

Chapitre 6. Diélectrique et ferroélectriques

1 Rappels

1.1 Équations de maxwell

<i>Maxwell - Gauss</i>	$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$
	$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$
<i>Maxwell - Faraday</i>	$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$
<i>Maxwell - Ampère</i>	$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

Remarque : Les champs E (E_{macro} dans le formulaire) et B sont les champs macroscopiques. Les particules et atomes, quant à eux, voient le champ microscopique (c'est-à-dire E_{local} dans le formulaire).

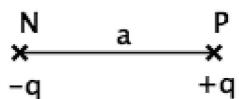
- Soit P la polarisation d'un milieu qui est, par définition, le moment dipolaire par unité de volume.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

où χ est la susceptibilité du milieu. χ est un scalaire dans un milieu homogène, linéaire, isotrope et un tenseur dans le cas général.

1.2 Dipôles

Un dipôle électrique est un ensemble de deux charges ponctuelles opposées $-q$ et $+q$ ($q > 0$) placées respectivement aux points N et P séparés par une distance $NP = a$ très petite par rapport à toute distance considérée par la suite ($r \gg a$).



- Moment dipolaire :

$$\vec{p} = q \cdot \overrightarrow{NP}$$

- Potentiel créé par un dipôle:

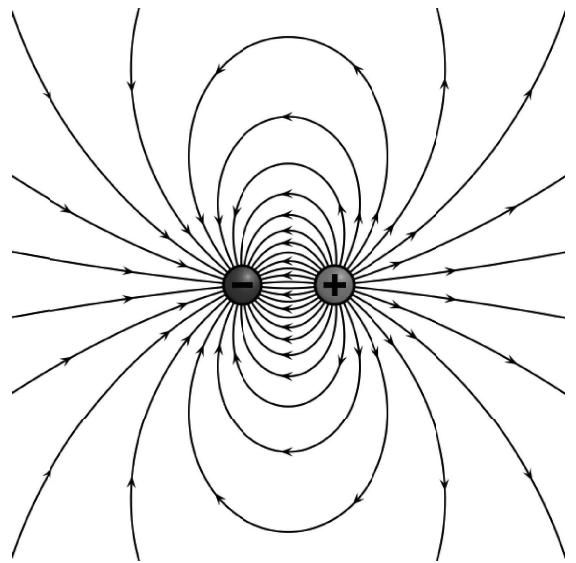
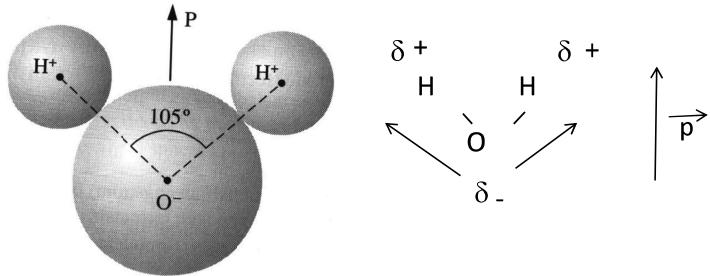
$$V(\vec{r}) = \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

- Champ électrique créé par un dipôle:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{p})\vec{r} - r^2 \vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5}$$

Contrairement au champs créé par une charge unique,
Le Champs électrique créé par un dipôle n'est pas isotrope.
De plus il diminue beaucoup plus rapidement avec la distance ($1/r^3$)

Exemple: La molécule d'eau



Moment dipolaire, p=1.83 D, l'unité est le Debye

1.3 Milieux diélectriques

Les milieux conducteurs sont caractérisés par l'existence de charge libre (électrons dans les métaux, ions dans les électrolytes, . . .). À l'équilibre électrostatique, le champ interne E est nul et la densité volumique de charge est nulle. Le champ ne pénètre pas dans le milieu conducteur, seul les charges en surface et surtout la forme de la surface du milieu jouent un rôle.

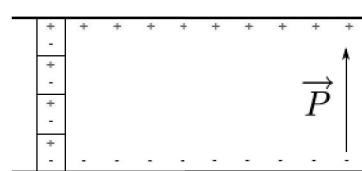
Dans les isolants ou diélectriques, le champ électrique pénètre à l'intérieur du matériau et agit sur les porteurs de charges de la matière, mais les porteurs de charges ne peuvent pas se déplacer librement sous l'effet du champ : ils restent attachés à des groupements atomiques, d'où leur nom de charge liée. Un isolant (ou diélectrique), soumis à un champ électrique contient une distribution de dipôles électriques, et cette densité de dipôles est caractérisée par le vecteur polarisation \mathbf{P} .

on introduit le champ vectoriel \mathbf{D} appelé excitation électrique ou déplacement électrique par

$$\vec{D} = \epsilon_0(1 + \chi)\vec{E} = \epsilon_0\epsilon_r\vec{E}$$

L'équation de Maxwell – Gauss s'écrit alors, dans un milieu diélectrique,

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{libre}$$



1.4 Polarisabilité

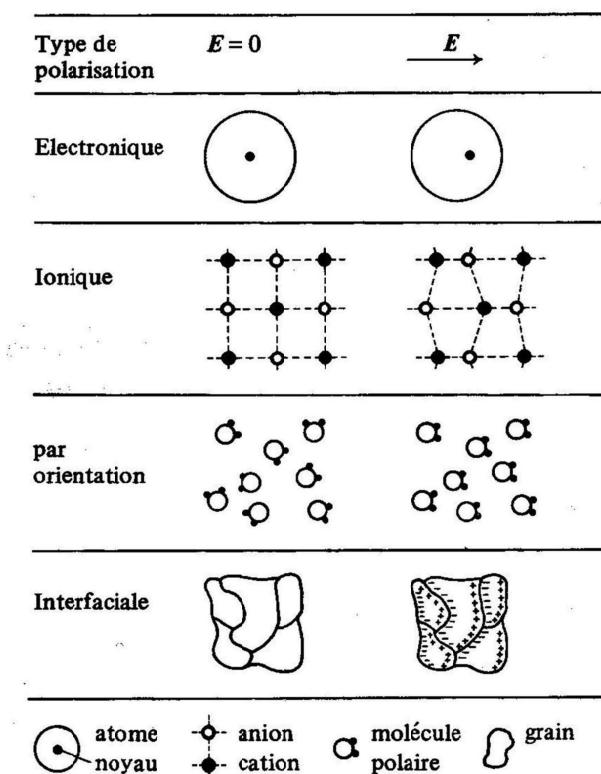
La polarisation d'un milieu matériel par un champ \mathbf{E} est lié à une rupture de l'équilibre électrique qui existait avant l'action du champ. En l'absence de champ, les corps solides, liquides ou gazeux sont généralement neutres, et la répartition des charges est telle que le moment dipolaire volumique d'un élément macroscopique est nul.

- **La polarisation électronique:** Elle est liée à la modification de la répartition de charge interne à chaque atome ou ion ; elle est toujours présente, quel que soit l'état du matériau.

- **La polarisation atomique ou ionique:** Elle concerne des déplacements des atomes ou des ions par rapport à leur position d'équilibre dans l'édifice auquel ils appartiennent.

- **Polarisation d'orientation:** Le moment dipolaire d'un édifice rigide, atomique ou moléculaire, s'oriente sous l'action d'un champ électrique.

- **Polarisation d'un déplacement macroscopique:** L'application d'un champ électrique stationnaire induit des déplacements macroscopiques à l'échelle du matériau : c'est le cas de la polarisation des conducteurs et de la polarisation d'une jonction p-n.



Les déplacements des charges sont très fortement exagérés.

Propriétés diélectriques de quelques matériaux

Matériau	ϵ_R	E_{max} kV.mm $^{-1}$	P_{max} C.m $^{-2}$	Phénomène	Application
vide	1	10		-	
air	1	3-4		-	lignes aériennes
SF ₆	1	10		-	disjoncteur HT
eau	80	0.01	10^{-5}	orientation	
pyralène	5	12		orientation	huile de transfo
verre	5-7	5		ionique	isolateurs HT
cahouchouc	2.5	20		orientation	cables
porcelaine	5-8	16		ionique	isolateurs HT/BT
BaTiO ₃	4000-10 000	2	0.26	ferroélectricité	μ -condensateurs
MgTiO ₃	100-700	6		relaxation	id.
Pb(ZrTi)O ₃	500-2500		0.25-0.47	ferroélectricité	piezoélectrique
LiNbO ₃	50		0.71	ferroélectricité	
Polystyrène	2.5	20		orientation	condensateurs
Polypropylène	2.2	100		orientation	film-condensateurs

2. Champ de polarisation

2.1 Cas particulier d'un condensateur

Les charges libres, de densité libre créent un champ électrique E_l ayant pour expression

$$\vec{E}_l = \frac{\sigma_{libre}}{\epsilon_0} \vec{n}$$

Ce champ induit dans le diélectrique une polarisation P colinéaire à E_l et de même sens. Sur les faces du diélectrique, il apparaît, dû à la présence de ce champ, des charges de polarisation de densité

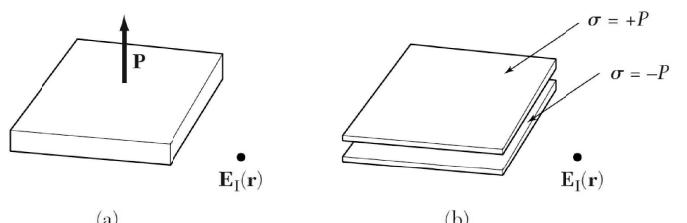
$$\sigma_p = P \cdot \vec{n}$$

La polarisation est donc à l'origine d'un nouveau champ E_l qui vaut $\vec{E}_l = -\frac{|\sigma_p|}{\epsilon_0} \vec{n} = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$

Donc le champ macroscopique total vaut

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_l = \vec{E}_0 - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$$

Le champ E_l qui a sa source dans le phénomène de polarisation et qui est opposé à E_0 s'appelle **champ de dépolarisat**ion. Le champ E_0 est appelé champ extérieur (appliqué au diélectrique).

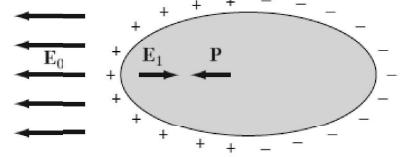


2.2 Cas général

La géométrie de nombreux problèmes est telle que l'application d'un champ extérieur uniforme provoque l'apparition d'une polarisation uniforme dans l'échantillon.

Pour des diélectriques ellipsoïdaux, si P_x , P_y et P_z sont les composantes de la polarisation P par rapport aux axes principaux de l'ellipsoïde, les composantes de E_1 valent :

$$E_{1x} = -N_x \frac{P_x}{\epsilon_0} \quad \text{et} \quad E_{1y} = -N_y \frac{P_y}{\epsilon_0} \quad \text{et} \quad E_{1z} = -N_z \frac{P_z}{\epsilon_0}$$



où N_x , N_y et N_z sont les facteurs de dépolarisations. On a de plus $N_x + N_y + N_z = 1$

Shape	Axis	N (CGS)	N (SI)
Sphere	any	$4\pi/3$	$1/3$
Thin slab	normal	4π	1
Thin slab	in plane	0	0
Long circular cylinder	longitudinal	0	0
Long circular cylinder	transverse	2π	$1/2$

3. Champ électrique local en un atome

Le champ électrique local \vec{E}_{local} est la somme du champ appliqué \vec{E}_0 et du champ créé par tous les autres dipôles du cristal. La méthode consiste à « diviser » l'espace en régions proche et éloignée du site de référence:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3$$

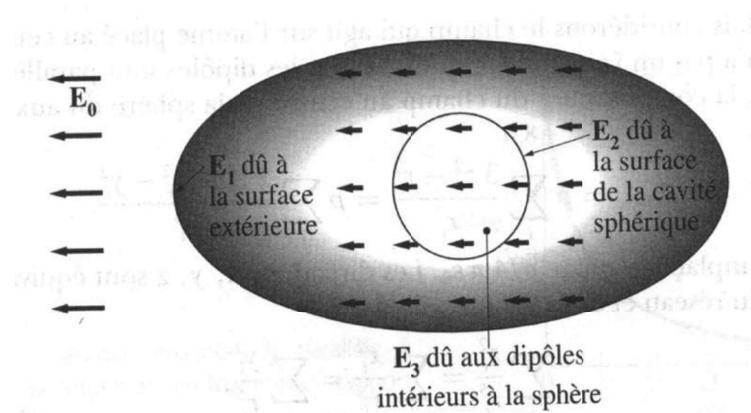
- \vec{E}_1 : dû aux dipôles extérieurs à la sphère : approximation dipolaire, description macroscopique adéquate, polarisation uniforme. Le champ macroscopique \vec{E} est $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_0$.

- \vec{E}_2 : champ de Lorentz, dû à la densité superficielle $\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$ sur la surface de la cavité sphérique: $\vec{E}_2 = \mathbf{P}/3\epsilon_0$.

- \vec{E}_3 : dû aux dipôles contenus dans la cavité sphérique. \vec{E}_3 s'annule pour un site de référence de symétrie sphérique.

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

C'est la relation de Lorentz



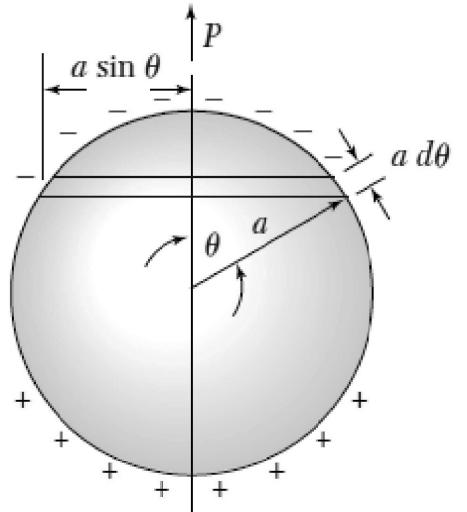
3.1. Champ de Lorentz

Le champ \mathbf{E}_2 dû aux charges de polarisation sur la surface interne de la cavité fictive a été calculée par Lorentz. Soit θ l'angle polaire rapporté à la direction de polarisation ; la densité de charge superficielle sur la surface de la cavité est $-P \cos \theta$

Le champ électrique au centre de la cavité sphérique de rayon a est

$$\vec{E}_2 = \int_0^\pi \frac{1}{a^2} \cdot (2\pi a \sin \theta) \cdot (ad\theta) (\vec{P} \cos \theta) \cos \theta = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

$$\text{charge sur l'anneau} = (2\pi a \sin \theta) ad\theta P \cos \theta$$



3.2. Champ de dipôles intérieurs à la cavité E_3

Le champ dû aux dipôles intérieurs à la cavité est le seul terme qui dépend de la structure du cristal. Pour un site atomique ayant un environnement cubique :

$$\vec{E}_3 = \vec{0}$$

dans ce cas, le champ local s'écrit :

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

C'est la relation de Lorentz.

Les données expérimentale pour les cristaux cubiques ioniques confirment la relation de Lorentz

4. Constante diélectrique et polarisabilité

- Polarisabilité électronique d'un atome:

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha \vec{E} \quad \text{où } \alpha \text{ est la polarisabilité de l'atome (SI : m}^3\text{), (Atome non sphérique : } \alpha \text{ est un tenseur).}$$

Polarisation du milieu si l'on admet que le comportement des atomes dans le milieu est peu différent de celui de l'atome isolé :

$$\vec{P} = \sum_i N_i \cdot \vec{p}_i = \sum_i N_i \epsilon_0 \alpha \vec{E}_{local} \quad \text{où } N_i \text{ est la concentration des atomes i, } \alpha_i \text{ leur polarisabilité.}$$

4.1. Relation de Clausius-Mossotti:

La formule de Clausius-Mossotti est une relation entre la polarisabilité microscopique α d'un milieu diélectrique et sa constante diélectrique macroscopique ϵ .

$$\text{Vecteur polarisation en fonction du champ macroscopique : } \vec{P} = \sum_i N_i \epsilon_0 \alpha_i \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \right) = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

$$\text{D'où la susceptibilité électrique : } \chi = \frac{\sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i}$$

$$\text{et la permittivité électrique relative } (\epsilon_r = 1 + \chi) : \quad \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \sum_i \frac{N_i \alpha_i}{3\epsilon_0} \quad \text{Relation de Clausius-Mossotti}$$

Polarisabilités atomiques et moléculaires, rayon effectif et constante diélectrique.

Les valeurs du rayon effectif sont de l'ordre de 0,1 nm.

Les valeurs calculées de la constante diélectrique sont déduites de la relation de Clausius-Mossotti.

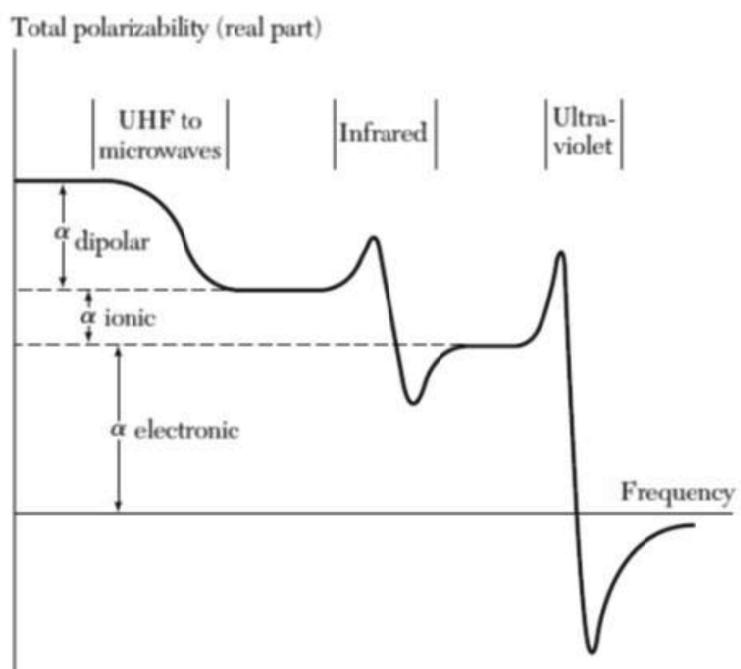
Les valeurs des polarisabilités sont déduites de mesures en phase gazeuse

Atom or molecule	Polarizability, $\alpha/4\pi\epsilon_0$ (10^{-30} m^3)	Effective radius $(\alpha/4\pi\epsilon_0)^{1/3}$ (Å)	Number density in liquid (10^{28} m^{-3})	Dielectric constant of liquid	
				Predicted	Observed
He	0.206	0.59	1.880	1.049	1.048
Ar	1.64	1.18	2.128	1.514	1.538
H ₂	0.807	0.93	2.114	1.231	1.228
O ₂	1.57	1.16	2.143	1.492	1.507
N ₂	1.74	1.20	1.737	1.435	1.454

4.2. Polarisabilité électronique

La polarisabilité totale peut être décomposée en trois parties:

- La contribution électronique provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau
- La contribution ionique provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions
- La polarisabilité dipolaire provient des molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent qui peut changer d'orientation dans un champ électrique appliqué.



Polarisabilités atomiques des ions halogènes, des atomes de gaz rares et des ions de métaux alcalins en unités de 10^{-30} m^3 .

La structure des couches électroniques est la même le long d'une ligne mais le numéro atomique croît vers la droite.

	Halogènes	Gaz nobles	Métaux alcalins	
		He	0,2	Li^+ 0,03
F^-	1,2	Ne	0,4	Na^+ 0,2
Cl^-	3	Ar	1,6	K^+ 0,9
Br^-	4,5	Kr	2,5	Rb^+ 1,7
I^-	7	Xe	4,0	Cs^+ 2,5

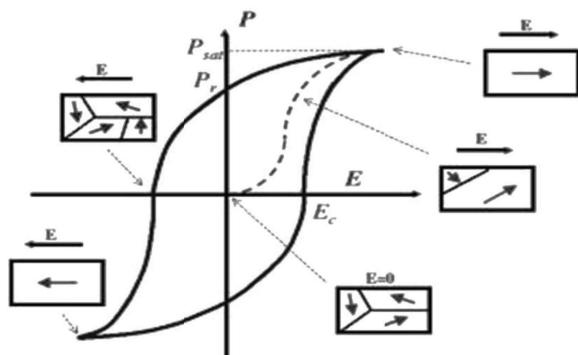
5. Cristaux ferroélectriques

Un matériau est dit ferroélectrique s'il possède une polarisation électrique spontanée, polarisation qu'il est possible de renverser par l'application d'un champ électrique extérieur. La présence d'une hystérésis de la polarisation \mathbf{P} en fonction du champ électrique appliqué E est la preuve du caractère ferroélectrique d'un matériau.

L'application d'un champ électrique oriente les différents domaines ferroélectriques.

La polarisation de saturation ou polarisation spontanée P_s correspond à la situation où tous les domaines sont alignés.

Lorsque l'on diminue le champ appliqué jusqu'à l'annuler, il reste une polarisation P_r , polarisation rémanente. Il faut appliquer un champ $(-E_c)$, le champ coercitif, pour annuler la polarisation.



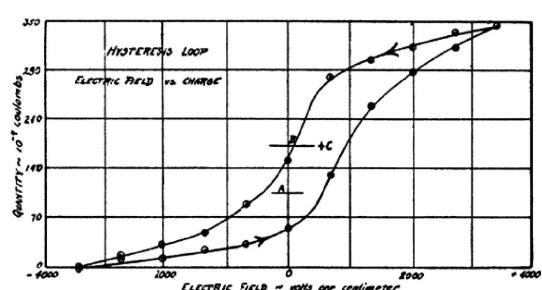
Proceedings APS Washington (1920)

PIEZOELECTRIC AND ALLIED PHENOMENA IN ROCHELLE SALT.

BY JOSEPH VALASEK.

ANDERSON has found that the ballistic galvanometer charge and discharge throws are unequal for a condenser with Rochelle salt as dielectric. On the doublet theory of dielectric action the dielectric displacement D , electric intensity E , and polarization P (moment per unit volume) are analogous to B , H , and I in the case of magnetism. The alteration of the charge density on the plates of the condenser is moreover proportional to the dielectric displacement D . It appears then, that the asymmetry of the throws in Anderson's experiment is due to a hysteresis in P analogous to magnetic hysteresis. This would suggest a parallelism between the behavior of Rochelle salt as a dielectric and steel, for example, as a ferromagnetic substance. Bearing out this idea, typical hysteresis curves were obtained for Rochelle salt, analogous to the B , H curves of magnetism.

First ever hysteresis loop



Valasek, Phys. Rev. 17, 475 (1921)

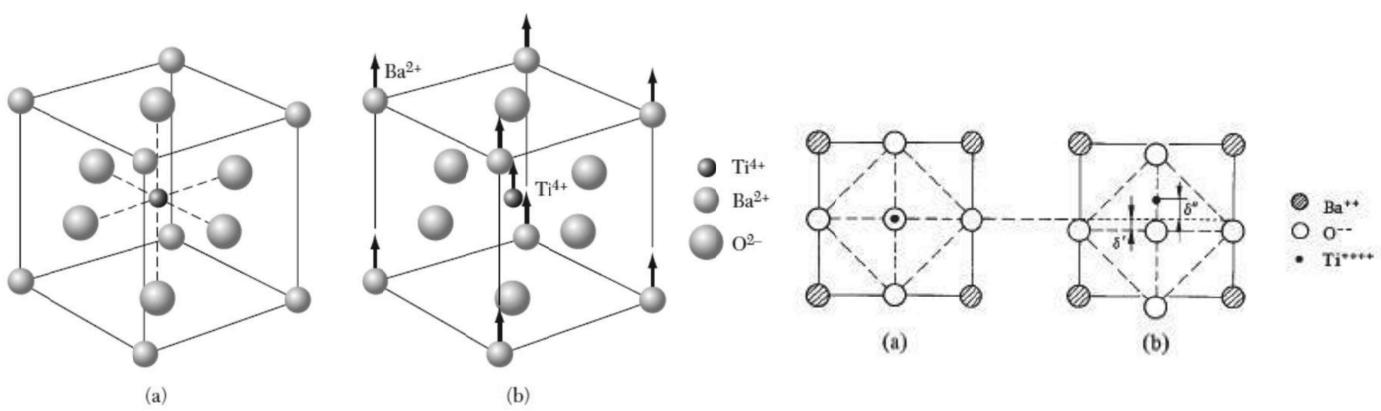
La ferroélectricité disparaît habituellement au-dessus d'une certaine température appelée température de transition; au-dessus de la transition le cristal est dans un état paraélectrique. La température de transition paraélectrique-ferroélectrique est appelée température de Curie T_c .

Nom	Formule	T_c (K)	P ($\mu C/cm^2$)	à T (K)
Dihydrogénophosphate de potassium	KH_2PO_4	123	4,75	96
Dideutéro-phosphate de potassium	KD_2PO_4	213	4,83	180
Dihydrogénophosphate de rubidium	RbH_2PO_4	147	5,6	90
Dideutéro-phosphate de rubidium	RbD_2PO_4	218	—	—
Titanate de barium	$BaTiO_3$	393	25,0	300
Titanate de plomb	$PbTiO_3$	763	>50	300
Titanate de cadmium	$CdTiO_3$	55	—	—
Niobate de potassium	$KNbO_3$	708	30,0	523
Sel de Rochelle	$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4D_2O$	$\left\{ \begin{array}{l} 297 \\ 255 \end{array} \right\}^a$	0,25	278
Sel de Rochelle deutéré	$NaKC_4H_2D_2O_6 \cdot 4D_2O$	$\left\{ \begin{array}{l} 308 \\ 251 \end{array} \right\}^a$	0,35	279

Exemple de cristal ferroélectrique

Structure cristalline et domaines ferroélectriques du titanate de baryum (phase tétragonale). Dans chacun des domaines, la polarisation a une même direction.

A l'origine de la polarisation, le moment dipolaire dû aux déplacements des ions Ba^{2+} et Ti^{4+} par rapport aux ions O^{2-} .



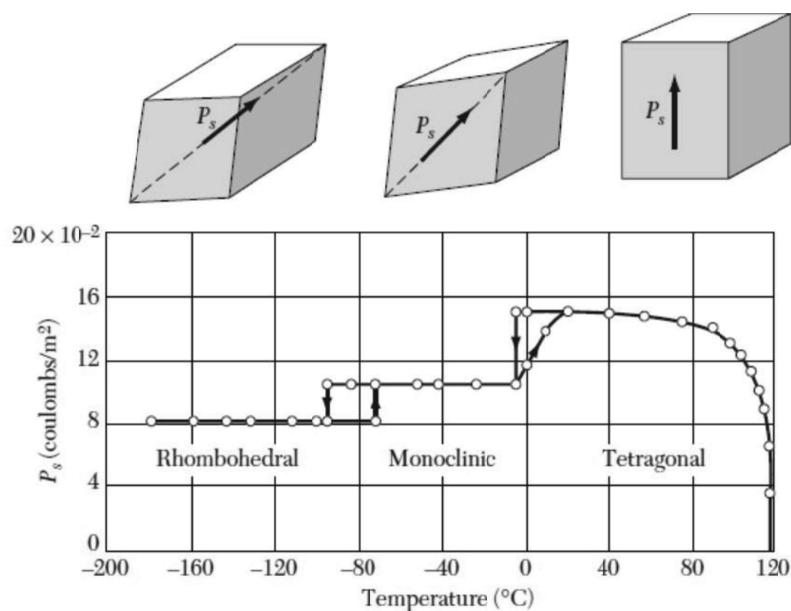
Cubique ($T > T_c$)

$$P_s = 0$$

Tétragonal ($T < T_c$)

$$P_s \neq 0$$

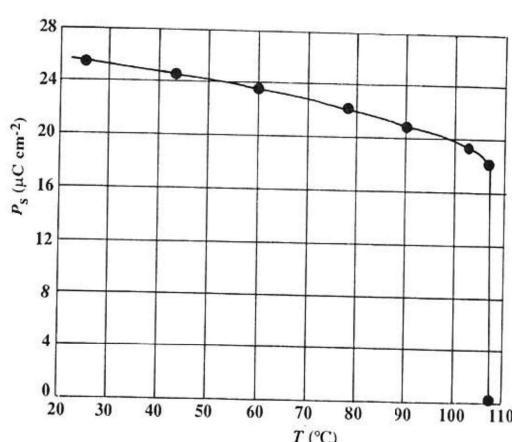
Projection de la polarisation d'un monocristal de BaTiO₃ sur une arête du cube, en fonction de la température



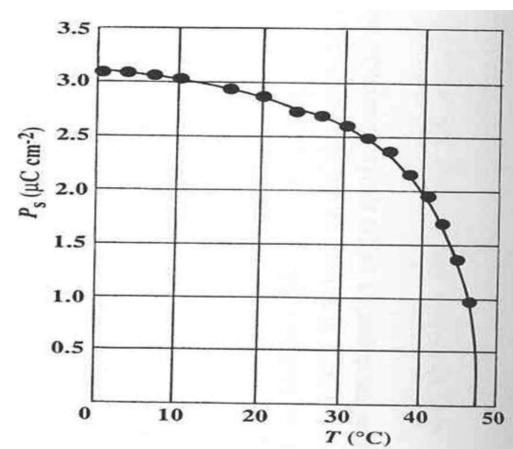
6. Effet pyroélectrique

L'effet pyroélectrique est une variation de la polarisation P_s du matériau en fonction d'une variation de sa température T . Il est décrit par des coefficients pyroélectriques p_i définis par:

$$p_i = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)$$



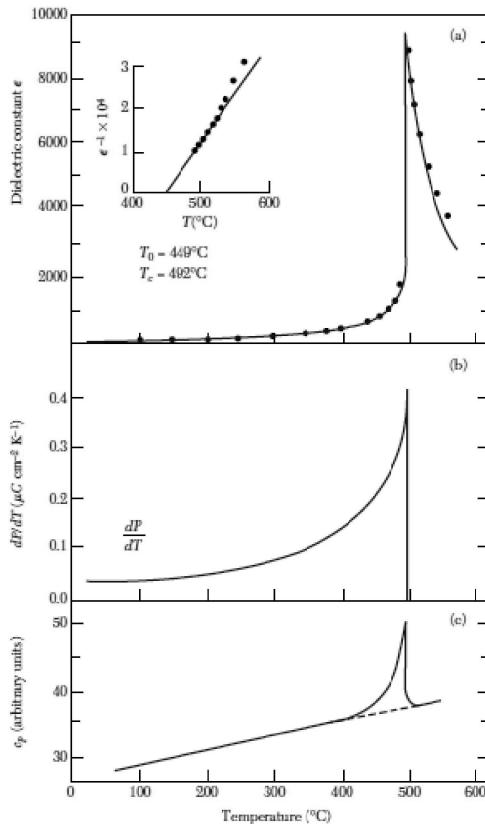
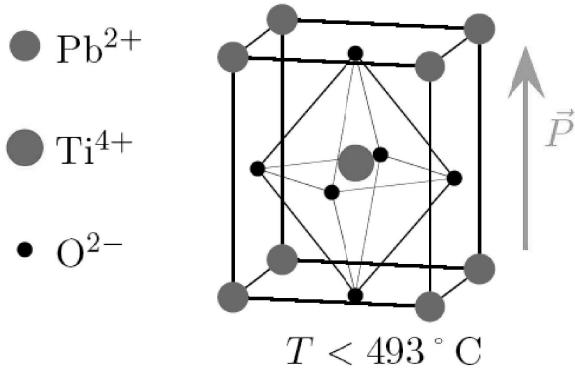
BaTiO₃



le sulfate de triglycine

Exemple de cristal pyroélectrique

Variation thermique dans PbTiO₃
 -de la constante diélectrique ϵ .
 -du coefficient pyroélectrique dP/dT .
 -de la capacité calorifique C_p .



7. Théorie de Landau des transitions de phase

Nature des transitions de phase :

- transition du 1er ordre : variation discontinue de P_s , le matériau se trouve à l'équilibre dans deux états différents.
- transition du second ordre : la polarisation spontanée tend continûment vers zéro à la température critique, à $T = T_c$, les états des deux phases coïncident.

Développement de la densité d'énergie libre en fonction de la polarisation P au voisinage de la température critique :

$$F(\mathbf{P}; T, \mathbf{E}) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{P} + g_0 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{2j} g_{2j} \mathbf{P}^{2j} = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{P} + g_0 + \frac{1}{2} g_2 \mathbf{P}^2 + \frac{1}{4} g_4 \mathbf{P}^4 + \frac{1}{6} g_6 \mathbf{P}^6 + \dots \text{ où les } g_n \text{ dépendent de } T.$$

- Seuls des coefficients d'exposants pairs interviennent dans le potentiel pour des raisons de symétrie.
- Limiter le développement au terme d'ordre 6 permet de couvrir les cas les plus usuels.

A l'équilibre, F est minimum : $0 = \nabla F(\mathbf{P}; T, \mathbf{E}) = -\mathbf{E} + g_2 \mathbf{P} + g_4 \mathbf{P}^3 + g_6 \mathbf{P}^5 + \dots$

La dépendance en température de g_2 peut être représentée par le terme d'ordre le plus bas dans le développement de F :

$$g_2 = \gamma (T - T_0) \quad \text{où} \quad \gamma > 0, \quad T_0 \leq T_c$$

7.1. Transition de deuxième ordre

$$0 = -\mathbf{E} + \gamma(T - T_0)\mathbf{P} + g_4\mathbf{P}^3 + g_6\mathbf{P}^5 + \dots$$

– Si $g_4 > 0$, le terme en g_6 n'ajoute rien de plus.

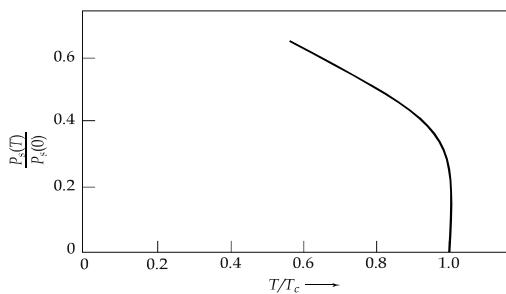
– A champ applique nul, $\mathbf{P} = \mathbf{P}_S$

$$\mathbf{E} = 0 \rightarrow 0 = \gamma(T - T_0)\mathbf{P} + g_4\mathbf{P}^3 \rightarrow \mathbf{P}_S = 0 \text{ ou } \mathbf{P}_S^2 = \frac{\gamma}{g_4}(T_0 - T)$$

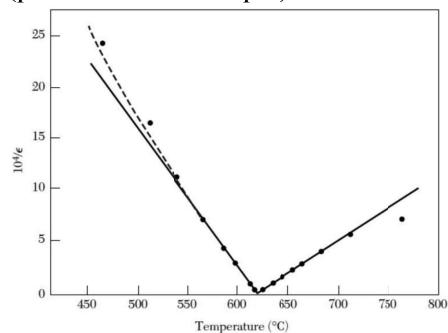
Puisque $\gamma, g_4 > 0$, la seule solution réelle quand $T > T_0$, est $\mathbf{P}_S = 0$ (phase paraélectrique).

Ce qui identifie T_0 avec T_C .

Pour $T < T_0$, $\mathbf{P}_S = \sqrt{\frac{\gamma}{g_4}(T_0 - T)}$, minimisent $F(T, 0) \rightarrow$ (phase ferroélectrique).



Polarisation spontanée au voisinage de la température critique pour une transition de phase du second ordre.



Variation thermique de l'inverse de la constante diélectrique au voisinage de la température critique du LiTaO₃.

7.2. Transition du premier ordre

$$0 = -\mathbf{E} + \gamma(T - T_0)\mathbf{P} + g_4\mathbf{P}^3 + g_6\mathbf{P}^5 + \dots$$

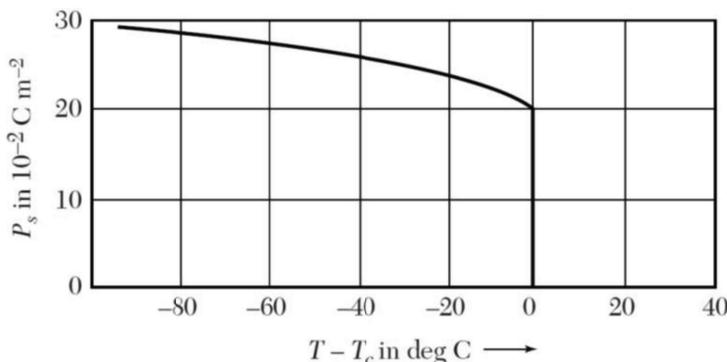
– Si $g_4 < 0$, le terme en g_6 doit être > 0 .

– A champ appliqué nul

$$\mathbf{E} = 0 \rightarrow 0 = \gamma(T - T_0)\mathbf{P} - |g_4|\mathbf{P}^3 + g_6\mathbf{P}^5 \rightarrow \mathbf{P}_S = 0 \text{ où } \mathbf{P}_S^2 = \frac{1}{2g_6} \left[|g_4| \pm \sqrt{|g_4|^2 - 4g_6\gamma(T - T_0)} \right]$$

– A $T = T_c$, l'énergie libre a deux minima de même énergie pour $\mathbf{P}_S = 0$ et pour une autre valeur de \mathbf{P}_S finie : cette égalité des énergies libres des phases paraélectrique et ferroélectrique est caractéristique d'une transition de phase du 1er ordre.

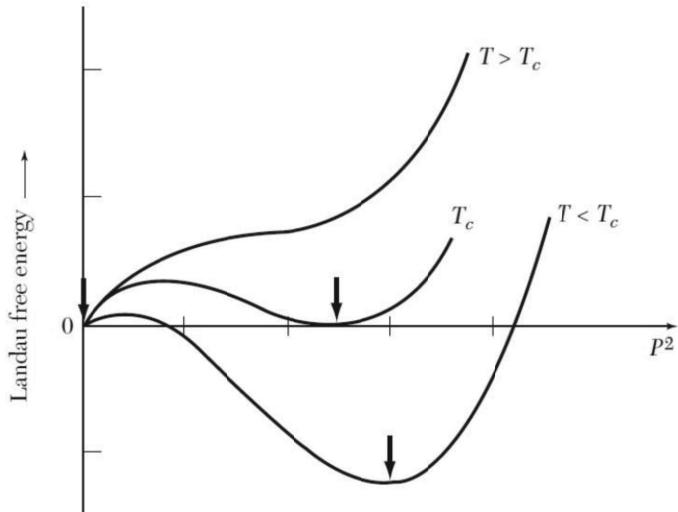
– Pour $T < T_c$, le minimum absolu de F se trouve pour des valeurs plus grandes de \mathbf{P} : quand T franchit la valeur critique T_c , la position du minimum de F varie de manière discontinue.



Valeurs calculées de la polarisation spontanée en fonction de la température, pour des paramètres semblables à ceux de BaTiO₃.

Energie libre de Landau en fonction du carré de la polarisation dans une transition du premier ordre:

- A T_c l'énergie libre a deux minima de même énergie pour $P=0$ et pour une autre valeur P finie.
- Pour $T < T_c$ le minimum absolu apparaît pour des plus grandes valeurs de P .
- quand T franchit T_c , il y a une variation discontinue de la position au minimum absolu.



8. Phonons optiques mous

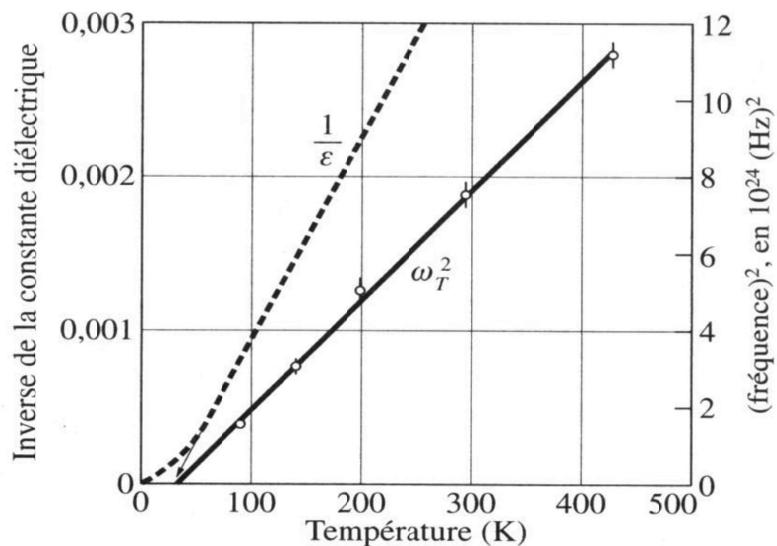
la relation de Lyddane-Sachs-Teller:

$$\frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}, \quad \omega_{TO} \rightarrow 0 \quad \text{donc} \quad \epsilon(0) \rightarrow \infty$$

- La pulsation du mode longitudinal est supérieure à celle du mode transverse ($\epsilon(0) > \epsilon(\infty)$) : pour le mode longitudinal, le champ local agit pour réduire la polarisation donc s'ajoute à la force de rappel de courte portée. Par contre, le champ local agit dans le même sens que la polarisation donc réduit la force de rappel.
- La relation de Lyddane-Sachs-Teller ou relation LST est confirmée par les mesures des pulsations transverse et longitudinale par diffusion des neutrons.
- La relation LST prévoit que si $\omega_{TO} \rightarrow 0$ (mode mou), $\epsilon(0) \rightarrow \infty$: c'est une caractéristique des corps ferroélectriques.

Exemple : BaTiO₃ ferroélectrique à 24°C → $\omega_{TO} = 12 \text{ cm}^{-1}$.

Représentation du carré de la fréquence du mode optique transverse de vecteur d'onde nul (expérience de diffraction des neutrons) et de l'inverse de la constante diélectrique, pour SrTiO_3 en fonction de T.

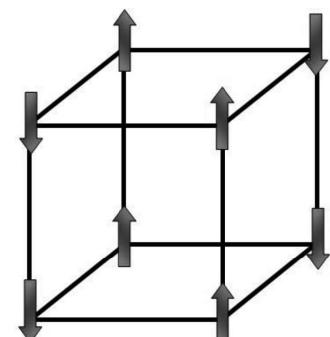


9. Antiferroélectriques

Les matériaux antiferroélectriques sont caractérisés à l'échelle microscopique par la présence de dipôles électriques alignés en sens opposés, et macroscopiquement par une double courbe d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique.

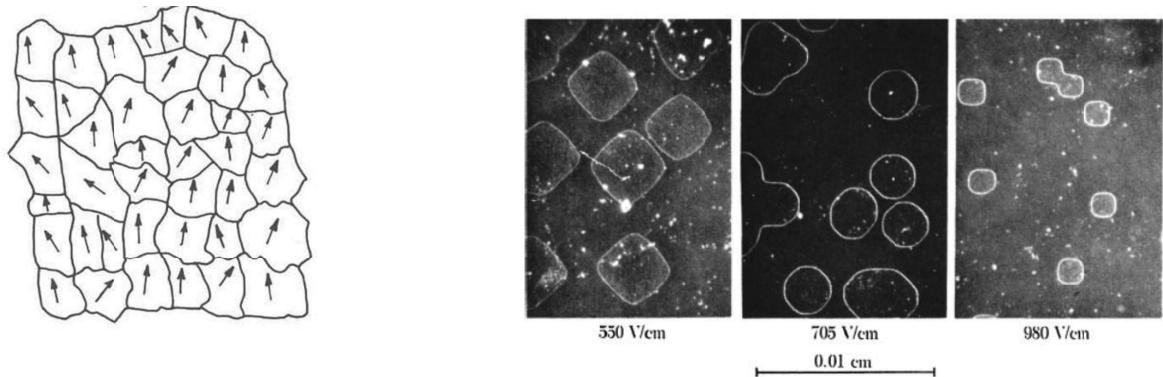
Relativement peu d'antiferroélectriques ont été identifiés et étudiés. On peut citer :

Crystal	Transition temperature to antiferroelectric state, in K
WO_3	1010
NaNbO_3	793, 911
PbZrO_3	506
PbHfO_3	488
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	148
$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$	242
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	216
$\text{ND}_4\text{D}_2\text{AsO}_4$	304
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$	254



10. Domaines ferroélectriques

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions appelées domaines, à l'intérieur desquelles la polarisation a une même direction différente de celle des domaines adjacents. L'interface qui sépare deux domaines est appelée paroi (ou mur) de domaine. La présence de ces domaines et de ces parois a une influence considérable sur les propriétés électromécaniques macroscopiques du matériau.



domaines ferroélectriques sur la surface d'un monocristal de titanate de baryum

11. Piézoélectricité

– Changement de la polarisation sous l'effet d'une contrainte \Leftrightarrow déformation sous l'effet d'un champ électrique appliqué donc d'un changement de la polarisation

$$P = dZ + \epsilon_0 \chi E$$

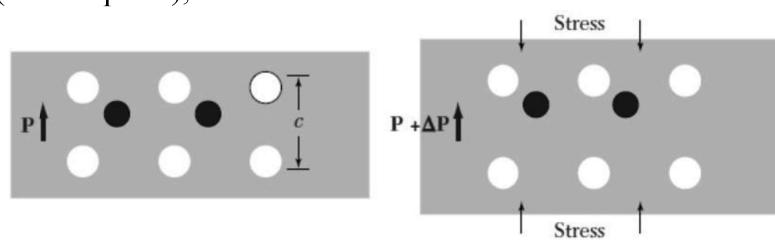
$$e = sZ + dE$$

où P est la polarisation, Z la contrainte, d la constante piézoélectrique, E le champ électrique, χ la susceptibilité électrique et s le coefficient d'élasticité.

– Réponse linéaire si l'excitation est faible.

– Cristaux ne possédant pas de centre de symétrie. Tous les cristaux ferroélectriques sont piézoélectriques mais pas inversement.

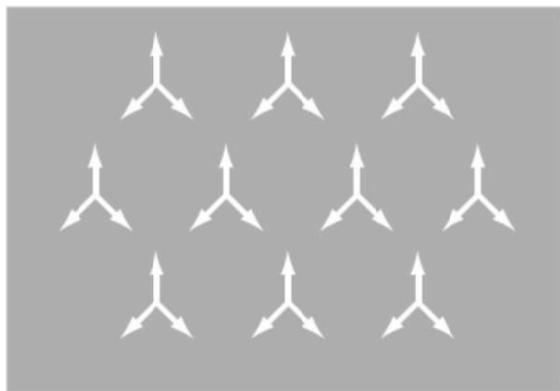
– Exemples de cristal piézoélectrique : le quartz (piézo mais non ferro-électrique), le titanate de baryum pour $T > T_c = 393K$ (ferro et piézo),



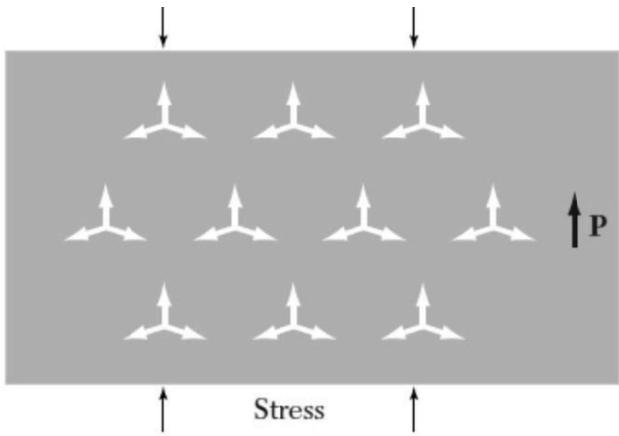
Cristal ferroélectrique a) au repos et b) sous contrainte. La contrainte fait varier la polarisation d'une quantité ΔP .

a) Le cristal au repos a un axe de symétrie d'ordre 3. Les flèches représentent des moments dipolaires: chaque famille de 3 flèches représente un groupe plan d'ions $A^{+}_3B^{3-}$, avec un ion B^{3-} à l'origine. La somme des 3 moments dipolaires est nulle.

b) Le cristal contraint est polarisé dans la direction indiquée. La somme des moments dipolaires n'est plus nulle.



(a)



(b)

12. ferroélasticité

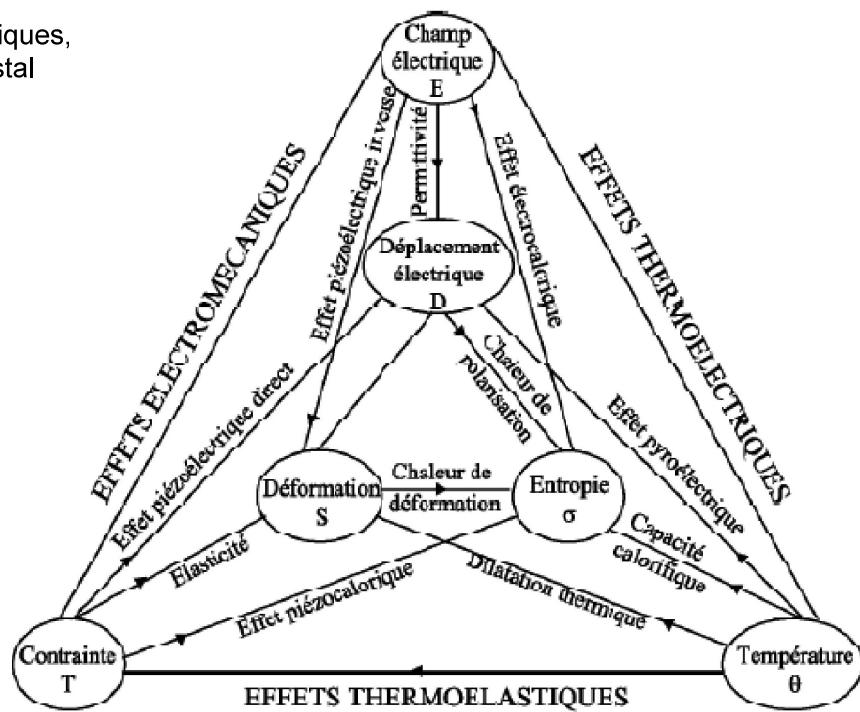
Un cristal ferroélastique s'il possède deux ou plus de deux états d'orientation stable en l'absence de toute contrainte mécanique et s'il est possible de passer de manière reproductible de l'un à l'autre de ces états en appliquant une contrainte mécanique.

Exemple: le molybdate de gadolinium $Gd_2(MoO_4)_3$

Le phosphate de plomb $Pb_3(PO_4)_2$

13. Les principaux matériaux ferroélectriques et leurs applications

Relation entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal

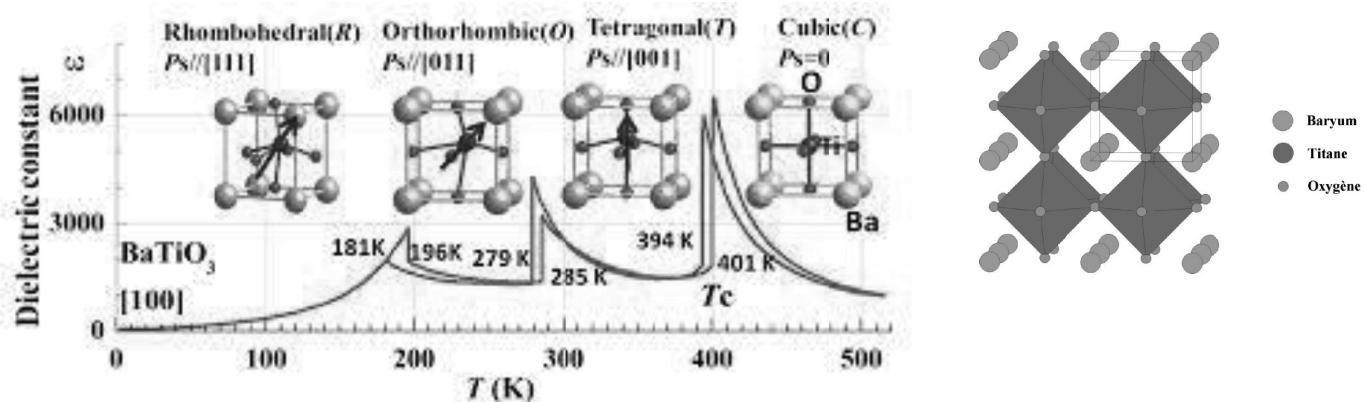


13.1. le titanate de baryum

le titanate de baryum BaTiO_3 présente une structure cristalline de type pérovskite ABO_3 ($T > T_c$).

Dans sa forme la plus simple, cette structure possède une maille cubique avec si l'ion A (Ba) est pris comme origine de la maille :

- Un cation A (Ba) de grand rayon, bivalent et de coordination douze, disposé suivant un arrangement cubique.
- Un cation B (Ti), de rayon plus faible, tétravalent et de coordination six, au centre du cube.
- Un Oxygène au centre des six faces du cube. Les ions Oxygène forment un octaèdre au centre duquel se trouve l'ion B (Ti).

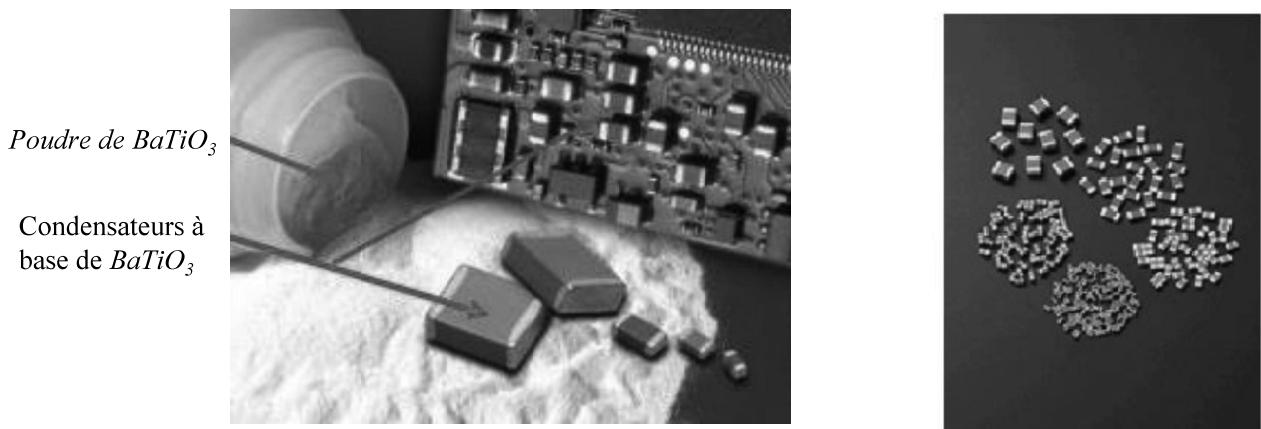


application du titanate de baryum BaTiO_3

Condensateurs à haut k

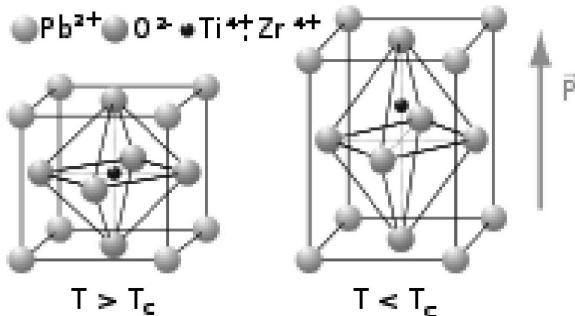
Condensateurs - grâce à la constante diélectrique élevée à proximité du point de Curie.

Le *titanate de baryum* est le matériau ferroélectrique *le plus utilisé* pour *application comme capacité*.



13.2. Le Titano-Zirconate de Plomb $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ou PZT

Le PZT est une solution solide composée de zirconate de plomb PbZrO_3 , ou PZO, et de titanate de plomb PbTiO_3 , ou PTO. La concentration relative de titane et de zirconium joue un rôle très important sur les propriétés piézoélectriques du matériau. Le PZT cristallise en phase pérovskite. Selon le rapport Zr/Ti et la température, la maille peut être tétragonale, rhomboédrique, monoclinique, ou cubique lorsque la température dépasse une température critique.



En-dessous de la température de Curie ($T_c=386^\circ\text{C}$), le PZT est piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique. À la température de Curie, la maille devient cubique et donc centrosymétrique. Le matériau perd alors les propriétés précédemment évoquées. On dit qu'il est paraélectrique. Comme tout diélectrique, il présente un effet electrostrictif.

application du PZT

Mémoires non-volatiles ferroélectriques : FERAMS

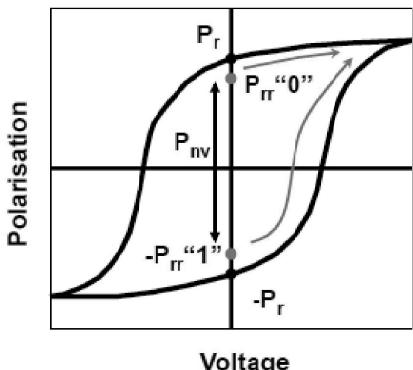
L'hystérèse ferroélectrique peut être utilisée pour le stockage numérique d'informations:

- Matériau ferroélectrique
- Les 2 états de polarisation = les états logiques binaires
- Déposés par sol gel, pulvérisation ou technique MOCVD
- Matériau typique: PZT: $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$,
- Electrodes typiques : Pt, Ru, Ir, RuO_2 , IrO_2 , etc...

P_r : polarisation rémanente (measured in dynamic cycling)

P_{rr} : polarisation au repos, ou "0" et "1" états logiques binaires

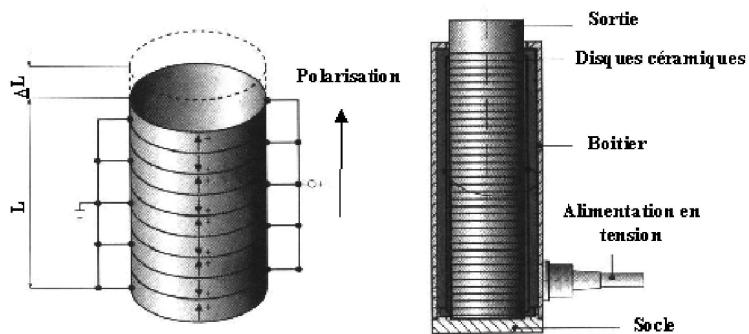
P_{nv} : polarisation non-volatile: représente la densité de charge disponible



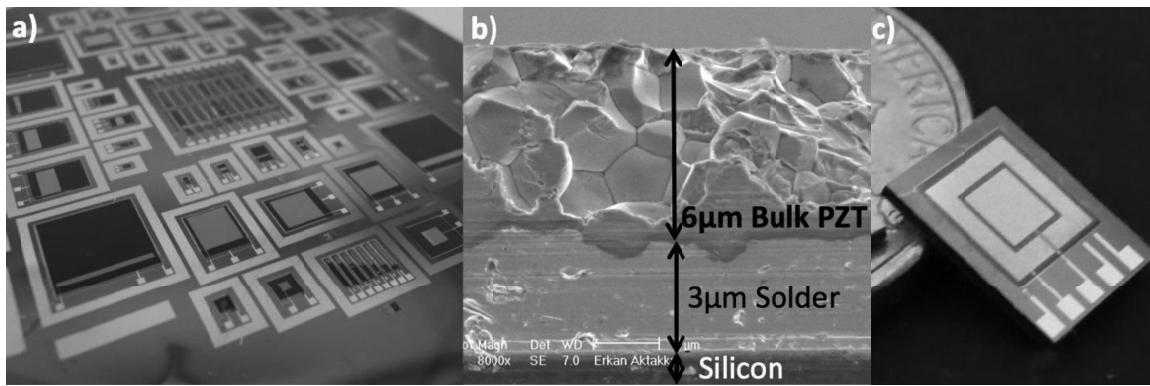
Les exemples d'applications de FeRAM sont nombreux : cartes à puces (cartes de crédit ou cartes prépayées), téléphone cellulaire (mémoire, stockage audio/vidéo), consoles de jeu et autres applications nouvelles telles que les billets électroniques ou les cartes d'identité.

Les actionneurs

Depuis les années 60, les matériaux les plus communs pour les actionneurs sont les céramiques PZT. Ces céramiques sont polarisées, et recouvertes d'électrodes pour pouvoir générer le champ électrique d'excitation. Elles offrent des déformations de l'ordre de 300 ppm pour un champ de 600 kV/m. Ce champ nécessite de hautes tensions, excepté à la résonance grâce au facteur Q qui permet d'obtenir la pleine déformation avec des tensions réduites. Cette méthode qui conduit à des « actionneurs résonants » fut développée en premier lieu par Paul Langevin en 1917 pour la fabrication de transducteurs sonar.



Le pot vibrant piézo-électrique comporte un barreau qui, en se déformant, produit une force et un déplacement. Ce barreau est composé d'un empilement de disques piézo-électriques séparés par des électrodes (alternance d'anode et de cathode). Cet empilement permet de rapprocher l'anode de la cathode et donc d'augmenter la valeur du champ électrique traversant le matériau pour une tension d'alimentation donnée.



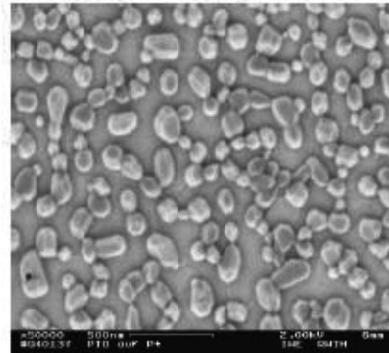
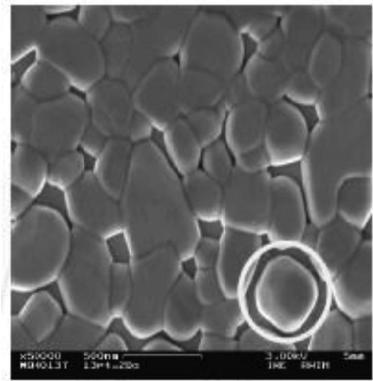
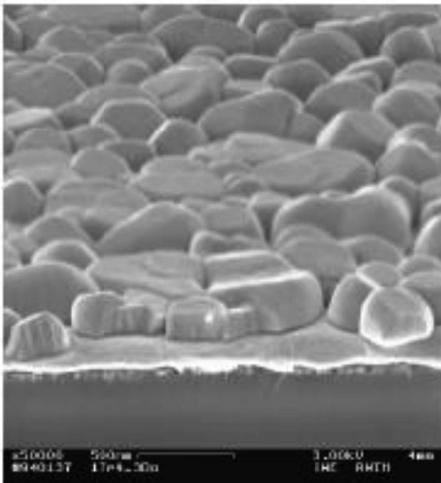
a) Fabricated thinned bulk-PZT devices on a 4-inch silicon wafer, b) SEM image of a thinned-PZT on Si cross-section, c) A 4mm x 4mm high-force high-deflection piezoelectric diaphragm actuator on a U.S. penny

Moteurs à ultrasons (auto-focus d'objectifs d'appareils photo), miroirs déformables (téléscopes), scanners pour microscopes (à effet tunnel, à force atomique, etc.), électrooptique (commutateurs et modulateurs optiques, filtres de couleur, affichage et stockage optique, holographie, guide d'ondes), etc..

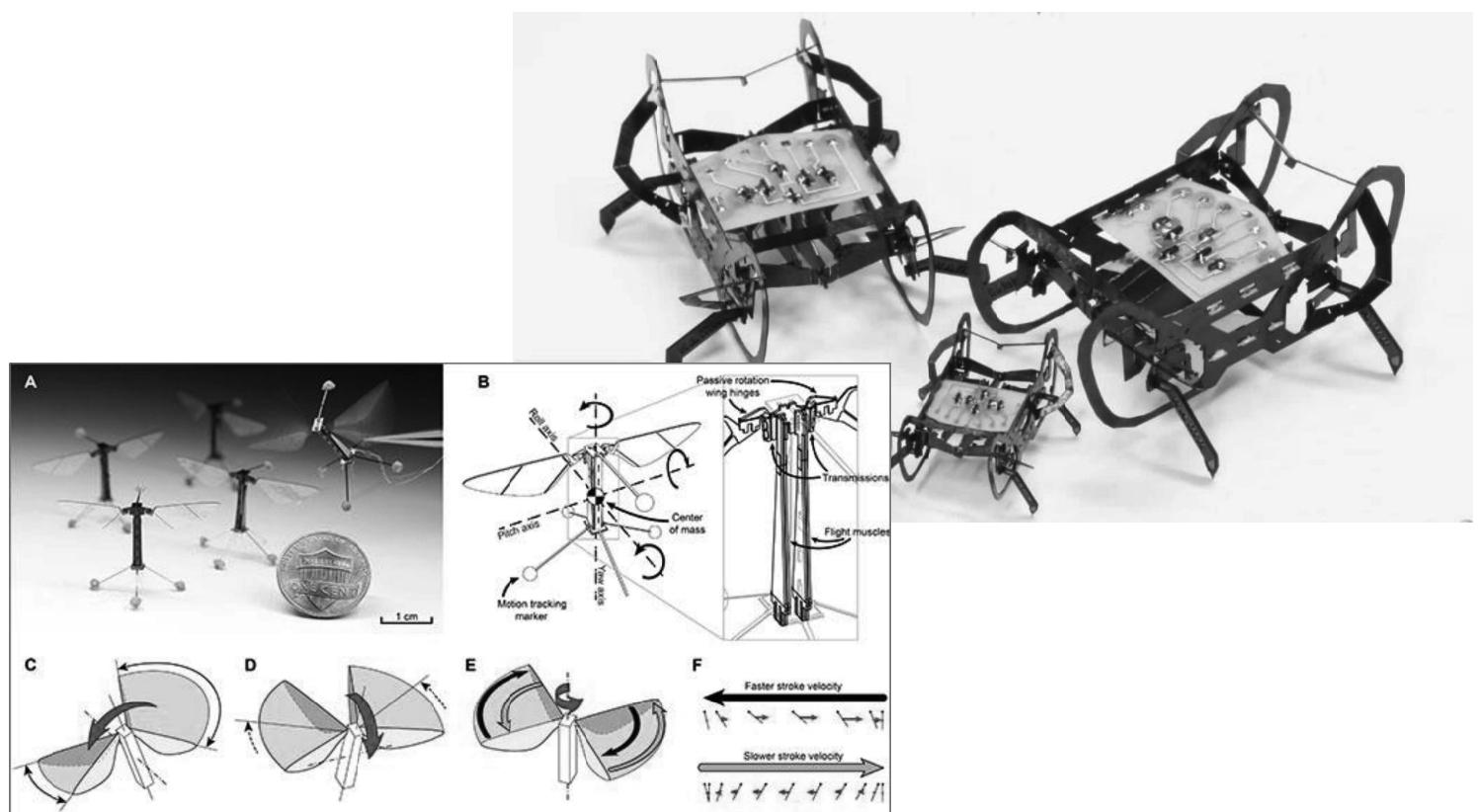
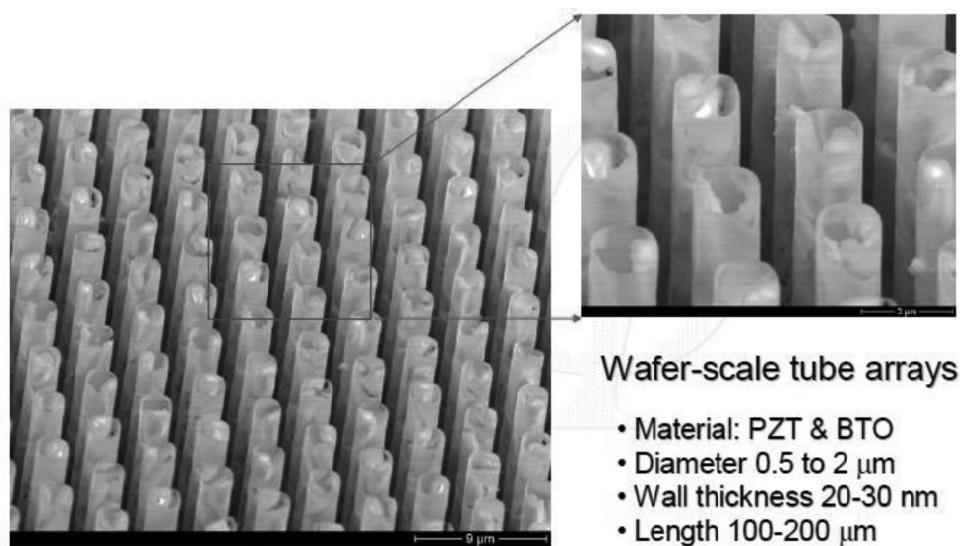
Towards single FE grains on the nano scale

R. Waser, et al. Integrated Ferroelectrics, Vol. 36, pp. 3-20 (2001).

FE film: PbTiO₃

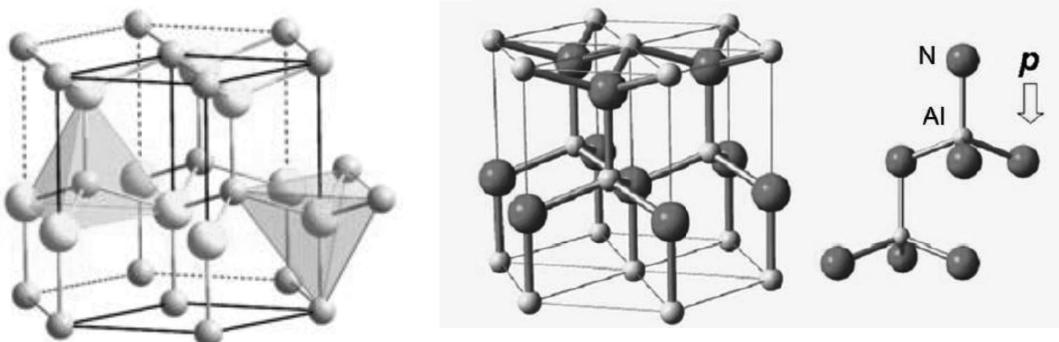


Ferroelectrique nano-tubes



13.3. Le nitre d'aluminium (AlN)

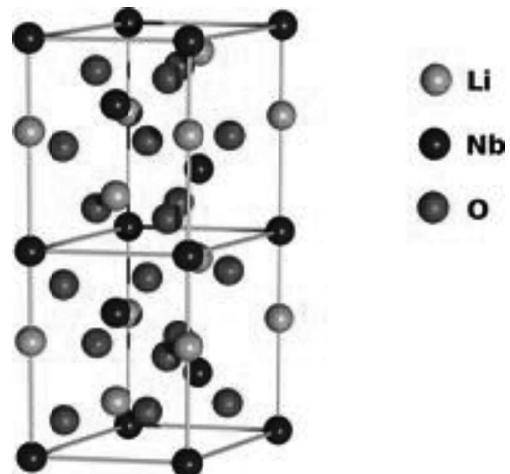
Le nitre d'aluminium (AlN) est un matériau piézoélectrique grâce à sa structure cristalline hexagonale de type wurtzite. Comme il possède aussi une grande vitesse de propagation des ondes acoustiques, le nitre d'aluminium en couches minces est très utilisé pour les applications radiofréquences comme le filtrage ou comme base de temps.



maille wurtzite de l'AlN, d'après [Baranco 2012]

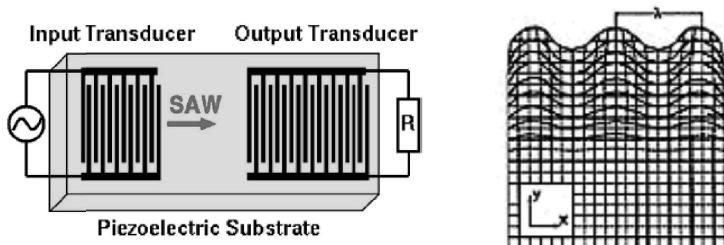
13.4. Le niobate de lithium (LiNbO_3)

La structure du cristal est une superposition de plans d'oxygènes orthogonaux à un axe cristallographique unique. Les plans d'oxygène sont composés de trièdres d'oxygène ou d'octaèdres d'oxygène. Les ions niobium et lithium qui composent le cristal ne se trouvent pas dans ces plans d'oxygène, ils sont légèrement excentrés. Cette structure cristalline confère au niobate de lithium certaines propriétés: il est piézoélectrique, photo élastique, électro-optique, pyroélectrique et ferroélectrique.



Résonateurs acoustiques

L'effet piézoélectrique indirect peut permettre de générer une onde acoustique de surface ou de volume dans un matériau piézoélectrique. Lorsque les ondes réfléchies sont en phase ou en opposition de phase avec l'onde incidente, l'impédance du matériau atteint respectivement un minimum ou un maximum, ce qui génère respectivement une résonance ou une antirésonance. Ce principe est utilisé pour réaliser des filtres acoustiques à ondes de surface « Surface Acoustic Waves filters » (SAW filters) ou de volume « Bulk Acoustic Waves filters » (BAW filters), notamment utilisés pour la téléphonie mobile. Le marché SAW représentait 997,7 millions d'euros en 2010, 1,1 milliard d'euros en 2011 et devrait atteindre 1,8 milliard de dollars en 2018.



Environ 90 % des filtres RF des téléphones portables fonctionnent sur ce principe (cristaux de LiNbO₃, LiTaO₃)

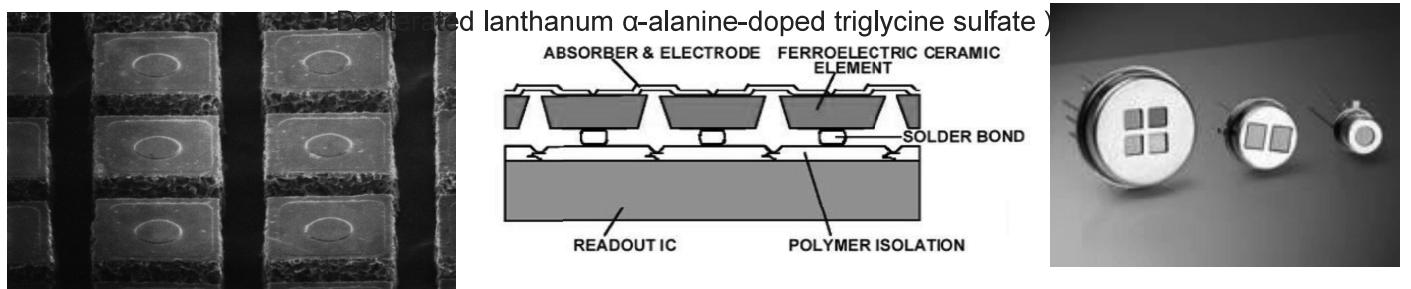
13.5. tantalate de lithium (LiTaO₃)

Le tantalate de lithium (LiTaO₃) possède des propriétés électro-optiques, acoustiques, piézoélectriques et pyroélectriques uniques, qui le rendent attractif à de nombreuses applications incluant des modulateurs électrooptiques, des détecteurs pyroélectriques, des capteurs piézoélectriques. Il a la bonne stabilité mécanique et chimique.



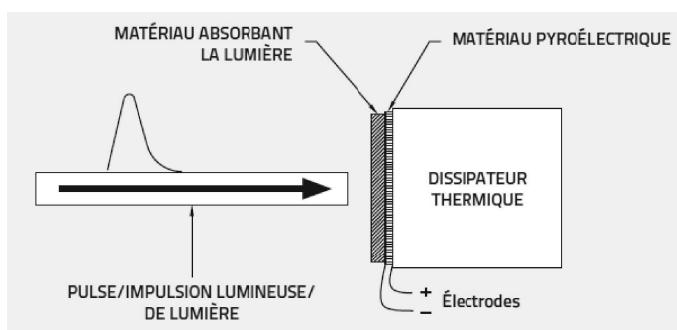
Détecteurs Pyroélectriques

Les détecteurs pyroélectriques sont des détecteurs thermiques (c-à-d., ils créent un signal électrique dû aux changements de température dans la puce). De tels changements de température sont provoqués par l'absorption de la lumière. LiTaO₃ et le DLaTGS (Deuterated lanthanum α -alanine-doped triglycine sulfate) sont employés en tant que matériaux pyroélectriques. Fondamentalement, de tels détecteurs couvrent le spectre entier. Cependant, ils sont principalement employés pour la détection infrarouge à moyennes et grandes longueurs d'ondes (MWIR et LWIR, respectivement). En outre, de nos jours leur utilisation dans la région du THz devient de plus en plus populaire.



détecteurs d'énergie

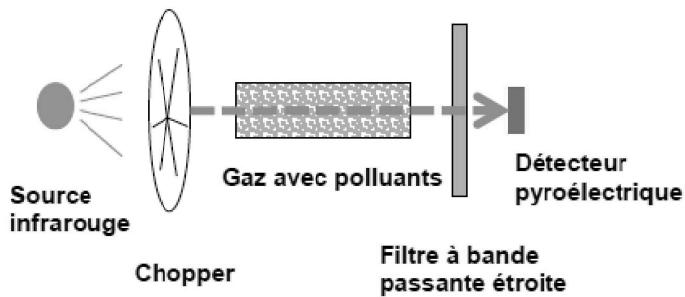
une impulsion de lumière est absorbée par la surface du détecteur et la chauffe. La température du matériau pyroélectrique sous la surface est à son tour modifiée. Cela sépare les charges électriques dans le pyroélectrique qui crée une tension lorsque l'impulsion de l'énergie thermique la traverse vers un dissipateur thermique. Le dissipateur thermique élimine l'énergie thermique pour préparer le pyroélectrique à une autre impulsion et pour l'empêcher de surchauffer.



Construction du joulemètre

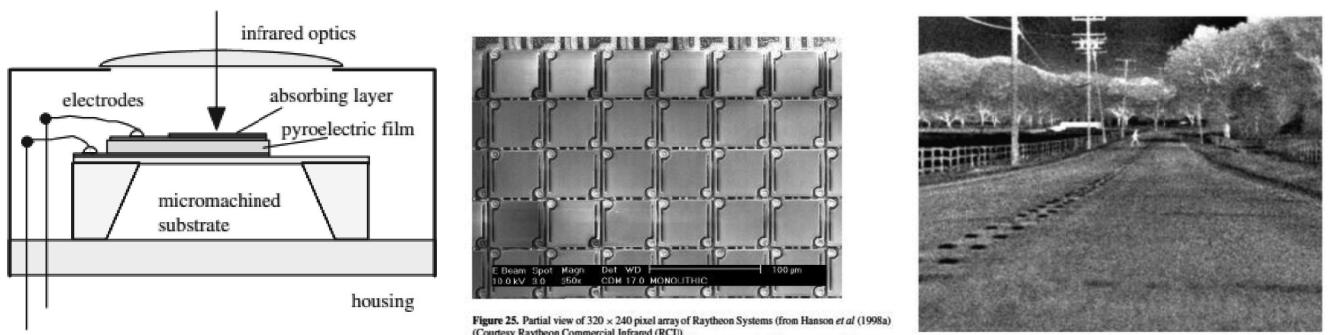
Contrôleur de polluants

Les molécules absorbent la radiation infrarouge à des fréquences très précises correspondant à des vibrations dipolaires (O-H, C-O, N-O, etc.)



Imagerie infrarouge ou thermique

Cette figure illustre la structure de base d'un détecteur pyroélectrique. L'élément sensible se compose d'un matériau pyroélectrique avec deux électrodes métallisées par évaporation. La modification de température de l'élément sensible provoquée par le rayonnement infrarouge lors de l'absorption entraîne une modification du chargement de la surface due à l'effet pyroélectrique. Il en résulte un signal de sortie électrique traité dans un préamplificateur. En raison de la nature de la génération de la charge dans l'élément pyroélectrique, le flux de rayonnement doit être interrompu en alternance de manière continue (Choppering). L'avantage du renforcement à sélection de fréquence qui suit réside dans un rapport signal / bruit de bonne qualité.



capteur infrarouge pyroélectrique (a) schéma de principe [Muralt 2001] (b) photographie obtenue par le premier imageur infrarouge basé sur un matériau pyroélectrique en couche mince présenté par Raytheon System [Hanson 2000]

déTECTEURS de mouvement et de présence

Les détecteurs de mouvement et de présence sont équipés pour détecter des sources de chaleur en mouvement dans leur zone de détection.

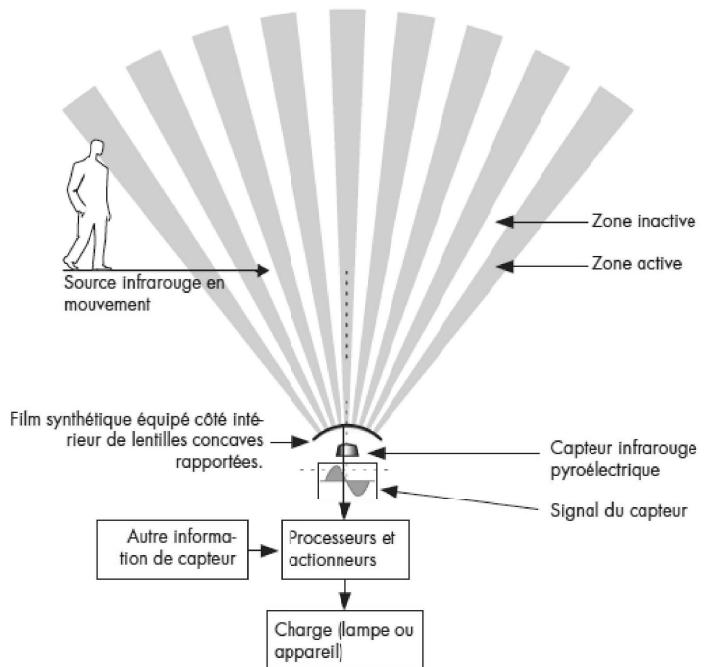
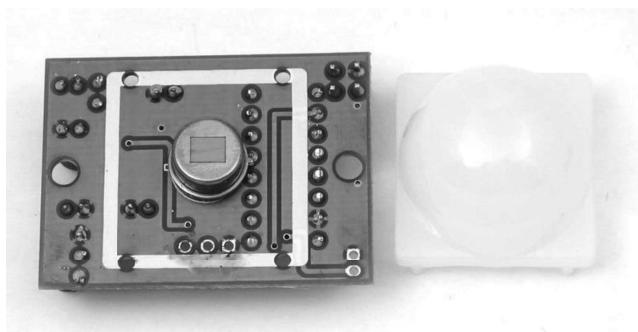


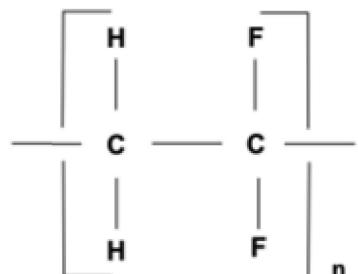
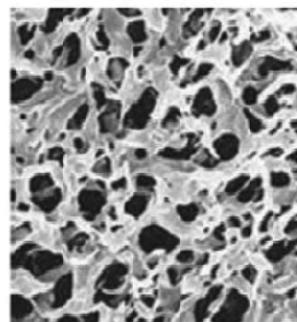
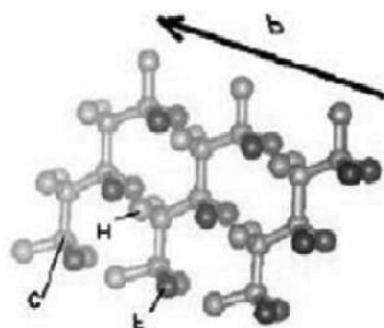
Schéma de principe du fonctionnement d'un détecteur PIR de mouvement ou de présence

13.6. Polyfluorure de vinylidène

Le poly(fluorure de vinylidène) est un polymère du fluorure de vinylidène. En 1969, le Pr Kawai découvre les propriétés piézovoltaïques de ce polymère, ouvrant ainsi le champ à de nouvelles applications (transducteurs, batteries, etc.).

Pour pouvoir présenter des propriétés piézovoltaïques, le PVDF doit être sous forme polaire.

Son intervalle d'emploi en continu varie de -30 à 150 °C, dû aux deux principales transitions thermiques : sa transition vitreuse est située à -40 °C (passage d'un état vitreux à un état « caoutchouteux »), et sa transition de Curie, lorsque le PVDF est ferroélectrique, est quasiment confondue avec la fusion, soit entre 150 °C et 160 °C.

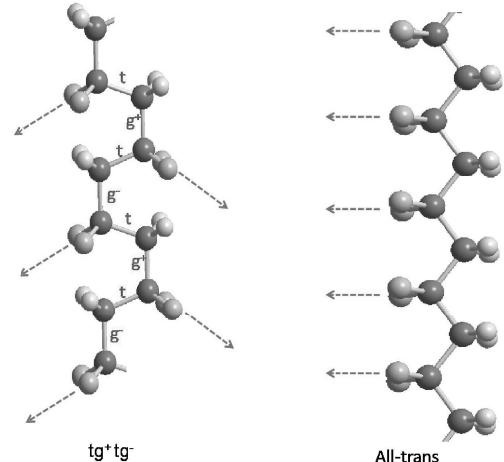


Selon la structure de la maille cristalline, le PVDF présente des propriétés di-, piézo-, pyro- et ferroélectriques. Ces caractéristiques le rendent utile pour fabriquer des sondes et batteries. Le PVDF comporte trois phases cristallines principales :

alpha : phase la plus courante obtenue par cristallisation à partir de l'état fondu. Elle est apolaire due à sa conformation de chaîne TGTG' (où T : conformation Trans, G conformation Gauche) ;

bêta : phase la plus polaire due à sa conformation TTTT, obtenue classiquement par étirage de la phase alpha, ou par recristallisation à partir de l'état fondu sous hautes température et pression, ou même par ajout de charges ;

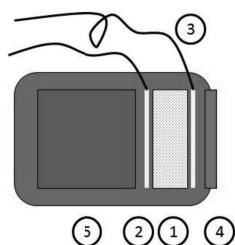
gamma : phase polaire de conformation TTTGTTG' souvent obtenue par ajout d'un solvant polaire.



Structure du PVDF dans deux conformations différentes. Les sphères jaunes représentent les atomes de fluor. Dans les deux cas, le polymère possède une polarisation électrique ; elle est alignée avec l'axe de la molécule dans la conformation dite tg⁺tg⁻ (gauche), et perpendiculaire à l'axe dans la conformation all-trans (droite).

transducteur à ultrasons

Un transducteur à ultrasons permet de convertir un signal électrique en un signal sonore et inversement. Il peut être traité comme un réseau à trois ports, avec deux ports mécaniques représentant l'avant et l'arrière de l'élément piézo-électrique ainsi que d'un port électrique représentant la connexion électrique de l'élément piézo-électrique à l'électronique du système



L'élément piézoélectrique (1), électrodes (2), fils (3), paroi de transition (4) et un bloc amortisseur(5)

