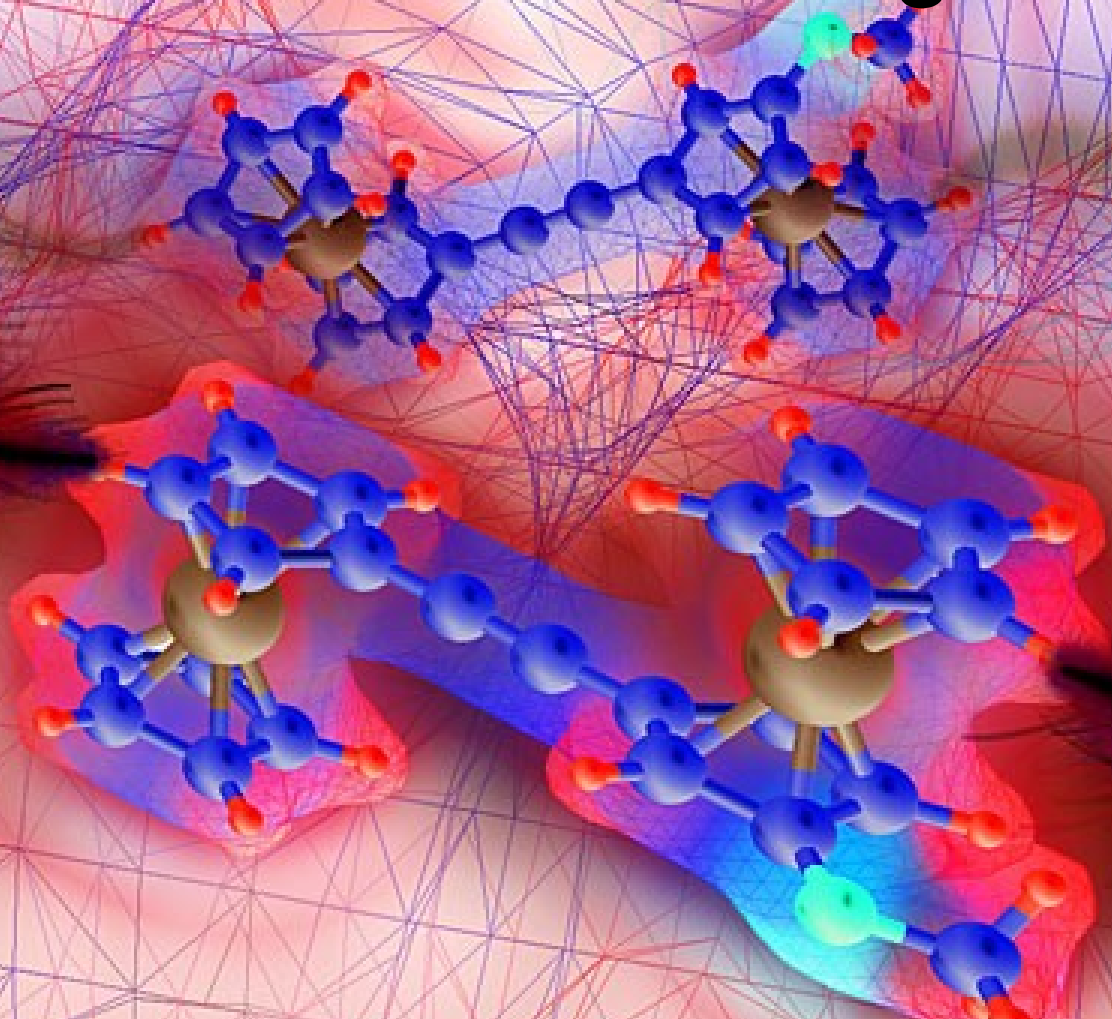


1985



جامعة محمد بوضياف - المسيلة
Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Couplage Multi-physique et Matériaux intelligents



1ere Master Physique Appliquée

Dr N. BAADJI

Chapter 1

Thermodynamique de base de cristaux piézoélectriques

Le but de ce chapitre est d'étendre la description macroscopique du comportement mécano-thermodynamique de la matière aux diélectriques élastiques avec piézo-électrique propriétés. Cette étape permet alors l'étude des interactions électromécaniques formant la base d'éléments de capteurs piézoélectriques de pression, et d'accélération.

1.1 Propriétés diélectriques

Comme dans les chapitres précédents, nous travaillons dans la limite du continuum employant des quantités moyennées sur des éléments de volume macroscopiquement infinitésimales et sans tenir compte des variations microscopiques locales associées à la structure moléculaire (voir Brown 1956). Ces considérations seront limités à des procédés suffisamment lente pour restreindre le traitement aux domaines du temps indépendants ou quasi-statiques. La validité des équations de Maxwell de l'électrostatique est présupposée. Les variables électriques de base de l'Etat sont le champ électrique \mathbf{E} , l'induction électrique \mathbf{D} (encore appelé champ déplacement électrique ou densité de flux électrique) et le vecteur de polarisation électrique \mathbf{P} , liés par

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.1)$$

Les propriétés des matériaux sont caractérisés par le tenseur de permittivité ε_{ij} ou tenseur de susceptibilité diélectrique χ_{ij} décrivant les relations entre

les différentes quantités par

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \quad (1.2)$$

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (1.3)$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}) \quad (1.4)$$

généralement les propriétés des matériaux habituellement répertoriés sont les permittivités relatives $\varepsilon/\varepsilon_0$, autrefois aussi appelé des constantes diélectriques (relatifs). Les équations 1.2 suggèrent une proportionnalité directe entre \mathbf{D} et \mathbf{P} avec \mathbf{E} . Ce ne est évidemment qu'une approximation (parfois excellente, dans d'autres cas plutôt pauvre) similaire à la loi de Hooke dans le cas de l'élasticité. Les déviations de la linéarité sont discutés ailleurs.

1.2 Energie interne d'un diélectrique élastique

Lorsque, dans un corps diélectrique le matériau est polarisé par l'application d'un champ électrique, un travail est effectuée par des forces électriques. Comme dans le cas analogue d'un corps élastique déformée où le travail par unité de volume peut être interprété comme une énergie appelée de déformation de la densité d'énergie élastique, le travail des forces électriques peut être comprise comme l'augmentation de la densité d'énergie de champ électrostatique. Pour une augmentation infinitésimale cela prend la forme

$$dw = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} = E_i dD_i \quad (1.5)$$

qui est intégré à

$$w = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = \frac{1}{2} E_i D_i \quad (1.6)$$

La densité d'énergie interne devient

$$dU = \theta \sigma + E_i dD_i + T_\lambda S_\lambda \quad (1.7)$$

Cette relation est la base de la thermodynamique d'un diélectrique élastique. Les composantes D_i et E_i sont définis uniquement pour un certain état d'équilibre thermodynamique et, par conséquent, prendre la place de variables supplémentaires d'État au sens thermodynamique. Dans ce qui suit, nous allons utiliser la variable simple pour désigner une variable d'état thermodynamique moins la distinction devient nécessaire. Il convient ici de rappeler la validité limitée de l'équation 1.7. Dans cette dérivée, le travail des forces de surface que des termes linéaires ont été retenues et tous les termes d'ordre supérieur ont été négligées. En passant à densité d'énergie on a

supposé que les changements dans la taille à une déformation élastique et la différence entre le volume réel et de référence sont négligeables.

En plus des forces de surface de courte portée agissant sur contact, il est également nécessaire de considérer les forces électrostatiques à longue portée dans les diélectriques. C'est-à-dire que, pour déterminer l'intensité du champ électrique à un certain point à l'intérieur du diélectrique nous avons besoin de connaître la polarisation dans l'ensemble du volume. Enfin, il ya certaines conséquences imposées par la symétrie du cristal. Selon le principe de Neumann le nombre de tenseur indépendante coordonne caractérisation une certaine propriété physique d'un cristal est limitée par la symétrie du cristal dans son état de référence. Cependant, soumis à une action extérieure du cristal, de façon générale, présente une symétrie inférieure. Dans ce cas, l'ensemble des éléments de symétrie est le point d'intersection des éléments de symétrie de l'état cristallin de référence et ceux de l'action externe avant d'être appliqué au cristal. Malgré la validité limitée des conclusions très utiles peuvent être tirées de l'équation 1.7.

1.3 Equations linéaires constitutives

Densité d'énergie interne U est un potentiel thermodynamique en conjonction avec variables indépendantes σ , D_i et S_λ . Les dérivées partielles de ce potentiel par rapport à ces variables produire les quantités θ , E_i et T_λ , respectivement,

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{D,S} \quad (1.8)$$

$$E_i = \left(\frac{\partial U}{\partial D_i} \right)_{\sigma,S} \quad (1.9)$$

$$T_\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial S_\lambda} \right)_{D,\sigma} \quad (1.10)$$

Les indices apposés sur les dérivés indiquent les quantités constantes dans cette opération. Comme un résultat, les variables conjugués de l'Etat sont obtenus en les exprimant en fonction de toutes les variables indépendantes, dans ce cas σ , D_i et S_λ . Pour de nombreuses applications de nombreux cristaux, il suffit de rapprocher ceux-ci par des fonctions linéaires sous la

Table 1.1: Potentiels thermodynamique et équations linéaires constitutives.

variables indépendantes	définition du potentiel thermodynamique	différentielle totale
σ, D, S	Energie interne U	$dU = \theta d\sigma + E_i dD_i + T_\mu dS_\mu$
θ, D, S	Energie libre de Helmholtz $F = U - \sigma\theta$	$dF = -\sigma d\theta + E_i dD_i + T_\mu dS_\mu$
σ, E, T	Enthalpie $H = U - D_i E_i - S_\mu T_\mu$	$dH = \theta d\sigma - D_i dE_i - S_\mu dT_\mu$
σ, D, T	Enthalpie élastique $H_1 = U - S_\mu T_\mu$	$dH_1 = \theta d\sigma + E_i dD_i - S_\mu dT_\mu$
σ, E, S	Enthalpie électrique $H_2 = U - D_i E_i$	$dH_2 = \theta d\sigma - D_i dE_i + T_\mu dS_\mu$
θ, E, T	Fonction de Gibbs $G = U - \sigma\theta - D_i E_i - S_\mu T_\mu$	$dG = -\sigma d\theta - D_i dE_i - S_\mu dT_\mu$
θ, D, T	Fonction de Gibbs élastique $G_1 = U - \sigma\theta - S_\mu T_\mu$	$dG_1 = -\sigma d\theta + E_i dD_i - S_\mu dT_\mu$
θ, E, S	Fonction de Gibbs électrique $G_2 = U - \sigma\theta - D_i E_i$	$dG_2 = -\sigma d\theta - D_i dE_i + T_\mu dS_\mu$

forme

$$\Delta\theta = \left(\frac{\partial\theta}{\partial\sigma}\right)_{D,S} \Delta\sigma + \left(\frac{\partial\theta}{\partial D_i}\right)_{\sigma,S} dD_i + \left(\frac{\partial\theta}{\partial S_\lambda}\right)_{D,\sigma} dS_\lambda \quad (1.11)$$

$$E_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial\sigma}\right)_{D,S} \Delta\sigma + \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_{\sigma,S} dD_j + \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_\lambda}\right)_{D,\sigma} dS_\lambda \quad (1.12)$$

$$T_\mu = \left(\frac{\partial T_\mu}{\partial\sigma}\right)_{D,S} \Delta\sigma + \left(\frac{\partial T_\mu}{\partial D_i}\right)_{\sigma,S} dD_i + \left(\frac{\partial T_\mu}{\partial S_\lambda}\right)_{D,\sigma} dS_\lambda \quad (1.13)$$

où $\Delta\theta$ et $\Delta\sigma$ sont les écarts par rapport aux valeurs de référence de l'État θ_0 et σ_0 .

Équations de ce genre sont appelées équations constitutives linéaires. Les dérivés des variables dépendantes par rapport aux indépendants représentent les coefficients du matériau. Rappelant les équations (1.8), ils peuvent également être écrits comme deuxième dérivées partielles du potentiel thermodynamique approprié. en raison de cette propriété de dérivée seconde, ces coefficients

sont appelés coefficients matériels de secondes ordre . Souvent, la situation expérimentale suggère des quantités différentes, qui peuvent être facilement contrôlées et varié à volonté et devrait, par conséquent, être traités comme variables indépendante. Restons avec les variables introduites jusqu'à présent, à savoir θ , σ , E_i , D_i , T_λ et S_λ il ya huit façons différentes de choisir un triplet de variables indépendantes. pour chacun de ces huit ensembles un potentiel thermodynamique appropriée peut être définie. La transition de la densité d'énergie interne U sur le nouveau potentiel (représentant une densité d'énergie ainsi) est accompli par le soi-disant transformation de Legendre. Ceux-ci sont résumés dans le tableau 1.1. La première colonne montre les trois variables indépendantes. Dans la deuxième colonne le nom du potentiel thermodynamique associée est donné avec la transformation de Legendre associée. La troisième colonne montre le différentiel total de ce potentiel, suivie dans la colonne des équations constitutives linéaires correspondant. Dans ce contexte, nous avons choisi ici, l'état d'un cristal est entièrement déterminée par une seule quantité thermique, une électrique, et une mécanique. La quantité thermique est représenté par un scalaire, la grandeur électrique par un vecteur et la quantité mécanique d'un tenseur symétrique de second ordre. Par conséquent, dix variables indépendantes - une quantité scalaire thermique, trois coordonnées vectorielles électriques, et six composantes de tenseur mécanique- sont nécessaires. A titre d'exemple nous allons en discuter la triple des variables indépendantes qui définissent la fonction de Gibbs \mathbf{G} . Température θ , les composantes du vecteur champ électrique E_i et du tenseur T_μ sont choisis comme variables indépendantes. Ceci est en accord avec la situation expérimentale habituelle. Les équations constitutives linéaires correspondants sont

$$\Delta\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\right)_{E,T} \Delta\theta + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial E_i}\right)_{\theta,T} E_i + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T_\lambda}\right)_{E,\theta} T_\lambda \quad (1.14)$$

$$D_i = \left(\frac{\partial D_i}{\partial\theta}\right)_{E,T} \Delta\theta + \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_{\theta,T} E_j + \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_\lambda}\right)_{E,\theta} T_\lambda \quad (1.15)$$

$$S_\mu = \left(\frac{\partial S_\mu}{\partial\theta}\right)_{E,T} \Delta\theta + \left(\frac{\partial S_\mu}{\partial E_i}\right)_{\theta,T} E_i + \left(\frac{\partial S_\mu}{\partial T_\lambda}\right)_{E,\theta} T_\lambda \quad (1.16)$$

1.4 Coefficients Matériel

Prenons encore une fois l'ensemble des équations constitutives (1.8). Il a été mentionné dans ce contexte que dérivées partielles de variables dépendantes à l'égard de variables indépendantes définissent les coefficients des matières

concernées. Les termes figurant dans la diagonale principale du tableau sur le côté droit de ce système d'équations représentent les effets dits principaux. écrivons

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\right)_{E,T} = \frac{\rho c^{(E,T)}}{\theta} \quad (1.17)$$

définit la de capacité thermique spécifique $c^{(E,T)}$, au champ électrique constant et un stress constant. Il est analogue à la chaleur spécifique C_p défini pour les gaz à pression constante. Bien que σ est l'entropie par unité de volume de la chaleur spécifique est une quantité par unité de masse. Par conséquent, la densité ρ du cristal est également nécessaire dans ce rapport.

En outre, en se référant à l'équation (1.2), nous voyons que

$$\left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_{\theta,T} = \varepsilon_{ij}^{\theta,T} \quad (1.18)$$

sont les composante du tenseur de permittivité à température constante et à stress constant et avec le chapitre précédent nous reconnaissons

$$\left(\frac{\partial S_\mu}{\partial T_\lambda}\right)_{\theta,E} = s_{\mu\lambda}^{\theta,E} \quad (1.19)$$

comme les constantes de compliance élastique isothermique à champ électrique constant.

La dérivé

$$\left(\frac{\partial D_i}{\partial T_\lambda}\right)_{E,\theta} = d_{i\lambda}^{E,\theta} \quad (1.20)$$

représente le coefficient de l'effet piézoélectrique direct, tandis que

$$\left(\frac{\partial S_\lambda}{\partial E_i}\right)_{T,\theta} = d_{i\lambda}^{E,\theta} \quad (1.21)$$

représente le coefficient de l'effet piézoélectrique inverse, à la fois défini à température constante. Le même symbole est utilisé puisque les deux sont égales. D'une manière similaire les relations correspondantes des deux derniers coefficients importants dans les équations. (1.14), peut être dérivé. Le coefficient pyroélectrique à stress constant est donnée par

$$p_i^T = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial E_j}\right)_{\theta,T} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial\theta}\right)_{E,T} \quad (1.22)$$

et le coefficient de dilatation thermique à champ électrique constant est

$$\alpha_\lambda^E = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T_\lambda}\right)_{E,S} = \left(\frac{\partial S_\lambda}{\partial\theta}\right)_{E,T} \quad (1.23)$$

En utilisant maintenant utiliser les coefficients matériel coefficients les équations constitutives (1.14) prendre la forme

$$\Delta\sigma = \frac{\rho c^{E,T}}{\theta} \Delta\theta + p_i^T E_i + \alpha_\lambda^E T_\lambda \quad (1.24)$$

$$D_i = p_i^T \Delta\theta + \varepsilon_{ij}^{\theta T} E_j + d_{i\lambda}^\theta T_\lambda \quad (1.25)$$

$$S_\mu = \alpha_\mu^E \Delta\theta + d_{i\mu}^\theta E_i + s_{\mu\lambda} T_\lambda \quad (1.26)$$

La détermination expérimentale des différents coefficients matériels, la situation est tout à fait semblable aux dérivées partielles concernées: Toutes les variables indépendantes doivent être maintenues à une valeur constante à l'exception de celui qui apparaît avec ce coefficient dans les équations constitutives et par rapport à laquelle la dérivée est prise. Pour caractériser ces différentes contraintes impliquées désignations spécifiques sont utilisé. Si le stress est maintenue constante cela est appelé un état mécaniquement libre. Si, au contraire, la contrainte est maintenue constante, on parle d'un état mécaniquement serré. Une terminologie similaire est parfois utilisé pour la situation électrique (par exemple Cady 1964, p. 262). Si le champ électrique est constant l'état est dit libre, tandis l'état est électriquement serré se réfère à la constance de la densité de flux électrique(induction électrique). Enfin, si, maintenant, la température est constante on appelle isotherme alors que la situation à entropie constante est appelé isentropique ou adiabatique.

Les propriétés du matériau qui déterminent la relation entre θ , E_i et T_μ en tant que variables indépendantes avec des variables dépendantes σ , D_i et S_λ peuvent être représentés par une matrice de coefficients matérielles de 10x10. En conséquence de leurs propriétés de symétrie cette matrice contient 55 coefficients de matériels indépendants dans le cas le plus général de la symétrie du cristal. Ce sont: 1 thermiques, 6 diélectriques, 21 élastiques, 6 thermoélastiques, 18 piézoélectriques, et trois constantes pyroélectriques. Une fois de plus on doit souligner que chacun d'entre eux doit être interprétée comme une seconde dérivée partielle d'un potentiel thermodynamique, dans ce cas la fonction de Gibbs. Lequel des huit potentiels thermodynamiques est pertinente est régie par les contraintes sur lesquelles se fonde leur définition.

Un choix différent pour le triple de variables indépendantes (ce qui implique l'ensemble correspondant de variables dépendantes) conduit à la définition d'un coefficient matériel différent. Pour chacun de ces choix avec son potentiel thermodynamique correspondant, il est également 10 correspondant par une 10 matrice contenant 55 coefficients indépendants. La description se applique d'un certain effet d'un coefficient matériau dépend du choix des variables indépendantes et de leur matrice associée de coefficients de matériaux. Au cours de la discussion qui précède 8 potentiels thermody-

Table 1.2: Coefficients materiels de deuxième ordre.

Propriétés de Matériaux	Coefficient materiel	symbole et définition	unité SI
thermique	Chaleur spécifique	$c = \frac{\theta \partial \sigma}{\rho \partial \theta}$	$J.Kg^{-1}K^{-1}$
	Permittivité diélectrique	$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial D_i}{\partial E_j}$	Fm^{-1}
	Impermittivité	$\beta_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial D_j}$	$F^{-1}m$
Elastique	Compliance	$s_{\lambda\mu} = \frac{\partial S_\lambda}{\partial T_\mu}$	$N^{-1}m^2$
	Raideur	$c_{\lambda\mu} = \frac{\partial T_\lambda}{\partial S_\mu}$	Nm^{-2}
Pyroelectrique	coefficient Pyroelectrique	$p_i = \frac{\partial D_i}{\partial \theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial E_i}$	$Cm^{-2}K^{-1}$
	coefficient Pyroelectrique	$\pi_i = \frac{\partial E_i}{\partial \theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial D_i}$	$Vm^{-1}K^{-1}$
	module Pyroelectrique	$q_i = -\frac{\partial E_i}{\partial \sigma} = -\frac{\partial \theta}{\theta \partial D_i}$	$C^{-1}m^2$
	module Pyroelectrique	$\rho_i = -\frac{\partial D_i}{\partial \sigma} = -\frac{\partial \theta}{\theta \partial E_i}$	$V^{-1}m$
Piézoélectrique	Coefficient piézoélectrique	$d_{i\mu} = \frac{\partial D_i}{\partial T_\mu} = \frac{\partial S_\mu}{\partial E_i}$	CN^{-1}
	Coefficient piézoélectrique	$g_{i\mu} = -\frac{\partial E_i}{\partial T_\mu} = \frac{\partial S_\mu}{\partial D_i}$	$C^{-1}m^2$
	module piézoélectrique	$h_{i\mu} = -\frac{\partial E_i}{\partial S_\mu} = -\frac{\partial T_\mu}{\partial D_i}$	$C^{-1}N$
	module piézoélectrique	$e_{i\mu} = \frac{\partial D_i}{\partial S_\mu} = -\frac{\partial T_\mu}{\partial E_i}$	Cm^{-2}
Thermoelastique	coefficient d'expansion	$\alpha_\mu = \frac{\partial \sigma}{\partial T_\mu} = \frac{\partial S_\mu}{\partial \theta}$	K^{-1}
	coefficient de contrainte	$\tau_\mu = -\frac{\partial T_\mu}{\partial \theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial S_\mu}$	$Nm^{-2}K^{-1}$
	module de contrainte	$\gamma_\mu = -\frac{\partial T_\mu}{\theta \partial \sigma} = -\frac{\partial \theta}{\theta \partial S_\mu}$	
	module d'expansion	$\sigma_\mu = \frac{\partial S_\mu}{\theta \partial \sigma} = -\frac{\partial \theta}{\theta \partial T_\mu}$	$N^{-1}m^{-2}$

namiques ont été introduites (voir le tableau 1.1). Pour la caractérisation des propriétés des matériaux, par conséquent, 8 matrices contenant chacun 55 coefficients indépendants sont disponibles. Chaque matrice par elle-même, cependant, décrit les propriétés des matériaux complètement (pour autant que l'approximation linéaire va). Par conséquent, il est en principe possible de calculer les autres coefficients à partir des éléments matériels d'une telle matrice. Avant de travailler sur la façon d'accomplir cela, il est instructif de visualiser sous forme graphique certains des interrelations fournies par différents coefficients de matériels. Ce schéma, originellement établie par Heckmann (1925), et largement cité dans la littérature (par exemple Cady 1964, p 40;.. Nye 1972, p 171) est reproduit dans la figure. 4.1. Le diagramme de Heckmann (Figure. 4.1) dont les coins de du triangle extérieur représentent les variables intensives. Variables extensives sont placés aux angles du triangle interne. Les flèches représentées dans le triangle pointent des variables indépendantes aux variables dépendantes. Le coefficient de matériau est lacé à côté d'une flèche, de manière correspondante, doit être compris comme une dérivée partielle de la variable pointée par la flèche par rapport à la variable dont la flèche commence. Avec un certain choix des variables indépendantes (et avec eux d'un certain potentiel thermodynamique) les relations entre les variables indépendantes et dépendantes sont toujours donné par trois effets principaux et, en outre, par trois effets directes et trois effets de couplage converse. Cela a été souligné dans les commentaires sur les équations (1.14) et peut également être déduite de ce schéma.

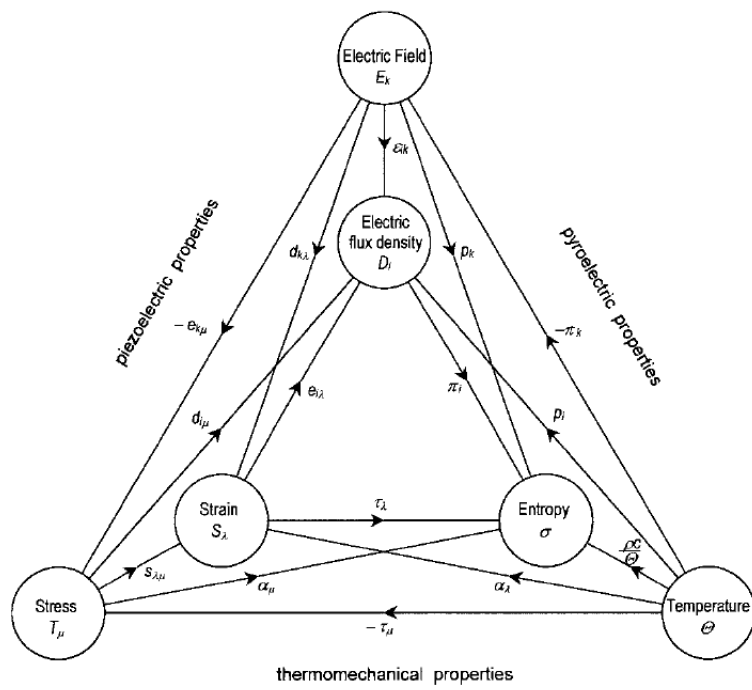


Figure 1.1: Diagramme de Hakmann.

Chapter 2

Propriétés piézoélectriques

Effet piézoélectrique est d'une importance fondamentale pour la technologie des mesures piézoélectrique. La théorie thermodynamique générale de l'effet piézo-électrique sera décrite en détail dans le présent chapitre. Si la température θ ou entropie σ est maintenue constante dans le diagramme selon la figure.1.1. Ainsi le schéma est réduit seulement à la relation entre les quantités mécaniques T_μ ou S_μ (stress ou de déformation) et les quantités électriques E_i ou D_i (champ électrique ou déplacement électrique). Omettant grandeurs thermiques précitées, le système de 24 équations d'état dans le tableau 4.1 est réduite à huit équations (2.1-8).

$$D_i = \varepsilon_{ik}E_k + d_{i\mu}T_\mu \quad (2.1)$$

$$S_\lambda = d_{i\lambda}E_i + s_{\lambda\mu}T_\mu \quad (2.2)$$

$$E_i = \beta_{ik}D_k - g_{k\lambda}T_\lambda \quad (2.3)$$

$$S_\lambda = g_{i\lambda}D_i + s_{\lambda\mu}T_\mu \quad (2.4)$$

$$D_i = \varepsilon_{ik}E_k + e_{i\lambda}S_\lambda \quad (2.5)$$

$$T_\lambda = -e_{k\lambda}E_k + c_{\mu\lambda}S_\mu \quad (2.6)$$

$$E_i = \beta_{ki}D_k - h_{k\lambda}S_\lambda \quad (2.7)$$

$$T_\lambda = -h_{i\lambda}D_i + c_{\mu\lambda}S_\mu \quad (2.8)$$

Équations d'état (2,1), (2,3), (2,5) et (2,7), appartiennent à la description de l'effet piézoélectrique direct. Les équations (2,2), (2,4), (2,6) et (2,8), par contre, sont dus à l'effet inverse. Effet piézo-électrique peut être décrit par quatre coefficients de matériaux différents en fonction du choix des variables indépendantes. Les variables indépendantes E_k et T_μ appartiennent aux conditions électriques et mécaniques libres. Effet piézoélectrique est caractérisé par le coefficient $d_{i\mu}$ dans ce cas. Cette situation est particulièrement important pour la technologie des mesures piézoélectrique. Il est plus ou moins

satisfait ou au moins supposé comme satisfait. Effet piézoélectrique direct est décrite par

$$D_i = d_{i\mu}T_\mu \quad (2.9)$$

dans l'hypothèse d'un champ électrique constant. Expérimentalement, les conditions d'un champ électrique constant ($E_k = const.$) peuvent être réalisées en court-circuitant les électrodes. Cela pourrait être fait par un fil conducteur ou en mettant l'ensemble dans un milieu conducteur. Les charges piézoélectriques peuvent passer d'une électrode à l'autre et la polarisation sera compensée et le champ électrique reste égal à zéro.

La réalisation d'un état mécanique bien définie ne est pas facile. L'échantillon est toujours gardé dans certains support (par exemple entre les mâchoires métalliques) pour atteindre une contrainte uniaxiale homogène. Normalement, un métal isotrope est en contact avec le matériau piézoélectrique anisotrope. Les forces uniaxiales agissantes sur des mâchoires métalliques induisent des composants de cisaillement de la contrainte mécanique à l'interface entre le métal et la matière piézoélectrique en raison de l'anisotropie de celle-ci. Les composantes de contrainte comprennent donc plusieurs composantes de l'échantillon piézoélectrique (stress n'est pas exactement uniaxiale), qui se traduit par la participation de plusieurs coefficients piézoélectriques dans l'équation. (2,9). Dans l'hypothèse d'un stress constant (même si, dans système de contraintes multiaxiales compliquées), l'élément piézo-électrique pouvait être considéré comme mécaniquement libre par rapport à la conversion d'énergie électromécanique. Coefficient piézo-électrique sont les facteurs de proportionnalités entre S_μ et E_k et peuvent être mesurées dans de telles conditions en utilisant l'effet piézo-électrique inverse.

Deuxième paire de équations d'état (ce est à dire des variables indépendantes D_i et T_μ) est valable dans le cas où l'élément piézo-électrique est mécaniquement libre, mais serrée électriquement. Effet piézo-électrique est décrite par le coefficient piézoélectrique $g_{i\mu}$. Les coefficients peuvent être mesurés comme les facteurs de proportionnalité entre le champ électrique E_k et les contraintes mécaniques T_μ sous la condition du déplacement électrique constant dans l'échantillon. Les charges libres de l'élément ne doivent pas bouger. les coefficients piézoélectriques $g_{i\mu}$ peuvent être mesurés en utilisant l'effet piézoélectrique inverse, de la dépendance de déformation élastique S_μ de déplacement électrique D_i , causés par les charges libres sur les électrodes de l'élément. Troisième paire d'équations d'État (variables indépendantes E_k et S_μ) est valable pour la description de l'élément piézo-électrique mécaniquement serrée, mais libre électriquement. Les coefficients piézoélectriques correspondants sont les modules $e_{i\mu}$. La réalisation pratique d'un élément électriquement libre a été déjà expliqué. Les modules piézoélectriques peuvent être obtenus

en utilisant l'effet piézo-électrique inverse. La contrainte mécanique T_μ est mesurée en fonction du champ électrique E_k sous la contrainte d'une déformation mécanique constante. Une autre possibilité pour la mesure des modules $e_{i\mu}$ est l'effet piézoélectrique direct. Le déplacement électrique D_i est mesuré en fonction de la déformation mécanique dans l'état électriquement libre (à savoir des électrodes sur l'échantillon sont raccourcies). Les contraintes mécaniques appliquées peuvent être mesurées pratiquement par exemple par la technique de temps de vol pour les ondes ultrasonores se propageant à travers l'élément. Les coefficients de proportionnalité entre le signal et la déformation mécanique piézoélectrique est directement liée aux modules piézo-électriques $e_{i\mu}$. La quatrième et dernière paire d'équations d'état (variables indépendantes D_i et S_μ) correspond à un élément piézoélectrique mécaniquement ainsi que électriquement serré. Effet piézo-électrique est décrite par le coefficient piézoélectrique $h_{i\mu}$.

2.1 Quatre possibilités de effet piézoélectrique

Chaque'un des coefficient $d_{i\mu}$ dans l'équation piézoélectrique (2,9) correspond à la relation entre certains composantes spécifiques de la contrainte mécanique T_μ et un composante spécifique de déplacement électrique D_i . Quatre cas différents de l'effet piézo-électrique peuvent être distingués en fonction de la direction de déplacement électrique et la composante de stress mécanique. Coefficients d_{11} , d_{22} et d_{33} décrivent l'effet piézoélectrique longitudinale (voir symbole L dans le tableau 2.1). La composante normale (perpendiculaire) de la contrainte mécanique provoque une polarisation piézoélectrique parallèle à elle(contrainte). Deuxième possibilité, la polarisation piézoélectrique est perpendiculaire à la contrainte mécanique normale appliquée. Cet effet piézoélectrique est dite effet transversal (voir symbole T dans le tableau 2.1) et il est caractérisé par l'un des coefficients d_{12} , d_{13} , d_{21} , d_{23} , d_{31} ou d_{32} . Application d'une contrainte de cisaillement mécanique peut entraîner une polarisation piézoélectrique perpendiculaire au plan de cisaillement appliqué. Cet effet piézoélectrique de cisaillement est appelé cisaillement longitudinal (voir symbole S_L dans le tableau 2.1) et il est caractérisé par l'un des coefficients piézoélectriques d_{14} , d_{25} ou d_{36} . Deuxième possibilité d'un effet piézoélectrique de cisaillement est quand la polarisation piézoélectrique est dans le plan de la contrainte de cisaillement appliquée. Cet effet est appelé transversale de cisaillement (voir symbole S_T dans le tableau 2.1). Cet effet est lié à l'un des coefficients piézoélectriques d_{15} , d_{16} , d_{24} , d_{26} , d_{34} ou d_{35} .

Figure. 5.2 Les valeurs positives de tous les coefficients piézoélectriques sont supposés pour les diagrammes

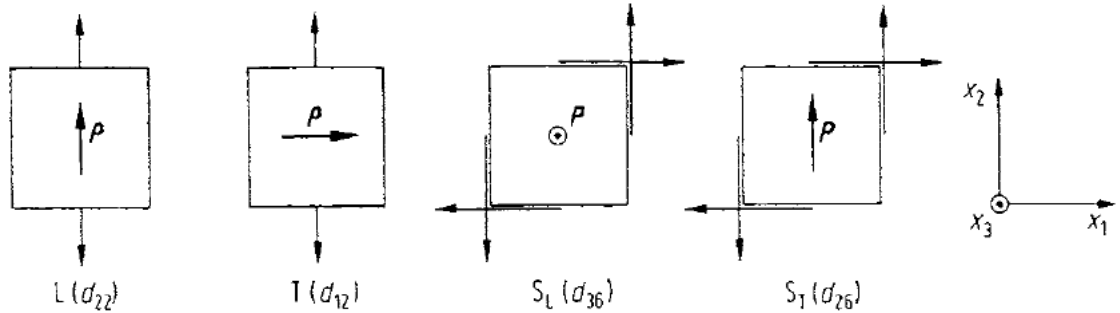


Figure 2.1: Exemples pour les quatre orientations possibles de la contrainte mécanique et le vecteur de polarisation piézoélectrique.

Table 2.1: Quatre possibilités de l'effet piézoélectrique: longitudinale, transversal, cisaillement longitudinal et cisaillement transversal.

	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
D_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
	L	T	T	S_L	S_T	S_T
D_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
	T	L	T	S_T	S_L	S_T
D_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}
	T	T	L	S_T	S_T	S_L

2.2 Restrictions de Symétrie cristallographique de la piézoélectricité

En général, l'effet piézoélectrique peut exister seulement dans des classes de symétrie cristallographiques non-centrosymétriques. La stress et la déformation mécanique sont des tenseurs de second rang essentiellement centrosymétriques. Si la symétrie cristallographique d'un matériau contient un centre de symétrie, la symétrie résultant de matériau soumis à un tel champ est également centrosymétrique (voir loi de Neuman dans Nye (1985)). Par conséquent, l'effet piézo-électrique est exclue. Centrosymétrique cristal reste centrosymétrique même après l'application d'une contrainte mécanique et sans direction polaire pour que le vecteur de polarisation peut exister dans une telle structure.

Parmi les 32 classes cristallographiques seulement 21 d'entre eux sont non-centrosymétrique. En outre, dans la classe 432 de la structure cubique non-centrosymétrique, les coefficients piézoélectriques sont tous égale à zéro

en raison de la symétrie. Totalement, 20 classes cristallographiques "piézo-électrique" pourraient présenter des coefficients piézoélectriques non nuls.

Toutes les classes non-centrosymétriques pourraient être encore divisés en deux groupes. Le premier groupe comprend 10 classes cristallographiques ayant axe polaire singulier, à savoir les classes 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm et 6mm. Cristaux appartenant à une de ces classes de symétrie sont appelés cristaux polaires. Un des premiers exemples connus pour tels cristaux est Tourmaline (classe de symétrie 3m). Les cristaux polaires présentent également de la pyroélectricité. Deuxième groupe de classes non-centrosymétriques comprend 11 classes 222, $\bar{4}$, 422, $\bar{4}2m$, 32, $\bar{6}$, 622, $\bar{6}2m$, 23, $\bar{4}3m$ et 432. Il y a aussi des axes polaires dans ces classes de symétrie, mais ils ne sont pas singulier. Combinaisons de plusieurs vecteurs cristallographique équivalentes dirigés le long des axes polaires conduisent à une somme nulle. Matériaux appartenant à ces classes cristallographiques sont appelé cristaux polaire neutres. Un exemple typique de ce matériau est de cristal α -quartz avec trois directions polaires équivalentes le long des axes de symétrie d'ordre 2.

Dans les cristaux polaires, la polarisation piézoélectrique généré à la suite de l'application d'une contrainte mécanique contribuera à la polarisation spontanée existante précédemment. Dans les cristaux polaires neutre, les directions polaires sont mutuellement "compensées". À la suite de l'application d'une contrainte mécanique, la direction polaire unique apparaît dans de tels cristaux. Polarisation piézoélectrique est généré dans cette direction et le cristal est piézoélectrique polarisée. La seule exception parmi les classes polaires neutre est cubique classe 432, où tous les coefficients piézoélectriques sont identiquement nuls en raison de symétrie (Zheludev 1975).

Symétrie cristallographique entraîne certaines contraintes aux composantes du tenseur de toute propriété du matériau. Transformation des composantes de tenseur ne doit pas entraîner un changement de tenseur de la propriété du matériau. Effet piézoélectrique est décrit par tenseur d'ordre 3. Selon la règle de transformation générale appliqué à tenseur piézoélectrique

$$d'_{ijk} = a_{im}a_{jn}a_{kp}d_{mnp} \quad (2.10)$$

les composantes de tenseur transformées d'_{ijk} sont généralement des combinaisons linéaires des composantes originales d_{mnp} . La matrice de transformation a_{ij} correspond à l'élément de symétrie. Habituellement, trois situations typiques apparaissent dans l'équation de transformation (2.10). Dans certains cas, le coefficient piézoélectrique est invariant par rapport à la transformation ($d'_{ijk} = d_{ijk}$). Cette composante tensorielle n'est pas soumise à aucune contrainte et par conséquent, elle est indépendante et non nulle. Deuxième cas est la situation de changement de signe en lors de la

transformation ($d'_{ijk} = -d_{ijk}$). Telle contrainte conduit nécessairement à la valeur zéro pour cet élément. Troisième cas (le plus compliqué) est la combinaison linéaire, des composantes du tenseur originelles, apparaissant après la transformation. Cette contrainte réduit encore nombre de composantes du tenseur indépendants, mais ne entraîne pas une valeur nulle de certaines composantes. Les formes générales des composantes du tenseur de propriétés élastiques, piézoélectriques et diélectriques sont énumérées en détail dans l'annexe pour toutes les classes cristallographiques.

Coefficients piézoélectriques satisfont les relations suivantes entre le tenseur d_{ijk} et de la matrice des coefficients $d_{i\mu}$

$$\begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & 2d_{123} & 2d_{113} & 2d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & 2d_{223} & 2d_{213} & 2d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & 2d_{323} & 2d_{313} & 2d_{312} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

La même règle est également valable pour coefficients piézoélectriques g_{ijk} et $g_{i\mu}$. Au contraire, la relation entre tenseur piézoélectrique e_{ijk} et la notation matricelle $e_{i\mu}$ (et la même chose est également valable pour $h_{i\mu}$)

$$\begin{pmatrix} e_{111} & e_{122} & e_{133} & e_{123} & e_{113} & e_{112} \\ e_{211} & e_{222} & e_{233} & e_{223} & e_{213} & e_{212} \\ e_{311} & e_{322} & e_{333} & e_{323} & e_{313} & e_{312} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

ne comprend pas tous les facteurs numériques. Ces équations reflètent les définitions de la composante pour le stress mécanique / tenseur des déformations.

2.3 Effet pyroélectrique

Cristaux de 10 classes cristallographiques polaires présentent direction polaire singulier. Une polarisation spontanée pourrait exister dans ces matériaux comme déjà mentionné au paragraphe précédent. L'application de la contrainte mécanique modifie le vecteur de la polarisation totale en raison de l'effet piézoélectrique. La polarisation spontanée dépend également de la température. Changement de la polarisation spontanée générée par le augmentation ou diminution température est appelée effet pyroélectrique ("pyro" est le feu en langue grecque). L'effet inverse, ce est à dire la variation de la température générée par le champ électrique externe, est appelé effet électrocalorique. Bien que les deux effets sont indissociables (similaire à l'effet

piézoélectrique direct et inverse) et les constantes du matériel décrivant les deux effets sont égaux, les deux effets sont habituellement appelés par leur nom commun pyroélectrique.

Chaque matériau pyroélectrique est nécessairement aussi piézoélectrique. Au contraire, il existe des matériaux des classes de symétrie polaire neutre, où aucune pyroélectricité est autorisée par symétrie. α -quartz (classe de symétrie 32) est un bon exemple de cela.

La thermodynamique de l'effet pyroélectrique a déjà été décrit dans le tableau 1.1 en général. on tente d'expliquer ce phénomène plus en détail dans la suite de texte. Laissez-nous choisir les variables indépendantes - la température θ , champ électrique E_i et le stress mécanique T_μ . On suppose que le champ électrique et le stress mécanique sont constants. Les équations d'état pour le déplacement électrique se réduisent à

$$D_i = p_i^T \Delta\theta \quad (2.13)$$

où

$$p_i^T = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \theta} \right)_{E,T} \quad (2.14)$$

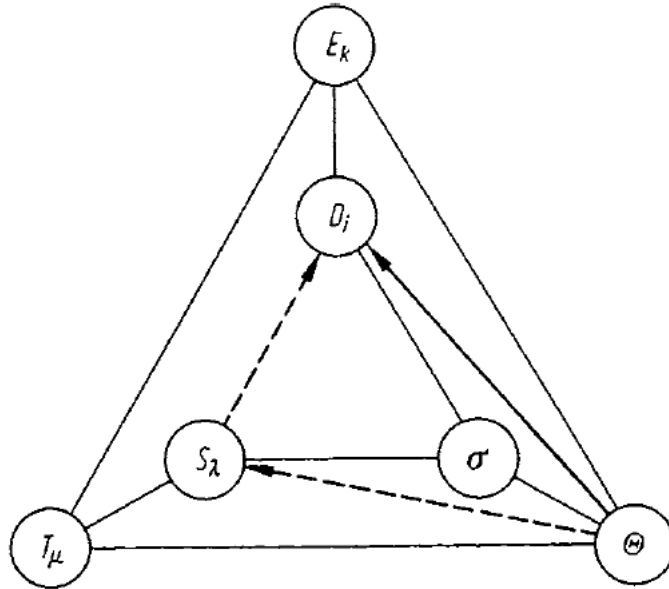


Figure 2.2: Effet pyroélectrique primaire et secondaire.

est le coefficient pyroélectrique au champ électrique et stress mécanique

constants. Cet effet est illustré schématiquement sur la Fig.2.2 par la flèche pleine $\theta \rightarrow D_i$.

une relation similaire entre le déplacement électrique D_i et le changement de température $\delta\theta$ peut être dérivée à travers le détour montré par des flèches pointillées $\theta \rightarrow S_\mu$ et $S_\mu \rightarrow D_i$ dans Fig.2.2.

Le changement de température conduit à une déformation mécanique S_μ en raison de la dilatation thermique. La déformation mécanique est en outre liée au déplacement électrique D_i en raison de l'effet piézoélectrique. Pour les variables indépendantes θ et S_μ au champ électrique constant E_k , nous pouvons obtenir le déplacement électrique

$$D_i = p_i^S \Delta\theta + e_{i\lambda}^\theta S_\lambda \quad (2.15)$$

De même, la déformation mécanique au champ électrique constant est

$$S_\lambda = \alpha_\lambda^E \Delta\theta + s_{\lambda\mu}^{\theta,E} T_\mu \quad (2.16)$$

Combinaison des équations. (2.15) et (2.16) conduit à l'équation

$$D_i = (p_i^S + \alpha_\lambda^E e_{i\lambda}^\theta) \Delta\theta + e_{i\lambda}^\theta s_{\lambda\mu}^{\theta,E} T_\mu \quad (2.17)$$

Si la contrainte mécanique est maintenue constante, Eq. (2.17) se réduit à

$$D_i = (p_i^S + \alpha_\lambda^E e_{i\lambda}^\theta) \Delta\theta \quad (2.18)$$

Le déplacement électrique D_i dans les deux équations. (2.13) et (2.18) est exprimé en fonction de la variation de température dans les mêmes conditions (ce est à dire à une contrainte mécanique et un champ électrique constants). Elle se traduit par la relation suivante entre les coefficients pyroélectriques

$$p_i^T = p_i^S + \alpha_\lambda^E e_{i\lambda}^\theta \quad (2.19)$$

Par conséquent, le coefficient pyroélectrique à une contrainte mécanique constante (T) est égale à la somme de deux termes. Premier terme de l'équation (2.19) représente le coefficient pyroélectrique à déformation constante (S) - le soi-disant effet pyroélectrique primaire. Coefficient pyroélectrique P_i^S décrit le déplacement électrique en fonction de la variation de température de l'échantillon avec la dilatation thermique compensée. Coefficient pyroélectrique correspondant

$$p_i^S = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \theta} \right)_{E,S} \quad (2.20)$$

est généralement différent du coefficient pyroélectrique p_i^T au stress constant.

L'origine microscopique de ce phénomène est la reconstruction du réseau cristallin en fonction de la variation de la température, mais sans la déformation du cristal. Tel effet pourrait atteindre des valeurs particulièrement élevées au voisinage des transitions de phase ne sont pas liées avec la piézoélectricité. Cependant, l'effet pyroélectrique primaire à la température ambiante est normalement petit dans les matériaux pyroélectriques linéaires (par exemple dans Tourmaline ou sulfate de lithium). Effet primaire s'élève à seulement 2-5% de l'effet pyroélectrique totale, dans de telles conditions le second terme $\alpha_{\lambda}^E e_{i\lambda}^{\theta}$ dans l'équation (??) représente la contribution de l'effet piézo-électrique à l'effet pyroélectrique totale. Il est illustré par les flèches en pointillés sur la Fig.2.2 $\theta \rightarrow S_{\mu} \rightarrow D_i$. Cet effet est appelé effet pyroélectrique secondaire ou effet pseudo-pyroélectrique. Polarisation spontanée montre des changements dus à cet effet, même si aucun changement structurel en cristal a lieu. Les changements de constante de réseau en fonction de la température sont reliés avec les changements de moments dipolaires élémentaires et donc à la polarisation.

Effet pyroélectrique total de diélectriques linéaires à la température ambiante dépend légèrement de la température. Les coefficient pyroélectrique diminue avec la diminution de la température et atteint des valeurs très petites proche de la température 0 K.

Dans certains cristaux (par exemple en lithium sulfate de baryum ou en nitrite) le coefficient pyroélectrique change même son signe à basse température (voir figure.2.3). Les effets pyroélectriques primaire ainsi que secondaires ne sont pas autorisés dans les cristaux polaires neutre en raison de la symétrie. Les effets pyroélectriques peuvent apparaître également à cause d'une distribution de température non homogène dans l'échantillon (par exemple un gradient de température) en raison des contraintes thermiques internes. Ce phénomène est appelé effet pyroélectrique ternaires ou l'effet pyroélectrique faux de la seconde espèce. Applications de l'effet pyroélectrique comprennent principalement les détecteurs pyroélectriques (infra-rouge) pour la détection et la visualisation. Télécommandes pour appareils audio/vidéo, des capteurs de proximité, capteurs automatiques d'ouverture de la porte et de l'équipement pour la vision nocturne militaire et caméra thermique pour la surveillance des champs de température appartiennent à l'équipement largement utilisé. Parmi les matériaux étudiés, les plus importants sont sulfate de triglycine (TGS) dopée par la L-alanine, $Pb_5Ge_3O_{11}$, $LiTaO_3$ et d'autres matériaux monocristallines et céramiques.

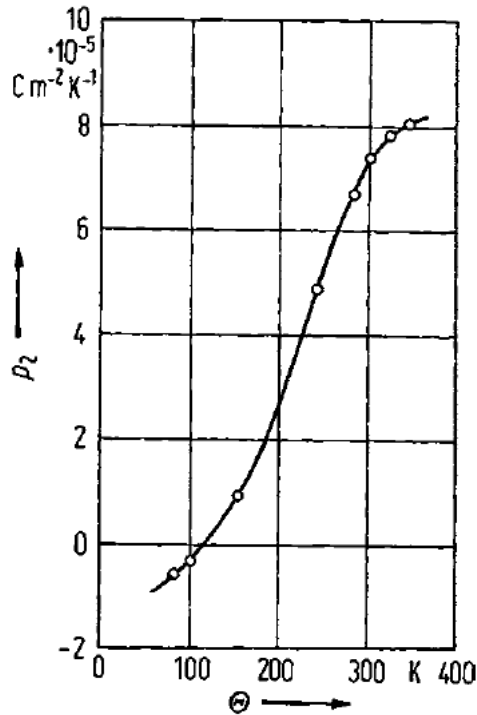


Figure 2.3: Dépendance de la température du coefficient pyroélectrique p_2 sulfate de lithium (Zheludev 1975).

2.4 Ferroélectricité

Certains matériaux pyroélectriques présentent des propriétés physiques particulières - propriétés dits ferroélectriques - et construisent un sous-groupe particulier de matériaux pyroélectriques, dite ferroélectriques. La polarisation spontanée peut être modifiée (inverse ou tournée) à partir de son orientation stable à l'autre orientation dans ces matériaux. Les cristaux ferroélectriques peuvent également être traités sous forme de cristaux pyroélectriques à polarisation commutable, dans ce sens.

Les propriétés pyroélectriques sont des conditions nécessaires, mais pas suffisantes pour la ferroélectricité. Une reconstruction importante du réseau cristallin est nécessaire pour que la modification spontanée de direction de polarisation dans un cristal pyroélectrique, mais pas dans un cristal ferroélectrique. Tel reconstruction de réseau peut être réalisé seulement en surmontant la barrière de haute énergie entre les positions atomiques stables, ce qui est plutôt improbable. Dans le cristal ferroélectrique, au contraire, le changement de direction de polarisation est réalisé par la très faible distor-

sion réseau et par conséquent il n'est pas si énergiquement exigeant.

La découverte de la ferroélectricité est attribuée à Joseph Valasek (Valasek 1920, 1921, 1922, 1924, 1971), qui a étudié les anomalies du sel de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$; Seignettesalz en langue allemande). Le nom de ferroélectricité vient de l'analogie formelle entre les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques; en particulier entre les courbes d'hystérésis pour les deux phénomènes. Cette analogie n'est cependant pas valable pour les phénomènes à l'échelle atomique, qui sont à l'origine de la microstructure de la polarisation spontanée. Propriétés ferroélectriques ont été connues pour très peu de cristaux (plus ou moins comme quelque chose de très inhabituel) pour un temps relativement long. Busch et Scherrer à Zürich découvrirent la ferroélectricité dans potassium dihydrogène phosphate (KH_2PO_4) et des composés associés dans les années 1930 (1938 Busch; Busch et Scherrer 1935). Différents groupes de recherche indépendants ont découvert les propriétés ferroélectriques en titanate de baryum (BaTiO_3) pendant la Seconde Guerre mondiale. Ce matériau a stimulé beaucoup plus de recherche dans ce domaine des matériaux diélectriques. En 1950, on a découverts les matériaux antiferroélectriques avec la plupart des propriétés similaires aux matériaux ferroélectriques, mais aussi avec d'autres propriétés différentes. A ce moment, plusieurs milliers de composés ferroélectriques ont été rapportés. Cependant, très peu d'entre eux ont trouvé une application pratique dans certains des domaines de la recherche ou la technologie.

2.4.1 Propriétés spéciales des ferroélectriques

La réorientation de la polarisation spontanée est reliée à la présence de structure de domaine. Domaine est la région de l'espace avec tous les dipôles élémentaires alignés dans certaine direction commune. Le moment dipolaire peut pointer généralement dans plusieurs directions différentes, qui sont énergétiquement équivalente. Les directions de polarisation spécifiques pour un matériau donné sont régies par la symétrie des deux phase ferroélectrique et paraélectrique. La situation est une analogie avec les domaines magnétiques dans des matériaux ferromagnétiques. La raison de la présence de la structure de domaine est la minimisation de l'énergie libre de l'ensemble du cristal pour diminuer l'énergie électrostatique de champ électrique ($-\vec{p} \cdot \vec{E}$). Au contraire, la décomposition en domaines du cristal ne peut pas procéder au domaines infiniment petits en raison de l'énergie des parois de domaines (par exemple les interfaces entre les domaines). La structure de domaine en équilibre est le résultat de la minimisation de la somme de l'énergie électrostatique et l'énergie de paroi de domaine. Cristaux avec des surfaces extérieures électriquement pourraient être raccourcies devraient théoriquement sous forme

de domaine unique. En raison des défauts de véritables cristaux, les domaines pourraient apparaître aussi dans ces cristaux.

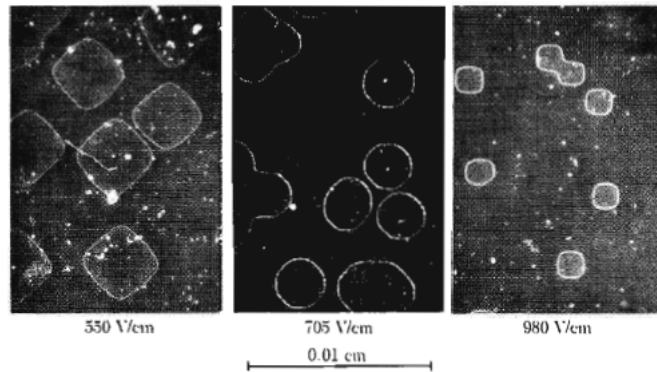


Figure 2.4: Domaines ferroélectriques sur la surface d'un monocristallin BaTiO₃. La surface est parallèle à l'axe c :

La structure de domaine dans le cristal ferroélectrique est la raison du comportement non linéaire de la polarisation en fonction de champ électrique. Hystérésis diélectrique apparaît dans les champs électriques alternatifs. Le cycle d'hystérésis diélectrique est l'une des caractéristiques les plus importantes de matériaux ferroélectriques (Fig. 2.5). En raison de la présence de la structure de paroi de domaine, la polarisation rémanente P_r est toujours plus petite que la polarisation spontanée P_s .

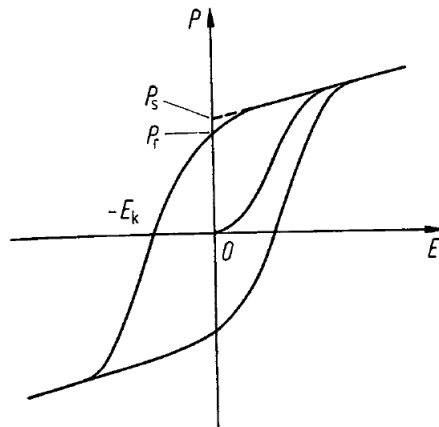


Figure 2.5: Cycle d'hystérésis ferroélectrique. P_s est polarisation spontanée, P_r est polarisation rémanente et E_k est le champ coercitif.

La polarisation spontanée du matériau n'existe que dans certaine gamme

de températures. Le changement structural caractérisé par l'existence de la polarisation spontanée est une transition de phase se produisant à la température dite de Curie T_C . A haute température, la phase est appelée paraélectrique et à basse température la phase est ferroélectrique. Moments dipolaires électriques spontanés n'existent que dans la phase ferroélectrique, mais les deux phases paraélectrique - ainsi que - ferroélectriques peuvent présenter des propriétés piézoélectriques. La plupart des matériaux ferroélectriques ont une seule température de Curie, seulement très peu de cristaux subissent la transition de phase entre les phases ferroélectriques et paraélectrique à deux températures différentes (par exemple sel de Rochelle à $-18\text{ }^\circ\text{C}$ et à $24\text{ }^\circ\text{C}$). La symétrie cristallographique de la phase ferroélectrique est réduite par rapport à la phase paraélectrique. La symétrie cristallographique des deux phases est le facteur fondamental pour les orientations possibles de polarisation spontanée, ainsi que pour la structure de paroi de domaine.

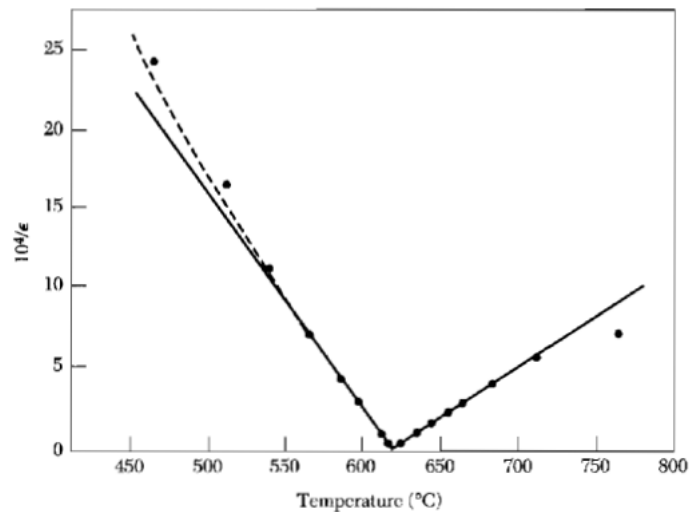


Figure 2.6: Variation de constante diélectrique polaire de LiTaO_3 en fonction de la température.

A des températures proche de la température de transition de phase, certaines des propriétés des matériaux présentent un comportement anormal. Ces propriétés physique divergent au voisinage de T_C . Parmi Ces propriétés qui divergent on cite la permittivité électrique. Lorsque la température est abaissée dans la phase paraélectrique au voisinage de la température de transition de phase (omettant coefficients tensoriels de permittivité), cette dépendance de température peut être décrit par la loi de Curie-Weiss (voir

Fig.2.6)

$$\varepsilon = \varepsilon(\infty) + \frac{C}{\theta - \theta_0} \quad (2.21)$$

Immédiatement en dessous de la température de transition de phase dans la phase ferroélectrique,

$$\varepsilon = \varepsilon(\infty) + \frac{C'}{\theta'_0 - \theta} \quad (2.22)$$

où C et θ_0 (ou C' et θ'_0) sont la constante et la température de Curie-Weiss paraélectrique (ou ferroélectrique). Pour les transition de phase ferroélectrique premier type, les températures θ_0 et θ'_0 sont généralement différentes de la température de Curie T_C . Température de Curie peut d'ailleurs être divisée pour deux valeurs différentes en fonction de la direction de la transition para-ferroélectrique ou ferro-paraélectrique c.-à-d hystérésis en température peut exister pour la transition de phase. Au contraire, des températures θ_0 et θ'_0 sont égales à la température de Curie T_C pour une transition de phase ferroélectrique de deuxième ordre.

2.5 Théorie thermodynamique

Le problème fondamental de la théorie de la ferroélectricité est l'origine de transition de phase structurale, lorsque la polarisation spontanée apparaît ou disparaît.

Dans un premier temps, nous allons décrire une telle transition de phase du point de vue thermodynamique. La théorie de la ferroélectricité phénoménologique est basé sur les travaux de Landau et Lifshitz (1974) et Devonshire (1949, 1951). Le point de départ de la théorie est le potentiel élastique de Gibbs G , où nous choisirions la polarisation \mathbf{P} comme une variable indépendante. Par conséquent, le potentiel de Gibbs est

$$dG = -\sigma d\theta + E_k dP_k - S_\mu dT_\mu. \quad (2.23)$$

Alors que nous sommes intéressés de préférence dans les propriétés diélectriques, l'hypothèse du cristal sans stress (c.-à-d $T_\mu = 0$) est faite dans les dérivations suivantes. Aucune anomalie dans les propriétés diélectriques figurent dans la direction perpendiculaire à la polarisation spontanée des cristaux ferroélectriques mono-axial (sel de Rochelle, TGS, KH_2PO_4 et bien d'autres), où seulement une direction de polarisation spontanée ne existe. Dans de tels cas, nous pourrions décrire les propriétés diélectriques seulement dans cette direction, ce est à dire dans une dimension de coordonner system. on pourrait donc omettre index de tenseur pour les composantes du tenseur. Dans notre modèle, la polarisation spontanée dans la phase ferroélectrique peut être orienté soit parallèlement ou anti-parallèle à l'axe de polarisation. Amplitude de la polarisation spontanée est donc $\pm P_S$. Bien qu'aucune des deux directions de polarisation spontanée est préférable, nous développons G en série des puissances paires de P pour des températures proches de la température θ_{θ_0}

$$G(p) = G_0 + \frac{1}{2}g_2p^2 + \frac{1}{4}g_4p^4 + \frac{1}{6}g_6p^6 + \dots \quad (2.24)$$

le developpement de potentiel de Gibbs est valable pour les deux phases - paraélectrique ainsi que ferroélectrique. G_0 est le potentiel Gibbs élastique pour une polarisation zéro. Formulaire de dilatation de puissance selon l'Eq. (2.24) dépend du nombre, de signes et l'amplitude des coefficients de developpement g_i . Dans de nombreux cas, la convergence de l'expansion est si bon déjà qu'on peut négliger le terme g_6 . On pourrait donc limiter notre expansion aux trois premiers coefficients de dilatation jusqu'au terme p^6 . Après relation entre le champ électrique E et la polarisation P vient de Eq. (??)

$$E = \frac{\partial G}{\partial p} = g_2p + g_4p^3 + g_6p^5 \quad (2.25)$$

Le premier coefficient d'expansion g_2 correspond au facteur de proportionnalité linéaire entre la polarisation P et le champ électrique E . on peut l'interpréter comme la susceptibilité électrique réciproque

$$g_2 = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = (\varepsilon_0 \chi)^{-1} \quad (2.26)$$

La susceptibilité diélectrique est également fonction de la température. Selon la loi de Curie-Weiss (Eq. (??)), la susceptibilité diélectrique est divergente au voisinage de la température θ_0 lors de la transition de phase, de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. Par conséquent, le coefficient g_2 de dilatation doit passer par la valeur zéro au même température θ_0

$$g_2 = \gamma(\theta - \theta_0) \quad (2.27)$$

Coefficient g_2 est positive (ce est à dire $g_2 > 0$) dans la phase paraélectrique. Au contraire, la température θ_0 est définie par la condition $g_2 = 0$. Nous allons montrer dans les prochaines dérivations, que la température θ_0 est égale à la température de Curie T_C (où la transition de phase a lieu), ou plus petite.

En règle générale, également les autres coefficients g_4 et g_6 sont des fonctions de la température aussi, mais on va les supposer indépendants de la température au voisinage de la température de la transition de phase. Le coefficient g_6 doit être positif ($g_6 > 0$), sinon $G \rightarrow -\infty$, quand $P \rightarrow \infty$ et de l'état de polarisation stable présenterait une polarisation infinie.

L'état d'équilibre en absence d'un champ électrique ($E = 0$) est caractérisé par

$$P(g_2 + g_4 P^2 + g_6 P^4) = 0. \quad (2.28)$$

Une des solutions - $P = 0$ - correspond à la phase paraélectrique. L'état $P_s = 0$ n'est pas stable dans la phase ferroélectrique au contraire. Dans cette phase, la polarisation spontanée non-zéro apparaît. Si le terme entre parenthèses dans l'équation. (2.28) est égal à zéro, la valeur de polarisation spontanée suit

$$P_s^2 = \frac{-g_4 \pm \sqrt{g_4^2 - 4g_2g_6}}{2g_6} \quad (2.29)$$

L'état ferroélectrique stable avec $P_s \neq 0$ n'existe que dans le cas où $G < G_0$ à une certaine température. Le minimum du potentiel de Gibbs est atteint dans les conditions d'équilibre stable

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{P_s} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{P_s} > 0 \quad (2.30)$$

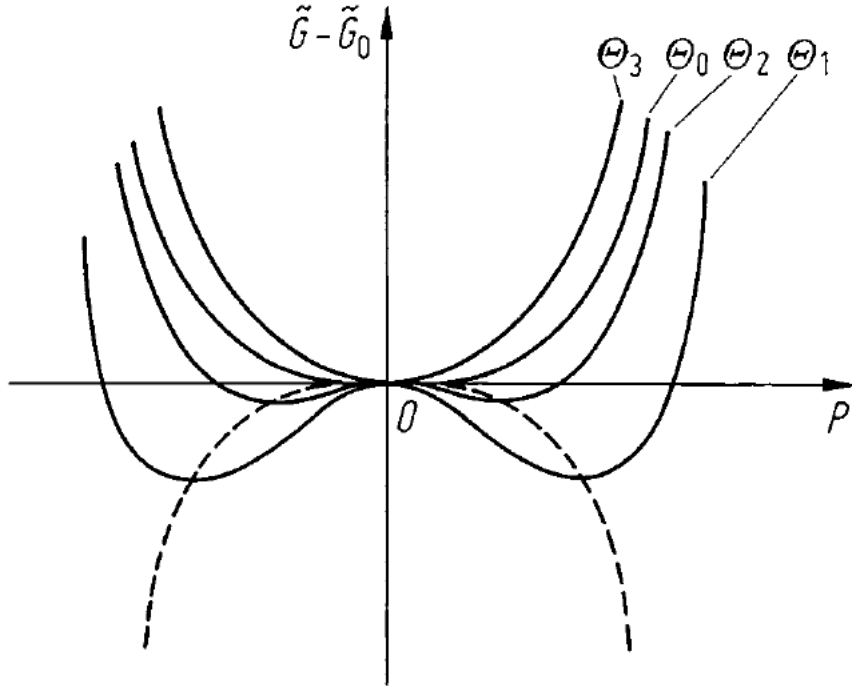


Figure 2.7: $G - G_0$ en fonction de P à la transition de phase. Températures affichées $\theta_1 < \theta_2 < \theta_0 = \theta_C < \theta_3$.

Nous allons chercher les conditions pour un état stable de polarisation spontanée pour les deux cas $g_4 > 0$ ou $g_4 < 0$. Pour $g_4 > 0$, la transition de phase est appelée transition de phase seconde ordre. La valeur positive pour P_s^2 est possible dans l'équation. (2.29) que lorsque $g_2 < 0$, ce est à dire pour la température $\theta < \theta_0$. Si le coefficient g_6 est petite (il n'a pas de contribution importante au potentiel G par rapport à la valeur de P_s au voisinage de la température θ_0), il peut être exprimé

$$P_s^2 = -\frac{g_2}{g_4}. \quad (2.31)$$

Dans ce cas, le potentiel thermodynamique G a un maximum local pour $P = 0$ et deux minima situés symétriquement (Fig.2.7) avec la valeur

$$G = G_0 - \frac{g_2^2}{4g_4}. \quad (2.32)$$

Figure. 2.7

Combinaison des équations. (2.27) et (2.31) on obtient

$$P_s^2 = \frac{\gamma}{g_4}(\theta_0 - \theta). \quad (2.33)$$

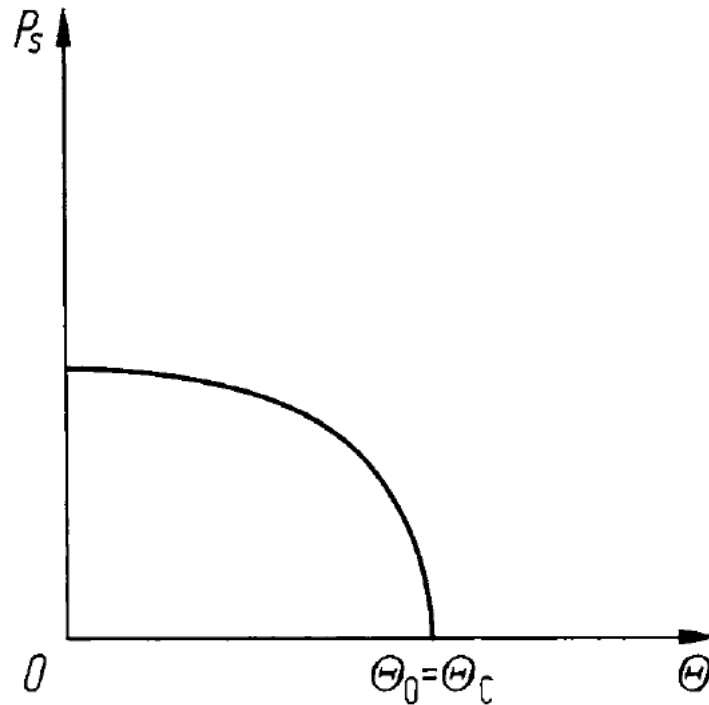


Figure 2.8: La dépendance de la polarisation spontanée en fonction de la température en transition de phase de second ordre.

La polarisation spontanée dépend donc de la racine carrée de $\theta_0 - \theta$ et va à zéro à la de température θ_0 (figure.2.8). Dans ce cas, la température θ_0 est identique à la température de transition de phase (ce est à dire la température de Curie $T_C = \theta_C$).

Polarisation spontanée apparaît et disparaît à cette température. De plus, le potentiel thermodynamique G change continuellement au point de transition de phase entre les phases paraélectriques et ferroélectriques. Aucune chaleur "latente" est associé à la transition de phase. Cette transition de phase ne est pas accompagnée par des saut dans le changement des variables thermodynamiques et donc les deux phases ne peuvent être distingués au voisinage de T_C . Ces transitions de phase sont appelés les transitions de phase de second ordre par Tisza (1951), ou transitions de phase d'ordre supérieur par Ehrenfest (1933). Changement de la chaleur spécifique est une autre propriété spécifique de cette transition de phase. Le changement de chaleur spécifique pourrait être calculée à partir de la chaleur spécifique

défini par

$$c = -\theta_0 \frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2}. \quad (2.34)$$

La chaleur spécifique de la phase ferroélectrique, à la température de transition de phase θ_0 , est égale à

$$c = c_0 + \frac{\gamma^2}{2g_4} \theta_0, \quad (2.35)$$

où

$$C_0 = -\theta_0 \frac{\partial^2 G_0}{\partial \theta^2},$$

est la chaleur spécifique en phase paraélectrique ($P = 0$) à la même température θ_0 . La chaleur spécifique augmente donc d'une manière discontinue dans la phase ferroélectrique par rapport à la phase paraélectrique à la température de transition de phase.

Une valeur négative de g_4 correspond à une transition de phase de premier ordre. Le coefficient g_2 est égale à zéro à la température θ_0 . Le potentiel thermodynamique G a seulement deux minima symétriques aux températures $\theta < \theta_0$. Cette situation décrit la phase ferroélectrique (Fig.2.9). Au-dessus de la température θ_0 , un troisième minimum local dans le système de coordonnées apparaît à l'origine ($P=0$). Ce minimum est lié à la phase paraélectrique, qui est métastable à la température de transition de phase θ_C . Tous les trois minima locaux sont également probables à la température de Curie-Weiss θ_C . Dans ce cas, la phase ferroélectrique ainsi que phases paraélectriques donnent des valeurs égales pour le potentiel thermodynamique ($G = G_0$). Ces résultats sur l'état de la relation entre les coefficients

$$g_2 = g_{2C} = \frac{3g_4}{16g_6} \quad (2.36)$$

ou de la température de Curie-Weiss

$$\theta_C = \theta_0 + \frac{3g_4^2}{16\gamma g_6} \quad (2.37)$$

si elle est combinée avec l'équation. (2.27). La polarisation spontanée à la température de transition de phase θ_C est

$$P_{sC}^2 = \frac{3|g_4|}{4g_6} \quad (2.38)$$

Le potentiel thermodynamique G a un seul minimum global pour $P = 0$ au-dessus de la température de transition de phase θ_C . Ce minimum

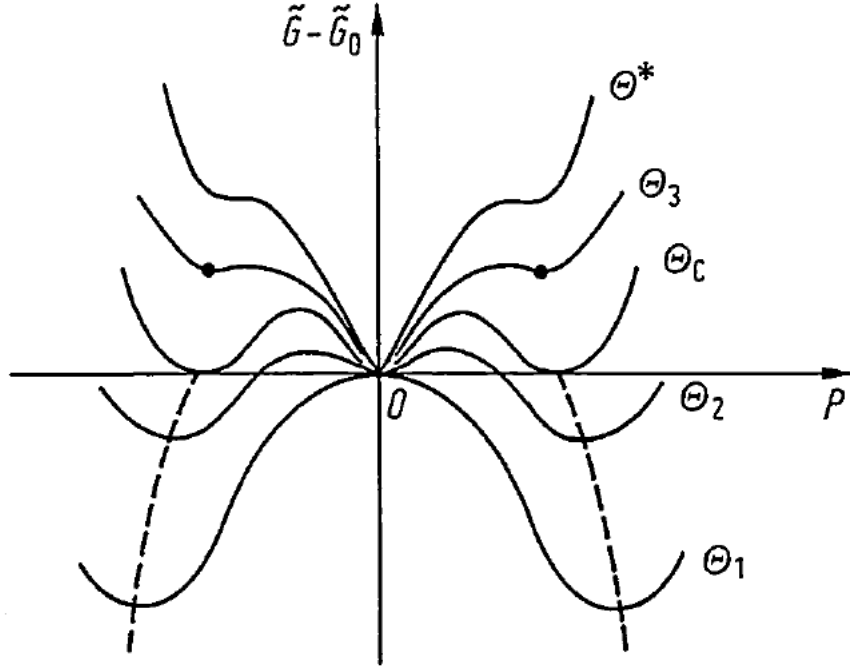


Figure 2.9: potentiel thermodynamique $G - G_0$ en fonction de P pour la transition de phase de premier ordre pour des températures $\theta_1 < \theta_0 < \theta_2 < \theta_C < \theta_3 < \theta^*$.

global peut être accompagné par deux minima locaux, ce qui correspond à la phase ferroélectrique métastable. La polarisation spontanée passe à zéro à la température de Curie θ_C de la valeur donnée dans l'équation. (2.38) (voir Fig.2.10). L'énergie de cristal change aussi discontinuellement à cette température, qui doivent être accompagnés par une chaleur latente non-zéro à la transition de phase. Cette transition de phase est appelée transition de phase de première ordre en raison de cette chaleur latente.

La susceptibilité diélectrique a une valeur finie à la température de Curie θ_C en phase paraélectrique et a une discontinuité provoquée par la présence de la polarisation spontanée dans la phase ferroélectrique. La susceptibilité diélectrique est quatre fois plus grande en phase paraélectrique que dans celui ferroélectrique (voir Fig. 2.11). Au voisinage de la température θ_C , que pourrait être dérivé des équations. (2.25), (2.26), (2.36) et (2.38). Les deux minima locaux (ils existent avec le minimum global pour $P_S = 0$ également au-dessus θ_C) disparaissent lorsque

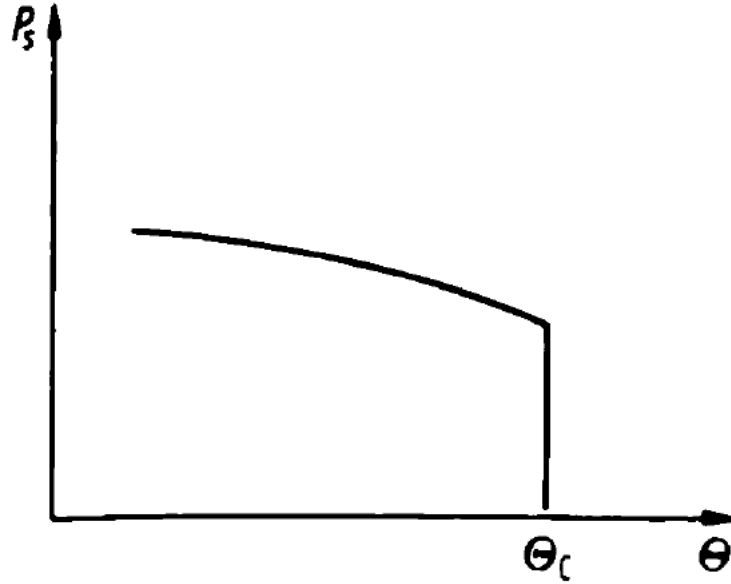


Figure 2.10: La dépendance de Température de la polarisation spontanée P_s pour une transition de phase de première ordre.

$$g_2 = \frac{g_4^2}{4g_6} \quad (2.39)$$

ce est à dire à la température

$$\theta^* = \theta_0 + \frac{g_4^2}{4\gamma g_6}. \quad (2.40)$$

Il existe un seul minimum pour $P = 0$ pour les températures supérieures à θ^* . Certains des grandeurs physiques présentent un hystérésis de température au voisinage de la transition de phase de première ordre. Leurs valeurs sont différentes (à la même température), selon que le cristal est chauffé, ou refroidi. Cristaux ferroélectriques typiques avec la transition de phase du premier type sont par exemple BaTiO_3 et KNbO_3 .

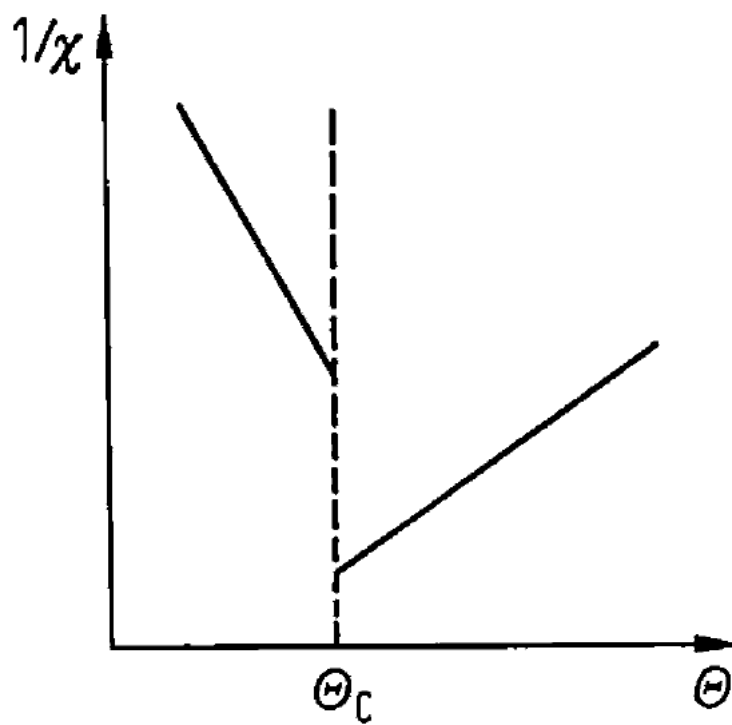


Figure 2.11: La dépendance de température de la susceptibilité diélectrique réciproque (χ^{-1}) pour la transition de phase de première ordre.