubique, on obtient :

$$\begin{aligned} \tilde{F}(T, \bar{P}) = & B_1 (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + B_2 \left[ P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + P_y^4 (P_x^2 + P_z^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2) \right] + \\ & + B_3 P_x^2 P_y^2 P_z^2 + \frac{1}{2} \left[ \tilde{A}_{11} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}) (P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) \right] + \\ & + (T - T_0) \tilde{a} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) - \frac{3}{2} \alpha^2 (T - T_0)^2 (C_{11} + 2C_{12}) + C(T - T_0) \end{aligned} \quad (\text{II-63})$$

### V-1-b- Équilibre de la polarisation

L'équilibre de la polarisation est donnée par :

$$\bar{E} = \left( \frac{\partial F}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{e}} = \bar{0} \quad (\text{II-64})$$

Compte tenu de l'expression (II-39) de l'énergie libre, on obtient :

$$\bar{E} = 2 \left\{ \overset{\equiv}{\equiv} \bar{B} (\bar{P}^{\otimes 4}) + (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \left[ \overset{\equiv}{\equiv} \bar{q} : \overset{\equiv}{\equiv} \bar{s} : \overset{\equiv}{\equiv} \bar{q} + \overset{\equiv}{\equiv} \bar{A} \right] + (T - T_0) \left[ \bar{\alpha} - \overset{\equiv}{\equiv} \bar{q} : \overset{\equiv}{\equiv} \bar{s} : \bar{\beta} \right] \right\} \cdot \bar{P} = \bar{0} \quad (\text{II-65})$$

En introduisant le tenseur  $\overset{\equiv}{\equiv} \bar{Q}$  et avec  $\bar{\alpha} = -\overset{\equiv}{\equiv} \bar{s} : \bar{\beta}$ , on obtient :

$$\bar{E} = 2 \left\{ \overset{\equiv}{\equiv} \bar{B} (\bar{P}^{\otimes 4}) + (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \left[ \overset{\equiv}{\equiv} \bar{q} : \overset{\equiv}{\equiv} \bar{Q} + \overset{\equiv}{\equiv} \bar{A} \right] + (T - T_0) \left[ \bar{\alpha} + \overset{\equiv}{\equiv} \bar{q} : \bar{\beta} \right] \right\} \cdot \bar{P} = \bar{0} \quad (\text{II-66})$$

En utilisant les relations (II-56), il vient :

$$\bar{E} = 2 \left\{ \overset{\equiv}{\equiv} \bar{B} (\bar{P}^{\otimes 4}) + (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \overset{\equiv}{\equiv} \bar{A} + \tilde{a} (T - T_0) \bar{I} \right\} \cdot \bar{P} = \bar{0} \quad (\text{II-67})$$

Remarquons que ce résultat peut être obtenu plus rapidement en utilisant l'expression (II-55) de l'énergie libre. On a alors :

$$\bar{E} = \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{e}} = \bar{0} \quad (\text{II-68})$$

En tenant compte du fait que  $\tilde{F}$  dépende de  $\bar{P} \otimes \bar{P}$  plutôt que de  $\bar{P}$ , on écrit :

$$\left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{e}} = \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial (\bar{P} \otimes \bar{P})} \right)_{T, \bar{e}} : \left( \frac{\partial (\bar{P} \otimes \bar{P})}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{e}} = 2 \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial (\bar{P} \otimes \bar{P})} \right)_{T, \bar{e}} \cdot \bar{P} = \bar{0} \quad (\text{II-69})$$

En utilisant l'expression (II-55), il vient bien :

$$2 \left\{ \overset{\equiv}{\equiv} \bar{B} (\bar{P}^{\otimes 4}) + (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \overset{\equiv}{\equiv} \bar{A} + \tilde{a} (T - T_0) \bar{I} \right\} \cdot \bar{P} = \bar{0} \quad (\text{II-70})$$

L'équilibre de la polarisation conduit donc à une équation du 5<sup>ième</sup> degré en  $\bar{P}$ . L'équation (II-70) indique qu'il existe toujours la solution  $\bar{P} = \bar{0}$  qui correspond à la phase non polaire, de symétrie cubique.

V-1-c- *Expression de la polarisation*

Si, dans un premier temps, on néglige les termes d'ordre supérieur (toutes les composantes du tenseur d'ordre 6 sont nulles), l'expression (II-70) devient :

$$2 \left\{ (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \bar{\bar{A}} + \tilde{a}(T - T_0) \bar{I} \right\} \cdot \bar{P} = \bar{0} \quad (\text{II-71})$$

Outre la solution  $\bar{P} = \bar{0}$ , il existe deux autres solutions non nulles, opposées l'une de l'autre, traduisant la propriété de renversement de la polarisation des ferroélectriques et qui correspondent à la polarisation spontanée  $P_s$  en phase polaire. En explicitant les composantes des tenseurs en symétrie cubique, on obtient un système de trois équations :

$$\begin{aligned} \left\{ 2\tilde{A}_{11}P_x^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_y^2 + P_z^2) - 2\tilde{a}(T_0 - T) \right\} P_x &= 0 \\ \left\{ 2\tilde{A}_{11}P_y^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_x^2 + P_z^2) - 2\tilde{a}(T_0 - T) \right\} P_y &= 0 \\ \left\{ 2\tilde{A}_{11}P_z^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_x^2 + P_y^2) - 2\tilde{a}(T_0 - T) \right\} P_z &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II-72})$$

La résolution de ce système donne quatre ensembles de solutions possibles :

$$\begin{aligned} P_x = P_y = P_z &= 0 \\ P_z \neq 0 \text{ et } P_x = P_y &= 0 \text{ (et permutations en } x, y, z) \\ P_y = P_z \neq 0 \text{ et } P_x &= 0 \text{ (et permutations en } x, y, z) \\ P_x = P_y = P_z &\neq 0 \end{aligned} \quad (\text{II-73})$$

Ces quatre ensembles de solutions correspondent aux invariances par le groupe de transformations de la symétrie cubique. On a l'invariance selon :

- Le centre du cube (centre de symétrie) :  $P_x = P_y = P_z = 0$ .
- L'arête du cube (rotation d'ordre 4) :  $P_x = P_y = 0$  et  $P_z = P_s \neq 0$ .
- La diagonale d'une face (rotation d'ordre 2) :  $P_x = 0$  et  $P_y = P_z = P_s / \sqrt{2} \neq 0$ .
- La diagonale du cube (rotation d'ordre 3) :  $P_x = P_y = P_z = P_s / \sqrt{3} \neq 0$ .

Ces cas correspondent aux phases cubique, tétragonal, orthorhombique et rhomboédrique. Ainsi :

$$\begin{aligned} P_x = P_y = P_z = P_s &= 0 && \text{Phase cubique} \\ P_x = P_y = 0; P_z &= P_s && \text{Phase tétragonale} \\ P_x = 0; P_y = P_z &= P_s / \sqrt{2} && \text{Phase orthorhombique} \\ P_x = P_y = P_z &= P_s / \sqrt{3} && \text{Phase rhomboédrique} \end{aligned} \quad (\text{II-74})$$

La polarisation spontanée  $P_s$  est donnée par  $P_s^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$ . Elle s'obtient pour chaque phase par la résolution du système (II-72) en appliquant les conditions (II-74) soit :

- Phase cubique :

$$P_x = P_y = P_z = 0 \quad (\text{II-75})$$

- Phase tétragonale :

$$P_x = P_y = 0; P_z^2 = P_T^2 = \frac{\tilde{a}(T_0 - T)}{\tilde{A}_{11}} \quad (\text{II-76})$$

- Phase orthorhombique :

$$P_x = 0; P_y^2 = P_z^2 = P_O^2 = \frac{2\tilde{a}(T_0 - T)}{2\tilde{A}_{11} + 2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}} \quad (\text{II-77})$$

- Phase rhomboédrique :

$$P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 = P_R^2 = \frac{\tilde{a}(T_0 - T)}{\tilde{A}_{11} + 2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}} \quad (\text{II-78})$$

Les indices  $T$ ,  $O$  et  $R$  se réfèrent à la phase tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique respectivement. Dans tous les cas, il est possible d'écrire  $P_z$  sous la forme :

$$P_z = \Delta \sqrt{T_0 - T} \quad (\text{II-79})$$

L'expression de  $\Delta$  dépend de la phase et l'on a :

$$\Delta_T = \sqrt{\frac{\tilde{a}}{\tilde{A}_{11}}}; \quad \Delta_O = \sqrt{\frac{2\tilde{a}}{2\tilde{A}_{11} + 2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}}}; \quad \Delta_R = \sqrt{\frac{\tilde{a}}{\tilde{A}_{11} + 2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}}} \quad (\text{II-80})$$

Si, désormais, on prend en compte le tenseur d'ordre 6, on obtient toujours, en explicitant les composantes des tenseurs en symétrie cubique, un système de trois équations :

$$\begin{aligned} E_x &= \left\{ 6B_1 P_x^4 + \left[ 4B_2 (P_y^2 + P_z^2) + 2\tilde{A}_{11} \right] P_x^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[ 2B_2 (P_y^4 + P_z^4) + 2B_3 P_y^2 P_z^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_y^2 + P_z^2) + 2\tilde{a}(T - T_0) \right] \right\} P_x = 0 \\ E_y &= \left\{ 6B_1 P_y^4 + \left[ 4B_2 (P_x^2 + P_z^2) + 2\tilde{A}_{11} \right] P_y^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[ 2B_2 (P_x^4 + P_z^4) + 2B_3 P_x^2 P_z^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_x^2 + P_z^2) + 2\tilde{a}(T - T_0) \right] \right\} P_y = 0 \\ E_z &= \left\{ 6B_1 P_z^4 + \left[ 4B_2 (P_x^2 + P_y^2) + 2\tilde{A}_{11} \right] P_z^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[ 2B_2 (P_x^4 + P_y^4) + 2B_3 P_x^2 P_y^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_x^2 + P_y^2) + 2\tilde{a}(T - T_0) \right] \right\} P_z = 0 \end{aligned} \quad (\text{II-81})$$

La résolution de ce système permet de retrouver les quatre ensembles de solutions donnés en (II-73) et qui correspondent aux phases cubique, tétragonal, orthorhombique et rhomboédrique. On trouve également trois autres ensembles de solutions. Au final, on a :

$$\begin{aligned} P_x = P_y = P_z &= 0 && \text{Phase cubique} \\ P_x = P_y = 0; P_z &= P_T && \text{Phase tétragonale} \\ P_x = 0; P_y = P_z &= P_O && \text{Phase orthorhombique} \\ P_x = P_y = P_z &= P_R && \text{Phase rhomboédrique} \\ P_x = 0; P_y = P_{A1}; P_z &= P_{A2} && \\ P_x = P_{B1}; P_y = P_z &= P_{B2} && \\ P_x = P_{C1}; P_y = P_z &= P_{C2} && \end{aligned} \quad (\text{II-82})$$

Il faut noter que ces trois solutions supplémentaires se réduisent aux autres lorsque les coefficients  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  sont nuls.

Comme précédemment, on peut calculer les différentes expressions de la polarisation :

- Phase tétragonale :

$$P_x = P_y = 0; P_z^2 = P_T^2 = \frac{\tilde{A}_{11}}{6B_1} \left[ -1 \pm \sqrt{1 - \frac{12\tilde{a}(T-T_0)B_1}{\tilde{A}_{11}^2}} \right] \quad (\text{II-83})$$

Remarquons que l'on retrouve bien  $P_T' = P_T$  si  $B_1 \ll 1$  pour la solution +.

- Phase orthorhombique :

$$P_x = P_y = 0; P_z^2 = P_T^2 = \frac{\tilde{A}_{11} + \tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2}{6(B_1 + B_2)} \left[ -1 \pm \sqrt{1 - \frac{12\tilde{a}(T-T_0)(B_1 + B_2)}{(\tilde{A}_{11} + \tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2)^2}} \right] \quad (\text{II-84})$$

- Phase rhomboédrique :

$$P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 = P_R^2 = \frac{\tilde{A}_{11} + 2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}}{6(B_1 + 2B_2 + B_3/3)} \left[ -1 \pm \sqrt{1 - \frac{12\tilde{a}(T-T_0)(B_1 + 2B_2 + B_3/3)}{(\tilde{A}_{11} + 2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})^2}} \right] \quad (\text{II-85})$$

Nous n'exprimons pas dans ce manuscrit la polarisation dans les autres phases, les expressions obtenues étant complexes. Ces phases ne semblent d'ailleurs pas avoir été observées expérimentalement. Nous nous bornerons dans ce qui suit à traiter uniquement les phases cubique, tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique.

L'énergie libre (II-55) prend pour les différentes phases une forme assez simple :

$$\tilde{F}(P_z, T) = \tilde{F}_C + \Gamma \left[ \Phi \frac{P_z^6}{6} - \Delta \frac{P_z^4}{4} + \tilde{a}(T-T_0) \frac{P_z^2}{2} \right] \quad (\text{II-86})$$

Si l'on utilise les indices  $C$ ,  $T$ ,  $O$  et  $R$  pour les phases cubique, tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique respectivement, on a :

$$\begin{aligned} \Delta_C &= 0; \quad \Phi_C = 0; \quad \Gamma_C = 0 \\ \Delta_T &= 2|\tilde{A}_{11}|; \quad \Phi_T = 6B_1; \quad \Gamma_T = 1 \\ \Delta_O &= 2|\tilde{A}_{11} + \tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2|; \quad \Phi_O = 6(B_1 + B_2); \quad \Gamma_O = 2 \\ \Delta_R &= 2|\tilde{A}_{11} + 2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}|; \quad \Phi_R = 6(B_1 + 2B_2 + B_3/3); \quad \Gamma_R = 3 \end{aligned} \quad (\text{II-87})$$

Notons que dans l'expression (II-86), le coefficient du terme en puissance 4 doit être négatif pour pouvoir décrire une transition du premier ordre comme l'approche de Landau le montre ([II-1] – [II-11]) (un facteur positif ne permet seulement de décrire qu'une transition du second ordre, même avec les termes d'ordre supérieur dans le développement de l'énergie libre). C'est pourquoi nous avons opté pour des facteurs  $\Delta$  explicitement positifs dans (II-87).

De plus, l'énergie libre en phase cubique s'écrit :

$$\tilde{F}_C = -\frac{3}{2}\alpha^2 (T-T_0)^2 (C_{11} + 2C_{12}) + C(T-T_0) \quad (\text{II-88})$$

Il est également possible d'écrire la polarisation  $P_z$  pour chaque phase sous la forme (attention au changement de signe devant  $\Delta$ ) :

$$P_z^2 = \frac{\Delta}{2\Phi} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{a}\Phi}{\Delta^2} (T - T_0)} \right] \quad (\text{II-89})$$

On peut réaliser une étude de la fonction (II-89), ou plutôt de la fonction inverse :

$$T - T_0 = -\frac{P_z^2}{\tilde{a}} \left[ \Phi P_z^2 - \Delta \right] \quad (\text{II-90})$$

La fonction (II-90) passe par un maximum  $T_{Max} - T_0$  lorsque :

$$T_{Max} - T_0 = \frac{\Delta^2}{4\tilde{a}\Phi} \quad (\text{II-91})$$

On a alors :

$$P_z^2(T_{Max}) = \frac{\Delta}{2\Phi} \quad (\text{II-92})$$

De plus, on a les valeurs particulières de la polarisation  $P_z$  en  $T = T_0$  :

$$P_z^2(T_0) = 0; \quad P_z^2(T_0) = \frac{\Delta}{\Phi} \quad (\text{II-93})$$

La polarisation est bien nulle pour l'état de référence (état à la température  $T_0$ ).

La transition entre deux phases se produit lorsqu'il y a égalité des énergies libres de chaque phase. Ainsi, pour la transition de l'état cubique à l'état tétragonal, c'est-à-dire à la température  $T_{C0}$ , il vient :

$$\Delta F = \tilde{F}(P_z, T) - \tilde{F}_C = \Gamma \left[ \Phi \frac{P_z^6}{6} - \Delta \frac{P_z^4}{4} + \tilde{a}(T - T_0) \frac{P_z^2}{2} \right] = 0 \quad (\text{II-94})$$

En remplaçant  $(T - T_0)$  par son expression (II-90), il vient :

$$\Delta F = \Gamma P_z^4(T) \left[ \frac{\Phi}{3} P_z^2(T) - \frac{\Delta}{4} \right] = 0 \quad (\text{II-95})$$

La solution non nulle est obtenue pour  $T = T_{C0}$  telle que :

$$P_z^2(T_{C0}) = \frac{3\Delta}{4\Phi} \quad (\text{II-96})$$

En remplaçant cette expression dans (II-94), on trouve :

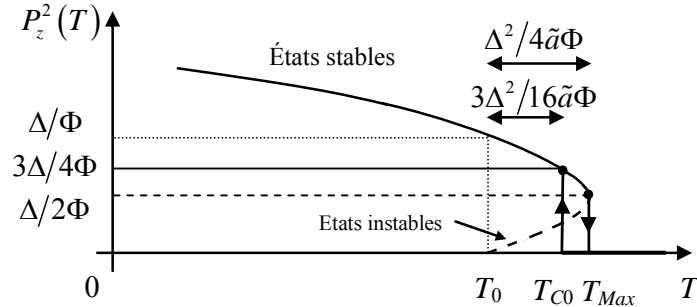
$$T_{C0} - T_0 = \frac{3\Delta^2}{16\tilde{a}\Phi} \quad (\text{II-97})$$

Ainsi, le matériau se trouve dans une phase polaire stable lorsque  $T < T_{C0}$ .

L'étude de la relation (II-95) en fonction de la polarisation montre que l'énergie libre comporte trois minima. Le premier pour  $P_z = 0$  et les deux autres donnés par (II-89). Si l'on prend l'énergie libre du premier minimum comme référence ( $\Delta F = 0$ ), l'énergie libre reste positive dans les deux autres minima si la température est comprise dans l'intervalle  $[T_0, T_{Max}]$ . Ceci signifie en particulier que, sur  $[T_{C0}, T_{Max}]$ , le système en phase polaire est placé dans un équilibre métastable. Ainsi, si l'on part de la phase polaire et que l'on augmente la température, la transition vers l'état non polaire se produit à  $T_{Max}$ . Par contre, si l'état de

départ est non polaire et que l'on diminue la température, la transition se produit à  $T_{C0}$ . Il y a donc apparition d'une hystérèse sur la fonction  $P_z(T)$  entre  $T_{C0}$  et  $T_{Max}$ . Celle-ci est bien observée expérimentalement [II-4] – [II-7].

Nous avons récapitulé ces résultats sur la Figure II-11.



**Figure II-11 :** Schéma représentant la variation du carré de la polarisation  $P_z$  en fonction de la température

Il est important de remarquer que la mesure de la polarisation se fait, sur des monocristaux tels  $BaTiO_3$  et  $KNbO_3$ , en partant de l'état polaire et en chauffant. Les valeurs des températures de transition que l'on peut déduire de l'expérience (par exemple à partir des Figure II-1 et Figure II-2) correspondent à la température  $T_{Max}$  et non à la température  $T_{C0}$ .

#### V-1-d- Expression de l'entropie et chaleur spécifique

L'entropie  $S$  varie également avec la température. En utilisant la définition (II-5) de  $S$  et l'expression (II-86) de l'énergie libre, on obtient :

$$S(T) = \Gamma \tilde{a} \frac{P_z^2(T)}{2} + S_c(T) \quad (II-98)$$

Dans ce qui précède, on a noté  $S_c(T)$  l'expression de l'entropie en phase cubique. Cette dernière s'écrit, en tenant compte de tous les termes dans (II-35) :

$$S_c(T) = 3\alpha^2 (C_{11} + 2C_{12})(T - T_0) + C \ln(T) \quad (II-99)$$

La différence d'entropie entre l'état tétragonal et l'état cubique est :

$$\Delta S(T) = \tilde{a} \frac{P_z^2(T)}{2} \quad (II-100)$$

À la température de transition,  $T_{C0}$ , l'entropie subit un saut de valeur. La polarisation à la température  $T_{C0}$  de transition étant donnée par (II-96), il vient :

$$\Delta S(T_{C0}) = S_T(T_{C0}) - S_c(T_{C0}) = -\frac{3\tilde{a}\Delta}{8\Phi} \quad (II-101)$$

La différence d'entropie entre l'état tétragonal et l'état cubique est négative. Ceci est logique puisque l'état cubique admet une plus haute symétrie que l'état tétragonal, donc une entropie plus faible.

Si l'on se réfère à la relation (II-9), l'expression de la chaleur spécifique est déduite celle de l'entropie par la relation :

$$c = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) \quad (II-102)$$



Compte tenu de (II-98), il vient :

$$c(T) = \Gamma \frac{\tilde{\alpha}^2 T}{2(\Delta^2 - 4\tilde{\alpha}(T - T_0))} + c_C = \Gamma \frac{\tilde{\alpha}^2 T}{2(2\Phi P_z^2(T) - \Delta)} + c_C \quad (\text{II-103})$$

Le facteur  $c_C$  est obtenu à partir de (II-99) et :

$$c_C = 3\alpha^2 (C_{11} + 2C_{12})T + C \quad (\text{II-104})$$

La chaleur spécifique contient non seulement le terme purement thermique  $C$  mais également un terme lié au couplage thermoélastique ainsi qu'un terme lié à la polarisation.

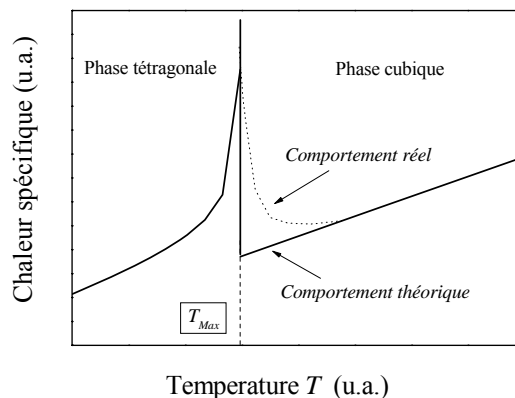
La relation (II-103) indique que la chaleur spécifique devient infinie lorsque :

$$P_z^2(T) = \frac{\Delta}{2\Phi} \quad (\text{II-105})$$

En utilisant (II-90), cela se produit à la température :

$$T - T_0 = \frac{\Delta^2}{4\tilde{\alpha}\Phi} \quad (\text{II-106})$$

Cette température correspond selon (II-91) à la température  $T_{Max}$ . Dans la pratique, la chaleur spécifique n'atteint pas une valeur infinie. Ainsi, lors de la transition, la chaleur spécifique  $c(T)$  présente un pic centré sur la température  $T_{Max}$  (Figure II-12). C'est bien ce que semble montrer l'expérience, comme on peut le voir dans les travaux de Shirane et Takeda [II-46]. Par contre, la variation de la chaleur spécifique n'est pas, dans l'expérience, aussi brutale que le comportement théorique le montre. Or, la détermination expérimentale de la chaleur latente est classiquement conduite à partir de la mesure de l'aire du pic [II-4]. Ceci a pour conséquence une surestimation de la valeur de la chaleur latente (voisine d'un facteur deux) que l'on peut déduire de ces mesures.



**Figure II-12 :** Allure de la chaleur spécifique lors de la transition de la phase tétragonale vers la phase cubique.

#### V-1-e- Paramètres de mailles

L'expérience montre que, sur un domaine restreint de températures, les paramètres de maille du cristal varient avec la température  $T$  en phase polaire comme en phase non polaire. Ceci est lié en particulier au phénomène de dilatation thermique : les interactions entre les

ions qui constituent le matériau deviennent de moins en moins intenses au fur et à mesure que la température s'élève ce qui conduit à une augmentation des distances interatomiques.

Étude en phase non polaire :

La déformation (II-60) se réduit à :

$$\bar{\bar{e}} = (T - T_0) \alpha \bar{I} \quad (\text{II-107})$$

La déformation, qui n'est due ici qu'à la dilatation thermique, apparaît comme isotrope. On note  $e_0$  la déformation dans ce cas et :

$$e_0(T) = (T - T_0) \alpha \quad (\text{II-108})$$

On obtient le paramètre de maille en phase non polaire par la relation :

$$e_0(T) = \frac{a(T) - a_0}{a_0} \Rightarrow a(T) = a_0 [1 + e_0(T)] \quad (\text{II-109})$$

$a_0$  correspond au paramètre de maille à la température de référence  $T_0$  (on a bien  $e_0(T) = 0$  lorsque  $a(T) = a_0$ ). Ainsi :

$$a(T) = a_0 [1 + (T - T_0) \alpha] \quad (\text{II-110})$$

Le paramètre de maille varie de façon linéaire avec la température comme l'indique l'expérience. La valeur du paramètre de maille  $a_0$  ne peut pas être déduite de l'expérience puisque la température  $T_0$  est en dehors du domaine de la phase non polaire. Puisque le comportement du paramètre de maille est linéaire en  $T$ , on peut toujours écrire :

$$a(T) = a_c [1 + (T - T_{c0}) \alpha] \quad (\text{II-111})$$

$a_c$  correspond au paramètre de maille mesuré à  $T = T_{c0}$  dont la valeur est connue.

Étude en phase polaire :

Si l'on considère l'équilibre mécanique (II-53), on obtient l'expression de la déformation en fonction de la polarisation et de la température (relation (II-60)). On a ainsi :

$$\bar{\bar{e}} = -\bar{\bar{Q}} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0) \alpha \bar{I} \quad (\text{II-112})$$

On obtient une déformation qui est la composition d'un terme d'électrostriction et d'un terme de dilatation thermique. Remarquons que le produit  $\bar{P} \otimes \bar{P}$  dépend également de  $(T - T_0)$  comme il sera explicité plus loin.

Les paramètres de maille et les déformations sont liés par :

$$e_{xx}(T) = \frac{a(T) - a_0}{a_0} ; e_{yy}(T) = \frac{b(T) - b_0}{b_0} ; e_{zz}(T) = \frac{c(T) - c_0}{c_0} \quad (\text{II-113})$$

$$a(T) = a_0 [1 + e_{xx}(T)] ; b(T) = b_0 [1 + e_{yy}(T)] ; c(T) = c_0 [1 + e_{zz}(T)]$$

$a(T)$ ,  $b(T)$  et  $c(T)$  correspondent aux paramètres de maille selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement, tandis que  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  sont ceux pris à la température de référence  $T_0$ .

Dans les différentes phases, on a ainsi :

$$\begin{aligned}
 \text{Cubique : } P_x = P_y = P_z = 0 &\Rightarrow a(T) = b(T) = c(T) \\
 \text{Tétraгонаle : } P_x = P_y = 0 ; P_z \neq 0 &\Rightarrow a(T) = b(T) \neq c(T) \\
 \text{Orthorhombique : } P_x = 0 ; P_y = P_z \neq 0 &\Rightarrow a(T) \neq b(T) = c(T) \\
 \text{Rhomboédrique : } P_x = P_y = P_z &\Rightarrow a(T) = b(T) = c(T)
 \end{aligned} \tag{II-114}$$

Dans ce qui suit, nous allons travailler pour soucis de simplicité sur les déformations plutôt que sur les paramètres de mailles, les relations (II-113) permettant de passer d'une grandeur à l'autre.

Nous exprimons tout d'abord les déformation  $e$  dans chaque phase polaire en fonction de la polarisation  $P_z$  (relation (II-60)) puis en fonction de la température  $T$  en explicitant  $P_z(T)$  (relation (II-89)).

- Phase tétraгонаle ( $e_{xx} = e_{yy} \neq e_{zz}$ ) :

$$\begin{aligned}
 e_{xx}(T) - \alpha(T - T_0) &= Q_{12} P_z^2 = Q_{12} \frac{\Delta_T}{2\Phi_T} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{a}\Phi_T}{\Delta_T^2} (T - T_0)} \right] \\
 e_{zz}(T) - \alpha(T - T_0) &= Q_{11} P_z^2 = Q_{11} \frac{\Delta_T}{2\Phi_T} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{a}\Phi_T}{\Delta_T^2} (T - T_0)} \right]
 \end{aligned} \tag{II-115}$$

- Phase orthorhombique ( $e_{xx} \neq e_{yy} = e_{zz}$ ) :

$$\begin{aligned}
 e_{xx}(T) - \alpha(T - T_0) &= 2Q_{12} P_z^2 = 2Q_{12} \frac{\Delta_o}{2\Phi_o} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{a}\Phi_o}{\Delta_o^2} (T - T_0)} \right] \\
 e_{zz}(T) - \alpha(T - T_0) &= (Q_{11} + Q_{12}) P_z^2 = (Q_{11} + Q_{12}) \frac{\Delta_o}{2\Phi_o} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{a}\Phi_o}{\Delta_o^2} (T - T_0)} \right]
 \end{aligned} \tag{II-116}$$

- Phase rhomboédrique ( $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz}$ ) :

$$e_{zz}(T) - \alpha(T - T_0) = (Q_{11} + 2Q_{12}) P_z^2 = (Q_{11} + 2Q_{12}) \frac{\Delta_R}{2\Phi_R} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{a}\Phi_R}{\Delta_R^2} (T - T_0)} \right] \tag{II-117}$$

Dans ce qui précède, nous avons soustrait à la déformation liée à la dilatation thermique,  $\alpha(T - T_0)$ , qui peut facilement s'obtenir à partir des paramètres de maille en phase cubique. On note dans la suite  $e^*$  la déformation  $e - \alpha(T - T_0)$ . Dans tous les cas, la déformation prend la forme :

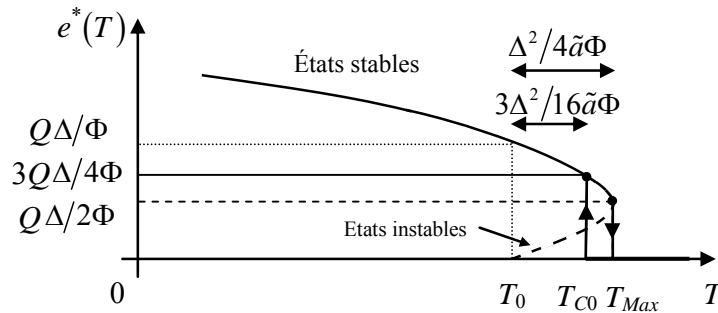
$$e^*(T) = Q^* P_z^2 = Q^* \frac{\Delta}{2\Phi} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{a}\Phi}{\Delta^2} (T - T_0)} \right] \tag{II-118}$$

L'expression de  $Q^*$  est donnée dans les relations (II-115) à (II-117).

Comme dans le cas de la polarisation, il est plus simple d'étudier la fonction inverse :

$$T - T_0 = -\frac{e^*}{\tilde{\alpha}Q^{*2}} [\Phi e^* - \Delta Q^*] \quad (\text{II-119})$$

Etant donné le lien simple entre  $e^*$  et  $P_z^2$  (relation (II-118)), l'étude de la fonction (II-119) est grandement facilitée. Le comportement de la déformation en fonction de la température est donné par le schéma qui suit (Figure II-13) déduit de celui de la Figure II-11.



**Figure II-13 :** Schéma représentant la variation du carré de la déformation  $e^*$  en fonction de la température

Notons également que les considérations sur l'hystérésis en température sur le domaine de température  $[T_0, T_{Max}]$  reste valable pour la déformation et donc pour les paramètres de maille. Rhodes [II-26] par exemple a bien observé cette hystérésis dans son étude des paramètres de maille de  $\text{BaTiO}_3$ .

Pour terminer, remarquons que le rapport des déformations  $e^*_{xx}$  et  $e^*_{zz}$  en phase tétragonale permet d'obtenir le rapport  $Q_{11}/Q_{12}$ . De plus, si les courbes expérimentales des paramètres de maille et de la polarisation constituent des données cohérentes, il est possible d'obtenir directement les valeurs de  $Q_{11}$  et de  $Q_{12}$ . C'est de cette manière que Yamada [II-43] a mesuré  $Q_{11}$  et  $Q_{12}$  pour  $\text{BaTiO}_3$ . Par contre, il ne précise pas s'il a pris soin de retirer la contribution de la dilatation thermique  $\alpha(T - T_0)$ . De leur côté, Cross et Rossetti [II-42] ont procédé de même pour  $\text{KNbO}_3$ . Par contre, la contribution  $\alpha(T - T_0)$  n'a pas été retirée des données expérimentales. Les valeurs de  $Q_{11}$  et  $Q_{12}$  qu'ils obtiennent sont donc entachés d'une certaine erreur. Il est également possible, connaissant  $\Delta_T$  et  $\Phi_T$  de déduire directement la valeur de  $Q_{11}$  ou de  $Q_{12}$  à partir des ajustements des données expérimentales par la relation (II-119).

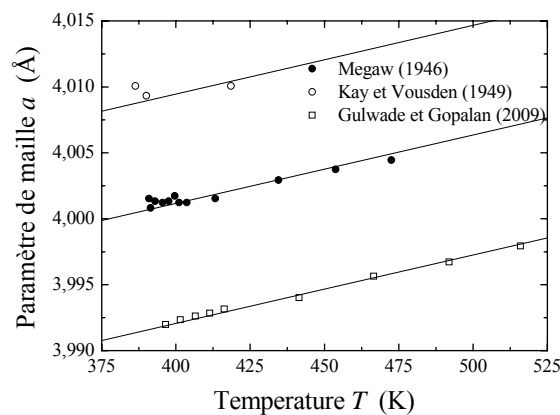
## V-2- Confrontation à l'expérience

Nous allons confronter les différents résultats théoriques obtenus précédemment avec l'expérience. Dans un premier temps, nous allons utiliser les données expérimentales obtenues en phase non polaire pour en déduire quelques valeurs des coefficients intervenant dans l'expression de l'énergie libre. Nous compléterons cette connaissance en nous intéressant dans un second temps aux données issues des phases polaires.

V-2-a- *Coefficient de dilatation thermique*

Nous allons tout d'abord chercher à déterminer le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  à partir du paramètre de maille en phase non polaire (relation (II-110)). En ce qui concerne  $\text{BaTiO}_3$ , les premières mesures sont dues à Megaw [II-34]. On trouve également des données dues à Kay et Vousden [II-27], mais ces dernières ne font apparaître que trois points dans la phase cubique qui, de surcroît, sont très en dessus des valeurs reportées par Megaw. On trouve également des données dans l'article de Gulwade et Gopalan [II-47]. Les valeurs qu'ils reportent pour  $\text{BaTiO}_3$  monocristallin diffèrent également des mesures précédentes. L'ensemble de ces données est reporté sur la Figure II-14. Dans chacun des cas, on a comparé l'expérience avec la relation (II-110) (trait plein sur la figure). Pour les trois mesures, on constate que la pente est la même. Le décalage entre les mesures est dû à une différence entre les paramètres  $a_C$  ainsi qu'entre les températures  $T_{C0}$ . Nous avons déjà indiqué que ces grandeurs variaient avec les défauts présents dans l'échantillon.

La mesure des pentes conduit à la valeur  $\alpha = 1,305 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Une valeur de  $1,57 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  a été reportée par Rhodes [II-48]. Shirane et Takeda [II-46] indiquent pour la phase cubique la valeur de  $0,98 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Cependant, leur étude est réalisée sur un polycristal. Les mesures récentes de Radhika Rao et Umarji [II-49] montrent que  $\alpha = 1,288 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . L'ordre de grandeur du coefficient de dilatation thermique est bien celui trouvé dans la littérature. L'approche semble correcte, du moins au voisinage de la température de Curie.



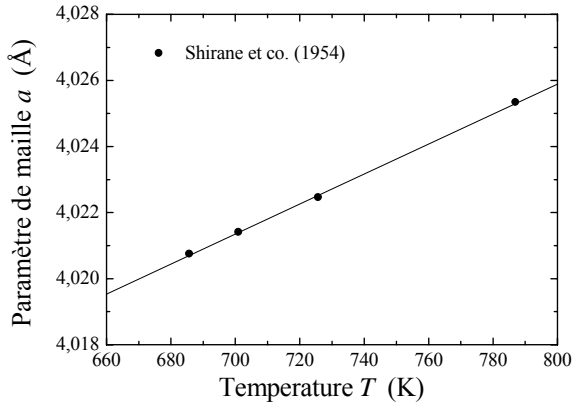
**Figure II-14 :** Paramètres de mailles de  $\text{BaTiO}_3$  en phase cubique selon Megaw [II-34], Kay et Vousden [II-27], Gulwade et Gopalan [II-47]. Comparaison avec l'expression théorique (II-110).

Nous avons également cherché à conforter notre approche en utilisant d'autres ferroélectriques monocristallins que  $\text{BaTiO}_3$ . Il existe assez peu de mesures, hormis sur  $\text{KNbO}_3$ . Nous avons utilisé les données de Shirane et co. [II-32] (Figure II-15). Nous trouvons  $\alpha = 1,130 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . D'autres données, provenant de Moure et co [II-50] et concernant  $\text{NaNbO}_3$ , sont reportées sur la Figure II-16. La valeur déduite de  $\alpha$  est  $1,876 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

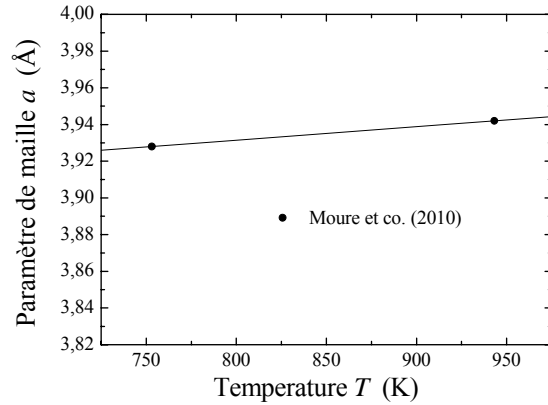
Pour terminer, nous pouvons déduire la valeur du paramètre  $\beta$ . On a en effet ((II-49)) :

$$\beta = -\alpha(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-120})$$

Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, les coefficients  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont assez bien connus bien qu'ils dépendent eux aussi fortement des défauts présents dans le matériau (paragraphe IV-4-a). Si l'on retient les valeurs mesurées par Berlincourt et Jaffe [II-40] ( $C_{11} = 255$  GPa et  $C_{12} = 82$  GPa), on obtient  $\beta = -5,5$  MPa·K<sup>-1</sup>. On arrive à  $\beta = -8,3$  MPa·K<sup>-1</sup> avec les données de Hlinha et Márton [II-15] ( $C_{11} = 275,0$  GPa,  $C_{12} = 179,0$  GPa) et  $\beta = -6,7$  MPa·K<sup>-1</sup> avec celles de Wang et co. [II-37] ( $C_{11} = 305$  GPa,  $C_{12} = 106$  GPa). Pour KNbO<sub>3</sub>, et en retenant les valeurs mesurées de Cross et Rossetti [II-42] ( $C_{11} = 255$  GPa,  $C_{12} = 80$  GPa), il vient  $\beta = -4,7$  MPa·K<sup>-1</sup>.



**Figure II-15 :** Paramètres de mailles de KNbO<sub>3</sub> en phase cubique selon Shirane et co. [II-32]. Comparaison avec l'expression théorique (II-110).



**Figure II-16 :** Paramètres de mailles de NaNbO<sub>3</sub> en phase cubique selon Moure et co. [II-50]. Comparaison avec l'expression théorique (II-110).

### V-2-b- Coefficient thermoélectrique

Le coefficient  $\tilde{a}$  peut être obtenu à partir de l'entropie et de la polarisation à la transition. En effet, les relations (II-101) et (II-92) permettent d'écrire :

$$\tilde{a} = -\frac{4 \Delta S(T_{C0})}{3 P_z^2(T_{Max})} = \frac{4 L}{3 T_{C0} P_z^2(T_{Max})} \quad (\text{II-121})$$

Nous avons introduit dans l'équation précédente la chaleur latente  $L$  due au changement de phase tétragonal vers cubique.

Les valeurs expérimentales des chaleurs latentes sont indiquées dans le Tableau II-2. Les polarisations spontanées aux transitions sont reportées sur la Figure II-1 pour BaTiO<sub>3</sub> et la Figure II-2 pour KNbO<sub>3</sub>. Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, nous avons utilisé les données de Vieder [II-25] et Merz [II-19], ce qui conduit à une température  $T_{Max} = 375,7$  K et à une polarisation  $P_z(T_{Max}) = 0,181$  C·m<sup>-2</sup>. Pour KNbO<sub>3</sub>, on a  $T_{Max} = 695,2$  K et  $P_z(T_{Max}) = 0,251$  C·m<sup>-2</sup>. Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, la valeur de  $\tilde{a}$  est comprise entre 0,52 et 0,65 MJ·K<sup>-1</sup>·C<sup>-2</sup>·m. Pour KNbO<sub>3</sub>, on obtient  $\tilde{a}$  entre 0,57 et 0,67 MJ·K<sup>-1</sup>·C<sup>-2</sup>·m.

Cette méthode pour obtenir le coefficient  $\tilde{a}$  n'est en fait pas très fiable car elle nécessite une bonne détermination de la chaleur latente  $L$ . Comme signalé précédemment, on surestime sans doute la valeur de  $L$ . Nous verrons plus loin que l'on peut retenir, à partir d'expériences plus appropriées, la valeur  $\tilde{a} = 0,316$  MJ·K<sup>-1</sup>·C<sup>-2</sup>·m pour BaTiO<sub>3</sub> et  $\tilde{a} = 0,091$  MJ·K<sup>-1</sup>·C<sup>-2</sup>·m pour KNbO<sub>3</sub>.

V-2-c- *Polarisation et coefficients de rigidité diélectrique*

Pour chaque phase polaire, la polarisation spontanée, qui varie en fonction de  $(T_0 - T)$ , dépend uniquement des coefficients  $\Delta$ ,  $\Phi$  et  $\tilde{a}$  (relation (II-89)). Il est donc possible, de déterminer les valeurs de  $\tilde{A}_{11}$ ,  $\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$ . Pour cela, il semble plus simple de tracer la température  $T$  en fonction de  $P_z^2$  et d'utiliser l'expression (II-90). En principe, l'ajustement des données expérimentales par l'expression (II-90) permet d'obtenir la valeur de la température  $T_0$  de l'état de référence. Cependant, le faible domaine de températures où l'on peut obtenir la polarisation spontanée (notamment en phases orthorhombique et rhomboédrique) conduit à une incertitude trop élevée sur  $T_0$  (les valeurs ainsi obtenues varient de quelques kelvins à 400 K pour BaTiO<sub>3</sub> !). Comme précédemment pour  $\tilde{a}$ , nous utilisons une valeur obtenue plus loin à partir d'une autre source expérimentale.

On s'intéresse tout d'abord à BaTiO<sub>3</sub>. La température de l'état de référence retenue est  $T_0 = 367,7$  K pour BaTiO<sub>3</sub>. En exploitant les données de la phase tétragonale, on obtient  $\tilde{A}_{11} = (0,27 \pm 0,01) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$  et  $B_1 = (2,12 \pm 0,05) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$ . En utilisant ces valeurs, les données de la phase orthorhombique conduisent à  $\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2 = -0,51 \pm 0,04) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$  et  $B_2 = (-1,3 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$ . Pour la phase rhomboédrique, il vient  $\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2 = (-0,5 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$  et  $B_3 = (15 \pm 8) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$ .

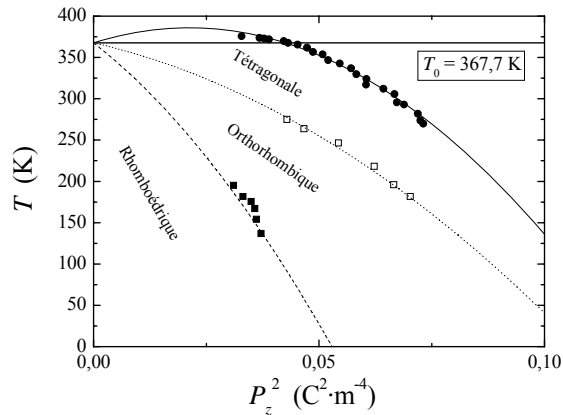
Si l'incertitude sur la valeur des coefficients  $\tilde{A}_{11}$  et  $B_1$  est acceptable en phase tétragonale (environ 3 %), les erreurs sont beaucoup plus élevées en phase orthorhombique et rhomboédrique. Ceci est lié d'une part au faible nombre de points expérimentaux disponibles pour ces phases et aux erreurs de mesure elles-mêmes qui semblent élevées. Si la valeur de  $\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2$  diffère entre les deux déterminations, les domaines d'incertitudes se recouvrent. Aussi, dans le but d'obtenir un premier jeu de paramètres cohérents, et compte tenu des incertitudes obtenues pour la phase rhomboédrique, nous choisissons de prendre la valeur  $\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2 = (-0,47 \pm 0,04) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$  de la phase orthorhombique. En refaisant les ajustements, on trouve  $B_2 = (-1,1 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$  et  $B_3 = (8,0 \pm 0,5) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$ .

Au final, les valeurs des différents coefficients sont reportées sur le Tableau II-3. La Figure II-17 montre les évolutions de la polarisation correspondantes.

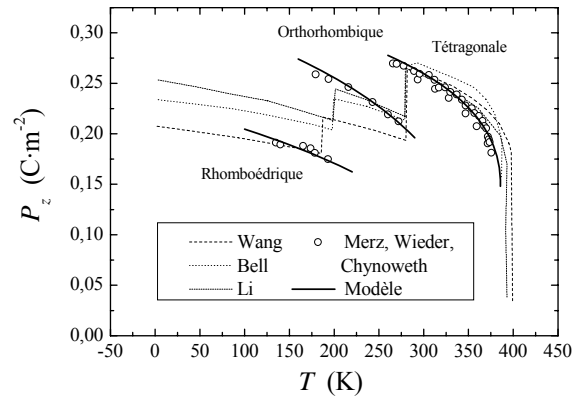
La figure permet de comparer l'évolution de la polarisation  $P_z$  en fonction de la température  $T$  issue du modèle proposé ici avec l'expérience d'une part (Merz [II-19], Vieder [II-25] et Chynoweth [II-23]) et les résultats des autres approches théoriques d'autre part (Wang [II-11], Bell [II-10] et Li [II-9]). Dans toutes les phases, notre approche rend mieux compte de l'expérience que les autres approches. L'accord est bien meilleur notamment dans la phase tétragonale pour notre modèle. De plus, on remarque que si les résultats de Wang rendent correctement compte de l'expérience pour la phase rhomboédrique, ce n'est pas le cas en phase orthorhombique. De même, les résultats de Bell ou de Li sont en bon accord avec l'expérience en phase orthorhombique mais ne le sont plus en phase rhomboédrique.

$\tilde{A}_{11} = (0,27 \pm 0,01) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$		$\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44} / 2 = (-0,47 \pm 0,04) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$
$B_1 = (2,12 \pm 0,05) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$	$B_2 = (-1,1 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$	$B_3 = (8,0 \pm 0,5) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$

**Tableau II-3 :** Valeurs des coefficients tirées des données expérimentales pour BaTiO<sub>3</sub>



**Figure II-17 :** Polarisation  $P_z^2$  pour les différentes phases polaire de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température  $T$ . Comparaison avec l'expérience (Vieder [II-25] et Chynoweth [II-23])



**Figure II-18 :** Comparaison entre les résultats issus du modèle avec ceux fondés sur l'approche de Landau (Wang [II-11], Bell [II-10] et Li [II-9]) d'une part et à l'expérience Merz [II-19], Vieder [II-25] et Chynoweth [II-23]) d'autre part pour BaTiO<sub>3</sub>

Les données sur KNbO<sub>3</sub> sont difficilement exploitables. Comme dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, la valeur de  $T_0$  est trouvée par ailleurs et  $T_0 = 741,4 \text{ K}$ . L'exploitation des données en phase tétragonale conduit à  $\tilde{A}_{11} = (0,2 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$  et  $B_1 = (1,2 \pm 0,4) \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{C}^{-2}$ . Les incertitudes sont ici très fortes. Les données de la phase orthorhombique ne sont pas exploitables.

#### V-2-d- Température de transition

Il est maintenant possible de calculer la température de transition  $T_{C0}$  à l'aide la relation (II-97).

Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, on obtient  $T_{C0} - T_0 = 13,7 \text{ K}$  ce qui est bien dans l'ordre de grandeur (environ 10 K) précisé par Fatuzzo et Merz [II-4]. Avec  $T_0 = 367,7 \text{ K}$ , la transition se place à  $T_{C0} = 381,4 \text{ K}$ , ce qui correspond également à la valeur observée sur les données expérimentales utilisées (Merz [II-19] et Chynoweth [II-23]).

Pour KNbO<sub>3</sub>, on a retenu  $T_0 = 741,4 \text{ K}$ . Avec les paramètres déterminés précédemment, on obtient  $T_{C0} - T_0 = 60,6 \text{ K}$  soit  $T_{C0} = 801,9 \text{ K}$ . Cross et Rossetti [II-42] relève un écart d'environ 53 K, valeur proche de celle déduite du modèle. Par contre, les mesures de permittivité de Shirane [II-33] indiquent  $T_{C0} = 883 \text{ K}$ . L'écart important n'est pas à mettre sur le compte de la grande incertitude sur les paramètres  $\tilde{A}_{11}$  et  $B_1$  mais pourrait être plutôt attribué à des problèmes de mesures ...



V-2-e- Chaleur spécifique et coefficients élastiques

En phase cubique, l'expression de la chaleur spécifique  $c_C(T)$  s'obtient par la relation (II-103) lorsque  $P_z = 0$  (et  $\Gamma = 0$ ) :

$$c_C(T) = 3\alpha^2 (C_{11} + 2C_{12})T + C \quad (\text{II-122})$$

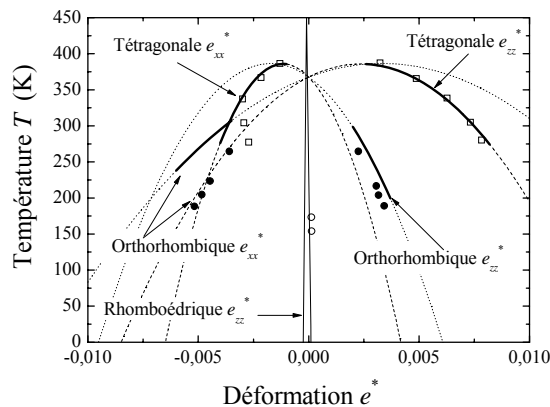
Le comportement en température est linéaire, ce qui semble être conforme à l'observation expérimentale. Jona et Shirane [II-6] reporte dans leur livre la variation de la chaleur spécifique de BaTiO<sub>3</sub> monocristallin avec la température. Cependant, il existe peu de points expérimentaux dans la phase cubique et un ajustement de  $c_C(T)$  par une loi linéaire reste difficile. On peut toutefois relever une pente de l'ordre  $3,3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ , ce qui conduit à une valeur de  $(C_{11} + 2C_{12}) \approx 6500 \text{ GPa}$  (on a utilisé la valeur  $\alpha = 1,305 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  obtenue pour le monocristal). L'ordre de grandeur pour les coefficients élastiques est dix fois trop élevé. L'ajustement précédent permet également d'obtenir une valeur de  $C \approx 2,8 \text{ MJ K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ .

Nous avons cherché d'autres sources de données expérimentales pour BaTiO<sub>3</sub>. Morimoto et co. [II-51] ont travaillé sur des céramiques. La chaleur spécifique évolue, en phase cubique, de façon linéaire avec la température. La mesure de la pente de la droite  $c_C(T)$  conduit à la valeur de  $1624 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ , ce qui, en utilisant  $\alpha = 0,98 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (valeur obtenue pour le polycristal), donne  $(C_{11} + 2C_{12}) = 5640 \text{ GPa}$ . L'ordre de grandeur est encore une fois dix fois trop important. Nous n'avons pour l'instant pas d'explication à cette différence importante. La valeur de la constante  $C$  déterminée avec ces données expérimentales est de  $C = 1,85 \text{ MJ K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ . L'ordre de grandeur est le même que dans l'expérience rapportée par Jona et Shirane [II-6].

V-2-f- Déformations et coefficients électrostrictifs

Il est plus simple de travailler avec les déformations  $e^*$  plutôt qu'avec les paramètres de maille. Dans toutes les phases polaires, la déformation est donnée par la relation (II-119).

Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, les déformations  $e^*$  sont déduites des paramètres de maille expérimentaux mesurés par Kay et Vousden [II-27]. Le résultat est porté sur la Figure II-19.

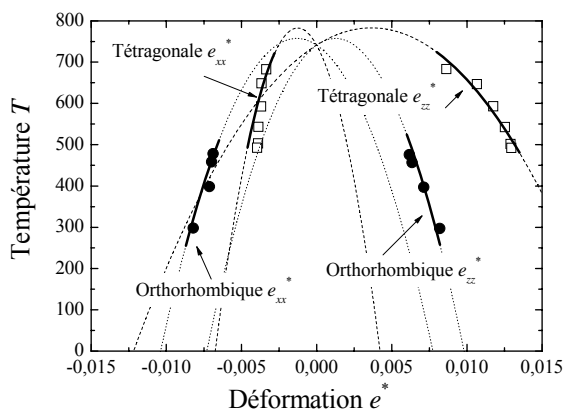


**Figure II-19 :** Déformations  $e^*$  dans chaque phase polaire pour BaTiO<sub>3</sub> déterminées à partir des données de Kay et Vousden [II-27]. Comparaison avec l'expression théorique (II-119).

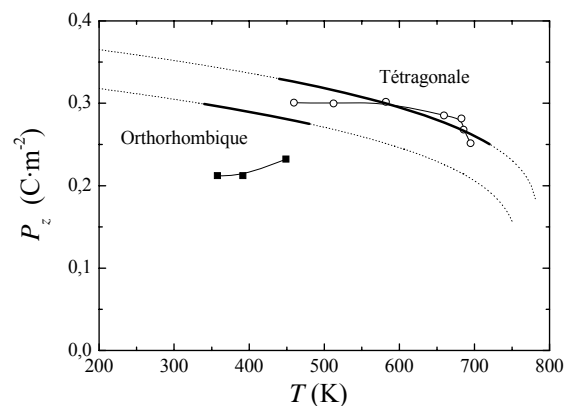
Les ajustements des données expérimentales permettent de déterminer les valeurs des coefficients  $Q_{11}$  et  $Q_{12}$  (voir les relations (II-115) à (II-117)). Pour cela, nous avons utilisé les valeurs centrales des coefficients  $\tilde{A}$  et  $B$  du Tableau II-3.

Les données de la phase tétragonale permettent d'obtenir  $Q_{11} = (0,111 \pm 0,001) \text{ m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$  et  $Q_{12} = (-0,055 \pm 0,001) \text{ m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$ . Ces valeurs sont assez proches de celles mesurées par Yamada [II-43] mais aussi de celle retenues par Hlinka et Márton [II-15] pour leur modèle. Remarquons que nous avons volontairement retiré les points de plus basses température dans le cas de  $e_{xx}^*$  lors de l'ajustement, l'erreur sur  $Q_{12}$  étant sinon plus grande que  $Q_{12}$  ! On déduit  $Q_{11} + Q_{12} = (0,056 \pm 0,02) \text{ m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$  et  $2Q_{12} = (-0,106 \pm 0,002) \text{ m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$  pour la phase orthorhombique. Si ces valeurs permettent bien de rendre compte de la déformation  $e_{zz}^*$ , ce n'est pas le cas pour  $e_{xx}^*$ . La valeur de  $Q_{12}$  est beaucoup trop importante et elle devrait plutôt être de l'ordre de  $-0,04$ . On déduit également  $Q_{11} + 2Q_{12} = 0,002 \text{ m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$  pour la phase rhomboédrique, ce qui permet bien de rendre compte des données expérimentales. On peut remarquer que l'on a  $Q_{11} \approx -2 Q_{12}$ , signifiant que seules les composantes déviatoriques interviennent.

Dans l'ensemble, le jeu de paramètres déterminé pour  $\text{BaTiO}_3$  par ajustement du modèle avec les données expérimentales permet de rendre compte assez correctement du comportement des grandeurs physiques dans toutes les phases hormis en phase orthorhombique où quelques problèmes subsistent. Il faut cependant noter que, en réalité, cette phase polaire ne respecte pas tout à fait la symétrie orthorhombique. La polarisation spontanée devrait théoriquement former un angle de  $45^\circ$  avec l'axe  $z$  alors qu'il n'est en réalité que de  $35^\circ$  [II-5]. On peut voir ici une origine possible des désaccords observés en phase orthorhombique entre modèle et expérience. Il faut également noter que les paramètres de mailles mesurés par Kay et Vousden [II-27] sont assez différents de ceux reportés par Rhodes [II-26], ce qui peut également expliquer les désaccords entre modèle et expérience.



**Figure II-20 :** Déformations  $e^*$  dans chaque phase polaire pour  $\text{KNbO}_3$  déterminées à partir des données de Shirane et co. [II-33]. Comparaison avec l'expression théorique (II-119).



**Figure II-21 :** Comparaison entre les résultats issus du modèle et de l'expérience (Triebwasser [II-30]) pour  $\text{KNbO}_3$

Le travail réalisé sur  $\text{BaTiO}_3$  peut être conduit sur  $\text{KNbO}_3$  (Figure II-20). Les données expérimentales utilisées sont celles de Shirane et co. [II-33]. La difficulté tient alors au fait

que les valeurs de  $\tilde{A}_{11}$ ,  $\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  sont mal ou non connues et il est très difficile d'obtenir des valeurs cohérentes pour ces coefficients. De plus, le coefficient  $B_3$  reste inaccessible, les données dans la phase rhomboédrique étant absentes.

Les ajustements permettent cependant de trouver les valeurs des coefficients reportées dans le Tableau II-4. Pour tous ces coefficients, les incertitudes sont assez importantes. Remarquons cependant que  $\tilde{A}_{11}$  et  $B_1$  sont bien dans le domaine d'incertitude indiqué précédemment. Les ajustements conduisent également à  $Q_{11} = 0,13 \text{ m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$  et  $Q_{12} = 0,045 \text{ m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$ , valeurs similaires à celles mesurée par Cross et Rossetti [II-42] et très proches de celles utilisées par Liang et co. [II-44].

Nous avons utilisé ces coefficients pour obtenir la variation de la polarisation avec la température. Le résultat est reporté sur la Figure II-21. Le modèle permet de rendre compte de l'expérience, notamment en phase tétragonale, même si les données mesurées semblent entachées d'une très grande incertitude.

$\tilde{A}_{11} = 0,2 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-2}$	$\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}/2 = -0,04 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-2}$
$B_1 = 0,8 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-2}$	$B_2 = 0,3 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-2}$

**Tableau II-4 :** Valeurs des coefficients tirées des données expérimentales pour  $\text{KNbO}_3$

Il est intéressant de constater que ces tendances observées sur  $\text{BaTiO}_3$  se retrouvent également sur  $\text{KNbO}_3$ . Cela traduit sans doute le fait que la nature et les propriétés des liaisons chimiques à l'origine des propriétés diélectrique, élastique et thermique de ces deux matériaux sont très semblables.

## VI- Étude en présence d'un champ électrique appliqué

L'application d'un champ électrique externe change l'équilibre de la polarisation. L'équation (II-68) s'écrit simplement :

$$\bar{E} = \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{e}} \quad (\text{II-123})$$

On a ainsi :

$$\left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{e}} = \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial (\bar{P} \otimes \bar{P})} \right)_{T, \bar{e}} : \left( \frac{\partial (\bar{P} \otimes \bar{P})}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{e}} = 2 \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial (\bar{P} \otimes \bar{P})} \right)_{T, \bar{e}} \cdot \bar{P} = \bar{E} \quad (\text{II-124})$$

En utilisant l'expression (II-55), il vient :

$$2 \left\{ \bar{\bar{B}} (\bar{P}^{\otimes 4}) + (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \bar{\bar{A}} + \tilde{a} (T - T_0) \bar{\bar{I}} \right\} \cdot \bar{P} = \bar{E} \quad (\text{II-125})$$

Si l'on explicite les composantes, on obtient :

$$\begin{aligned} E_x &= \left\{ 6B_1 P_x^4 + \left[ 4B_2 (P_y^2 + P_z^2) + 2\tilde{A}_{11} \right] P_x^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[ 2B_2 (P_y^4 + P_z^4) + 2B_3 P_y^2 P_z^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}) (P_y^2 + P_z^2) + 2\tilde{a} (T - T_0) \right] \right\} P_x \\ E_y &= \left\{ 6B_1 P_y^4 + \left[ 4B_2 (P_x^2 + P_z^2) + 2\tilde{A}_{11} \right] P_y^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[ 2B_2 (P_x^4 + P_z^4) + 2B_3 P_x^2 P_z^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}) (P_x^2 + P_z^2) + 2\tilde{a} (T - T_0) \right] \right\} P_y \\ E_z &= \left\{ 6B_1 P_z^4 + \left[ 4B_2 (P_x^2 + P_y^2) + 2\tilde{A}_{11} \right] P_z^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[ 2B_2 (P_x^4 + P_y^4) + 2B_3 P_x^2 P_y^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}) (P_x^2 + P_y^2) + 2\tilde{a} (T - T_0) \right] \right\} P_z \end{aligned} \quad (\text{II-126})$$

Dans les relations précédentes, les composantes du champ sont imposées (champ appliqué). De ce fait, de nombreuses situations peuvent se rencontrer. Dans ce qui suit, nous allons nous restreindre au cas particulier, souvent rencontré, où le champ est appliqué uniquement selon l'axe  $z$  ( $E_x = E_y = 0$ ). D'autres cas particuliers pourraient être étudiés de façon similaire.

### VI-1- Polarisation

Supposons qu'un champ  $E_z$  s'applique sur le matériau. Supposons également dans un premier temps que les termes de polarisation d'ordre supérieur sont négligeables.

Lorsque  $E_x = E_y = 0$ , une première solution du système (II-126) est  $P_x = P_y = 0$  et  $P_z \neq 0$ . La polarisation se développant uniquement selon l'axe  $z$ , l'état du cristal est tétragonal. La polarisation  $P_z$  est alors solution de l'équation :

$$2\tilde{A}_{11} P_z^3 - 2\tilde{a} (T_0 - T) P_z = E_z \quad (\text{II-127})$$

Le système (II-126) admet d'autres solutions. On trouve d'une part  $P_x = 0$  (ou  $P_y = 0$ ) et  $P_y \neq P_z \neq 0$  (ou  $P_x \neq P_z \neq 0$ ) et d'autre part  $P_x = P_y \neq P_z \neq 0$ . On retrouve

l'analogie des phases orthorhombique et rhomboédrique en l'absence de champ appliqué mais avec une contribution supplémentaire de la polarisation selon l'axe  $z$ .

La relation entre le champ électrique et la polarisation n'est pas linéaire. Elle est représentée sur la Figure II-22 pour diverses températures pour la solution « tétragonal ». Lorsque  $T < T_0$ , il apparaît une polarisation permanente  $P_r$  ainsi qu'un champ coercitif  $E_C$ .

À partir de la relation (II-127), la polarisation permanente  $P_r$  s'obtient lorsque le champ  $E_z = 0$  (si  $T < T_0$ ). Il vient :

$$P_r = \pm \sqrt{\frac{\tilde{a}(T_0 - T)}{\tilde{A}_{11}}} \quad (\text{II-128})$$

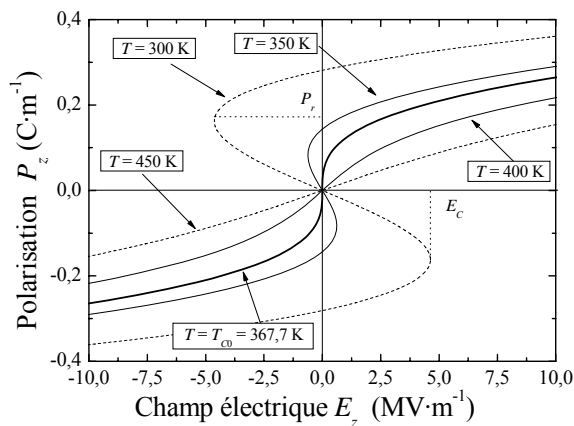
De même, on peut déterminer le champ coercitif  $E_C$  pour  $T < T_0$ . Celui-ci correspond au minimum de la courbe  $E_z(P_z)$ . Ainsi :

$$\frac{\partial E_z}{\partial P_z} = 6\tilde{A}_{11}P_z^2 - 2\tilde{a}(T_0 - T) = 0; \quad P_C = \pm \sqrt{\frac{\tilde{a}}{3\tilde{A}_{11}}(T_0 - T)} \quad (\text{II-129})$$

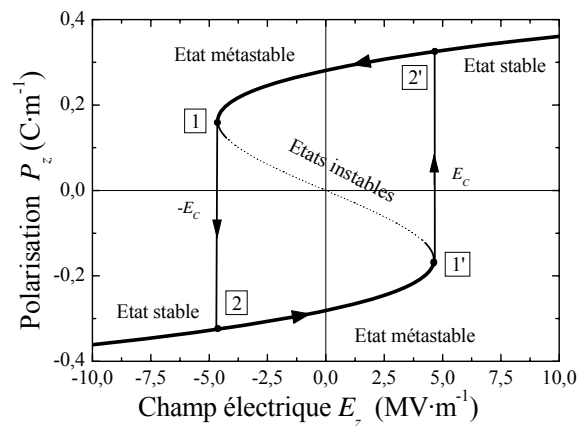
En injectant cette relation dans l'expression de  $E_z$ , il vient :

$$E_C = \pm \sqrt{\frac{2}{\tilde{A}_{11}} \left[ \frac{2\tilde{a}(T_0 - T)}{3} \right]^{3/2}} \quad (\text{II-130})$$

Notons que la partie centrale de la courbe  $P_z(E_z)$  est instable puisque sa dérivée, qui représente la permittivité, est négative. Ainsi, si l'on applique un champ électrique alternatif, variant très lentement de  $-E_m$  à  $E_m$  avec  $E_m > E_C$  (nous ne prenons pas ici en considération les conséquences des pertes diélectriques liées à la variation de  $P$  au cours du temps sur le cycle  $P - E$ , ce qui revient à travailler à fréquence nulle), on passe directement de l'état 1 à l'état 2 (ou de 1' à 2') ainsi que le montre la Figure II-23. Il y a alors un renversement de la polarisation : elle passe de  $\pm P_r$  à  $\mp P_r$ .



**Figure II-22 :** Relation entre la polarisation  $P_z$  et le champ électrique appliqué  $E_z$  dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  en phase tétragonale pour différentes températures



**Figure II-23 :** Polarisation en fonction d'un champ électrique appliqué alternatif. Le graphe montre les zones d'instabilités et le chemin réellement suivi.

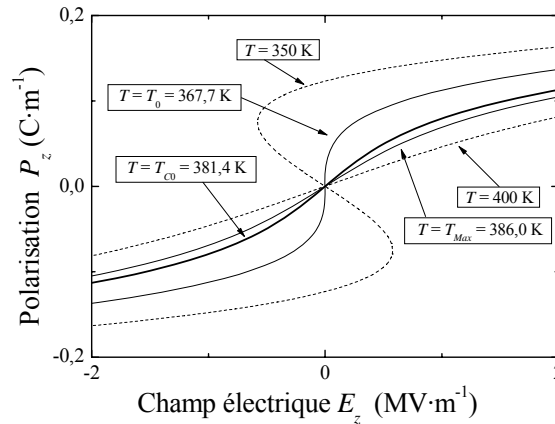
Si, désormais, nous ne négligeons plus les termes de polarisation d'ordre supérieur, les solutions du système (II-126) sont encore une fois analogues à celles trouvées sans champ appliqué mais avec la contribution supplémentaire de la polarisation selon l'axe  $z$  (on retrouve

les phase « tétragonale », « orthorhombique », « rhomboédrique » ainsi que les trois phases supplémentaires).

Comme précédemment, nous allons nous focaliser sur le cas particulier où  $E_x = E_y = 0$  et sur la solution tétragonale. La polarisation  $P_z$  est alors solution de l'équation ( $P_x = P_y = 0$  dans (II-126)) :

$$6B_1 P_z^5 + 2\tilde{A}_{11} P_z^3 - 2\tilde{a}(T_0 - T) P_z = E_z \quad (\text{II-131})$$

Nous avons représenté sur la Figure II-24 le comportement de  $P_z(E_z)$  à diverses températures. En dehors de l'intervalle  $[T_0 - T_{Max}]$ , le comportement est similaire à celui reporté sur la Figure II-22 et le système réagit à l'action dans champ alternatif comme indiqué précédemment. Par contre, au sein de cet intervalle, le ferroélectrique se trouve dans un état métastable comme indiqué dans le paragraphe V-1-c- (Figure II-11).



**Figure II-24 :** Relation entre la polarisation  $P_z$  et le champ électrique appliqué  $E_z$  dans le cas de  $BaTiO_3$  en phase tétragonale pour différentes températures en tenant compte des termes de polarisation d'ordre 6.

Globalement, le comportement reste le même avec et sans termes supplémentaires. Merz a cependant montré que, dans le domaine de température où l'état du système est métastable ( $T_{C0} < T < T_{Max}$ ), il est possible d'observer des cycles plus complexes [II-19]. Ceci dépend fortement des valeurs relatives entre les coefficients  $\tilde{a}$ ,  $\tilde{A}_{11}$  et  $B_1$ . Dans notre cas, les valeurs retenues ne permettent pas d'observer franchement ce phénomène.

## VI-2- Imperméabilité et permittivité

On peut obtenir l'imperméabilité en dérivant le champ électrique (relation (II-125)) par rapport à la polarisation. Ainsi :

$$\bar{\eta} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{P}} \right)_{E, \bar{e}} = 2 \left\{ \bar{B}(\bar{P}^{\otimes 4}) + (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \bar{A} + \tilde{a}(T - T_0) \bar{I} \right\} + 6\bar{P} : \bar{B}(\bar{P}^{\otimes 3}) + 4\bar{P} : \bar{A} : \bar{P} \quad (\text{II-132})$$

Si l'on se restreint au cas des faibles champs appliqués, on peut considérer que la perturbation apportée par ce champ est négligeable et que l'état du matériau reste proche de l'état sans champ appliqué. Ainsi, le matériau se présente quasiment, selon la température, dans une phase cubique, tétragonale, orthorhombique ou rhomboédrique. Nous allons, dans ce

qui suit, déduire l'expression de l'imperméabilité (ou de la susceptibilité) pour des faibles perturbations pour la phase non polaire, puis pour les phases polaires.

Étude en phase non polaire :

En symétrie cubique, la polarisation est nulle, d'où :

$$\bar{\eta}_c = 2\tilde{a}(T - T_0)\bar{I} \quad (\text{II-133})$$

La susceptibilité en phase non polaire, qui est isotrope, s'écrit ainsi :

$$\chi = \frac{1}{2\tilde{a}(T - T_0)} = \frac{\mathcal{C}}{T - T_0} \quad (\text{II-134})$$

On retrouve la loi de Curie. La constante de Curie  $\mathcal{C}$  est donnée par  $2\tilde{a}$ . Expérimentalement, il est plutôt habituel de mesurer la permittivité relative  $\varepsilon_r$  du matériau :

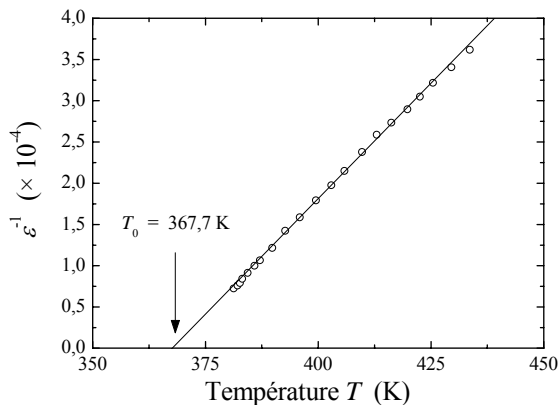
$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \approx \chi = \frac{1}{2\tilde{a}(T - T_0)} \quad (\text{II-135})$$

Il vient alors :

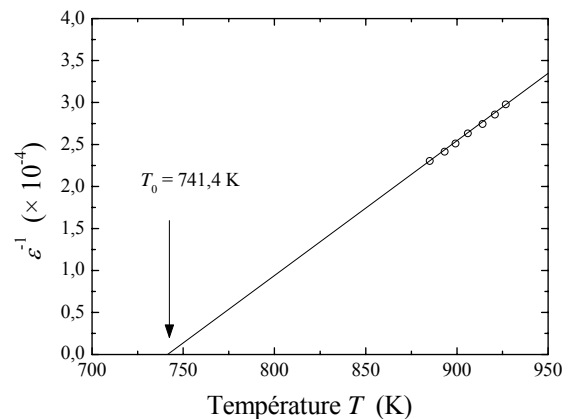
$$\mathcal{C} = \frac{1}{2\varepsilon_0 \tilde{a}} \quad (\text{II-136})$$

$\varepsilon_0$  représente la permittivité du vide ( $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Il est important de remarquer que la variation linéaire de l'imperméabilité avec la température permet de mesurer assez précisément la valeur du paramètre  $\tilde{a}$  et celle de la température  $T_0$  de l'état de référence.



**Figure II-25 :** *Imperméabilité de BaTiO<sub>3</sub> en phase non polaire mesurée par Merz [II-19]*



**Figure II-26 :** *Imperméabilité de KNbO<sub>3</sub> en phase non polaire mesurée par Shirane [II-33]*

Merz, dans son article de 1953 [II-19], a reporté ses mesures de la permittivité de BaTiO<sub>3</sub>, notamment en phase non polaire (Figure II-25). Un ajustement de ces valeurs par une loi linéaire conduit à  $\tilde{a} = 0,316 \text{ MJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{C}^{-2}\cdot\text{m}$  et à  $T_0 = 367,7 \text{ K}$  (ce sont les valeurs qui avaient été indiquées dans les paragraphes V-2-b- et V-2-c-). En procédant de même avec les valeurs expérimentales publiées par Shirane [II-33] pour KNbO<sub>3</sub> (Figure II-26), nous obtenons  $\tilde{a} = 0,091 \text{ MJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{C}^{-2}\cdot\text{m}$  et à  $T_0 = 741,4 \text{ K}$ . La précision sur les paramètres déterminés est plus faible pour KNbO<sub>3</sub> que pour BaTiO<sub>3</sub> car le nombre de points expérimentaux est plus faible et l'intervalle  $T_0 - T_{C0}$  est plus important.

La constante de Curie correspondante est  $\mathcal{C} = 1,79 \times 10^5$  K pour BaTiO<sub>3</sub> et  $\mathcal{C} = 6,2 \times 10^5$  K pour KNbO<sub>3</sub>. Dans la littérature, on trouve des valeurs assez similaires pour BaTiO<sub>3</sub>, comme  $\mathcal{C} = 1,73 \times 10^5$  K mesurée par Drougard et Young [II-52]. Par contre, pour KNbO<sub>3</sub>, la valeur  $\mathcal{C} = 2,4 \times 10^5$  K utilisé par Liang et co. dans leur modèle [II-44] est très éloignée de ce que nous trouvons ici.

Le modèle que nous avons développé permet de retrouver assez naturellement la loi de Curie. La température caractéristique qui y figure correspond à la température  $T_0$  de l'état de référence. La loi de Curie découle simplement du caractère pyroélectrique du matériau. À ce stade, il est important d'indiquer que ce qui paraît être une conséquence naturelle du modèle ne se retrouve dans aucune publication utilisant le développement de Landau pour décrire le comportement des matériaux ferroélectriques. Dans tous les cas, la température  $T_0$  présente dans la loi de Curie est introduite « à la main » dans le formalisme, sans aucun justificatif. Le modèle que nous avons développé est donc plus complet sur ce point que ceux existants à ce jour dans la littérature.

#### Étude en phase polaire :

L'imperméabilité est toujours donnée par l'équation (II-132). Nous allons examiner les composantes de l'imperméabilité dans les différentes phases polaires. Puisque le champ électrique est appliqué selon l'axe  $z$  (cas particulier), la seule composante de l'imperméabilité est  $\eta_{33}$ . On pourrait bien évidemment examiner le cas d'autres cas particuliers. La composante  $\eta_{33}$  s'exprime par :

$$\eta_{33} = 30B_1P_z^4 + 6\tilde{A}_{11}P_z^2 - 2\tilde{a}(T_0 - T) \quad (\text{II-137})$$

Il faut bien sûr exprimer  $P_z$  en fonction de la température selon la relation (II-89) :

$$\eta_{33} = \frac{8\tilde{A}_{11}^2}{3B_1} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{6B_1}{\tilde{A}_{11}^2} \tilde{a}(T_0 - T)} \right] - 3\tilde{a}(T_0 - T) \quad (\text{II-138})$$

Cependant, l'expérience montre que, au voisinage de la température de transition cubique - tétragonale, il existe un comportement linéaire que traduit une loi de type Curie. On aurait alors :

$$\chi = \chi_{C0} + \frac{\mathcal{C}}{2(T_{C0} - T)} + \dots \quad (\text{II-139})$$

La température qui intervient maintenant dans la relation (II-139) n'est plus la température  $T_0$  de l'état de référence, mais la température  $T_{C0}$  de transition. Nous allons faire apparaître  $T_{C0}$  dans l'expression (II-138) à l'aide de la relation (II-97) :

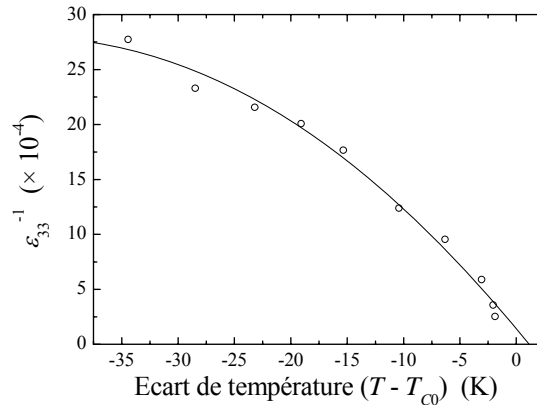
$$\eta_{33} = \frac{4\tilde{A}_{11}^2}{3B_1} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{24B_1}{\tilde{A}_{11}^2} \tilde{a}(T_{C0} - T)} \right] - 3\tilde{a}(T_{C0} - T) + \frac{55\tilde{A}_{11}^2}{24B_1} \quad (\text{II-140})$$

Pour que le résultat soit plus explicite, nous allons en effectuer un développement limité autour de la température  $T_{C0}$ . On a ainsi :



$$\eta_{33} = \frac{29\tilde{A}_{11}^2}{8B_1} - 19\tilde{a}(T_{C0} - T) - \frac{96B_1}{\tilde{A}_{11}^2} \tilde{a}^2 (T_{C0} - T)^2 \quad (\text{II-141})$$

Lorsque l'on compare à l'expérience (Figure II-27), on trouve bien une forme parabolique du type de l'équation (II-141). Par contre, les coefficients que l'on peut déduire d'un ajustement ne sont guère compatibles avec les valeurs de  $\tilde{a}$ ,  $\tilde{A}_{11}$  et  $B_1$  trouvées précédemment. Il est difficile de savoir si l'ensemble des sources expérimentales sont compatibles encore elles.



**Figure II-27 :** Inverse de la permittivité  $\epsilon_{33}$  de  $\text{BaTiO}_3$  en phase tétragonale mesurée par Merz [II-19] en fonction de l'écart à la température  $T_{C0}$ . Comparaison avec l'expression théorique (II-141).

En procédant de façon similaire à ce qui précède, nous pourrions déterminer les expressions des composantes de l'imperméabilité en phase orthorhombique et rhomboédrique.

### VI-3- Température de Curie

L'expérience montre que la température de Curie  $T_C$  varie avec l'intensité du champ électrique appliqué. E. Merz [II-19] dans un premier temps, puis Känzig et Maikoff [II-53], ont conduit des expériences visant à déterminer la variation de la température de Curie  $T_C(E)$  par rapport à la valeur  $T_{C0}$  où aucune contrainte n'est appliquée.

Nous allons supposer ici que le champ électrique est appliqué au voisinage de la transition tétragonale – cubique selon l'axe polaire  $z$  du matériau qui correspond à la plus grande elongation de la maille. Ainsi, l'application d'un champ électrique positif conduit à un renforcement de l'elongation de la maille tétragonale alors que l'application d'un champ négatif conduit plutôt vers une structure cubique. On peut même prévoir pour des intensités de champ très négatives l'apparition d'une déformation selon une direction perpendiculaire à l'axe polaire initial.

Pour trouver la variation de  $T_C$  avec  $E$ , on utilise la relation de Clapeyron qui, dans le système thermodynamique ici présent (on suppose que la contrainte appliquée  $\bar{\sigma}$  est nulle), s'exprime par :

$$\Delta S = \Delta E \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (\text{II-142})$$

$\Delta S$  est la variation de l'entropie à la transition de phase,  $\Delta P$  la variation de la polarisation à cette transition, tandis que  $\Delta T$  représente le changement de température de transition dû à la variation du champ appliqué  $\Delta E$ . Ainsi, si l'on passe d'un champ appliqué nul au champ  $E$ , la température de Curie  $T_C(E)$  devient :

$$T_C(E) = T_{C0} + E \frac{\Delta P}{\Delta S} \quad (\text{II-143})$$

Nous avons vu précédemment que la variation d'entropie lors de la transition tétragonale vers cubique est donnée par (II-101) :

$$\Delta S(T_{C0}) = S_T(T_{C0}) - S_C(T_{C0}) = -\frac{3\tilde{a}\Delta}{8\Phi} \quad (\text{II-144})$$

La difficulté est de connaître la polarisation spontanée sous champ à la température de transition. En première approximation (plus les champ faibles), on peut retenir l'expression de la polarisation sans contrainte à  $T_{C0}$ , soit la relation (II-96) :

$$P_z^2(T_{C0}) = \frac{3\Delta}{4\Phi} \quad (\text{II-145})$$

La température de Curie devient ainsi :

$$T_C(E) \approx T_{C0} + \frac{4}{\tilde{a}} \sqrt{\frac{B_1}{\tilde{A}_{11}}} E = T_{C0} + \kappa E \quad (\text{II-146})$$

La température de Curie sous champ électrique varie ainsi linéairement avec l'intensité  $E$  du champ ainsi que le montrent les expériences [II-19] [II-53].

Dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , en utilisant les valeurs de  $\tilde{a}$ ,  $\tilde{A}_{11}$  et  $B_1$  trouvées précédemment, il vient  $\kappa = 3,55 \times 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}$ . Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle donnée par Merz,  $\kappa = 1,4 \times 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}$  [II-19], ou de celle déterminée par Känzig et Maikoff,  $\kappa = 1,2 \times 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}$  [II-53]. Le raisonnement ci-dessus pourrait être repris pour les autres transitions de phases.

Pour  $\text{KNbO}_3$ , les calculs conduisant à  $\kappa = 2,20 \times 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}$ . Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'éléments permettant de comparer cette valeur à l'expérience.

Pour terminer, il faut noter que l'équation (II-146) ne conduit plus à un comportement linéaire si l'intensité du champ appliqué est trop forte. C'est ce que semble montrer l'expérience.

## VII- Étude en présence d'une contrainte appliquée

Lorsque l'on applique une contrainte mécanique extérieure  $\bar{\sigma}$ , il faut considérer le potentiel thermodynamique :

$$F^\#(\bar{\sigma}, \bar{P}, T) = F(\bar{e}^\#, \bar{P}, T) - \bar{\sigma} : \bar{e}^\# \quad (\text{II-147})$$

$\bar{e}^\#$  représente la déformation à l'équilibre mécanique.

Nous allons dans un premier temps chercher les conditions donnant l'équilibre mécanique puis celles donnant l'équilibre de la polarisation. Nous en déduisons les propriétés du matériau sous contraintes mécaniques.

### VII-1- Équilibre mécanique

L'application d'une contrainte mécanique externe  $\bar{\sigma}$  change l'équilibre mécanique de la maille élémentaire. Celui-ci se traduit désormais par :

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \bar{e}^\#} \right)_{T, \bar{P}} = \bar{\sigma} \quad (\text{II-148})$$

À partir de l'expression (II-39) pour l'énergie libre, il vient :

$$\bar{\sigma} = \bar{C} : \bar{e}^\# + \bar{q} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0) \beta : \bar{I} \quad (\text{II-149})$$

On peut ainsi déduire une nouvelle relation entre  $\bar{e}^\#$ ,  $\bar{P}$  et la température  $T$  :

$$\begin{aligned} \bar{e}^\# &= \bar{C}^{-1} : \left[ \bar{\sigma} - \bar{q} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) - (T - T_0) \beta : \bar{I} \right] \\ \bar{e}^\# &= \bar{s} : \left[ \bar{\sigma} - \bar{q} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) - (T - T_0) \beta : \bar{I} \right] \end{aligned} \quad (\text{II-150})$$

Remarquons que, en utilisant l'expression de la déformation en contrainte appliquée nulle (II-54), on peut écrire :

$$\bar{e}^\#(\bar{\sigma}, \bar{P}, T) = \bar{e}(\bar{P}, T) + \bar{s} : \bar{\sigma} \quad (\text{II-151})$$

Il est de nouveau possible d'éliminer le tenseur de déformation dans l'expression (II-147) de l'énergie libre. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} F^\#(\bar{\sigma}, \bar{P}, T) &= -\frac{1}{2} \bar{\sigma} : \bar{s} : \bar{\sigma} + \bar{\sigma} : \bar{s} : \bar{q} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + \bar{\sigma} : \bar{s} : \bar{I} \beta (T - T_0) + \frac{1}{3} \bar{B} : (\bar{P}^{\otimes 6}) + \\ &+ \frac{1}{2} (\bar{P} \otimes \bar{P}) : \bar{A} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0) \bar{a} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) - \frac{1}{2} \beta^2 (T - T_0)^2 \left( \bar{I} : \bar{s} : \bar{I} \right) + C(T - T_0) \end{aligned} \quad (\text{II-152})$$

Les tenseurs  $\bar{A}$  et  $\bar{a}$  sont toujours ceux définis par les équations (II-56). L'expression du nouveau potentiel s'écrit ainsi :

$$F^\#(\bar{\sigma}, \bar{P}, T) = \tilde{F}(\bar{P}, T) - \frac{1}{2} \bar{\sigma} : \bar{s} : \bar{\sigma} + \bar{\sigma} : \bar{s} : \bar{q} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + \bar{\sigma} : \bar{s} : \bar{I} \beta (T - T_0) \quad (\text{II-153})$$

L'énergie  $F^\#$  est bien identique à  $\tilde{F}$  en contrainte appliquée nulle.

## VII-2- Équilibre de la polarisation

L'équilibre de la polarisation s'écrit toujours :

$$\bar{E} = \left( \frac{\partial F^\#}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{\sigma}} \quad (\text{II-154})$$

En utilisant (II-153), il vient :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F^\#}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{\sigma}} &= \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \bar{P}} \right)_T + 2\bar{\sigma} : \bar{s} : \bar{q} \cdot \bar{P} \\ \left( \frac{\partial F^\#}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{\sigma}} &= \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \bar{P}} \right)_T + 2\bar{\sigma} : \bar{Q} \cdot \bar{P} \end{aligned} \quad (\text{II-155})$$

L'action de la contrainte mécanique se traduit par la présence d'un terme électrostrictif supplémentaire. En se souvenant de l'expression de la dérivée de  $\tilde{F}$  (relation (II-69)), il vient :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F^\#}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{\sigma}} &= 2 \left\{ \bar{B}(\bar{P}^{\otimes 4}) + \bar{A} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0) \bar{a} \bar{I} + \bar{\sigma} : \bar{s} : \bar{q} \right\} \cdot \bar{P} = \bar{E} \\ \left( \frac{\partial F^\#}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{\sigma}} &= 2 \left\{ \bar{B}(\bar{P}^{\otimes 4}) + \bar{A} : (\bar{P} \otimes \bar{P}) + (T - T_0) \bar{a} \bar{I} + \bar{\sigma} : \bar{Q} \right\} \cdot \bar{P} = \bar{E} \end{aligned} \quad (\text{II-156})$$

Il existe encore plusieurs groupes de solutions qui dépendent de la manière dont la contrainte et le champ électrique sont imposés. Si, de plus, la contrainte et le champ électrique restent faibles, les solutions du système (II-156) sont encore une fois analogues à celles trouvées sans contrainte et champ appliqué (avec de faibles contributions supplémentaires dues au champ et à la contrainte). Nous continuerons donc de parler (avec abus) des différentes phases (cubique, tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique).

## VII-3- Propriétés du matériau en champ nul

En champ appliqué nul ( $\bar{E} = \bar{0}$ ), les composantes de l'équation (II-156) deviennent :

$$\begin{aligned} E_x &= \left\{ 2(\sigma_{xx} Q_{11} + (\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) Q_{12}) + 6B_1 P_x^4 + [4B_2 (P_y^2 + P_z^2) + 2\tilde{A}_{11}] P_x^2 + \right. \\ &\quad \left. + [2B_2 (P_y^4 + P_z^4) + 2B_3 P_y^2 P_z^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}) (P_y^2 + P_z^2) + 2\tilde{a} (T - T_0)] \right\} P_x \\ &\quad + (\sigma_{xy} P_y + \sigma_{xz} P_z) Q_{44} = 0 \\ E_y &= \left\{ 2(\sigma_{yy} Q_{11} + (\sigma_{xx} + \sigma_{zz}) Q_{12}) + 6B_1 P_y^4 + [4B_2 (P_x^2 + P_z^2) + 2\tilde{A}_{11}] P_y^2 + \right. \\ &\quad \left. + [2B_2 (P_x^4 + P_z^4) + 2B_3 P_x^2 P_z^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44}) (P_x^2 + P_z^2) + 2\tilde{a} (T - T_0)] \right\} P_y \\ &\quad + (\sigma_{xy} P_x + \sigma_{yz} P_z) Q_{44} = 0 \end{aligned} \quad (\text{II-157})$$

$$E_z = \left\{ 2(\sigma_{zz}Q_{11} + (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})Q_{12}) + 6B_1P_z^4 + [4B_2(P_x^2 + P_y^2) + 2\tilde{A}_{11}]P_z^2 + \right. \\ \left. + [2B_2(P_x^4 + P_y^4) + 2B_3P_x^2P_y^2 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_x^2 + P_y^2) + 2\tilde{a}(T - T_0)] \right\} P_z \\ + (\sigma_{xz}P_x + \sigma_{yz}P_y)Q_{44} = 0$$

En principe, la résolution du système précédent permet d'obtenir les expressions de la polarisation, de la déformation et autres grandeurs. Dans ce qui suit, nous allons nous restreindre au calcul de la variation de la température de transition et du coefficient piézoélectrique lorsque la contrainte appliquée reste faible. Dans tous les cas, nous allons supposer que la contrainte imposée est uniaxiale et dirigée selon l'axe  $z$  (toutes les composante de  $\bar{\sigma}$  sont nulles hormis  $\sigma_{zz}$ ). C'est généralement ce cas particulier que l'on rencontre expérimentalement.

### VII-3-a- Température de transition

Comme dans le cas de l'application d'un champ électrique, l'expérience montre que l'application d'une pression hydrostatique conduit à une variation linéaire de la température de transition  $T_{C0}$ . Samara en particulier a étudié ce phénomène sur BaTiO<sub>3</sub> [II-54]. Nous allons supposer ici que la pression hydrostatique est appliquée au voisinage de la transition tétragonale – cubique. Nous allons encore utiliser la formule de Clapeyron :

$$\Delta S = \Delta \sigma \frac{\Delta e}{\Delta T} \quad (\text{II-158})$$

$\Delta S$  est toujours la variation de l'entropie à la transition de phase,  $\Delta e$  la variation de la déformation à cette transition, tandis que  $\Delta T$  représente le changement de température de transition dû à la variation du champ appliqué  $\Delta \sigma$ .

Ainsi, si l'on passe d'une contrainte nulle à la contrainte  $\sigma$ , la température de Curie  $T_C(\sigma)$  devient :

$$T_C(\sigma) = T_{C0} + \sigma \frac{\Delta e}{\Delta S} \quad (\text{II-159})$$

En utilisant toujours l'approximation des contraintes faibles, on a  $\Delta S \approx \Delta S(T_{C0})$  et  $\Delta e \approx \Delta e(T_{C0})$ .  $\Delta S(T_{C0})$  est toujours donnée par la relation (II-101). Pour obtenir la déformation sans contrainte à la température de Curie  $T_{C0}$ , nous utilisons la relation (II-115), soit :

$$e_{zz}(T_{C0}) = \alpha(T_{C0} - T_0) + Q_{11}P_z^2(T_{C0}) \quad (\text{II-160})$$

L'écart de température  $T_{C0} - T_0$  est donné par (II-97) et  $P_z^2(T_{C0})$  par (II-96). Ainsi :

$$T_C(\sigma) \approx T_{C0} + \left( \frac{2Q_{11}}{\tilde{a}} + \alpha \frac{\tilde{A}_{11}}{\tilde{a}^2} \right) \sigma = T_{C0} + \zeta \sigma \quad (\text{II-161})$$

La température de Curie  $T_{TC}$  évolue donc de manière linéaire avec la contrainte appliquée.

Les valeurs des paramètres pour BaTiO<sub>3</sub> conduisent à  $\zeta = 7,4 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Notons que la correction liée au paramètre  $\alpha$  est de l'ordre de 10 %. Samara [II-54] a mesuré un

coefficient  $\zeta$  qui varie, selon les monocristaux de BaTiO<sub>3</sub>, de  $0,35 \times 10^{-7}$  à  $0,67 \times 10^{-7}$  K·Pa<sup>-1</sup> (il faut également remarquer que la température de Curie sans contrainte varie également d'un échantillon à l'autre). Un travail antérieur de von Hippel [II-55] indique une valeur  $\zeta = 5,7 \times 10^{-7}$  K·Pa<sup>-1</sup>. Si l'ordre de grandeur est bien respecté, la valeur théorique est environ dix fois trop importante. La valeur de  $\zeta$  est sans doute sensible à la concentration de défauts comme le montre la variation de la température de Curie. Mais ceci ne permet pas vraiment d'expliquer l'écart mentionné. Il faut sans doute plutôt tenir compte de l'absorption d'une partie de la pression hydrostatique appliquée par les dislocations. Nous reviendrons sur ce point en fin de chapitre.

### VII-3-b- Coefficient piézoélectrique

Le coefficient piézoélectrique  $\bar{d}$  s'obtient à partir de la relation (II-9) et l'on a :

$$\bar{d} = \left( \frac{\partial \bar{e}}{\partial \bar{E}} \right)_{T, \bar{\sigma}} = \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\sigma}} \right)_{T, \bar{E}} \quad (\text{II-162})$$

Il indique donc l'importance de la déformation suite à l'action d'un champ électrique à température constante et contrainte nulle ou l'importance de la polarisation suite à l'application d'une contrainte à température constante et à champ nul. Nous allons ici nous focaliser sur le second cas.

Pour obtenir l'expression du coefficient piézoélectrique, on peut partir de la relation donnant l'équilibre de la polarisation (II-154) :

$$\bar{E} = \left( \frac{\partial F^\#}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{\sigma}} \quad (\text{II-163})$$

En se plaçant à une température donnée et différentiant cette expression, il vient :

$$d\bar{E} = \left( \frac{\partial^2 F^\#}{\partial \bar{P}^2} \right)_{T, \bar{\sigma}} \cdot d\bar{P} + \left( \frac{\partial^2 F^\#}{\partial \bar{P} \partial \bar{\sigma}} \right)_{T, \bar{E}} : d\bar{\sigma} \quad (\text{II-164})$$

Ainsi, on peut écrire, puisque  $\bar{E} = \bar{0}$  :

$$\bar{d} = \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\sigma}} \right)_{T, \bar{E}} = - \left( \frac{\partial^2 F^\#}{\partial \bar{P}^2} \right)_{T, \bar{\sigma}}^{-1} : \left( \frac{\partial^2 F^\#}{\partial \bar{P} \partial \bar{\sigma}} \right)_{T, \bar{E}} \quad (\text{II-165})$$

Avec (II-163), on peut réécrire :

$$\bar{d} = - \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{P}} \right)_{T, \bar{\sigma}}^{-1} : \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{\sigma}} \right)_{T, \bar{E}} \quad (\text{II-166})$$

Le premier terme apparaît comme la susceptibilité  $\bar{\chi}$  du matériau comme l'indique la relation (II-9). Le second terme ne correspond à aucun des coefficients caractéristiques apparaissant dans les relations (II-9) et (II-10).

Pour calculer ce coefficient, considérons tout d'abord la dérivée de l'énergie libre par rapport à  $\bar{P}$  obtenu en (II-155) :

$$\left( \frac{\partial F^\#}{\partial \bar{P}} \right)_T = \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \bar{P}} \right)_T + 2\bar{\sigma} : \bar{Q} \cdot \bar{P} \quad (\text{II-167})$$

Si l'on dérive par rapport à  $\bar{\sigma}$ , l'énergie libre  $\tilde{F}$  étant indépendante de  $\bar{\sigma}$ , il vient :

$$\left( \frac{\partial^2 F^\#}{\partial \bar{P} \partial \bar{\sigma}} \right)_T = 2\bar{Q} \cdot \bar{P} \quad (\text{II-168})$$

Finalement, compte tenu de (II-163) :

$$\bar{d} = 2\bar{\chi} : \left( \bar{Q} \cdot \bar{P} \right) \approx 2\bar{\varepsilon} \cdot \left( \bar{Q} : \bar{P} \right) \quad (\text{II-169})$$

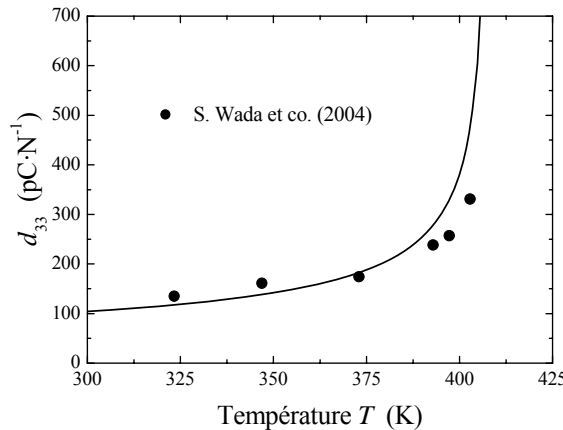
Si l'on fait apparaître les indices, il vient :

$$d_{i,kl} = 2\varepsilon_{kj} \left( Q_{jlin} P_n \right) \quad (\text{II-170})$$

En phase tétragonale, seul  $P_z$  est non nul ( $n = 3$ ). Par ailleurs, le tenseur Q ne possède que trois composantes indépendante,  $Q_{11}$  ( $Q_{1111}$ ,  $Q_{2222}$ ,  $Q_{3333}$ ),  $Q_{12}$  ( $Q_{1122}$ ,  $Q_{2233}$ ,  $Q_{3311}$ ) et  $Q_{44}$  ( $Q_{2323}$ ,  $Q_{3131}$ ,  $Q_{2121}$ ). Ainsi, les seuls coefficients piézoélectriques non nuls sont :

$$\begin{aligned} d_{3,33} &= 2\varepsilon_{33} Q_{3333} P_z \Rightarrow d_{33} = 2\varepsilon_{33} Q_{11} P_z \\ d_{3,11} &= 2\varepsilon_{11} Q_{1133} P_z \Rightarrow d_{31} = 2\varepsilon_{11} Q_{12} P_z \\ d_{1,13} &= 2\varepsilon_{11} Q_{1313} P_z \Rightarrow d_{15} = 2\varepsilon_{11} Q_{44} P_z \end{aligned} \quad (\text{II-171})$$

On peut remplacer  $P_z$  par son expression en fonction de la température et comparer l'expression obtenue aux données expérimentales. Nous disposons pour BaTiO<sub>3</sub> des valeurs issues des expériences conduites par Wada et co. [II-36]. Nous avons vu cependant que le modèle ne permettait pas de décrire correctement la permittivité. Aussi, avons nous choisi ici d'utiliser les valeurs expérimentales de  $\varepsilon_{33}$  obtenues par Merz [II-19]. La comparaison est effectuée sur la Figure II-28. Le modèle rend assez bien compte de l'expérience.



**Figure II-28 :** Coefficient piézoélectrique de BaTiO<sub>3</sub>. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales de Wada et co.[II-36]

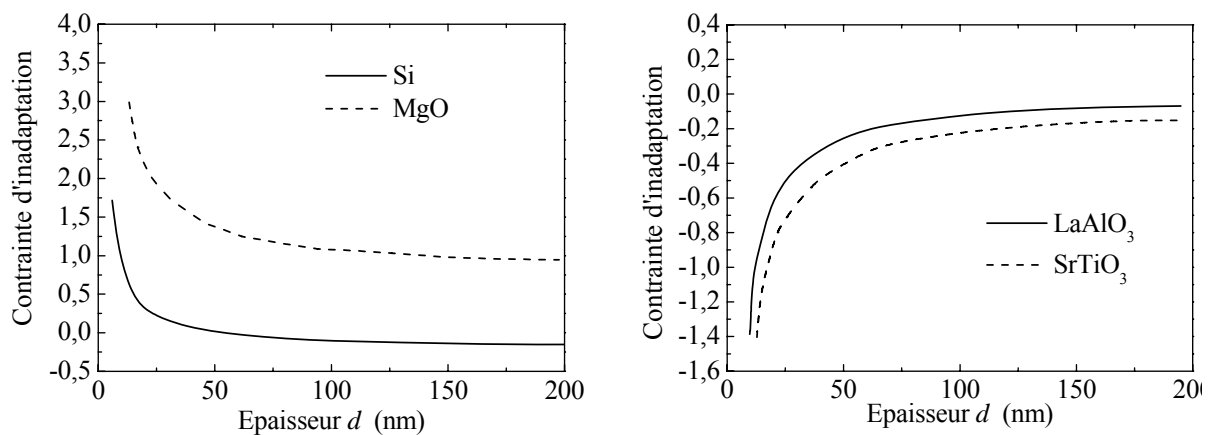
## VII-4- Contrainte introduite par un substrat

### VII-4-a- Contraintes liées à la présence d'une interface

L'existence des contraintes mécaniques peut être mise en évidence expérimentalement en mesurant par exemple les paramètres de maille d'une couche mince que l'on a fait croître de façon épitaxiée sur un substrat cristallin. Ban et co. [II-56] [II-57] ont déterminé la variation du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur dans le cas d'une croissance de BaTiO<sub>3</sub> pour plusieurs substrats. Ils reportent leurs résultats en utilisant la contrainte d'inadaptation  $S_m$  telle que :

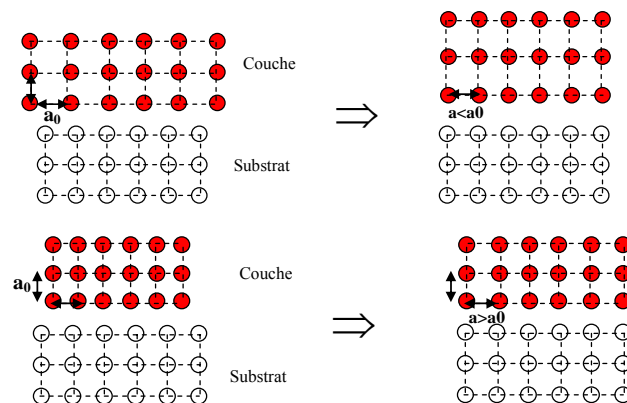
$$S_m = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (\text{II-172})$$

$a_0$  représente le paramètre de maille du substrat et  $a$  celui de la couche épitaxiée.



**Figure II-29 :** *Contraite d'inadaptation mesurée sur BaTiO<sub>3</sub> en fonction de l'épaisseur de la couche épitaxiée. Cas de contraintes extensives (à gauche) et compressives (à droite). Données issues des travaux de Ban et co. [II-56] [II-57].*

Ils montrent que pour BaTiO<sub>3</sub>, selon le choix du substrat, on observe soit des contraintes d'inadaptation compressives (substrats de LaAlO<sub>3</sub> ou de SrTiO<sub>3</sub>), soit des contraintes d'inadaptation extensives (substrats de Si ou de MgO) ainsi que l'indique la Figure II-29.



**Figure II-30 :** *Adaptation des paramètres de maille d'une couche en présence d'un substrat. En haut, cas d'une compression, en bas cas d'une extension.*



La contrainte provient du désaccord de maille entre le substrat et la couche mince épitaxiée (Figure II-30). Si le paramètre de maille du substrat est plus petit que celui de la couche, les ions de la couche vont être comprimés en s'adaptant (contrainte compressive). Au contraire, si le paramètre de maille du substrat est plus grand que celui de la couche, il y a extension (contrainte extensive).

La variation de  $S_m$  avec l'épaisseur est attribuée par les auteurs à l'apparition de dislocations qui absorbent les contraintes.

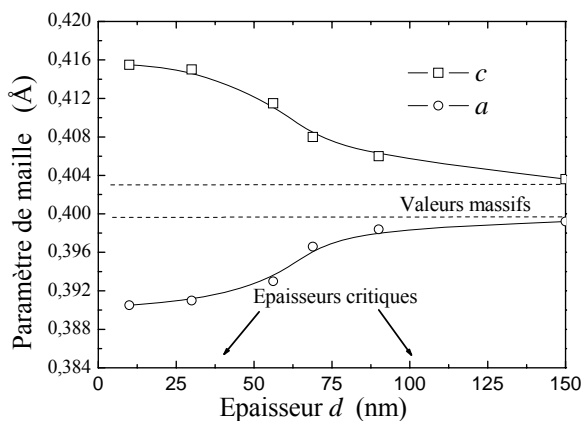
Petraru et co. [II-58] ont proposé une loi de variation empirique de  $S_m$  avec l'épaisseur  $d$  de la couche. Pour cela, ils ont fait croître des couches minces de  $\text{BaTiO}_3$  de différentes épaisseurs sur un substrat de  $\text{ZrTiO}_3$  et relevé les paramètres de maille à la surface libre (Figure II-31). On constate qu'il existe une épaisseur critique (ici environ 100 nm) en dessous de laquelle les paramètres de maille s'éloignent de ceux habituellement mesurés sur un échantillon épais. Les paramètres de maille semblent également se stabiliser en dessous d'une autre épaisseur critique  $d_c$  (ici  $d_c \approx 40$  nm). La contrainte d'inadaptation (Figure II-32) prend la valeur -2,56 % pour les très faibles épaisseurs et tend progressivement vers la valeur du matériau massif ( $S_\infty = 0,26$ ).

Petraru et co. ont proposé de quantifier la variation de  $S_m$  avec l'épaisseur  $d$  par :

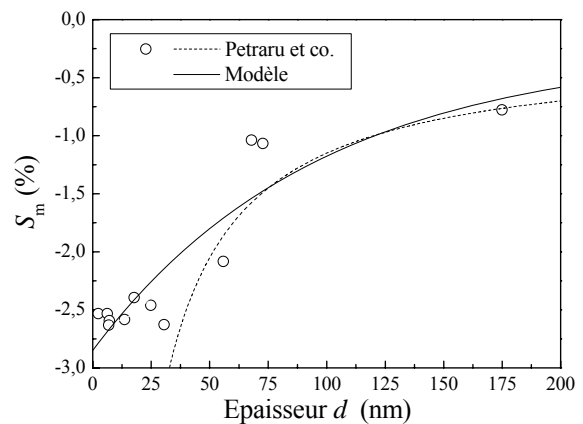
$$S_m(d) = S_m^d [1 - \eta(1 - \frac{d_c}{d})] \quad (\text{II-173})$$

$S_m^d$  est la contrainte d'inadaptation à l'épaisseur  $d_c$  et  $\eta$  est un coefficient pour tenir compte de l'absorption des contraintes par les dislocations ( $\eta = 0,9$ ). Remarquons que, dans ce modèle, la valeur de  $S_m$  diverge pour  $d = 0$ .

Nous allons nous appuyer sur ces données expérimentales pour modéliser l'absorption de la contrainte par la couche de surface. Rappelons en effet qu'il existe toujours à la surface d'un échantillon une « couche morte » où les propriétés de volume du matériau sont fortement perturbées par la présence de la surface. Cet effet est particulièrement marqué dans le cas de l'adaptation des paramètres de maille entre un substrat et une couche épitaxiée.



**Figure II-31 :** Variation des paramètres de maille pour des couches épitaxiées de  $\text{BaTiO}_3$  de différentes épaisseurs [II-58]



**Figure II-32 :** Variation de la contrainte d'inadaptation  $S_m$  pour des couches épitaxiées de  $\text{BaTiO}_3$  de différentes épaisseurs [II-58]

Notons tout d'abord  $S_0$  la déformation de la maille élémentaire à la surface et  $S_\infty$  sa valeur dans le volume. L'état perturbé de la surface conduit à absorber une partie de la déformation (de  $S_0$  à  $S_\infty$ ) avec une absorbance  $\alpha$ . Celle-ci dépend du degré de perturbation de la surface par rapport au volume. L'absorption de la déformation  $S(z)$  en fonction de la profondeur  $z$  est régie en première approximation par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dS(z)}{dz} = \alpha [S(z) - S_\infty] \quad (\text{II-174})$$

Nous aurions pu inclure dans cette équation l'effet de la couche critique en utilisant la variable  $(z - z_c)$  au lieu de  $z$  ( $z_c = 10$  nm dans l'expérience de Petraru et co.). Pour garder la simplicité du modèle, nous négligeons ce point dans la suite.

Remarquons également que la déformation dans le volume,  $S_\infty$ , n'est pas nulle car il s'agit de la déformation par rapport au paramètre de maille du substrat (relation (II-172)). Si la couche est suffisamment épaisse, son paramètre de maille tend vers la valeur de ce paramètre dans le volume du cristal et non du substrat.

La solution de l'équation (II-174) est :

$$S(z) = S_\infty + (S_0 - S_\infty) \exp(-\alpha z) \quad (\text{II-175})$$

Les données de Petraru et co. sont bien ajustées lorsque  $S_\infty = 0,26$  (valeur déduite du travail de Petraru et co.),  $S_0 = 2,85$  et  $1 / \alpha = 96,2$  nm. On retrouve bien l'épaisseur critique d'environ 100 nm évoquée par Petraru et co. et une valeur à la surface de -2,6 comme attendu (Figure II-32). Le pourcentage d'absorption est ici de 91 %. Cette valeur est très importante car l'interface substrat – couche épitaxiée est très perturbée.

Dans le cas général, la déformation peut être due aussi bien à un désaccord de maille qu'à une contrainte appliquée. Dans le cas d'une contrainte d'inadaptation, on peut donc trouver la contrainte qui s'exerce  $\sigma$  en fonction de la déformation  $S$ . Puisque  $\bar{\sigma} = \bar{C} : \bar{S}$ , et en supposant pour simplifier une symétrie tétragonale, nous aurons  $S_{xx} = S_{yy} \neq S_{zz}$ . Ainsi :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= (C_{11} + C_{12}) S_{xx} + C_{12} S_{zz} \\ \sigma_{zz} &= 2C_{12} S_{xx} + C_{11} S_{zz} = 0 \\ \sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II-176})$$

La relation entre  $S_{zz}$  et  $S_{xx}$  est toujours du type :

$$S_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} S_{xx} \quad (\text{II-177})$$

Ainsi, la contrainte dans le plan  $xy$  est :

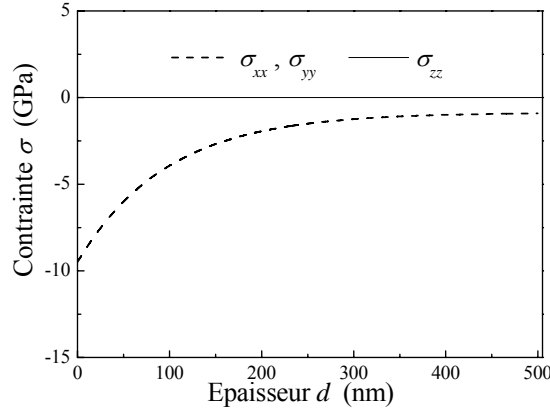
$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \left( C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) S_{xx} = \Lambda S_{xx} \quad (\text{II-178})$$

La contrainte générée par l'inadaptation est :

$$\sigma(z) = \sigma_\infty + (\sigma_0 - \sigma_\infty) \exp(-\alpha z) \quad (\text{II-179})$$

On a bien sûr  $\sigma_\infty = \Lambda S_\infty$  et  $\sigma_0 = \Lambda S_0$ . On a tracé la variation  $\sigma(z)$  sur la Figure II-33. Celle-ci est assez importante à proximité de la surface car perturbée par la présence du

substrat. Elle tend vers une valeur constante pour les grandes épaisseurs (contrainte dans le volume), qui dans ce cas vaut  $\sigma_\infty = -0,94$  GPa. Ceci conduit à la valeur  $\Lambda = -3,6$  GPa.



**Figure II-33 :** Variation de la contrainte effective  $\sigma$  en fonction de l'épaisseur  $d$  Cas d'une couche mince épitaxiée de  $\text{BaTiO}_3$  sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$ .

#### VII-4-b- Polarisation en fonction de l'épaisseur

La polarisation due à l'application de la contrainte d'inadaptation est donnée par la relation (II-157). Il faut seulement adapter les coefficients à la situation rencontrée. La contrainte imposée par le substrat est la contrainte uniaxiale  $\sigma_{xx}$  (ou  $\sigma_{yy}$ ). Si l'on néglige les termes de polarisation d'ordre supérieur, il vient dans notre cas :

$$\begin{aligned} E_x &= 2\tilde{A}_{11}P_x^3 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_y^2 + P_z^2)P_x + 2\tilde{a}(T - T_0)P_x + 2(\sigma_{xx}Q_{11} + \sigma_{yy}Q_{12})P_x = 0 \\ E_y &= 2\tilde{A}_{11}P_y^3 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_x^2 + P_z^2)P_y + 2\tilde{a}(T - T_0)P_y + 2(\sigma_{xx}Q_{11} + \sigma_{yy}Q_{12})P_y = 0 \quad (\text{II-180}) \\ E_z &= 2\tilde{A}_{11}P_z^3 + (2\tilde{A}_{12} + \tilde{A}_{44})(P_x^2 + P_y^2)P_z + 2\tilde{a}(T - T_0)P_z + 4\sigma_{xx}Q_{12}P_z = 0 \end{aligned}$$

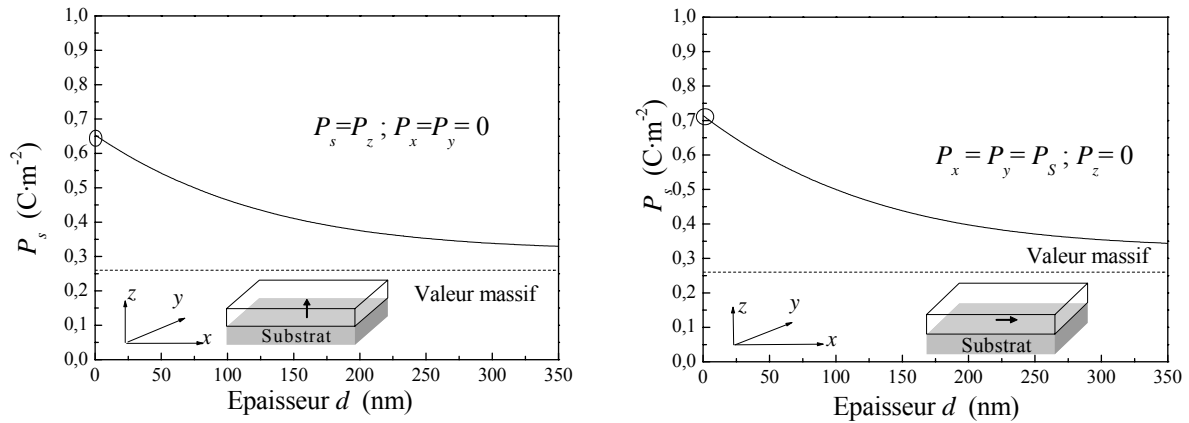
La polarisation pointe soit selon la direction  $x$  ou la direction  $y$  (polarisation dans le plan), soit selon la direction  $z$  (polarisation hors plan). La résolution des équations (II-180) conduit aux solutions :

$$\begin{aligned} P_x^2 = P_y^2 &= \frac{(2\tilde{A}_{11} + (2\tilde{A}_{12} + A_{44}))(\tilde{a}(T - T_0) + \sigma_{xx}(2Q_{11}\tilde{A}_{11} - Q_{12}(2\tilde{A}_{12} + A_{44})))}{2(2\tilde{A}_{12} + A_{44})^2 - \tilde{A}_{11}(2\tilde{A}_{11} + (2\tilde{A}_{12} + A_{44}))} \\ P_z^2 &= \frac{(2\tilde{A}_{11} + (2\tilde{A}_{12} + A_{44}))(\tilde{a}(T - T_0) + \sigma_{xx}(Q_{12}(2\tilde{A}_{11} + (2\tilde{A}_{12} + A_{44})) - Q_{11}(2\tilde{A}_{12} + A_{44})))}{2(2\tilde{A}_{12} + A_{44})^2 - \tilde{A}_{11}(2\tilde{A}_{11} + (2\tilde{A}_{12} + A_{44}))} \end{aligned} \quad (\text{II-181})$$

Pour connaître l'évolution de la polarisation avec l'épaisseur, il suffit dans les relations précédentes de remplacer la contrainte par son expression (II-179). L'évolution des polarisations  $P_x$  et  $P_z$  avec l'épaisseur obtenue est reportée sur la Figure II-34.

Il apparaît ainsi que l'intensité de la polarisation varie selon la profondeur du matériau. Ceci peut en partie expliquer l'écart entre l'expérience et notre modélisation en ce qui concerne la variation de la température de Curie avec la contrainte appliquée. Dans l'exemple

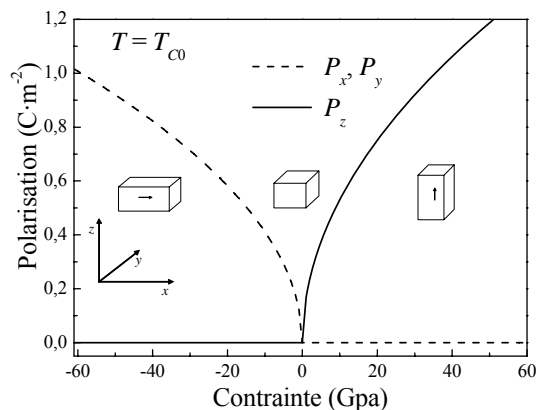
développé ici, la contrainte diminue d'environ 90 % entre la surface et le volume. L'effet de l'absorption de la contrainte par les dislocations qui joue ici doit également être présent dans les monocristaux. Les défauts ponctuels qui introduisent également des contraintes internes doivent également jouer un rôle.



**Figure II-34 :** Variation de polarisation spontanée  $P_s$  en fonction de l'épaisseur à la température ambiante, en présence de l'effet du substrat compressif (à gauche) et extensif (à droite).

#### VII-4-c- Choix du substrat

Lors de l'élaboration du matériau, les caractéristiques du substrat fixent l'amplitude et la direction de la polarisation dans la couche mince. Son choix est donc particulièrement important. La Figure II-35 présente l'évolution de la polarisation dans une couche mince de BaTiO<sub>3</sub> avec la contrainte due à l'inadaptation des paramètres de maille. Selon la valeur de la contrainte, la polarisation passe d'une direction à une autre. L'amplitude de la polarisation dépend de la valeur de la contrainte, mais croît en valeur absolue avec  $\sigma$ . Nous nous sommes placés ici à la température de changement de phase  $T_{C0}$ . De ce fait, le changement de direction de la polarisation s'opère à contrainte nulle. Il se produirait à une valeur de  $\sigma$  donnée par la relation (II-86) si l'on se plaçait à une température  $T$  inférieur à la température de Curie.



**Figure II-35 :** Evolution de la polarisation  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$  en fonction de la contrainte du substrat à la température de transition de phase  $T_{C0}$

## VIII- Conclusion

Le modèle que nous avons présenté dans ce chapitre pour décrire les propriétés des ferroélectriques displacifs (polarisation, température de Curie sous contrainte, coefficients caractéristiques ...) se fonde sur un développement de type Landau de l'énergie libre. Cependant, nous avons cherché à identifier les différents coefficients en terme d'énergies thermique, mécanique et de polarisation en tenant compte des couplages qui peuvent intervenir entre ces grandeurs. Cette approche se fonde sur le fait que, pour des ferroélectriques displacifs, il existe une relation entre les effets mécaniques et les effets de polarisation, une déformation générant une polarisation et vice et versa. Il en découle que ce modèle ne peut en aucun cas s'appliquer à la description des ferroélectriques ordre/désordre.

Contrairement aux approches classiques fondées sur la théorie de Landau, il n'est pas utile ici d'introduire certaine loi « à la main ». On pense notamment à la loi de Curie qui n'est jamais justifiée dans les approches classiques. On voit dans notre modèle que celle-ci découle directement du couplage pyroélectrique.

La confrontation aux données expérimentales est assez difficile. Le problème est de pouvoir disposer de suffisamment de résultats sur un même monocristal. Les défauts jouent un rôle considérable et les résultats varient énormément pour un matériau donné selon la concentration de défauts. Un bon exemple est celui de la température de Curie qui augmente avec la diminution de la concentration des défauts. Ainsi, un gros travail expérimental sur les monocristaux serait à conduire afin d'obtenir des données cohérentes entre elles.

Nous n'avons pas cherché ici à exploiter toutes les possibilités offertes par la mise en place de ce formalisme. De nombreux autres coefficients peuvent être calculés que se soit pour un matériau libre de toute contrainte ou bien soumis à un champ électrique ou une contrainte mécanique. L'exemple de l'adaptation du paramètre de maille d'une couche épitaxiée sur celui de son substrat est également un développement pratique parmi d'autres. Il aurait également été possible, par exemple, de s'intéresser au problème de l'équilibre d'une paroi de domaine à l'équilibre dans un monocristal ou à celui de la symétrie de la maille élémentaire du matériau dans des grains de différentes tailles. Chacune de ces applications demande cependant un long travail de développement. De même, l'introduction de contraintes liées à la présence de défauts pourrait être envisagée. À ce titre, il est intéressant de constater que l'application d'une pression hydrostatique sur un ferroélectrique conduit à l'abaissement de la température de Curie. Ainsi, cette température caractéristique doit être plus élevée pour des matériaux possédant une faible concentration de défauts. C'est bien ce que montre l'expérience.

## Références du chapitre II

- [II-1] A.F. Devonshire « *Theory of barium titanate – Part I* » Philosophical Magazine **40** (1949) 1040-1063
- [II-2] A.F. Devonshire « *Theory of barium titanate – Part II* » Philosophical Magazine **42** (1951) 1065-1079
- [II-3] A.F. Devonshire « *Theory of ferroelectrics* » Advances in Physics **3**(10) 85-130 (1954)]
- [II-4] E. Fatuzzo, W.J. Merz « *Ferroelectricity* » Selected topics in solids state physics, vol. VII, (1967) North-Holland publishing company
- [II-5] M.E. Lines, A.M. Glass « *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* » The international series of monographs on physics (1977) Oxford University Press
- [II-6] F. Jona, G. Shirane « *Ferroelectric crystals* » (1962) Pergamon press (Oxford, London, New York, Paris)
- [II-7] J.C. Burfoot, G.W. Taylor « *Polar dielectrics and theirs applications* » (1979) University of California press (Berkeley and Los Angeles)
- [II-8] A.J. Bell, L.E. Cross « *A phenomenological Gibbs function for BaTiO<sub>3</sub> giving correct *e* field dependence of all ferroelectric phase changes* » Ferroelectrics **59** (1984) 197-203
- [II-9] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen « *A phenomenological thermodynamic potential for BaTiO<sub>3</sub> single crystals* » Journal of Applied Physics **98** (2005) 064101-1-4
- [II-10] A.J. Bell « *Phenomenologically derived electric field-temperature phase diagrams and piezoelectric coefficients for single crystal barium titanate under fields along different axes* » Journal of Applied Physics **89** (2001) 3907-3914
- [II-11] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V.K. Yarmarkin, A.I. Sokolov, I.A. Lukyanchuk « *Landau thermodynamic potential for BaTiO<sub>3</sub>* » Journal of Applied Physics **101** (2007) 104115-1-9
- [II-12] C. Malgrange, C. Ricolleau, F. Lefaucheux « *Symétrie et propriétés physiques des cristaux* » (2011) CNRS Editions (Paris)
- [II-13] S. Nambu, D.A. Sagala « *Domain formation and elastic long-range interaction in ferroelectric perovskites* » Physical review B **50** (1994) 5838-5847
- [II-14] M.H. Sadd « *Elasticity: theory, applications and numerics* » (2005) Elsevier
- [II-15] J. Hlinka, P. Márton « *Phenomenological model of a 90° domain wall in BaTiO<sub>3</sub>-type ferroelectrics* » Physical Review B **74** (2006) 104104-1-12
- [II-16] E. Defay « *Diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium* » Lavoisier 2011

- [II-17] L. Liang, Y.L. Li, L.Q. Chen, S.Y. Hu, G.H. Lu « *A thermodynamic free energy function for potassium niobate* » Applied Physics Letters **94** (2009) 072904-1-3
- [II-18] W.J. Merz « *The electric and optical behavior of BaTiO<sub>3</sub> single-domain crystal* » Physical Review **76** (1949) 1221-1225
- [II-19] W.J. Merz « *Double hysteresis loop of BaTiO<sub>3</sub> at the Curie point* » Physical Review **91** (1953) 513-517
- [II-20] B. Matthias, A. von Hippel « *Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystal* » Physical Review **73** (1948) 1378-1384
- [II-21] H.D. Megaw « *Temperature changes in the crystal structure of barium titanium oxide* » Proceeding of the Royal Society A **189** (1947) 261-283
- [II-22] H.F. Kay « *Preparation and properties of crystals of barium titanate, BaTiO<sub>3</sub>* » Acta Crystallographica **1** (1948) 229-237
- [II-23] A.G. Chynoweth « *Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate* » Journal of Applied Physics **27** (1956) 78-84
- [II-24] W.J. Merz « *The dielectric behavior of BaTiO<sub>3</sub> single-domain crystals* » Physical Review **75** (1949) 687-687
- [II-25] H.H. Wieder « *Electrical behavior of barium titanate single crystals at low temperatures* » Physical Review **99** (1955) 1161-1165
- [II-26] R.G. Rhodes « *Structure of BaTiO<sub>3</sub> at low temperatures* » Acta crystallographica **2** (1949) 417-419
- [II-27] H.F. Kay, P. Vousden, « *Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties* » Philosophical Magazine **40** (1949) 1019-1040
- [II-28] S.H. Wemple, M. Didomenico Jr., I. Camlibel « *Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO<sub>3</sub>* » Journal of Physics and Chemistry of Solids **29** (1968) 1797-1803
- [II-29] B.T. Matthias, J.P. Remeika « *Dielectric properties of sodium and potassium niobates* » Physical Review **82** (1951) 727-729
- [II-30] S. Triebwasser « *Behavior of ferroelectric KNbO<sub>3</sub> in the Vicinity of the cubic-tetragonal transition* » Physical Review **101** (1956) 993-997
- [II-31] P. Günter « *Spontaneous polarization and pyroelectric effect in KNbO<sub>3</sub>* » Journal of Applied Physics **48** (1977) 3475-3477
- [II-32] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepensky « *Dielectric properties and phase transitions of NaNbO<sub>3</sub> and (Na,K)NbO<sub>3</sub>* » Physical Review **96** (1954) 581-588
- [II-33] G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, R. Pepensky « *Phase transitions in ferroelectric KNbO<sub>3</sub>* » Physical Review **93** (1954) 672-673

- [II-34] H.D. Megaw « *Crystal structure of double oxides of the perovskite type* » Proceedings of the Physical Society **58** (1946) 133-152
- [II-35] M.E. Caspari, W.J. Merz « *The electromechanical behavior of BaTiO<sub>3</sub> single-domain crystal* » Physical Review **80** (1950) 1082-1089
- [II-36] S. Wada, H. Kakemoto, T. Tsurumi « *Enhanced piezoelectric properties of piezoelectric single crystals by domain engineering* » Materials Transactions **45** (2004) 178-187
- [II-37] J.J. Wang, F.Y. Meng, X.Q. Ma, M.X. Xu, L.Q. Chen « *Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO<sub>3</sub> from first-principles* » Journal of Applied Physics **108** (2010) 034107-1-6
- [II-38] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel « *Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: an ab initio HF/DFT study* » Computational Materials Science **29** (2004) 165-178
- [II-39] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A. H. Rashek, N. Illes, B. Bouhafs « *First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> under hydrostatic pressure* » Solid State Communications **136** (2005) 120-125
- [II-40] D. Berlincourt, H. Jaffe « *Elastic and piezoelectric coefficients of single-crystal barium titanate* » Physical Review **111** (1958) 143-148
- [II-41] L.F. Wan, T. Nishimatsu, S.P. Beckman « *The structural, dielectric, elastic, and piezoelectric properties of KNbO<sub>3</sub> from first-principles methods* » Journal of Applied Physics **111** (2012) 104107-1-7
- [II-42] L.E. Cross, G.A. Rossetti « *Origin of the first-order phase change at the Curie temperature in KNbO<sub>3</sub>* » Journal of Applied Physics **69** (1991) 896-898
- [II-43] T. Yamada « *Electromechanical properties of oxygen-octahedra ferroelectric crystals* » Journal of Applied Physics **43** (1972) 328-338
- [II-44] L. Liang, Y.L. Li, L.Q. Chen, S.Y. Hu, G.H. Lu « *Thermodynamics and ferroelectric properties of KNbO<sub>3</sub>* » Journal of Applied Physics **106** (2009) 104118-1-9
- [II-45] E. Weisendanger « *Dielectric, mechanical and optical properties of orthorhombic KNbO<sub>3</sub>* » Ferroelectrics **6** (1973) 263-281
- [II-46] G. Shirane, A. Takeda « *Transition energy and volume change at three transitions in barium titanate* » Journal of the Physical Society of Japan **7** (1952) 1-4
- [II-47] D. Gulwade, P. Gopalan « *Dielectric properties of A- and B-site doped BaTiO<sub>3</sub>: Effect of La and Ga* » Physica B: Condensed Matter **404** (2009) 1799-1805
- [II-48] R.G. Rhodes « *Barium titanate twinning at low temperatures* » Acta Crystallographica **4** (1951) 105-110



- [II-49] M.V. Radhika Rao, A.M. Umarji « *Thermal expansion studies on ferroelectric materials* » Bulletin of Material Science **20** (1997) 1023-1028
- [II-50] A. Moure, T. Hungria, A. Castro, L. Pardo « *Microstructural effects on the phase transitions and the thermal evolution of elastic and piezoelectric properties in highly dense, submicron-structured NaNbO<sub>3</sub> ceramics* » Journal of the materials science **45** (2010) 1211-1219
- [II-51] K. Morimoto, S. Sawai, K. Hisano, T. Yamamota « *Simultaneous measurement of specific heat, thermal conductivity, and thermal diffusivity of modified barium titanate ceramics* » Thermochemica Acta **442** (206) 14-17
- [II-52] M.E. Drougard, D.R. Young « *Dielectric constant behavior of single-domain, single crystals of barium titanate in the vicinity of the Curie point* » Physical Review **95** (1954) 1152-1153
- [II-53] W. Känzig, N. Maikoff « *Ist die seignette-elektrische 120 C Umwandlung von Bariumtitanat erster oder zweiter Art?* » Helvetica Physica Acta **24** (1951) 343-356
- [II-54] G.A. Samara « *Pressure and temperature dependences of the dielectric properties of the perovskites BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>* » Physical Review **151** (1966) 378-386
- [II-55] A. von Hippel « *Ferroelectricity, domain Structure, and phase transitions of barium titanate* » Reviews of Modern Physics **22** (1950) 221-237
- [II-56] Z.G. Ban, S.P. Alpay « *Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis* » Journal of Applied Physics **91** (2002) 9288-9296
- [II-57] S.P. Alpay, I.B. Misirlioglu, A. Sharma, Z.G. Ban « *Structural characteristics of ferroelectric phase transformations in single-domain epitaxial films* » Journal of Applied Physics **95** (2004) 811-8123
- [II-58] A. Petraru, N.A. Pertsev, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, A. Solbach, U. Klemradt « *Polarization and lattice strains in epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films grown by high-pressure sputtering* » Journal of Applied Physics **101**, (2007) 114106-1-8

# Chapitre III

## *Propriétés dynamiques des parois*



## **Index du chapitre III**

### *Propriétés dynamiques des parois*

<b>I-</b>	<b>Introduction :</b> .....	<b>115</b>
<b>II-</b>	<b>Modélisation de la vibration d'une paroi</b> .....	<b>117</b>
<b>II-1-</b>	<b>Bilan des forces</b> .....	<b>117</b>
II-1-a-	Force motrice.....	117
II-1-b-	Force d'inertie.....	119
II-1-c-	Force de rappel.....	120
II-1-d-	Force de frottement visqueuse.....	120
<b>II-2-</b>	<b>Équation du mouvement</b> .....	<b>120</b>
<b>II-3-</b>	<b>À propos du temps de relaxation</b> .....	<b>122</b>
II-3-a-	Approches empiriques.....	122
II-3-b-	Modélisations.....	123
<b>III-</b>	<b>Coefficients caractéristiques</b> .....	<b>125</b>
<b>III-1-</b>	<b>Permittivité et polarisation</b> .....	<b>125</b>
III-1-a-	Expressions associées à la vibration.....	125
III-1-b-	Expressions associées aux sauts.....	129
III-1-c-	Permittivité des parois – Loi hyperbolique.....	129
III-1-d-	Cycle mineur de polarisation.....	131
<b>III-2-</b>	<b>Autres coefficients caractéristiques</b> .....	<b>132</b>
III-2-a-	Coefficient piézoélectrique.....	132
III-2-b-	Coefficient élastique.....	135
<b>IV-</b>	<b>Propriétés statiques à fortes amplitudes</b> .....	<b>136</b>
<b>IV-1-</b>	<b>Propriétés en fonction du champ électrique</b> .....	<b>136</b>
IV-1-a-	Densité de parois et permittivité.....	137
IV-1-b-	Rôle du champ harmonique.....	139
IV-1-c-	Rôle de la densité de parois.....	139
IV-1-d-	À propos de l'accordabilité.....	142
<b>V-</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>143</b>
<b>VI-</b>	<b>Références du chapitre III</b> .....	<b>144</b>



## I- Introduction :

Les matériaux ferroïques sont, par définition, des matériaux contenant des domaines séparés par des parois. Ces domaines sont des régions qui, selon la nature du ferroïque, présentent des moments dipolaires (ferroélectriques), des moments magnétiques (ferromagnétiques) ou des déformations (ferroélastiques) présentant tous la même intensité et des directions identiques. Sous l'influence d'une force (nous dirons dans la suite une excitation  $A$ ), qui peut être due à l'application d'un champ électrique  $E$ , d'un champ magnétique  $H$  ou d'une contrainte mécanique  $\sigma$ , la paroi se déplace et induit une réponse électrique (déplacement  $D$ ), magnétique (induction  $B$ ) et/ou élastique (déformation  $e$ ) selon la nature du matériau. Cette réponse est notée  $R$  dans ce qui suit.

Le but de ce chapitre est d'élaborer un modèle permettant de décrire la vibration d'une paroi dans un ferroïque displacif. Nous n'envisagerons pas le cas d'un matériau ferromagnétique ni d'une excitation par un champ magnétique. Par soucis de simplicité, on suppose que l'excitation est sinusoïdale, des excitations périodiques, plus complexes, pouvant être utilisées en réalisant une décomposition en série de Fourier. De même, une excitation d'intensité constante peut être incluse dans le modèle en réalisant une transformation de Laplace inverse. Il est donc en théorie possible de traiter le cas d'une excitation quelconque en ayant uniquement connaissance du cas sinusoïdal. Dans ce qui suit, la variation au cours du temps de l'excitation  $A(t)$  est donnée par :

$$A(t) = A_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{III-1})$$

$A_0$  représente l'amplitude de l'excitation et  $\omega$  sa pulsation. On a noté  $i = \sqrt{-1}$ .

Il est important dans cette première approche de se placer dans un cadre de travail quelque peu simplifié. Il s'agit ici de décrire le mouvement d'une paroi qui se trouverait placée dans le volume du matériau (dans un endroit quelconque) comme Louis Néel l'a fait pour décrire les propriétés des matériaux ferromagnétiques [III-1]. Nous n'allons pas étudier ici le déplacement d'une paroi dans un milieu parfait, celui-ci ayant été étudié et explicité par exemple par Fatuzzo et Merz [III-2]. Nous nous intéressons plutôt ici aux mouvements d'une paroi en interaction avec les défauts du matériau.

On peut aisément étendre ce cadre très restrictif au cas de plusieurs parois parallèles entre elles pour peu que leur nombre reste constant. Cette situation correspond grosso modo à ce qui se passe dans les matériaux monocristallins tant que l'intensité de l'excitation ne dépasse pas le seuil de création de nouvelles parois. Dans un matériau contenant peu de défauts et si l'on néglige les effets de surface (là où les parois sont plus facilement générées), on peut raisonnablement supposer que ce seuil est assez élevé, suffisamment pour qu'il ne soit pas franchi dans les conditions habituelles d'utilisation des matériaux. On peut également tenir compte de la génération ou de la coalescence des parois si l'on dispose d'un modèle permettant de trouver la densité de parois en fonction de la température et des champs appliqués. On exclu ici les effets de surface qui répondent à des mécanismes différents et que

l'on peut négliger si l'épaisseur du matériau est suffisante. On utilise généralement le concept de couche morte pour tenir compte de ces effets de surface.

De nombreuses études ont été publiées sur le déplacement des parois de domaine. Cependant, à notre connaissance, tous ces travaux ne prennent pas en compte l'interaction de la paroi avec les défauts du matériau, ce dernier étant supposé parfait. La plupart des matériaux utilisés dans les systèmes électroniques sont des matériaux « d'usage courant » où la pureté n'est pas forcément le premier des soucis. Ceux-ci comportent donc une certaine densité d'impuretés qui peuvent accrocher les parois. Au final, le comportement d'une paroi est plus dicté par l'interaction qu'elle a avec les défauts plutôt que par les équilibres d'énergies internes (électrostatique, mécanique, magnétique ...). La description qui suit tient compte de cet aspect et cela dictera un certain nombre de choix sur le degré de raffinement du modèle.

Il est ainsi supposé que la paroi peut être modélisée par un plan rigide qui se déplace [III-3, III-4]. Bien sûr, il ne s'agit là que d'une approximation, l'observation directe des parois montrant des déformations importantes (forme de crêpe ...) [III-5, III-6]. Pour les parois magnétiques, Baldwin [III-7] a montré que le modèle du plan rigide était tout à fait suffisant pour rendre compte des effets de courbure des parois. Ainsi, nous supposons que son résultat peut s'étendre aux différents types de parois.

Nous allons également estimer que les dislocations n'ont que peu d'impact sur le déplacement des parois de domaine. Cela revient à négliger dans la suite les forces de Peierls [III-8]. On suppose également que les autres types de défauts étendus sont en très faible densité et que leur rôle est négligeable.

Nous supposerons enfin que le domaine en fréquence étudié est celui des fréquences basses, c'est-à-dire inférieures aux fréquences de résonance ( $\sim 10^{15}$  Hz). Nous nous limitons de fait aux problèmes de relaxation.

## II- Modélisation de la vibration d'une paroi

On souhaite ici décrire le comportement d'une paroi de domaine dans un monocristal. Sous l'action d'une excitation sinusoïdale appliquée (force motrice), la paroi se déplace hors de sa position d'équilibre et subit des forces de rappel et de frottement. Nous allons tour à tour expliciter ces forces afin d'obtenir l'équation du mouvement de la paroi. Sa résolution permet d'obtenir l'expression du déplacement de la paroi.

Pour simplifier l'exposé, nous allons supposer, dans un premier temps, que la force excitatrice est un champ électrique. À partir de cette première expression, on pourrait généraliser l'approche à d'autres types d'excitation.

Nous avons vu dans le premier chapitre que les parois en interaction avec des défauts pouvaient soit être accrochées et vibrer autour de leur position d'équilibre, soit sauter de site en site. Le problème de la vibration dans son site d'accrochage est très similaire à celui d'un oscillateur harmonique et les propriétés de vibration vont surtout dépendre des propriétés des défauts. Par contre, il est plus difficile de décrire le mouvement de saut de site en site d'une paroi. Nous nous intéresserons donc ici qu'à la vibration de parois.

### II-1- Bilan des forces

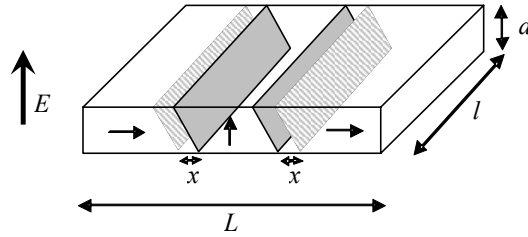
Le problème du déplacement de la paroi dû à l'application d'une force sinusoïdale se décrit en termes d'oscillateur soumis à un régime forcé. Outre la force motrice imposée, il faut déterminer les forces de rappel, d'inertie et de frottement. Remarquons au préalable qu'il est beaucoup plus simple de travailler non pas avec des forces, mais avec des densités d'énergie, la surface de la paroi intervenant dans toutes les expressions. En effet, une force par unité de surface (une pression) est bien équivalente à une densité d'énergie.

Dans ce qui suit, nous allons noter  $x(t)$  le déplacement du centre de masse de la paroi par rapport à sa position d'équilibre. Notons que selon la nature de cette paroi, ce déplacement ne se fait pas forcément dans la direction du champ appliqué. Nous détaillerons ce point dans ce qui suit.

#### *II-1-a- Force motrice*

Supposons un ferroélectrique displacif. Sous l'effet du champ  $E(t)$  appliqué, les moments dipolaires qui ne sont pas alignés dans la direction de ce champ ont une certaine probabilité de basculer dans une autre direction. Si l'on reste dans le cadre d'intensités modérées, ce sont les dipôles situés à proximité d'une paroi qui auront la plus grande chance de basculer [III-9]. La probabilité de basculement en dehors de cette zone est négligée puisque ceci reviendrait à générer une nouvelle paroi. Les parois se déplacent pour que le volume des domaines dont la polarisation est orientée selon la direction du champ appliqué augmente, et cela par basculement progressif des dipôles (Figure III-1).





**Figure III-1 :** Schéma représentant le déplacement  $x$  de paroi en présence d'un champ électrique  $E$  appliqué. La partie grisée représente la position de la paroi à l'équilibre, la partie hachurée celle après action du champ.

La force  $F_m$  exercée par ce champ sur la paroi est liée à la présence de charges de polarisation qui se développent sur la surface  $S$  de la paroi. Après application de la force, la paroi s'est déplacée, ce qui a conduit à une certaine variation de polarisation  $\Delta P$  due au basculement des dipôles. Cette variation  $\Delta P$  induite par un déplacement  $\Delta x$  de la paroi est une constante caractéristique du matériau car on suppose que ce dernier est homogène (pas de variation spatiale dans l'intensité  $p$  des moments dipolaires).

On peut facilement calculer le travail de la force en considérant une paroi ayant la surface d'une maille cristallographique (surface  $S = a^2$ ) et ne se déplaçant sous l'action de la force que d'une longueur de maille  $a$  (déplacement  $x = a$ ). Dans ce cas, un seul dipôle a basculé et la variation de polarisation est simplement donnée par  $\Delta P = (\zeta p)/a^3$ , avec  $p$  le moment dipolaire porté par la maille et  $\zeta = (1 - \cos\phi)$  le paramètre permettant de tenir compte du type de basculement ( $\zeta = 1$  si  $\phi = 90^\circ$ ,  $\zeta = 2$  si  $\phi = 180^\circ$ , etc). Le travail de la force dans le champ  $E$  est donné par :

$$W = \left( \zeta \frac{p}{a^3} E_0 \right) a \quad \text{(III-2)}$$

On préfère généralement manipuler la polarisation plutôt que le moment dipolaire. Ainsi, on utilise la polarisation maximale de l'échantillon  $P_S$  qui serait celle qu'aurait l'échantillon si tous ses dipôles étaient orientés dans la même direction et le même sens. En bonne approximation, on peut prendre pour  $P_S$  la polarisation spontanée mesurée expérimentalement sur un monocristal très pur. Puisque  $P_S = p/a^3$ , on a pour le travail :

$$W = (\zeta P_S E_0) a \quad \text{(III-3)}$$

Si l'on revient au cas général, la force s'exprime par [III-10, III-11, III-12] :

$$F_m = |E_{//} - (2 - \zeta) E_{\perp}| \cdot (S \Delta P) = \Gamma S E_0 \Delta P \quad \text{(III-4)}$$

$E_{//}$  et  $E_{\perp}$  représentent respectivement la composante parallèle à la paroi du champ et la composante perpendiculaire. Si  $\alpha$  est l'angle formé par le champ et la polarisation, on a  $E_{//} = E_0 \cdot \cos \alpha$  et  $E_{\perp} = E_0 \cdot \sin \alpha$ . La Figure III-2 indique comment se déplace une paroi sous selon l'orientation relative du champ pour des parois à  $90^\circ$  et  $180^\circ$ . Lorsque l'angle  $\alpha$  est de  $90^\circ$  pour des basculements à  $180^\circ$ , la paroi ne se déplace pas (Figure III-2 en bas à droite). Il en est de même lorsque l'angle est de  $45^\circ$  pour un basculement à  $90^\circ$ .

$\Gamma$  est ainsi un facteur qui tient compte de l'orientation relative de la paroi par rapport au champ.



**Figure III-2 :** Sens de déplacement d'une paroi (symbolisé par la flèche double) selon le type de basculement ( $90^\circ$  en haut,  $180^\circ$  en bas) et selon la direction du champ appliqué (parallèle à la paroi à gauche et perpendiculaire à la paroi à droite)

La force motrice s'exerçant sur une paroi s'exprime finalement par :

$$\frac{F_m}{S} = f_0 \exp(i\omega t) = \zeta \Gamma (E_0 P_S) \exp(i\omega t) \quad (\text{III-5})$$

Outre la dépendance temporelle, on reconnaît dans la force motrice l'énergie électrostatique  $E_0 P_S$ , l'effet de l'orientation de ces parois  $\Gamma$  et celui du type de basculement  $\zeta$ .

À partir de cette expression développée pour le champ électrique, on peut généraliser à d'autre type d'excitation. Les ingrédients seront les mêmes hormis l'énergie. En notant  $A_0$  l'amplitude de l'excitation et  $R_S$  la valeur de volume de la fonction conjuguée, on a :

$$f_m = f_0 \exp(i\omega t) = \zeta \Gamma (A_0 R_S) \exp(i\omega t) \quad (\text{III-6})$$

Avant de terminer cette partie, on peut calculer la constante caractéristique  $dP/dx$ . En effet, en reprenant le raisonnement effectué pour le travail, on peut écrire :

$$\frac{\Delta P}{\Delta x} = C^{te} = \frac{dP}{dx} = \zeta \frac{P_S}{a} \quad (\text{III-7})$$

La généralisation de ce résultat conduit à :

$$\frac{dR}{dx} = \zeta \frac{R_S}{a} \quad (\text{III-8})$$

### II-1-b- Force d'inertie

La force d'inertie est simplement donnée par le produit de la masse de la paroi et de son accélération. Le problème de la masse effective d'une paroi a été discuté dans la littérature et l'on peut citer le travail de Arlt et Pertsev sur le sujet [III-13]. Cependant, nous nous restreignons ici au domaine des fréquences de relaxation (fréquences inférieures à celles des micro-ondes). Si l'on examine le comportement d'un oscillateur harmonique en régime forcé, une relaxation correspond mathématiquement au cas d'une résonance avec une force d'inertie négligeable [III-14, III-15]. Cela revient à dire que l'on travaille à des fréquences telles que  $\omega^2 \ll k / M$  avec  $k$  le coefficient total de rappel et  $M$  la masse de la paroi. Nous considérons donc ici que la force d'inertie est toujours négligeable devant les autres forces.

$$f_i = 0 \quad (\text{III-9})$$

*II-1-c- Force de rappel*

La force de rappel s'exprime à l'aide du coefficient de rappel  $k$  sous la forme :

$$f_r = -kx(t) \quad (\text{III-10})$$

Pour cette force, il faut distinguer les contributions intrinsèques et extrinsèques, cette dernière étant toujours liée à la présence de défauts dans le matériau. Il est généralement considéré que seule la contribution extrinsèque est importante [III-16].

Lorsque la paroi est en vibration, elle est dans ce cas accrochée sur un défaut. Le coefficient de rappel dépend essentiellement de la forme du puits de potentiel généré par le défaut et auquel la paroi est soumise. On a donc :

$$k = k_0 = C^{te} \quad (\text{III-11})$$

Par contre  $k_0$  dépend du type du défaut et il est difficile de donner plus de précision sur sa valeur.

*II-1-d- Force de frottement visqueuse*

La force de frottement s'exprime à l'aide d'un coefficient de frottement  $\lambda$  que multiplie la vitesse de déplacement de l'objet considéré. On a donc :

$$f_f = -\lambda\dot{x}(t) \quad (\text{III-12})$$

Lors du déplacement de la paroi, plusieurs sources de frottement agissent, certaines intrinsèques au matériau, d'autres extrinsèques. Parmi ces dernières, on peut considérer les défauts. Ceux-ci vont venir gêner la déformation de la cellule pour passer d'un état à un autre lors du passage de la paroi. Dans une approche simple, et considérant une répartition homogène des défauts dans le volume du matériau, ce phénomène peut être pris en compte par le biais d'un coefficient de frottement indépendant des contraintes externes appliquées. Ce coefficient est noté  $\lambda_0$  dans ce qui suit :

$$\lambda = \lambda_0 = C^{te} \quad (\text{III-13})$$

On peut se demander dans quelle mesure ce coefficient peut dépendre de la température. Combs et Yip [III-8] ont réalisés des simulations qui indiquent que le coefficient de frottement possède la variation suivante avec la température :

$$\lambda_0 = \Lambda_0 \exp\left(-\frac{B}{k_B(T_{C0} - T)}\right) \quad (\text{III-14})$$

$\Lambda_0$  est une constante.  $B$ , également une constante, peut être assimilée à une énergie d'activation. Compte tenu des résultats du chapitre II, nous serions enclins à remplacer  $T_{C0}$  par la température  $T_0$  (température de l'état de référence).

## II-2- Équation du mouvement

Dans le régime de vibration, l'application du principe fondamental de la dynamique permet d'obtenir sans difficulté les propriétés de déplacement de la paroi.

Le bilan des forces exercées sur la paroi nous permet d'appliquer le principe fondamental de la dynamique. Ceci conduit à écrire :

$$\lambda \dot{x}(t) + kx(t) = f_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{III-15})$$

Les coefficients  $\lambda$ ,  $k$  et  $f_0$  sont définis respectivement dans les équations (III-13), (III-11) et (III-5).

Puisque  $f_0$ ,  $k$  et  $\lambda$  sont indépendants de  $x(t)$ , la solution en régime permanent de cette équation différentielle du premier degré est :

$$x(t) = \frac{f_0 / k}{1 + i\omega\lambda / k} \exp(i\omega t) \quad (\text{III-16})$$

Dans le régime de vibration, l'intensité de l'excitation appliquée est faible, la paroi effectue des vibrations autour de son point d'équilibre. On a  $\lambda = \lambda_0$  et  $k = k_0$ , il vient :

$$\begin{aligned} \tau_{vib} = \tau_0 &= \frac{\lambda_0}{k_0} = C^{re} \\ \tan \delta_{vib} &= \omega \tau_0 \\ \gamma_{vib} = \gamma_0 &= \frac{f_0}{k A_0} = \frac{\zeta \Gamma}{k_0} R_s = C^{re} \end{aligned} \quad (\text{III-17})$$

Ainsi :

$$x(t) = \frac{\gamma}{1 + i\omega\tau} A_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{III-18})$$

D'un point de vue physique, le frottement induit une réponse en retard par rapport à l'excitation. Il est donc intéressant d'introduire le déphasage  $\delta$  dans l'équation précédente :

$$x_{vib}(t) = \gamma_0 A_0 \exp[i(\omega t - \delta)] = x_{0vib} \exp(i\omega t) \quad (\text{III-19})$$

La réponse du matériau est donc un simple décalage dans le temps par rapport à l'excitation et la paroi se comporte tel un oscillateur harmonique en régime forcé. L'amplitude du déplacement est simplement donnée par celle du champ exciteur multipliée par  $\gamma$ , tandis qu'il présente un déphasage dans le temps. Ce déphasage est donné par les relations :

$$\begin{aligned} \exp(-i\delta) &= \frac{1 - i\omega\tau}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \\ \cos \delta &= \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}; \quad \sin \delta = \frac{\omega\tau}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}; \quad \tan \delta = \omega\tau \end{aligned} \quad (\text{III-20})$$

Le comportement de la paroi dépend ainsi à la fois du déphasage  $\delta$  et de l'amplitude de la réponse par rapport à l'action  $R_0 = \gamma A_0$  (ne pas confondre  $R_s$  et  $R_0$ ) soit, au final, des paramètres  $\lambda$  et  $k$  qui interviennent dans le frottement et le rappel.

Compte tenu de (III-19) et de (III-20), l'amplitude réelle du déplacement est :

$$x_{0vib}' = \frac{\zeta \Gamma}{k_0} \frac{A_0 R_s}{1 + (\omega\tau_0)^2} = \gamma_0 \frac{A_0}{1 + (\omega\tau_0)^2} \quad (\text{III-21})$$

### II-3- À propos du temps de relaxation

Le temps de relaxation  $\tau$  apparaît dans notre modèle comme le rapport entre le coefficient de frottement et le coefficient de rappel. Il dépend ainsi du type de défaut considéré. Lorsque l'on a plusieurs type de défauts présents, ou disons plutôt une certaine distribution de défauts, on procède en introduisant une « distribution de temps de relaxation »  $g(\tau)$  [III-20]. Le problème est donc de trouver la fonction  $g(\tau)$ . La nature et les caractéristiques de ces défauts sont très diverses et il est difficile de prévoir une approche générale à ce problème. Ordinairement, on considère soit une distribution de niveaux discrets, soit une distribution exponentielle, cette dernière se rencontrant plutôt dans des matériaux présentant un caractère amorphe plus ou moins marqué ou contenant des défauts nombreux et variés. Il faut aussi remarquer que tous les défauts n'accrochent pas les parois de domaine...

Nous allons ici d'une part faire état des approches empiriques généralement utilisées et nous tenterons de donner quelques pistes pour modéliser le phénomène.

#### II-3-a- *Approches empiriques*

Le temps de relaxation est une grandeur que l'on peut facilement obtenir par le biais des coefficients caractéristiques (permittivité ...) en réalisant par exemple des mesures en faisant varier la pulsation du signal excitateur (spectrométrie diélectrique). Il ressort de ces expériences qu'il est bien rare de pouvoir attribuer un temps unique de relaxation à la grandeur mesurée. On a cherché depuis longtemps à obtenir des distributions de temps de relaxation permettant de rendre compte des phénomènes rencontrés. Deux approches ont vues le jour : d'une part la mise au point de méthodes permettant à partir des données expérimentales de remonter à la distribution  $g(\tau)$ . On peut citer par exemple les articles de Ktitorov [III-21] et Aslani et Sjögren [III-22] par exemple sur le sujet. Les distributions obtenues sont souvent difficiles à interpréter en termes de processus microscopiques. D'autre part, on a cherché à décrire les variations des coefficients caractéristiques en fonction de la pulsation par des expressions empiriques auxquelles sont associées des distributions particulières  $g(\tau)$ . Par exemple, pour la permittivité  $\epsilon(\omega)$ , les expressions les plus couramment utilisées sont celles de Cole et Cole [III-23], Davidson et Cole [III-24], Havriliak et Negami [III-25] ou de Kohlrausch, Williams, Watts [III-26] pour lesquelles  $g(\tau)$  est connue.

Les distributions de temps de relaxation associées aux quatre approches précédentes sont données par :

$$g_{cc}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \pi(1-\alpha)}{\cosh[\alpha \ln(\tau_0/\tau) - \cos \pi(1-\alpha)]}$$

$$g_{DC}(\tau) = \frac{\sin \pi\beta}{\pi} \left( \frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right)^\beta \quad \text{si } \tau < \tau_0 \quad \text{(III-22)}$$

$$g_{HN}(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_0)^{\alpha\beta} \sin \lambda\theta}{\left[ (\tau/\tau_0)^{2\alpha} + 2(\tau/\tau_0)^\alpha \cos \alpha\pi + 1 \right]^{\beta/2}}; \quad \tan \theta = \frac{\sin \beta\pi}{(\tau/\tau_0)^\alpha + \cos \alpha\pi}$$

$$g_{KWW}(\tau) = -\frac{1}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \left[ -\left( \frac{\tau}{\tau_0} \right)^\beta \right]^l \frac{\sin \pi\beta l \Gamma(l\beta + 1)}{\Gamma(l+1)}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres compris entre 0 et 1.

La distribution de Cole et Cole est symétrique en échelle  $\ln(\tau)$ , ce qui n'est pas le cas pour celle de Davidson et Cole. Cependant, il est difficile de trouver une interprétation microscopique à ces expressions malgré une nombreuse littérature sur le sujet.

L'intérêt des expressions empiriques réside dans le fait qu'elles rendent compte de manière assez correcte de la réalité. Pour les matériaux ferroïques, l'approche de Cole et Cole est bien souvent utilisée, dans une moindre mesure celle de Davidson et Cole. Dans le cas de solutions solides, on peut cependant avoir un passage progressif de l'approche de Cole et Cole à celle de Davidson et Cole avec la fraction solide [III-27]. Ce point indique que la distribution réelle évolue d'une forme à peu près symétrique à une autre totalement dissymétrique.

### II-3-b- Modélisations

À notre connaissance, il n'existe pas de modélisation de la distribution des temps de relaxation pour les matériaux ferroïques. Nous allons proposer ici une première approche théorique. Pour cela, supposons que le niveau d'énergie d'un piège est proportionnel au temps de relaxation associé à ce piège. Ainsi, plus le piège est profond, plus le temps de relaxation est long, ce qui paraît logique en première analyse. Il reste simplement à définir la forme de la distribution énergétique des pièges. Celle-ci peut être soit une distribution discrète, soit une distribution exponentielle.

Prenons tout d'abord le cas d'une distribution de pièges discrets. Si l'on a un certain nombre de niveaux discrets, on peut en première approximation les remplacer par une distribution uniforme. Kamba et co. [III-28] ont justement utilisés une distribution uniforme de temps de relaxation et montré qu'elle est compatible avec l'approche de Cole et Cole.

On a alors :

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= a \quad \text{si } \epsilon_1 \leq \epsilon \leq \epsilon_2 \\ g(\epsilon) &= 0 \quad \text{autrement} \end{aligned} \tag{III-23}$$

Pour rendre correctement compte de l'expérience, ils montrent en particulier que la borne inférieure doit être une fonction de la température  $T$ . Ils indiquent plus précisément que la borne inférieure suit une loi de Vogel-Fulcher avec  $T$ . On peut ainsi imaginer que, sous l'effet de l'énergie thermique, les niveaux d'énergie les moins profonds ne peuvent plus accrocher les parois et, de ce fait, la borne inférieure effective n'est pas placée à zéro mais à l'énergie  $\epsilon_1(T)$ .

Dans le cas d'une distribution exponentielle, on peut comme précédemment supposer que le temps de relaxation  $\tau$  est proportionnel à l'énergie  $\epsilon$  du niveau de piège concerné. On a ainsi :

$$g(\epsilon) = g_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{\epsilon_c}\right) \quad (\text{III-24})$$

$g_0$  et  $\epsilon_c$  sont des constantes qui règlent la distribution ( $\epsilon_c$  représente l'énergie moyenne des pièges). Comme précédemment, les pièges les moins profonds (ou ayant les temps les plus courts) ne peuvent plus constituer des centres d'épinglages permanents à cause de l'énergie thermique. On peut en effet considérer que la probabilité pour que l'énergie thermique décroche la paroi est donnée par la statistique de Boltzmann :

$$P(\epsilon) = \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \quad (\text{III-25})$$

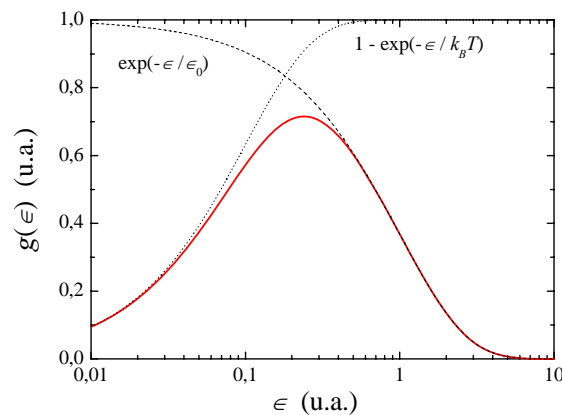
La distribution « efficace » à la température  $T$  est ainsi donnée par :

$$g(\epsilon) = g_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{\epsilon_c}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)\right] \quad (\text{III-26})$$

$g(\epsilon)$  passe par un maximum ainsi que l'indique la Figure III-3. Selon les valeurs relatives de  $\epsilon_c$  et de  $k_B T$ , la distribution est plus ou moins symétrique. Elle se rapproche soit d'une distribution associée à l'approche de Cole et Cole, soit de celle associée à l'approche de Davidson et Cole. La distribution de temps de relaxation associée est :

$$g(\tau) = g_0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\alpha k_B T}\right)\right] \quad (\text{III-27})$$

$\alpha$  est une constante permettant de passer des énergies aux temps de relaxation.



**Figure III-3 :** Exemple de fonction  $g(\epsilon)$  correspondant à la distribution efficace des pièges.

Ces petits modèles, assez simples, ont le mérite de donner des distributions de temps de relaxation issus uniquement d'éléments microscopiques. Des améliorations sont bien sûr nécessaires. On peut penser notamment au rôle de l'énergie apportée par une force externe tel un champ électrique ou une contrainte mécanique continue.

### III- Coefficients caractéristiques

Malgré les progrès en matière de microscopie, il reste toujours assez difficile de pouvoir observer directement le mouvement des parois avec une grande précision. De ce fait, il faut sonder ces déplacements de façon indirecte. Le moyen le plus simple est d'obtenir des valeurs sur des quantités faciles à mesurer et qui dépendent directement du déplacement des parois. Parmi les choix possibles, les coefficients caractéristiques (voir chapitre I), tels la permittivité, le coefficient piézoélectrique ..., sont de très bons candidats. De surcroît, ils font parti des grandeurs clefs pour caractériser un matériau en vue d'une utilisation technologique.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux coefficients obtenus suite à une variation du champ électrique, soit la permittivité et le coefficient piézoélectrique. Nous ferons en particulier une description assez détaillée en ce qui concerne la permittivité. Nous étendrons les raisonnements aux coefficients obtenus par variation de la contrainte mécanique (coefficient élastique et coefficient piézoélectrique). Nous ne développerons pas ici les autres coefficients bien que rien *a priori* ne l'empêche si ce n'est la place prise et le caractère répétitif des calculs.

Le modèle établi précédemment est valable pour décrire le comportement d'une paroi unique. Il faudrait donc introduire une fonction  $N(A_{bias}, T)$  pour tenir compte de l'effet de la densité de parois. Cependant, nous allons ici rester dans le cadre des amplitudes d'excitation modérées ce qui ne permet pas de faire varier le nombre de parois présentes dans le matériau. Nous aurons donc  $N(A_{bias}, T) = C^{te}$ . Aussi allons-nous réaliser les calculs pour une seule paroi ( $N = 1$  de façon arbitraire). Nous introduirons cette fonction  $N(A_{bias}, T)$  plus loin dans ce chapitre lorsque nous décrirons des excitations plus importantes.

#### III-1- Permittivité et polarisation

##### III-1-a- Expressions associées à la vibration

Dans le problème de déplacement de parois qui nous incombe ici, le champ électrique appliqué est sinusoïdal. La densité de parois étant constante, on suppose en première approximation que la polarisation, qui est la réponse à un champ électrique, est également sinusoïdale mais qu'elle présente un retard  $\delta$  par rapport au champ électrique. On a ainsi :

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 \exp(i\omega t) \\ P(t) &= P_0 \exp(i\omega t) \exp(-i\delta) \end{aligned} \quad \text{(III-28)}$$

La permittivité complexe  $\varepsilon$  est donnée par la dérivée de  $P$  par rapport à  $E$ , soit :

$$\varepsilon = \frac{\partial P(t)}{\partial E(t)} = \frac{\partial P(t)}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial E(t)} = \frac{i\omega P(t)}{i\omega E(t)} = \frac{P(t)}{E(t)} \quad \text{(III-29)}$$

Avec (III-28), il vient ainsi :

$$\varepsilon = \frac{P_0}{E_0} \exp(-i\delta) \quad \text{(III-30)}$$



En explicitant les parties réelle et imaginaire, on obtient :

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{P_0}{E_0} (\cos \delta - i \sin \delta) \quad (\text{III-31})$$

En combinant la relation précédente avec l'expression de  $P$  dans (III-28), il vient :

$$P(t) = E_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) (\varepsilon' - i\varepsilon'') \quad (\text{III-32})$$

Si l'on prend la partie réelle, on a :

$$P'(t) = E_0 [\varepsilon' \cos(\omega t) + \varepsilon'' \sin(\omega t)] \quad (\text{III-33})$$

En introduisant le facteur de pertes  $\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$ , on peut réécrire la polarisation sous la forme :

$$P'(t) = E(t) \varepsilon' [1 + \tan \delta \cdot \tan(\omega t)] \quad (\text{III-34})$$

Cette approche est qualifiée « d'approche diélectrique » [III-27]. Elle permet dans le cadre des excitations de faible amplitude d'obtenir la permittivité (relation (III-31)) et la polarisation associée (relation (III-34)).

Pour obtenir la permittivité et la polarisation, il nous reste à expliciter les paramètres  $P_0$  et  $\delta$ . Le déphasage  $\delta$  a déjà été déterminé de façon générale (relation (III-20)) et il dépend du temps de relaxation  $\tau$  :

$$\exp(-i\delta) = \frac{1 - i\omega\tau}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \quad (\text{III-35})$$

Pour obtenir l'amplitude de la réponse  $P_0$ , on utilise à nouveau l'équation (III-29). Cependant, le modèle de déplacement de paroi développé précédemment ne nous permet pas d'accéder directement à la polarisation mais donne la variation dans le temps de la position  $x$  de la paroi par rapport à sa position d'équilibre (le problème de projection sur la direction du champ a été pris en compte dans l'écriture de la force motrice). Ainsi, on écrit :

$$\varepsilon = \frac{dP}{dE} = \frac{dP}{dx} \frac{dx}{dt} \frac{dt}{dE} \quad (\text{III-36})$$

Il est intéressant de noter que la permittivité due aux parois dépend principalement de la vitesse  $dx/dt$  de déplacement de ces parois.

Le premier terme de l'équation (III-36) a déjà été déterminé (voir équation (III-7)) :

$$\frac{dP}{dx} = \zeta \frac{P_s}{a} \quad (\text{III-37})$$

Comme précédemment, on a :

$$\frac{dx}{dt} \frac{dt}{dE} = \frac{i\omega x(t)}{i\omega E(t)} = \frac{x(t)}{E(t)} \quad (\text{III-38})$$

Compte tenu de l'expression de  $x(t)$  (relation (III-19)) et de  $E(t)$  (relation (III-28)), on trouve :

$$\frac{x(t)}{E(t)} = \frac{\gamma_0 E_0 \exp[i(\omega t - \delta)]}{E_0 \exp(i\omega t)} = \gamma_0 \exp(-i\delta) \quad (\text{III-39})$$

L'équation (III-36) devient ainsi :

$$\varepsilon = \frac{dP}{dx} \frac{dx}{dE} = \varsigma \frac{P_s}{a} \gamma_0 \exp(-i\delta) = \Delta\varepsilon \exp(-i\delta) \quad (\text{III-40})$$

Avec l'expression (III-35), la permittivité complexe s'exprime en toute généralité par :

$$\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau} \quad (\text{III-41})$$

Les parties réelle  $\varepsilon'$  et imaginaire  $\varepsilon''$  de la permittivité complexe s'écrivent alors :

$$\varepsilon'(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} ; \quad \varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (\text{III-42})$$

On peut à ce stade introduire également l'effet de la distribution de temps de relaxation  $g(\tau)$  [III-20]. On a alors :

$$\varepsilon'(\omega) = \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1+(\omega\tau)^2} d(\ln \tau) ; \quad \varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{\omega\tau g(\tau)}{1+(\omega\tau)^2} d(\ln \tau) \quad (\text{III-43})$$

Si l'on porte  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  en fonction de  $\omega$ , on observe une relaxation. En effet, pour les faibles champs appliqués, nous avons vu :

$$\tau_{vib} = \tau_0 \text{ et } \gamma_{vib} = \gamma_0 \quad (\text{III-44})$$

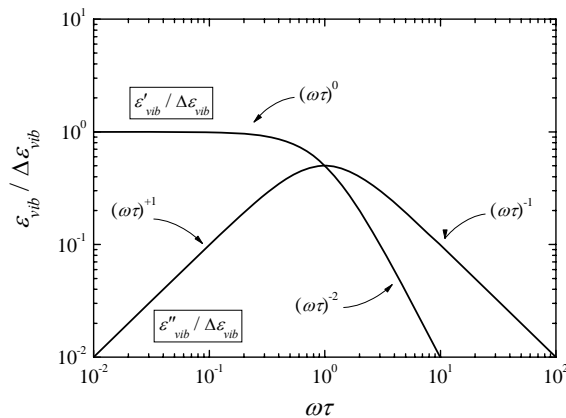
L'amplitude  $\Delta\varepsilon$  et le temps  $\tau$  de relaxation sont ainsi des constantes.

$$\Delta\varepsilon_{vib} = C^{te} \text{ et } \tau_{vib} = C^{te} \quad (\text{III-45})$$

Le comportement de la relaxation est de type Debye (Figure III-4).

$$\varepsilon'_{vib}(\omega) = \Delta\varepsilon_{vib} \frac{1}{1+(\omega\tau_{vib})^2} ; \quad \varepsilon''_{vib}(\omega) = \Delta\varepsilon_{vib} \frac{\omega\tau_{vib}}{1+(\omega\tau_{vib})^2} \quad (\text{III-46})$$

On peut aussi noter que le facteur de pertes,  $\tan \delta_{vib} = \varepsilon''_{vib} / \varepsilon'_{vib}$ , est simplement proportionnel à  $\omega$ .



**Figure III-4 :** Relaxation de type Debye : représentation de la permittivité réelle et de la permittivité imaginaire en variable réduite. Les pentes des asymptotes sont indiquées sur la figure.

En traçant  $\varepsilon'(\omega)$  et  $\varepsilon''(\omega)$  en échelle doublement logarithmique (Figure III-4), on obtient des droites pour les comportements asymptotiques ( $\varepsilon'(\omega)$  et  $\varepsilon''(\omega)$  évoluant en puissance de  $\omega$ ). Si l'on note  $m$  l'exposant de la fonction puissance avant relaxation et  $n + 1$

celui après relaxation, on trouve la relation  $m + n = 1$  comme indiqué par Jonscher [III-20]. Cette relation, très générale, est typique des phénomènes de relaxation.

La variation de la polarisation s'obtient toujours par la relation (III-34). De plus, en injectant l'expression de la permittivité (III-41) dans la polarisation complexe (III-32), on a :

$$P(t) = E_0 \exp(i\omega t) \Delta\varepsilon \exp(-i\delta) = P_0 \exp[i(\omega t - \delta)] \quad (\text{III-47})$$

soit :

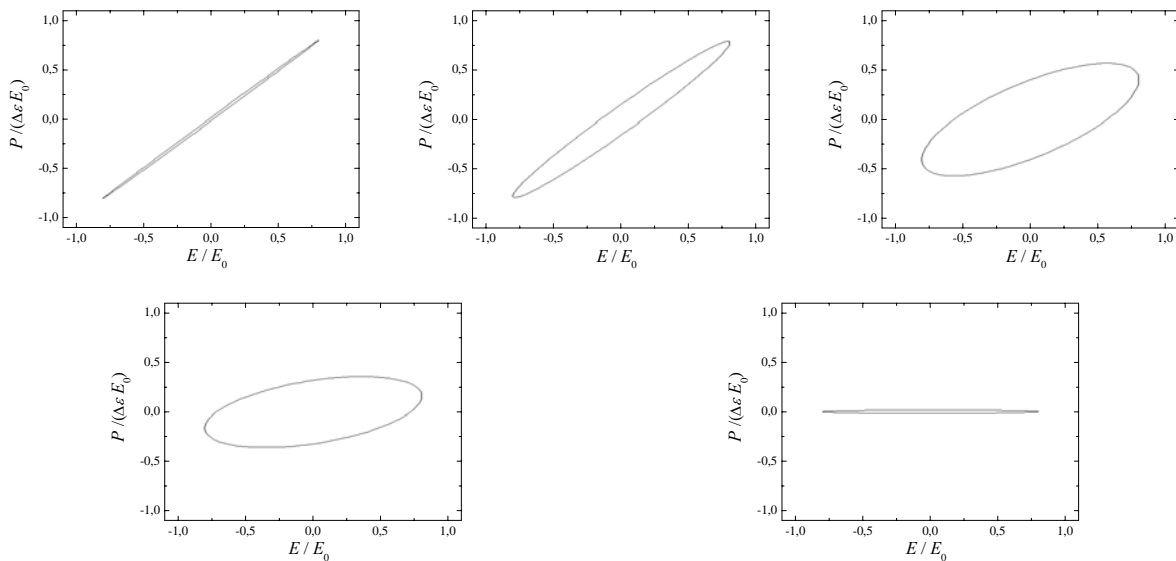
$$P_{vib}(t) = \varepsilon'_{vib}(\omega) E(t) [1 + \tan(\omega t) \tan \delta_{vib}] \quad (\text{III-48})$$

On reconnaît l'équation paramétrique d'une ellipse dont l'axe principal est une droite de pente  $\varepsilon'_{vib}(\omega)$  et dont l'ouverture est proportionnelle à  $\tan \delta_{vib}$ . Compte tenu de la symétrie de chaque demi-période, on peut également écrire sous la forme conventionnelle pour un cycle en polarisation (distinction artificielle des deux branches) :

$$P_{vib}(t) = \varepsilon'_{vib}(\omega) E(t) [1 \pm \tan(\omega t) \tan \delta_{vib}] \quad (\text{III-49})$$

Attention, le temps  $t$  ne court ici que sur une demi-période.

Il faut souligner que le cycle  $P - E$  n'admet pas à proprement parler d'hystérèse, celle-ci n'étant qu'apparente et liée à la présence des pertes. On peut mettre cet effet en évidence en traçant le cycle (mineur) en polarisation pour diverses valeurs de la pulsation  $\omega$  (Figure III-5). On choisit la pulsation de relaxation  $\omega_0 = 1/\tau_{vib}$ , la moitié et le double de cette pulsation, et des valeurs très petite et très grande par rapport à  $\omega_0$  (disons 1/50 et 50 fois  $\omega_0$ ).



**Figure III-5 :** Cycles mineurs  $P - E$  dans le régime de vibration pour diverses valeurs de la pulsation  $\omega$ . De gauche à droite et de haut en bas,  $\omega / \omega_0 = 1/50 ; 1/2 ; 1 ; 2 ; 50$ .

Deux phénomènes sont notables lorsque la pulsation augmente :

- La pente de l'axe principal de l'ellipse diminue graduellement puisque celle-ci est donnée par la partie réelle de la permittivité. L'équation (III-46) ainsi que la Figure III-5 indiquent bien cet effet. On remarque aussi que la variation de pente est assez faible lorsque  $\omega < \omega_0$ .

- L'ouverture du cycle passe de zéro à un maximum avant de revenir à zéro. Cette ouverture est liée à la partie imaginaire de la permittivité. De nouveau, l'équation (III-46)) ainsi que la Figure III-5 indiquent bien cet effet.

*III-1-b- Expressions associées aux sauts*

Pour le saut de paroi de domaine, la détermination de la force de rappel  $k$  et de la force de frottement  $\lambda$  est plus délicate car ces deux forces dépendent de l'amplitude de l'excitation. Nous admettrons ainsi, conformément aux travaux de Boser [III-29] et aux observations expérimentales [III-27] [III-30] [III-31], que la permittivité liée aux sauts de parois de domaine peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon'_{saut}(\omega) = \alpha' E_0 ; \quad \varepsilon''_{saut}(\omega) = \alpha'' E_0 \quad (III-50)$$

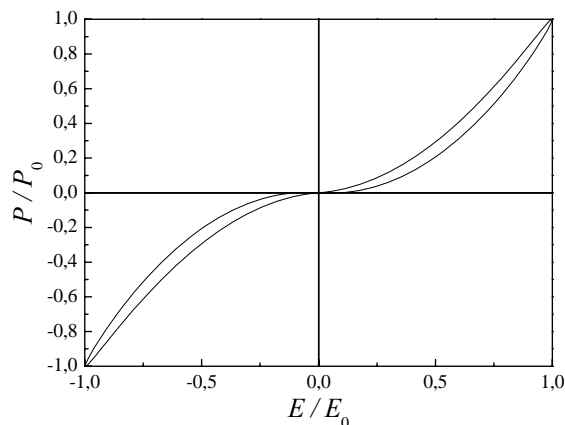
Les facteurs  $\alpha'$  et  $\alpha''$  dépendent de la nature du matériau et sont en première approximation indépendant de  $\omega$ . Ils dépendent également de la densité de défauts présents dans le matériau et sont inversement proportionnel à celle-ci [III-29]. De plus, l'expérience montre également que le facteur de pertes lié aux sauts, donné par le rapport de  $\alpha''$  et de  $\alpha'$ , est quasi-identique à celui de la vibration [III-27]. Nous pouvons donc écrire :

$$\tan \delta_{saut} \approx \tan \delta_{vib} = \omega \tau_0 \quad (III-51)$$

Les expressions de la permittivité réelle et du facteur de pertes étant connues, la polarisation s'écrit :

$$P_{saut}(t) = (\alpha' E_0) E(t) [1 + \tan(\omega t) \tan \delta_{vib}] \quad (III-52)$$

Le cycle mineur en polarisation est reporté sur la Figure III-6. Cette représentation est purement théorique puisque, dans l'expérience, le régime de vibration se superpose toujours au régime de saut (il faudrait une seule paroi dans le matériau pour éviter ce problème).



**Figure III-6 :** Cycle mineur en polarisation pour le régime de saut. La polarisation est normalisée.

*III-1-c- Permittivité des parois – Loi hyperbolique*

Puisque les permittivités liées aux vibrations et aux sauts des parois sont connues, nous pouvons écrire la permittivité due à l'ensemble des mouvements des parois. Les permittivités  $\varepsilon_{vib}$  et  $\varepsilon_{saut}$  sont fortement dépendantes des propriétés des défauts. Ceux-ci sont

de diverses natures (plusieurs profondeurs) et de densités variées. De ce fait, la limite entre les régimes de vibration et de sauts varie d'un type de défaut à un autre. Il faut aussi tenir compte des diverses orientations que peuvent prendre les parois par rapport au champ. Pour un matériau ayant une densité de parois  $N$  constante, chaque paroi du matériau, à un champ excitateur donné, est soit en régime de vibration, soit en régime de saut. On peut rendre compte de la permittivité réelle globale  $\varepsilon'_{wall}$  liée aux mouvements des parois en faisant la moyenne quadratique entre la permittivité  $\varepsilon'_{vib}$  due aux vibrations et celle  $\varepsilon'_{saut}$  due aux sauts. En effet,  $\varepsilon'_{vib}$  est proportionnelle à l'écart moyen à la position d'équilibre  $\overline{L_{vib}}$  des parois en vibrations et  $\varepsilon'_{saut}$  à l'écart moyen à la position d'équilibre  $\overline{L_{saut}}$  des parois en sauts [III-29]. L'écart moyen global est ainsi donné par :

$$\overline{L} = \sqrt{\overline{L_{vib}^2} + \overline{L_{saut}^2}} \quad (III-53)$$

On peut finalement, compte tenu des équations (III-45) et (III-51), écrire [III-30] :

$$\varepsilon'_{wall} = \sqrt{\varepsilon_{vib}^{\prime 2} + \varepsilon_{saut}^{\prime 2}} = \sqrt{\varepsilon_{vib}^{\prime 2} + (\alpha' E_0)^2} \quad (III-54)$$

Pour la partie imaginaire, en introduisant les facteurs de pertes,  $\tan \delta_{vib} = \varepsilon''_{vib} / \varepsilon'_{vib}$  et  $\tan \delta_{saut} = \varepsilon''_{saut} / \varepsilon'_{saut}$ , et en se souvenant de la relation  $\tan \delta_{saut} \approx \tan \delta_{vib} = \omega \tau_0$ , on obtient, en première approche, une loi similaire à celle de la partie réelle [III-18] :

$$\varepsilon''_{wall} = \sqrt{\varepsilon_{vib}^{\prime \prime 2} + (\alpha'' E_0)^2} \quad (III-55)$$

On retrouve en première approximation la loi hyperbolique (voir le chapitre I), loi observée expérimentalement [II-27] [III-30] [III-18]. Les facteurs  $\alpha'$  et  $\alpha''$  sont maintenant des valeurs moyennes qui rendent compte de la distribution de la profondeur des défauts, c'est-à-dire de la distribution des valeurs de  $E_{esc}$ . Ils dépendent également de la distribution de la densité de ces défauts, soit de la distribution des valeurs de  $\rho_D$ .

Il est toujours possible d'introduire un champ seuil  $E_{th1}$  tel que  $E'_{th1} = \alpha' / \varepsilon'_{vib}$  et  $E''_{th1} = \alpha'' / \varepsilon''_{vib}$ . On a alors :

$$\varepsilon'_{wall} = \varepsilon'_{vib} \sqrt{1 + \left( \frac{E_0}{E'_{th1}} \right)^2} ; \quad \varepsilon''_{wall} = \varepsilon''_{vib} \sqrt{1 + \left( \frac{E_0}{E''_{th1}} \right)^2} \quad (III-56)$$

Si pour faciliter l'interprétation nous prenons le cas où il n'y a qu'un seul type de piège dans le matériau, plusieurs remarques concernant les facteurs  $\alpha'$  et  $\alpha''$  peuvent alors être formulées :

- Expérimentalement, les facteurs  $\alpha'$  et  $\alpha''$  ont une variation inversement proportionnelle à la densité de défauts  $\rho_D$  [III-27] [III-29] [III-31] [III-32].
- Les facteurs  $\alpha'$  et  $\alpha''$  ont une variation inversement proportionnelle à la profondeur des pièges. Ainsi, un matériau dur (avec des pièges profonds) à un comportement différent d'un matériau mou (pièges peu profonds). Le champ seuil  $E_{th1}$  est ainsi plus faible pour un matériau dur que pour un matériau mou [III-27] [III-30].

- Le rapport  $\alpha''$  sur  $\alpha'$  est en première approximation constant pour les champs faibles. Ce rapport dépend des caractéristiques des défauts et varie d'un échantillon à un autre. Il est d'ailleurs égal au rapport  $\varepsilon''_{vib}$  sur  $\varepsilon'_{vib}$  comme le montre l'expérience [III-27].

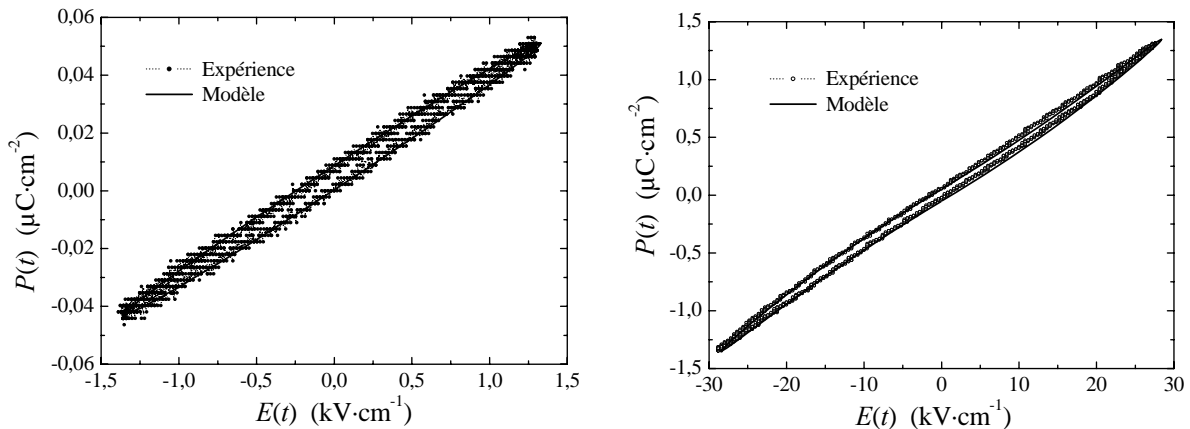
*III-1-d- Cycle mineur de polarisation*

On peut également s'intéresser à la polarisation totale liée aux déplacements des parois. Pour les champs inférieurs au champ seuil  $E_{th1}$ , on retrouve uniquement le régime de vibration et le cycle mineur en polarisation est une ellipse. Par contre, lorsque l'amplitude de l'excitation dépasse ce champ seuil, les sauts de parois contribuent également à la polarisation. On peut prévoir que le mélange des cycles mineurs des Figure III-5 et Figure III-6 introduit des distorsions dans l'ellipse.

La polarisation est toujours obtenue par l'approche diélectrique. Puisque, au premier ordre, le facteur de pertes est le même pour le régime de vibration et le régime de saut, et en utilisant la loi hyperbolique pour la partie réelle de la permittivité, on obtient :

$$P(t) = \varepsilon'_{vib} E(t) \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{E(t)}{E'_{th1}}\right)^2} \left[1 \pm \omega \tau_{vib} \tan(\omega t)\right] \quad (III-57)$$

Le résultat est porté sur la Figure III-7. Les valeurs expérimentales ont été obtenues sur des échantillons polycristallins [III-33], aucune expérience de ce type n'ayant été à ce jour réalisée sur des monocristaux. L'effet des sauts est bien d'introduire des distorsions dans le cycle qui s'écarte ainsi de l'ellipse au fur et à mesure que l'amplitude du champ augmente.

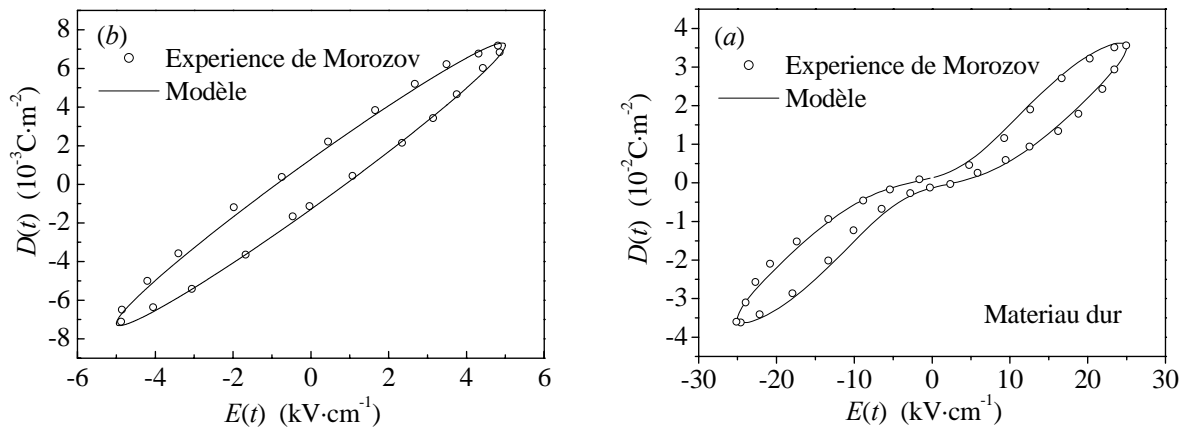


**Figure III-7 :** Cycles  $P - E$  complets en régime de vibration (à gauche) et en régime de saut (à droite). Comparaison avec le modèle (ligne continue).

Le modèle de permittivité, et de là, de déplacement des parois de domaine, semble décrire correctement les comportements expérimentaux observés. Cependant, par manque d'informations sur les valeurs prise par les paramètres microscopiques, il est difficile de valider complètement le modèle. En particulier, les caractéristiques des défauts sont difficiles à atteindre. Il serait sans doute intéressant de pouvoir tirer des expériences ces paramètres microscopiques et de vérifier la cohérence de l'ensemble des résultats. Pour cela, il faut

disposer de résultats expérimentaux sur des monocristaux, résultats qui hélas font défauts pour l'instant. Un important travail expérimental serait donc à conduire.

De son côté, Morozov [III-34] a dopé des céramiques de PZT pour changer la dureté des cycles  $P - E$ . Un dopage au fer conduit à un cycle plus dur tandis qu'un dopage au Niobium donne un cycle plus doux. Dans les deux cas, il a relevé le cycle mineur  $P - E$  (un exemple de cycle pour chaque type de matériau est reporté Figure III-8). Rappelons que pour un matériau doux, le champ seuil  $E_{th1}$  est élevé alors qu'il reste faible pour un matériau dur. Dans le cas du matériau doux, le cycle est toujours une ellipse, ce qui laisse supposer que le champ seuil est très grand, supérieur sans doute au champ nécessaire pour générer de nouvelles parois.



**Figure III-8 :** Cycles  $P - E$  pour un matériau doux (à gauche) et dur (à droite) selon [III-34].

Pour le matériau dur, le cycle montre des distorsions par rapport à l'ellipse même pour les faibles amplitudes. Ces déformations peuvent être importantes aux plus fortes amplitudes. Ceci est bien cohérent avec le fait que le matériau soit dur puisque, le champ seuil étant faible, les distorsions de l'ellipse apparaissent très tôt.

Remarquons pour terminer que notre modèle permet bien de retrouver ces comportements comme l'indiquent les comparaisons modèle – expériences reportées sur la Figure III-8.

## III-2- Autres coefficients caractéristiques

### III-2-a- Coefficient piézoélectrique

Le coefficient piézoélectrique peut être obtenu soit par la dérivée de la polarisation par rapport à la contrainte mécanique appliquée, soit par la dérivée de la déformation par rapport au champ électrique.

Nous pouvons reprendre les raisonnements conduits pour la permittivité dans le paragraphe précédent. Ceci nous conduit aux expressions :

$$d = \frac{de}{dE} = \frac{dP}{d\sigma} ; \quad d = \frac{de}{dx} \frac{dx}{dt} \frac{dt}{dE} ; \quad d = \frac{dP}{dx} \frac{dx}{dt} \frac{dt}{d\sigma} \quad (\text{III-58})$$

La déformation dont il est question ici est celle se produisant selon la direction d'application du champ électrique. De même, la polarisation se développe selon la direction

de la contrainte uniaxiale appliquée. Le coefficient piézoélectrique est celui relatif à ces directions.

Dans les deux expressions précédentes, le coefficient  $d$  est directement proportionnel à la vitesse de déplacement de la paroi, tout comme dans le cas de la permittivité. Comme précédemment, on a :

$$\frac{dx_{vib}}{dt} = i\omega x_{vib}(t) = i\omega \frac{\zeta \Gamma}{k} R_S A_0 \exp[i(\omega t - \delta)] \quad (\text{III-59})$$

Dans un cas, ce terme provient de la dérivée de  $x$  par rapport à  $E$ , dans l'autre de la dérivée de  $x$  par rapport à  $\sigma$ . Ainsi  $R_S = P_S$  dans le premier cas et  $R_S = \sigma_S$  dans le second. Les expressions restent donc les mêmes.

Les termes liés à l'excitation appliquée sont toujours donnés par :

$$\frac{dA}{dt} = i\omega A(t) = i\omega A_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{III-60})$$

Enfin, les dérivées de  $P$  et de  $e$  par rapport à  $x$  sont :

$$\frac{dA}{dx} = \zeta \frac{A_0}{a} \quad (\text{III-61})$$

Au final, on trouve dans les deux cas :

$$d = \zeta \frac{e_S}{a} \zeta \frac{\Gamma P_S}{k} \exp(-i\delta) = \zeta \frac{2QP_S^2}{a} \zeta \frac{\Gamma P_S}{k} \exp(-i\delta) \quad (\text{III-62})$$

On a utilisé ici la relation entre la déformation et la polarisation vue au chapitre II. On a en effet  $e_S = Q P_S^2$ , d'où  $de_S = 2Q P_S dP_S$  (ce sont en effets des variations que l'on manipule). On peut ainsi écrire :

$$d(\omega) = \frac{\Delta d}{1+i\omega\tau} = \frac{2QP_S \Delta \varepsilon}{1+i\omega\tau} = 2QP_S \varepsilon(\omega) \quad (\text{III-63})$$

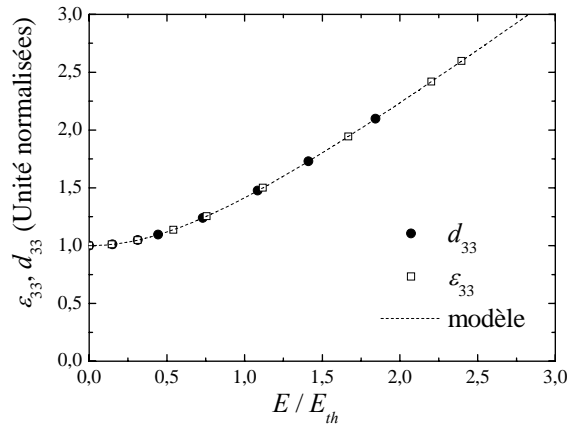
Le coefficient  $Q$  dont il est question ici est soit  $Q_{11}$  soit  $Q_{12}$  selon que la polarisation et la contrainte uniaxiale considérées sont respectivement dans la même direction et des directions perpendiculaires.

Cette relation nous permet donc d'obtenir toutes les relations concernant le coefficient piézoélectrique à partir de celles portant sur la permittivité. Notons cependant que le basculement à  $180^\circ$  n'est pas envisagé pour  $d$  puisque ce type de basculement ne provoque pas de déformation des mailles élémentaires.

On peut vérifier ce point en comparant les lois hyperboliques expérimentales  $\varepsilon(E_0)$  et  $d(E_0)$  entre elles. Nous avons reporté sur la Figure III-9 les lois hyperboliques sur  $\varepsilon$  et sur  $d$  mesurées par Li et co. [III-35] sur une céramique de PZT (nous n'avons pas de données mesurées sur des monocristaux). En unités normalisées, les deux courbes se confondent parfaitement. De plus le rapport entre les deux courbes est bien égal au produit  $2QP_S$ .

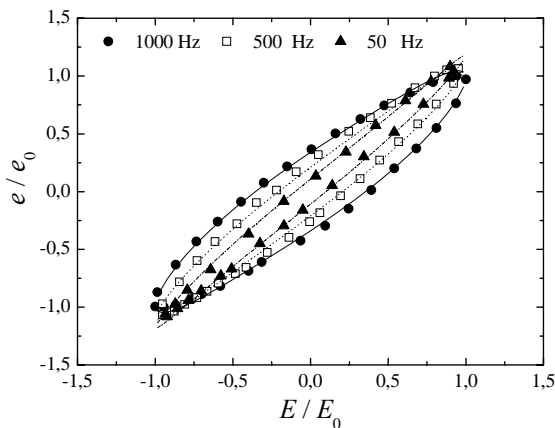
Par ailleurs, la déformation  $e$  s'obtient en intégrant  $d$  par rapport à  $E$ . Le coefficient  $Q$  étant une constante dépendant uniquement des propriétés électrostrictives du matériau, le cycle mineur  $e - E$  est donc le cycle mineur  $P - E$  multiplié par  $2QP_S$ .



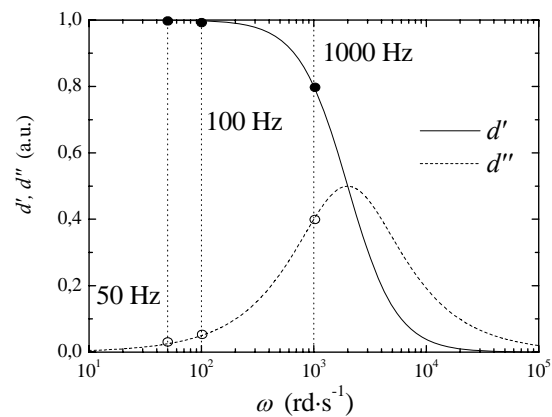


**Figure III-9 :** Comparaison entre les lois hyperboliques mesurées pour le coefficient piézoélectrique et pour la permittivité. Les données expérimentales sont tirées de [III-50].

Royston et co. [III-36] ont mesuré les cycles mineurs  $e - E$  pour trois fréquences : 50, 100 et 1000 Hz (Figure III-10). Dans les trois cas, les cycles sont des ellipses ne présentant aucune distorsion. On peut en déduire que l'on se trouve dans le régime de vibration. On remarque également que la pente du grand axe de l'ellipse diminue lorsque la fréquence augmente. De plus, l'ouverture de la boucle augmente elle aussi avec la fréquence. Compte tenu des remarques faites à propos de la Figure III-5, on en déduit que toutes ces fréquences sont inférieures à la fréquence de relaxation. Nous avons de plus reporté les valeurs de la partie réelle et de la partie imaginaire du coefficient piézoélectrique déduite de la Figure III-10 sur la Figure III-11. Nous en déduisons les  $d'(\omega)$  et  $d''(\omega)$ , leurs formes théoriques étant connues.



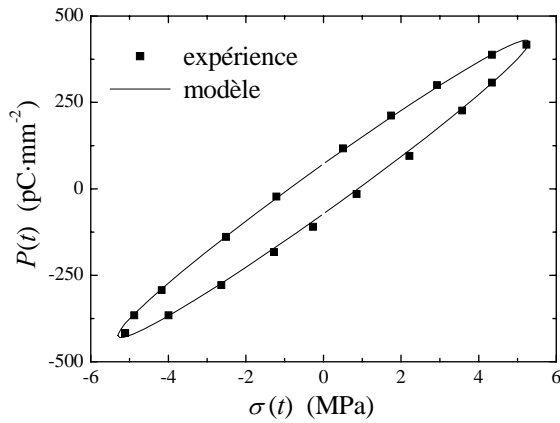
**Figure III-10 :** Cycles mineurs  $e(E)$  selon Royston et co. [III-36] réalisés à 50, 100 et 1000 Hz.



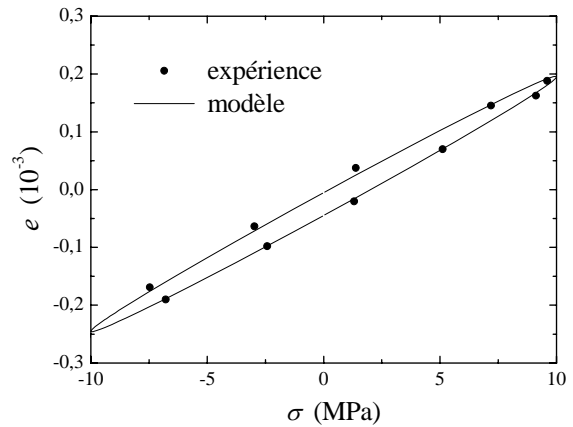
**Figure III-11 :** Parties réelle et imaginaire du coefficient piézoélectrique déduites des cycles mineurs de la Figure III-10.

Si l'on intègre maintenant le coefficient piézoélectrique  $d$  par rapport à la contrainte appliquée  $\sigma$ , on obtient le cycle mineur  $P - \sigma$ . Les mesures de Damjanovic [III-37] montrent que, pour ce type de cycle, l'on obtient, aux faibles excitations, une ellipse (Figure III-12).

Le modèle que nous avons proposé permet donc de rendre compte correctement des comportements observés au niveau de la piézoélectricité.



**Figure III-12 :** Cycle mineur  $P(\sigma)$  selon Damjanovic. [III-37]. Comparaison avec le modèle en régime de vibration.



**Figure III-13 :** Cycle mineur  $e(\sigma)$  selon Viola et co. [III-38]. Comparaison avec le modèle en régime de vibration.

### III-2-b- Coefficient élastique

Le coefficient élastique  $s$  est obtenu en dérivant la déformation  $e$  par rapport à la contrainte  $\sigma$ . Il traduit la rigidité du matériau. Comme dans le cas des autres coefficients caractéristiques, on a :

$$s = \frac{de}{d\sigma} = \frac{dx}{dt} \frac{dt}{d\sigma} \quad (\text{III-64})$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \frac{de}{d\sigma} &= \zeta \frac{e_0}{a} \\ \frac{dx}{dt} &= i\omega x(t) = i\omega \frac{\zeta \Gamma}{k} e_0 \sigma_0 \exp[i(\omega t - \delta)] \\ \frac{d\sigma}{dt} &= i\omega \sigma(t) = i\omega \sigma_0 \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (\text{III-65})$$

Il vient ainsi :

$$s = \zeta \frac{e_0}{a} \zeta \frac{\Gamma}{k} e_0 \exp(-i\delta) = \frac{\Delta s}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{III-66})$$

La forme trouvée est la même que celle obtenue pour la permittivité et le coefficient piézoélectrique dans la phase de vibration. On a donc les relations et des comportements similaires à ceux décrits pour ces coefficients caractéristiques. La loi hyperbolique existe pour cette grandeur bien que nous n'ayons trouvée aucune expérience dans la littérature le confirmant. De même, par intégration, on obtient le cycle mineur  $e - \sigma$ . Celui-ci est en ellipse en régime de vibration et une ellipse distordue dans le régime de saut. Nous avons trouvé dans la littérature ([III-38]) l'exemple d'un cycle mineur  $e - \sigma$  réalisé en régime de vibration par Vila et co. (Figure III-13). Le modèle rend encore bien compte de l'expérience.

## IV- Propriétés statiques à fortes amplitudes

Nous avons jusqu'à présent discuté des propriétés des ferroélectriques soumis à des sollicitations de faibles amplitudes. Ceci nous a amené à déterminer les coefficients caractéristiques et à tracer les cycles mineurs en polarisation et en déformation. Pour cela, nous nous sommes placés dans l'approximation des diélectriques linéaires.

Si l'on applique maintenant de fortes amplitudes (supérieures à la valeur coercitive), il faut tenir compte de la variation de la densité des parois de domaine. Le diélectrique est alors non-linéaire.

Pour décrire ce phénomène, la plupart des travaux de la littérature utilise des polynômes à coefficients arbitraires, déterminés uniquement par l'ajustement des données expérimentales. Le degré du polynôme définit alors l'ordre du développement de Taylor et peut-être important selon la nécessité du travail. Il en résulte un grand nombre de coefficients sans aucune signification physique.

Pour les propriétés diélectriques statiques obtenues à forte contrainte, nous utilisons ici une distribution Lorentzienne afin de décrire la variation de densité de parois de domaine. Dans un premier temps, cette fonction permet de donner l'évolution de la permittivité  $\varepsilon$  en fonction du champ électrique appliqué  $E$ . Les paramètres obtenus sont alors reliés, comme pour les chapitres précédents, aux paramètres de mailles, à la constante de rappel... La fonction  $\varepsilon = f(E)$  permet ensuite de déterminer la variation de polarisation dans le matériau ferroélectrique. On peut alors en déduire la déformation  $e$  ainsi que le coefficient piézoélectrique  $d$ . Il est également possible d'extrapoler ces résultats pour obtenir l'évolution des propriétés du matériau soumis à une contrainte  $\sigma$  comme nous l'avons fait pour les cycles mineurs.

Nous avons choisit ici de nous limiter aux propriétés statiques. Nous aurions pu également étendre notre modèle aux propriétés dynamiques. Cette étude est en elle-même assez importante comme les ébauches faites sur le sujet nous l'on montré. Nous espérons pouvoir continuer à travailler sur ce point pour étendre la portée de notre modèle.

### IV-1- Propriétés en fonction du champ électrique

La mesure de la permittivité  $\varepsilon$  et du coefficient piézoélectrique  $d$  se fait souvent par une méthode statique [IV-1]. Généralement, on procède en appliquant une sollicitation constante  $A_{bias}$  (champ électrique  $E_{bias}$  ou contrainte mécanique  $\sigma_{bias}$ ) et l'on applique une autre sollicitation harmonique de faible amplitude  $A_0$ . Le rôle de la sollicitation continue est de fixer l'état de polarisation du matériau, c'est-à-dire d'obtenir une densité de parois précise. La sollicitation harmonique sert à déterminer  $\varepsilon$  ou  $d$  comme vu précédemment et  $A_0$  doit être suffisamment faible pour ne pas modifier la densité de paroi. L'idéal serait de choisir  $A_0$  pour se placer en régime de vibration. En effectuant des mesures pour différentes valeurs de  $A_{bias}$ , on obtient un cycle en permittivité  $\varepsilon - E$  ou en coefficient piézoélectrique (cycle  $d - E$  ou

$d - \sigma$ ). Il est également possible de mesurer le cycle en élasticité  $s - \sigma$ . Pour que la mesure soit statique, il faut veiller à ce que l'intervalle de temps entre chaque mesure soit supérieur au temps de relaxation du matériau. En pratique, un intervalle de quelques dizaines de secondes est suffisant [III-27].

Dans ce paragraphe, nous allons décrire uniquement les propriétés observées lors de l'application d'un champ électrique  $E_{bias}$ . L'extension à l'application d'une contrainte mécanique ne présente aucune difficulté si ce n'est le manque de données expérimentales pour éprouver notre modèle. La mesure sous champ électrique  $E$  est plus couramment effectuée. De nombreux exemples peuvent ainsi être trouvés dans la littérature notamment sur couches minces [III-39] [III-40]. La mesure en fonction d'un champ électrique continu est effectivement plus facile à réaliser qu'en fonction d'une contrainte mécanique  $\sigma$ , qui nécessite des appareils plus spécifiques.

#### IV-1-a- Densité de parois et permittivité

Par définition, la permittivité désigne la variation de la polarisation  $P$  avec le champ électrique  $E$  appliqué, soit :

$$\varepsilon = \frac{dP}{dE} \quad (\text{III-67})$$

Ici, le champ correspond uniquement la sollicitation sinusoïdale  $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$  puisque, pour chaque point de mesure, le champ appliqué  $E_{bias}$  est constant (la permittivité dépendrait de  $E_{bias}$  si ce dernier variait au cours de la mesure). Cette permittivité résulte *a priori* de la contribution de plusieurs phénomènes : les parois (vibration et sauts), les dipôles des mailles cristallographiques (le volume), la polarisation électronique et interfaciale. Nous dénommerons  $\varepsilon_{var}$  l'ensemble des contributions qui ne dépendent pas de la densité des parois de domaine, soit toutes sauf celles des parois et du volume. Pour ces deux dernières contributions (notées respectivement  $\varepsilon_{wall}$  et  $\varepsilon_{bulk}$ ), la densité de parois  $N(E_{bias})$  module leur valeur. On a ainsi :

$$\varepsilon = \varepsilon_{var} + (\varepsilon_{bulk} + \varepsilon_{wall}) \cdot N(E_{bias}) \quad (\text{III-68})$$

On suppose ici que le champ harmonique appliqué est faible et qu'il n'affecte pas la densité de paroi. Ainsi, la fonction  $N$  ne dépend que de  $E_{bias}$  et non de  $E_0$ .

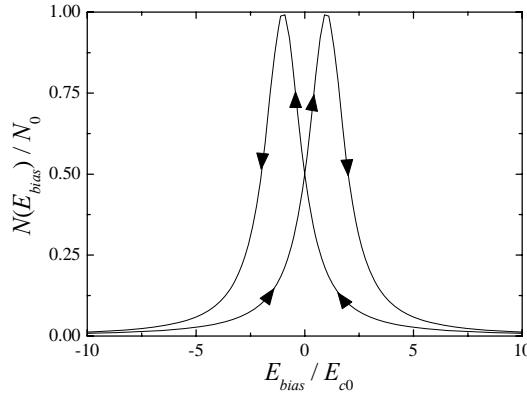
Remarquons également que l'on peut ici parler aussi bien de la partie réelle de la permittivité que de sa partie imaginaire. Dans la suite, nous parlerons de la permittivité de façon générale, les relation pouvant s'appliquer pareillement aux deux parties.

On suppose ici que  $N(E_{bias})$  est donnée par la fonction lorentzienne, c'est-à-dire :

$$N(E_{bias}) = \frac{N_0}{1 + \left( \frac{E_{bias} \pm E_{c0}}{w} \right)^2} \quad (\text{III-69})$$

$$N(E_{bias} \rightarrow \infty) = 0$$

$w$  est la demi-largeur à mi-hauteur du maximum de  $N(E)$  et  $N_0$  est la densité de parois maximale obtenue pour  $E = E_{c0}$  correspondant au champ coercitif statique. Le signe dépend du sens de parcours du cycle comme explicité sur la Figure III-14.



**Figure III-14 :** Fonction  $N(E_{bias})$  pour une demi-largeur à mi-hauteur  $w = 1$ .  
Le signe dans l'expression de  $N(E_{bias})$  (III-69) dépend du sens de parcours.

La permittivité peut ainsi être exprimée en fonction de  $E_{bias}$ ,  $E_0$ ,  $\omega$  et  $T$  en utilisant (III-68) et (III-69). Il convient ainsi d'écrire :

$$\varepsilon(E_{bias}, E_0, \omega, T) = \varepsilon_{var} + \frac{N_0}{1 + \left(\frac{E_{bias} \pm E_{c0}}{w}\right)^2} \left[ \varepsilon_{bulk}(E_{bias}) + \varepsilon_{wall}(E_0, \omega, T) \right] \quad (\text{III-70})$$

La contribution des parois est donnée par la loi hyperbolique (voir relations (III-55) ou (III-56)), soit :

$$\varepsilon_{wall} = \varepsilon_{vib}(\omega, T) \sqrt{1 + \left(\frac{E_0}{E_{th}}\right)^2} = \varepsilon_{vib}(\omega, T) \sqrt{1 + (\alpha E_0)^2} \quad (\text{III-71})$$

La variation en fonction de  $\omega$  de  $\varepsilon_{vib}$  peut s'exprimer par le biais d'une fonction  $h(\omega, T)$  qui dépend de la relaxation des parois de domaine. Cette fonction diffère selon le type de la relaxation qui peut-être de type Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole... La mesure de la permittivité s'effectue à fréquence et température constante. Ainsi, la fonction  $h(\omega, T)$  est une constante. Notons également que cette fonction diffère selon que l'on s'intéresse à la partie réelle ou à la partie imaginaire de la permittivité. Finalement :

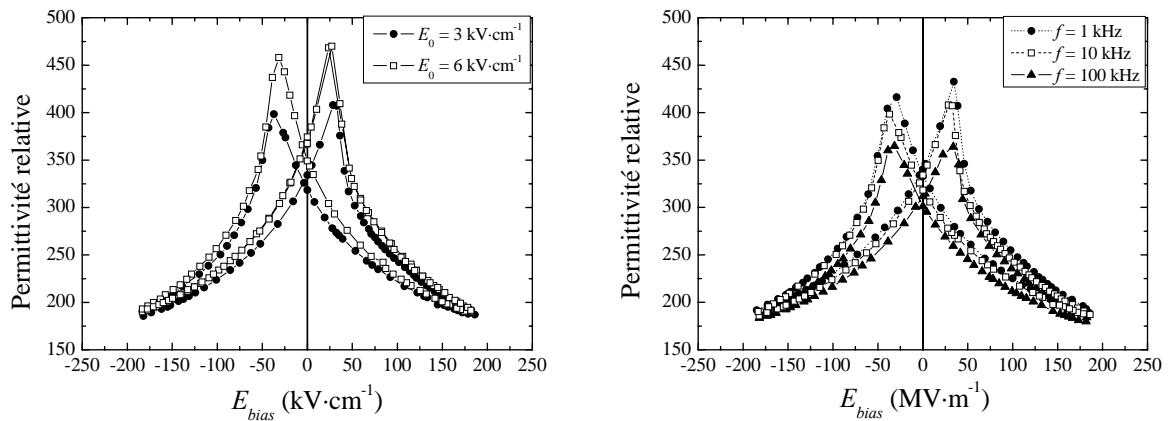
$$\varepsilon(E_{bias}, E_0, \omega, T) = \varepsilon_{var} + \frac{N_0}{1 + \left(\frac{E_{bias} \pm E_{c0}}{w}\right)^2} \left[ \varepsilon_{bulk}(E_{bias}) + \Delta\varepsilon_{vib} \cdot h(\omega, T) \sqrt{1 + \left(\frac{E_0}{E_{th}}\right)^2} \right] \quad (\text{III-72})$$

On peut enfin noter de la variation de  $\varepsilon_{bulk}$  en fonction de  $E_{bias}$  a été déduite du formalisme développé dans le chapitre II. On peut cependant remarquer que, sauf dans le cas où la température est proche de la température de Curie, la variation de  $\varepsilon_{bulk}$  en fonction de  $E_{bias}$  reste assez faible (voir la figure II-25). Nous considérerons, en première approximation, cette contribution comme indépendante du champ continu appliqué.

*IV-1-b- Rôle du champ harmonique*

La relation (III-72) montre que le champ harmonique contribue par son amplitude  $E_0$  et par sa pulsation  $\omega$ . Il a été vérifié que la permittivité totale était bien sensible à ces deux grandeurs [IV-4]. Nous avons reporté quelques exemples de cycles pour différentes amplitudes et fréquences sur la Figure III-15.

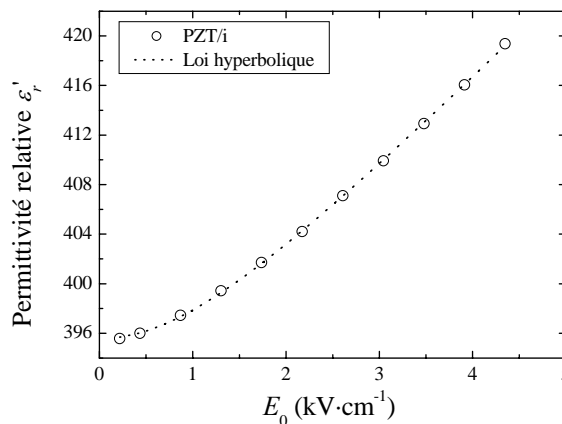
On remarque que la valeur de la permittivité dépend bien de la valeur de  $E_0$  et qu'elle augmente avec  $E_0$  comme le prévoit la loi hyperbolique. De même, la permittivité diminue bien lorsque l'on travaille à des fréquences de plus en plus élevées à cause de la relaxation des parois. Ce résultat est conforme à ce qui est reporté sur la Figure III-4.



**Figure III-15 :** Variation de la permittivité statique avec le champ  $E_{bias}$ . Effet de l'amplitude du champ harmonique  $E_0$  (à gauche) et de sa fréquence  $f$  (à droite)

*IV-1-c- Rôle de la densité de parois*

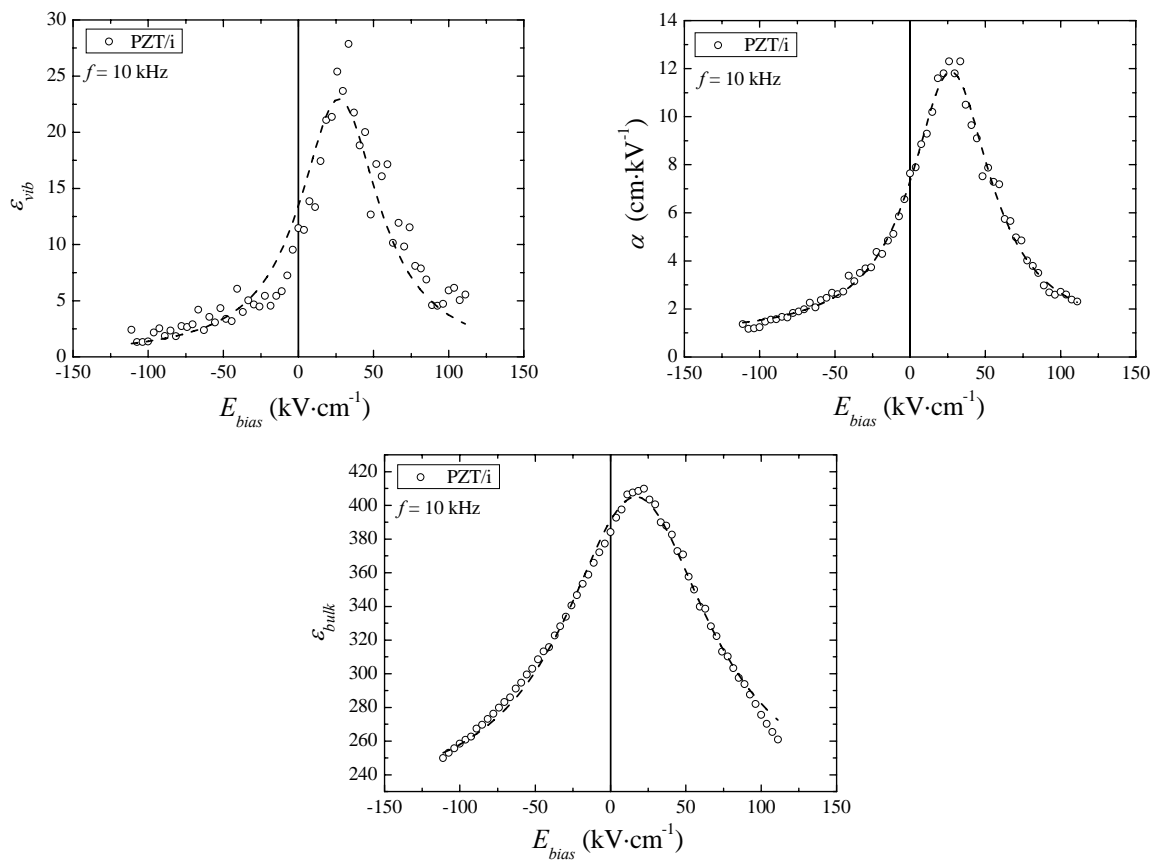
Les parois jouent également un rôle important dans l'expression de la permittivité (relation (III-72)). Outre la constante  $\epsilon_{var}$ , la densité  $N(E_{bias})$  module les contributions du volume, de la vibration et des sauts des parois. Pour démêler ces différentes contributions, on a recours à la loi hyperbolique.



**Figure III-16 :** Loi hyperbolique d'une couche mince de PZT déposée sur inox selon Borderon [III-27]

Pour illustrer notre étude, nous allons utiliser les données de Borderon [III-27]. Elles sont obtenues sur des échantillons de PZT polycristallins déposés sur substrat d'inox. À notre connaissance, il n'existe pas d'autres sources expérimentales sur ce point dans la littérature. L'ensemble des mesures a été réalisé à la fréquence de 10 kHz, fréquence inférieure à celle de relaxation des parois qui s'observe vers 100 kHz.

L'exemple de la loi hyperbolique, obtenue en champ continu appliqué nul, est reportée sur la Figure III-16. Le champ seuil est d'environ  $E_{th1} = 1 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ . En réalisant la mesure de la loi hyperbolique pour différentes valeurs de  $E_{bias}$  (et en parcourant l'ensemble du cycle) permet d'obtenir les cycles les contributions  $\varepsilon_{bulk}$ ,  $\varepsilon_{vib}$  et  $\varepsilon_{saut}$ . Le résultat est reporté sur la Figure III-17.



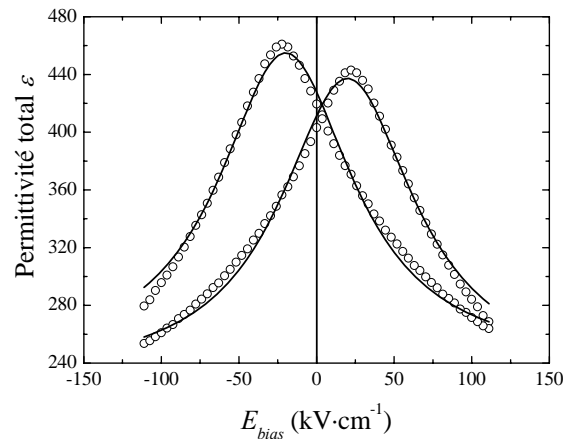
**Figure III-17 :** Les différents cycles  $\varepsilon$ -  $E$  d'une couche mince de PZT déposée sur inox selon Borderon [III-27].  
 Contribution de la vibration (en haut à gauche) et des sauts (en haut à droite) des parois.  
 Contribution du volume (en bas)

Lorsque  $E_0$ ,  $\omega$  et la température  $T$  sont fixés, la relation (III-72) est simplement proportionnelle à la fonction lorentzienne. Dans les trois cas, nous avons ajusté les données expérimentales par cette fonction. Pour la contribution des vibrations et des sauts, les ajustements donnent les mêmes valeurs de champ coercitif  $E_{c0}$  et de demi-largeur à mi-hauteur  $w$ . Seule l'amplitude change, comme l'indique la relation (III-72). Pour la contribution du volume, on retrouve la même valeur de  $w$ . Par contre, le champ coercitif trouvé est légèrement différent de la valeur précédente. Ceci tient certainement au fait que

$\varepsilon_{bulk}(E_{bias})$  n'est pas une constante. Notons que cette contribution contient également la constante  $\varepsilon_{var}$ , celle-ci ne pouvant être distinguée de la contribution  $\varepsilon_{bulk}$  par la loi hyperbolique. Cependant, l'ajustement de  $\varepsilon_{bulk}$  permet de trouver  $\varepsilon_{var}$ .

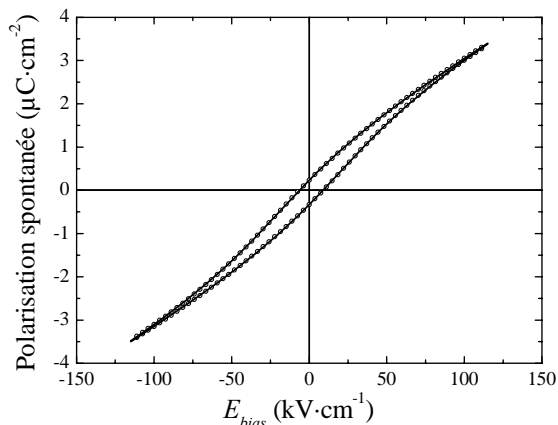
Dans l'ensemble, on peut dire que le modèle permet de rendre compte correctement du comportement observé.

Le cycle  $\varepsilon - E$  total apparaît sur la Figure III-18. Nous avons vérifié que celui-ci correspondait bien à la somme de toutes les contributions.

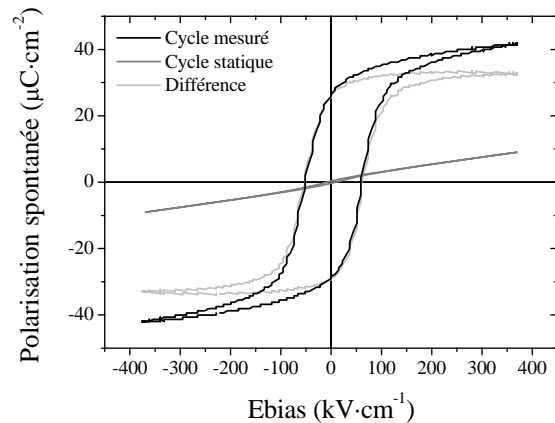


**Figure III-18 :** Cycles  $\varepsilon - E$  total d'une couche mince de PZT déposée sur inox selon Borderon [III-27].

Il est possible à partir du cycle en permittivité d'obtenir le cycle en polarisation par intégration. Il est important de noter que le cycle obtenu, que nous appellerons « cycle statique », est différent du cycle d'hystérésis classique obtenu dynamiquement. Bolten et co. ont été les premiers à montrer ce point [III-42]. Ils attribuent le cycle statique à la partie réversible des déplacements des parois de domaine, donc aux vibrations. L'étude précédente montre que ce cycle statique rend compte en fait de toutes les contributions hormis la contribution due aux renversements des dipôles. Celle-ci est purement dynamique et peut être étudiée par exemple en mesurant le renversement de la polarisation faisant suite à l'application d'un créneau de tension.



**Figure III-19 :** Cycles  $P - E$  statique de PZT déposée sur inox selon Borderon [III-27].



**Figure III-20 :** Comparaison des cycle  $P - E$  statique et dynamique de PZT déposée sur inox [III-27].



Le cycle statique  $P - E$  correspondant au cycle  $\varepsilon - E$  de la Figure III-18 est reporté sur la Figure III-19. Nous avons placé pour comparaison sur la Figure III-20 le cycle  $P - E$  dynamique. On se rend compte que le cycle statique ne représente qu'une faible partie du cycle dynamique.

*IV-1-d- À propos de l'accordabilité*

L'accordabilité d'un matériau ferroélectrique est donnée par :

$$n_{acc} = \frac{\varepsilon'_{max}(E = E_{c0})}{\varepsilon'(E_{max})} \quad (III-73)$$

Il est important de noter que l'accordabilité est une propriété statique du matériau. En effet, dans les applications électroniques, la variation du champ continu appliqué sur le dispositif contenant le matériau ferroélectrique varie très lentement, même si le matériau peut être parcouru par un signal hautes fréquences (comme dans le cas des antennes agiles à base de matériaux ferroélectriques par exemple) [III-43]. Il est donc inutile de caractériser le matériau de manière dynamique dans ce cas. Ainsi, seuls les cycles statiques présentent un intérêt, que ce soit le cycle  $\varepsilon - E$ , duquel on tire généralement l'accordabilité, que le cycle  $P - E$ .

L'expression de l'accordabilité dépend essentiellement de la fonction densité de parois de domaine. En exprimant (III-72) dans (III-73), on obtient :

$$n_{acc} = 1 + \frac{\left(\frac{E_{max} \pm E_{c0}}{w}\right)^2}{1 + \Psi_{acc}} \quad (III-74)$$

La fonction  $\Psi_{acc}$  est donnée par :

$$\Psi_{acc} = \frac{\varepsilon_{var} \left( 1 + \left( \frac{E_{max} \pm E_{c0}}{w} \right)^2 \right)}{N_0 \left[ \varepsilon_{bulk}(E_{bias}) + \Delta\varepsilon_{vib} \cdot h(\omega, T) \sqrt{1 + \left( \frac{E_0}{E_{th}} \right)^2} \right]} \quad (III-75)$$

La fonction  $\Psi_{acc}$  dépend de la densité de parois  $N_0$ , de la variation de permittivité des parois. Elle dépend également de la différence entre le champ statique maximal et le champ coercitif.

L'accordabilité peut également être exprimée par un rapport relatif en pourcentage à partir de la relation :

$$n_r = \frac{\varepsilon'_{max} - \varepsilon'(E_{max})}{\varepsilon'_{max}} \times 100 = \left( 1 - \frac{1}{n_{acc}} \right) \times 100 \quad (III-76)$$

$$n_r = \left( \frac{\left( \frac{E_{max} \pm E_{c0}}{w} \right)^2}{1 + \Psi_{acc} + \left( \frac{E_{max} \pm E_{c0}}{w} \right)^2} \right) \times 100 \quad (III-77)$$

Pour avoir une accordabilité maximale (proche de 100 %), il est nécessaire que :

$$\left( \frac{E_{max} \pm E_{c0}}{w} \right)^2 \gg 1 + \Psi_{acc} \quad (\text{III-78})$$

Cela implique une faible valeur de  $w$  et donc une densité de défaut  $\rho$  la plus petite possible. De plus, il faut pouvoir travailler avec des valeurs  $E_{max}$  très grandes qui permettent d'atteindre la saturation du matériau. Ceci est possible si le champ de claquage du matériau est élevé. En parallèle, cela impose également que la fonction  $\Psi_{acc}$  soit la plus faible possible.  $w$  étant faible et  $E_{max}$  grand, il est nécessaire de travailler avec une densité de parois de domaine élevée.

## V- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de décrire les propriétés des matériaux ferroélectriques lorsqu'ils sont soumis à une excitation modérée. Ceci signifie pour nous que cette excitation reste suffisamment faible pour ne pas faire varier la densité de parois présentes dans le matériau. Notre modèle repose sur une approche assez simple : l'interaction des parois avec les défauts du matériau. L'accrochage des parois par les défauts apparaît ainsi comme un freinage au déplacement des parois.

Ce modèle permet d'obtenir d'une part les coefficients caractéristiques et leur dépendance avec la fréquence et l'amplitude de l'excitation appliquée. Nous aurions également pu inclure la dépendance en température. Cependant, la relation (III-14) montre que l'on peut obtenir une loi d'Arrhenius pour le comportement du temps de relaxation ainsi que le montre l'expérience. L'approche diélectrique qui a été développée au laboratoire permet d'atteindre les fonctions réponses aux excitations appliquées (polarisation, déformation selon les cas).

Le modèle a été étendu au cas des cycles statiques de grande amplitude. La comparaison avec l'expérience montre qu'il permet bien de rendre compte de la réalité. Ceci nous permet d'atteindre la notion d'accordabilité. On voit alors que celle-ci est maximale si la densité de défaut est la plus faible possible.

Dans tous les cas, le modèle permet de rendre compte assez correctement des comportements observés. Il reste qu'il existe que très peu d'expériences sur des monocristaux et que celles-ci ne permettent pas d'éprouver complètement le modèle. Nous n'avons pas trouvé à ce jour un ensemble d'expériences réalisées sur un seul échantillon. Un important travail expérimental sur des monocristaux serait donc à conduire. Les résultats, qu'ils confirment ou infirment le modèle, permettraient d'apporter des éclairages supplémentaires sur le comportement des parois dans les ferroélectriques et de leurs interactions avec les défauts du matériau, et ainsi d'affiner notre connaissance à leur sujet.

## VI- Références du chapitre III

- [III-1] L. Néel « *Théorie des lois d'aimantation de Lord Rayleigh. 1<sup>ère</sup> partie : les déplacements d'une paroi isolée* » Cahiers de Physique **12** (1942) 1-20
- [III-2] E. Fatuzzo, W.J. Merz « *Ferroelectricity* » Selected topics in solids state physics, vol. VII, (1967) North-Holland publishing company
- [III-3] J.A. Baldwin, G.J. Culler « *Wall pinning model of magnetic hysteresis* » Journal of Applied Physics **40** (1969) 2828-2835
- [III-4] J.A. Baldwin « *Magnetic hysteresis in simple materials. I. Theory* » Journal of Applied Physics **42** (1971) 1063-1068
- [III-5] R.E. Loge, Z. Suo « *Nonequilibrium thermodynamics of ferroelectric domain evolution* » Acta Materialia **44** (1996) 3429–3438
- [III-6] T. Tybell, P. Paruch, T. Giamarchi, J.M. Triscone « *Domain wall creep in epitaxial ferroelectric Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> thin films* » Physical Review Letters **89** (2002) 097601-1-4
- [III-7] J.A. Baldwin « *Nature of the material perturbations responsible for hysteresis in magnetic domainwall motion* » Journal of Applied Physics **39** (1968) 5982-5986
- [III-8] J.A. Combs, S. Yip « *Single-kink dynamics in a one-dimensional atomic chain: A nonlinear atomistic theory and numerical simulation* » Physical Review B **28** (1983) 6873-6885
- [III-9] F. Papin, R. Renoud, H.W. Gundel « *Modelization of the spontaneous polarization in a 1-dimensional ferroelectric* » Ferroelectrics **362** (2008) 87-94
- [III-10] N.A. Pertsev, G. Arlt « *Forced translational vibrations of 90° domain walls and the dielectric dispersion in ferroelectric ceramics* » Journal of Applied Physics **74** (1993) 4105-4112
- [III-11] N.A. Pertsev, G. Arlt, A.G. Zembilgotov « *Prediction of a giant dielectric anomaly in ultrathin polydomain ferroelectric epitaxial films* » Physical Review Letters **76** (1996) 1364-1367
- [III-12] O.A. Tikhomirov « *Anomalies of ferroelectric domain wall motion near transition point* » Journal of Applied Physics **80** (1996) 2358-2362
- [III-13] G. Arlt, N.A. Pertsev « *Force constant and effective mass of 90° domain walls in ferroelectric ceramics* » Journal of Applied Physics **70** (1991) 2283-2289
- [III-14] I. Bunget, M. Popescu « *Physics of solid dielectrics* » (1984) Elsevier - Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo
- [III-15] A. Erbil, Y. Kim, R.A. Gerhardt « *Giant permittivity in epitaxial ferroelectric heterostructures* » Physical Review Letters **77** (1996) 1628-1631
- [III-16] Y.N. Huang, Y.N. Wang, H.M. Shen « *Internal friction and dielectric loss related to domain walls* » Physical Review B **46** (1992) 3290-3295

- [III-17] D. Shilo, E. Burcsu, G. Ravichandran, K. Bhattacharya « *A model for large electrostrictive actuation in ferroelectric single crystals* » International Journal of Solids and Structures **44** (2007) 2053-2065
- [III-18] R. Renoud, C. Borderon, H.W. Gundel « *Measurement and modelisation of dielectric properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ferroelectrics thin layers* » IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **58** (2011) 1975-1980
- [III-19] R. Renoud, C. Borderon, communication privée
- [III-20] A.K. Jonscher « *Dielectric relaxation in solids* » (1983) Chelsea Dielectric Press, London
- [III-21] S.A. Ktitorov « *Determination of the relaxation time distribution function from dielectric losses* » Technical Physics Letters **29** (2003) 956-958
- [III-22] F. Aslani, L. Sjögren « *Relaxation rate distribution from frequency or time dependent data* » Chemical Physics **325** (2006) 299–312
- [III-23] K.S. Cole, R.H. Cole « *Dispersion and absorption in dielectrics. I- Alternating current characteristics* » The Journal of Chemical Physics **9** (1941) 341-351
- [III-24] D.W Davidson, R.H. Cole « *Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol* » The Journal of Chemical Physics **19** (1951) 1484-1490
- [III-25] S. Havriliak, S. Negami « *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers* » Polymer **8** (1967) 161–210
- [III-26] G. Williams, D.C. Watts « *Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function* » Transactions of the Faraday Society **66** (1970) 80-85
- [III-27] C. Borderon « *Développement et étude des matériaux ferroélectriques accordables en vue d'une application pour les antennes intelligentes* » Thèse de doctorat (2008) Université de Nantes
- [III-28] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas, M. Kosec « *Dielectric dispersion of the relaxor PLZT ceramics in the frequency range 20 Hz – 100 THz* » Journal of Physics: Condensed Matter **12** (2000) 497-519
- [III-29] O. Boser « *Statistical theory of hysteresis in ferroelectric materials* » Journal of Applied Physics **62** (1987) 1344-1348
- [III-30] C. Borderon, R. Renoud, M. Ragheb, H.W. Gundel « *Description of the low field nonlinear dielectric properties of ferroelectric and multiferroic materials* » Applied Physics Letters **98** (2011) 112903-1-3
- [III-31] D. Bolten, U. Böttger, T. Schneller, M. Grossmann, O. Lohse, R. Waser « *Reversible and irreversible processes in donor-doped Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>* » Applied Physics Letters **77** (2000) 3830-3832

- [III-32] J.H. Ma, X.J. Meng, J.L. Sun, T. Lin, F.W. Shi, G.S. Wang, J.H. Chu « *Effect of excess Pb on crystallinity and ferroelectric properties of PZT(40/60) films on LaNiO<sub>3</sub> coated Si substrates by MOD technique* » Applied Surface Science **240** (2005) 275-279
- [III-33] R. Renoud, C. Borderon, H.W. Gundel « *Dielectric response of a ferroelectric thin layers in sub-switching conditions* » Proceeding of the European Meeting on Ferroelectricity 2011 (Bordeaux, France)
- [III-34] M. Morozov « *Softening and hardening transitions in ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics* » Thèse de doctorat (2005) Ecole Polytechnique Fédérale de Lausane
- [III-35] S. Li, W. Cao, L. E. Cross « *The extrinsic nature of nonlinear behaviour observed in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic* » Journal of Applied Physics **69** (1991) 7219-7224
- [III-36] T.J. Royston, B.H. Houston « *Modeling and measurement of nonlinear dynamic behavior in piezoelectric ceramics with application to 1-3 composites* » Journal of the Acoustical Society of America **104** (1998) 2814-2827
- [III-37] D. Damjanovic « *Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials* » dans « *The Science of Hysteresis* » **3** Editeurs : I. Mayergoyz, G. Bertotti (2005) Elsevier
- [III-38] G. Viola, D. Verbylo, N. Orlovskaya, M.J. Reece, I.N. Sneddon « *Effect of composition on rate dependence of ferroelastic/ferroelectric switching in perovskite ceramics* » Materials Science and Technology **25** (2009) 1312-1315
- [III-39] H.N. Al-Shareef, D. Dimos, M.V. Raymond, R.W. Schwartz, C.H. Mueller « *Tunability and calculation of the dielectric constant of capacitor structures with interdigital electrodes* » Journal of Electroceramics **1(2)** (1997) 145-153
- [III-40] J. Zhai, D. Hu, X. Yao, Z. Xu, H. Chen « *Preparation and tunability properties of Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films grown by a sol-gel process* » Journal of the European Ceramic Society **26** (2006) 1917-1920
- [III-41] C. Borderon « *Étude de l'accordabilité des matériaux ferroélectrique* » rapport de Master II (2005) Université de Nantes
- [III-42] D. Bolten, U. Böttger, R. Waser « *Reversible and irreversible piezoelectric and ferroelectric response in ferroelectric ceramics and thin films* » Journal of the European Ceramic Society **24** (2004) 725-732
- [III-43] R. Renoud, C. Borderon, M. Ragheb, H.W. Gundel « *Matériaux ferroélectriques dans les dispositifs hyperfréquences : quelles caractérisations ?* » Proceeding des 12èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux (JCMM 2012) Chambéry – 28-30 mars 2012

# Conclusion générale



Les matériaux ferroélectriques displacifs possèdent une forte valeur de permittivité, accordable sous l'effet d'une contrainte, faisant d'eux de bons candidats pour la fabrication d'antennes intelligentes avec une taille la plus réduite possible. L'objectif de cette thèse était donc d'établir un modèle théorique de ces matériaux à différentes échelles. À chaque échelle, il faut considérer les problèmes associés : les défauts dans le matériau, la densité de parois de domaine, le type de basculement de polarisation... Le chapitre I a fait état des connaissances sur le sujet.

Dans le chapitre II, nous avons développé un modèle de l'état statique du matériau en utilisant une description thermodynamique du matériau. Comme bon nombre d'études réalisées avant la notre, nous avons utilisé l'approche de Landau. L'originalité de ce travail repose sur l'introduction des termes de polarisation tenant compte des symétries cristallines du réseau d'ions et calquant le comportement élastique des ferroélectriques displacifs. En effet, pour ces derniers, la polarisation résulte de la déformation du réseau d'ions. Une autre originalité a été d'introduire les termes de couplage entre la polarisation, la déformation élastique et la température. Ceci est indispensable pour retrouver les comportements expérimentaux observés. Par exemple, la loi de Curie, qui est classiquement introduite de manière ad-hoc, est une conséquence directe du couplage pyroélectrique. Le modèle développé ici s'applique lorsque le matériau n'est soumis à aucune contrainte mais également en présence d'un champ électrique appliqué ou d'une contrainte mécanique appliquée. Nous n'avons pas dans ce manuscrit exploré toutes les possibilités offertes par le modèle, celles-ci pourront faire l'objet d'études ultérieures.

Pour confronter notre modèle à la littérature, nous avons choisi les travaux bien connus de Wang, Li et Bell. Pour ces travaux, l'ordre du développement ou la dépendance en température des coefficients du développement de Landau change d'un auteur à l'autre selon la nécessité et il est difficile de faire une comparaison très poussée. Dans les différentes phases polaires ou non polaires, on trouve cependant que notre modèle est mieux adapté à l'expérience. Pour cela, nous avons utilisé les mesures expérimentales effectuées sur des monocristaux de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  qui sont parmi les matériaux les plus étudiés.

Pour améliorer les performances du modèle dans l'avenir, il serait bénéfique de l'appliquer à des données expérimentales d'autres matériaux. La difficulté est cependant de trouver des données expérimentales cohérentes sur un même matériau.

Nous avons également traité le cas d'un monocristal parce qu'il est ainsi facile de préciser la direction de l'axe polaire. Après vérification du modèle sur les monocristaux, la deuxième étape serait de modéliser les polycristaux en utilisant une fonction de passage qui est généralement une loi de distribution.

Dans un modèle statique, il est cependant difficile de traiter le problème des défauts dans le matériau et le déplacement des parois. Pour cela, nous avons introduit un autre modèle qui tient en compte des effets dynamiques dans le matériau.



Le chapitre III est consacré à l'organisation des dipôles en domaines à l'échelle micrométrique. Nous avons établi un modèle qui décrit le déplacement dynamique de la paroi de domaine en fonction de l'amplitude et de la fréquence de la contrainte appliquée. Ce modèle permet aussi de traiter le problème de défaut dans le matériau. La permittivité diélectrique et le coefficient piézoélectrique sont en effet décrits en fonction de la vitesse de déplacement de la paroi et des paramètres intrinsèques au matériau. Deux types de déplacement de la paroi sont ainsi observés à cause de l'existence de défauts dans le matériau. Le premier déplacement est lié à la vibration de la paroi épinglée sur un défaut. Le deuxième est le saut de parois d'un site d'accrochage à un autre si l'amplitude du champ exciteur appliqué est suffisante pour faire sortir la paroi de sa position d'équilibre.

Pour relier les deux contributions, nous avons appliqué la loi hyperbolique qui représente une moyenne quadratique et qui permet de prendre en compte la contribution de toutes les parois de domaine du matériau. Cette loi possède de plus l'avantage d'être valable pour les matériaux ferroïques en général. Quand l'amplitude de champ appliqué est faible, on peut ainsi utiliser l'approche de diélectriques linéaires pour déterminer la polarisation et la déformation et ainsi tracer les cycles mineurs en fonction du champ appliqué. On suppose alors que la densité des parois reste constante compte tenu de la faible amplitude de la contrainte.

Pour décrire la variation de la densité de parois de domaine lorsque l'on fait varier l'état de polarisation du matériau par une contrainte statique élevée, on introduit ensuite la fonction Lorentzienne. Cette fonction nous permet de tracer les cycles « papillon » de la permittivité observés lors de la mesure de l'accordabilité du matériau. En prenant en compte les permittivités liées aux parois de domaines et aux mailles cristallographiques, il est possible de décrire l'accordabilité dans le matériau. Celle-ci n'est sensible qu'à la permittivité statique et ne prend pas en compte le basculement de polarisation dans le matériau. À partir de la permittivité, les autres propriétés du matériau pourraient être obtenues (coefficient piézoélectrique, déformation...).

Le travail effectué dans cette thèse permet ainsi une modélisation de la plupart des propriétés diélectriques et piézo-électriques des matériaux ferroélectriques en fonction de la température  $T$ , du champ électrique  $E$ , de la contrainte mécanique  $\sigma$  et de la fréquence  $\omega$ . Il permet également de prendre en compte l'existence de défauts dans le matériau, ainsi que le déplacement et la densité des parois de domaine.



# Thèse de Doctorat

**Mostafa Ragheb**

**Modélisation des propriétés des matériaux ferroélectriques displacifs monocristallins**

## Résumé

Les matériaux ferroélectriques displacifs présentent un intérêt croissant dans le domaine industriel, en particulier pour les télécommunications, du fait de l'accordabilité de leur permittivité ou de leur coefficient piézoélectrique. L'objectif de cette thèse vise à mieux comprendre les propriétés de ces matériaux en réalisant une étude théorique.

À l'échelle nanométrique, les effets de la température, d'une contrainte mécanique ou d'un champ électrique appliqué sont examinés notamment en ce qui concerne leur impact sur la déformation de la cellule élémentaire et sur la variation du moment dipolaire associé à cette cellule. On peut alors exprimer la permittivité ou le coefficient piézoélectrique en fonction de ces grandeurs aussi bien en phase polaire qu'en phase non polaire. Si l'on souhaite décrire les propriétés des matériaux ferroélectriques displacifs à une échelle microscopique, il faut rajouter à la description précédente la notion de domaine de polarisation. Lorsque le matériau est soumis à une sollicitation externe, les parois qui séparent les différents domaines se déplacent. L'étude de ce mouvement permet d'obtenir la variation de la polarisation, de la déformation, de la permittivité ou du coefficient piézoélectrique en fonction du champ électrique appliqué ou de la contrainte mécanique exercée (cycles d'hystérésis et cycles papillon). Le rôle des défauts présents dans le matériau est pris en compte en considérant le piégeage et le dépiégeage des parois par ces défauts. Un distinguo est réalisé entre les cycles mineurs, où la densité de parois de domaine est constante, et les cycles majeurs où l'on doit tenir compte de la variation de cette densité de parois.

## Mots clés

**Modélisation, matériaux ferroélectriques monocristallins, propriétés diélectriques et piézoélectriques, polarisation et déformation spontanées, parois de domaine, cycle d'hystérésis, accordabilité, étude en fréquence**

## Abstract

The ferroelectric displacive materials present an increasing interest in the industrial field, in particular for telecommunications, because of the tunability of the permittivity or of the piezoelectric coefficient. The objective of this PhD thesis is a better understanding of the properties of these materials by carrying out a theoretical study.

At the nanometric scale, the effects of temperature, of a mechanical stress or of an applied electric field are examined in particular in terms of the deformation of the unit cell and the change of the dipole moment. It is then possible to obtain the permittivity or the piezoelectric coefficient according to these variables, in the both polar and non-polar phases.

To describe the properties of a ferroelectric displacive material at microscopic scale, we must add to the previous description the notion of domain of polarization. When the material is submitted to an external solicitation, the walls separating the different domains move. The study of this motion provides the variation of the polarization, of the deformation, of the permittivity or of the piezoelectric coefficient as a function of applied electric field or mechanical stress (hysteresis and butterfly loops). The role of defects in the material is taken into account by considering pinning and depinning of the walls by these defects. A distinction is carried out between minor loops, for which the density of domain walls is constant, and the major loops where one must take into account the variation of the density of walls.

## Key Words

**Modeling, single crystal ferroelectric materials, dielectric and piezoelectric properties, spontaneous polarization and strain, domain walls, hysteresis loops, tunability, frequency study**