



**HAL**  
open science

# Simulation par éléments finis à partir de calculs ab-initio du comportement ferroélectrique

David Albrecht

► **To cite this version:**

David Albrecht. Simulation par éléments finis à partir de calculs ab-initio du comportement ferroélectrique. Autre. Ecole Centrale Paris, 2010. Français. NNT : 2010ECAP0007 . tel-00545426

**HAL Id: tel-00545426**

**<https://theses.hal.science/tel-00545426>**

Submitted on 10 Dec 2010

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

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



ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »



## THÈSE

Présentée par

**David ALBRECHT**

pour l'obtention du

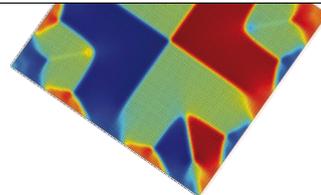
**Grade de Docteur de l'École Centrale Paris**

Spécialité : Science des matériaux

Laboratoires d'accueil :

Mécanique des Sols, Structures et Matériaux - CNRS UMR 8579  
Structures, Propriétés et modélisation des solides - CNRS UMR 8580

**Simulation par éléments finis à partir de  
calculs ab-initio du comportement  
ferroélectrique**



Soutenue le **22 Avril 2010** devant un jury composé de :

**KREISEL Jens**  
**BILLARDON René**  
**GHOSEZ Philippe**  
**GENESTE Grégory**  
**DKHIL Brahim**  
**AUBRY Denis**

Directeur de recherche au LMGP, Grenoble  
Professeur à l'UPMC-LMT, Cachan  
Professeur à l'Université de Liege  
CEA - DAM, Bruyère-le-Châtel  
Maître de Conférence à l'ECP  
Professeur à l'ECP

**Président**  
**Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Directeur de thèse**  
**Directeur de thèse**



---

# Remerciements

---

Je tiens à exprimer tout d'abord mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Merci à M. Jens KREISEL, Directeur de recherche au LMGP, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et à MM. les Professeurs René BILLARDON du LMT-Cachan et Philippe GHOSEZ de l'Université de Liege d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon rapport m'ont permis d'apporter des améliorations quant à la qualité de ce dernier.

Brahim et Denis, un grand merci pour votre patience et votre ouverture d'esprit. Quand un travail ne dur que trop il est toujours difficile de prendre sur soi pour finir sur un happyending. Vous m'avez montré comment m'ouvrir à de nouvelles perspectives et vous avez aiguisé ma curiosité.

Un grand merci à Gregory Geneste, pour les nombreuses remarques, conseils autres blagues délirantes. Ta présence lors de ma soutenance m'a énormément touchée. Sous le même ordre, mais pas dans le même registre de délire, je voudrais remercier Guillaume Puel.

Merci aussi à T.Hoc qui m'a permis de rencontrer un grand panel de personnages hauts en couleurs.

Enfin vient le moment de remercier les plus valeureux chevaliers des temps modernes de la recherche française, j'ai nommé les thésards. En presque six ans, j'ai connu plusieurs générations de thésards et parmi ces mordus et spécialistes de l'abnégation et du geekage absolu dans toutes ces formes, je voudrais remercier Laurent pour son amitié certes de longue date, mais toujours sans faille et pleine de rebondissement. Maximilien, je te dois un grand merci pour continuer à délirer avec moi, sans LSD, avec les grands pionniers extrême de la montagne et autres grand nord, les inconnus et koreus. ?

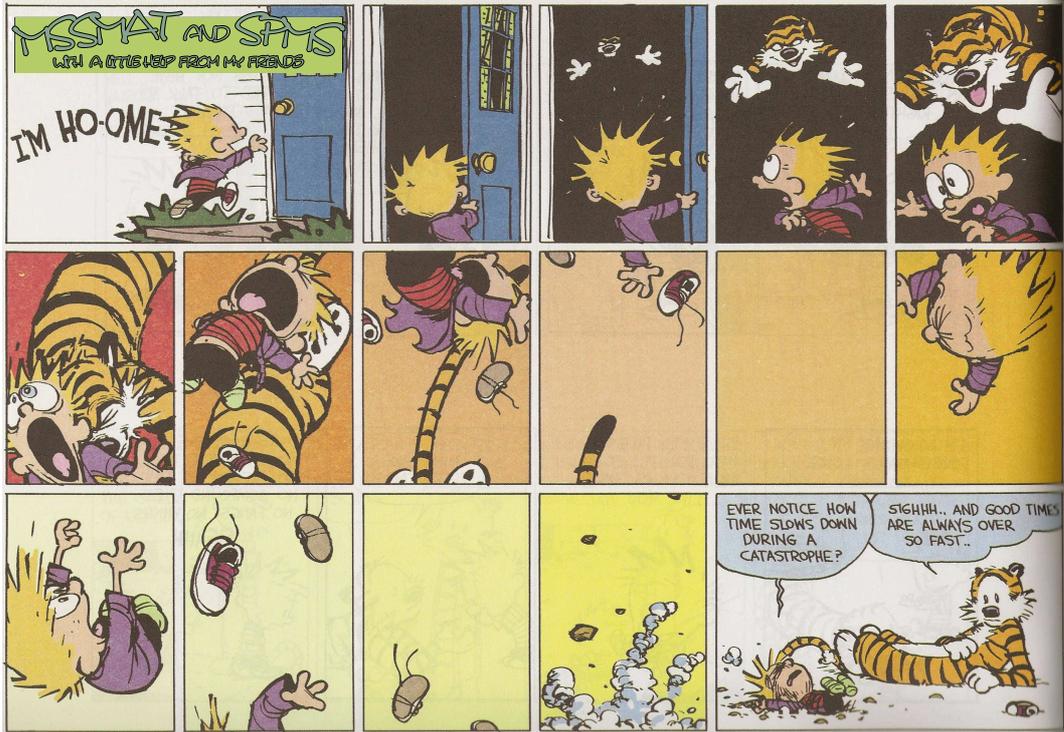
Je ne passerais pas outre les grands moments passés avec Maël et Julienne. Les délires de bureau, ceux journalistiques et autres débilités culinaires m'ont énormément fait rigoler.

Merci à Pierre-eymeric mon premier co-bureau, pour tous ces conseils et m'avoir accompagné un petit temps dans la fosse aux lions.

Merci aussi à Christine pour sa grande gentillesse, Elsa et Rachel pour les délires de bureau et un charme inné qui a donné une très bonne ambiance autour de Denis. Tous les autres thésards dont seul une liste de trente-six pages pourraient assouvir l'honnêteté, comme Denis, Jeanne, Jerome, Maarten, un grand merci pour les fou-rires.

Enfin et pas des moindres, un grand merci aux techniciens et ingénieurs qui font littéralement vivre les labos. Je pense bien sûr à Françoise, sylviane, Sokona, ainsi qu'à Christine, Fabienne, Pascale, Agnès, Gilles, Pascale (oui la liste est longue et c'est tant mieux), Michel, thierry et j'en passe.

En fait ce n'est pas fini, je voudrais enfin remercier mes plus grands amis de ces dernières années, j'ai nommé Maison du Café, El Gringo et Carte d'Or, sans vous je n'aurais pas survécu. Béni soit Saint George Clooney.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Notations</b>	<b>v</b>
<b>Préface</b>	<b>1</b>
<b>1 Ferroélectricité, domaines et modèles</b>	<b>3</b>
1.1 Ferroélectricité . . . . .	4
1.1.1 Structure Cristalline . . . . .	4
1.1.2 Instabilité et spontanéité . . . . .	5
1.1.3 Transition de phase . . . . .	5
1.1.4 Structure de polarisation . . . . .	7
1.2 Différents modèles pour différentes hypothèses . . . . .	15
1.2.1 Calculs <i>ab initio</i> . . . . .	15
1.2.2 Modèle de Landau . . . . .	18
1.2.3 Les hamiltoniens effectifs . . . . .	26
1.3 Conclusion . . . . .	33
<b>2 Modèle</b>	<b>35</b>
2.1 Equations d'équilibre . . . . .	37
2.1.1 Potentiel local . . . . .	37
2.1.2 Potentiel élastique et interaction électromécanique . . . . .	38
2.1.3 Interaction à courte portée . . . . .	39
2.1.4 Interaction dipolaire . . . . .	41
2.1.5 Équations d'équilibre . . . . .	49
2.2 Écriture des conditions aux limites . . . . .	51
2.2.1 Expression des conditions aux limites . . . . .	51
2.2.2 Confrontation des équations . . . . .	55
2.3 Application au titanate de baryum . . . . .	62
2.3.1 Les actions à courte portée . . . . .	64
2.3.2 Les actions à longue portée . . . . .	66
2.3.3 Somme des actions . . . . .	69
2.4 Conclusion . . . . .	74
<b>3 Le massif</b>	<b>77</b>
3.1 Les implications de la périodicité . . . . .	78
3.1.1 Définition du massif . . . . .	78
3.1.2 Equilibre et conditions aux limites à température nulle . . . . .	80
3.1.3 Etude harmonique et simplification de l'Hamiltonien . . . . .	81
3.2 Ecriture de l'énergie libre . . . . .	85

## TABLE DES MATIÈRES

---

3.2.1	Influence de la température . . . . .	85
3.2.2	Linéarisation et comparaison pour les hautes températures . . . . .	91
3.2.3	Interpolation finale des coefficients . . . . .	93
3.2.4	Coefficients du modèle non simplifié . . . . .	97
3.3	Autour de l'état spontané . . . . .	99
3.3.1	Polarisation et déformation spontanées . . . . .	100
3.3.2	Comportement au voisinage de l'état spontané . . . . .	104
3.4	Résolution du massif par éléments finis . . . . .	108
3.5	Conclusion . . . . .	110
<b>4</b>	<b>Dispersion du comportement</b>	<b>111</b>
4.1	Le cube quantique . . . . .	112
4.1.1	Conditions de calculs . . . . .	113
4.1.2	Résultat tridimensionnel : le tourbillon ou vortex . . . . .	114
4.1.3	Résultat bidimensionnel . . . . .	116
4.1.4	Effet de la taille . . . . .	118
4.1.5	Influence des conditions initiales et du maillage . . . . .	120
4.2	Les couches ultra-minces . . . . .	124
4.2.1	Résultat tridimensionnel . . . . .	124
4.2.2	Résultat bidimensionnel et effet de la taille . . . . .	126
4.3	Conclusion . . . . .	133
	<b>Conclusion</b>	<b>135</b>
	<b>A Compléments sur les Calculs <i>ab-initio</i></b>	<b>137</b>
	<b>B Représentation Intégrale</b>	<b>139</b>
	<b>C Tableau : changement d'unités</b>	<b>143</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>145</b>

# Notations

Les tenseurs ( $\boldsymbol{\mathcal{E}}, \boldsymbol{u}, \dots$ ) sont notés en gras à l'exception des scalaires qui sont notées en maigre ( $V, E, \dots$ ). De façon générale les constantes et les vecteurs sont en minuscules, les tenseurs d'ordre supérieurs sont en majuscules. Les exceptions sont les énergies, les déformations, les contraintes mécaniques et le potentiel des actions à longue portée ( $V$ ).

## Degrés de liberté :

- $\boldsymbol{u}(x)$  : mode local défini sur le site positionné en  $x$
- $\boldsymbol{\mathcal{E}}(x)$  : déformation du site positionné en  $x$
- $V$  : Potentiel des actions à longue portée
- $\phi$  : Potentiel des actions électrostatiques provenant des charges libres.

## Énergies :

- $E^{tot}$  : Energie totale du solide
- $E^M$  : Energie purement mécanique, ne dépend que de la déformation locale
- $E^C$  : Energie de couplage électromécanique
- $E^A$  : Energie anharmonique, locale et ne dépend que du mode local
- $E^{SR}$  : Energie à courte portée. Définie par les proches voisins
- $E^{LR}$  : Energie à longue portée. Englobe tous les modes locaux du solide, est basée sur une forme d'énergie dipolaire.

## Opérateurs

- $\nabla \boldsymbol{k}$  : Le gradient du tenseur  $\boldsymbol{k}$ , quel que soit son ordre.
- $\nabla \cdot (\boldsymbol{k})$  : La divergence du tenseur  $\boldsymbol{k}$ , quel que soit son ordre.
- $\nabla \wedge \boldsymbol{k}$  : Le rotationnel du tenseur  $\boldsymbol{k}$ , quel que soit son ordre.
- $\|\boldsymbol{u}\| = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}$  : la norme du vecteur  $\boldsymbol{u}$  de composante  $(u_1, u_2, u_3)$
- $|\boldsymbol{u}| = (|u_1|, |u_2|, |u_3|)$  : la valeur absolue du vecteur  $\boldsymbol{u}$  de composante  $(u_1, u_2, u_3)$

## Tenseurs particuliers :

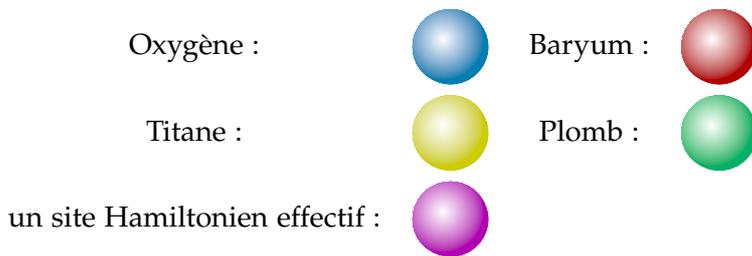
Nous avons besoin de décrire des tenseurs dans des bases décrites à l'aide des tenseurs particuliers suivants.

- $\boldsymbol{I}_2$  : le tenseur identité d'ordre 2,  $[\boldsymbol{I}_2]_{ij} = \delta_{ij}$
- $\boldsymbol{I}_4$  : le tenseur identité d'ordre 4, agissant uniquement sur la partie symétrique des tenseurs,  $[\boldsymbol{I}_4]_{ijkl} = 1/2(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})$

- $I'_4$  : le tenseur identité d'ordre 4, agissant uniquement sur la partie antisymétrique des tenseurs,  $[I'_4]_{ijkl} = 1/2(\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk})$
- $D$  : tenseur de rang 4 défini par  $[D]_{ijkl} = \delta_{ijkl}$
- $I_{61}$  le tenseur de rang 6 de composantes  $[I_{61}]_{ijklmn} = \delta_{ijklmn}$
- $I_{62}$  le tenseur de rang 6 de composantes  $[I_{62}]_{ijklmn} = \sum_{abcdef}^{ijklmn} [\delta_{abcd} * \delta_{ef}]$
- $I_{63}$  le tenseur de rang 6 de composantes  $[I_{63}]_{ijklmn} = \sum_{abcdef}^{ijklmn} [\delta_{ab} * \delta_{cd} * \delta_{ef}]$

### Entités atomiques, sites et position physique :

Les atomes suivants sont considérés dans cette thèse et seront représentés comme suit :





# Préface

Les matériaux ferroélectriques possèdent deux propriétés fondamentales, une polarisation spontanée réversible sous champ électrique et un couplage avec les déformations mécaniques. La piézoélectricité est une des propriétés les plus utilisées de ces matériaux. Ainsi des actionneurs et des capteurs peuvent être retrouvés à toutes les échelles, du macroscopique au microscopique voire au nanoscopique. Les systèmes classiques d'utilisation sont les têtes d'imprimante à jet d'encre, les sonars, l'imagerie médicale, l'accéléromètre, les skis et bien d'autres.

De plus la réversibilité de la polarisation peut être utilisée pour les applications mémorielles. Le temps d'écriture et de lecture, l'endurance et la densité d'information sont des facteurs importants. La densité d'information est directement reliée à la taille de ces systèmes.

## But de la thèse

Cette thèse a pour but d'analyser et de compléter en partie ce qu'il manque pour pouvoir étudier et prédire les systèmes précédents. Notamment parmi les nombreux modèles à notre disposition, deux modèles font l'objet de grandes attentions de par leur réussite et leurs possibilités : le modèle de Landau et le modèle Hamiltonien effectif. Ces deux modèles ne sont pas écrits pour les mêmes échelles de comportement : le modèle de Landau est macroscopique, alors que l'Hamiltonien effectif est écrit à partir des calculs *ab initio*. Ainsi il est important de relier ces deux modèles afin d'étudier les systèmes se trouvant entre les deux échelles, microscopique et nanoscopique.

## Plan de la thèse

Le premier chapitre tente de mettre en avant la problématique de cette thèse. Notamment en montrant le comportement ferroélectrique et ses particularités dans la perovskite la plus représentative du comportement ferroélectrique, le titanate de baryum. Les particularités les plus remarquables sont reliées à la structure que prend la polarisation en fonction de la taille, la forme, ou les conditions aux limites du système. De plus, les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire ces particularités, sont aussi décrits.

Le second chapitre a pour objectif de construire un lien entre le modèle de Landau et le modèle Hamiltonien effectif. Une réécriture complète de la formulation Hamiltonienne est effectuée de façon à retrouver le modèle de Landau. Les équations d'équilibre et les conditions aux limites applicables aux milieux continus sont directement déduites du Hamiltonien. Ce chapitre se penche aussi sur l'implication des simplifications liées à cette réécriture.

Le chapitre trois traite de la température et du cas particulier du massif. En effet, la température n'étant pas directement impliquée dans la formulation du Hamiltonien, mais dans la résolution, elle n'est donc pas prise en compte dans le chapitre précédent. De fait une des grandes propriétés du titanate de baryum est représentée par l'évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température. La température est alors prise en compte dans les équations d'équilibre et de plus certaines simplifications sont notées.

Le dernier chapitre traite des structures du mode local ferroélectrique. Le but est de comparer notre modèle réécrit avec les résultats provenant du Hamiltoniens effectifs dans des cas particuliers et connus pour leur structure du mode local. Ces cas particuliers sont le cube quantique et la couche mince ferroélectrique.

# Ferroélectricité, domaines et modèles

## Contenu du chapitre

<b>1.1</b>	<b>Ferroélectricité</b>	<b>4</b>
1.1.1	Structure Cristalline	4
1.1.2	Instabilité et spontanéité	5
1.1.3	Transition de phase	5
1.1.4	Structure de polarisation	7
<b>1.2</b>	<b>Différents modèles pour différentes hypothèses</b>	<b>15</b>
1.2.1	Calculs <i>ab initio</i>	15
1.2.2	Modèle de Landau	18
1.2.3	Les hamiltoniens effectifs	26
<b>1.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>33</b>

Cette thèse a pour but de créer un lien entre deux modèles se plaçant à deux échelles différentes. Ces échelles sont proches et se situent au voisinage de l'échelle microscopique. Le premier modèle se base sur le comportement atomique et de la maille élémentaire, le second se base sur le comportement expérimental microscopique. Ainsi ce chapitre décrit le comportement expérimental et les modèles s'appliquant au voisinage de l'échelle microscopique.

Le comportement du titanate de baryum est exposé dans une première section de ce chapitre. Le fait de présenter quelques généralités et définitions du comportement ferroélectrique va permettre de souligner les paramètres importants qui définissent ces matériaux, comme la polarisation et les déformations mécaniques, et ceux qui modifient le comportement comme le champ électrique, la température ou les contraintes mécaniques.

La section suivante présente différentes manières de simuler et d'appréhender le comportement particulier des matériaux ferroélectriques. Aux échelles qui nous intéressent, trois modèles se démarquent particulièrement. Les calculs *ab initio* sont exposés en premier, pour leur grand intérêt à donner une première explication du comportement. En second les Hamiltoniens effectifs, basés sur les calculs *ab initio*, permettent de se focaliser exclusivement sur la partie du comportement qui nous intéresse et de faire un pont vers les échelles microscopiques. Et enfin la théorie de Landau-Devonshire qui, utilisée aussi bien pour décrire l'échelle macroscopique que l'échelle microscopique, reste incontournable pour décrire les comportements possédant des bifurcations.

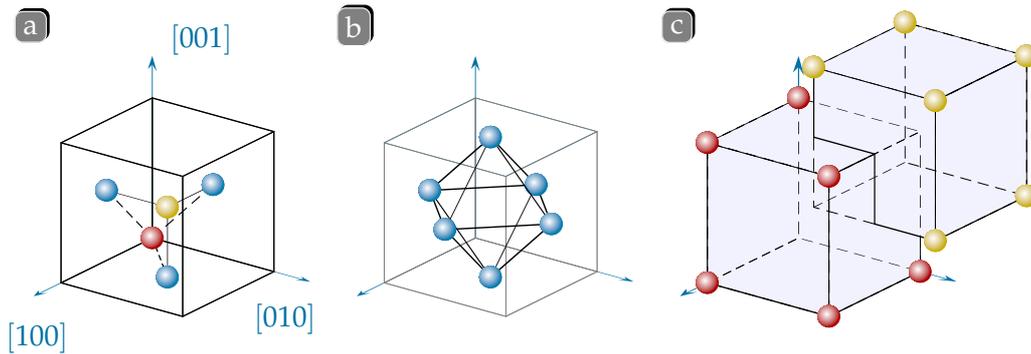
## 1.1 Ferroélectricité

Un matériau ferroélectrique est un isolant possédant au moins deux états stables de polarisation non nulle, en l'absence de champ électrique. De plus, il doit pouvoir passer d'un de ces états à un autre en appliquant un champ électrique [Lines-Glass]. On s'intéresse donc au comportement spontané de la polarisation dans ces matériaux. De même l'influence du champ électrique se révèle très importante. De plus la polarisation est définie par un déplacement du centre de gravité d'un ensemble de charges. Dans ce cas on peut soupçonner que ce qui nous intéresse est influençable par les déformations mécaniques. En outre les déplacements atomiques sont influencés par la température, ce qui est très marqué dans les ferroélectriques.

On décrit tout d'abord le matériau lui-même, suivi de son comportement spontané, l'influence des contraintes mécaniques et électriques puis l'influence de la température. La dernière sous-section concerne plus particulièrement l'agencement en domaines.

### 1.1.1 Structure Cristalline

Dans cette thèse on se restreint aux oxydes de type perovskites  $ABO_3$  où A et B représentent des cations. Cette grande famille possède, suivant A et B, une très large gamme de comportement mécanique, électrique ou magnétique. La structure de référence pour décrire ces matériaux, est celle de plus haute symétrie. Elle est généralement cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , [fig 1.1]. Dans cette structure trois systèmes formés par les ions A B et O sont imbriqués. Les ions A forment entre eux un réseau cubique, de même pour les ions B. Les ions d'oxygène forment un octaèdre dont les ions B sont au centre. Les ions A sont donc entourés de douze oxygènes et huit ions B. Les ions B sont entourés de six oxygènes et huit ions A. Plus particulièrement, nous nous intéressons au titanate de Baryum ( $BaTiO_3$ ) qui représente un exemple typique du comportement ferroélectrique.



**Figure 1.1** a) la maille élémentaire idéale d'oxyde pérovskite à cinq atomes .b) les oxygènes (bleu) forment un octaèdre autour du cation B (jaune). c) les cations A (rouge) et B forment deux réseaux cubiques imbriqués

### 1.1.2 Instabilité et spontanéité

Le résultat de l'application d'un champ électrique sur un mono cristal de  $BaTiO_3$  est schématisé [fig 1.2]. Ce type de courbe en hystérèse montre bien les deux aspects essentiels de la ferroélectricité définis précédemment. On observe deux possibilités de polarisation non nulle lorsque le champ électrique est nul et un brusque changement lors de l'application d'un champ dit coercitif. Cette observation est typique d'une instabilité au voisinage de la polarisation nulle. En parallèle, si microscopiquement ce mécanisme est observé, macroscopiquement, ce passage instable d'un état stable à un autre se superpose à la création d'une structure de polarisation [Chapitre 1.1.4 page 7].<sup>1</sup>

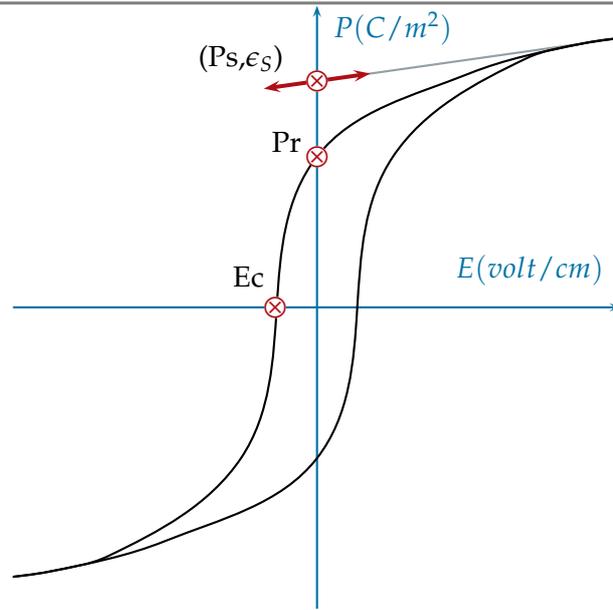
Par ailleurs, cette polarisation spontanée est couplée avec les déformations mécaniques [Lines-Glass]. À haute température ambiante,  $BaTiO_3$  expose un couplage linéaire entre polarisation et déformation, c'est la piézoélectricité. À haute température par contre, dans la phase de référence, la polarisation spontanée est nulle et on observe un couplage non linéaire, c'est la partie électrostriction. Ainsi, déformations et polarisation suivent une hystérèse en fonction du champ électrique [fig 1.6]. Cette hystérèse n'est pas très forte, ce qui implique un faible couplage. Néanmoins une faible contrainte de compression peut augmenter considérablement l'aire de ces boucles d'hystérèse. Cela est due au retournement de la polarisation orthogonalement à la contrainte de polarisation [Forrester-2005]. Les contraintes ont donc beaucoup d'influence sur le comportement électrique.

La polarisation et les déformations sont donc intimement liées dans le titanate de baryum. Les déformations peuvent empêcher ou faciliter l'instabilité ferroélectrique. L'instabilité ferroélectrique ayant plusieurs directions équivalentes pour s'exprimer, une contrainte mécanique peut permettre de hiérarchiser ces directions. Cette liaison peut être très intéressante dans le cas des actionneurs, où de grands déplacements sont générés par application d'un champ électrique.

### 1.1.3 Transition de phase

L'instabilité sur le plan électrique est donc le propre du comportement ferroélectrique. Ce comportement est aussi influencé par la température. Une des influences les plus impor-

1. «i'm actually doing this! for fun!»[Dan Osman]



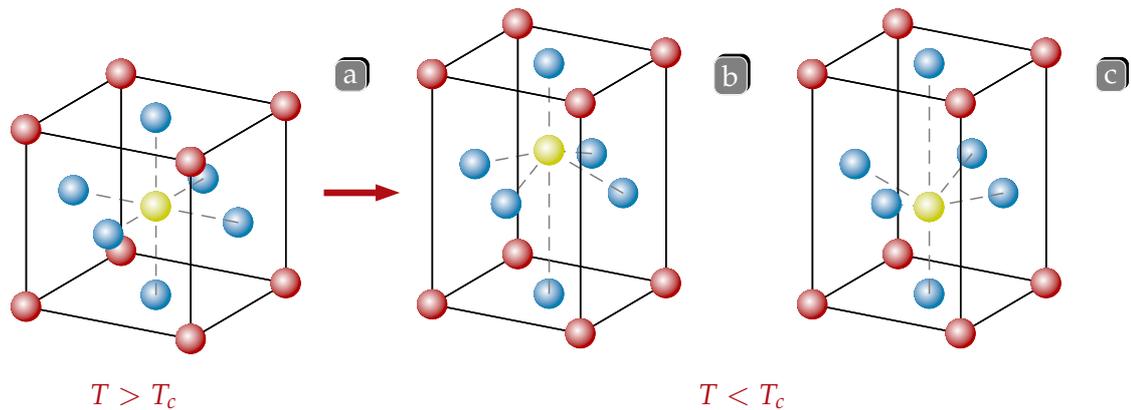
**Figure 1.2** L'observation d'une courbe hystérétique est considérée comme nécessaire pour établir la ferroélectricité. On définit les quantités  $\mathbf{Pr}$  comme la polarisation rémanente différente de la polarisation spontanée  $\mathbf{Ps}$  et le champ coercitif  $\mathbf{Ec}$

tantes, concerne la disparition de la ferroélectricité, au-delà d'une certaine température. La seconde influence notable est une variation de l'anisotropie du comportement spontané.

Le titanate de baryum est paraélectrique à haute température. Sa structure est alors cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  et la polarisation spontanée est nulle. En dessous de 393K la structure devient tétragonale et ferroélectrique ( $P4mm$ ). La polarisation spontanée dans cette phase est de  $33\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [Wemple-1968]. Cette transition comme celles qui vont suivre, est accompagnée de déplacements atomiques, principalement du titane relativement aux oxygènes et d'une déformation globale comme illustré [fig 1.3]. Ces déplacements sont, relativement au paramètre de maille ( $3.994\text{Å}$ ),  $\delta\text{Ti} = 0.0215$ ,  $\delta\text{O}_1 = -0.0233$  et  $\delta\text{O}_2 = -0.01$ . En dessous de 278K la stabilité passe en faveur d'une phase orthorhombique ( $Amm2$ ). La polarisation spontanée mesurée est de  $36\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Une dernière transition de phase apparaît vers 183K, où la phase en équilibre est rhomboédrique pour une polarisation spontanée de  $27\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . [fig 1.5].

Polarisation et déformations sont donc dépendantes de la température. Une mesure de la polarisation spontanée [fig 1.4a] et des paramètres de maille est donnée [fig 1.4b]. On observe clairement l'effet des transitions de phase ainsi que les hystérésis de transformation. Ces transitions de phase apparaissent aussi dans les mesures des constantes diélectriques. Ces caractéristiques représentent donc la du comportement ( [fig 1.2]) au voisinage d'une polarisation donnée, généralement la polarisation spontanée [fig 1.4c].

On remarque que les constantes diélectriques sont très fortes au voisinage d'une transition de phase ce qui peut être d'un grand intérêt technologique. De plus on remarque que dans sa direction, la polarisation a plus de difficultés à s'accroître ( $\epsilon_s = 200\epsilon_0$ ,  $\epsilon_0$  étant la permittivité du vide) que dans une direction perpendiculaire ( $\epsilon_s = 4000\epsilon_0$ ).



**Figure 1.3** Structure Cristalline de  $BaTiO_3$  au voisinage de la température de Curie. a) La structure est paraélectrique et cubique. b) et c) juste en dessous de la température critique on observe un déplacement des ions. La phase devient ferroélectrique. [Ahn-2004].

#### 1.1.4 Structure de polarisation

D'autres phénomènes se manifestent lors du renversement de la polarisation par application d'un champ électrique. Nous avons noté précédemment [Chapitre 1.1.2 page 5] que le cycle d'hystérésis était modifié par des transformations de la structure de polarisation en domaine. Nous allons souligner ce phénomène dans les cas particuliers du monocristal, dans les couches minces et puis montrer l'intérêt des nanostructures.

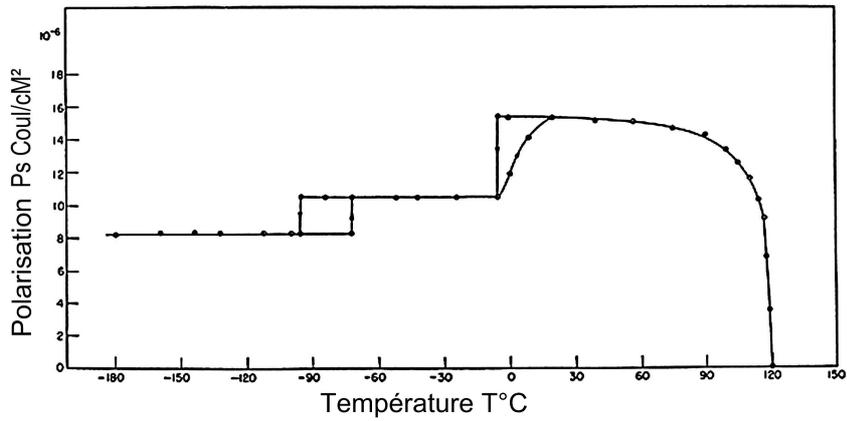
##### Dans le mono-cristal

Sur la figure [fig 1.6a] sont représentés les résultats de l'application d'un champ électrique parallèle à une contrainte mécanique uniaxiale sur un monocristal de  $BaTiO_3$ . Le monocristal a été orienté et pré-polarisé suivant la direction du champ électrique. L'expérience s'est déroulée à température ambiante, favorisant les phases de types tétraogonales. Ces résultats montrent, suivant différentes étapes d'application du champ électrique, l'évolution d'une des nombreuses parois de domaines. Les différents domaines se manifestent sous lumière polarisée, mettant en évidence un domaine polarisé suivant la direction du champ électrique (partie sombre) qui laisse sa place à un domaine polarisé suivant la direction orthogonale au champ (partie éclairée).

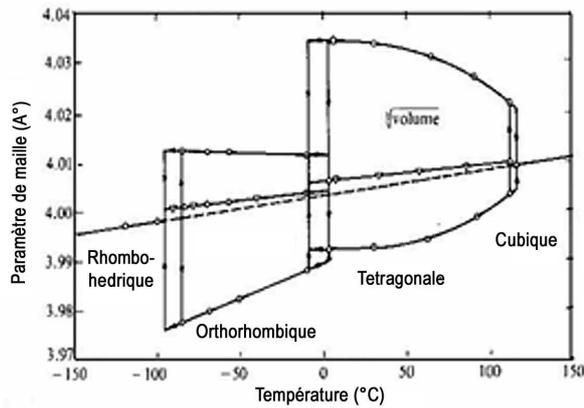
Notons qu'au départ le cristal était uniformément polarisé suivant la direction du champ et que l'application de la contrainte de compression a été suffisante pour créer une structure non uniforme de polarisation. Le champ électrique permet de passer d'une structure uniformément polarisée, à une structure en domaines lorsque le champ devient insuffisant.

Sur ces figures apparaît donc simultanément la coexistence de deux parties uniformément polarisées, appelées domaines de polarisations. Ces deux domaines ont des polarisations différentes, mais surtout orthogonales. La frontière entre ces deux domaines est nommée mur de domaines à  $90^\circ$ . De façon générale on appelle mur à  $180^\circ$  une transition entre domaines polarisées dans la même direction, mais pas dans le même sens et mur à  $90^\circ$  [fig 1.7] les autres types de parois.

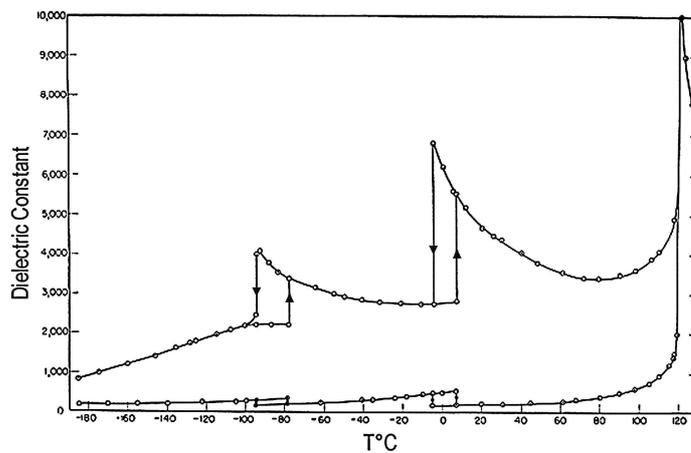
Sur la figure [fig 1.6b] sont représentés les résultats d'une expérience similaire à [fig 1.6a]. Un monocristal de  $BaTiO_3$  y est soumis à un champ électrique, non préalablement polarisé



a) Une des premières courbes de polarisation spontanée en fonction de la température [Merz-1949]. De bien meilleures valeurs peuvent être trouvées dans [Merz-1953] ou [Wemple-1968]

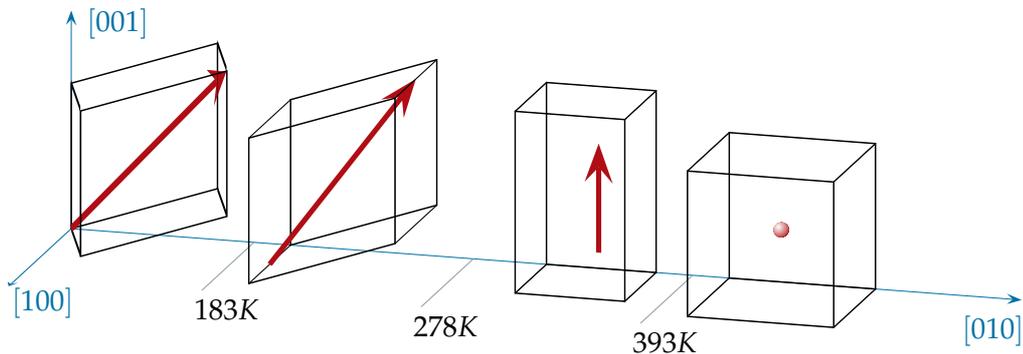


b) Evolution des paramètres de maille en fonction de la température d'après [Kingery-1976]



c) Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température d'après [Merz-1949]

Figure 1.4 Influence marquée de la température dans le comportement ferroélectrique.



**Figure 1.5** Les transitions de phases de  $\text{BaTiO}_3$ . Suivant la température, la polarisation ( $\rightarrow$ ) suit spontanément des directions  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  puis  $\langle 100 \rangle$  pour devenir nulle après la température critique de 393K. La déformation ( $\square$ ) suit ces directions spontanées.

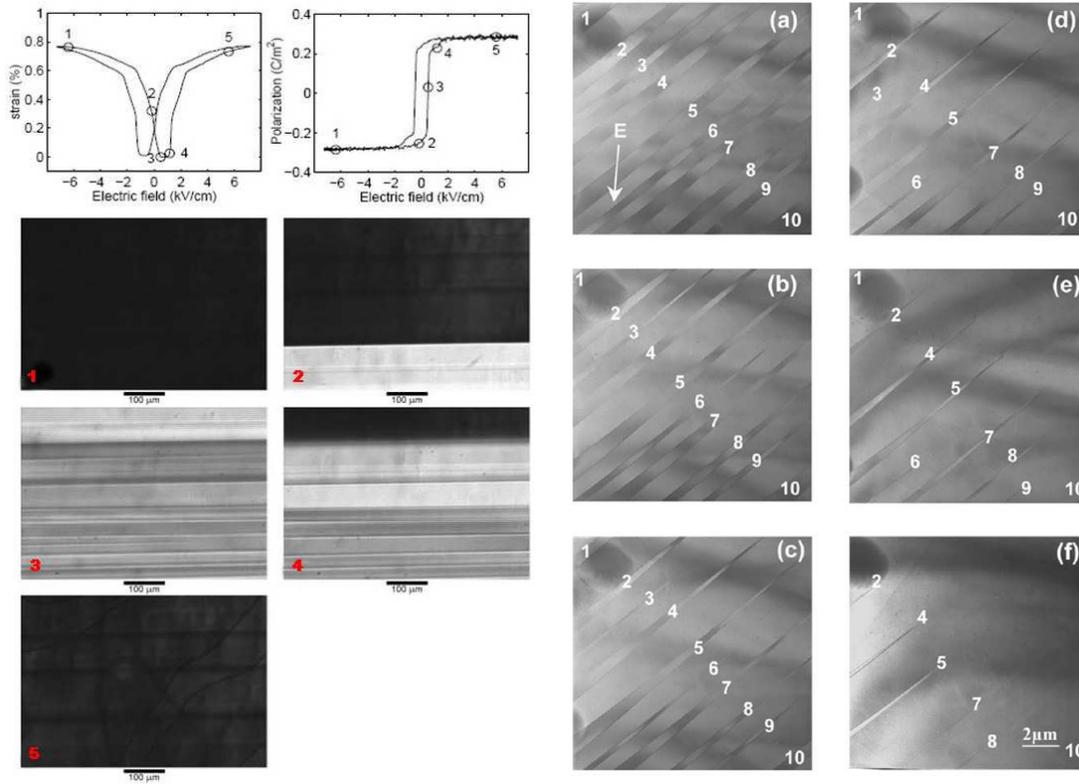
avant l'expérience et siège d'une structure initiale en domaine. La structure en domaine est observée au microscope électronique à transmission. On observe bien de même que la structure évolue en fonction du champ électrique. Cette expérience montre en plus, une structure en forme d'aiguille caractéristique des domaines à  $90^\circ$ . À nouveau, une contrainte mécanique peut jouer un rôle important sur les domaines à  $90^\circ$ , comme ceci est montré [fig 1.6c]. Dans cette dernière expérience le monocristal est soumis à une contrainte mécanique de compression uniquement. La structure de polarisation est observée grâce à un AFM/PFM, et l'on mesure la largeur d'un domaine orthogonal à ses voisins. La partie AFM permet d'observer les déformations de surface générées par le retournement de la structure, et la partie PFM permet d'observer la polarisation elle-même.

Ainsi, on peut conclure que la génération de domaines permet au matériau de minimiser efficacement l'effet des contraintes mécaniques et électriques tout en respectant le caractère spontané du comportement. Le champ électrique attire la polarisation dans son sens. La contrainte mécanique favorise les directions de la polarisation orthogonale à la direction d'application de cette contrainte. Dans les trois expériences présentées [fig 1.6], la structure de polarisation a été grandement aidée par les contraintes mécaniques, tout au contraire du champ électrique appliqué qui tend à uniformiser le champ de polarisation. De la même manière, le mouvement des parois de domaines, sous l'effet de contraintes mécaniques ou électriques, contribue donc grandement aux réponses diélectriques et piézoélectriques.

### Les couches minces

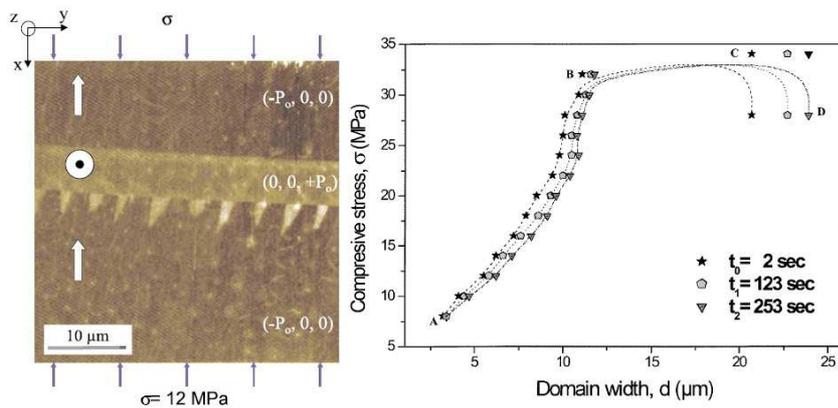
Les contraintes mécaniques ne sont pas les seules à favoriser une structure en domaines. Plus généralement tout ce qui peut empêcher la polarisation d'atteindre sa direction privilégiée est susceptible de provoquer une structuration de la polarisation. Par exemple des défauts internes comme les lacunes ou les dislocations, sources de grandes déformations locales, mais aussi de contraintes électrostatiques, créent de tels domaines [Liu-2006]. Les conditions aux limites libres peuvent être également sources de non uniformité de la polarisation.<sup>2</sup>

2. «what do you think? is this insane?»[Dan Osman]



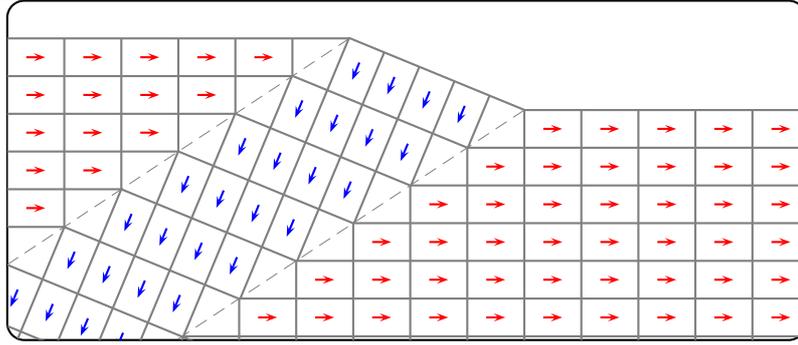
**a** Agencement en domaines vu sous lumière polarisée. Le monocristal de  $\text{BaTiO}_3$  est sujet à un champ électrique variable et une contrainte mécanique uniaxiale de  $-1.07\text{MPa}$ . Les courbes d'hystérésis montrent les différentes étapes d'application du champ. . [burcsu-thesis]

**b** Structure de polarisation vue sous microscope électronique à transmission. Le monocristal de  $\text{BaTiO}_3$  possède un agencement qui varie en fonction du champ électrique appliqué. [Zhang-2006]



**c** Evolution de la taille d'un domaine en fonction d'une contrainte de compression. À gauche est montrée l'étape à  $12\text{MPa}$  où l'on observe le domaine à  $90^\circ$ . [Munoz-2001];

**Figure 1.6** L'agencement en domaines de polarisation permet de supporter des contraintes mécaniques ou électriques. En particulier les domaines à  $90^\circ$  sont très répandus dans  $\text{BaTiO}_3$ .



**Figure 1.7** Schéma de la structure de polarisation avec deux domaines à 90° ([Vlooswijk-2007], [Shilo-2004]).

Les couches minces ferroélectriques sont soumises à deux types de contraintes. Tout d'abord, celles provenant du substrat qui, par continuité avec la couche mince, produit généralement une contrainte plane. Ensuite, d'un point de vue électrostatique, la polarisation est équivalente à un déséquilibre de charge. Ainsi au voisinage d'une surface, une polarisation uniforme est équivalente à une répartition uniforme de charge libre. Cette répartition crée à son tour un champ dit dépolarisant qui vient contrer la polarisation. Cette répartition de charge peut être uniformisée à l'aide d'une ou plusieurs électrodes. Le champ dépolarisant peut être supprimé si ces électrodes sont en court circuit.

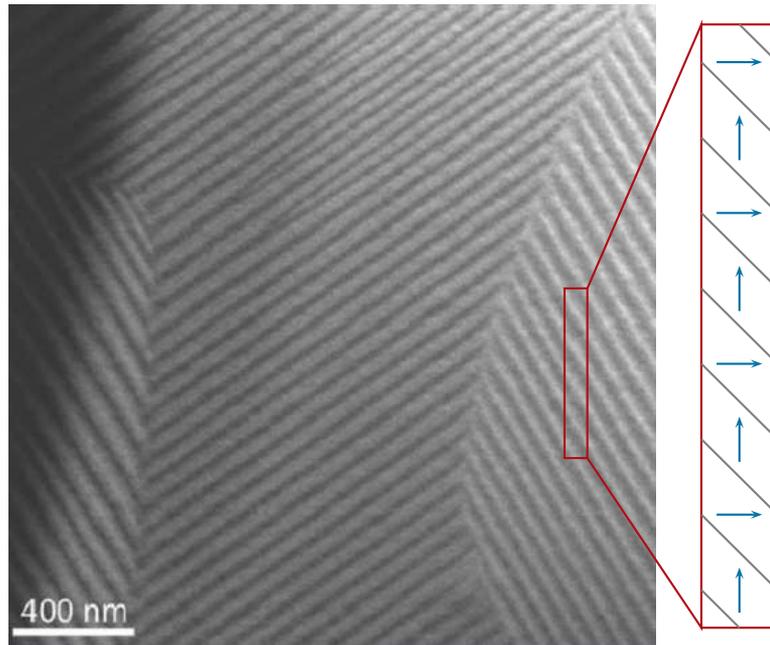
L'effet de la concurrence entre ces contraintes mécaniques et électriques produit un agencement particulier de la polarisation. Lorsque la contrainte plane est de compression et que le champ dépolarisant est compensé, par exemple, par une électrode, la polarisation a tendance à s'exprimer orthogonalement à la contrainte, tout comme précédemment pour le monocristal. Inversement, si la contrainte mécanique est faible et le champ dépolarisant très actif, par exemple à cause de l'épaisseur de la couche, la polarisation peut fortement diminuer voir disparaître.

En combinant une contrainte plane de compression et un champ dépolarisant, la structure peut s'orienter en bandes périodiques de domaine à 180°, [Streiffer-2002]. De même, dans des lamelles d'épaisseurs variables, la polarisation se structure périodiquement en domaine à 90° [Schilling-2006]. La périodicité dépend alors de l'épaisseur [fig 1.8a]. Plus précisément la relation période-épaisseur est linéaire sur plusieurs ordres de grandeur [fig 1.8b]. Cette relation initialement proposée par Kittel [Kittel-1949], est typique du comportement dit ferroélectrique. Dans le cas qui nous intéresse, la relation [Roytburd-1976] concorde bien avec les résultats expérimentaux. Cette relation est basée sur le coefficient de cisaillement  $G$  du premier gradient de la polarisation :

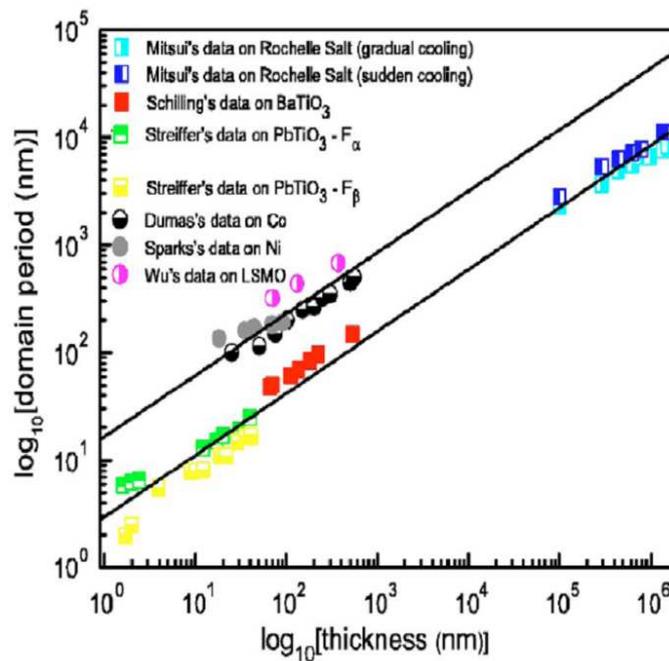
$$w^2 = \frac{4\pi^3}{8.42} \frac{\gamma d}{G(\epsilon_a - \epsilon_c)^2}$$

( $w$  la période de la structure,  $d$  l'épaisseur de la couche,  $\epsilon_a$  et  $\epsilon_c$  sont les deux déformations spontanées de la phase tétragonale à température ambiante).  $\gamma = 3.10^{-3} J.m^{-2}$  est relié à la densité de domaines. Le coefficient  $G$  sera noté dans notre modèle  $G44$ .

Au vu de ces expériences, on peut remarquer qu'il est plus facile de créer des structures avec des parois 90° que 180°. De plus la taille des parois de domaines est importante. L'épaisseur d'une paroi 90° est comprise entre dix et vingt nanomètres et entre 0.4 nm et 0.6 nm pour une paroi 180° [Hlinka-Marton-2006]. Il est à noter que les prédictions sur la forme et



**a** Image Met d'une lamelle de  $\text{BaTiO}_3$ , montrant un agencement en domaine à  $90^\circ$  [Schilling-2006]



**b** Loi de Kittel sur plusieurs ordres de grandeur d'épaisseur de lamelle, [Schilling-2006]

**Figure 1.8** Agencement en domaine à  $90^\circ$  dans des lamelles de  $\text{BaTiO}_3$  monocristalline coupé au FIB. L'épaisseur variable de la lamelle est comprise entre 70 et 530 nanomètres. [fig 1.8a] montre cet agencement en domaines alternés. L'alternance est directement fonction de l'épaisseur. [fig 1.8b] regroupe la concordance de la loi de Kittel [Kittel-1946] sur différents matériaux. [Schilling-2006].

les épaisseurs de ces murs sont basées essentiellement sur le coefficient  $G_{44}$ .

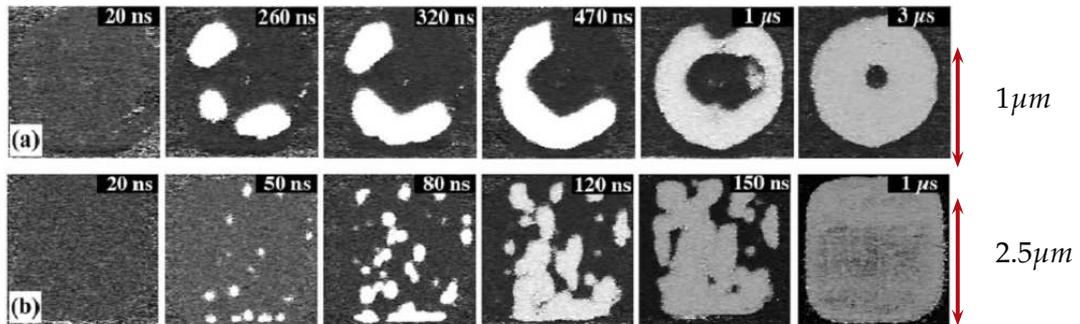
### Agencement dans d'autres nano-structures

L'intérêt de l'étude de tel agencement est suscité par une meilleure compréhension du comportement ferroélectrique d'une part, mais aussi pour la conception de dispositifs de plus en plus petits d'autre part. En outre, ces effets sont dus en grande partie aux conditions aux limites. Nous avons précédemment souligné le cas des couches minces ferroélectriques, mais d'autres types de structures ont été étudiées dans la littérature. La figure [fig 1.9a] montre la dynamique de la polarisation dans des capacitances de PZT de forme circulaire ou carré, et de taille micro-métrique. La vision de la polarisation et l'application du champ électrique se fait par PFM [Gruverman-2008]. La forme circulaire favorise la formation de vortex, contrairement à la forme en carré. Le retournement de la polarisation, plus rapide dans le cas du carré, se fait en quelques micros secondes.

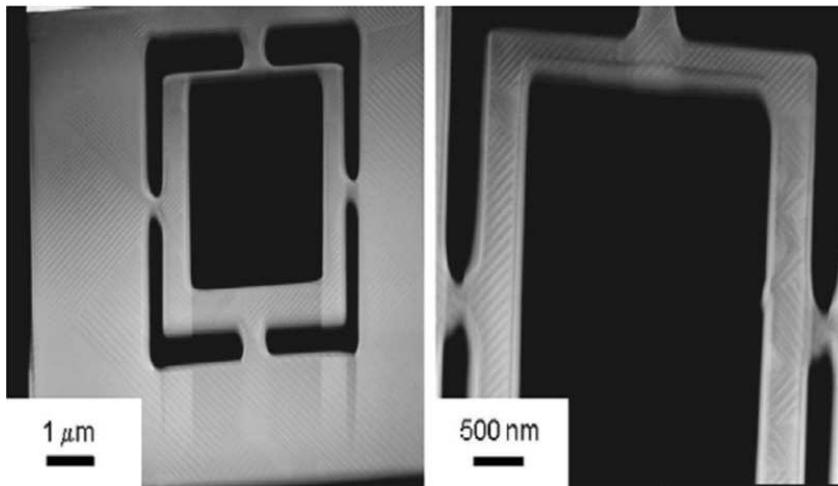
La figure [fig 1.9b] montre l'agencement en domaines dans des nano-colonnes monocristallines de  $BaTiO_3$  au FIB [Schilling-2006-2], observé au microscope électronique à transmission. Cet agencement est essentiellement composé de murs à  $90^\circ$ , montrant que malgré la forte contrainte électrostatique, due à la forme des systèmes, sur la polarisation, ces contraintes ne sont majoritairement pas responsables de cet agencement. De plus la périodicité de cet agencement suit toujours la loi de Kittel exposée précédemment dans les couches minces, l'épaisseur étant remplacée par les dimensions latérales des colonnes.

De nombreux autres exemples existent. La figure [fig 1.9c] montre des nano-anneaux de PZT de cinq à dix nanomètres d'épaisseur et jusqu'à cinq nanomètres de diamètre [Zhu-2006]. La figure [fig 1.9d] montre des nano tubes de  $SrBi_2Ta_2O_9$  (SBT) accrochés sur un substrat de silicium [Morrison-2003]. Ces structures peuvent être très intéressantes pour les matériaux composites.

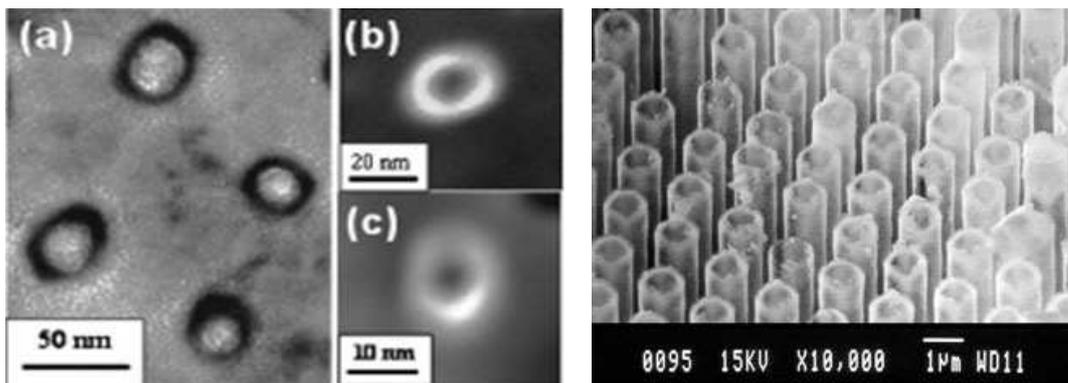
Un des objectifs de cette thèse est de mettre en place un modèle permettant de modéliser de telles structures, en particulier pour des échelles allant du nanomètre au micromètre.



(a) Nano-capacitances de PZT



(b) nano-colonnes BaTiO<sub>3</sub>



(c) nano-anneaux de PZT

(d) nano-tubes de SBT

**Figure 1.9** Différentes formes sont étudiées pour mieux comprendre la façon dont l'agencement en domaines se met en place, ou pour accéder à des propriétés particulières

## 1.2 Différents modèles pour différentes hypothèses

Nous venons d'observer un type de comportement très riche, influencé par de multiples variables couplées, présentant des instabilités. Ces observations ont été principalement faites pour le monocristal. On peut ajouter évidemment les problèmes classiques pour les matériaux cristallins associés aux joints de grains, les défauts comme les lacunes ou les dislocations. Prédire ou expliquer un comportement d'un tel matériau devient très difficile. Le défi réside essentiellement dans le choix des simplifications, pour prédire ou comprendre les données expérimentales. Dans cette optique le modèle de Landau a apporté une contribution, car il permet, sans pour autant expliquer, de décrire ce que l'on mesure, et donc aussi de prédire. Parallèlement, des progrès significatifs dans les calculs *ab-initio* ont eu lieu, ce qui a permis un bond en avant dans la compréhension de ces matériaux. Entre ces deux modèles extrêmes se trouve les Hamiltoniens effectifs. Ces modèles ont permis d'appréhender avec succès des systèmes de plus grandes tailles que les calculs *ab-initio*, tout en conservant les atouts de ces derniers.

On peut noter que par ailleurs, à côté de ces trois modèles qui nous intéressent particulièrement, d'autres modèles apportent aussi des informations intéressantes. Ce sont à la fois des modèles très phénoménologiques, visant à reproduire les courbes d'hystérésis, ou des modèles très fins basés sur la dynamique moléculaire, ou des modèles de type "core-shell". Cette section se consacre aux trois modèles qui intéressent et sur lesquels se base le travail de cette thèse.

### 1.2.1 Calculs *ab initio*

On entend par *ab initio* ou *premier principe*, les calculs s'appuyant uniquement sur les principes de la mécanique quantique, et qui donc ne font pas intervenir d'interpolation ou de correction basées sur des expériences. La théorie de la fonctionnelle densité (DFT) est celle qui a été la plus utilisée, avec succès, pour les ferroélectriques de tout genre, et qui a permis de mieux comprendre un certain nombre de mécanismes fondamentaux.

Deux avancées majeures ont permis une compréhension plus fine. La première concerne le calcul de la polarisation en mécanique quantique. La polarisation, contre-intuitivement, ne peut pas s'exprimer par la densité de moment dipolaire. La première raison est qu'à l'échelle atomique cette définition dépend du choix de la cellule unitaire. La seconde raison est que les conditions aux limites périodiques contredisent une telle définition. C'est ainsi que la polarisation est exprimée sous la forme d'un gain de phase de la fonction d'onde lors du passage entre deux structures. Cette nouvelle expression définit donc un changement de polarisation uniquement.

La seconde avancée concerne le développement de la méthode de perturbation linéaire, qui permet le calcul du spectre de phonons, des charges effectives, des coefficients piézoélectriques ou élastiques.

Dans les paragraphes ci-dessous, on passe en revue les aspects du comportement ferroélectrique en relation directe avec les approches *ab-initio*.

### Théorie de la fonctionnelle densité

On obtient ici les propriétés physiques du système par la minimisation de son énergie en fonction des électrons et les noyaux.

La première hypothèse, dite de Born-Oppenheimer, permet à partir de la position des noyaux de ne considérer que le problème électronique. Cette énergie peut ensuite être décomposée suivant une partie cinétique, une partie interagissant avec un potentiel extérieur,

les interactions coulombiennes entre électrons, et la dernière partie décrivant les interactions entre électrons au-delà.

Les méthodes traditionnelles dans le calcul de la fonction d'onde en particulier, Hartree-Fock ou post-Hartree-Fock, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. La théorie de la fonctionnelle densité vise à remplacer la fonction d'onde comme variable à calculer, multiélectronique et dépendante de  $N$  particules, par la densité.

La probabilité de trouver un électron, de spin  $s$ , dans un élément de volume positionné en  $\mathbf{r}$ , est noté  $n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ . La densité électronique se s'exprime alors à partir du module de la fonction d'ondes  $\psi_i(\mathbf{r})$  (et de son conjugué  $\psi_i^*(\mathbf{r})$ ) :

$$n(\mathbf{r}) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \cdot \psi_i(\mathbf{r}) d^N s d^N \mathbf{r} \quad (1.1)$$

Elle s'annule à l'infini et l'orsqu'on l'intègre dans tout l'espace, elle redonne le nombre d'électrons du système.

Dans ce cadre [Hohenberg-1964, Kohn-1965], il a été prouvé que le potentiel des interactions est décrit à une constante près par la densité électronique de la particule dans son état fondamental.

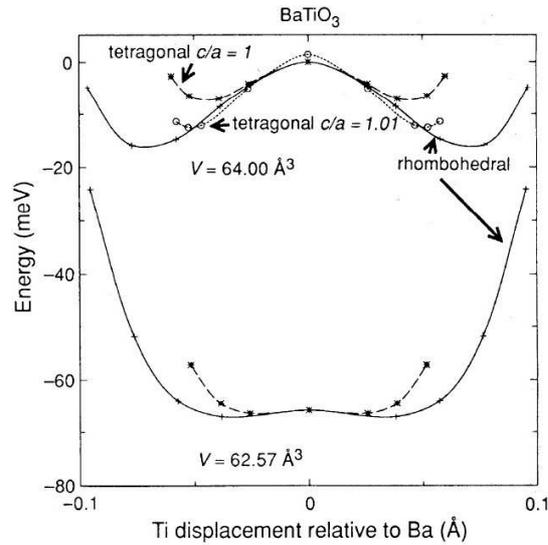
L'avantage de la DFT est sa simplicité. Ce qui fait son succès est sa surprenante précision permettant de calculer la position atomique correspondant à l'expérience à 1% près. À l'inverse, sachant que les ferroélectriques sont très sensibles à une compression hydrostatique, une erreur de 1% pourrait supprimer l'instabilité. De façon à passer outre cette erreur, beaucoup de calculs sont effectués en figeant la structure suivant le paramètre de maille expérimental.

### Quelques résultats

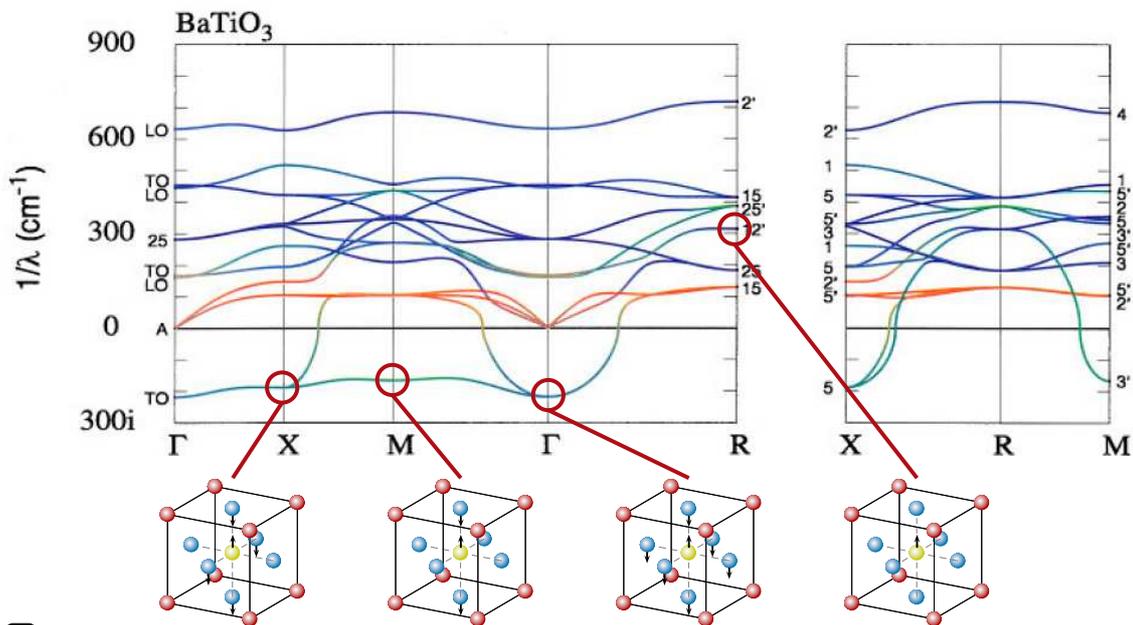
À cause de la présence conjointe de liaisons covalentes et ionique sensibles [Cohen-1992], de grands transferts de charges surviennent lorsque les atomes se déplacent. Ce qui donne de très grandes charges effectives  $Z^*$ . En retour ces grandes charges produisent un champ coulombien, suffisant pour compenser les autres interactions qui ont tendance à stabiliser la structure. En conséquence ces champs coulombiens produisent l'instabilité ferroélectrique, visible par l'intermédiaire du mode dit mou représenté [tab 1.1] ([Ghosez-chap]).

L'énergie en fonction du motif de distorsion atomique, décrit suivant le mode mou, est représentée [fig 1.10a]. Ces courbes montrent une forme en double puits de potentiel caractéristiques d'une instabilité. On remarque aussi que les puits sont plus profonds pour des distorsions suivant une direction [111] que dans une direction [100]. De plus l'effet d'une contrainte hydrostatique se fait ressentir autant sur les niveaux d'énergies que sur la forme de ces courbes. Ce qui souligne la grande sensibilité de l'instabilité relativement aux déformations, plus précisément la possibilité de faire disparaître l'instabilité grâce à une pression hydrostatique, ou au contraire la croissance de l'instabilité grâce à une déformation uniaxiale imposée [Cohen-1992].

La figure [fig 1.10a] montre l'influence de la distorsion collective. Ce motif de distorsion a une signature dans le diagramme de phonon [fig 1.10b] au point dit  $\Gamma$  (vecteur d'onde nulle). Le mode transverse optique (TO1 [fig 1.15]) montre en  $\Gamma$  une fréquence de vibration imaginaire. Cette fréquence est directement liée à la courbure négative, au voisinage de la distorsion nulle, dans le diagramme [fig 1.10]. Par ailleurs ce mode, est relativement plat entre les trois points de haute symétrie  $\Gamma$  (0,0,0), X (0,5,0,0) et M(0,5,0,5,0) contrairement au voisinage du point R(0,5,0,5,0,5) où le comportement se stabilise. Les distorsions en  $\Gamma$  suivant ce mode transverse optique sont reportées [tab 1.1].



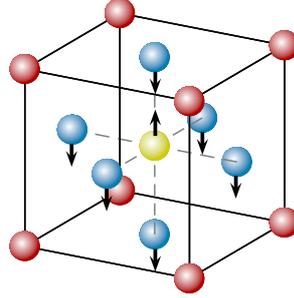
**a** Calcul *ab initio* de l'énergie en fonction des distorsions décrites par le mode mou pour BaTiO<sub>3</sub> [Cohen-1992]. L'effet d'une déformation de forme tetragonale est représenté en pointillé, et en trait plein celui d'une déformation rhomboédrique. L'effet d'une compression hydrostatique est aussi représenté.



**b** Diagramme de dispersion (fréquence de vibration en fonction du vecteur d'onde) de BaTiO<sub>3</sub>. Le chemin parcouru dans l'espace du vecteur d'onde est symbolisé par des points de haute symétrie de la zone de Brillouin :  $\Gamma = (0,0,0)$ ,  $X = (0.5,0,0)$ ,  $M = (0.5,0.5,0)$  et  $R = (0.5,0.5,0.5)$ . D'après [Ghosez-1999]. Certains motifs de distorsions sont schématisés en des points particuliers tel ceux de plus basse énergie (en  $\Gamma$ ) symbolisant l'instabilité ferroélectrique

**Figure 1.10** L'identification de l'instabilité ferroélectrique avec le calcul de l'énergie en fonction de distorsions particulières a), et du calcul du diagramme de phonons b). On remarque sur le diagramme de phonons un motif de distorsion particulier qui minimise l'énergie en  $\Gamma$ . En fonction de l'amplitude de ce motif, l'énergie forme une courbe en double puits de potentiel, caractéristique d'une instabilité. En  $\Gamma$  (b)) la fréquence est imaginaire, cette fréquence est liée à la courbure négative de l'énergie dans a). On remarque aussi dans a) que l'énergie est très sensible aux déformations.

$\tilde{\zeta}_{Ba}$	$\tilde{\zeta}_{Ti}$	$\tilde{\zeta}_{O\perp}$	$\tilde{\zeta}_{O\parallel}$
0.20	0.76	-0.53	-0.21
$Z_{Ba}^*$	$Z_{Ti}^*$	$Z_{O\perp}^*$	$Z_{O\parallel}^*$
2.75	7.16	-5.69	-2.11



**Table 1.1** Valeurs et schématisation des distorsions de la maille élémentaire [King-Smith-1993] décrites par le mode mou [fig 1.10b]. Les charges effectives de chaque ion sont aussi données [Zhong-1994]. On remarque la grande implication de l'ion titane dans ses déplacements et dans sa charge effective.

La description précédente a été restreinte à une partie du comportement représenté par des mouvements collectifs. Il faut souligner que la distorsion d'une seule cellule unitaire (représentée par cinq atomes A,B et trois Oxygènes) peut ne pas être instable si la structure environnante stabilise cette cellule. On étudie alors la distance ou la taille à partir de laquelle le motif de distorsion peut se stabiliser.

### 1.2.2 Modèle de Landau

Le modèle de Landau [Landau-1965], utilisé pour la première fois pour  $BaTiO_3$  par Devonshire [Devonshire-1949], se base principalement sur trois principes. i) La recherche des degrés de liberté devant décrire le problème thermodynamique. Physiquement, pour les pérovskites, on reconnaît le couple température-entropie, le couple déplacement électrique-champ électrique et le couple contrainte mécanique-déformation. ii) Il existe une phase de référence servant de base dans la description de la transformation. Pour les pérovskites, cette phase est généralement non polaire, et est celle de plus haute symétrie. iii) Par hypothèse l'énergie libre peut s'exprimer suivant un développement de Taylor en fonction des degrés de liberté choisis et autour de la phase de référence choisie. Nous allons d'abord expliciter ce modèle très utilisé dans les ferroélectriques, puis nous verrons quels résultats sont recherchés avec ce modèle.

#### La polarisation

Soit un volume  $\Omega$  caractérisé par son énergie libre  $\mathcal{F}$ . Le problème qui intéresse le plus souvent est celui de l'évolution de la polarisation en fonction de la température. Soit  $\mathbf{P}$  le paramètre macroscopique qui représente la polarisation moyenne de  $\Omega$  et  $T$  sa température. Soit aussi  $\boldsymbol{\sigma}$  la contrainte macroscopique appliquée sur  $\Omega$ . Le problème se situe particulièrement autour de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique. La phase de symétrie la plus basse au voisinage de cette température est la phase cubique. Au voisinage de cette température, au voisinage de la phase cubique et en fonction des variables  $(\mathbf{P}, T, \boldsymbol{\sigma})$ , l'énergie libre s'exprime au huitième ordre par :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}(T, \mathbf{P}, \boldsymbol{\sigma}) = & F_0(\boldsymbol{\sigma}) + \alpha_1(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \alpha_{11}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) \\
 & + \alpha_{12}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) + \alpha_{111}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) \\
 & + \alpha_{112}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^4(P_y^2 + P_z^2) + P_y^4(P_x^2 + P_z^2) + P_z^4(P_x^2 + P_y^2)) + \alpha_{123}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^3 P_y^3 P_z^3) \\
 & + \alpha_{1111}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^8 + P_y^8 + P_z^8) + \alpha_{1112}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^6(P_y^2 + P_z^2) + P_y^6(P_x^2 + P_z^2) + P_z^6(P_x^2 + P_y^2)) \\
 & + \alpha_{1122}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^4 P_y^4 + P_x^4 P_z^4 + P_y^4 P_z^4) + \alpha_{1123}(T, \boldsymbol{\sigma})(P_x^4 P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_y^4 P_z^2 + P_x^2 P_y^2 P_z^4) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

À l'équilibre l'énergie libre est minimale :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(T, \mathbf{P}, \boldsymbol{\sigma})}{\partial \mathbf{P}} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}(T, \mathbf{P}, \boldsymbol{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = 0 \tag{1.3}$$

On peut remarquer que le développement autour de la phase cubique impose une symétrie cubique des tenseurs du développement dont les  $\alpha_i$  sont les coefficients. C'est pour cela et par le principe de Neumann, que les rangs impairs du développement sont nuls. Les variables étant macroscopiques, plus le solide sera uniformément polarisé plus ce développement sera adéquat pour décrire l'énergie libre. Pour des raisons de stabilité globale, les coefficients de l'ordre le plus haut sont généralement positifs (ici  $\alpha_{1111}, \alpha_{1112}, \alpha_{1122}$  et  $\alpha_{1123}$ ). Les coefficients de ce développement sont dépendants de la température et de contrainte, et l'ordre huit n'est pas arbitraire comme nous allons le voir. C'est de ces remarques dont nous allons discuter maintenant.

Commençons par décrire une partie de l'influence de la température. L'idée simple de Landau pour décrire l'instabilité ferroélectrique est de poser :

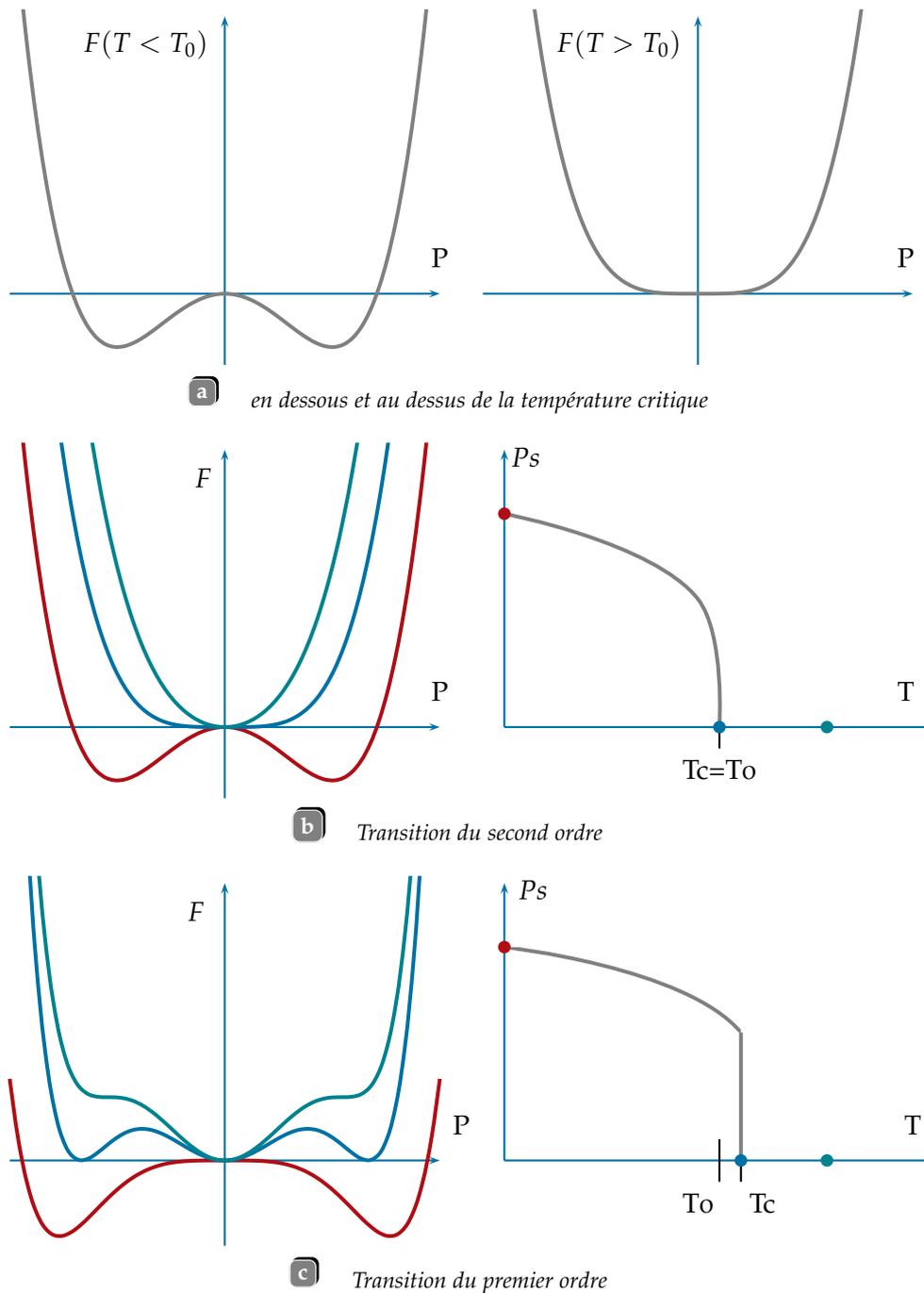
$$\alpha_1(T, \boldsymbol{\sigma}) = \alpha_0(\boldsymbol{\sigma})(T - T_0) \tag{1.4}$$

C'est à dire que le développement limité de l'énergie libre en fonction de la température s'arrête à l'ordre premier sur le premier coefficient. Au voisinage de la température critique ce coefficient est négatif puis positif [fig 1.11a]. Quand le coefficient est négatif, la forme de l'énergie libre se compose de puits de potentiel [fig 1.11a]. Ces puits sont caractéristiques d'une instabilité au voisinage de la polarisation nulle et de multiples positions d'équilibre stable à polarisation non nulle.

Les coefficients du quatrième ordre  $\alpha_{11}(T, \boldsymbol{\sigma})$  et  $\alpha_{12}(T, \boldsymbol{\sigma})$  traitent, contrairement au seul coefficient du second ordre, d'une partie de l'anisotropie. Le terme  $(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4)$  marque une influence sur les directions simples de la polarisation ([100] par exemple) contrairement au terme impliqué par  $\alpha_{12}(T, \boldsymbol{\sigma})$  qui marque une influence plutôt dans les directions rhomboédriques ([111] par exemple). Ainsi, avec trois coefficients, on peut décrire un écart de la phase cubique paraélectrique vers une polarisation dans une direction tétragonale ou rhomboédrique.<sup>3</sup>

Parallèlement, le signe des coefficients  $\alpha_{11}(T, \boldsymbol{\sigma})$  et  $\alpha_{12}(T, \boldsymbol{\sigma})$  jouent un rôle au moment de la transition de phase. 'Suivant leur signe, au moment de la transition, les positions stables de l'équilibre peuvent ne pas disparaître simplement, mais devenir des positions d'équilibre stable locale (et non plus globale), au profit de la position nulle qui globalement devient la plus stable. Cette différence de comportement au voisinage de la transition est définie par les termes de transition du second ordre ( [fig 1.11b] ) et transition du premier ordre ( [fig 1.11c] ).

3. «Toutes les preuves conduisent inévitablement à des propositions qui n'ont pas de preuve! Toutes choses sont connues parce que nous voulons croire en elles!»[ Frank Herbert ] le messie de Dune



**Figure 1.11** a) Énergie libre en fonction de la polarisation. Pour une température inférieure à la température de Curie, le matériau est ferroélectrique. Au dessus, le matériau est paraélectrique. b- c) Énergie libre pour trois températures, avant la transition, à la transition et après. Et évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température. b) Transition du second ordre, la polarisation spontanée suit un chemin continu. c) Transition du premier ordre, la polarisation spontanée suit un chemin discontinu.

	[Bell-2001]	[Li-2005]	[Wang-2006]	unités
$\alpha_1$	$3.34 \times 10^5 (T - 381)$	$4.124 \times 10^5 (T - 388)$	$3.61 \times 10^5 (T - 391)$	$VmC^{-1}$
$\alpha_{11}$	$4.69 \times 10^6 (T - 436)$	$-2.097 \times 10^8$	$4 \times 10^6 (T - 457.5)$	$Vm^5C^{-3}$
$\alpha_{12}$	$3.23 \times 10^8$	$7.974 \times 10^8$	$6.7 \times 10^6 (T - 334.5)$	$Vm^5C^{-3}$
$\alpha_{111}$	$-5.52 \times 10^7 (T - 443)$	$1.294 \times 10^9$	$-3.2 \times 10^7 (T - 434.5)$	$Vm^9C^{-5}$
$\alpha_{112}$	$4.47 \times 10^9$	$-1.950 \times 10^9$	$-2.2 \times 10^9$	$Vm^9C^{-5}$
$\alpha_{123}$	$4.91 \times 10^9$	$-2.500 \times 10^9$	$5.51 \times 10^{10}$	$Vm^9C^{-5}$
$\alpha_{1111}$	0	$3.863 \times 10^{10}$	$4.84 \times 10^{10}$	$Vm^13C^{-7}$
$\alpha_{1112}$	0	$2.529 \times 10^{10}$	$2.53 \times 10^{11}$	$Vm^13C^{-7}$
$\alpha_{1122}$	0	$1.637 \times 10^{10}$	$2.80 \times 10^{11}$	$Vm^13C^{-7}$
$\alpha_{1123}$	0	$1.367 \times 10^{10}$	$9.35 \times 10^{10}$	$Vm^13C^{-7}$

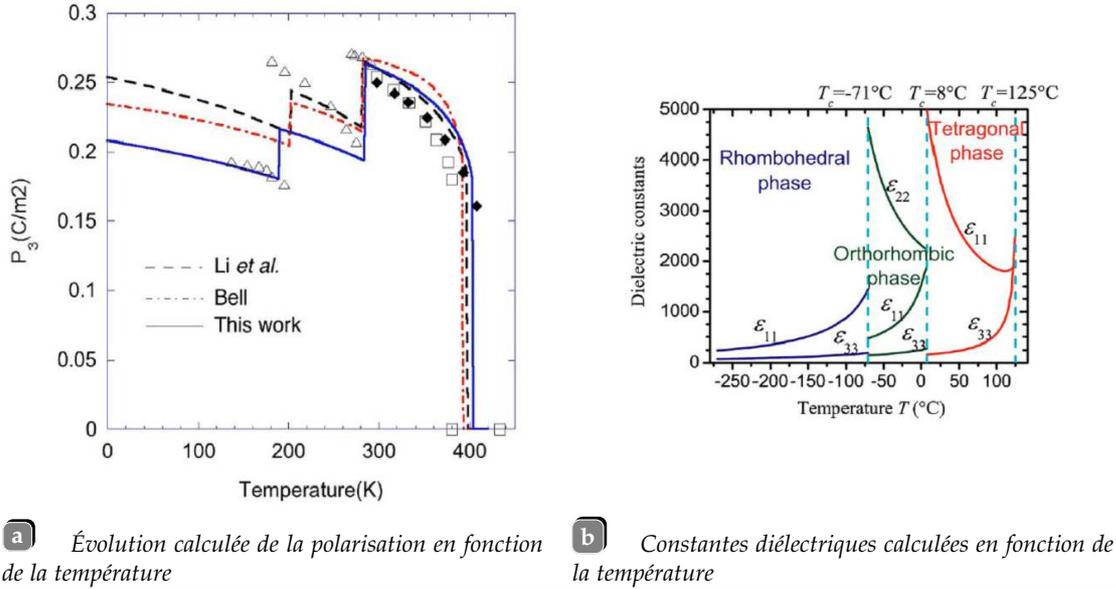
**Table 1.2** Trois jeux de coefficients décrivant l'énergie [Equ. 1.2] en fonction du couple polarisation-température. [Bell-2001] considère un développement au sixième ordre de la polarisation, les deux autres [Li-2005, Wang-2006] considèrent le huitième ordre. À noter que dans [Li-2005] la température peut n'être influente que sur le coefficient du second ordre suivant la partie du comportement sur lequel on se concentre, la succession des transitions de phase ou le comportement à très haute température par exemple.

On peut voir [tab 1.2] un exemple de coefficients pour le développement écrit [Equ. 1.2]. Ces coefficients définissent une énergie libre permettant de décrire le comportement de monocristaux de  $BaTiO_3$  au voisinage de contrainte mécanique nulle. Ces coefficients sont dépendants de la température suivant l'idée de Landau décrite précédemment (1.4). Le premier jeu de coefficients ([Bell-2001]) montre un développement jusqu'au sixième ordre, avec trois coefficients dépendant de la température. Ces trois derniers donnent une préférence aux directions simples de la polarisation. Ce développement permet de simuler une polarisation avec suffisamment de précision suivant les différentes phases en température. Les déformations suivent aussi ces évolutions. Le second jeu de coefficients ([Li-2005]), prend en compte le huitième ordre. Il est aussi efficace que le premier jeu pour décrire les propriétés du mono cristal, mais avec un seul coefficient dépendant de la température. Le troisième jeu de coefficients redémontre la nécessité du huitième ordre dans la description de la phase ferroélectrique à température ambiante, mais aussi de la dépendance en température de certains coefficients afin de simuler correctement la constante diélectrique à haute température.

Chacun de ces différents jeux de coefficients représente une interpolation sur tout un ensemble de mesures expérimentales faites sur des monocristaux de  $BaTiO_3$ . La qualité de l'interpolation est dépendante de ce que l'on cherche, de la qualité de l'échantillon, du nombre de mesures effectuées et de leurs qualités, des méthodes d'interpolations à l'ordre six ou huit. D'où l'écart entre les différents résultats publiés [fig 1.12a].

Les informations déduites du développement [Equ. 1.3] sont très riches. On peut en déduire, à partir de l'équilibre ([Equ. 1.3]), l'évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température [fig 1.12a]. En dérivant une seconde fois par rapport à la polarisation (ou la contrainte), on peut en déduire les constantes diélectriques (ou élastiques) en fonction de la température [fig 1.12b]. Polarisation et constantes diélectriques peuvent être aussi déduites à champ non constant. Ces évolutions, fournissent aussi les températures de transitions des phases successives. Ce développement de Landau permet donc de décrire la succession de transitions de phase pour  $BaTiO_3$  ([fig 1.5]).

Les déformations peuvent être calculées via les coefficients d'électrostriction. Ce qui permet de décrire les déformations spontanées et les coefficients piézoélectriques en fonction de la température ou du champ électrique appliqué.



**Figure 1.12** En résolvant l'équilibre à partir de l'énergie décrite suivant [Equ. 1.2] on peut retrouver l'évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température [Wang-2006] (a) pour les trois jeux de coefficients donnés [tab 1.2]), où les constantes diélectriques en fonction de la température (b) calculées à partir du second jeu de coefficients [Li-2005]

### Déformations et conditions aux limites

L'écriture de l'énergie libre est encore très incomplète puisque l'effet des contraintes mécaniques et des déformations n'est pas explicitement pris en compte. Pour remédier à cela, toujours en respectant les règles de symétrie, on ajoute à l'énergie de Landau ([Equ. 1.2]), la partie mécanique :

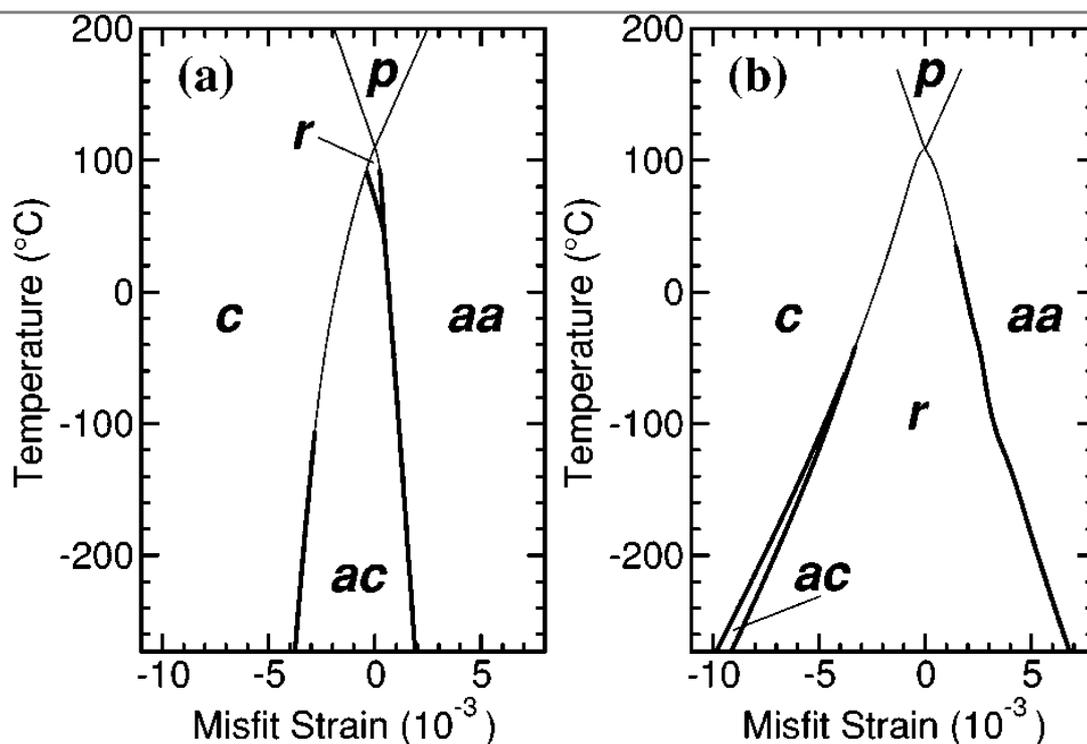
$$\begin{aligned}
 F(T, \mathbf{P}, \boldsymbol{\sigma}) &= F_{\text{Landau}}(T, \mathbf{P}, 0) + F_{\text{meca}}(T, \mathbf{P}, \boldsymbol{\sigma}) \\
 F_{\text{meca}}(T, \mathbf{P}, \boldsymbol{\sigma}) &= -1/2 \mathbf{S}(\boldsymbol{\sigma}) : \boldsymbol{\sigma} - 1/2 \mathbf{Q}(\boldsymbol{\sigma}) : \mathbf{P} \otimes \mathbf{P}
 \end{aligned}
 \tag{1.5}$$

Avec  $\mathbf{S}$  le tenseur du quatrième ordre des compliances et  $\mathbf{Q}$  le tenseur du quatrième ordre d'électrostriction. En petite déformation et en nommant  $\mathbf{v}$  le déplacement mécanique,  $\boldsymbol{\varepsilon} = 1/2(\nabla \mathbf{v} + \nabla^T \mathbf{v})$ , et  $\boldsymbol{\sigma}$  la contrainte mécanique. Dans les couches minces on admet que le substrat impose une déformation plane  $-\boldsymbol{\varepsilon}_s$  (misfit strain) à la couche. On admet par ailleurs que la couche est monocristalline. La condition est donc :

$$\frac{\partial F(T, \mathbf{P}, \boldsymbol{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = -\boldsymbol{\varepsilon}_s = -\mathbf{S}(\boldsymbol{\sigma}) - 1/2 \mathbf{Q}(\mathbf{P} \otimes \mathbf{P})
 \tag{1.6}$$

Ceci nous donne la condition à injecter dans [Equ. 1.5], de façon à obtenir les diagrammes d'équilibre [fig 1.13] en minimisant l'énergie par rapport à la polarisation. Ces diagrammes différencient les domaines pour lesquels la polarisation prend préférentiellement certaines directions. Par exemple pour une trop grande déformation imposée en compression, la polarisation s'oriente suivant la direction de l'épaisseur (phase tétragonale notée c). À l'inverse pour une déformation plane de traction, la polarisation s'oriente dans le plan de la couche (phase orthorhombique notée aa).

De plus à partir de [Equ. 1.6], on peut remarquer que déformation et contrainte sont reliées par le carré de la polarisation. Ainsi, lors de la minimisation, les déformations planes imposées vont jouer un rôle en puissance quatrième et seconde de la polarisation dans l'énergie libre. Ce qui peut changer radicalement l'aspect des transitions de phase que l'on souhaite décrire. On remarque que sur les figures [fig 1.13], les courbes ne sont pas horizontales, ainsi les déformations imposées vont modifier les températures de transitions.



**Figure 1.13** Diagramme de phase, température en fonction de la déformation imposée (misfit strain). Les deux diagrammes montrent la minimisation pour deux jeux de coefficients différents, a) [Pertsev-1998] et b) [Pertsev-1998-II]. Les différentes phases sont notées *c* pour suivant l'épaisseur de la couche, *aa* pour une polarisation dans le plan, *ac* pour une polarisation alternée, *r* pour une polarisation suivant une direction mixte à la fois dans le plan et hors plan, et *p* pour une phase où la polarisation est nulle.

### Structure de polarisation

On se demande maintenant s'il est possible de prédire les structures en domaines de polarisation si caractéristiques des propriétés ferroélectriques. Jusqu'à présent on a considéré que le vecteur  $P$  représentait la moyenne statistique de la polarisation sur un échantillon suffisamment grand. Cela signifie aussi que l'on considèrerait que les variations de la polarisation à travers l'échantillon étaient très faibles. Nous voulons maintenant étudier des systèmes où les variations de la polarisation ne peuvent plus être négligées, comme les couches minces ou le cube quantique (quantum dots).

Les variations de la polarisation, dans un modèle continu sont représentables par les dérivées spatiales de la polarisation. Au premier ordre le gradient de la polarisation peut être introduit pour influencer l'énergie. De plus à partir du moment où l'on suppose que dans le monocristal de  $BaTiO_3$ , les variations de la polarisation sont négligeables, alors on peut

utiliser les coefficients précédents ([tab 1.2]) pour décrire une partie relative aux moyennes locales de la polarisation.

On écrit donc une nouvelle forme de l'énergie, cette fois locale, avec une nouvelle variable  $\nabla P$ , supposée indépendante de  $P$  :

$$\begin{aligned} F(T, P, \nabla P, \boldsymbol{\sigma}) &= F_{Landau}(T, P) + F_{meca}(T, P, \boldsymbol{\sigma}) + F_{Var}(\nabla P) \\ F_{Var}(\nabla P) &= 1/2 G(\nabla P) : \nabla P \end{aligned} \quad (1.7)$$

L'énergie libre est alors simplement l'intégrale de cette énergie locale sur l'ensemble du système. Le terme supplémentaire est très semblable à celui des déformations. Le tenseur du quatrième ordre  $G$  ne possède par hypothèse généralement que trois coefficients indépendants ( $G_{11}$ ,  $G_{12}$  et  $G_{44}$ ) à cause de la symétrie cubique et du fait que l'on ne considère généralement pas les effets de couple et de rotation de la polarisation. Ces trois coefficients peuvent être déterminés avec plus ou moins de précision, en mesurant la taille des murs de domaines sur un profil périodique [fig 1.8a] par exemple. Pour ce faire, il faut relier mathématiquement ces trois coefficients au profil de la variation de la polarisation ([fig 1.14a] et [fig 1.14b]).

Ces relations s'obtiennent par minimisation de l'énergie libre écrite à partir de l'intégration de [Equ. 1.7] avec des conditions aux limites à l'infini définissant la transition entre deux domaines. De façon générale ces relations sont de la forme :

$$U[x] = U^S \frac{\sinh[x/l]}{\sqrt{A + \sinh^2[x/l]}} \quad (1.8)$$

$U[x]$  étant la polarisation dans une des directions. Cette polarisation varie suivant la coordonnée  $x$  et est imposée par  $U[\infty] = U^S$  et  $U[-\infty] = -U^S$ . De cette manière on décrit un mur à  $180^\circ$ ,  $A$  est alors dépendant des coefficients relatifs à la polarisation et aux déformations (décrit dans [Equ. 1.7]). La constante  $l$  décrit la demie épaisseur du mur. Elle est dépendante du premier coefficient  $G_{11}$  de  $G$ . De la même manière, et pour d'autres conditions aux limites, on peut décrire un mur de domaine à  $90^\circ$ , dont la demie largeur sera alors dépendante du coefficient  $G_{44}$  de  $G$ .

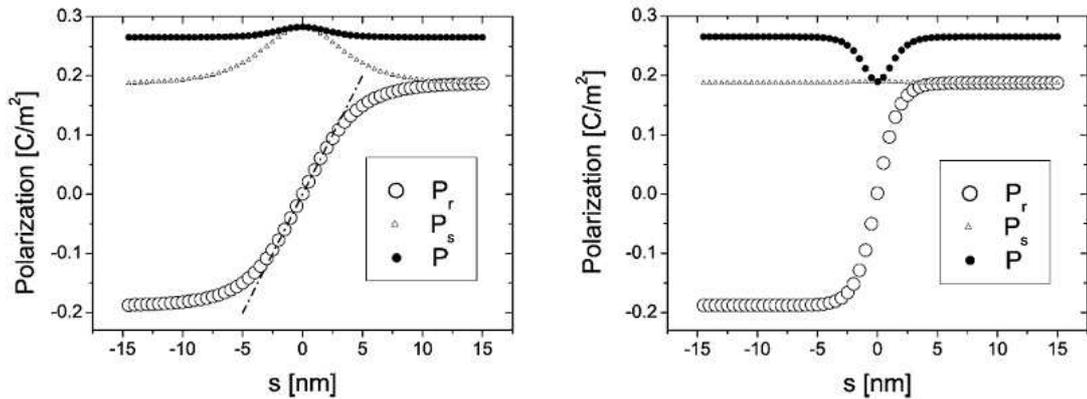
Une fois ces coefficients posés, ces développements prennent tout leurs sens, résolus dans des systèmes complexes comme les couches minces, où les conditions aux limites sont particulières et imposent de grandes variations de la polarisation.

Dans le cas des couches minces, il faut introduire un autre phénomène, celui du champ dépolarisant. Pour cela on ajoute l'effet de charges libres concentrées essentiellement sur les surfaces libres. Ces charges imposent en retour un champ qui contre la polarisation sortante. L'énergie locale s'écrit :

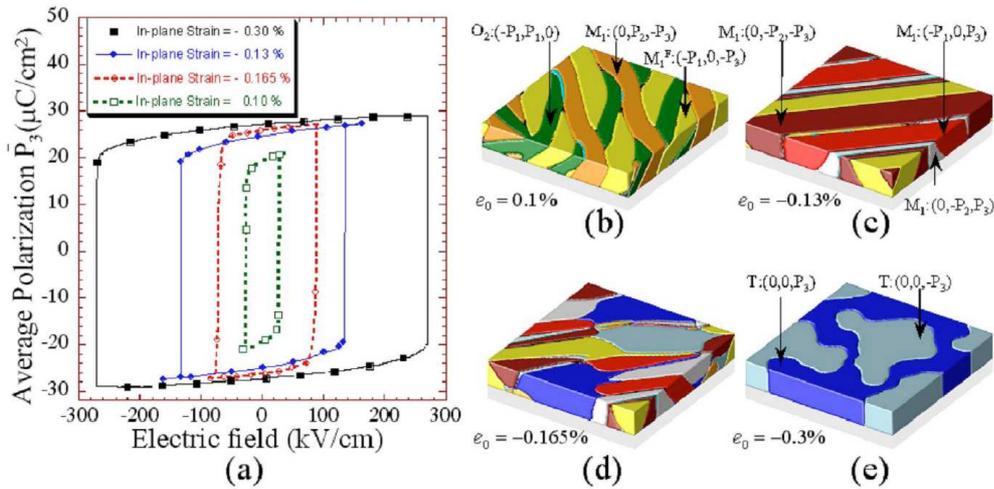
$$\begin{aligned} F(T, P, \nabla P, \boldsymbol{\sigma}) &= F_{Landau}(T, P) + F_{meca}(T, P, \boldsymbol{\sigma}) + F_{Var}(\nabla P) + F_{dep}(P) \\ F_{dep}(P) &= -1/2 \epsilon_0 \mathbf{k}(E) \cdot E - E \cdot P \end{aligned} \quad (1.9)$$

Avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $\mathbf{k}$  un tenseur du second ordre définissant la permittivité relative et  $E$ , le champ électrique dépolarisant calculé à partir de l'équation électrostatique de Maxwell :

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \nabla \phi + P) = 0 \quad (1.10)$$



**a** Mur de domaine  $180^\circ$ , calculé suivant [Equ. 1.8] **b** Mur de domaine  $90^\circ$ , calculé suivant une équation similaire à [Equ. 1.8]



**c** calcul de couches minces par méthode des champs de phase

**Figure 1.14** a) et b) formes de murs de domaines calculées à partir de [Equ. 1.7] d'après [Hlinka-Marton-2006]. c) Calcul de couches minces par méthode des champs de phase d'après [Choudhury-2005]. Plusieurs déformations planes sont testés et produisent différents agencements de la polarisation qui par ailleurs ont différents comportements en fonction du champ électrique.

Les conditions aux limites sont un potentiel imposé uniforme sur les surfaces libres de la couche mince. Ainsi un gradient de potentiel, provoqué par la polarisation, crée un champ dépolarisant contraire à cette polarisation et modifie ainsi l'agencement en domaines.

L'utilisation de [Equ. 1.9], avec les méthodes de champs de phases, est présenté [fig 1.14c]. Sur cette figure l'on peut voir quatre déformations dûes au substrat, provoquant quatre agencements en domaines différents. Afin de compenser ces déformations imposées et le champ dépolarisant, la polarisation n'a d'autre choix que ce s'agencer en domaines, dont une partie de la forme est gérée par les termes dépendant du gradient de la polarisation.

### 1.2.3 Les hamiltoniens effectifs

#### Le modèle et ses hypothèses

Une des propriétés importantes des ferroélectriques est leur comportement en température. Par conséquent, une extension des calculs *ab initio* a été recherchée en fonction de la température, mais aussi pour des systèmes de grandes tailles.

C'est dans cette optique que le modèle hamiltonien effectif a été proposé [Zhong-1994, Zhong-1995, waghmare-1997]. L'approche consiste dans un premier temps, à identifier les degrés de liberté pertinent, puis à développer l'énergie en fonction de ces degrés de liberté. C'est donc à la fois un modèle microscopique et phénoménologique. Cependant, les coefficients du développement sont calculés à partir des calculs *ab initio*.

On examine ici les modes de vibrations de la structure atomique. Les vibrations peuvent être caractérisées par une fréquence en fonction du vecteur d'onde des distorsions. On distingue principalement les modes longitudinaux des modes transverses, suivant que le vecteur d'onde est parallèle aux déplacements ou non. On distingue aussi dans les cas où il y a plus d'un type d'atome, les modes acoustiques des modes optiques suivant la différence de phase, entre deux types d'atomes, des déplacements [fig 1.15].

On cherche donc à écrire l'énergie sous une forme simple et avec un nombre réduit de degrés de liberté. Pour les ferroélectriques comme  $BaTiO_3$ , on peut remarquer que la transition de phase correspond à une stabilisation suivant un mode optique transverse au voisinage du point  $\Gamma$  [fig 1.10b]. Une déformation suit ces distorsions relatives décrites par un mode transverse.

On peut donc simplifier le problème en se basant uniquement sur ces motifs de distorsions atomiques et sur les déformations mécaniques. Plus précisément on tente de se restreindre à ce mode optique transverse, dit mou, ainsi que les modes acoustiques.

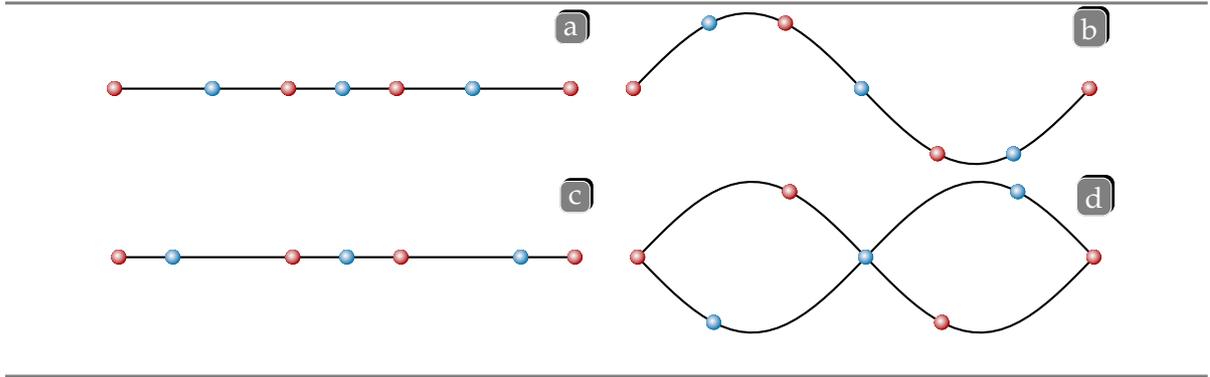
On appelle alors mode local l'amplitude des distorsions décrites par le mode mou, confiné en une seule cellule unité (composée de cinq atomes). On utilise ici le fait que l'équilibre se situe au point  $\Gamma$  et donc les distorsions sont les mêmes entre deux cellules unités. De ce fait, le mode local  $u$  est un champ, qui, s'il est uniforme dans le volume, correspond au mode mou.

Ce mode local  $u$  ainsi défini peut être directement relié à la polarisation  $P$  suivant :

$$P = Z^* \times \frac{u}{Volume} \quad (1.11)$$

$Z^*$  représente la charge effective de Born [Equ. 1.17] et  $Volume$  représente le volume d'une maille unitaire.

Il faut exprimer le développement de l'énergie en fonction des degrés de liberté choisis. Il faut aussi choisir un point de référence pour le développement. La structure cubique semble être la mieux adaptée dans le cas de  $BaTiO_3$ , pour servir de référence.



**Figure 1.15** Différents types de déplacement sont distinguables dans une chaîne diatomique. a) Mode acoustique longitudinal, b) mode acoustique transverse, c) mode optique longitudinal, d) mode optique transverse.

### Formulation

Nous allons ici écrire le développement limité de l'énergie en fonction du mode local  $\mathbf{u}$  et des déformations  $\mathcal{E}$ , au voisinage de la structure cubique. Nous utilisons ici le formalisme provenant de [Zhong-1995] et donc nous utiliserons uniquement pour cette partie, une notation indicielle.

Le hamiltonien effectif est composé de cinq parties :

$$E_{(\mathcal{E}, \mathbf{u})}^{tot} = \sum_{\text{sur les sites}} \left[ E_{\mathbf{u}}^A + E_{\mathcal{E}}^M + E_{\mathbf{u}, \mathcal{E}}^C + E_{\mathbf{u}}^{SR} + E_{\mathbf{u}}^{LR} \right] \quad (1.12)$$

La première est une simple contribution du mode local dans l'énergie [Equ. 1.13]. Cette forme est ajustée directement sur les courbes en puits de potentiels décrivant la variation de l'énergie en fonction de distorsions comme décrit au point  $\Gamma$  ([fig 1.10b], [fig 1.10]). Dans [Zhong-1995], cette partie est développée au quatrième ordre. Il est à noter que bien que cette forme ressemble aux développements de Landau [Equ. 1.2], il n'y a aucune hypothèse sur les signes de ces coefficients ( $\kappa_2, \alpha$  et  $\gamma$ ), si bien que contrairement au Landau, le coefficient du second ordre ( $\kappa_2$ ) est positif.

$$E_{\mathbf{u}}^A = \kappa_2 |\mathbf{u}|^2 + \alpha |\mathbf{u}|^4 + \gamma \left( u_x^2 u_y^2 + u_x^2 u_z^2 + u_y^2 u_z^2 \right) \quad (1.13)$$

La seconde partie prend en compte l'influence des déformations homogènes uniquement. On considère ici que seule la partie linéaire des modes acoustiques nous intéresse. Ainsi cette partie de l'énergie est écrite en fonction du carré des déformations. Pour un seul site cette partie s'exprime :

$$E_{\mathcal{E}}^M = 1/2 B_{11} (\mathcal{E}_{11}^2 + \mathcal{E}_{22}^2 + \mathcal{E}_{33}^2) + B_{12} (\mathcal{E}_{11} \mathcal{E}_{22} + \mathcal{E}_{22} \mathcal{E}_{33} + \mathcal{E}_{33} \mathcal{E}_{11}) \\ + 1/2 B_{44} (\mathcal{E}_{12}^2 + \mathcal{E}_{13}^2 + \mathcal{E}_{23}^2) \quad (1.14)$$

Les coefficients  $B$  sont exprimés en unité d'énergie ( $B_{11} = a^3 C_{11}$ , avec  $a$  le paramètre de maille). Ici nous ne reprenons que la formulation relative aux déformations homogènes. En effet, à cause principalement des conditions aux limites périodiques généralement utilisées, les déformations sont séparées en une partie homogène et une autre partie dite inhomogène décrite à partir des déplacements mécaniques, imposés périodiques.

La troisième partie considère l'influence conjointe des déformations et du mode local. Le couplage exprimé ici est le plus simple.

$$E_{\mathbf{u},\varepsilon}^C = \frac{1}{2} \sum_{a,b,c,d} B_{abcd}^* \varepsilon_{ab} u_c u_d \quad (1.15)$$

C'est la première forme (à cause de la symétrie cubique) non nulle de couplage que l'on peut écrire entre les déformations et le mode local. Les déformations ici sont totales, inhomogène et homogène.

La quatrième partie représente les interactions longues portées entre mode local. La forme choisie est du type interaction dipolaire :

$$E^{LR} = \frac{(Z^*)^2}{2\varepsilon^\infty} \sum_{j,j \neq i} \left( \frac{\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_i - 3(\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i)(\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j)}{R_{ij}^3} \right) \quad (1.16)$$

Avec  $Z^*$  la charge effective, relative aux distorsions ( $\zeta$ ) décrite par le mode mou. Elle s'écrit en fonction du motif de distorsion [tab 1.1] décrit par le mode mou et par les charges effectives des ions [Equ. A.6] :

$$Z^* = \zeta_A Z_A^* + \zeta_B Z_B^* + \zeta_{O||} Z_{O||}^* + 2\zeta_{O\perp} Z_{O\perp}^* \quad (1.17)$$

$\varepsilon^\infty$  est la constante diélectrique optique.  $\mathbf{R}_{ij}$  est la distance séparant deux sites  $i$  et  $j$ , ainsi  $R_{ij}$  est la norme de cette distance et  $\hat{\mathbf{R}}_{ij} = \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}}$  est sa direction.

La dernière partie concerne les interactions de tous types, entre deux dipôles, mais avec les interactions de type dipole-dipole exclus. Elle exprime, par hypothèse, l'influence des trois premiers voisins uniquement. Avec les interactions dipolaires, ces deux parties sont ajustées sur la forme du mode mou.

$$E^{SR}(\mathbf{x}) = 1/2 \sum_{j,j \neq i} \sum_{a,b} J_{i,j,a,b} u_{i,a} u_{j,b} \quad (1.18)$$

Les tenseurs  $J_{i,j}$  de composantes  $J_{i,j,a,b}$ , sont de symétrie cubique et sont définis par sept coefficients  $j_i$  [fig 1.16]. Pour les six premiers voisins ces tenseurs s'expriment :

$$J_{i,j,a,b} = (j_1 + (j_2 - j_1)|\hat{\mathbf{R}}_{ij,a}|)\delta_{a,b} \quad (1.19)$$

Pour les douze second voisins :

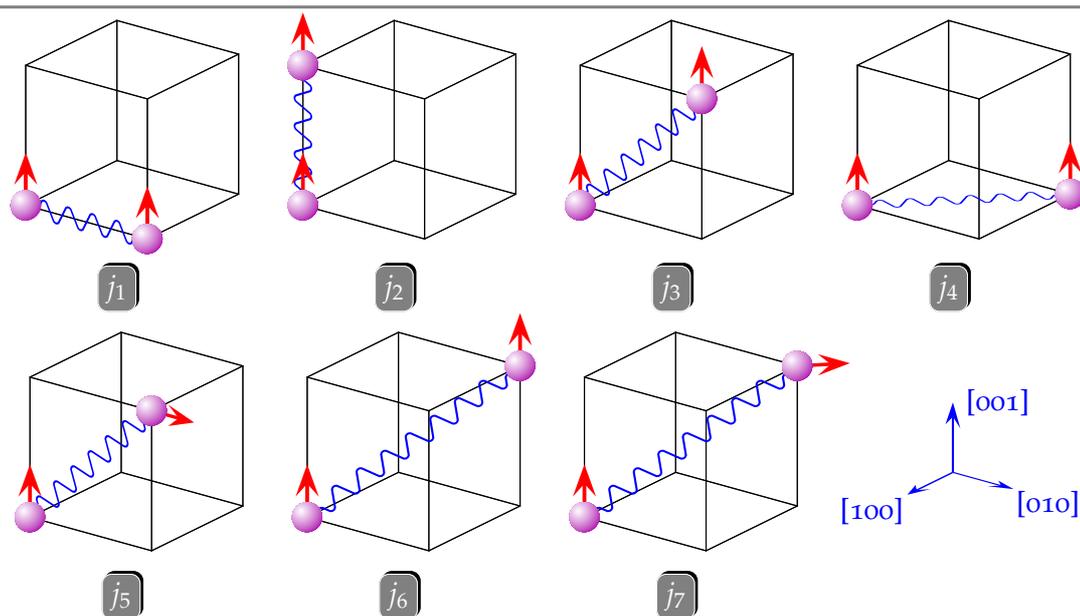
$$J_{i,j,a,b} = (j_4 + (\sqrt{2}(j_3 - j_4)|\hat{\mathbf{R}}_{ij,a}|)\delta_{a,b} + 2j_5|\hat{\mathbf{R}}_{ij,a}||\hat{\mathbf{R}}_{ij,b}|(1 - \delta_{a,b})) \quad (1.20)$$

et pour les huit troisième et dernier voisins pris en compte :

$$J_{i,j,a,b} = j_6\delta_{a,b} + 3j_7|\hat{\mathbf{R}}_{ij,a}||\hat{\mathbf{R}}_{ij,b}|(1 - \delta_{a,b}) \quad (1.21)$$

Avec  $|\hat{\mathbf{R}}_{ij,a}|$  la composante  $a$  du vecteur normé, représentant la distance entre les deux sites en  $i$  et en  $j$ . Chacun des sept coefficients  $j$  représente un type d'interactions tel que représenté [fig 1.16].

Ces cinq parties possèdent des coefficients résultant de calcul *ab initio*. [Zhong-1995] contient de plus amples détails sur le calcul de ces coefficients. On peut noter que pour les systèmes périodiques, la partie interactions à longue portée est réexprimée sous la forme de sommation d'Ewald, de façon à bien représenter le mode optique transverse qui nous intéresse. C'est par le biais de cette formulation qu'est introduit une condition aux limites à



**Figure 1.16** Définition des coefficients  $j$  d'après [Zhong-1995]. Chaque coefficients  $j$ , exprime la raideur (ressort) d'un type d'interaction, entre deux mode locaux (vecteurs) voisins.

l'infini qui annule le champ dépolarisant. L'utilisation de sommations d'Ewald a permis aussi le calcul de système avec différents types de périodicité autre que celle relative au massif.

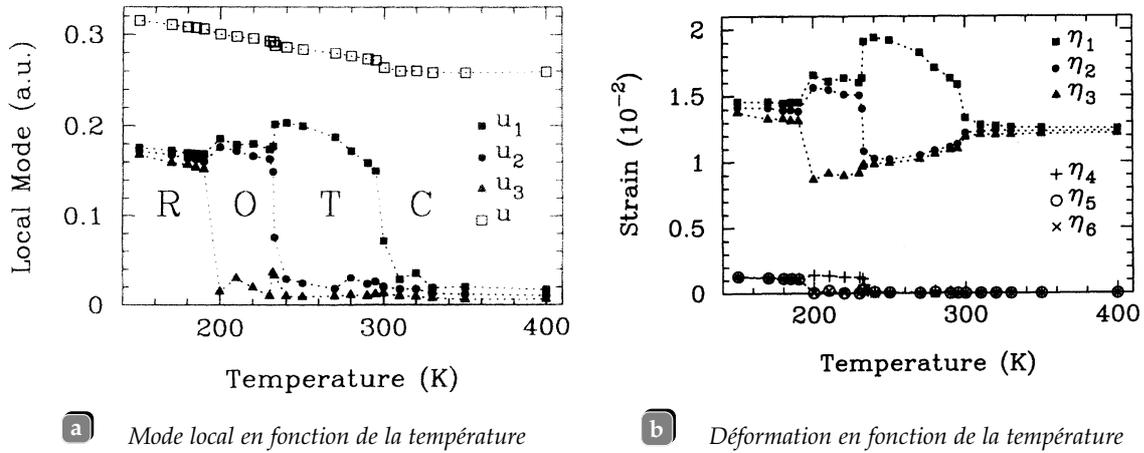
L'énergie totale  $E^{tot}$  est ensuite minimisée en température en utilisant une simulation de Monte-Carlo avec un algorithme de Metropolis. On a accès ainsi, aux moyennes du mode local ou des déformations en fonction du chemin parcouru en température, en pression hydrostatique ou en fonction du champ électrique. On peut souligner que les calculs *ab-initio* sous l'hypothèse LDA sous-estiment les paramètres de mailles (3.947Å contre 4Å expérimentalement [Wu-2004]), les ferroélectriques étant très sensible aux effets mécaniques, il est introduit une contrainte hydrostatique positive (pression négative) pour réajuster cette erreur.

Dans [Zhong-1995] les résultats sont concentrés autour de système cubique avec conditions aux limites périodiques ou massif, ce que nous allons voir maintenant. Nous verrons ensuite quelques résultats avec d'autres types de conditions aux limites.

### Le massif

Les premières simulations à partir d'hamiltoniens effectifs se sont efforcées de reproduire la succession de transformations de phase ferroélectrique [fig 1.17]. En effet  $BaTiO_3$  exhibe une série de transformation du premier ordre en fonction de la température, passant successivement d'une phase haute température cubique et para électrique à une phase tétragonale puis orthorhombique et enfin rhomboédrique.

Sur la figure [fig 1.17] sont représentées les moyennes du mode local et des déformations en fonction de la température. En comparant avec [fig 1.4a] et [fig 1.4b], on remarque rapidement que ce type de simulation reproduit correctement la séquence de transition de phase ferroélectrique. En contre partie et quantitativement, si les amplitudes de polarisation et de déformation sont assez bien reproduites, les températures de transitions sont assez



**Figure 1.17** Mode local (a) [Zhong-1994] et déformation (b) [Zhong-1995] moyennés sur la super cellule en fonction de la température. La super cellule est un cube de douze sites effectifs de côté. Chaque site représentant une cellule élémentaire de cinq atomes. Le paramètre de maille cubique est celui calculé par LDA (7.46 a.u.). Ici  $\eta$  représente la déformation homogène en notation de Voigt.

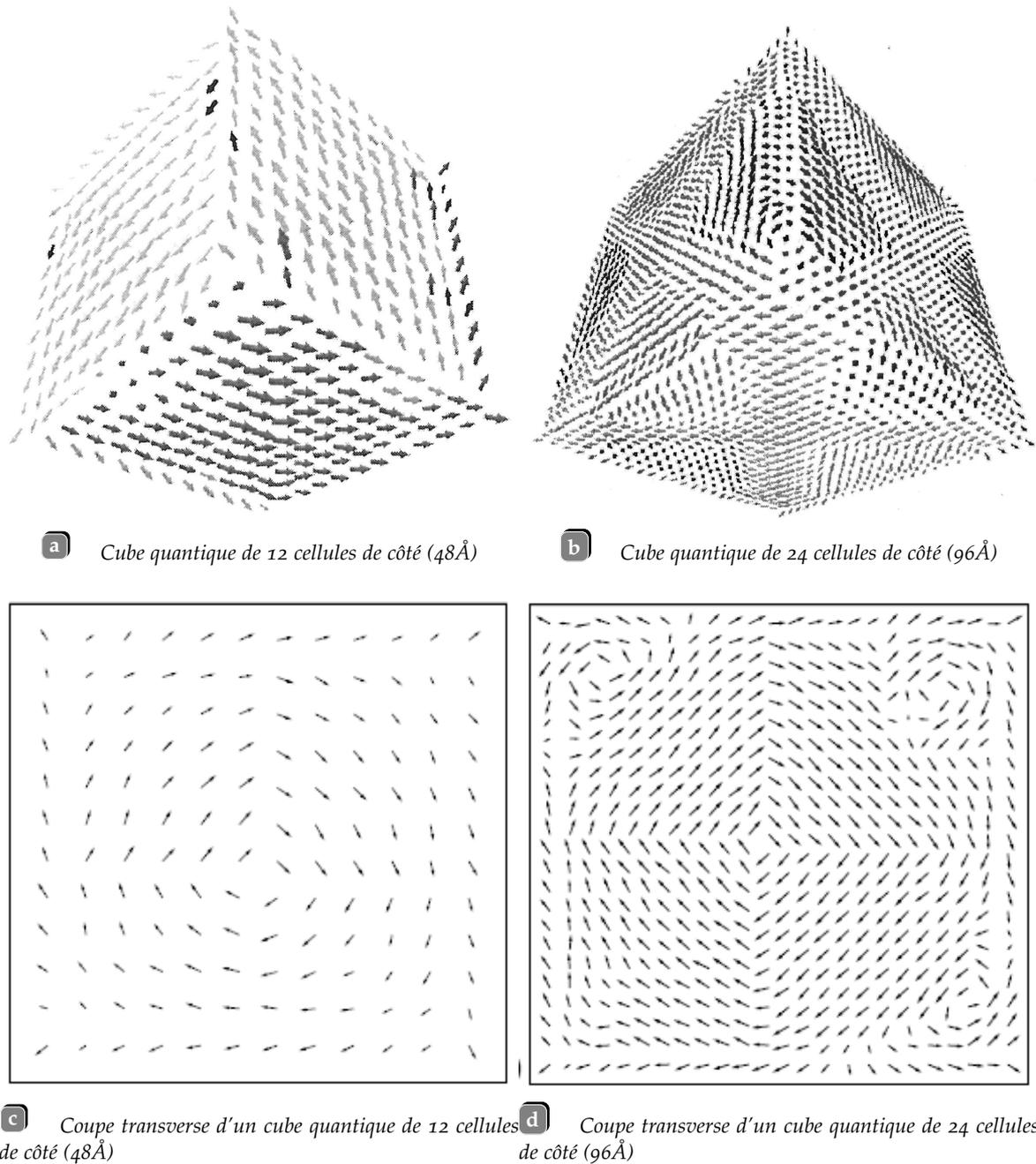
mal estimées. La température la plus demandée est celle de la transition paraélectrique-ferroélectrique, ou cubique-tetragonale, mesurée à 403K et calculé ici à 296K. Il faut noter que, l'approche ici est basée sur les calculs *ab-initio*. Le seul ajustement effectué ici est celui relatif de la pression hydrostatique cité précédemment. De plus le modèle précédent ne prend pas en compte les effets de dilatation thermique par exemple, qui sont fortement suspectés d'être une des causes majeures de cette erreur dans les températures de transitions [Tinte-2003]

### Les nanostructures

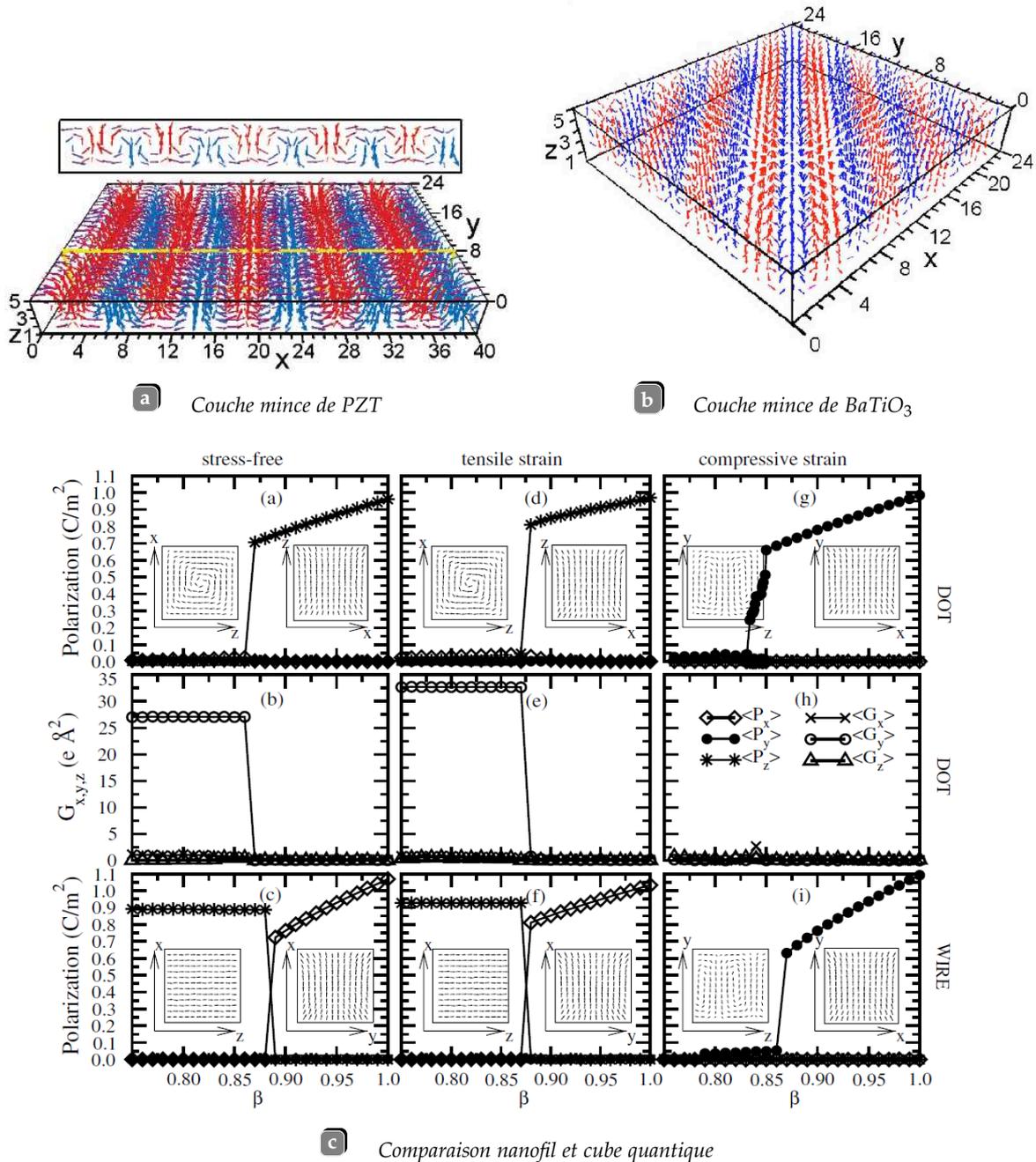
Par la suite, de nouveaux types de calculs, autre que le massif, ont vu le jour, notamment ceux impliquant des conditions aux limites libres. La résolution par méthode Monte-Carlo implique forcément des conditions aux limites périodiques, ainsi pour briser ces conditions, un espace vide est créé. Cela ne suffit pas, il faut aussi modifier la manière dont sont calculées les actions à longue portée.

Le premier système intéressant est le cube quantique [Fu-Bellaiche-2003]. Ce système cubique est soumis à des conditions aux limites libres sur ses six surfaces. Pour entreprendre le calcul, les actions à longue portée sont calculées directement à partir de [Equ. 1.16]. Le résultat du calcul est présenté [fig 1.18], pour un cube de 12 cellules de côté et pour un cube de 24 cellules de côté. Le cube de 12 cellules [fig 1.18a], montre une structure du mode local en forme de tourbillon suivant un axe [111]. Cette structure semble aussi perturbée sur les arêtes et les coins du cube. Le cube de 24 cellules [fig 1.18a] montre quant à elle une structure plus en domaines séparés par des murs. Ces domaines tournants tous de même autour de l'axe [111]. De plus, les coins du cube sont remplis par des champs tourbillonnants.

Un second calcul intéressant sont les nanofils. Les conditions aux limites sont ici périodiques dans une seule direction, les quatre autres surfaces sont imposées libres. Par rapport au massif ou au cube quantique, les actions à longue portée sont à modifier en utilisant les sommations d'Ewald [Ponomareva-2005]. De cette manière on peut comparer ces actions à longue portée avec celles calculées comme dans le massif et donc périodiques. Ainsi on



**Figure 1.18** Cube quantique calculé grâce aux hamiltoniens effectifs. a) et b) d'après [Prosandeev-2007] et c) et d) d'après [Fu-Bellaiche-2003]. Les flèches représentent le mode local.



**Figure 1.19** a) et b) présentent des couches minces de PZT et BaTiO<sub>3</sub> respectivement, calculées par hamiltonien effectif. La structure évolue périodiquement dans le plan [Lai-2007-I, Lai-2007-II]. c) Comparaison du nanofil et du cube quantique [Ponomareva-2005] pour différentes déformations imposées et en fonction de  $\beta$ . On remarque particulièrement le changement de structure lors de l'annulation des effets dépolarisant provenant des actions à longue portée.

obtient une quantification du champ dépolarisant. De plus on peut régler un certain dosage entre ces actions dans le massif, avec celles prenant en compte les surfaces libres. Le coefficient de ce dosage est nommé  $\beta$ . Grâce à ce coefficient on peut passer linéairement entre des conditions aux limites de court circuit à des conditions aux limites de circuit ouvert.

Une comparaison entre le cube quantique (DOT) et les nanofils (Wire) est donnée [fig 1.19c] pour PZT. Sur ces figures est montrée, pour différentes déformations imposées, l'évolution de la structure en fonction du coefficient  $\beta$ .

Pour le cube quantique (dot) la polarisation moyenne et le moment toroïdale sont montrés. Le coefficient  $\beta$  annule les effets des surfaces libres, faisant passer le cube quantique vers le massif, du point de vue des conditions aux limites. Cela permet de remarquer que la structure en vortex disparaît lorsque l'effet des surfaces libres s'efface (augmentation de  $\beta$ ). On peut remarquer de plus que pour une déformation de compression, la structure en tourbillon se divise en deux parties.

Pour le nanofil, périodique dans la direction  $z$ , les résultats sont similaires. Une augmentation du coefficient  $\beta$  entraîne un changement de structure. Cela est d'autant plus remarquable pour le cas comprimé dans la direction du fil, passant d'une structure s'alternant suivant la direction du fil, à la structure quasi uniforme du massif.

Un autre système à l'étude est celui des couches minces ([fig 1.19a] et [fig 1.19b]). Ces systèmes sont imposés périodiques dans deux directions et libres suivant la dernière direction ( $z$  par exemple). Ces systèmes sont soumis à une déformation de compression dans le plan de la couche. Ainsi la structure tourbillonne et s'alterne périodiquement de façon à accommoder à la fois les efforts dépolarisants, la déformation imposée et la forme plane du système. Notons que la périodicité de cette alternance est dépendante de l'épaisseur de la couche [Lai-2007-II].

### 1.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré dans une première section les propriétés générales des ferroélectriques, les instabilités qui les caractérisent, leurs comportements en fonction d'une contrainte électrique ou mécanique. Puis nous avons montré comment la polarisation s'agençait de façon à s'accommoder des diverses contraintes. Cet agencement en domaines possède certaines propriétés remarquables, comme la relation linéaire entre la périodicité d'une structure alternée en couche mince et l'épaisseur.

La section suivante présente trois modèles différents, valables à des échelles différentes, mais se rejoignant sur les cas traités. Le premier modèle est celui de Landau. Il est valable au voisinage de la température de transition, pour de grands systèmes et est exprimé en fonction de coefficients interpolés expérimentalement. Le second modèle est celui présenté dans les calculs *ab initio*. Il est valable aux plus petites échelles, à zéro Kelvin, mais demande des ressources considérables pour les systèmes que l'on veut étudier classiquement. Le dernier modèle présente le modèle hamiltonien effectif. Il dérive des calculs *ab initio*, se résout grâce aux méthodes Monte-Carlo et donc prend en compte l'influence de la température. Il rejoint, dans sa formulation phénoménologique, le modèle de Landau.

C'est à partir de cette dernière remarque que nous allons commencer le travail de cette thèse. En effet le modèle de Landau et le modèle hamiltonien effectif sont tous deux phénoménologiques, mais ont des origines et des hypothèses différentes. L'idée est donc de réexprimer le modèle hamiltonien effectif, pour le placer dans le même cadre que le modèle de Landau. De ce fait une comparaison directe entre les coefficients et les hypothèses est possible.



# Modèle

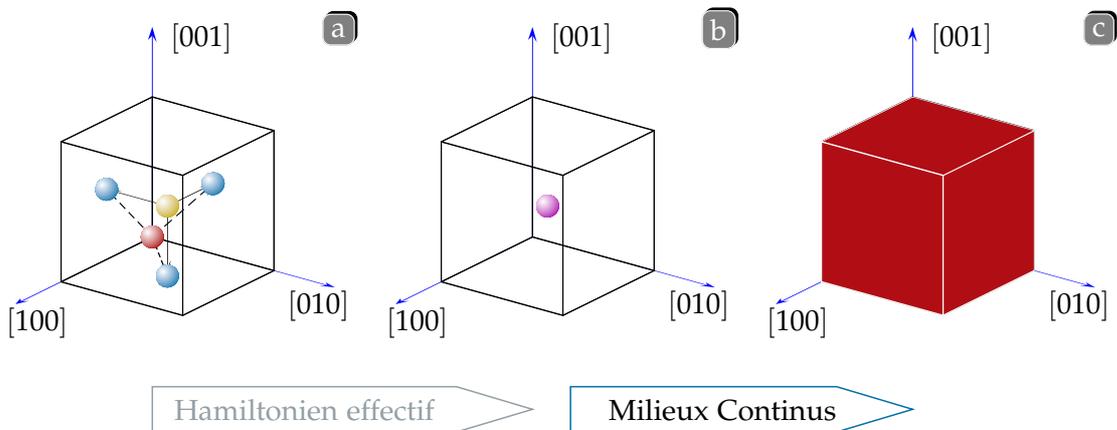
## Contenu du chapitre

<b>2.1</b>	<b>Equations d'équilibre</b>	<b>37</b>
2.1.1	Potentiel local	37
2.1.2	Potentiel élastique et interaction électromécanique	38
2.1.3	Interaction à courte portée	39
2.1.4	Interaction dipolaire	41
2.1.5	Équations d'équilibre	49
<b>2.2</b>	<b>Écriture des conditions aux limites</b>	<b>51</b>
2.2.1	Expression des conditions aux limites	51
2.2.2	Confrontation des équations	55
<b>2.3</b>	<b>Application au titanate de baryum</b>	<b>62</b>
2.3.1	Les actions à courte portée	64
2.3.2	Les actions à longue portée	66
2.3.3	Somme des actions	69
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>74</b>

Dans le chapitre précédent nous avons vu que deux types de modèle sont souvent utilisés dans le calcul de microstructure ferroélectrique. Le modèle de Landau étendu à l'échelle microscopique et le Hamiltonien effectif. Même s'ils se ressemblent très fortement grâce à leur base phénoménologique, le modèle de Landau vise à reproduire les données expérimentales tandis que le Hamiltonien effectif vise à reproduire un ensemble de calculs *ab initio*.

Le modèle de Landau permet de par sa base expérimentale d'effectuer des calculs sur des systèmes assez grands (microns-millimètre). Le Hamiltonien effectif possède en revanche une grande précision sur les interactions entre mailles atomiques, ce qui le restreint en pratique à des systèmes très petits (angstroems-nanomètre). Le but de ce chapitre est de construire un modèle hybride entre le Hamiltonien effectif et le Landau, ce qui permettrait de considérer des tailles plus importantes de systèmes tout en conservant la référence *ab initio* pour les coefficients.

Les deux modèles cités précédemment diffèrent aussi dans leur domaine de résolution. Typiquement le modèle de Landau est décrit dans le domaine continu et le Hamiltonien effectif dans le domaine discret. L'avantage du modèle continu est sa méthode de résolution, lui donnant plus de rapidité moyennant simplifications. L'avantage du modèle Hamiltonien effectif est sa base *ab initio*, largement éprouvée pour les ferroélectriques. Le nouveau modèle sera donc une reformulation dans le domaine continu, des Hamiltoniens effectifs. La grande difficulté ici sera un passage du domaine discret vers le domaine continu. Pour cela l'hypothèse la plus courante est d'assumer que la distance entre deux points matériels est négligeable devant la taille de la structure.



**Figure 2.1** Transition entre la maille élémentaire a), le site Hamiltonien effectif b) et un volume élémentaire c)

Dans ce chapitre nous partons d'un Hamiltonien effectif écrit pour  $BaTiO_3$  massif [Zhong-1995], c'est-à-dire sous l'hypothèse de conditions aux limites périodiques et de conditions d'électrodes à l'infini. Il existe relativement peu de littérature sur l'écriture de surface limite dans les Hamiltoniens effectifs [Prosandeev-2007, Ghosez-2000]. La première section est donc consacrée à l'écriture des équations d'équilibre uniquement. La seconde section traite des conditions aux limites les plus naturelles pour le système d'équations d'équilibre et son extension dans un cas plus générale.

Enfin il est à remarquer que dans le Hamiltonien effectif il n'y a aucune notion de température. Celle-ci est introduite de par la méthode de résolution Monte-Carlo, contrairement

au modèle de Landau qui incorpore phénoménologiquement les effets de températures. Les deux systèmes d'équations d'équilibre et aux frontières sont donc valables uniquement à température nulle.

## 2.1 Equations d'équilibre

Les deux degrés de liberté sont le mode local  $\mathbf{u}$  et le déplacement mécanique  $\mathbf{v}$ . Le mode local représente typiquement l'amplitude de vibration du mode mou, il est donc relié à la polarisation. Le déplacement mécanique représente l'amplitude de vibration du mode élastique. Le Hamiltonien effectif, est construit sur un développement limité autour de la phase cubique, de l'énergie totale en fonction de ces deux degrés de liberté. L'énergie libre peut être définie comme la moyenne thermodynamique de cette énergie. La forme de l'énergie totale, généralement exprimée en Hartree, est la suivante :

$$E_{(\varepsilon, \mathbf{u})}^{tot} = \sum_{\mathbf{x} \in \Omega, \Delta \mathbf{x} = a} \left[ E_{\mathbf{u}}^A(\mathbf{x}) + E_{\varepsilon}^M(\mathbf{x}) + E_{\mathbf{u}, \varepsilon}^C(\mathbf{x}) + E_{\mathbf{u}}^{SR}(\mathbf{x}) + E_{\mathbf{u}}^{LR}(\mathbf{x}) \right] \quad (2.1)$$

Avec  $E_{\mathbf{u}}^A$  l'énergie locale associée au mode local  $\mathbf{u}$ ,  $E_{\varepsilon}^M$  l'énergie mécanique associée à la déformation  $\varepsilon$  et  $E_{\mathbf{u}, \varepsilon}^C$  l'énergie de couplage entre les déformations  $\varepsilon$  et le mode local  $\mathbf{u}$ . Les deux autres parties de l'énergie sont non locales et représente l'ensemble des interactions à courte portée  $E_{\mathbf{u}}^{SR}$  et les interactions de type dipolaire à longue portée  $E_{\mathbf{u}}^{LR}$ . On rappelle par ailleurs l'hypothèse du passage à la limite continu : le paramètre de maille  $a$  est très petit devant la taille de la structure, c'est-à-dire devant l'agencement dans l'espace de nos degrés de liberté.

À partir de ces cinq parties de l'énergie, on déduit des efforts d'interactions locales. Le système à résoudre est alors l'équilibre de ces efforts.

### 2.1.1 Potentiel local

L'énergie locale en fonction du mode local  $\mathbf{u}$  positionné en  $\mathbf{x}$  peut s'écrire :

$$E_{\mathbf{u}}^A(\mathbf{x}) = \kappa_2 \|\mathbf{u}\|^2 + \mathbf{K}_A(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) : (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \quad (2.2)$$

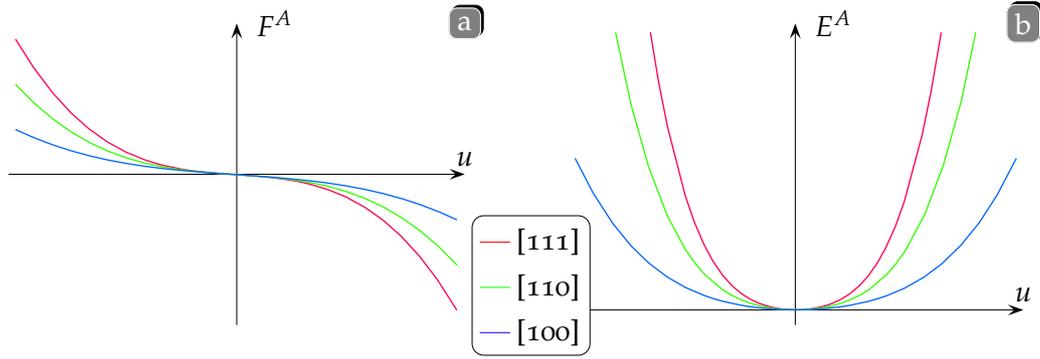
L'hypothèse du développement autour de la phase cubique impose que les coefficients tensoriels soient tous de symétrie cubique. Les ordres impairs sont donc nuls, le second ordre est dépendant d'un seul coefficient :  $\kappa_2$ .  $\mathbf{K}_A$  tenseur de rang 4, ne dépend que de deux coefficients :

$$\mathbf{K}_A = \alpha \mathbf{I}_2 \otimes \mathbf{I}_2 + 1/2\gamma (\mathbf{I}_4 - \mathbf{D}) \quad (2.3)$$

Avec  $\mathbf{I}_2$  et  $\mathbf{I}_4$  les tenseurs identités de rang deux et quatre respectivement, et  $\mathbf{D}$  le tenseur de composante  $D_{ijkl} = 1$  pour  $i = j = k = l$ , 0 sinon. Une étude à l'équilibre de cette seule partie montre que  $\alpha$  est forcément positif et  $\gamma > -2\alpha$ . Il est important de noter qu'en fonction du coefficient  $\gamma$  ce terme est plus ou moins anisotrope. Ce coefficient est donc important dans la détermination du type de phases ferroélectriques. Notamment, dans le cas du titanate de baryum, [tab 1.2]  $\alpha$  est positif et  $\gamma$  négatif. Ce terme est donc particulièrement anisotrope dans les directions transverses ( $[1,1,0], [1,1,1], \dots$ ) aux directions simples ( $[1,0,0]$ ) [fig 2.2]. Ainsi il favorise une orientation du mode local dans ces directions transverses, plus précisément vers une phase rhomboédrique ( $[1,1,1]$ ).

Enfin les efforts associés à une variation du mode local  $\mathbf{u}$  positionné en  $\mathbf{x}$  sont définis par :

$$\mathbf{F}^A(\mathbf{x}) = -\frac{\sum_{\mathbf{x}} [\partial E_{\mathbf{u}}^A(\mathbf{x})]}{\partial \mathbf{u}(\mathbf{x})} = -2\kappa_2(\mathbf{u}(\mathbf{x})) - 4\mathbf{K}_A(\mathbf{u}(\mathbf{x}) \otimes \mathbf{u}(\mathbf{x}))(\mathbf{u}(\mathbf{x})) \quad (2.4)$$



**Figure 2.2** Dans trois directions différentes, effort locaux  $F^A$  a) énergie locale  $E^A$  b)

On peut noter que le coefficient  $\kappa_2$  est généralement positif dans un Hamiltonien effectif, contrairement à la théorie de Landau qui demande un signe négatif. De plus dans un modèle de Landau pour  $BaTiO_3$ , un développement au-delà de l'ordre quatre est nécessaire pour la description de la polarisation en fonction de la température. Dans le Hamiltonien effectif les coefficients des ordres six et huit sont négligeables, mais ne décrivent que le comportement à température nulle. Ce sont les fluctuations thermodynamiques qui introduisent les ordres supérieurs. Une remarque similaire peut être faite pour le coefficient du quatrième ordre  $\gamma$ , qui dans une théorie de Landau devrait changer de signe de façon à changer l'anisotropie et donc le type de phase ferroélectrique.

### 2.1.2 Potentiel élastique et interaction électromécanique

L'énergie élastique et l'énergie électromécanique s'expriment :

$$E_c^M = \frac{1}{2} \mathbf{B} \boldsymbol{\varepsilon} : \boldsymbol{\varepsilon} ; E_{u,\varepsilon}^C = \frac{1}{2} \mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon} : (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \quad (2.5)$$

avec  $\mathbf{B} = a^3 \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{C}$  étant le tenseur d'élasticité et  $a$  le paramètre de maille.  $\mathbf{B}^*$  est le tenseur de couplage électrostrictif. Comme le développement est basé sur la phase cubique, le tenseur de couplage piézoélectrique est nul ainsi que tous les tenseurs de rang impair.  $\mathbf{B}$  ne dépend que de trois coefficients  $B_{11}$ ,  $B_{12}$  et  $B_{44}$  avec les conditions :

$$B_{11} > 0, B_{44} > 0 \text{ et } B_{11} > B_{12} > -\frac{B_{11}}{2} \quad (2.6)$$

Le tenseur  $\mathbf{B}^*$  dépend de trois coefficients  $B_{11}^*$ ,  $B_{44}^*$  et  $B_{12}^*$ . En général on admet les conditions suivantes :

$$B_{11}^* < 0, B_{44}^* < 0 \text{ et } B_{12}^* < -\frac{B_{11}^*}{4} \quad (2.7)$$

Enfin la déformation est définie en fonction du déplacement mécanique  $\mathbf{v}$  par :

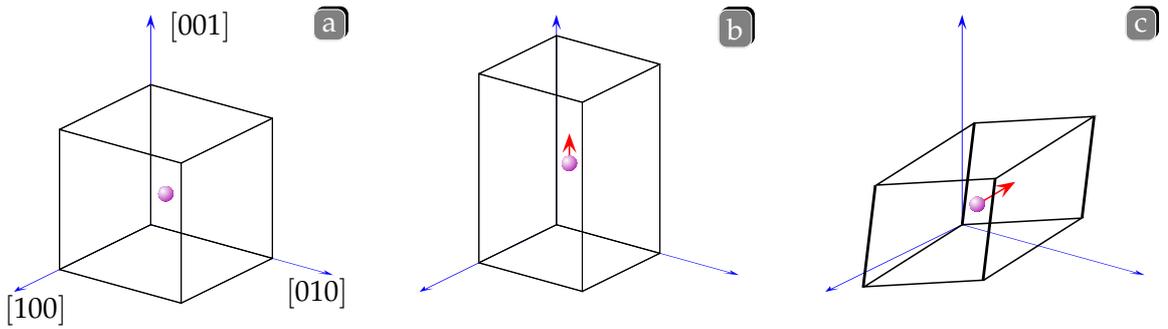
$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\nabla_x \mathbf{v} + \nabla_x^T \mathbf{v}) \quad (2.8)$$

Les dérivées premières suivant  $\mathbf{u}$  ou  $\boldsymbol{\varepsilon}$  vont nous donner respectivement l'effort de couplage et la contrainte :

$$F^C(\mathbf{u}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{x}) = - \frac{\sum_{\mathbf{x}} [\partial(E_{\boldsymbol{\varepsilon}}^M(\mathbf{x}) + E_{\mathbf{u}, \boldsymbol{\varepsilon}}^C(\mathbf{x}))]}{\partial \mathbf{u}_{\mathbf{x}}} = - (\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})) \mathbf{u}(\mathbf{x}) \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} &= \frac{\sum_{\mathbf{x}} [\partial(E_{\boldsymbol{\varepsilon}}^M(\mathbf{x}) + E_{\mathbf{u}, \boldsymbol{\varepsilon}}^C(\mathbf{x}))]}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})} = \boldsymbol{\sigma}^{mec} + \boldsymbol{\sigma}^{coup} \\ &= \mathbf{B} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* (\mathbf{u}(\mathbf{x}) \otimes \mathbf{u}(\mathbf{x})) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Déformation et mode local sont étroitement liés par ces forces et contraintes de couplage. En ce qui concerne le mode local, le terme  $(\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{u}$  joue le rôle d'une force appliquée dans la direction du mode local et de la déformation. Pour des déformations de traction par exemple, le mode local sera attiré dans la direction de la traction, de même pour du cisaillement. Au contraire une compression hydrostatique, resserre la position d'équilibre du mode local autour de  $\mathbf{u} = 0$ . Du côté déformation, le mode local joue le rôle d'une contrainte. Pour  $\mathbf{u}$  dans une direction simple par exemple, le solide subira une contrainte de traction ou de compression [fig 2.3] dans cette direction.



**Figure 2.3** suivi de la déformation en fonction du mode local. a état initial, b traction, c cisaillement

### 2.1.3 Interaction à courte portée

On se limite aux interactions avec les trois premiers sites voisins autres que de type dipolaire (sujet de la prochaine section 2.1.4). Les trois premiers voisins sont suffisants pour décrire ces contributions. L'énergie s'exprime en  $\mathbf{x}$  en fonction des sites en  $\mathbf{y} = \mathbf{x} + \mathbf{R}$  par :

$$E^{SR}(\mathbf{x}) = 1/2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R}) \mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \mathbf{u}(\mathbf{x}) \quad (2.11)$$

où  $\mathbf{R} = \mathbf{y} - \mathbf{x}$ . Les forces dérivant de cette énergie potentielle s'écrivent :

$$\mathbf{F}^{SR}(\mathbf{x}) = - \frac{\partial \sum_{\mathbf{x}} [E^{SR}(\mathbf{x})]}{\partial \mathbf{u}(\mathbf{x})} = - \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R}) \mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \quad (2.12)$$

Le tenseur  $\mathbf{J}(\mathbf{R})$  est défini en fonction de trois familles de  $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/a$  avec  $a$  le paramètre de maille :

– Premiers voisins, où  $\mathbf{R}$  est une six directions 100 :

$$\mathbf{J}^1(\mathbf{R}) = j_1 \mathbf{I} + (j_2 - j_1) \hat{\mathbf{R}} \otimes \hat{\mathbf{R}} \quad (2.13)$$

– Seconds voisins où  $\mathbf{R}$  est une des douze directions 110 :

$$\mathbf{J}^2(\mathbf{R}) = (j_3 - j_5)\mathbf{I} + j_5\hat{\mathbf{R}} \otimes \hat{\mathbf{R}} + (j_3 + j_5 - j_3)(\mathbf{1} - |\hat{\mathbf{R}}|) \otimes (\mathbf{1} - |\hat{\mathbf{R}}|) \quad (2.14)$$

– Troisièmes voisins, où  $\mathbf{R}$  est une des huit directions 111 :

$$\mathbf{J}^3(\mathbf{R}) = (j_6 - j_7)\mathbf{I} + j_7\hat{\mathbf{R}} \otimes \hat{\mathbf{R}} \quad (2.15)$$

avec,  $\mathbf{1}$  le vecteur [111], et  $|\hat{\mathbf{R}}|$  la valeur absolue du vecteur  $\hat{\mathbf{R}}$  (CF).

Ces trois tenseurs définissent les interactions aux premiers voisins en fonction de la direction  $\mathbf{R}$  et de 7 coefficients. Les définitions de ces coefficients sont analogues à celles des raideurs d'élasticité entre atomes [fig 1.16].  $j_2, j_3$  et  $j_6$  sont des coefficients longitudinaux,  $j_1$  et  $j_4$  transverses et  $j_5$  et  $j_7$  de cisaillement.

Les coefficients d'interaction des seconds troisièmes voisins sont négligeables. En ne prenant en compte que les premiers voisins, ces interactions à courte portée peuvent être décrites à l'aide du gradient du mode local. De façon similaire à l'élasticité linéaire en mécanique, on parle de théorie du premier gradient. Cela nous amène à déduire un tenseur de rang quatre similaire au tenseur d'élasticité que l'on nommera  $\mathbf{G}^{SR}$ . Ce tenseur est de symétrie cubique, de par la symétrie de l'énergie et de par sa liaison avec les tenseurs  $\mathbf{J}$ .  $\mathbf{G}^{SR}$  est fonction de 4 coefficients et s'exprime :

$$\mathbf{G}^{SR} = G_{11}\mathbf{D} + G_{12}(\mathbf{I}_2 \otimes \mathbf{I}_2 - \mathbf{D}) + 2G_{44}(\mathbf{I}_4 - \mathbf{D}) + 2G_{77}\mathbf{I}'_4 \quad (2.16)$$

avec,  $\mathbf{I}_2, \mathbf{I}_4, \mathbf{D}$  définis précédemment, et  $\mathbf{I}'_4$  le tenseur antisymétrique de  $\mathbf{I}_4$ . Les efforts s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{SR}(\mathbf{x}) &= - \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R})\mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \\ &= - \left[ \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R}) \right] \mathbf{u}(\mathbf{x}) - \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R})(\mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{x})) \end{aligned} \quad (2.17)$$

$\|\mathbf{R}\|$  est de l'ordre de grandeur du paramètre de maille  $a$ . Il est donc petit devant l'échelle de l'agencement du mode local. Le développement limité suivant peut donc s'écrire :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = \mathbf{u}(\mathbf{x}) + \left[ \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \right]_x (\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{u}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^2} \right]_x (\mathbf{R} \otimes \mathbf{R}) + \dots + O(\mathbf{R}^n) \quad (2.18)$$

On note qu'ici la fonction puissance est associée au produit tensoriel. Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{SR}(\mathbf{x}) &= - \left[ \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R}) \right] (\mathbf{u}(\mathbf{x})) - \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R})(\mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{x})) \\ &= - \left[ \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R}) \right] \mathbf{u}(\mathbf{x}) - \sum_{\mathbf{R}>0} (\mathbf{J}(\mathbf{R})(\mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) + \mathbf{u}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) - 2\mathbf{u}(\mathbf{x}))) \\ &= - \left[ \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R}) \right] \mathbf{u}(\mathbf{x}) - \sum_{\mathbf{R}>0} (\mathbf{J}(\mathbf{R}) \left( \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{u}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^2} \right]_x (\mathbf{R} \otimes \mathbf{R}) \right)) + \dots + O(\mathbf{R}^n) \\ &= - \left[ \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R}) \right] \mathbf{u}(\mathbf{x}) - \sum_{m=1}^{\frac{n}{2}} \frac{a^{2m}}{(2m)!} \sum_{\hat{\mathbf{R}}} (\mathbf{J}(\hat{\mathbf{R}}) \otimes \hat{\mathbf{R}}^{2m}) \left[ \frac{\partial^{2m} \mathbf{u}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^{2m}} \right]_x + O(\mathbf{R}^n) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Par symétrie le premier terme se simplifie :

$$\left[ \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{J}(\mathbf{R}) \right] = 2k^{SR}\mathbf{I}_2 \quad (2.20)$$

avec  $k^{SR} = (2j_1 + j_2 + 4j_3 + 2j_4 + 4j_6)$  Les autres tenseurs coefficients s'identifient :

$$\frac{a^{2m}}{(2m)!} \sum_{\hat{R}} (J(\hat{R}) \otimes \hat{R}^{2m}) \left[ \frac{\partial^{2m} \mathbf{u}(x)}{\partial x^{2m}} \right]_x \quad (2.21)$$

En effet les termes impairs sont nuls par symétrie. Un intérêt particulier peut être porté au second terme :

$$\begin{aligned} -\frac{a^2}{2} \sum_{\hat{R}} (J(\hat{R}) \otimes \hat{R} \otimes \hat{R}) \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{u}(x)}{\partial x^2} \right]_x &= g(\nabla_x \nabla_x \mathbf{u}(x)) \\ &= \nabla_x \cdot (g^T \nabla_x \mathbf{u}(x)) \end{aligned} \quad (2.22)$$

ou  $T$  représente la transposée appliquée sur les indices 2 et 3. On peut alors définir un nouveau tenseur de rang 4 :

$$\mathbf{G}^{SR} = -\frac{a^2}{2} \sum_{\hat{R}} (J(\hat{R}) \otimes \hat{R} \otimes \hat{R})^T \quad (2.23)$$

$\mathbf{G}^{SR}$  est de symétrie cubique. En utilisant les notations précédentes ((2.13), (2.14), (2.15)) :

$$G_{11}^{SR} = -a^2(j_2 + 4(j_3 + j_6)) \quad (2.24)$$

$$G_{12}^{SR} = -2a^2(j_5 + 2j_7) \quad (2.25)$$

$$G_{44}^{SR} = -a^2/2(j_1 + 2(j_3 + j_4 + j_5 + 2j_6 + 2j_7)) \quad (2.26)$$

$$G_{77}^{SR} = -a^2/2(j_1 + 2(j_3 + j_4 - j_5 + 2j_6 - 2j_7)) \quad (2.27)$$

Le signe négatif dans la définition de ces coefficients se retrouve dans la formulation de départ des efforts. Soient deux sites différents positionnés en  $x$  et en  $y$ , et  $j(x, y)$  le coefficient d'interactions entre ces deux sites. L'effort en  $x$  produit par un mode non nul en  $y$  s'écrirait  $F(x) = -1/2j(x, y)\mathbf{u}(y)$ . Si le coefficient  $j(x, y)$  est négatif, cela signifie que le mode local en  $x$  est repoussé dans la direction du vecteur  $\mathbf{u}(y)$ . De même dans le cas continu, si  $j(x, y)$  est négatif, le tenseur  $G$  correspondant sera positif et les efforts s'opposeront alors aux variations dans l'espace du mode local.

Au final les efforts s'écrivent :

$$\mathbf{F}^{SR}(x) = -2k^{SR}\mathbf{u}(x) + \nabla \cdot (\mathbf{G}^{SR}(\nabla \mathbf{u}(x))) + \dots + O(R^n) \quad (2.28)$$

La première partie de ces efforts s'oppose au mode local, la seconde aux variations de ce mode et ce proportionnellement aux coefficients  $j$ .

Le second terme est fonction du premier gradient, il contribue donc à la forme des variations du mode local. C'est-à-dire autant dans les directions de ces variations, que dans leurs amplitudes.<sup>1</sup>

#### 2.1.4 Interaction dipolaire

Le système étudié est supposé infini, dans ce cas, l'énergie d'interaction de forme dipolaire entre le site en  $x$  et tous les autres sites en  $y$  s'exprime par :

$$E^{LR}(x) = \frac{(Z^*)^2}{2\epsilon^\infty} \sum_{\substack{y \in \mathbb{R}^3/x \\ \Delta y = a}} \nabla_x \nabla_y \left( \frac{1}{\|y - x\|} \right) \mathbf{u}(x) \mathbf{u}(y) \quad (2.29)$$

1. «Ce que j'avais sous les yeux, c'était une représentation théâtrale du chaos total, une définition fonctionnelle du concept de confusion, une danse désordonnée» [Dan simmons] la Chutte d'hyperion

Avec  $Z^*$  la charge effective du mode et  $\epsilon^\infty$  la constante diélectrique optique. Les efforts sont définis suivant la dérivée première de  $E^{LR}$  par rapport à ses degrés de libertés c'est à dire ici  $u(x)$  et en fonction de  $\mathbf{R} = \mathbf{y} - \mathbf{x}$  et  $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/a$ .

$$\mathbf{F}^{LR}(\mathbf{x}) = -\frac{(Z^*)^2}{\epsilon^\infty} \sum_{\substack{\mathbf{R} \in \mathbb{R}^3/0 \\ \Delta \mathbf{R} = a}} \nabla_x \nabla_{\mathbf{x}+\mathbf{R}} \left( \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \right) u(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \quad (2.30)$$

Cette somme prend en compte tous les voisins du site en  $\mathbf{x}$ , autant les plus éloignés que ses plus proches voisins. La définition de ces interactions est basée sur celle entre deux dipôles suffisamment éloignés. Une approximation continue de ces efforts peut donc être fonction d'un potentiel, solution d'une équation de type Maxwell-Gauss et qui reste à définir. Ce potentiel pourrait être une approximation convenable des voisins les plus éloignés, mais il manque à décrire l'ensemble des interactions produit par les proches voisins. Une distinction entre proche voisins et ceux plus éloignés est donc à faire. Pour cela on fait appel à un volume  $\tau$  centré sur le site  $\mathbf{x}$  ([fig 2.4]) et que l'on définira plus en avant par la suite. Ce volume va permettre de distinguer les interactions des proches voisins inclus dans  $\tau$  avec ceux en dehors de ce volume. La taille de ce domaine et sa forme seront définies par la suite.

On découpe les interactions longue portée suivant le domaine  $\tau$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{LR}(\mathbf{x}) &= -\frac{(Z^*)^2}{\epsilon^\infty} (\mathbf{F}^1 + \mathbf{F}^2) \\ &= -\frac{(Z^*)^2}{\epsilon^\infty} \sum_{\mathbf{R} \in \tau/0} \nabla_x \nabla_{\mathbf{x}+\mathbf{R}} \left( \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \right) u(\mathbf{x} + \mathbf{R}) - \frac{(Z^*)^2}{\epsilon^\infty} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbb{R}^3/\tau} \nabla_x \nabla_{\mathbf{x}+\mathbf{R}} \left( \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \right) u(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

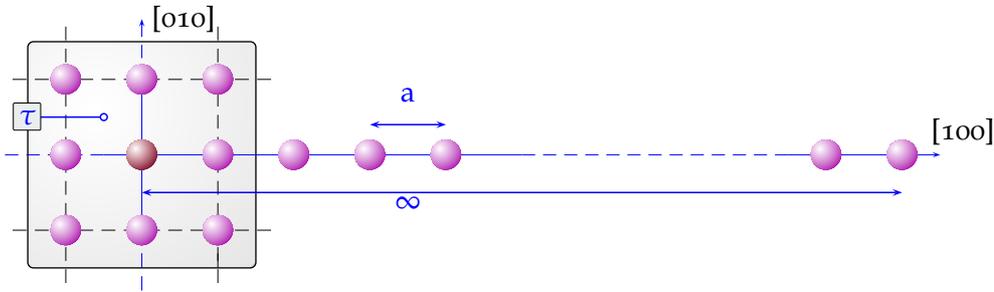


Figure 2.4 Soit un volume  $\tau$

Les interactions sont scindées en deux, le terme  $\mathbf{F}^1$  représentant les plus proches voisins et  $\mathbf{F}^2$  étant le reste, il représente tous les autres voisins. Comme précédemment pour les interactions à courte portée,  $\mathbf{F}^1$  peut être approximé suivant un développement limité de façon à pouvoir exprimer l'énergie en fonction des gradients du mode local. L'hypothèse prise dans ce cas étant que la distance entre voisins (le paramètre de maille) est très petite.

De façon similaire le terme  $\mathbf{F}^2$  peut être approximé à l'aide d'un potentiel et du premier gradient du mode local comme nous le verrons par la suite. L'hypothèse est alors que les sites sont proches entre eux comparé à leur éloignement par rapport au site en  $\mathbf{x}$ . Un passage à la limite continue est alors possible. Le dernier point concerne les sites ni proches ni éloignés qui constitue la faiblesse des deux hypothèses précédentes. Faiblesse qui peut être amoindrie avec une bonne définition du volume  $\tau$ .

À l'intérieur de  $\tau$  et sur ses frontières,  $\mathbf{y}$  et  $\mathbf{x}$  sont supposés proches :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = \mathbf{u}(\mathbf{x}) + \left[ \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \right]_x (\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}^2} \right]_x (\mathbf{R} \otimes \mathbf{R}) + \dots + O(\mathbf{R}^n) \quad (2.32)$$

$F^1$  et  $F^2$  peuvent être approximés à un ordre  $m$  à définir, sous l'hypothèse que les premiers gradients sont suffisants pour décrire les interactions avec les plus proches voisins. Commençons par  $F^1$ .

### approximation de $F^1$

La première partie  $F^1$  a été défini par :

$$F^1 = \sum_{\mathbf{R} \in \tau/0} \nabla_x \nabla_{\mathbf{x}+\mathbf{R}} \left( \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \right) \mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \quad (2.33)$$

Sous l'hypothèse que  $\mathbf{y}$  et  $\mathbf{x}$  sont proches l'un de l'autre, pour  $\mathbf{y}$  appartenant à  $\tau$ , un développement limité de  $\mathbf{u}(\mathbf{y})$  au voisinage de  $\mathbf{x}$  est possible. Si  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y} \in \tau$  sont proches, cela signifie que le volume  $\tau$  est choisi suffisamment petit.  $F^1$  peut alors se mettre sous la forme :

$$F^1 \cong C^{(1,0)} \mathbf{u}(\mathbf{x}) + C^{(1,1)} \nabla_x \mathbf{u}(\mathbf{x}) + C^{(1,2)} \nabla_x \nabla_x \mathbf{u}(\mathbf{x}) + \dots \quad (2.34)$$

On note  $C_n^1$  les tenseurs de rank  $n$ , coefficients de ce développement limité. Ces tenseurs s'expriment :

$$C^{(1,n)} = \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{R} \in \tau/0} \nabla_x \nabla_{\mathbf{x}+\mathbf{R}} \left( \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \right) \otimes \mathbf{R}^n \quad (2.35)$$

Avec  $\mathbf{R}^n$  le vecteur  $\mathbf{R}$  à la puissance  $n$  associée au produit tensoriel  $\otimes$ . Comme exemple  $\mathbf{R}^2 = \mathbf{R} \otimes \mathbf{R}$ .

Tous ces développements étant basés sur la symétrie cubique, les tenseurs de rang impair sont nuls, ce qu'un calcul de la formule précédente confirme :

$$C^{(1,2n+1)} = 0 \quad (2.36)$$

Par symétrie le coefficient de l'ordre zero est nul lui aussi :

$$C^{(1,0)} = 0 \quad (2.37)$$

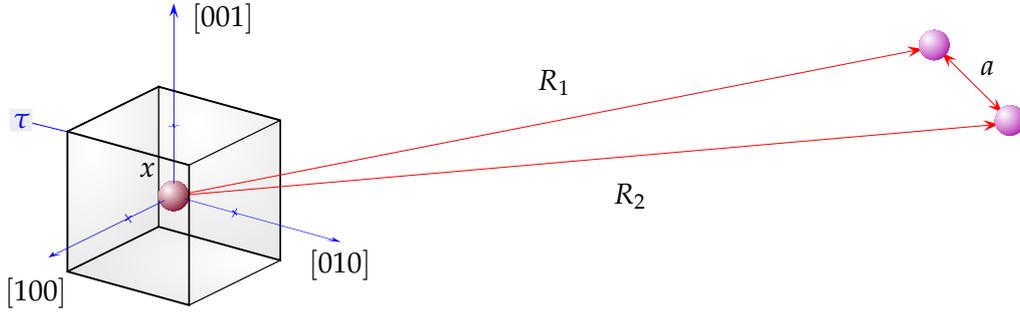
Tous ces coefficients dépendent du volume  $\tau$  que nous ne définirons que dans la conclusion de ces interactions dipolaires. Nous laissons donc volontairement en suspens le résultat du tenseur coefficient de rang quatre  $C^{(1,2)}$ . Ce tenseur est relié à la dérivée seconde du mode local, ordre auquel on arrête le développement généralement. Il est à noter que  $C^{(1,2)}$  est à rapprocher de  $\mathbf{g}$  de l'équation [Equ. 2.22]. Passons maintenant à la seconde partie  $F^2$ .

### approximation de $F^2$

La seconde partie  $F^2$  se met sous la forme :

$$F^2 = \sum_{\mathbf{R} \in \mathbb{R}^3/\tau} \nabla_x \nabla_{\mathbf{x}+\mathbf{R}} \left( \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \right) \mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \quad (2.38)$$

Pour  $\mathbf{y}$  très éloignés de  $\mathbf{x}$ , le  $\Delta R$  entre deux sites  $\mathbf{y}$ , c'est-à-dire le paramètre de maille, est très petit ([fig 2.5]) en comparaison de  $\mathbf{R}$ . Cela signifie alors que le volume  $\tau$  est choisi



**Figure 2.5** Dans la prise en compte de sites très éloignés, la distance  $a$  entre ces deux sites est petite devant les vecteurs  $R_1$  et  $R_2$

suffisamment grand. La somme  $F^2$  peut être alors approximée par une intégrale au sens de Riemann :

$$\begin{aligned} F^2 &= \frac{1}{a^3} \int_{\mathbb{R}^3/\tau} \left( \nabla_x \nabla_{x+R} \left( \frac{1}{\|R\|} \right) u(x+R) \right) d^3 R \\ &= \frac{1}{a^3} \int_{\mathbb{R}^3} \left( \nabla_x \nabla_{x+R} \left( \frac{1}{\|R\|} \right) u(x+R) \right) d^3 R - \frac{1}{a^3} \int_{\tau} \left( \nabla_x \nabla_{x+R} \left( \frac{1}{\|R\|} \right) u(x+R) \right) d^3 R \end{aligned} \quad (2.39)$$

L'intégration porte sur la distance  $R$  au lieu de la position  $y$ , pour pouvoir centrer les domaines d'intégration sur le site  $x$ . Ainsi les bornes d'intégration ne dépendent plus explicitement de  $x$ . On note que le vecteur  $n$  symbolise la normale à la surface d'intégration.  $F^2$  est finalement décomposé sur deux domaines,  $\mathbb{R}^3$  et  $\tau$ . Soit  $F^{21}$  la partie concernant  $\mathbb{R}^3$ . Nous allons appréhender ces deux parties séparément.

Commençons par l'intégration portant sur  $\mathbb{R}^3$  :

$$\begin{aligned} F^{21} &= \frac{1}{a^3} \int_{\mathbb{R}^3} \left( \nabla_x \nabla_{x+R} \left( \frac{1}{\|R\|} \right) u(x+R) \right) d^3 R \\ &= \frac{1}{a^3} \int_{\mathbb{R}^3/\tau} \left( \nabla_y \cdot \left( \nabla_x \frac{1}{\|R\|} \otimes u(y) \right) - \nabla_x \frac{\nabla_y \cdot u(y)}{\|R\|} \right) d^3 R \\ &= \frac{1}{a^3} \left[ \int_{\delta\mathbb{R}^3} \left( \nabla_x \frac{1}{\|R\|} \otimes n(x) \right) \cdot u(y) d^2 R - \int_{\mathbb{R}^3} \left( \nabla_x \frac{\nabla_y \cdot u(y)}{\|R\|} \right) d^3 R \right] \end{aligned} \quad (2.40)$$

Cette dernière forme est connue pour représenter le gradient de la solution d'une équation de Maxwell. Pour remarquer cela on pose le potentiel  $V$  :

$$V(x) = -\frac{(Z^*)^2}{a^3 \epsilon^\infty} \int_{\mathbb{R}^3} \left( \frac{\nabla_y \cdot u(y)}{\|R\|} \right) d^3 R \quad (2.41)$$

ce qui permet d'exprimer la partie volumique suivant :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{a^3} \int_{\mathbb{R}^3} \left( \nabla_x \frac{\nabla_y \cdot u(y)}{\|R\|} \right) d^3 R &= -\nabla_x \left[ \frac{1}{a^3} \int_{\mathbb{R}^3} \left( \frac{\nabla_y \cdot u(y)}{\|R\|} \right) d^3 R \right] \\ &= -\nabla_x V \times \left( \frac{-\epsilon^\infty}{(Z^*)^2} \right) \end{aligned} \quad (2.42)$$

en notant que le potentiel  $V$  est solution de l'équation :

$$\nabla_x \cdot \left( -\frac{a^3}{4\pi} \nabla_x V + \mathbf{u}(\mathbf{x}) \right) = 0 \quad (2.43)$$

La partie surfacique représente les actions de surface et donc elle est reliée aux conditions aux limites de l'équation [Equ. 2.43]. Plus exactement cette partie surfacique représente les efforts dûs aux surfaces libres à l'infini. C'est donc ici que nous allons faire usage des conditions aux limites à l'infini. Ces conditions permettent la suppression du champ dépolarisant dû aux surfaces limites libres. Ainsi ces conditions sont celles d'électrodes posées sur les surfaces à l'infini.

Ainsi on ajoute un terme supplémentaire à ces interactions dipolaires de façon à annuler ce terme surfacique. Les conditions aux limites à l'infini impose :

$$\frac{1}{a^3} \int_{\delta\mathbb{R}^3} (\nabla_x \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \otimes \mathbf{n}(\mathbf{x})) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{y}) d^2\mathbf{R} = 0 \quad (2.44)$$

Et donc la partie intégration portant sur  $\mathbb{R}^3$ , s'écrit directement en fonction du potentiel  $V$  :

$$\mathbf{F}^{21} = -\nabla_x V \quad (2.45)$$

Ce potentiel est solution d'une équation de Maxwell avec la condition qu'il s'annule à l'infini. La résolution de cette équation permet donc de calculer en partie les interactions dipolaires.

Soit maintenant  $\mathbf{F}^{22}$  la partie des efforts  $\mathbf{F}^2$  dont les bornes d'intégration portent sur  $\tau$  et ses frontières :

$$\mathbf{F}^{22} = -\frac{1}{a^3} \int_{\tau} \left( \nabla_x \nabla_{x+\mathbf{R}} \left( \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \right) \mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \right) d^3\mathbf{R} \quad (2.46)$$

Si  $\mathbf{u}(\mathbf{y})$  appartient au domaine  $\tau$  ou à sa frontière  $\delta\tau$ , l'hypothèse que  $\tau$  est suffisamment petit pour que les sites en  $\mathbf{y}$  et en  $\mathbf{x}$  soient très proches reste valable. Le développement limité de  $\mathbf{u}(\mathbf{y})$  au voisinage de  $\mathbf{x}$  permet de simplifier  $\mathbf{F}^{22}$ . On procède de la même manière que pour  $\mathbf{F}^1$ , on identifie  $\mathbf{F}^{22}$  après le développement suivant :

$$\mathbf{F}^{22} \approx \mathbf{C}^{(2,0)} \mathbf{u}(\mathbf{x}) + \mathbf{C}^{(2,1)} \nabla_x \mathbf{u}(\mathbf{x}) + \dots + \mathbf{C}^{(2,n)} \nabla_x^n \mathbf{u}(\mathbf{x}) + O(\mathbf{R}^n) \quad (2.47)$$

$\mathbf{C}^{(2,0)}$  est un tenseur de rang deux qui s'exprime suivant les approximations précédentes :

$$\mathbf{C}^{(2,0)} = -\frac{1}{a^3} \int_{\delta\tau} \left( \frac{\mathbf{R} \otimes \mathbf{n}}{\|\mathbf{R}\|^3} \right) d^2\mathbf{R} = -\frac{4\pi}{3a^3} \mathbf{I}_2 \quad (2.48)$$

On peut remarquer que ce coefficient non nul est de signe négatif. Par symétrie les ordres impairs sont nuls :

$$\mathbf{C}^{(2,2n+1)} = 0 \quad (2.49)$$

et les autres tenseurs coefficients s'expriment :

$$\mathbf{C}^{(2,n)} = -\frac{1}{n!a^3} \int_{\tau} \nabla_x \nabla_{x+\mathbf{R}} \left( \frac{1}{\|\mathbf{R}\|} \right) \otimes \mathbf{R}^n \quad (2.50)$$

On note que dans cette dernière expression, générale à tous les tenseurs coefficients, l'intégrale n'est pas définie en  $\mathbf{x} = \mathbf{y}$ . Pour remédier à cela, en pratique on peut utiliser le théorème de Stokes pour scinder ces intégrales en une de surface et une de volume qui convergent facilement en  $\mathbf{x} = \mathbf{y}$ , d'ou l'expression du tenseur de rang deux  $\mathbf{C}^{(2,0)}$ . Ce dernier est l'analogie sous forme d'effort, au champ local de Lorentz, la méthode de calcul et les hypothèses étant par ailleurs aussi similaires.

Comme précédemment pour la partie  $\mathbf{F}^1$  ces coefficients dépendent du volume  $\tau$ . Nous allons donc maintenant appréhender les hypothèses à faire pour ce volume.

### Conséquence et définition du volume $\tau$

Nous venons de séparer en trois parties les interactions dipolaires, définies [Equ. 2.29]. Tout d'abord, ces interactions sont séparées en deux de façon à distinguer les interactions des proches voisins ( $F^1$ ) de toutes les autres ( $F^2$ ). On définit cette séparation à l'aide du volume  $\tau$  et les interactions des proches voisins [Equ. 2.34] et [Equ. 2.47] sont approximées de la même manière que les interactions à courte portée [Chapitre 2.1.4 page 41]. Les interactions à plus longue portée sont quant à elles approximées sous la forme d'intégrales de volumes, ce qui permet de les calculer en partie à l'aide d'un potentiel de type électrostatique. Dans l'ordre et avant le développement limité :

$$\begin{aligned} -\frac{\epsilon^\infty}{(Z^*)^2} F^{LR} &= F^1 + F^{22} + F^{21} \\ &= \sum_{R \in \tau/0} \nabla_x \nabla_{x+R} \left( \frac{1}{\|R\|} \right) u(x+R) - \frac{1}{a^3} \int_\tau \left( \nabla_x \nabla_{x+R} \left( \frac{1}{\|R\|} \right) u(x+R) \right) d^3R - \nabla_x V \end{aligned} \quad (2.51)$$

Les deux premiers termes peuvent s'approximer sous la forme :

$$F^1 + F^{22} \approx C^{(2,0)} u(x) + (C^{(1,2)} + C^{(2,2)}) \nabla_x \nabla_x u(x) + .. + (C^{(1,n)} + C^{(2,n)}) \nabla_x^n u(x) + O(R^n) \quad (2.52)$$

L'ensemble des coefficients  $C^{(i,j)}$  dépendent du paramètre de maille  $a$  mais aussi de la coupure définie par le volume  $\tau$ .

Définissons maintenant ce volume  $\tau$  afin de discuter des valeurs numériques des coefficients de ce dernier développement. L'hypothèse la plus logique pour ce volume est de lui imposer la symétrie de répartition des sites et donc de la symétrie cristalline. Nous prendrons donc  $\tau$  de forme cubique et de côté un nombre entier de fois le paramètre de maille. Il reste à discuter de la taille.

Pour cela rappelons les deux approximations que nous venons de faire. La première est que les sites sont suffisamment rapprochés pour que les interactions soient exprimables à l'aide de fonction continu et de leur gradient. La seconde est que pour des voisins très éloignés, les interactions sont aussi bien décrites par une sommation que par une intégration. En d'autres termes pour que l'approximation faite par l'intermédiaire du développement limité soit efficace il faut que le volume  $\tau$  soit relativement petit ou plutôt de l'ordre de grandeur du paramètre de maille. De même pour que l'approximation d'échange entre le signe de sommation avec celui d'intégration il faudrait que ce volume soit le plus grand possible. La qualité de la première hypothèse sera appréciée conjointement avec les actions à courte portée dans la dernière section. Nous allons ici apprécier la seconde hypothèse et choisir pour le volume  $\tau$ .

Par changement de variable les coefficients  $a \times C^{(i,j)}$  sont indépendants du matériau. Nous allons étudier cette forme des coefficients du développement limité. On souhaiterait trouver une convergence de ces coefficients en fonction de la taille  $b(\tau)$  du volume  $\tau$ .

Soient les coefficients :

$$G_{11} = a \times (C^{(1,2)} + C^{(2,2)}) [1, 1, 1, 1] \quad (2.53)$$

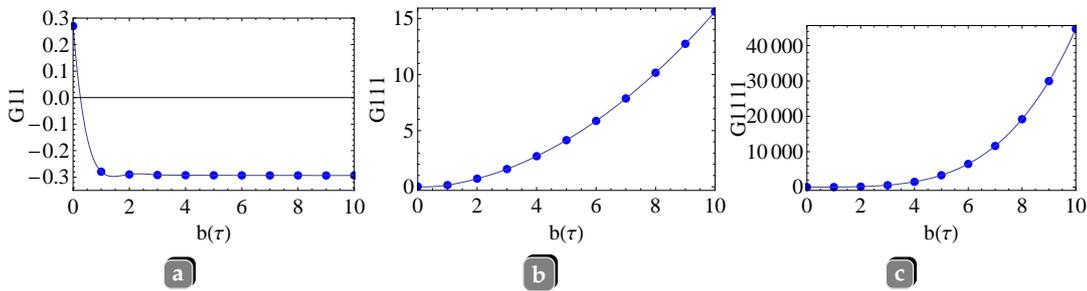
$$G_{111} = a \times (C^{(1,4)} + C^{(2,4)}) [1, 1, 1, 1, 1, 1] \quad (2.54)$$

$$G_{1111} = a \times (C^{(1,6)} + C^{(2,6)}) [1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1] \quad (2.55)$$

trois coefficients responsables en partie du comportement longitudinal, pris pour exemple et représentatifs des ordres deux, quatre et six. La notation entre crochets représente les indices choisis pour ces coefficients. L'influence de la taille  $b(\tau)$  est représentée [fig 2.6].

On s'aperçoit immédiatement ( [fig 2.6] ) que les coefficients du développement ne convergent pas. Ces courbes représentant la comparaison directe entre somme et intégration de divers ordre du développement, cette non convergence contredit donc la seconde hypothèse que l'on peut intervertir somme et intégrale.

Si la première hypothèse qui nous autorise à effectuer le développement s'avère être une approximation suffisamment bonne, ce que nous verrons dans la dernière section de ce chapitre, alors le principal responsable de l'erreur effectuée est l'interversion elle-même. Ainsi pour limiter les erreurs commises par la partie intégrale de ces coefficients nous imposerons le volume de  $\tau$  confiné autour des premiers voisins uniquement  $b(\tau) = 1$  comme suggéré [fig 2.4].



**Figure 2.6** Exemple de trois coefficients du développement limité en fonction de la taille du volume cubique  $\tau$ . Ces trois coefficients sont : a)  $G_{11}$ , premier coefficient du second ordre. b)  $G_{111}$ , premier coefficient du quatrième ordre. c)  $G_{1111}$ , premier coefficient du sixième ordre.

De cette manière, les coefficients de l'ordre deux  $C^{(1,2)} + C^{(2,2)}$ , ceux auxquels est généralement donné un intérêt particulier, sont en utilisant les notations de [Equ. 2.16] :

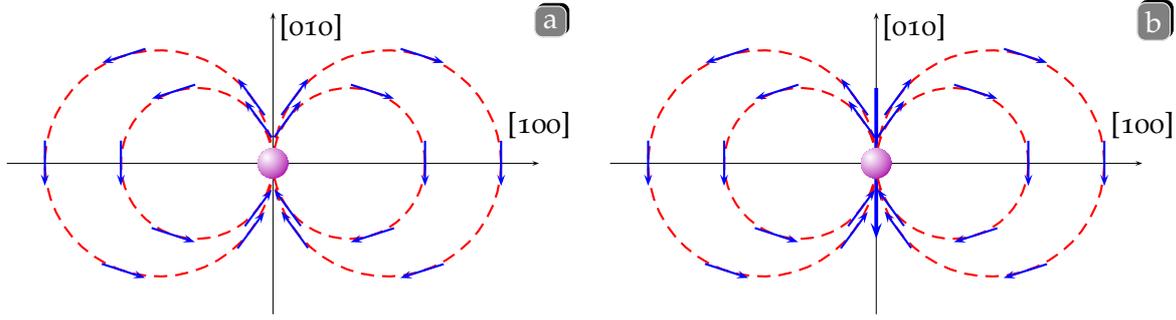
$$\begin{aligned} C_{11}^{(1,2)} + C_{11}^{(2,2)} &= -0.279264/a ; & C_{44}^{(1,2)} + C_{44}^{(2,2)} &= 0.525734/a \\ C_{12}^{(1,2)} + C_{12}^{(2,2)} &= 0.1396/a ; & C_{77}^{(1,2)} + C_{77}^{(2,2)} &= 0 \end{aligned}$$

Pour éviter l'erreur soulignée ici, il serait préférable de se tourner vers la formule d'Euler-McLaurin [Weisstein] proposant une approximation d'une série par un développement sous la forme d'intégrale. Le défaut principal de cette formule est qu'elle n'a été exprimée qu'en une seule dimension. De plus cette formule diverge rapidement au-delà d'un certain ordre. On peut noter toutefois qu'à l'ordre zéro cette formule montre que l'implication des surfaces, arêtes et sommets dans la partie intégrale manque dans ce travail pour approximer la somme des interactions discrètes. Nous n'utiliserons pas cette formule et on se restreindra aux remarques faites précédemment.

### Conclusion sur les interactions dipolaires

En résumé, nous avons découpé spatialement les interactions à longue portée en trois parties. La première partie sous forme directe de somme décrivant la partie courte portée des interactions provenant des premiers voisins uniquement. La seconde partie, décrivant les interactions provenant du reste de l'espace, est approximée sous forme d'intégrale et est redécoupée en deux parties de façon à faire apparaître un potentiel des interactions.

Pour souligner ce qui a motivé un tel découpage, on peut comparer les efforts demandés par un dipôle agissant sur son voisinage à l'aide d'un potentiel électrostatique et les efforts



**Figure 2.7** avec un mode local en  $\mathbf{u}(\mathbf{y}) = 1 * [010]$ , Comparaison entre a) ligne de champ autour de l'équation de départ et b) les lignes de champ solution de l'équation de Maxwell-Gauss correspondante.

sous la forme initiale discrète et écrite pour les Hamiltoniens effectifs [fig 2.7]. Sur cette figure la différence entre les deux formulations apparait localement sous la forme d'un effort agissant sur le dipôle lui-même. Cet effort est modélisé à l'aide du développement limité que nous avons écrit.

Au final la partie longue portée des efforts se réécrit sous la forme :

$$\mathbf{F}^{LR} = 2k^{LR}\mathbf{u} + \nabla_x \cdot (\mathbf{G}^{LR} \nabla_x \mathbf{u}) + \dots + (\mathbf{C}^{(1,n)} + \mathbf{C}^{(2,n)}) \nabla_x^n \mathbf{u}(\mathbf{x}) + O(\mathbf{R}^n) - \nabla_x V \quad (2.56)$$

C'est à dire la somme d'interaction locale fonction du mode local et de ses gradients et du gradient d'un potentiel dipolaire  $V$  que l'on détermine à partir de :

$$\nabla_x \cdot (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}(\mathbf{x})) = 0 \quad (2.57)$$

Dans l'équation [Equ. 2.56] nous avons volontairement changé la forme du second ordre de façon à ressembler aux équations classiques dans les théories du premier gradient. Les coefficients sont définis suivant :

$$\epsilon^V = \frac{\epsilon^\infty a^3}{4\pi Z^{*2}} \text{ et } k^{LR} = 1/2 \mathbf{C}^{(2,0)} = -\frac{1}{6\epsilon^V} ; \quad \mathbf{G}^{LR} = \frac{-Z^{*2}}{\epsilon^\infty} (\mathbf{C}^{(1,2)} + \mathbf{C}^{(2,2)})^T \quad (2.58)$$

Avec  $a$  le paramètre de maille,  $Z^*$  la charge effective,  $\epsilon^\infty$  la constante diélectrique optique et  $T$  l'opérateur transposé entre les indices quatre et deux. Les coefficients du tenseur  $\mathbf{G}^{LR}$  de rang 4, en utilisant les notations de [Equ. 2.16], sont :

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{11}^{LR} &= \frac{-Z^{*2}}{\epsilon^\infty a} (-0.279264) ; & \mathbf{G}_{44}^{LR} &= \frac{-Z^{*2}}{\epsilon^\infty a} (0.332683) \\ \mathbf{G}_{12}^{LR} &= \frac{-Z^{*2}}{\epsilon^\infty a} (0.525734) ; & \mathbf{G}_{77}^{LR} &= \frac{-Z^{*2}}{\epsilon^\infty a} (-0.193051) \end{aligned}$$

On peut remarquer deux avantages à ces formulations. La première est que similairement aux Hamiltoniens effectifs, ces formes sont calculables facilement quel que soit le matériau. La seconde est que ces formulations sont locales et restent donc les mêmes quelle que soit la forme du système étudié, ce qui est un des atouts d'une formulation continue.

En contre partie, une erreur significative est faite sur l'approximation en intégrale. Ainsi si le coefficient de l'ordre zéro est exact et si une confiance relative peut être donnée aux coefficients du tenseur de l'ordre second, ce ne sera pas le cas pour les coefficients des ordres supérieurs.

### 2.1.5 Équations d'équilibre

Maintenant que nous avons défini les différentes composantes des efforts mis en jeu, nous pouvons formuler les équations d'équilibre auxquelles sont soumis les systèmes que nous voulons étudier. Ces composantes sont locales, mécaniques, de couplages, d'interactions à courte portée ou de type dipolaire. Nous avons deux degrés de liberté, le mode local  $\mathbf{u}$  et le déplacement mécanique  $\mathbf{v}$ , nous avons donc besoin de deux équations d'équilibre. Une troisième équation est nécessaire afin de calculer le potentiel  $V$  responsable en partie des interactions à longue portée. On a la possibilité d'ajouter une quatrième équation d'équilibre, pour le calcul de la répartition des charges libres. Cette dernière équation pourra être confondue avec celle du potentiel  $V$  grâce à sa grande similarité ce que nous ne ferons pas ici. Ces quatre équations forment le système qui régit l'équilibre du système.

#### Écriture des équations d'équilibre

Pour cela il nous faut écrire le principe fondamental de la statique. On considère tout d'abord la somme des efforts provoqués par le mode local (CF [Equ. 2.9], [Equ. 2.28], [Equ. 2.4], [Equ. 2.56]) :

$$0 = F^A(\mathbf{u}) + F^C(\mathbf{u}, \boldsymbol{\varepsilon}) + F^{SR}(\mathbf{u}) + F^{LR}(\mathbf{u}) \quad (2.59)$$

$$= -\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} - (\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{u} + \nabla \cdot (\mathbf{G} \nabla \mathbf{u}) - \nabla_x V \quad (2.60)$$

Avec :

$$\mathbf{K}(\mathbf{u}) = 2(\kappa_2 + k^{SR} + k^{LR}) \mathbf{I}_2 + 4\mathbf{K}_A(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \quad (2.61)$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^{SR} + \mathbf{G}^{LR} \quad (2.62)$$

et le potentiel  $V$  solution de ([Equ. 2.57]) :

$$\nabla_x \cdot (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) = 0 \quad (2.63)$$

De la même manière on peut s'intéresser à l'équilibre des contraintes mécaniques ([Equ. 2.10]) :

$$\begin{aligned} 0 &= \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma}^{mec} + \boldsymbol{\sigma}^{coup}) \\ &= \nabla \cdot \left( \mathbf{B} \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* \cdot (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \right) \end{aligned} \quad (2.64)$$

Le système d'équations d'équilibre auquel on a à faire est donc :

$$\begin{cases} 0 &= -\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} - (\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{u} + \nabla_x \cdot (\mathbf{G} \nabla \mathbf{u}) - \nabla_x V & (2.65) \\ 0 &= \nabla \cdot (\mathbf{B} \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* \cdot (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) & (2.66) \\ 0 &= \nabla_x \cdot (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) & (2.67) \end{cases}$$

Notre problème peut être ainsi résolu suivant trois degrés de liberté. La première équation ([Equ. 2.65]) régit l'équilibre du mode local  $\mathbf{u}$ . Cette équation est composée d'une partie locale  $\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u}$ , d'une partie couplage avec les déformations  $(\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{u}$ , d'une partie fonction de la dérivée du mode local  $\nabla \mathbf{u}$  et d'une partie couplage avec le potentiel des interactions à distance  $\nabla_x V$ . La seconde équation ([Equ. 2.66]) décrit l'équilibre mécanique perturbé par une contrainte de couplage fonction quadratique du mode local. Et la troisième équation

( [Equ. 2.67] ) qui décrit l'équilibre du potentiel des actions à longue portée. Le système étudié étant supposé jusqu'à présent infini (cas particulier du massif), ce système d'équation d'équilibre est suffisant s'il est résolu dans  $\mathbb{R}^3$ .

On peut compléter ce système dans le cas d'application d'une force extérieure  $F^{ext}$  ou une force volumique  $f^{ext}$  sont appliquées au mode local ou au déplacement mécanique respectivement. Le système d'équation devient alors :

$$\begin{cases} 0 = -\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} - (\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{u} + \nabla_x \cdot (\mathbf{G} \nabla \mathbf{u}) - \nabla_x V + F^{ext} \\ 0 = \nabla \cdot \left( \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{B}^* \cdot (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \right) + f^{ext} \\ 0 = \nabla_x \cdot \left( -\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}(x) \right) \end{cases} \quad (2.68)$$

la force  $F^{ext}$  qui est homogène à un effort, peut représenter un champ électrique extérieur appliqué au solide. Un tel champ est principalement dû à une répartition spatiale de charges libres dans le solide ou en surface. On peut donc vouloir étudier les effets sur le mode local de conditions aux limites particulières de charges libres. Pour cela il faut introduire une dernière équation sur l'équilibre de ces charges libres dans le solide ou sur sa surface. Cette équation électrostatique pourra être confondue, suivant la complexité des conditions aux limites, avec celle des actions à distance. Si on appelle  $\phi$  le potentiel associé à ces répartitions de charges libres et  $\epsilon^\phi$  la constante diélectrique, le système d'équations d'équilibre s'écrit finalement :

$$\begin{cases} 0 & = -\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} - (\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{u} + \nabla_x \cdot (\mathbf{G} \nabla \mathbf{u}) - \nabla_x V + F^{ext} & (2.69a) \\ 0 & = \nabla \cdot \left( \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{B}^* \cdot (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \right) + f^{ext} & (2.69b) \\ 0 & = \nabla_x \cdot \left( -\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}(x) \right) & (2.69c) \\ 0 & = \nabla_x \cdot \left( -\epsilon^\phi \nabla_x \phi \right) & (2.69d) \end{cases}$$

Ces équations sont très similaires à celles utilisées dans les modèles microscopiques. Ce qui était attendu, compte tenu du fait que les modèles Hamiltoniens effectifs et Landau, décrivent tout deux phénoménologiquement le comportement. Notons cependant que jusqu'à présent nous n'avons pas tenu compte de la température. Ce système d'équation d'équilibre, basé sur un Hamiltonien effectif et donc sur des calculs *ab-initio*, n'est valable qu'au zéro absolu.

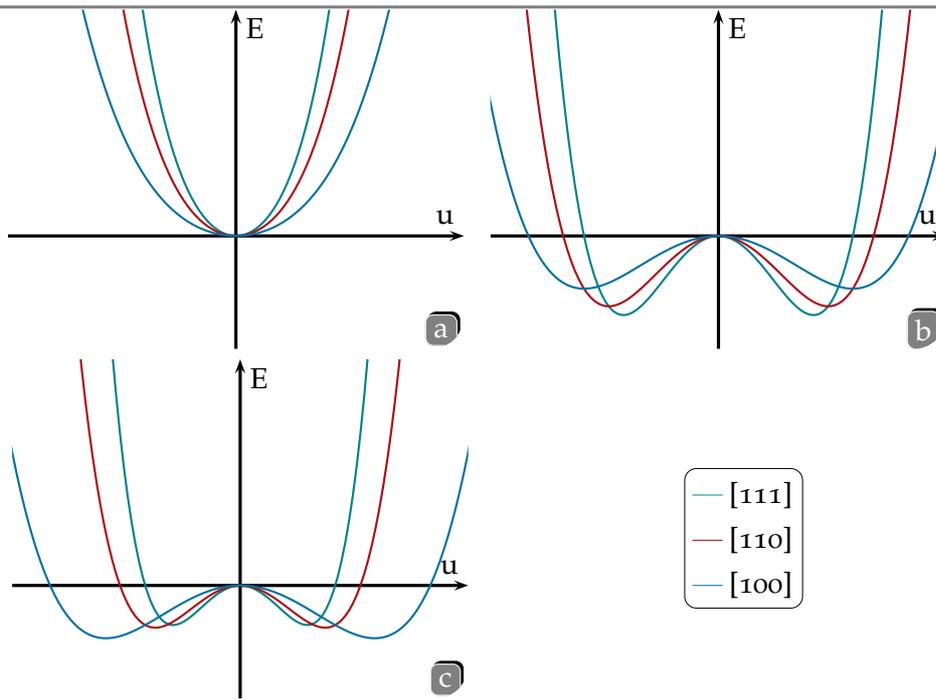
### Instabilité

Un intérêt particulier peut être donné au résultat final du terme  $K(u)$  :

$$\mathbf{K}(\mathbf{u}) = 2 \left( \kappa_2 + k^{SR} + k^{LR} \right) \mathbf{I}_2 + 4\mathbf{K}_A(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})$$

Généralement les coefficients  $\kappa_2$  et  $k^{SR}$  sont positifs contrairement à  $k^{LR}$  qui se révèle être ainsi un coefficient déstabilisant. Si leur somme est négative le solide démontrera une instabilité ferroélectrique, ce qui est le cas pour le titanate de baryum. Le minimum de l'énergie est alors atteint pour une valeur non nulle et dans une direction particulière et ce en fonction du coefficient  $\gamma$  appartenant au tenseur  $\mathbf{K}_A$  [fig 2.2].<sup>2</sup>

2. «Chaque fois que je crois avoir touché le fond, on me passe une pelle.»[Garfield]



**Figure 2.8** Forme et anisotropie de l'énergie locale pour a)  $\kappa = \alpha = 1$  ;  $\gamma = -1$ , b)  $\kappa = -1$  ;  $\alpha = 1$  ;  $\gamma = -1$ , c)  $\kappa = -1$  ;  $\alpha = 1$  ;  $\gamma = 1$

## 2.2 Écriture des conditions aux limites

Un des aspects les plus étudiés concerne les conditions aux limites. À partir du moment où les propriétés de celles-ci peuvent différer du massif, on peut s'attendre à ce qu'elles influencent grandement le comportement local et global, que ce soit pour des efforts mécaniques ou électriques appliqués en surface. Ces derniers permettent en partie d'influencer l'agencement du mode local et de la déformation

Les cas les plus étudiés sont relatifs à l'augmentation ou la disparition du mode local et donc de la polarisation et ce dans des directions particulières. Le but étant de contrôler par les conditions aux limites le comportement local et global.

### 2.2.1 Expression des conditions aux limites

Des équations d'équilibre, on peut déduire les conditions aux limites naturelles qui, au sens mathématique, conviennent le plus. Pour cela un schéma variationnel est utilisé pour remonter à la forme de l'énergie suivant le nouveau formalisme et en déduire les conditions aux limites. Comme ces conditions sont issues des équations d'équilibre, ce sont des conditions de surfaces libres d'efforts extérieurs. Il faut alors les généraliser dans un cas quelconque avant d'identifier physiquement le rôle de chacun des termes. Enfin les conditions d'annulation des potentiels à l'infini sont toujours valables.

#### Conditions aux limites naturelles

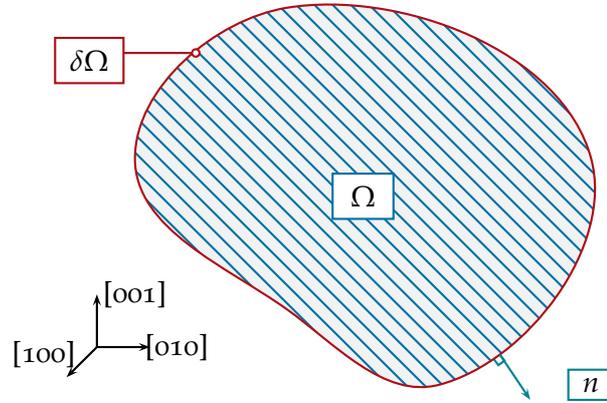
À partir du système d'équations d'équilibre écrit précédemment [Equ. 2.69] :

$$\begin{cases} 0 = -\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} - (\mathbf{B}^*\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{u} + \nabla_{x\cdot}(\mathbf{G}\nabla\mathbf{u}) - \nabla_x V + \mathbf{F}^{ext} \\ 0 = \nabla_{x\cdot} \left( \mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}\mathbf{B}^*(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \right) + \mathbf{f}^{ext} \\ 0 = \nabla_{x\cdot} \left( -\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}(x) \right) \\ 0 = \nabla_{x\cdot} \left( -\epsilon^\phi \nabla_x \phi \right) \end{cases} \quad (2.70)$$

pour une variation de chacun des degrés de liberté, la variation du travail des forces volumiques s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta W^V &= \left[ -\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} - (\mathbf{B}^*\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{u} + \nabla_{x\cdot}(\mathbf{G}\nabla\mathbf{u}) - \nabla_x V + \mathbf{F}^{ext} \right] \delta\mathbf{u} + \\ &\quad \left[ \nabla_{x\cdot}(\mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}\mathbf{B}^*(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) + \mathbf{f}^{ext} \right] \delta\mathbf{v} + \\ &\quad \left[ \nabla_{x\cdot}(-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) \right] \delta V + \\ &\quad \left[ \nabla_{x\cdot}(-\epsilon^\phi \nabla_x \phi) \right] \delta\phi \end{aligned} \quad (2.71)$$

L'étude porte maintenant sur un volume  $\Omega$  quelconque, infini ou non et délimité par une surface  $\delta\Omega$  [fig 2.9].



**Figure 2.9** Etude sur le volume  $\Omega$  délimité par la surface  $\delta\Omega$ .

Le travail total de ces efforts volumiques s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \delta W^V d^3x &= \int_{\Omega} \left[ (-\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} - (\mathbf{B}^*\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{u} + \nabla_{x\cdot}(\mathbf{G}\nabla\mathbf{u}) - \nabla_x V + \mathbf{F}^{ext}) \delta\mathbf{u} \right. \\ &\quad \left. + \left( \nabla_{x\cdot}(\mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}\mathbf{B}^*(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) + \mathbf{f}^{ext} \right) \delta\mathbf{v} + \left( \nabla_{x\cdot}(-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) \right) \delta V \right. \\ &\quad \left. + \left( \nabla_{x\cdot}(-\epsilon^\phi \nabla_x \phi) \right) \delta\phi \right] d^3x \end{aligned} \quad (2.72)$$

Ce qui donne en réarrangeant les termes :

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} \delta W^V d^3x &= \int_{\Omega} [(-\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} + \nabla_x \cdot (\mathbf{G}\nabla\mathbf{u}) + \mathbf{F}^{ext})\delta\mathbf{u} + (\nabla \cdot (\mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon}) + \mathbf{f}^{ext})\delta\mathbf{v} \\
 &\quad - (\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{u} \delta\mathbf{u} + \nabla \cdot (\frac{1}{2} \mathbf{B}^* (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) \delta\mathbf{v} + \nabla_x \cdot (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) \delta V - \nabla_x V \delta\mathbf{u} \\
 &\quad + \nabla_x \cdot (-\epsilon^\phi \nabla_x \phi) \delta\phi] d^3x
 \end{aligned} \quad (2.73)$$

En utilisant les propriétés de la divergence les termes suivants se modifient :

$$\nabla_x \cdot (\mathbf{G}\nabla\mathbf{u}) = \nabla_x \cdot (\mathbf{G}\nabla_x \mathbf{u} \delta\mathbf{u}) - \mathbf{G}\nabla_x \mathbf{u} \nabla_x \delta\mathbf{u} \quad (2.74)$$

$$\nabla_x \cdot (\mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon}) \delta\mathbf{v} = \nabla_x \cdot (\mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} \delta\mathbf{v}) - (\mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon}) \nabla_x \delta\mathbf{v} \quad (2.75)$$

$$\nabla_x \cdot (\frac{1}{2} \mathbf{B}^* (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) \delta\mathbf{v} = \nabla_x \cdot (\frac{1}{2} \mathbf{B}^* (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \delta\mathbf{v}) - (\frac{1}{2} \mathbf{B}^* (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) \nabla_x \delta\mathbf{v} \quad (2.76)$$

$$\nabla_x \cdot (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) \delta V = \nabla_x \cdot (-\epsilon^V \nabla_x V \delta V + \mathbf{u} \delta V) - (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) \nabla_x \delta V \quad (2.77)$$

$$\nabla_x \cdot (-\epsilon^\phi \nabla_x \phi) \delta\phi = \nabla_x \cdot (-\epsilon^\phi \nabla_x \phi \delta\phi) - (-\epsilon^\phi \nabla_x \phi) \nabla_x \delta\phi \quad (2.78)$$

puis en utilisant ces nouvelles formulations et le théorème de Stokes on peut mettre ce travail volumique sous la forme :

$$\int_{\Omega} \delta W d^3x = - \int_{\delta\Omega} \delta W^S d^2x - \int_{\Omega} \delta E d^3x + \int_{\Omega} [\mathbf{F}^{ext} \delta\mathbf{u} + \mathbf{f}^{ext} \delta\mathbf{v}] d^3x \quad (2.79)$$

En prenant  $\mathbf{n}$  la normale à la surface, la variation du travail  $\delta W^S$  et l'énergie  $E$  s'identifient suivant :

$$\begin{aligned}
 -\delta W^S &= [(\mathbf{G}\nabla_x \mathbf{u})\mathbf{n}] \delta\mathbf{u} + [(\mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}))\mathbf{n}] \delta\mathbf{v} + [(-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u})\mathbf{n}] \delta V \\
 &\quad + [(-\epsilon^\phi \nabla_x \phi)\mathbf{n}] \delta\phi
 \end{aligned} \quad (2.80)$$

$$\begin{aligned}
 E &= (\kappa_2 + k^{SR} + k^{LR}) \|\mathbf{u}\|^2 + \mathbf{K}_A (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) : (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) + \frac{1}{2} \mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} : \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon} : (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \mathbf{G}\nabla_x \mathbf{u} : \nabla_x \mathbf{u} - \frac{1}{2} \nabla_x V \nabla_x V + \nabla_x V \mathbf{u} - \frac{1}{2} \nabla_x \phi \nabla_x \phi
 \end{aligned} \quad (2.81)$$

Si  $W^V$  est un travail des efforts volumiques,  $W^S$  est alors le travail des efforts surfaciques.

Par ailleurs dans  $E$  des formes connues d'énergie se retrouvent, tel que  $E^A, E^M$  et  $E^C$ . De même les autres parties de la fonction  $E$  sont des formes classiques d'énergies fonction du premier gradient et d'énergies électrostatiques. Même si cela reste arbitraire, la fonction  $E$  peut donc être identifiée comme la nouvelle forme de l'énergie totale libre localisé sur le site positionné en  $x$ . Plus particulièrement les énergies d'interactions longue et courte portée peuvent s'identifier à :

$$\begin{cases} E^{SR}(x) = k^{SR} \|\mathbf{u}\|^2 + \frac{1}{2} \mathbf{G}\nabla_x \mathbf{u} : \nabla_x \mathbf{u} \\ E^{LR}(x) = k^{LR} \|\mathbf{u}\|^2 - \frac{1}{2} \nabla_x V \nabla_x V + \nabla_x V \mathbf{u} \end{cases} \quad (2.82)$$

Ces deux nouvelles formulations constituent donc une approximation de ces deux énergies en fonction des champs  $u$  et  $V$ . Il est à noter que le terme  $\nabla_x V \mathbf{u}$  n'est qu'un terme de couplage entre le mode local  $u$  et le degré de liberté  $V$ . Il ne constitue donc une partie

seulement de l'énergie des interactions à longue portée, dont son implication sur le mode local.

En outre le terme  $\int_{\Omega} [\mathbf{F}^{ext} \delta \mathbf{u} + f^{ext} \delta v] d^3 \mathbf{x}$  représente les efforts volumiques extérieurs. Suivant ces définitions, la minimisation de l'énergie par rapport aux efforts volumiques extérieurs s'écrit :

$$- \int_{\Omega} \delta E d^3 \mathbf{x} + \int_{\Omega} [\mathbf{F}^{ext} \delta \mathbf{u} + f^{ext} \delta v] d^3 \mathbf{x} = 0 \quad (2.83)$$

et donc que :

$$\int_{\Omega} \delta W d^3 \mathbf{x} + \int_{\delta \Omega} \delta W^S d^2 \mathbf{x} = 0 \quad (2.84)$$

Ce qui implique le système d'équations d'équilibre du départ et le système d'équations aux limites :

$$\begin{cases} 0 = (\mathbf{G} \nabla_x \mathbf{u}) \mathbf{n} \\ 0 = (\mathbf{B} \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) \mathbf{n} \\ 0 = (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) \mathbf{n} \\ 0 = (-\epsilon^\phi \nabla_x \phi) \mathbf{n} \end{cases} \quad (2.85)$$

Ce dernier système signifie que le flux du degré de liberté doit être fixé. De plus la minimisation de l'énergie a été faite ici sans travail d'efforts de surfaces, demandant au flux d'être nul si le degré de liberté n'est pas fixé. Ce qui rapproche mathématiquement ces conditions aux limites de celles de surfaces libres. Ce sont donc des conditions de relaxation.

À ces conditions il faut rajouter qu'ici nous avons discuté du solide en entier infini et non périodique comme dans les calculs Monte Carlo. Ces conditions sont celles à l'infini, il faut donc y ajouter les conditions d'électrodes prises lors d'un calcul pour un Hamiltonien effectif. Ces conditions portent sur les potentiels qu'il faut fixer à l'infini. Par concordance avec les équations de Maxwell et sans influence sur les autres équations d'équilibre, on peut choisir les potentiels comme nuls :

$$\begin{cases} \lim_{x \rightarrow \infty} V(\mathbf{x}) = V^S = 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \phi(\mathbf{x}) = \phi^S = 0 \end{cases} \quad (2.86)$$

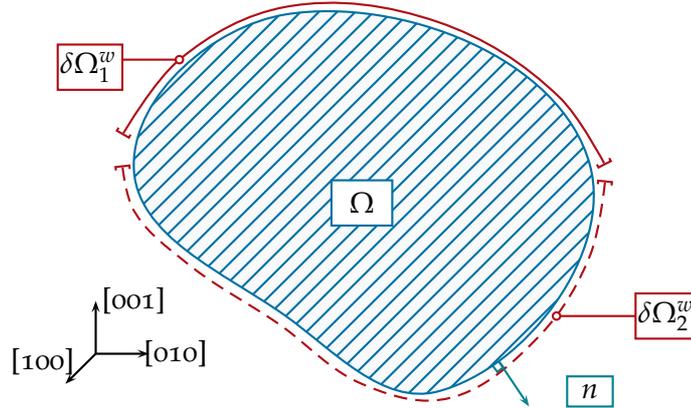
### Généralisation

Dans un cas plus général, il y aurait des efforts de surface agissant sur les quatre degrés de liberté. La minimisation de l'énergie se fera en fonction d'efforts volumiques extérieurs, mais aussi d'efforts surfaciques extérieurs :

$$\int_{\Omega} \delta E d^3 \mathbf{x} = \int_{\Omega} [\mathbf{F}^{ext} \delta \mathbf{u} + f^{ext} \delta v] d^3 \mathbf{x} + \int_{\delta \Omega} [\mathbf{T} \delta \mathbf{u} + \mathbf{t} \delta v + \rho^V \delta V + \rho^\phi \delta \phi] d^2 \mathbf{x}$$

Pour généraliser, la surface  $\delta \Omega$  est scindée en deux types de surface par degré de liberté  $w$ , celle où un degré de liberté  $w$  est fixé  $\delta \Omega_1^w$  et donc la variation  $\delta w$  est nulle et celle où le flux est nul  $\delta \Omega_2^w$  [fig 2.10]. Soit  $\mathbf{n}$  la normale à la surface  $\delta \Omega$ .

En suivant le formalisme précédent les conditions aux limites sont alors de la forme :


 Figure 2.10 Etude sur le volume  $\Omega$  délimité par la surface  $\delta\Omega$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{u} = \mathbf{u}^S, \delta\Omega_1^u \\ \mathbf{v} = \mathbf{v}^S, \delta\Omega_1^v \\ V = V^S, \delta\Omega_1^V \\ \phi = \phi^S, \delta\Omega_1^\phi \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{T} = (\mathbf{G}\nabla_x\mathbf{u})\mathbf{n}, \delta\Omega_2^u \\ \mathbf{t} = (\mathbf{B}\epsilon + \frac{1}{2}\mathbf{B}^*(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}))\mathbf{n}, \delta\Omega_2^v \\ \rho^V = (-\epsilon^V\nabla_x V + \mathbf{u})\mathbf{n}, \delta\Omega_2^V \\ \rho^\phi = (-\epsilon^\phi\nabla_x\phi)\mathbf{n}, \delta\Omega_2^\phi \end{array} \right. \quad (2.87)$$

### 2.2.2 Confrontation des équations

Si les conditions aux limites précédentes ont été généralisées mathématiquement, il reste à les définir physiquement, ce qui peut être fait sur des cas particuliers. Les cas les plus traités sont les surfaces libres, les surfaces en contact avec une électrode, celles en contact avec un diélectrique quelconque ou un ferroélectrique et les conditions aux limites périodiques.

Une surface ou une interface, peuvent être vues comme des défauts dans le sens où elles brisent la symétrie de la structure. Physiquement, il manque des liaisons interatomiques, donnant lieu à des propriétés différentes et de la relaxation structurale en surface. Le comportement ferroélectrique étant dû à une compétition entre plusieurs efforts de nature différentes, un changement en surface peut drastiquement changer le comportement global.

Le but ici est donc d'identifier physiquement sur des cas particuliers les variables  $\mathbf{u}^S, \mathbf{v}^S, V^S$  et  $\phi^S$  ainsi que  $\mathbf{T}, \mathbf{t}, \rho^V$  et  $\rho^\phi$ .

#### variation des coefficients

Une variation de certains coefficients peut donc être attendue au voisinage d'une surface limite. Dans ce cas, chaque condition aux limites, est à exprimer en fonction du coefficient effectif en surface, ce qui revient à exprimer des efforts de surfaces dépendants de la différence entre les coefficients à cœur et ceux en surface. Par exemple pour le flux des efforts à courte portée et celui du potentiel  $V$  et avec l'indice  $S$  pour la valeur du coefficient pris uniquement en surface :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = (\mathbf{G}_S\nabla_x\mathbf{u})\cdot\mathbf{n} \\ 0 = (-\epsilon_S^V\nabla_x V + \mathbf{u})\cdot\mathbf{n} \end{array} \right. \quad (2.88)$$

ce qui est équivalent à :

$$\begin{cases} ((\mathbf{G} - \mathbf{G}_S) \nabla_x \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} = (\mathbf{G} \nabla_x \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} \\ (-\epsilon^V + \epsilon_S^V) \nabla_x V + \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} \end{cases} \quad (2.89)$$

Et de même pour les autres flux mécaniques ou électrostatiques En conclusion on a identifié une partie de la nature physique des coefficients surfaciques  $T, t, \rho^V$  et  $\rho^\phi$  comme provenant du fait que les coefficients sont différents en surface.

Ces exemples ont pour but de mettre en évidence un comportement, en pratique la résolution de ce problème passe par la définition des coefficients, la formulation restant inchangée. On peut donc définir des coefficients variant en surface et en volume.

### Surface libre

Une surface libre délimite le solide, entre un domaine intérieur où les degrés de liberté jouent un rôle et un domaine extérieur où ces degrés de liberté n'importe pas. Il y a donc une discontinuité des degrés de liberté du solide. Ces degrés de liberté sont les déplacements mécaniques et le mode local. Une telle discontinuité se ressent par une non compensation des efforts du domaine extérieur sur le domaine intérieur. Cette non compensation est directement liée aux flux traversant cette surface, notamment pour les déformations et les actions courtes portées :

$$\begin{cases} 0 = (\mathbf{G} \nabla_x \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} \\ 0 = (\mathbf{B} \boldsymbol{\epsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) \cdot \mathbf{n} \end{cases} \quad (2.90)$$

Cela définit donc les variables  $T = 0$  et  $t = 0$ , écrites dans la formulation générale des conditions aux limites [Equ. 2.87]. Il n'en est pas de même pour les conditions portant sur les potentiels. Dans le domaine extérieur, les potentiels  $V$  et  $\phi$  ne sont pas nuls. La permittivité  $\epsilon^\phi$  dans le domaine extérieur, est généralement différente de celle du domaine intérieur. Contrairement à  $\epsilon^V$ , puisque le potentiel  $V$  décrit les actions longues portées. Les conditions que doivent remplir ces potentiels sont à l'infini :

$$\begin{cases} 0 = \lim_{x \rightarrow \infty} V(x) \\ 0 = \lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) \end{cases}$$

et pour tout  $x$  appartenant à la surface libre :

$$\begin{cases} 0 = [(-\epsilon^V \nabla_x V^\ominus + \mathbf{u}) - (-\epsilon^V \nabla_x V^\oplus)] \cdot \mathbf{n} \\ 0 = [(-\epsilon^{\phi^\ominus} \nabla_x \phi^\ominus) - (-\epsilon^{\phi^\oplus} \nabla_x \phi^\oplus)] \cdot \mathbf{n} \end{cases}$$

avec les notations  $\ominus$  et  $\oplus$  qui désignent respectivement la partie côté intérieur au solide et la partie extérieure au solide.

Il y a donc une double discontinuité, du champ  $\mathbf{u}$  et de la permittivité  $\epsilon^V$ . Ces discontinuités, en plus de la condition à l'infini permettent l'apparition d'un gradient des potentiels dans le domaine intérieur. Par non compensation en partie de la partie sortante du mode local  $(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})$ , il y a création d'un effort  $-\nabla(V + \phi)$  qui s'oppose à ce mode local. Cet effort peut donc être qualifié de dépolarisant. En conséquence si le solide est fini et quelles que soient les conditions aux limites (électrodes, substrat, diélectrique, ..), il existera toujours un champ dépolarisant provenant de la non-compensation des termes à longue portée [fig 2.11]. Ceci

concorde avec la définition du coefficient  $k^{LR}$  qui provoque l'instabilité ferroélectrique et est équivalent en action au champ dépolarisant produit sur un site. Il existe donc une distance critique entre conditions aux limites, en dessous de laquelle l'instabilité est compensée par le champ dépolarisant. Cette distance est en outre influencée par les autres actions comme les déformations et les actions des premiers voisins. Modéliser une surface libre et donc écrire les conditions aux limites, demande donc forcément de prendre en compte les conditions à l'infini. Pour cela on peut utiliser deux méthodes. La première consiste à prendre en compte le fait que le potentiel tend rapidement vers zéro, donc la résolution sur un petit domaine extérieur serait une bonne approximation. Les conditions sur les potentiels  $V$  sont alors sur la surface du petit domaine extérieur :

$$V(\mathbf{x}) = 0$$

et sur la surface libre

$$\left[ (-\epsilon^V \nabla_x V^\ominus + \mathbf{u}) - (-\epsilon^V \nabla_x V^\oplus) \right] \cdot \mathbf{n} = 0$$

La seconde méthode pour prendre en compte la condition à l'infini est d'utiliser une représentation intégrale des actions du domaine extérieur sur le domaine intérieur. Cette méthode développée en [Annexe B page 139] propose deux formes équivalentes de conditions sur la frontière du solide. Si les permittivités sont égales entre le domaine extérieur et le domaine intérieur, ces deux conditions s'expriment dans  $\Omega$  le domaine intérieur et  $\Gamma$  sa surface limite :

$$4\pi(\epsilon^V)V(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} (\mathbf{u} \cdot \nabla \frac{\mathbf{1}}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|}) d^3\mathbf{y} \quad (2.91)$$

$$-2\pi V(\mathbf{x}) = \oint_{\Gamma} \left[ \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|} (\nabla V, \mathbf{n}) - V \left( \nabla \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|}, \mathbf{n} \right) \right] d^2\mathbf{y} \quad (2.92)$$

Ces deux conditions équivalentes, présentent l'avantage de ne pas imposer de résoudre le potentiel sur un domaine extérieur et à par contre le désavantage d'avoir à résoudre une intégration supplémentaire et ce pour chaque point. Le choix entre l'une de ces deux conditions, est arbitraire ou peut se faire sur l'aptitude du solveur utilisé à résoudre des intégrales de surfaces ou de volume.

De même pour le potentiel  $\phi$ , et en prenant en compte la discontinuité de la permittivité, les représentations intégrales s'écrivent :

$$-\oint_{\Gamma} \left[ (\epsilon^{\phi^\ominus} - \epsilon^{\phi^\oplus}) \phi \left( \nabla \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|}, \mathbf{n} \right) \right] d^2\mathbf{y} + \int_{\Omega} (\mathbf{u} \cdot \nabla \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|}) d^3\mathbf{y} = 2\pi(\epsilon^{\phi^\ominus} + \epsilon^{\phi^\oplus})\phi(\mathbf{x}) \quad (2.93)$$

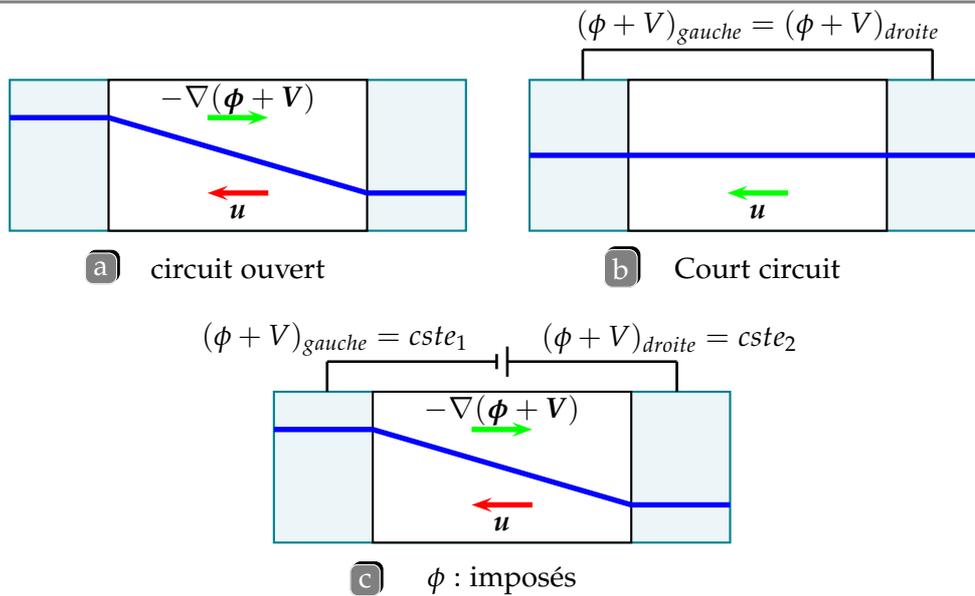
$$\oint_{\Gamma} \left[ \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|} (\nabla \phi, \mathbf{n}) - \phi \left( \nabla \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|}, \mathbf{n} \right) \right] d^2\mathbf{y} = -2\pi\phi(\mathbf{x}) \quad (2.94)$$

En conclusion une surface libre est caractérisée principalement par  $T = 0, t = 0$  et par un effort dépolarisant provenant de la non-compensation des actions électrostatiques. Cette non-compensation peut être modélisée soit à l'aide d'un domaine extérieur soit à l'aide d'une représentation intégrale. Cet effort peut être limité par l'apposition d'électrode en surface, demandant d'autres conditions sur le potentiel  $\phi$ . Par ailleurs cette description de la surface libre est superposable aux conditions de variations des coefficients en surface.

**Électrode parfaite**

Pour représenter le champ électrique extérieur appliqué, le potentiel  $\phi$  a été ajouté. Une électrode parfaite est définie par son potentiel total interne constant. Ce potentiel total est la somme des deux potentiels  $\phi$  et  $V$ . Ainsi la condition pour une surface en contact parfait avec une électrode parfaite sera l'imposition de la somme  $\phi + V$ . La conséquence directe de l'apposition d'une électrode sera l'uniformisation du potentiel total le long de la surface de contact et donc localement une compensation du potentiel  $V$ .

Si deux électrodes sont apposées sur deux surfaces différentes on peut alors distinguer trois cas. *i)* La somme  $\phi + V$  est fixée indépendamment sur les deux surfaces. C'est la condition de circuit ouvert. Il y a uniformisation du potentiel le long des deux surfaces. *ii)* La somme  $\phi + V$  est fixée égale sur les deux surfaces, c'est la condition de circuit fermée. Les potentiels sont uniformisés de la même manière le long des deux surfaces. Ainsi tout champ créé par le potentiel  $V$  sera compensé entièrement par le potentiel  $\phi$ . *iii)* La somme  $\phi + V$  est fixée différemment sur les deux surfaces de façon à appliquer un champ électrique.



**Figure 2.11** Conditions de circuit ouvert, de court-circuit et application d'un champ électrique

En pratique, ces conditions portent sur le potentiel  $\phi$ , elles peuvent s'exprimer suivant que l'on fixe son gradient ou sa valeur en fonction de la somme totale et du potentiel  $V$ . Ainsi les conditions de circuit ouvert imposent que le potentiel total soit constant, mais pas sa valeur, ce qui est équivalent à fixer son gradient comme nul,  $\nabla(\phi + V) = 0$ , sur les surfaces en contact. Pour les conditions de circuit fermé, la valeur du potentiel total est aussi inconnue, mais il est égal sur les deux surfaces ce qui peut être traité à l'aide d'un multiplicateur de Lagrange. Enfin les conditions les plus aisées sont l'application d'un champ électrique où l'on fixe directement les potentiels  $\phi$  en fonction des potentiels à appliquer et du potentiel  $V$ .

Pour s'éloigner de la notion parfaite d'électrode, on peut fixer un champ électrique admissible, cette fois-ci non nul, dans ces électrodes. Cela peut être fait en leur donnant une épaisseur. On résout alors le potentiel  $\phi$  avec des conditions telles que sur le bords éloigné de la surface de contact, le potentiel soit fixé comme pour une électrode parfaite et sur l'autre bord il y a continuité du potentiel  $\phi$ , ce qui est comparable à l'application d'un champ

électrique par deux électrodes parfaites.

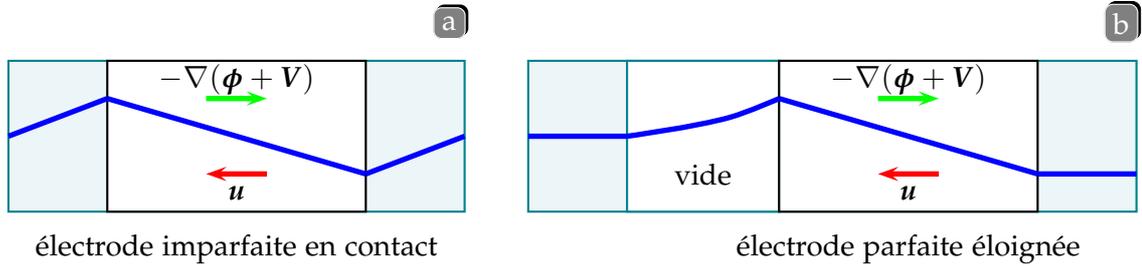


Figure 2.12 Modélisation d'une électrode imparfaite

Ainsi en jouant sur l'épaisseur, des conditions de court-circuit seront équivalentes aux conditions de circuit ouvert.

De même on peut modéliser une électrode imparfaite en éloignant une électrode parfaite de la surface de contact. La différence avec le cas précédent réside dans la condition de contact demandant à l'électrode d'être parfaite dans la direction orthogonale à la surface. On peut ainsi, en fonction de l'éloignement, passer des conditions de circuit ouvert ou fermé, aux conditions de surface libre, pour lesquelles les électrodes ne jouent plus aucun rôle.

### Contact avec un diélectrique

Ce cas diffère du cas électrode par l'existence de dipôles à l'extérieur du domaine étudié et qui communiquent avec le ferroélectrique. Dans ce cas le potentiel  $V$  est à calculer en fonction de ces dipôles. Mécaniquement les deux solides sont supposés collés. Les conditions de raccordement avec un diélectrique sont alors :

$$\begin{aligned} n \cdot [\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} + 1/2\mathbf{B}u u]_S &= 0 & v^\oplus &= v^\ominus \\ n \cdot [\mathbf{G}\nabla u]_S &= 0 \\ n \cdot [-\epsilon^V \nabla V + u]_S &= 0 & V^\oplus &= V^\ominus \end{aligned}$$

Les notations  $\oplus$  et  $\ominus$  font appel aux valeurs de part et d'autre de la surface  $S$ .  $[[\dots]]_S$  représente le saut de la valeur au travers de la surface  $S$ .

Ces conditions signifient que les deux solides en contact communiquent directement par le biais des déformations et des interactions à longue portée. Un diélectrique simple linéaire, en contact compensera en partie le champ dépolarisant. De même un ferroélectrique pourra agir sur la polarisation d'un diélectrique.

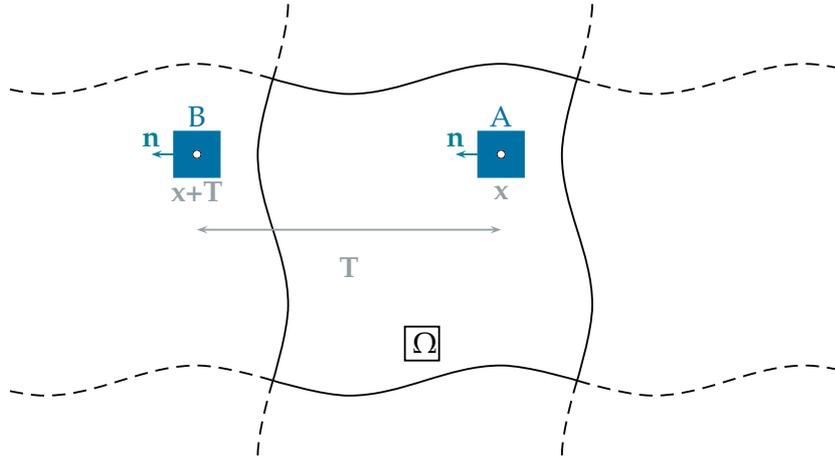
### Conditions aux limites périodiques

On se place dans le cadre suivant : soit un volume très grand dans une direction particulière et pouvant être scindé en volume représentatif  $\Omega$  plus petit. L'hypothèse de périodicité dans cette direction et de période  $T$  s'impose alors sur le champ  $u$  :

$$u(x + T) = u(x)$$

Cette condition implique certaine contrainte sur le déplacement mécanique et les potentiels. On définit la surface  $\Gamma$  séparant deux volumes représentatifs côte à côte.

- Conditions sur le déplacement mécanique En ce qui concerne particulièrement le champ de déplacement  $v$ , on choisit deux volumes  $A$  et  $B$  élémentaires centrés sur  $x$  et  $x + T$ .



**Figure 2.13** Définition des deux volumes élémentaires  $A$  et  $B$  séparés par le vecteur définissant la périodicité du champ  $u$

Leurs équilibres sont perturbés par les volumes qui les entourent les contraintes extérieures et par le champ  $u$  qui produit une contrainte de couplage. Lorsque le volume de  $A$  et  $B$  tend vers 0 leur équilibre mécanique s'écrit :

$$0 = \nabla_x \cdot (\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}(x) + 1/2\mathbf{B}u(x)u(x))$$

$$0 = \nabla_x \cdot (\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}(x + T) + 1/2\mathbf{B}u(x + T)u(x + T))$$

grâce à la condition de périodicité sur le champ  $u$  on en déduit que :

$$\nabla_x \cdot (\mathbf{C}(\boldsymbol{\varepsilon}(x + T) - \boldsymbol{\varepsilon}(x))) = 0$$

De même sur les surfaces de  $A$  et  $B$  on a les conditions aux limites :

$$0 = \mathbf{n}(x) \cdot \llbracket \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}(x) + 1/2\mathbf{B}u(x)u(x) \rrbracket_{S(x)}$$

$$0 = \mathbf{n}(x + T) \cdot \llbracket \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}(x + T) + 1/2\mathbf{B}u(x + T)u(x + T) \rrbracket_{S(x+T)}$$

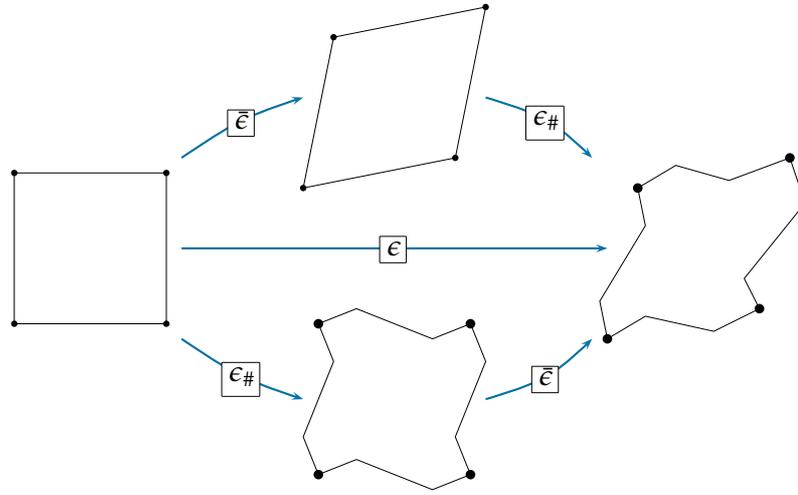
Avec la notation  $\llbracket \dots \rrbracket_{S(x)}$  désignant le saut de la valeur de part et d'autre de la surface  $S(x)$ . Cela impose, grâce à la périodicité imposée sur le champ  $u$ , que :

$$\mathbf{n}(x) \cdot \llbracket \mathbf{C}(\boldsymbol{\varepsilon}(x + T) - \boldsymbol{\varepsilon}(x)) \rrbracket_{S(x)} = 0$$

Si on appelle  $\boldsymbol{\varepsilon}_T$  la quantité  $\boldsymbol{\varepsilon}(x + T) - \boldsymbol{\varepsilon}(x)$  le système à résoudre est alors :

$$0 = \nabla_x \cdot (\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}_T)$$

$$0 = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}_T)$$



**Figure 2.14** la déformation totale  $\mathcal{E}$  est le résultat de la superposition d'une déformation homogène  $\bar{\mathcal{E}}$  et d'une déformation périodique de moyenne nulle  $\mathcal{E}_{\#}$

La résolution de ce système sur un domaine équivalent à  $A$  ou  $B$ , implique que la quantité  $\mathcal{E}_T$  est nulle est donc que la condition sur les déformations est :

$$\mathcal{E}(x + T) = \mathcal{E}(x)$$

Si les déformations sont périodiques cela implique que les déplacements le sont aussi à un gradient près :

$$\mathcal{E}(x + T) = \mathcal{E}(x) + \bar{\nabla} u \cdot T$$

avec  $\bar{\nabla} u$  la moyenne du gradient des déplacements :

$$\bar{\nabla} u = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \nabla v d^3 y$$

Cette condition de périodicité peut se voir comme la superposition d'une déformation hétérogène et de moyenne nulle et d'une déformation homogène.

- Conditions sur le potentiel des interactions entre modes locaux  
Le Potentiel  $V$  est directement lié au champ  $u$  par la relation :

$$V(x) = \int \frac{\nabla_y \cdot u(y)}{|y - x|} d^3 y$$

La condition de périodicité implique donc que :

$$V(x + T) = \int \frac{\nabla_y \cdot u(y)}{|y - x - T|} d^3 y$$

avec un changement de variable :

$$V(x + T) = \int \frac{\nabla_{y+T} \cdot u(y + T)}{|y - x|} d^3 y$$

de plus comme le vecteur  $T$  est supposé constant et avec la condition de périodicité on obtient

$$V(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = \int \frac{\nabla_{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{y})}{|\mathbf{y} - \mathbf{x}|} d^3\mathbf{y} = V(\mathbf{x})$$

Le potentiel est donc lui aussi périodique. Cette condition est donc celle à imposer sur les surfaces limites de notre volume représentatif  $\Omega$ .

– En conclusion

les conditions à imposer sur une surface  $\Gamma$  de normale proportionnelle au vecteur  $T$  sont :

$$\begin{cases} \mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = \mathbf{u}(\mathbf{x}) \\ v(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = v(\mathbf{x}) + \left(\frac{1}{Volume} \int \nabla v d^3\mathbf{y}\right)(\mathbf{T}) \\ V(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{x}) \end{cases} \quad (2.95)$$

### 2.3 Application au titanate de baryum

De façon à comprendre plus en avant ce qui vient d'être développé, il est nécessaire de faire une application. On s'intéresse ici au titanate de baryum étudié dans [Zhong-1995]. Les coefficients du modèle Hamiltonien effectif sont donnés tableau [tab 2.1].

Les précédentes sous-sections ont eu pour but de transformer le modèle Hamiltonien effectif de façon à obtenir deux systèmes d'équations aux dérivées partielles. Ces deux systèmes d'équation d'équilibre [Equ. 2.68] et de conditions aux limites [Equ. 2.87] permettent d'étudier les systèmes ferroélectriques de façon très générale.

Cette transformation exige quelques simplifications et restriction d'usage que nous allons signaler dans cette sous-section.

Tout d'abord, l'outil principal de la transformation est le développement limité de la fonction de placement des sites dans le système. Ce développement limité est autorisé, car il porte sur la fonction continue  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ . Dans un modèle Hamiltonien la position  $\mathbf{x}$  est pris, relativement au paramètre de maille, dans le domaine des entiers.

On arrive donc à la question suivante, les systèmes d'équations [Equ. 2.68] et [Equ. 2.87], qui découlent de ces développements limités, sont-ils pertinents et représentatifs de notre problème. Il faut pour cela d'abord préciser que l'on recherche à simplifier la résolution du modèle Hamiltonien effectif écrit pour les ferroélectriques. Sa réécriture dans le domaine des milieux continus semble être dans la continuité de l'esprit d'un tel modèle microscopique. Plus précisément on recherche le système continu qui possède le même comportement que celui discret. Ainsi ce qui nous intéresse le plus ici est l'idée de comportement. Pour discuter de cela les diagrammes de dispersion constitue la meilleure aide.

Nous allons donc montrer les diagrammes de dispersion spécifiquement pour les parties les plus difficiles à comprendre, les actions à courtes portées et les actions de forme dipolaire. En effet, de part la seule différence de densité entre discret et continu, les parties locales dans la formulation Hamiltonien effectif, comme les actions locales ou les déformations, ont le même comportement.

Les relations de dispersions se retrouvent en cherchant une solution particulière des actions vis-à-vis d'un déplacement particulier. On cherche le mode local sous la forme :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = A \exp I.(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \quad (2.96)$$

$BaTiO_3$	unité atomique	unité S.I.	
<b>sur-site</b>			
$\kappa_2$	0.0568	$2.06252 \times 10^9$	$JmC^2$
$\alpha$	0.320	$5.74344 \times 10^9$	$Jm^5C^4$
$\gamma$	-0.473	$2.99736 \times 10^9$	$Jm^5C^4$
<b>Élastique</b>			
$B_{11}$	4.64	340.876	Gpa
$B_{12}$	1.65	121.217	Gpa
$B_{44}$	1.85	135.91	Gpa
<b>Couplage électromécanique</b>			
$B_{11}^*$	-2.18	$-7.91602 \times 10^{10}$	$JmC^2$
$B_{12}^*$	-0.20	$-7.2624 \times 10^9$	$JmC^2$
$B_{44}^*$	-0.08	$-2.90496 \times 10^9$	$JmC^2$
<b>Interaction longue portée</b>			
$Z^*$	9.956	$1.59513 \times 10^{-18}$	C
$\epsilon^\infty$	5.24	$2.08204 \times 10^{11}$	$C^2J^{-1}m^{-3}$
<b>Interaction courte portée</b>			
$j1$	-0.02734	$-9.9277 \times 10^8$	$JmC^2$
$j2$	0.04020	$1.45974 \times 10^9$	$JmC^2$
$j3$	0.00927	$3.36612 \times 10^8$	$JmC^2$
$j4$	-0.00815	$-2.95943 \times 10^8$	$JmC^2$
$j5$	0.00580	$2.1061 \times 10^8$	$JmC^2$
$j6$	0.00370	$1.34354 \times 10^8$	$JmC^2$
$j7$	0.00185	$6.71772 \times 10^7$	$JmC^2$
<b>contrainte d'ajustement</b>			
$\sigma(-f)$	-0.0653375	-4.8	GPa

**Table 2.1** Coefficients des Hamiltoniens effectifs pour le titanate de barium, d'après [Zhong-1995]. La correspondance avec les unités S.I. est donnée, à noter la relation  $a^3C = B$ , avec  $a$  le paramètre de maille, pour retrouver les coefficients d'élasticité et les contraintes en Joule [ChapitreC].

Avec le vecteur  $A$  indépendant de la position  $x$ . Les relations sont les fonctions  $K(k)$  satisfaisant :

$$F(x) = K(k)u(x) \quad (2.97)$$

La relation de dispersion est celle qui lie la constante de raideur  $K$  avec le vecteur d'onde  $k$ . Ceci n'est pas la formulation conventionnelle ou la relation de dispersion concerne les aspects dynamiques en liant la fréquence au vecteur d'onde. Ici on se concentre surtout sur le comportement, les relations étant les mêmes, mais formulées physiquement différemment.

Les conditions aux limites seront prises périodiques en faveur de l'hypothèse pour le mode local. La taille de la périodicité sera variable.

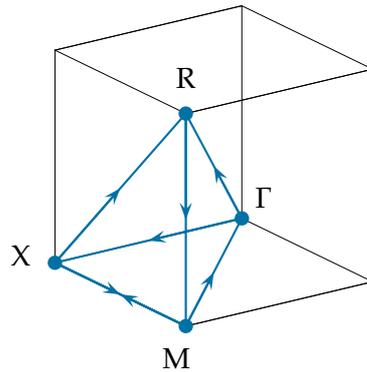


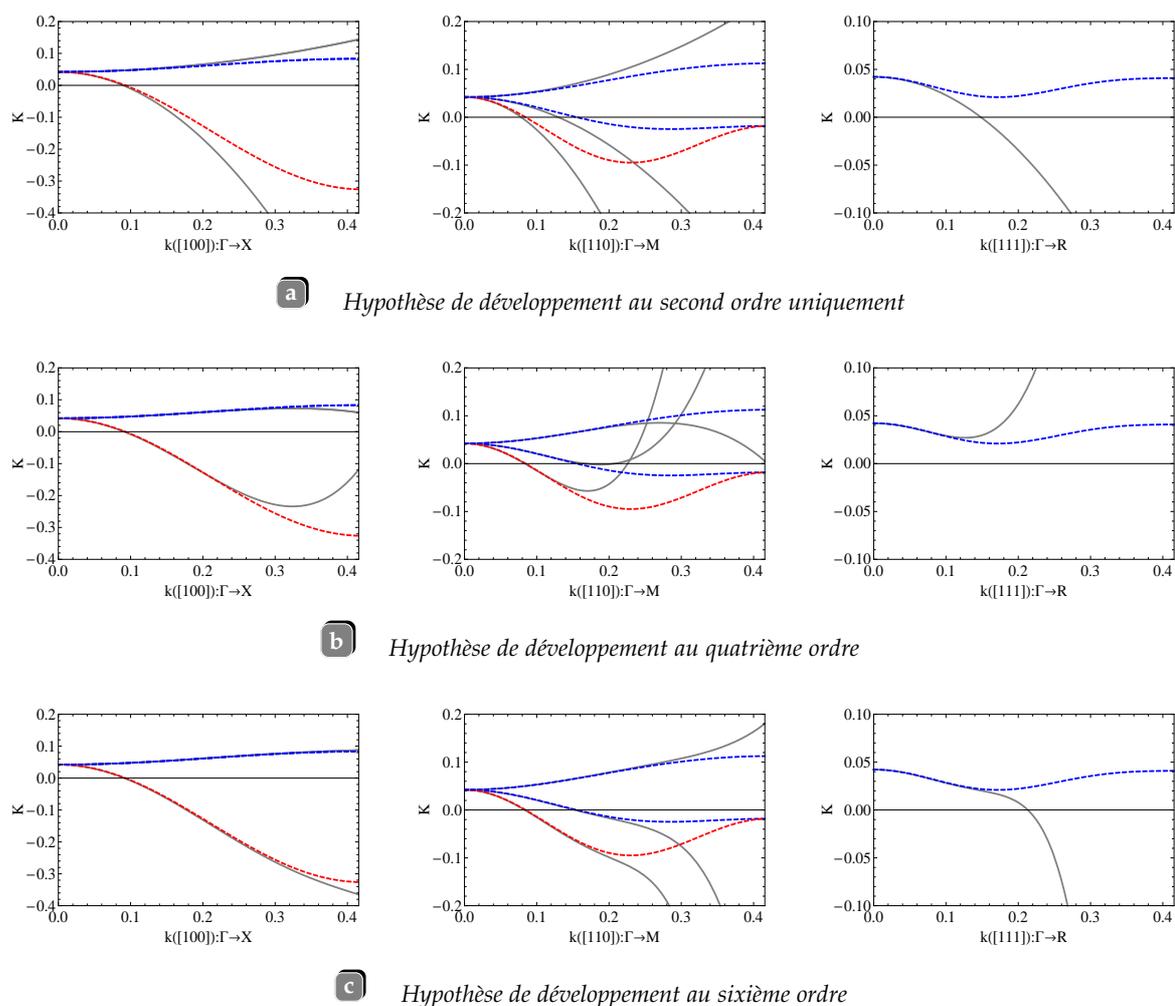
Figure 2.15 Représentation du chemin parcouru par le vecteur d'onde  $k$

### 2.3.1 Les actions à courte portée

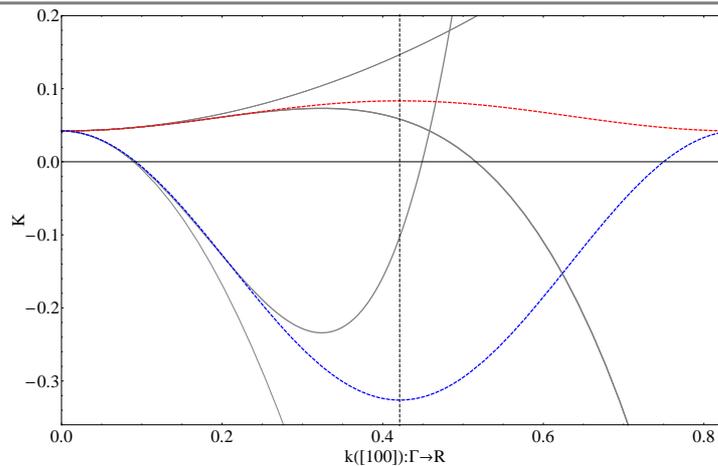
Commentons d'abord les efforts à courte portée. Les efforts sont notés [Equ. 2.28]. Les relations de dispersion du milieu continu confronté au milieu discret, sont représentés [fig 2.16] pour différentes hypothèses d'arrêt du développement limité. Les coefficients pour  $BaTiO_3$  sont notés [tab 2.2]. On souligne tout d'abord que la différence entre milieu continu et milieu discret se remarque par une plus grande zone de Brillouin [fig 2.17]. Ensuite on remarque que le développement limité s'apparente à un passage à la limite au voisinage du point  $\Gamma(k = (0,0,0))$ . La relation de dispersion est très bien représentée au voisinage de ce point. Troisièmement plus le développement est poussé, en prenant le second, troisième ou quatrième gradient du mode local, plus il représente correctement la relation de dispersion et ce pour des points de plus en plus éloignés du point  $\Gamma$ . L'ordre zéro concerne la hauteur de ce point  $\Gamma$ , l'ordre second la courbure et ainsi de suite. De plus on peut souligner que la fonction qui décrit les points de dispersion admissible est invariante quelles que soient ces conditions aux limites.

kSR	GSR <sub>11</sub>	GSR <sub>12</sub>	GSR <sub>44</sub>	GSR <sub>77</sub>	GSR <sub>6</sub>	gSR <sub>8</sub>
0.0211	-5.1244	-1.05738	-0.242085	0.815295	-23.7651	-44.0855

Table 2.2 Les coefficients provenant du développement limité des actions à courte portée. Le coefficient kSR montre l'ordre zéro, Les coefficients GSR<sub>ij</sub> l'ordre deux. GSR<sub>6</sub> montre le premier coefficient de l'ordre six celui dont les indices sont tous égaux. De même GSR<sub>8</sub> montre le premier coefficient de l'ordre huit.



**Figure 2.16** Diagramme de dispersion influencé par les actions à courte portée suivant trois directions de dispersion  $[1,0,0]$ ,  $[1,1,0]$  et  $[1,1,1]$ . En ordonnée est montré la raideur  $K$  de ces actions en fonction du vecteur d'onde  $k$  de la dispersion. On montre ici les conséquences de trois ordres différents du développement, le second (a), le quatrième (b) et le sixième (c). En couleur est représenté la dispersion du modèle discret en gris celle du modèle continu. En Bleu est différencié les mode transverse du mode longitudinal en rouge.



**Figure 2.17** On compare directement la dispersion des actions à longue portée selon la direction simple  $[1,0,0]$  pour l'ordre deux et l'ordre quatre. La droite verticale montre la limite de la zone de Brioullin. On remarque ainsi que le modèle discret a par nature un comportement périodique contrairement au modèle continu. En couleur est représenté la dispersion du modèle discret et en gris celle du modèle continu.

On en déduit certaines règles pour aboutir à ce que l'on souhaite. On regarde ici la raideur en fonction de la dispersion. Si cette raideur est positive elle s'oppose aux efforts, si elle est négative les efforts sont du type attractif. Donc si à un vecteur d'onde donné la raideur  $K$  atteint un minimum, l'énergie aussi à atteint son minimum. De ce fait il est primordial que les minimums soient cohérents entre les deux dispersions discrète et continue. On peut remarquer [fig 2.16] que ce n'est pas forcément le cas suivant les hypothèses choisies. Pour deux raisons, la première est la non-concordance de la zone de Brioullin [fig 2.17], la seconde est que le développement limité se concentre sur le point  $\Gamma$ . Il faut donc que le comportement du milieu continu soit concentré dans la zone de Brioullin du milieu discret. Ainsi le minimum de l'énergie doit être retrouvé pour un vecteur d'onde de composantes comprises entre  $\frac{\pi}{a}$  et  $-\frac{\pi}{a}$ ,  $a$  étant le paramètre de maille. Il faut aussi que l'ordre du développement limité soit suffisant pour représenter les minimums de ces raideurs et donc de l'énergie.

On peut donc remarquer que certaines hypothèses d'arrêt du développement amènent à un comportement purement instable et donc non réaliste. Sachant que le comportement du titanate de baryum se focalise autour du point  $\Gamma$ . Il faudra très certainement faire des hypothèses différentes d'arrêt du développement limité suivant les directions de dispersions. Afin d'obtenir un comportement stable et compris dans la zone de Brioullin du milieu discret. Mais pour cela il faut attendre la totalité des efforts pour conclure.

En conclusion sur les actions à courte portée on peut noter que l'approximation par développement peut être très efficace. Si le comportement reste concentré au voisinage du point de développement alors on peut reproduire suffisamment fidèlement le comportement.<sup>3</sup>

### 2.3.2 Les actions à longue portée

Passons aux actions à longue portée. Celles-ci se distinguent grandement des actions précédemment étudiées de par le fait qu'elles impliquent la totalité du volume. Elles sont

3. «Si nous ne riions pas des choses absurdes, nous ne réagirions pas devant la vie.»[Calvin et Hobbes]

donc beaucoup plus sensibles au volume et aux conditions aux limites. Ainsi la fonction qui décrit les points admissibles dans le diagramme de dispersion est dépendante des conditions aux limites périodiques choisies [fig 2.19]. En regardant de plus près ces figures on peut s'apercevoir que la limite à l'infini, des conditions aux limites, exhiberait une discontinuité au point  $\Gamma$ .

Dans ce qui suit, nous allons montrer que la vision continue de ces interactions, telle que nous l'avons écrite [Equ. 2.56], est un prolongement par continuité du comportement. On évite donc la discontinuité. En contre partie l'erreur, soulignée [Chapitre 2.1.4 page 46] sur l'approximation sous forme d'intégrale, peut permettre de garder un doute sur les remarques qui vont être faites par la suite.

Tout d'abord, comme précédemment on compare [fig 2.18] les diagrammes de dispersion, pour ce type d'interactions à longue portée uniquement et en comparaison avec le modèle continu. Les coefficients du modèle continu sont rappelés [tab 2.3]. On remarque en premier

	kLR	$GLR_{11}$	$GLR_{12}$	$GLR_{44}$	$GLR_{77}$	$GLR_6$	$GLR_8$
1	-0.095429	0.70813	-1.3331	0.843588	0.48952	24.9985	50.4991
10	-0.095429	0.74455	-1.3501	-0.8612	0.488915	76544	$1.111.10^7$

**Table 2.3** Les coefficients provenant du développement limité des actions à longue portée. Le coefficient kLR montre l'ordre zero, Les coefficients  $GLR_{ij}$  l'ordre deux.  $GLR_6$  montre le premier coefficient de l'ordre six celui dont les indices sont tous égaux. De même  $GLR_8$  montre le premier coefficient de l'ordre huit

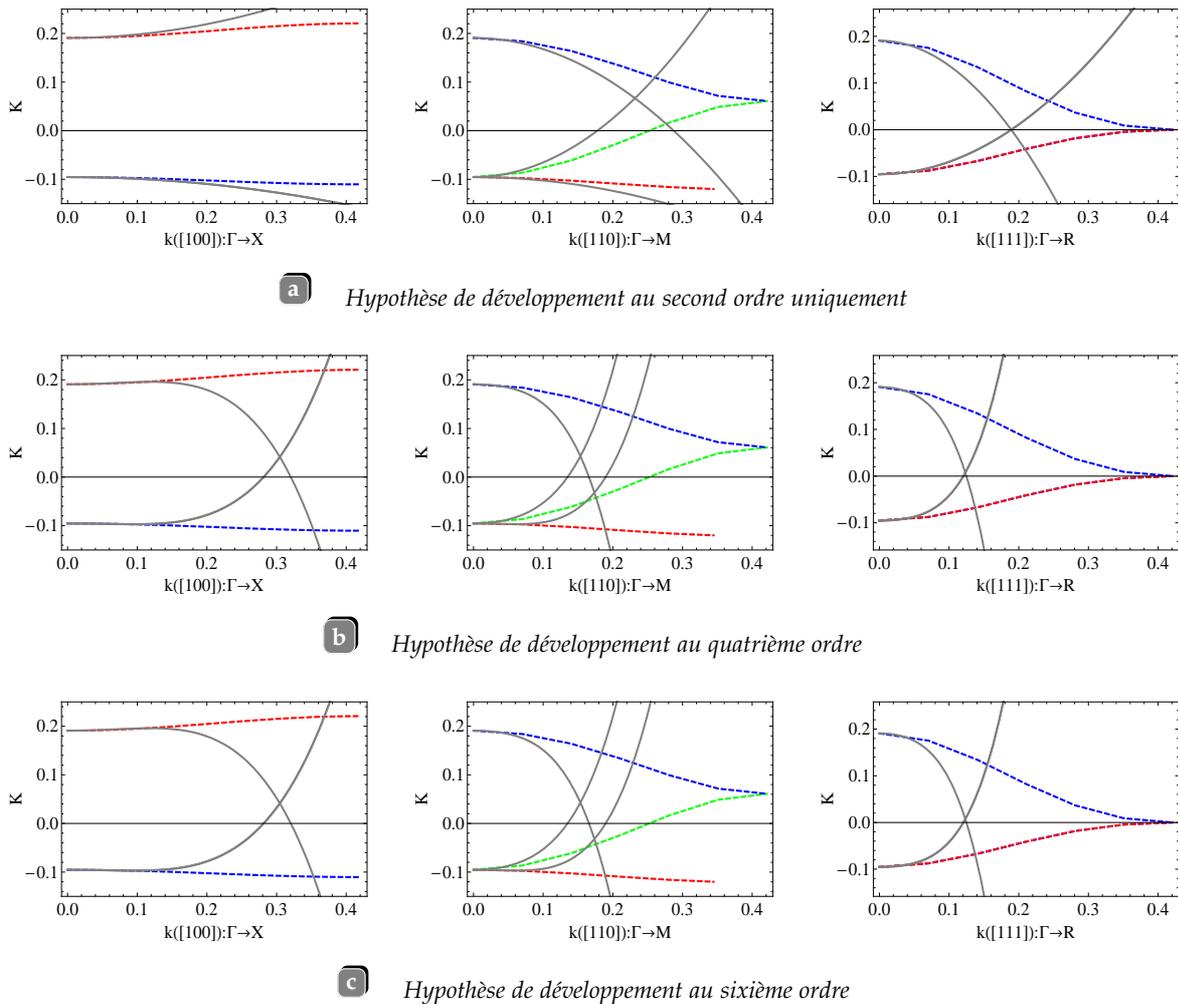
la division du mode longitudinal et du mode transverse ([fig 2.18a],  $\Gamma \rightarrow X$ ). Cette division est modélisée par le potentiel que nous avons introduit  $V$ . En contre partie, il est à noter que l'introduction d'un potentiel n'offre pas de dispersion et donc ne joue pas sur les courbures du diagramme. Comme précédemment la hauteur au point  $\Gamma$  est géré par le coefficient local  $kLR$ , les courbures sont gérés par les autres coefficients du développement. Plus précisément  $kLR$  est visiblement responsable de l'instabilité ferroélectrique, le potentiel  $V$  de la hauteur du mode longitudinal et les coefficients d'ordre supérieur de la dispersion.

Deuxièmement les coefficients du second ordre modélise correctement les courbures des diagramme de dispersion. Ce qui prouve que l'on peut avoir une certaine confiance en ces coefficients. Ce qui ne peut être le cas des ordres suivants comme remarqué sur les diagrammes [fig 2.18b] et [fig 2.18c] présentant l'implication des ordres supérieurs.

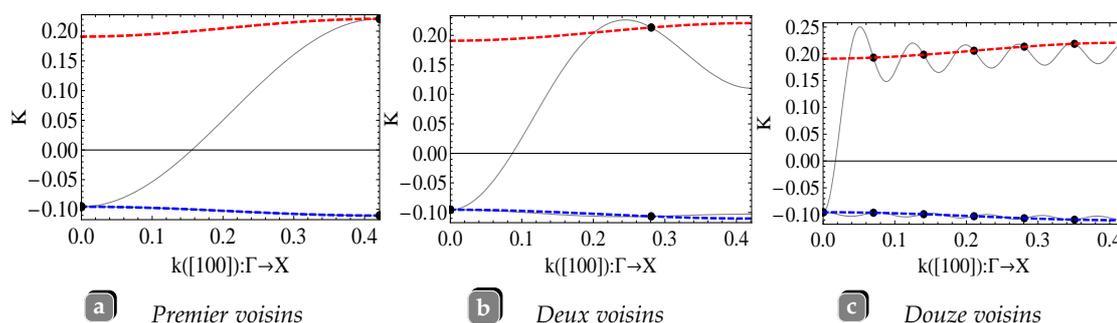
Troisièmement les remarques faites sur les actions à courte portée sont valables pour ces actions aussi. En effet le mode longitudinal présente une courbure négative. Ainsi si le développement est arrêté à l'ordre deux, le modèle peut présenter une instabilité non réaliste.

Pour pouvoir conclure, comparons les deux figures [fig 2.18a] et [fig 2.19]. Si la fonction qui décrit le comportement discret présente une discontinuité au point  $\Gamma$ , celle-ci a pu être évitée grâce au découpage en plusieurs parties de ces efforts. Le potentiel modélise en moyenne les actions du reste du volume et donc les actions à très longue portée, offrant par la même occasion la division des modes longitudinaux et transverse. Le développement limité approxime quant à lui la partie courte portée de ces interactions. Pour mieux prendre en compte l'effet des actions ni à courte portée ni à très longue portée, il faut pousser l'ordre du développement, ce qui n'a pu être possible ici. On peut souligner toutefois la convergence des coefficients du second ordre ( $GLR_{ij}$ ) qui montre que la somme de la partie somme et de la partie intégrale [Equ. 2.51], offre aussi ce prolongement par continuité.

Nous pouvons avoir confiance dans le choix de la méthode employée pour approximer ces interactions à longue portée, même s'il subsiste une erreur demandant plus de dévelop-



**Figure 2.18** Diagramme de dispersion influencé par les actions à longue portée suivant trois directions de dispersion  $[1,0,0]$ ,  $[1,1,0]$  et  $[1,1,1]$ . En ordonnée est montré la raideur  $K$  de ces actions en fonction du vecteur d'onde  $k$  de la dispersion. On montre ici les conséquences de trois ordres différents du développement, le second (a), le quatrième (b) et le sixième (c). En couleur est représenté la dispersion du modèle discret en gris celle du modèle continu. En Bleu est différencié les mode transverse du mode longitudinal en rouge



**Figure 2.19** La fonction qui décrit la dispersion du modèle discret varie en fonction des conditions aux limites périodiques .a) montre l'influence de conditions périodiques imposées sur les premiers voisins .b) les conditions sont imposées sur les seconds voisins .c) la taille de la super cellule est de douze voisins.

pement dans le calcul de la partie intégrale. Reste maintenant à conclure sur la somme des efforts à courte et longue portée.

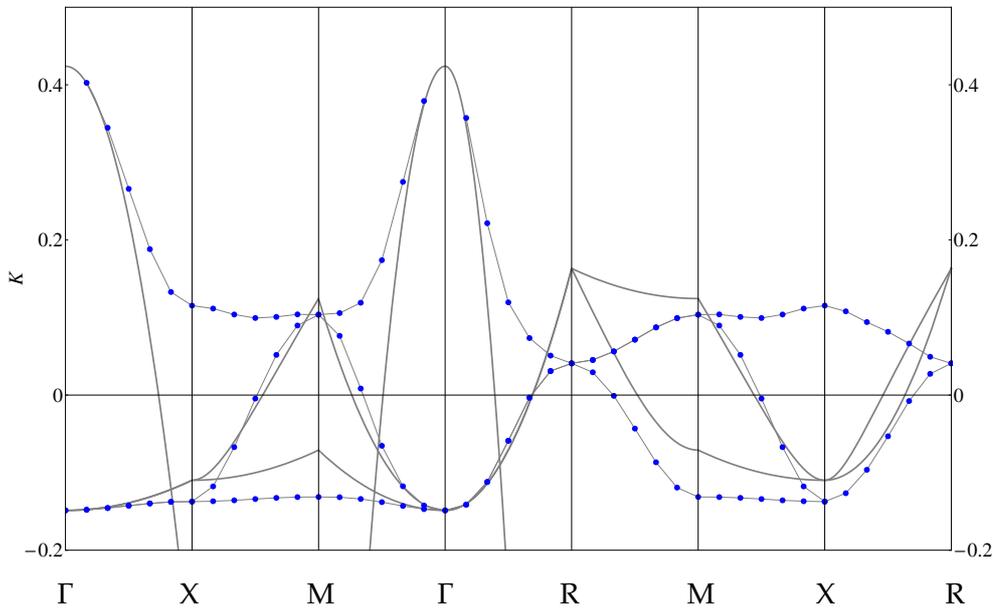
### 2.3.3 Somme des actions

On s'intéresse ici à conclure sur l'interaction entre efforts à courte portée et efforts à longue portée. Pour cela on compare les dispersions discrètes et continues de la somme de ces deux types d'efforts [fig 2.20], et ce pour le cas où le développement s'arrête au second ordre [fig 2.20a] et celui où l'on s'arrête au quatrième ordre [fig 2.20b].

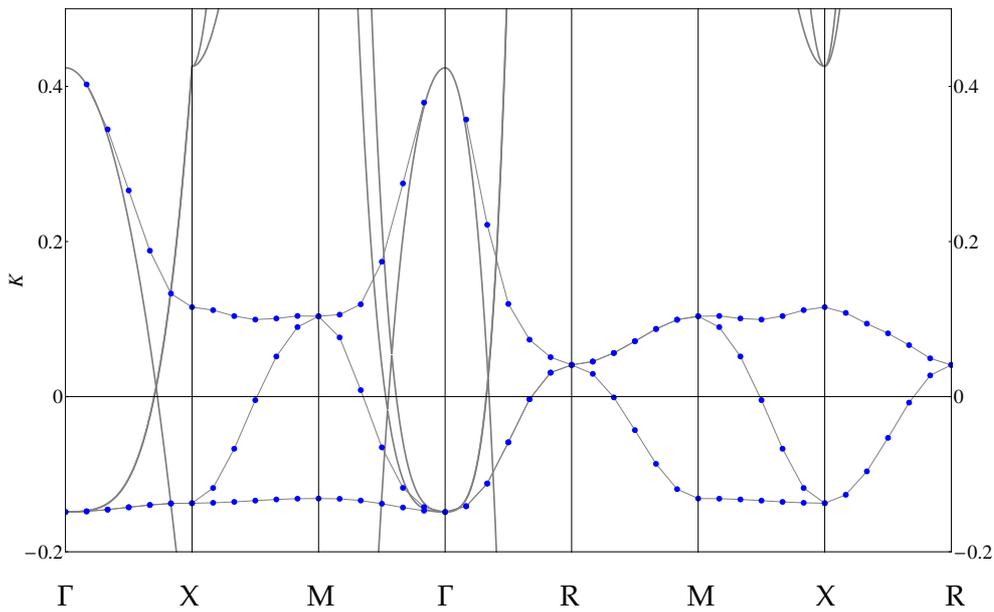
En premier on remarque que les coefficients du quatrième ordre perturbe trop les courbes de dispersion pour être pris en compte. Augmenter l'ordre du développement limité aurait dû offrir une meilleure approximation des courbes de dispersion. Deuxièmement, au second ordre la courbure des différents modes est bien représentée, surtout au voisinage du point  $\Gamma$  source de grand intérêt puisqu'il représente l'instabilité propre aux ferroélectriques. Troisièmement un des modes, possède une courbure négative. En conséquence le coefficient ( $GLR_{11} + GSR_{11}$ ) associé à cette dispersion, est négatif. Ainsi si le modèle est arrêté à l'ordre deux, il sera très hautement instable. Pour contrer, trois suggestions de régularisation peuvent être émises.

En première suggestion, on peut ajouter les coefficients du quatrième ordre, de signes contraires à ceux du second ordre, de façon à obliger la raideur à tendre positivement vers l'infini lorsque la dispersion tend vers l'infini. Ce qui créerait des positions d'équilibre préférentiel suivant ces modes proches de la fin de zone de Brioullin du modèle discret. Étant donné que les coefficients du quatrième ordre sont loin d'être parfait et de plus, qu'ajouter des ordres supplémentaires augmente sensiblement la difficulté de résolution des équations aux dérivées partielles, cette solution ne peut être retenue.

En seconde proposition, on pourrait annuler le coefficient ( $GLR_{11} + GSR_{11}$ ), ce qui aurait pour effet d'annuler la sensibilité à la dispersion dans certains modes. Cette solution n'est pas correcte pour deux raisons. La première est que le second coefficient ( $GLR_{12} + GSR_{12}$ ) est intimement lié pour des raisons d'équilibre et de stabilité, au premier coefficients (de la même manière que pour les déformations [Equ. 2.6]). Ainsi l'annulation du premier Oblige l'annulation du second. La seconde raison est que d'annuler la sensibilité à la dispersion aurait pour effet, pour un modèle continu, d'annuler la concentration du comportement autour du point  $\Gamma$ , ce que nous ne voulons pas. De plus certaines conditions aux limites comme



**a** Hypothèse de développement au second ordre



**b** Hypothèse de développement au quatrième ordre

**Figure 2.20** Les diagrammes de dispersions influencées conjointement par les actions à courte portée et les actions à longue portée suivant deux hypothèses sur l'ordre du développement. Les courbes en pointillés bleu montre la dispersion du modèle discret, les courbes grisées celle du modèle continu. De façon à pouvoir comparer avec figref[dispersion-ghosez], le chemin parcouru est  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R \rightarrow X \rightarrow M$ . En ordonnée est représenté la raideur des actions.

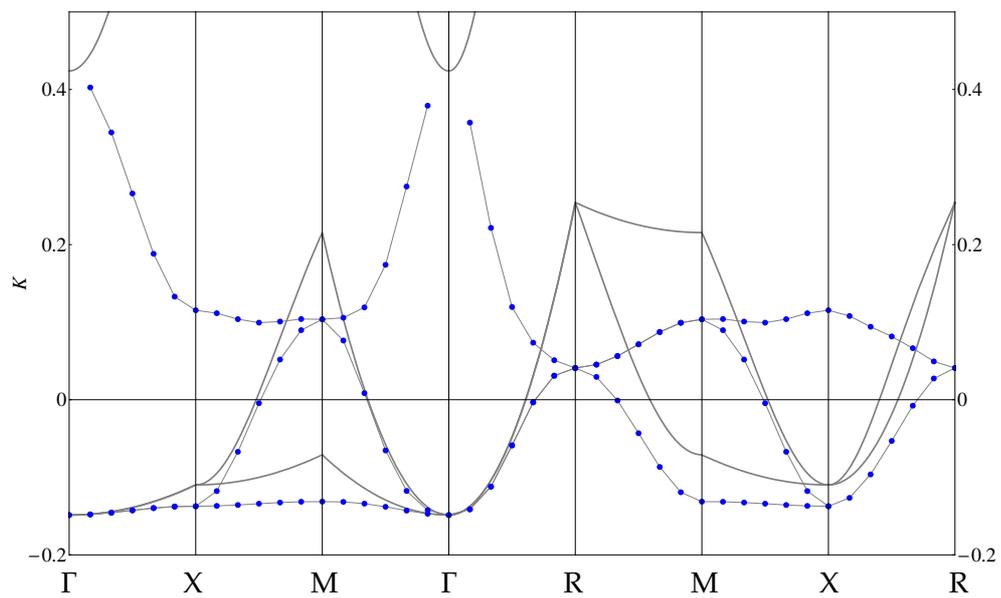
l'application d'un champ électrique, pourrait abaisser la hauteur positive de ces modes et ainsi rendre le comportement très instable.

La dernière proposition est représentée [fig 2.21]. Cette dernière consiste à changer le signe du coefficient ( $GLR_{11} + GSR_{11}$ ). En d'autres termes on sur-stabilise le comportement de façon à ce que le comportement se focalise convenablement autour du mode transverse instable géré par les coefficients ( $GLR_{44} + GSR_{44}$ ) et ( $GLR_{12} + GSR_{12}$ ). La conséquence est qu'il faut aussi changer le coefficient ( $GLR_{12} + GSR_{12}$ ) pour des raisons d'équilibre. Arbitrairement nous diviserons ce dernier par deux tout en le changeant de signe.

Pour conclure sur ces calculs les coefficients du modèle continu pour  $BaTiO_3$  sont donnés [tab 2.4]. Les différentes remarques précédentes, ont permis de valider l'approximation par développement limité et de réfuter en partie l'approximation d'interversion du signe somme par celui d'intégrale. Cette dernière hypothèse touche essentiellement aux ordres supérieurs à deux. On se restreint par voie de conséquence au second ordre du développement limité. Cette hypothèse d'arrêt oblige à certain ajustement des coefficients de façon à stabiliser le comportement dans la zone de Brioullin du milieu discret. L'efficacité du modèle continu, à reproduire le milieu discret, est démontré [fig 2.21].

$BaTiO_3$	unité atomique	unité S.I.	
<b>sur-site</b>			
$\kappa_2 + k^{SR} + k^{LR}$	-0.0175291	$-6.36517 \times 10^8$	$JmC^2$
$\alpha$	0.320	$5.74344 \times 10^9$	$Jm^5C^4$
$\gamma$	-0.473	$2.99736 \times 10^9$	$Jm^5C^4$
<b>constante d'interaction dipolaire</b>			
$\epsilon^V$	1.7465	$7.97984 \times -13$	$J^{-1}m^{-1}C^2$
<b>Élastique</b>			
$B_{11}$	4.64	340.876	Gpa
$B_{12}$	1.65	121.217	Gpa
$B_{44}$	1.85	135.91	Gpa
<b>Couplage électromécanique</b>			
$B_{11}^*$	-2.18	$-7.91602 \times 10^{10}$	$JmC^2$
$B_{12}^*$	-0.20	$-7.2624 \times 10^9$	$JmC^2$
$B_{44}^*$	-0.08	$-2.90496 \times 10^9$	$JmC^2$
<b>modules-Premier gradient</b>			
$G_{11}$	-4.41627	$-4.49064 \times 10^{-10}$	$Jm^3C^{-2}$
$G_{12}$	-2.86859	$-2.91689 \times 10^{-10}$	$Jm^3C^{-2}$
$G_{44}$	-108567	$-1.10395 \times 10^{-10}$	$Jm^3C^{-2}$
$G_{77}$	1.30482	$1.32679 \times 10^{-10}$	$Jm^3C^{-2}$
<b>modules-effectifs</b>			
$G_{11}$	4.41627	$4.49064 \times 10^{-10}$	$Jm^3C^{-2}$
$G_{12}$	1.43429	$1.45845 \times 10^{-10}$	$Jm^3C^{-2}$
$G_{44}$	0.82672	$0.84641 \times 10^{-10}$	$Jm^3C^{-2}$
$G_{77}$	-0.607574	$-0.617805 \times 10^{-10}$	$Jm^3C^{-2}$
<b>contrainte d'ajustement</b>			
$\sigma(-f)$	-0.0653375	-4.8	Gpa

**Table 2.4** Coefficients du modèle continu pour le titanate de barium et le titanate depuis les coefficients du tableau 2.1. Dans le système S.I. le Hamiltonien est en Joule et la polarisation en  $Cm^{-2}$  [ChapitreC].



**Figure 2.21** Diagramme de dispersion influencé conjointement par les actions à courte portée et les actions à longue portée suivant avec modification de deux coefficients du second ordre. Les courbes en pointillés bleu montre la dispersion du modèle discret, les courbes grisées celle du modèle continu. De façon à pouvoir comparer avec [fig 1.10], le chemin parcouru est  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R \rightarrow M \rightarrow X \rightarrow R$ . En ordonnée est représenté la raideur des actions.

## 2.4 Conclusion

En conclusion, nous avons dans ce chapitre, recherché le milieu continu et ses lois qui reproduisent le milieu discret modélisé par un Hamiltonien effectif. On entend par cela reproduire le comportement local et global du milieu discret par un milieu continu. Les deux milieux étant de nature différente, certains ajustements sont à apporter de façon à les faire correspondre. Les lois qui régissent le milieu continu sont écrites sous forme de deux systèmes d'équation aux dérivées partielles décrivant l'équilibre interne du solide et ses conditions aux limites. Le Hamiltonien écrit pour  $BaTiO_3$  [Zhong-1995] nous a servi de référence pour l'expression des énergies mises en jeu et les notations.

La première hypothèse sur laquelle se basent les développements, est que l'on peut déduire les lois d'équilibre du milieu continu à partir de l'énergie totale écrite pour le milieu discret. Cette hypothèse se reflète dans la volonté d'exprimer les efforts, dûs au mode local et à sa répartition, par le mode local et l'ensemble de ses dérivées spatiales. Ces derniers convenant parfaitement à un milieu continu.

Pour ce faire un développement limité de la fonction  $u$  qui décrit le mode local, en chacun des sites, est employé. De cette manière l'écriture du Hamiltonien effectif peut être transformé et réagencé de manière à ressembler parfaitement aux systèmes d'équations utilisés classiquement pour les systèmes continus. Plus précisément toutes les interactions entre deux sites différents, décrites dans le Hamiltonien, sont redécrites à l'aide des gradients du mode local. Mais ces nouveaux degrés de liberté concernent uniquement le proche voisinage de chaque point du volume. Pour pouvoir tenir compte des actions à très longue portée, une partie du Hamiltonien a été réexprimée à l'aide d'un potentiel. Les autres types d'interactions, locales et couplages avec les déformations restent inchangés sous une telle transformation.

Un aspect peut paraître rapide dans les développements précédent, celui qui lie le domaine discret avec le domaine continu. Pour être plus exact mathématiquement, la transformation, pourrait être décrite en deux étapes. La première serait non pas un développement limité, mais une différentiation du mode local par rapport à son voisinage. La seconde étape concerne un passage à la limite, le paramètre de maille étant négligeable par rapport à la taille de la structure, ou plus exactement par rapport aux longueurs d'onde de variation de la structure du mode local. Ce dernier point peut s'illustrer à l'aide des résultats du dernier chapitre. Toutefois, ces deux étapes peuvent être résumées en une seule, tel qu'effectué ici, avec le même résultat. Le but d'une telle critique est de souligner qu'en restant à la première des deux étapes précédentes, la différentiation du mode local, on peut rester dans le domaine discret tout en ayant simplifié le Hamiltonien effectif.

Les transformations précédemment décrites ont été effectuées à partir d'un Hamiltonien écrit pour un massif de Titanate de Baryum. Ainsi, les équations d'équilibre sont à utiliser sous des conditions de périodicité du mode local et en conséquence des déplacements mécaniques et du potentiel des actions à longue portée. Il est aisé de reprendre les équations d'équilibre et d'en déduire les formes de conditions aux limites que l'on peut utiliser pour étendre le modèle à des systèmes plus compliqués. Le plus intéressant, concerne la facilité avec laquelle les conditions aux limites libres peuvent être utilisées.

Une comparaison est à effectuer lorsque l'on discute d'approximation. Les diagrammes de phonons tels que montré [fig 2.21], montre clairement où se joue l'approximation. Le développement limité approxime le comportement au voisinage du point de ce développement. Dans notre cas nous avons choisi de développer autour du point  $\Gamma$ , centre du comportement pour le Titanate de Baryum. En effet nous avons fait le développement autour du site local concerné par les interactions, autrement dit le développement est effectué en fonction de la distance au site concerné et autour de la distance nulle. Le résultat est que l'approxima-

tion devient de plus en plus forte au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point  $\Gamma$  dans le comportement.

L'ordre du développement reste une question cruciale. Nous avons choisi de décrire l'énergie en fonction du premier gradient du mode local, pas plus loin. Ce choix est guidé par la haute ressemblance entre le système d'équations d'équilibre final et ceux utilisés classiquement dans les modèles continus. La seconde raison est une trop grande approximation des interactions des actions à très longue portée. Si cette erreur n'était pas et comme remarqué pour les interactions à courte portée, une augmentation dans l'ordre du développement permet de mieux décrire le voisinage et plus loin que le point  $\Gamma$ . Malgré cela, rester au premier gradient peut être suffisant et cette question sera l'objet principal du dernier chapitre.

Pour aller plus loin on peut remarquer qu'avec des gradients supérieurs on peut décrire un comportement instable en d'autres points que le point  $\gamma$ . Ainsi, en jouant sur le point du développement et son ordre, on peut décrire un comportement anti-ferroélectrique par exemple. Plus précisément, en jouant sur le développement on peut décrire les formes voulues dans les diagrammes de phonons.

Enfin, si dans ce texte un intérêt particulier est donné à  $BaTiO_3$ , tous ces développements peuvent être réutilisés pour n'importe quel type de matériau. Nous avons en effet tenté de rester le plus général possible, autant pour les formulations, les hypothèses et les conditions aux limites. Des développements similaires peuvent être effectués pour décrire d'autres types de comportement comme le magnétisme par exemple, voir même mélanger ces comportements.



## Le massif

### Contenu du chapitre

<b>3.1</b>	<b>Les implications de la périodicité</b>	<b>78</b>
3.1.1	Définition du massif	78
3.1.2	Equilibre et conditions aux limites à température nulle	80
3.1.3	Etude harmonique et simplification de l'Hamiltonien	81
<b>3.2</b>	<b>Ecriture de l'énergie libre</b>	<b>85</b>
3.2.1	Influence de la température	85
3.2.2	Linéarisation et comparaison pour les hautes températures	91
3.2.3	Interpolation finale des coefficients	93
3.2.4	Coefficients du modèle non simplifié	97
<b>3.3</b>	<b>Autour de l'état spontané</b>	<b>99</b>
3.3.1	Polarisation et déformation spontanées	100
3.3.2	Comportement au voisinage de l'état spontané	104
<b>3.4</b>	<b>Résolution du massif par éléments finis</b>	<b>108</b>
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>110</b>

Le chapitre précédent présente une simplification d'un Hamiltonien dans le domaine des milieux continus. Cet Hamiltonien étant le résultat de calculs ab-initio, il n'est donc valable qu'à la température nulle. Ajouter l'influence de la température pourrait permettre une comparaison directe avec les modèles continus basés sur un développement limité à haute température. Par la même occasion, cela terminerait le passage du modèle basé sur un Hamiltonien effectif vers les modèles continus.

Pour introduire l'influence de la température, plusieurs méthodes sont possibles. La plus directe consiste à superposer une méthode stochastique au schéma de résolution éléments finis. Elle possède l'intérêt d'être au plus proche de la résolution de modèle Hamiltonien effectif. La méthode la plus simple est basée sur l'interpolation du calcul de l'énergie libre par la méthode Monte-Carlo. Cette dernière possède l'intérêt de pouvoir se placer au plus proche d'un modèle continu. C'est cette dernière méthode qui est développée dans ce chapitre, car elle permet d'étudier le modèle Hamiltonien effectif en utilisant les simplifications des modèles des milieux continus. En contre partie, l'interpolation de l'énergie libre, ne peut être faite que sur un cas particulier, correspondant au massif. L'hypothèse principale de ce chapitre sera alors de donner plus d'importance au comportement local en fonction de la température plutôt qu'aux variations spatiales des degrés de liberté.

On va donc définir le massif en vue de la simplification des équations d'équilibre, des conditions aux limites et du Hamiltonien. Cette simplification va permettre une écriture de l'énergie libre à partir du Hamiltonien. Les coefficients seront identifiés sur l'expérience numérique issue de calcul Monte-Carlo. L'importance de ces coefficients sera soulignée dans le dernier chapitre où ils seront utilisés pour observer le comportement ferroélectrique dans le massif.

### 3.1 Les implications de la périodicité

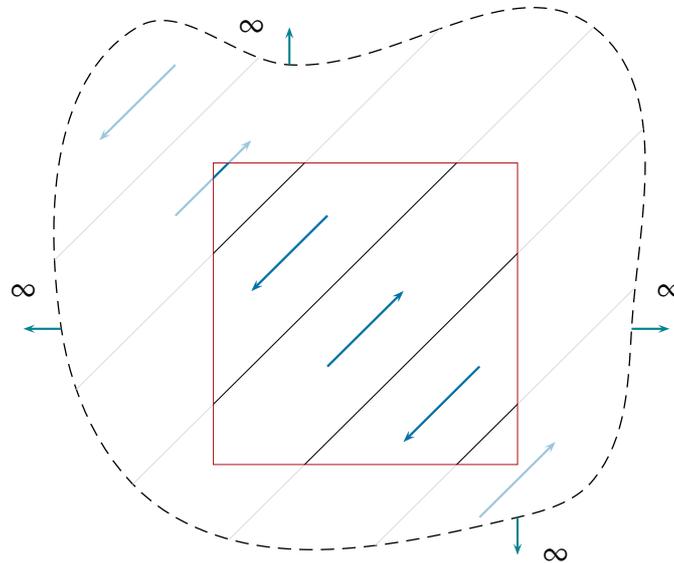
Le massif est un cas particulier qui peut apporter de grandes simplifications dans la résolution du comportement ferroélectrique. Les conditions aux limites périodiques décrivent notamment une situation dépourvue de contrainte extérieure complexe. On aura donc accès au comportement intrinsèque.

#### 3.1.1 Définition du massif

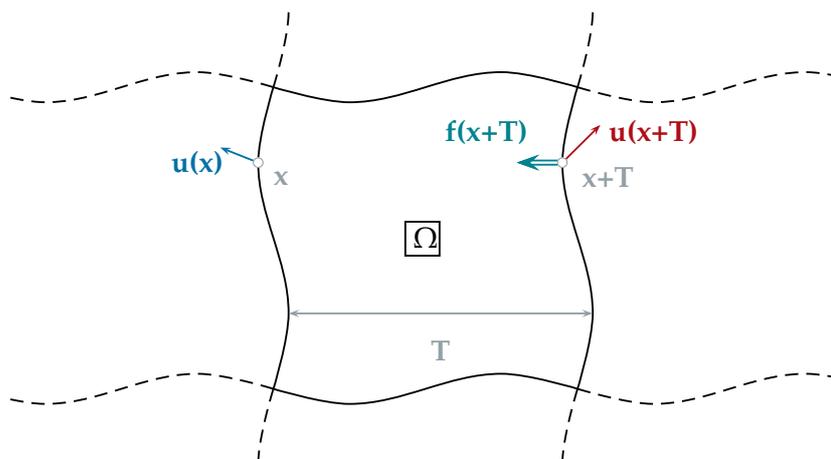
Le massif est une entité très grande devant les échelles des hétérogénéités qui la composent. Statistiquement, cette entité est donc représentative de ces hétérogénéités. Pour résoudre le problème associé au massif, on peut définir une plus petite entité, statistiquement représentative du massif. Les conditions aux limites périodiques semblent toutes indiquées pour traiter le problème. Il faut aussi supposer qu'il existe une échelle pour représenter l'effet des conditions aux limites macroscopiques, ressenti au coeur du massif.

Pour simplifier le problème et vis-à-vis des échelles résolues avec un Hamiltonien effectif, on se restreint au monocristal. Les hétérogénéités qui composent le massif portent alors sur la composition chimique ou sur la structure que forment les degrés de liberté et donc elles influent aussi sur le comportement. Pour résumer on appellera à partir de maintenant massif la petite entité soumise à des conditions aux limites périodiques ainsi que macroscopiques et représentative des hétérogénéités structurales et de composition chimique. On pourra aussi retrouver dans la littérature le massif désignant un volume élémentaire représentatif. Le mot macroscopique désignant tout ce qui touche à l'entité plus grande.

Si la composition et les conditions aux limites peuvent être connues il n'en est pas de même pour la réponse. En effet, la réponse peut être variable en fonction de la température



**Figure 3.1** Le massif (délimité en rouge) est défini par rapport à une entité beaucoup plus grande (délimité par la courbe tireté). La réponse (flèches bleu) est alors supposée périodique. La taille et la forme du massif doivent alors correspondre à cette périodicité



**Figure 3.2** L'application de conditions aux limites périodiques, se fait en pratique par l'application d'une force  $f(x + T)$  proportionnelle à la différence des réponses que l'on cherche à égaliser.  $f(x + T) = \lambda(u(x + T) - u(x))$ .

et du temps, mais aussi elle peut être très influencée par les hétérogénéités de composition chimique et structurales. La structure de la réponse est donc évolutive, ce qui peut poser problème dans la recherche de la taille du massif. En imposant une taille on impose aussi une limite maximale à la périodicité de la réponse. Pour trouver une taille au massif, le moyen le plus simple consiste à augmenter la taille tout en observant les variations de la réponse et en cherchant l'abaissement de l'énergie totale. Toutes ces considérations sont autant valables pour des objets périodiques dans une direction que dans plusieurs comme le massif.

Pour être représentatif d'un comportement que l'on suppose dérivé d'une symétrie cubique, on supposera que la forme du massif est cubique. Au vu des résultats que l'on souhaite démontrer à partir du massif, c'est-à-dire le comportement intrinsèque, ce choix semble être le plus représentatif du comportement.

Ce qui est recherché d'une telle entité, c'est le comportement du volume sans restriction par des effets de surface par exemple. Les contraintes mécaniques et la température jouent un rôle crucial sur le comportement. Le comportement en fonction d'une pression hydrostatique, ou d'une pression plane ou de la température est souvent recherché. Les courbes de Polarisation-Champ électrique et celles de déformations-champ électrique, mesurent l'instabilité par leur forme en hystéresis. Á champ très faible, le comportement est quasi linéaire. La valeur des coefficients piézoélectriques en fonction des contraintes, peut être un moyen de qualification du modèle étudié ici.

### 3.1.2 Equilibre et conditions aux limites à température nulle

Une fois que la taille et la forme du massif ainsi que les conditions aux limites macroscopiques sont posées, on peut écrire le problème en vue de sa résolution par éléments finis. Le système d'équation d'équilibre à résoudre reste celui de ([Equ. 2.69], p. 50) :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = -\mathbf{K}(\mathbf{u})\mathbf{u} - (\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{u} + \nabla_x \cdot (\mathbf{G} \nabla \mathbf{u}) - \nabla_x V - \nabla_x \phi + \mathbf{F}^{ext} \\ 0 = \nabla \cdot \left( \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{B}^* \cdot (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \right) + \mathbf{f}^{ext} \\ 0 = \nabla_x \cdot \left( -\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u} \right) \end{array} \right. \quad (3.1)$$

Avec :

$$\mathbf{K}(\mathbf{u}) = (2\kappa_2 + k^{SR} - k^{LR}) \mathbf{I}_2 + 4\mathbf{K}_A(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}); \quad \mathbf{G} = \mathbf{G}^{SR} + \mathbf{G}^{LR}$$

Les conditions aux limites périodiques, ont été définies précédemment ([Equ. 2.2.2], p. 59). Ces conditions sont :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = \mathbf{u}(\mathbf{x}) \quad (3.2)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = \mathbf{v}(\mathbf{x}) + \left( \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \nabla v d^3 \mathbf{y} \right) (\mathbf{T}) \quad (3.3)$$

$$V(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{x}) \quad (3.4)$$

Le vecteur  $\mathbf{T}$  représente la périodicité imposée au massif, dans la direction et la longueur de cette périodicité. La périodicité de la structure finale sera un sous multiple de la taille réelle du massif et donc sera dépendante de ces conditions aux limites périodiques.

On rappelle que ces conditions aux limites demandent une simplification sur les conditions aux limites à l'infini. En effet le principe variationnel (2.2.2,59) a montré qu'il doit y avoir un effort appliqué à l'infini équivalent à celui appliqué sur le massif périodique. Cette

simplification provient du fait que les effets de surface et la manière dont la réponse s'accommode au voisinage de cette surface ont été négligés. Ainsi prendre des contraintes appliquées  $\sigma$  ou  $F^{ext}$  constants ou périodiques n'est pas forcément en accord avec ces effets de surface.

En pratique ces conditions aux limites périodiques sont implémentées à l'aide de multiplicateur de Lagrange  $\lambda$ . On cherche à égaliser les réponses sur deux surfaces. On en choisit une comme référence, et on applique sur la seconde un effort proportionnel à la différence des réponse des deux surfaces  $f(x + T) = \lambda(u(x + T) - u(x))$  [fig 3.2]. Le principe variationnel et la minimisation font que l'on peut choisir d'appliquer cet effort sur une des deux surfaces, et que l'on peut choisir la surface de référence.

Les coefficients de ce système provenant du Hamiltonien, la résolution de ces deux systèmes ne peut donner que des informations pour la température nulle. L'effet de la température sera ajouté dans la prochaine section.

### 3.1.3 Etude harmonique et simplification de l'Hamiltonien

Avant d'introduire les effets de la température dans le cas particulier du massif, on peut simplifier le problème en reconsidérant les effets des conditions aux limites périodiques. Pour cela on considère les deux systèmes précédemment écrits. Mode local, déplacements mécaniques et potentiel sont périodiques, mais mise à part la période maximale imposée par le paramètre de maille, ces trois degrés de liberté n'ont pas forcément la même période. Si ces degrés de libertés sont périodiques, ils sont alors décomposables en série de Fourier. C'est sur cette base d'étude que l'on va chercher à caractériser le cas particulier du massif, en vue de la simplification des équations d'équilibre et du Hamiltonien.

On cherche les degrés de liberté sous la forme de série de Fourier. Le problème ici posé, est d'entrevoir les simplifications possibles dans la description d'un problème périodique. On ne cherchera donc pas toutes les solutions du problème périodique. On pose donc :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \sum_n^{n=N_u} [\mathbf{u}_n e^{i\mathbf{k}_n^u \cdot \mathbf{x}}] \quad (3.5a)$$

$$\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{x}) = \sum_m^{m=N_\epsilon} [\boldsymbol{\epsilon}_m e^{i\mathbf{k}_m^\epsilon \cdot \mathbf{x}}] \quad (3.5b)$$

$$V(\mathbf{x}) = \sum_p^{p=N_V} [V_p e^{i\mathbf{k}_p^V \cdot \mathbf{x}}] \quad (3.5c)$$

Les vecteurs  $\mathbf{u}_n, \boldsymbol{\epsilon}_m$  et  $V_p$ , sont indépendants de la coordonnée  $\mathbf{x}$  et peuvent être imaginaires. Les vecteurs  $\mathbf{k}_n^u, \mathbf{k}_m^\epsilon$  et  $\mathbf{k}_p^V$  sont de composantes réelles, condition imposée par la périodicité. De plus ces trois vecteurs peuvent être nuls. En contre partie on cherche des ensembles de vecteurs différents les uns des autres. On remarquera qu'il existe une partie gradient moyen  $(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \nabla v d^3 \mathbf{y})(T)$  dans l'expression des conditions aux limites périodiques en déplacements mécaniques [Equ. 3.3]. Cette partie moyenne se traduit par la nécessité d'existence d'un vecteur  $\mathbf{k}_m^\epsilon$  nul, si il existe un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_m^u$  nul aussi. Cette remarque se confirmera par la suite. En outre, le vecteur périodicité  $T$  est impliqué dans l'expression de ces trois types de vecteur d'onde :

$$(\mathbf{k}_n^u \cdot T) \propto 2\pi; \quad (\mathbf{k}_m^\epsilon \cdot T) \propto 2\pi; \quad (\mathbf{k}_p^V \cdot T) \propto 2\pi$$

On peut appliquer cette forme, aux trois équations d'équilibre, [Equ. 3.1], l'une après l'autre, de la plus simple à la plus compliquée suivant les non linéarités.

### Simplification des actions à longue distance

En appliquant [Equ. 3.5c] à l'équation d'équilibre régissant le potentiel [Equ. 3.1] on obtient :

$$0 = \epsilon^V \|k_n^u\|^2 V_n + \mathfrak{I}(u_n \cdot k_n^u)$$

Ce qui sous entend un certain nombre de remarques. Tout d'abord, les vecteurs d'onde sont égaux  $k_p^v = k_n^u$  et de même nombre  $N_u = N_v$ . De plus il y a un déphasage entre le potentiel et le mode local. Le tout permet d'exprimer ce potentiel et son gradient en fonction du vecteur  $k_n^u$  et du mode local :

$$V = \sum_n^{n=N_u} \left[ -i \frac{(u_n \cdot k_n^u)}{\epsilon^V \|k_n^u\|^2} \right]; \quad \nabla V = \sum_n^{n=N_u} \left[ \frac{(k_n^u \otimes k_n^u)}{\epsilon^V \|k_n^u\|^2} (u_n) \right]$$

En première remarque, on ne peut donc exprimer le potentiel directement en fonction du mode local  $u$  mais uniquement en fonction de ces composantes  $u_n$ . Ensuite, pour un vecteur d'onde orthogonal au mode local, le gradient du potentiel ne travaille pas, ce qui peut rappeler la forme des interactions de type dipôle-dipôle [fig 2.7]. De même pour un mode local uniforme, le potentiel ne produit pas d'effort. <sup>1</sup>

### Implications des déformations

On peut s'intéresser de la même manière à l'équilibre des déplacements mécaniques en impliquant [Equ. 3.5b] dans la seconde équation d'équilibre [Equ. 3.1]. Pour cela on doit supposer que les actions extérieures sont elles aussi périodiques, pour être cohérent avec les conditions aux limites. On pose donc que les efforts mécaniques extérieurs peuvent s'exprimer à l'aide d'une contrainte. Cette dernière pouvant être développée en série de Fourier :

$$f^{ext} = -\nabla \cdot (\sigma^{ext}) = -\nabla \cdot \left[ \sum_q^{q=N_\sigma} \left( \sigma_q^{ext} e^{ik_q^e \cdot x} \right) \right]$$

Cette hypothèse permet alors d'écrire que le seul cas potentiellement intéressant est celui tel que  $k_m^u + k_n^u = k_q^e = k_p^e$ , puisque les autres cas mènent à des amplitudes nulles. Ceci implique qu'il y a au moins deux fois plus de mode de déformation que pour le mode local  $N_\epsilon = N_\sigma = 2 \times N_u$ . Ce point de vue n'exclut pas l'existence de mode s'annulant deux à deux entre contrainte extérieure  $\sigma^{ext}$  et déformation par exemple, la composante mode local étant alors nulle.

On peut donc réécrire l'équilibre des déplacements mécaniques sous la forme :

$$B\mathcal{E} = \sigma^{ext} - 1/2 \cdot B^* \cdot (u \otimes u)$$

La réécriture des actions mécaniques extérieures par le biais d'une contrainte mécanique, est permise dans le sens où l'on se place très loin des surfaces d'application de ces efforts. Le résultat final est connu dans les calculs, effectués pour un massif et peut être retrouvé plus directement en écrivant l'équilibre des efforts par le degré de liberté déformation et non plus par l'intermédiaire des déplacements mécaniques. La différence entre les deux approches est la prise en compte, dans la dernière méthode, des actions mécaniques surfaciques.

<sup>1</sup>. «Le problème c'est que plus je range et moins je trouve et chaque fois que je range pour mettre de l'ordre dans mes idées je ne retrouve plus rien.» [LE COMCOMBRE MASQUÉ]

### Equilibre du mode local

L'équation qui régit l'équilibre du mode local, est la plus complexe de part sa non linéarité et l'implication des déformations et du potentiel. On applique donc [Equ. 3.5c] à cette équation [Equ. 3.1]. On cherche ici à réexprimer cette équation en fonction des composantes  $\mathbf{u}_n$  du mode local, des vecteurs d'ondes  $\mathbf{k}_n^w$  ainsi que des contraintes extérieures mécaniques  $\boldsymbol{\sigma}^{ext}$  et électriques  $\mathbf{F}^{ext}$ .

Avec ce qui précède, [Equ. 3.1] peut se réécrire :

$$0 = \left[ (2\kappa_2 + k^{SR} - k^{LR})\mathbf{I} + \mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})(\boldsymbol{\sigma}^{ext}) \right] (\mathbf{u}) + 4 \left( \mathbf{K}_A - \frac{1}{8}\mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})\mathbf{B}^* \right) (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})(\mathbf{u}) \\ + \sum_n^{N_u} \left[ G(\mathbf{u}_n \otimes \mathbf{k}_n^w)(\mathbf{k}_n^w) + \frac{\mathbf{k}_n^w \otimes \mathbf{k}_n^w}{\epsilon^V \|\mathbf{k}_n^w\|^2} (\mathbf{u}_n) \right] - \mathbf{F}^{ext}$$

Dans les sous sections précédentes on a traduit les deux dernières équations d'équilibre en équation de comportement. En effet, déformation et potentiel sont exprimés en fonction du mode local. L'équation ci dessus peut donc être vue comme une équation suffisante pour décrire l'équilibre du solide en fonction du mode local et des contraintes extérieures électriques  $\mathbf{F}^{ext}$  et mécaniques  $\boldsymbol{\sigma}^{ext}$ . Cette équation est découpée en trois parties, une partie linéaire en fonction du mode local directement, une partie linéaire mais ne pouvant être écrite qu'en fonction des composantes du mode local et une partie non linéaire.

Le coefficient de la première partie linéaire  $[(2\kappa_2 + k^{SR} - k^{LR})\mathbf{I} + \mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})(\boldsymbol{\sigma}^{ext})]$ , possède une partie généralement négative  $(2\kappa_2 + k^{SR} - k^{LR}) < 0$  ([tab 2.4]), et une partie influencée par les contraintes mécaniques. Le tenseur de couplage  $\mathbf{B}^*$  étant défini négatif, une contrainte hydrostatique de compression peut abaisser sensiblement l'instabilité et inversement dans le cas d'une traction hydrostatique. De même que pour la partie non linéaire, cette partie ne dépend pas du vecteur  $\mathbf{k}_n^w$ .

Le coefficient de la partie non linéaire  $(\mathbf{K}_A - \frac{1}{8}\mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})\mathbf{B}^*)$ , ne dépend pas du vecteur  $\mathbf{k}_n^w$ . La partie non linéaire sera autant influencée par un mode local fluctuant dans l'espace qu'un mode uniforme. Ce terme joue un rôle intéressant dans la direction d'équilibre du vecteur  $\mathbf{u}$ , influençant une phase plutôt qu'une autre (tétraogonal, rhomboédrique, [fig 2.8]). La sensibilité aux déformations, rôle joué à la fois par le tenseur  $\mathbf{B}$  et le tenseur de couplage  $\mathbf{B}^*$ , participe donc fortement à cette influence. De plus comme la partie constante  $[(2\kappa_2 + k^{SR} - k^{LR})\mathbf{I} + \mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})(\boldsymbol{\sigma}^{ext})]$  peut être négative, pour des raisons de stabilité le tenseur  $(\mathbf{K}_A - \frac{1}{8}\mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})\mathbf{B}^*)$ , doit être défini positif.

La dernière partie  $\sum_n^{N_u} \left[ G(\mathbf{u}_n \otimes \mathbf{k}_n^w)(\mathbf{k}_n^w) + \frac{\mathbf{k}_n^w \otimes \mathbf{k}_n^w}{\epsilon^V \|\mathbf{k}_n^w\|^2} (\mathbf{u}_n) \right]$ , composant l'équation d'équilibre, dépend quant à elle de  $\mathbf{k}_n^w$ . On voit clairement ici l'effet du premier gradient du mode local et du potentiel  $V$ .

Ce qui nous intéresse ici, c'est de résoudre cette équation d'équilibre mais uniquement vis-à-vis du vecteur d'onde  $\mathbf{k}_n^w$ . C'est-à-dire de trouver, suivant les hypothèses posées dans cette section, le vecteur qui minimise l'énergie. On suppose ici que les contraintes extérieures  $\boldsymbol{\sigma}^{ext}$  et  $\mathbf{F}^{ext}$  sont uniformes.

Pour cela, il suffit de remarquer que quel que soit le vecteur  $\mathbf{k}_n^w$ , les actions sont répulsives. Pour le prouver, il suffit de remarquer que le tenseur  $G$  est défini positif et que  $\epsilon^V$  est positif. Si les actions à courte portée et celles à longue portée sont répulsives quel que soit le vecteur d'onde, alors  $\mathbf{k}_n^w = 0$  représente un minimum de l'énergie.

En conclusion de cette étude, dans le cadre du massif et pour des contraintes mécaniques et électriques extérieures uniformes, la solution est un champ de mode local et de déformations uniforme et le potentiel des actions à distance peut être considéré comme nul. Il

sera donc inutile de prendre en compte le potentiel  $V$  de même pour le terme en gradient du mode local. On rappelle que ces deux termes, sont aussi représentés physiquement par les coefficients  $k^{LR}$  et  $k^{SR}$ , relatifs aux parties uniformes du mode local. Le tenseur  $G$  et le potentiel modélisent les actions relatives aux variations du mode local.

Les conclusions et remarques de cette sous section sont connues, et peuvent être retrouvées plus facilement. L'intérêt premier est de montrer les limites de l'étude en température qui va suivre. Plus précisément, l'étude en température sera faite dans le cas simple du massif soumis à des contraintes uniforme, dans le but de recouper avec les calculs Monte-Carlo effectué sur le massif.

En remarque sur ces limites, toute contrainte extérieure non uniforme produira un mode local des déformations et un potentiel non uniformes.

### Simplification

Dans le cas d'une réponse uniforme, Les conditions aux limites sont toujours périodiques, ce qui apporte peu vu que la solution est uniforme. On souhaite simplifier l'énergie totale dans ce cas. L'équation d'équilibre est :

$$0 = -2 \left[ (\kappa_2 + 1/2(k^{SR} - k^{LR}))\mathbf{I} + 1/2\mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})(\boldsymbol{\sigma}) \right] (\mathbf{u}) - 4 \left( K_A - \frac{1}{8}\mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})\mathbf{B}^* \right) (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})(\mathbf{u}) + F^{ext}$$

Avec les déformations qui s'expriment en fonction des contraintes mécaniques et du mode local par :

$$\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{B}^{-1} (\boldsymbol{\sigma} - 1/2\mathbf{B}^*(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}))$$

Le tenseur  $K_A$  s'exprime en fonction de deux coefficients  $\alpha$  et  $\gamma$  ( [fig 2.3] ). Grâce aux symétries du terme cubique du mode local, il en est de même pour le coefficient final  $K_A - \frac{1}{8}\mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1})\mathbf{B}^*$ . Les nouveaux coefficients sont alors :

$$\alpha^0 = \alpha - \frac{1}{24} \left( \frac{(B_{11}^* + 2B_{12}^*)^2}{B_{11} + 2B_{12}} + 2\frac{(B_{11}^* - B_{12}^*)^2}{B_{11} - B_{12}} \right) \quad (3.6a)$$

$$\gamma^0 = \gamma - \frac{1}{24} \left( -6\frac{(B_{11}^* - B_{12}^*)^2}{B_{11} - B_{12}} + 3\frac{(B_{44}^*)^2}{B_{44}} \right) \quad (3.6b)$$

En posant :

$$\kappa^0 = \left( \kappa_2 + \frac{1}{2}(k^{SR} - k^{LR} + \mathbf{B}^*\mathbf{B}^{-1}\boldsymbol{\sigma}^{ext}) \right) \quad (3.7)$$

On peut exprimer l'énergie totale à température nulle dans le cas uniforme et valable au voisinage de l'équilibre :

$$H^0 = \kappa^0 \times \|\mathbf{u}\|^2 + \alpha^0 \times \|\mathbf{u}\|^4 + \gamma^0 \left( u_x^2 u_y^2 + u_y^2 u_z^2 + u_z^2 u_x^2 \right) \quad (3.8)$$

Cette écriture va permettre la comparaison avec une simulation Monte-Carlo, pour la prise en compte de la température notamment.

### 3.2 Écriture de l'énergie libre

La section précédente a montré que pour des conditions aux limites périodiques et pour des contraintes appliquées constantes, la résolution des équations d'équilibre fournit une solution uniforme. On peut reexprimer le Hamiltonien  $H(\mathbf{x})$  suivant cette simplification. C'est le point de départ de l'étude de cette section qui concerne l'énergie libre  $F(T)$ .

On définit l'énergie libre par l'énergie mécanique  $E_M$ , l'entropie  $S$  et la température  $T$  :

$$F(T) = E_M - TS$$

L'énergie mécanique et l'entropie sont définies par :

$$E_M = \langle H(\mathbf{x}) \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} H(\mathbf{u}) \mathcal{P}(T, \mathbf{u}) d\mathbf{u}^3$$

$$S = -k_{\text{Boltzmann}} \langle \log \left[ \frac{\mathcal{P}(T, \mathbf{u})}{Z(T, \mathbf{u})} \right] \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \log \left[ \frac{\mathcal{P}(T, \mathbf{u})}{Z(T, \mathbf{u})} \right] \mathcal{P}(T, \mathbf{u}) d\mathbf{u}^3$$

Avec  $k_{\text{Boltzmann}} = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg} \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$ , la constante de Boltzmann et les symboles  $\langle \rangle$  représentant la moyenne statistique. La fonction probabilité  $\mathcal{P}$  et la fonction de partition  $Z$  pouvant être définies grâce au Hamiltonien  $H(\mathbf{u})$  :

$$\mathcal{P}(T, \mathbf{u}) = \exp \left[ \frac{-H(\mathbf{u})}{k_{\text{boltzmann}} T} \right] \quad Z(T, \mathbf{u}) = \int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{P}(T, \mathbf{u}) d\mathbf{u}^3$$

De cette manière on peut exprimer l'énergie libre par la fonction de probabilité  $\mathcal{P}$  et la température :

$$F(T) = -k_{\text{boltzmann}} T \log[\mathcal{P}(T, \mathbf{u})]$$

En parallèle un paramètre d'ordre  $\mathbf{U}$  peut être défini par la moyenne statistique du mode local :

$$\mathbf{U} = \langle \mathbf{u} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{u} \mathcal{P}(T, \mathbf{u}) d\mathbf{u}^3$$

Les définitions précédentes montrent que le Hamiltonien est la limite de l'énergie libre pour la température  $T$  tendant vers zéro. Dans le cas d'une réponse uniforme on rappelle que la forme du Hamiltonien est un simple polynôme de degré quatre en fonction des composantes du mode local. Le Hamiltonien étant non linéaire, l'ajout de fluctuations thermiques peut changer radicalement les minima de cette fonction.

Ce sont ces changements qui ont un grand intérêt pour l'étude des ferroélectriques. Pour montrer cela, on va s'intéresser d'abord à un résultat de résolution par Monte-Carlo d'un Hamiltonien pour le titanate de baryum. À partir de ces résultats, une comparaison sera possible avec le Hamiltonien simplifié précédemment. Cette comparaison a pour but final d'en déduire par interpolation sur les résultats Monte-Carlo, une forme de l'énergie libre utilisable en vue de sa résolution par éléments finis.

#### 3.2.1 Influence de la température

Les équations précédentes ne sont valables qu'à la température nulle. Pour tenir compte de l'influence de la température, la façon la plus simple et la moins coûteuse en temps de calcul consiste à utiliser l'évolution de l'énergie libre donnée par les calculs Monte-Carlo. Dans [Iniguez-2001] l'énergie libre  $F$  a été mise en correspondance avec une forme polynomiale du paramètre d'ordre  $\mathbf{U}$ , développée au sixième degré. Pour des soucis de clarté, on garde les notations utilisées jusqu'ici et provenant de [Zhong-1995]. De plus on ne travaillera pas

sur la polarisation, mais sur le mode local. L'énergie libre, en fonction du paramètre d'ordre  $\mathbf{U}$  moyenne statistique du mode local, est exprimé dans l'article [Iniguez-2001] par :

$$F(T) = F_0 + \mathbf{A}_1(\mathbf{U}) + \mathbf{A}_{11}(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) + \mathbf{A}_{111}(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) \quad (3.9)$$

$$= F_0 + \kappa' \|\mathbf{U}\|^2 + \alpha' \|\mathbf{U}\|^4 + \gamma' (U_x^2 U_y^2 + U_x^2 U_z^2 + U_y^2 U_z^2) + \chi \|\mathbf{U}\|^6 \quad (3.10)$$

$$+ \xi (U_x^6 + U_y^6 + U_z^6) + \psi [U_x^4 (U_y^2 + U_z^2) + U_y^4 (U_x^2 + U_z^2) + U_z^4 (U_x^2 + U_y^2)] \quad (3.11)$$

Avec  $\|\mathbf{U}\|^2 = U_x^2 + U_y^2 + U_z^2$ . La polarisation  $\mathbf{P}$  est reliée à la moyenne du mode local par  $\Omega \mathbf{P} = \mathbf{Z}^* \mathbf{U}$ . L'évolution des coefficients  $\kappa, \alpha, \gamma, \chi, \xi, \psi$  en fonction de la température a été recherchée pour  $BaTiO_3$  [Iniguez-2001]. Ces coefficients sont renormalisés de façon à ce que la polarisation à température nulle soit de la forme et de norme  $\mathbf{P} = (1, 1, 1)$  dans le référentiel cristallographique et avec pour énergie à cet état normée à  $-1$ .

Généralement, par souci de stabilité les coefficients de l'ordre le plus grand, ici  $\chi, \xi$  et  $\psi$ , sont positifs. Ce n'est pas forcément le cas pour les coefficients d'ordre quatre, mais  $\alpha$  est généralement négatif pour reproduire les transitions de phase du premier ordre. Le coefficient  $\kappa$  est le plus important, car il définit par son signe négatif, l'instabilité ferroélectrique. C'est ce qui est écrit généralement pour une formulation de l'énergie libre de type Landau. A priori, ces conditions seront respectées dans une interpolation de l'énergie libre, après une résolution Monte-Carlo, même si elles ne sont pas supposées au départ. L'interpolation jusqu'à l'ordre six est le minimum pour représenter les transitions de phase pour le titanate de baryum. C'est aussi le minimum si on souhaite mettre en évidence fluctuations et moyenne à partir d'un Hamiltonien développé au quatrième ordre.

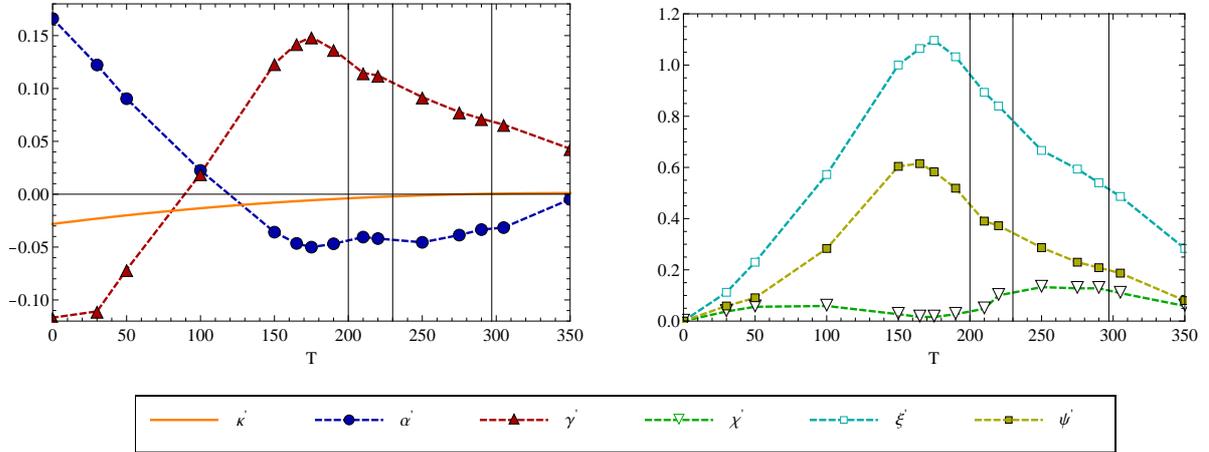
L'évolution des coefficients de l'énergie libre, calculés dans [Iniguez-2001], est donnée dans 3.3. Dans l'article, le coefficient a été interpolé au troisième ordre pour éliminer une erreur de calcul au voisinage de  $\mathbf{U} = 0$ . Une interpolation au troisième ordre de ce coefficient  $\kappa'(T)$  donne :

$$\kappa'(T) = -0.0281445 + 0.000178423 \times T - 3.03999 \times 10^{-7} \times T^2 + 9.25186 \times 10^{-11} \times T^3 \quad (3.12)$$

Cette fonction ([Equ. 3.12]) est représentée en orange dans [fig 3.3], et elle sera utilisée par la suite bien qu'elle ne soit qu'approximativement celle utilisée dans [Iniguez-2001]. Il est à noter que ce coefficient change de signe pour une température de 295 Kelvin, légèrement moins que la température de transition paraélectrique (297 K). C'est ce décalage qui traduit une transition de type premier ordre.

Ces coefficients varient grandement suivant la température. Les deux coefficients du quatrième ordre  $\alpha'$  et  $\gamma'$  sont plus non linéaires que celui du second ordre. Ces deux coefficients présentent tout deux un changement de signe et ne sont pas monotones.  $\alpha'$  décrit majoritairement, la partie isotrope du quatrième ordre et change de signe vers 110 K. Ce changement accentue l'instabilité et permet des transitions de phases de type premier ordre. Le changement de signe de  $\gamma$  vers les 90 K permet de décrire un changement d'anisotropie des coefficients du quatrième ordre en faveur d'une phase rhomboédrique puis tétragonale.

En parallèle, les coefficients du sixième ordre sont non linéaires eux aussi avec un maximum atteint vers 170 K. Ils restent positifs et deviennent nuls à température nulle.  $\chi'$  est très faible en comparaison de  $\xi'$  et  $\psi'$ , ce qui semble montrer le peu d'effet de la partie isotrope du sixième ordre. Ces six coefficients tendent vers leurs valeurs définies par le Hamiltonien à température nul. Cette remarque permet de justifier le fait que l'énergie libre peut être déduite du Hamiltonien, en impliquant les coefficients de ce dernier en fonction continue de la température. Cette implication ne suffit pas. En effet un sixième ordre est nécessaire pour décrire correctement les fluctuations à partir d'un Hamiltonien écrit jusqu'au quatrième ordre. Ce sixième ordre permet de décrire comme on le verra par la suite, la phase orthorhombique.



**Figure 3.3** Évolution des coefficients du développement de l'énergie libre en fonction de la température, suivant [Iniguez-2001], les notations prises dans [Equ. 3.9] et en unité atomique

Hamiltonien simplifié	[Iniguez-2001]
$\kappa^0 = -0.0281445$	$\kappa'(T=0) = -0.0281445$
$\alpha^0 = 0.176$	$\alpha'(T=0) = 0.145$
$\gamma^0 = -0.146$	$\gamma'(T=0) = -0.102$
$H^0(\mathbf{u} = (u^S, u^S, u^S)) = -0.0015561$	
$u^S = 0.191989$	

**Table 3.1** Comparaison des coefficients, suivant un Hamiltonien simplifié pour le massif et provenant de [Zhong-1995], avec les coefficients à zero Kelvin interpolés depuis [Iniguez-2001] et renormalisés par rapport à l'énergie d'équilibre  $H^0$ , et le mode local à l'équilibre  $u^S$ . Les notations proviennent respectivement de [Equ. 3.8] et de [Equ. 3.9].

Pour résumer, on souhaite se placer dans un cas similaire au calcul de [Iniguez-2001], de façon à pouvoir écrire une énergie libre à partir d'un Hamiltonien. L'énergie libre aura donc une forme similaire à [Equ. 3.9], avec six coefficients dépendant de la température. Ces coefficients doivent prendre les valeurs du Hamiltonien à température nulle. Pour se placer dans un cas similaire, on utilise la simplification définie dans la section précédente où le Hamiltonien se met sous forme d'un polynôme du quatrième ordre.

### Vérification à température nulle

Pour vérifier ce point de départ, le mieux est de comparer les coefficients pour la température nulle, entre ceux du Hamiltonien et ceux calculés par Monte-Carlo. Pour le sixième ordre, il n'y a pas de problème puisqu'ils sont nuls. Dans cette approche on prendra en compte les déformations et on considérera une contrainte hydrostatique ainsi que les coefficients calculés dans [Zhong-1995] comme pour [Iniguez-2001]. La contrainte extérieure hydrostatique est  $\sigma = -4.5 \text{ GPa}$ . Les coefficients sont présentés [tab 3.1]. La minimisation du Hamiltonien simplifiée [Equ. 3.8], fournit la valeur du mode local à l'équilibre ( $u^S$ ) et la valeur correspondante de ce Hamiltonien. Les coefficients provenant de [Equ. 3.9] sont renormalisés par rapport à ces deux valeurs.<sup>2</sup>

Pour la partie Hamiltonien les coefficients se retrouvent dans le tableau 2.4. Les coefficients simplifiés ont été définis dans la section précédente [Equ. 3.6] et [Equ. 3.7]. Le coefficient  $\kappa^0$  du second ordre prend en compte une partie harmonique avec les coefficients  $\kappa, k^{SR}$ , une partie négative avec le coefficient  $k^{LR}$  et la contrainte hydrostatique. L'équilibre entre ces différents termes définit l'instabilité ferroélectrique.

On rappelle que par besoin de référence à zero Kelvin, dans [Iniguez-2001], l'énergie à l'équilibre et le mode local à l'équilibre ont été choisis arbitrairement. D'où la nécessité de la renormalisation. Notons tout de même qu'après cette renormalisation, qui égalise les termes du second ordre ( $\kappa^0$  et  $\kappa'$ ), les coefficients du quatrième ordre ( $\alpha^0, \gamma', \alpha^0 \text{ et } \gamma'$ ) sont proches de ceux provenant du Hamiltonien simplifié. Cela nous reconforte dans le choix d'écrire l'énergie libre en partant de la simplification précédente qui implique une uniformité du mode local.

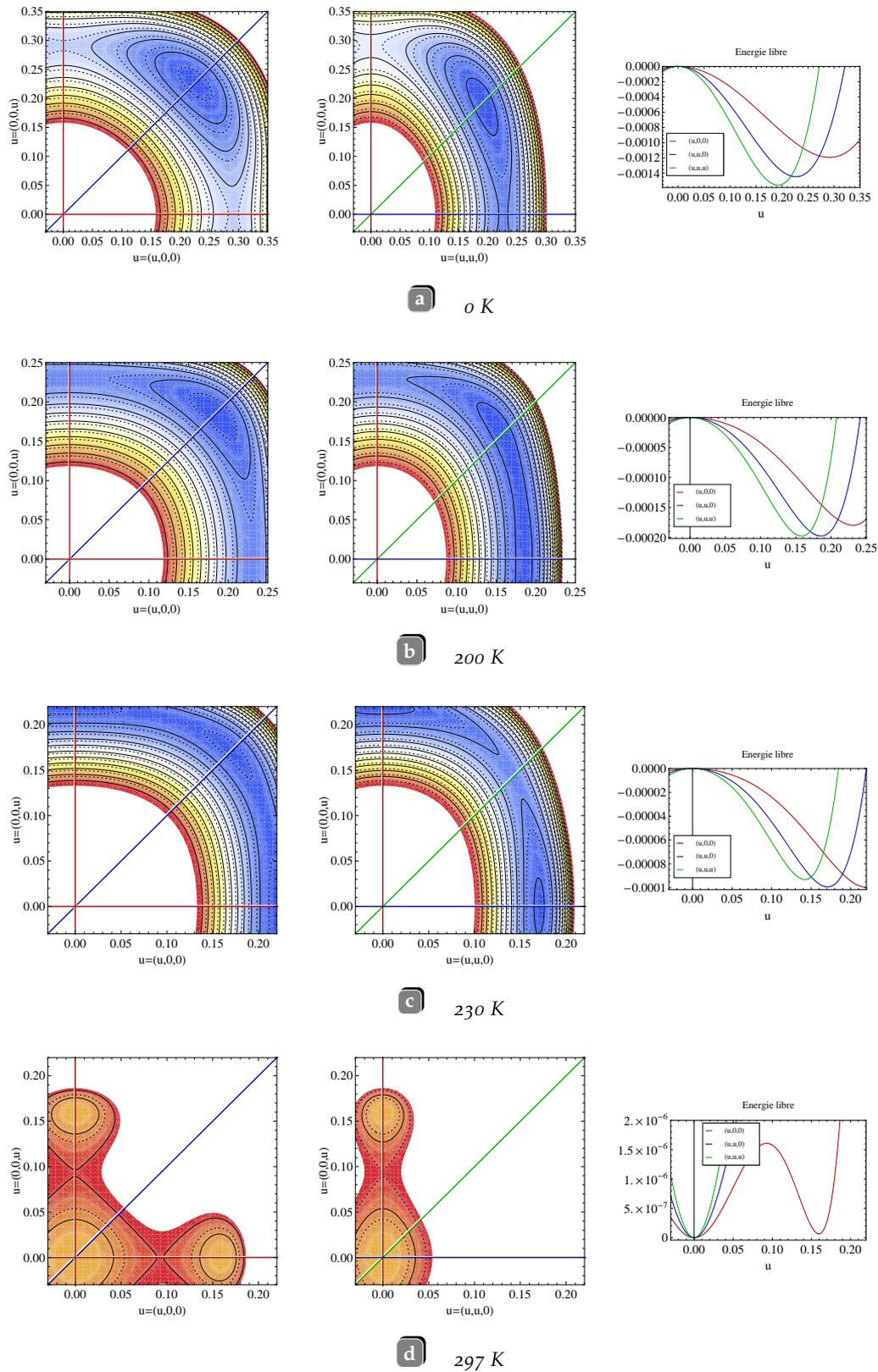
Par la suite on va reprendre les résultats de [Iniguez-2001], de façon à en déduire les coefficients de l'énergie libre sous forme de fonctions analytiques. Une approximation linéaire paraît suffisante pour la partie au-delà de 190 K. Cette partie est composée des températures de transitions calculées pour le titanate de baryum. La prochaine section concerne donc l'interpolation des coefficients pour la partie haute température. Cela permettra de comparer avec des énergies libres dont les coefficients sont basés plutôt sur des mesures expérimentales. La dernière section porte sur une interpolation non linéaire de ces coefficients. Ce qui permettra une utilisation du modèle quelle que soit la température.

### Energie et température de transition

Le but de cette section est de déterminer les caractéristiques de l'énergie libre et de commenter son évolution en fonction de la température, afin d'en déduire des hypothèses simplificatrices.

Sur les figures [fig 3.4], l'énergie libre est représentée suivant trois panels différents et quatre températures différentes en fonction du paramètre d'ordre  $U$  [Equ. 3.9]. Les trois panels démontrent la forme de l'énergie dont la position des points d'équilibre. La première

2. «Mais comme moi dis toi qu'il est tellement plus mieux déradiquer les tentacules de la dérélition, et tout deviendra claire» [les inconnus]

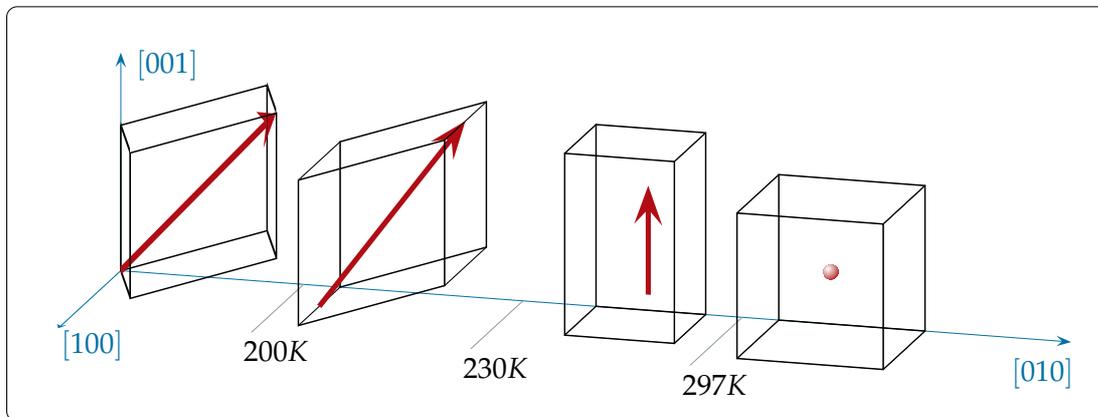


**Figure 3.4** Représentation de l'énergie libre  $F$  à 0 K, 200 K 230 K et 297 K, à partir de [Iniguez-2001] et suivant les notations et unité de [Equ. 3.9].

vue montre l'énergie suivant un plan composé de deux directions simples  $[1,0,0]$ , ce qui permet de comparer la différence entre les directions  $[1,0,0]$  et  $[1,1,0]$ . L'anisotropie est ensuite complétée sur la seconde vue, montrant l'énergie suivant un plan  $([1,0,0], [1,1,0])$ . Cette seconde vue permet de comparer les trois directions caractéristiques de la symétrie cubique  $[1,0,0]$ ,  $[1,1,0]$  et  $[1,1,1]$ . La dernière vue montre les amplitudes de l'énergie libre en fonction de ces trois directions caractéristiques. L'ensemble des trois panels permet de retrouver les points d'équilibre stables ou instables, globaux ou locaux.

Les quatre températures ont été choisies pour retrouver les températures de transition. La première représente le point de départ étudié précédemment, la température nulle. À cette température, l'anisotropie est clairement en faveur de la direction  $[1,1,1]$  ou s'inscrit huit points d'équilibre équivalents. Le point où  $P$  est nul est un point d'équilibre purement instable. Les autres positions caractéristiques suivent les directions de type  $[1,0,0]$  et  $[1,1,0]$ . Ce sont des points de selle, ils sont stables dans une direction et instable dans une autre.

La seconde température 200K, décrit le moment où les points d'équilibre dans les directions  $[1,1,1]$  et  $[1,1,0]$  sont au même niveau d'énergie. C'est la température de transition entre la phase d'équilibre du mode local rhomboédrique et une phase orthorhombique. Entre la température nulle et 200K, les niveaux d'énergie des puits de potentiel ont diminué. De même la valeur absolue du paramètre d'ordre décrivant ces positions a elle aussi diminué. La caractéristique importante est que le niveau d'énergie des positions d'équilibre dans une des directions  $[1,1,1]$  a diminué plus rapidement que celui dans une direction  $[1,1,0]$ . Les positions d'équilibre orthorhombiques sont passées de point de selle à point d'équilibre local puis peu après la température de 200K, elles sont passées à points d'équilibre global. En parallèle les positions rhomboédriques se sont transformées en point de selle. Le nombre de points d'équilibre équivalents est par symétrie passé de huit à douze.



**Figure 3.5** Les trois transitions de phase, calculés à 200 K, 230 K et 297 K

La troisième température 230K décrit le passage orthorhombique vers tétragonal. De même que précédemment, on a une transformation continue de l'énergie libre de façon à faire des positions d'équilibre suivant  $[1,0,0]$ , des positions d'équilibre stables et globales. Cette transformation se passe comme précédemment où les niveaux d'énergie décroissent et les positions se resserrent autour de la position nulle. Au-dessus de 230 K, on a plus que six positions d'équilibre stables et globales équivalentes.

Enfin la dernière température 300K décrit le passage où un paramètre d'ordre nul est la solution la plus stable. Cette transition est complexifiée par le signe négatif du coefficient d'ordre quatre  $\alpha'$ . Ce signe fait de la position où le paramètre d'ordre est nul, une position

stable locale avant la disparition des autres puits de potentiel. Cette disparition totale ne peut, à partir du moment où tous les coefficients de l'énergie libre deviennent positifs se faire autour de 300 Kelvin. Le coefficient du second ordre  $\kappa'$  passe positif avant celui du quatrième ordre  $\alpha'$ .

De ces commentaires on retient surtout les trois températures de transitions 200K, 230K et 300K. Ces trois températures représente notre ordre premier dans les simplifications qui vont suivre. La simplification dans les prochaines sections, devra au premier ordre, reproduire ces températures de transition. De même on souhaite aussi reproduire fidèlement les niveaux d'énergie aux points d'équilibre ainsi que les positions de ces points d'équilibre.

### 3.2.2 Linéarisation et comparaison pour les hautes températures

On a observé précédemment que conformément à ce qui était supposé, énergie libre et Hamiltonien se confondent à température nulle. De même on a observé, l'évolution des coefficients de cette énergie libre en fonction de la température. Cela donne un point de départ et une manière de qualifier l'erreur que l'on peut faire sur la simplification que l'on va décrire ici. Le but principal de cette section est de simplifier l'évolution des coefficients de l'énergie libre de façon à pouvoir comparer efficacement avec d'autres expressions de l'énergie libre et surtout de pouvoir intégrer ces évolutions facilement dans un logiciel de calcul éléments finis.

Pour cela on s'intéresse en priorité aux hautes températures où se situent les trois températures de transition, ce qui inclut la température ambiante, d'intérêt pratique. Pour mieux observer ces coefficients, on peut les comparer directement avec ceux interpolés sur les données expérimentales. Comme l'énergie libre calculées dans [Iniguez-2001] est développée au sixième ordre, on peut comparer les coefficients avec ceux provenant de [Bell-2001] décrivant aussi l'énergie libre pour le titanate de baryum, développé au sixième ordre.

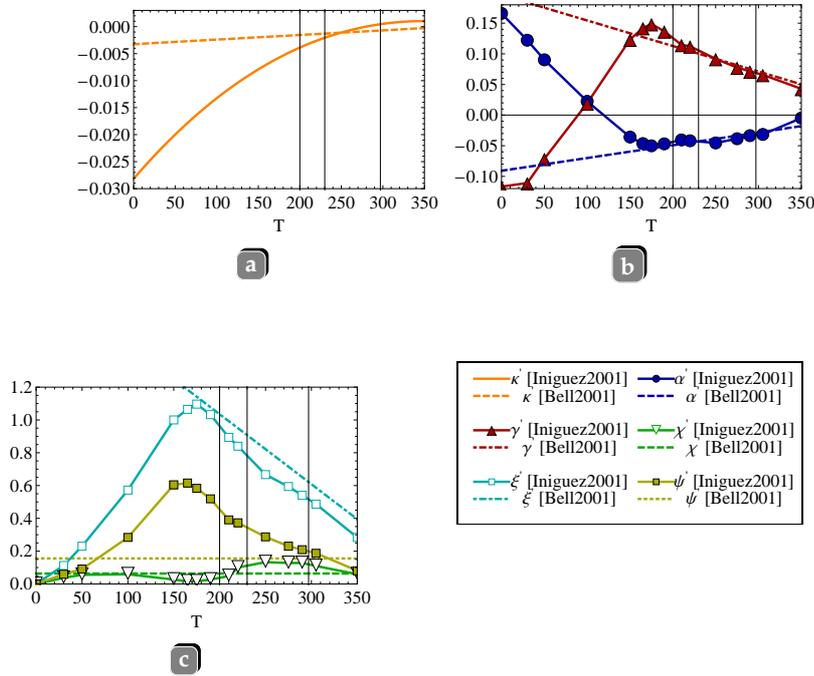
Cette comparaison est faite sur la figure [fig 3.7]. Les trois premières figures décrivent les coefficients en suivant chacun des ordres. On rappelle que ces coefficients expriment l'énergie libre en unité atomique et en fonction du paramètre d'ordre  $P$ , moyenne statistique du mode local. En première remarque, les coefficients de [Bell-2001] sont très proches de ceux provenant de [Iniguez-2001], surtout au-delà de 190 K. On rappelle que les coefficients écrits suivant la théorie de Landau sont généralement, par hypothèse, linéaires en fonction de la température. Principalement les deux coefficients du quatrième ordre  $\alpha'$  et  $\gamma'$  correspondent ([fig 3.7]) autant en valeur qu'en linéarité aux deux coefficients de [Bell-2001].

L'accord diffère quelque peu, pour les coefficients du sixième ordre. Ces derniers apparaissent linéaires pour les hautes températures. Mais contrairement aux hypothèses prises dans [Bell-2001], le second coefficient  $\zeta$  varie quasi linéairement en fonction de la température. Le coefficient  $\psi$  correspond assez bien en moyenne, de même l'ordre de grandeur du coefficient  $\chi$  correspond à son homologue et est quasi linéaire pour les hautes températures.

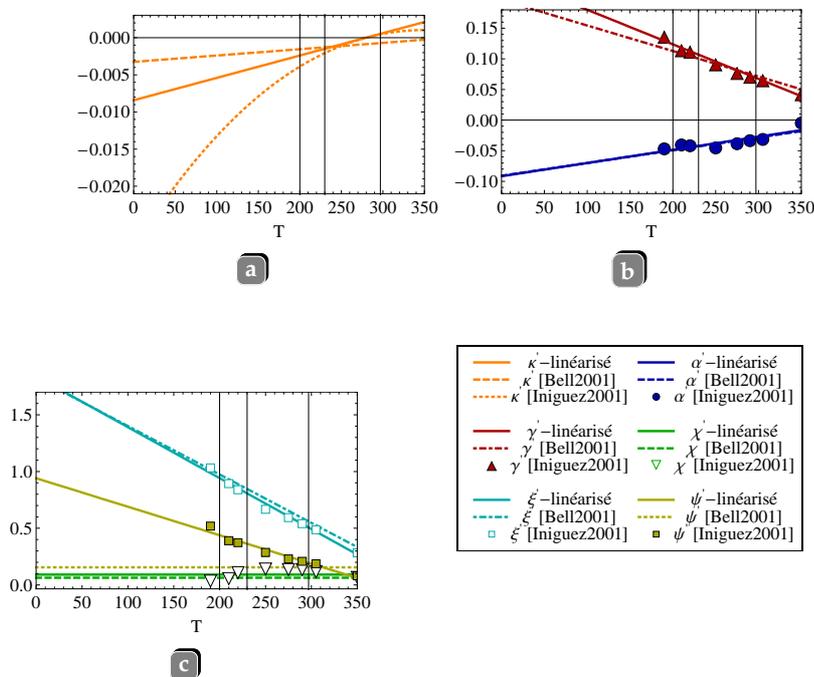
Suivant la théorie de Landau, une grande importance est donnée au coefficient décrivant le second ordre  $\kappa'$  ici. Cependant ce coefficient ne correspond pas à son homologue. Premièrement il ne change pas de signe au même moment. Ensuite il n'apparaît pas linéaire, contrairement aux autres coefficients.

Par conséquent, dans la suite de cette sous-section, on ne travaillera qu'à haute température c'est-à-dire au-delà de 190 K. Dans cette gamme de température, tous les coefficients sont linéarisables excepté  $\kappa'$  qui, par sa monotonie et sa continuité, sera laissé comme tel dans un premier temps.

On en déduit donc les nouveaux coefficients valables uniquement au-delà de 190 K. La linéarisation des cinq coefficients est représentée dans les trois dernières figures de [fig 3.7].



**Figure 3.6** Description des six coefficients,  $\kappa'$  (a),  $\alpha'$  et  $\gamma'$  (b) et  $\chi'$ ,  $\xi'$  et  $\psi'$  (c) calculés dans [Iniguez-2001] en comparaison avec ceux provenant de [Bell-2001]



**Figure 3.7** Linéarisation des coefficients,  $\kappa'$  (a),  $\alpha'$  et  $\gamma'$  (b) et  $\chi'$ ,  $\xi'$  et  $\psi'$  (c)

Les équations qui décrivent ces interpolations linéaires sont données [tab 3.2], en comparaison avec ceux provenant de [Bell-2001] dans les mêmes unités.

Hamiltonien	Landau depuis [Bell-2001]
$\kappa'(T) = -0.00842099 + 0.0000301158T$	$\alpha_1(T) = -0.00325087 + 8.52912 \times 10^{-6}T$
$\alpha'(T) = -0.0915584 + 0.000214886T$	$\alpha_{11}(T) = -0.0908805 + 0.000208336T$
$\gamma'(T) = 0.236627 - 0.000564377T$	$\alpha_{12}(T) - 2\alpha_{12}(T) = 0.196109 - 0.000416673T$
$\chi'(T) = 0.0914866$	$\alpha_{123}(T)/6 = 0.0632349$
$\zeta'(T) = 1.83987 - 0.00448973T$	$\alpha_{111}(T) - \alpha_{123}(T)/6 = 1.827 - 0.00426546T$
$\psi'(T) = 0.940692 - 0.00251243T$	$\alpha_{112}(T) - \alpha_{123}(T)/2 = 0.155705$

**Table 3.2** comparaison des coefficients linéarisés et ceux de [Bell-2001]

Une confrontation, directement sur l'énergie libre, est nécessaire afin de vérifier cette hypothèse de linéarité. L'énergie libre en fonction de ces nouveaux coefficients est représentée sur la figure [fig 3.8], pour les quatre mêmes températures.

On remarque que la plus grande différence est une diminution de la température de transition finale ferroélectrique paraélectrique qui diminue de cinq Kelvin. En revanche, les deux autres transitions sont respectées. De même, les niveaux d'énergie et les positions d'équilibre stables et instables sont très proches. L'hypothèse de linéarité à haute température est donc valable.

Si cette interpolation est effectuée, toutes les températures ne seront pas représentées correctement. Cette remarque est indiquée sur la figure a) depuis [fig 3.7], représentant la température nulle.

### 3.2.3 Interpolation finale des coefficients

Le but ici est de profiter de l'interpolation faite précédemment pour simplifier les coefficients, quelle que soit la température. Un autre résultat potentiel serait de comparer ces résultats à la fin avec des résultats classiques calculés par les outils de la physique statistique. Le but serait alors d'identifier l'influence des coefficients du Hamiltonien effectif sur les coefficients de l'énergie libre. Principalement l'intérêt de cette étude est alors de vérifier aussi l'évolution des coefficients de l'énergie libre calculés par la méthode Monte-Carlo.

#### Interpolation

La méthode employée ici est de remplacer les coefficients par leurs interpolations linéaires [tab 3.2] réalisées aux hautes températures. Puis d'interpoler non linéairement l'évolution de ces nouveaux coefficients. On se donne la contrainte que ces nouveaux coefficients doivent correspondre en priorité aux coefficients du Hamiltonien pour 0 K. On impose donc les coefficients à température nulle :

$$\kappa'(T=0) \Rightarrow \kappa^0 \quad \alpha'(T=0) \Rightarrow \alpha^0 \quad \gamma'(T=0) \Rightarrow \gamma^0$$

En effet on ne peut savoir d'où provient la différence entre les deux jeux de coefficients. L'erreur provient soit de l'interpolation faite dans [Iniguez-2001], soit de la simplification faite dans [Chapitre3.1.3]. Comme on cherche une évolution, on garde les coefficients calculés dans le chapitre précédent. Tout en ajoutant l'évolution calculée dans [Iniguez-2001]. Le

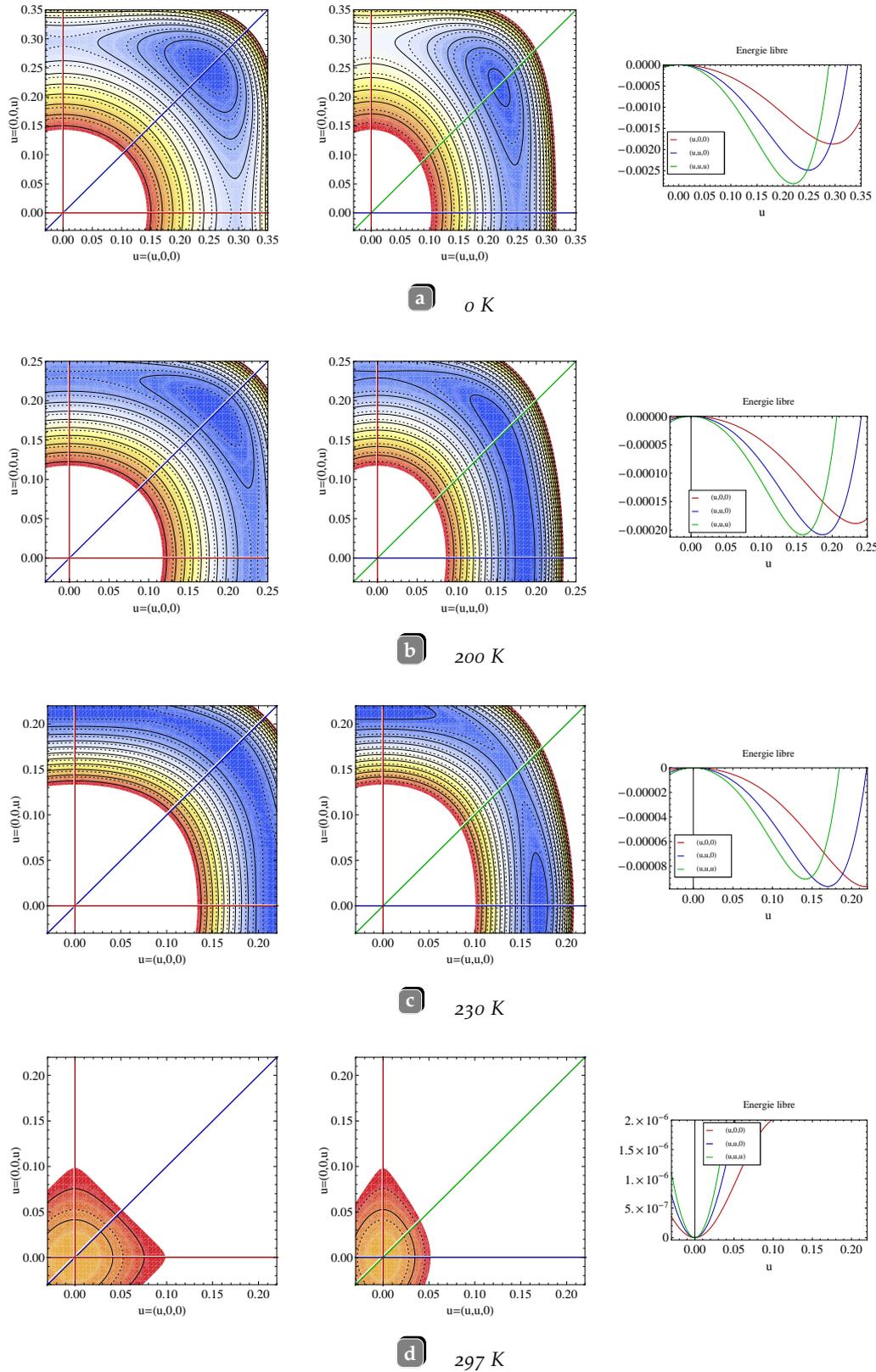


Figure 3.8 Représentation de l'énergie libre  $F$  à 0 K, 200 K 230 K et 297 K, suivant [Iniguez-2001]

coefficient  $\kappa'$  reste modélisé par la fonction [Equ. 3.12] puisque ce coefficient correspond parfaitement à celui imposé à zéro Kelvin.

L'interpolation peut se faire avec diverses fonctions donnant des résultats similaires, on a alors choisi des fonctions de type exponentielle ou arctangente. L'interpolation non linéaire donne les courbes [fig 3.9]. Les équations de ces courbes sont données [tab 3.3].

$$\begin{aligned}
\kappa'(T) &= -2.81445 \times 10^{-2} + (1.78423 \times 10^{-4}) T - (3.03999 \times 10^{-7}) T^2 + (9.25186 \times 10^{-11}) T^3 \\
\alpha'(T) &= 1.75805 \times 10^{-1} + 1.04794 (-1.28239 \times 10^{-1} - (6.16179 \times 10^{-4}) T + \\
&\quad (8.31062 \times 10^{-4}) \text{Log}[\text{Cosh}[155 - T]]) (1. - (3. \times 10^{-2}) \text{Sech} [31 - \frac{T}{5}]) \\
\gamma'(T) &= 2.0597 \times 10^{-1} + (-3.69384 \times 10^{-3} + (2.93707 \times 10^{-4}) \sqrt{T} - (6.78057 \times 10^{-6}) T) T \\
\chi'(T) &= -1.9319e^{(-7.36287 \times 10^{-5})T^2} + 1.9319e^{(-1.54522 \times 10^{-5})T^2} - (9.30092 \times 10^{-6}) T + \\
&\quad (6.08316 \times 10^{-2}) \text{ArcTan} [(7.14286 \times 10^{-4}) T^2] \\
\xi'(T) &= (-2.19274 \times 10^1) e^{(-3.46546 \times 10^{-5})T^2} + (2.19274 \times 10^1) e^{(-3.27032 \times 10^{-5})T^2} \\
&\quad - (6.32852 \times 10^{-5}) T + (1.82495 \times 10^{-1}) \text{ArcTan} [(7.14286 \times 10^{-4}) T^2] \\
\psi'(T) &= (-6.13838 \times 10^{-5}) T + (3.64989 \times 10^{-1}) \text{ArcTan} [(7.14286 \times 10^{-4}) T^2]
\end{aligned}$$

**Table 3.3** Interpolations non linéaire des coefficients

Ces fonctions correspondent au Hamiltonien simplifié pour une température nulle et au calcul linéarisé depuis [Iniguez-2001] pour des températures comprises entre 190 Kelvin et 350 Kelvin. L'intérêt d'explicitier ces fonctions, est de pouvoir les intégrer dans un code de résolution d'équations aux dérivées partielles comme les codes par éléments finis. Ce qui manque après avoir obtenu ces six fonctions, c'est de revenir aux coefficients du modèle non plus simplifié au regard des conditions aux limites périodiques, mais complet, ce qui sera l'objet de la prochaine partie.

### Comparaison avec la physique statistique

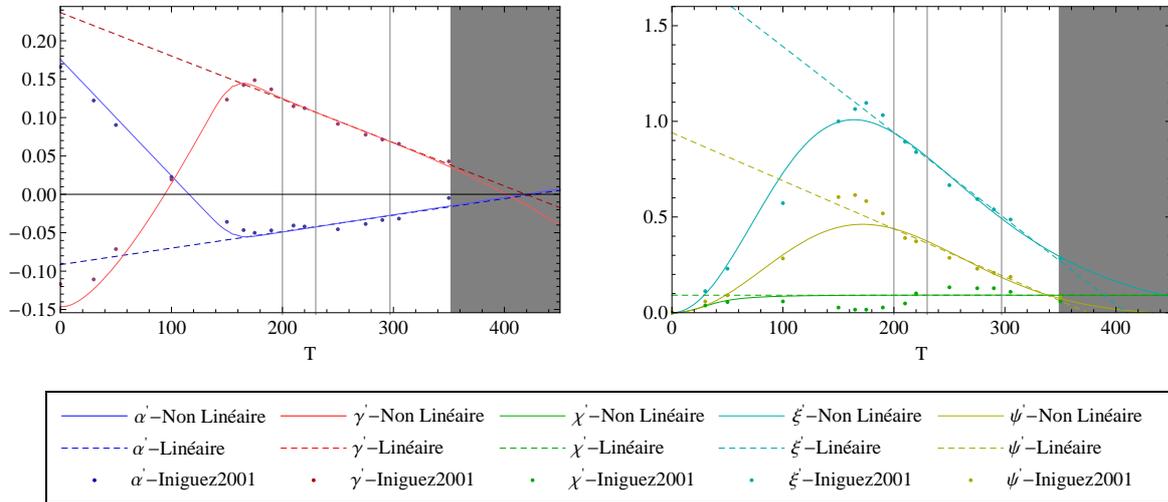
Pour terminer cette interpolation finale des coefficients de l'énergie libre, on peut comparer avec une autre méthode de calcul directement dérivée des bases de la physique statistique décrite en introduction de cette section [Chapitre 3.2 page 85]. On ne cherchera pas à recalculer les coefficients de l'énergie libre, mais simplement à observer le comportement des équations écrites [Chapitre 3.2 page 85].

Dans cette optique, on se donne un Hamiltonien  $H(\mathbf{u})$  développé au quatrième ordre et sans instabilité. On pose :

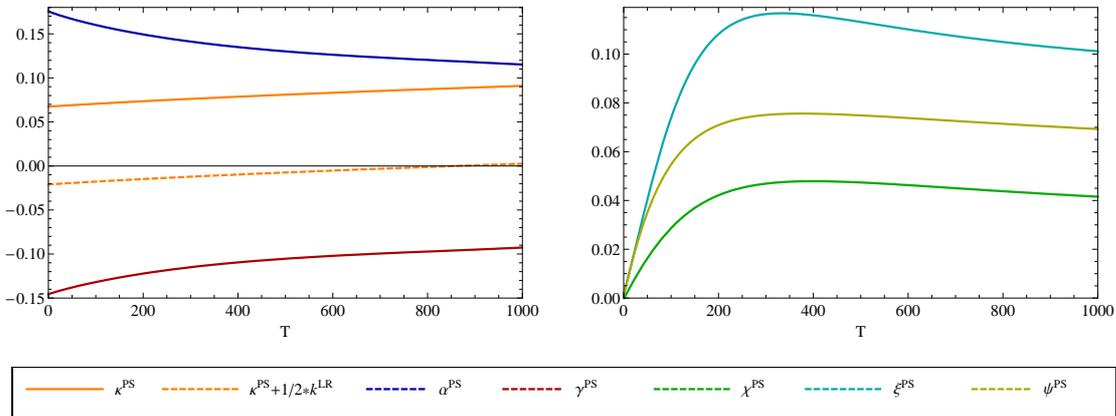
$$H^{PS} = \kappa^{PS} \times \|\mathbf{u}\|^2 + \alpha^0 \times \|\mathbf{u}\|^4 + \gamma^0 (u_x^2 u_y^2 + u_y^2 u_z^2 + u_z^2 u_x^2)$$

avec  $\kappa^{PS} = (\kappa_2 + \frac{1}{2}(k^{SR} + \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1} \sigma^{ext}))$ . On reprend ainsi le Hamiltonien simplifié auquel on enlève le terme  $k^{LR}$ . Ce dernier terme provient des actions non locales à longue portée. On souhaite alors résoudre le problème dans une approximation en champ moyen. Cette méthode permet le calcul des équations [Chapitre 3.2 page 85], en supposant une forme moyenne du terme non local  $k^{LR}$  et suivant une approche variationnelle.

On note que dans le modèle complet cette approximation en champ moyen est déjà faite, par le fait que  $k^{LR}$  et  $k^{SR}$  représentent les champs moyens des interactions non locales de type longue et courte portées respectivement. La méthode est développée dans [Wada-1995].



**Figure 3.9** Interpolation non linéaire des coefficients  $\alpha'$ ,  $\gamma'$ ,  $\chi'$ ,  $\xi'$  et  $\psi'$  de l'énergie libre en fonction de la température. La partie grise représente une gamme de température allant au delà de celle utilisée dans [Iniguez-2001].



**Figure 3.10** coefficients  $\kappa^{PS}$ ,  $\alpha^{PS}$ ,  $\gamma^{PS}$ ,  $\chi^{PS}$ ,  $\xi^{PS}$  et  $\psi^{PS}$  retrouvés à partir des équations statistiques [Chapitre 3.2 page 85]. La courbe orange pointillé représente  $\kappa^{PS} + 1/2k^{LR}$ .

L'énergie libre peut s'exprimer au sixième ordre comme précédemment :

$$F(T) = F_0 + A_1 \mathbf{u} + A_{11}(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) : (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) + A_{111}(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) : (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u} \otimes \mathbf{u})v$$

avec  $A_1$ ,  $A_{11}$  et  $A_{111}$  dépendant de six coefficients  $\kappa^{PS}$ ,  $\alpha^{PS}$ ,  $\gamma^{PS}$ ,  $\chi^{PS}$ ,  $\xi^{PS}$  et  $\psi^{PS}$ .

Ces six coefficients sont dépendants des cumulants de  $\mathbf{u}$  ([Kampen-I-1974] et [Kampen-II-1974]), ils varient donc en fonction de la température. Les évolutions sont données figure [fig 3.10].

L'énergie libre de Landau, dans une approximation en champ moyen, peut être considérée en supposant que les actions modélisées par les coefficients des actions à distance  $k^{LR}$  et  $k^{SR}$ , sont transcrites par un champ moyen. Il suffirait dans notre cas de considérer les coefficients précédents [fig 3.10], en ajoutant à l'énergie libre stable l'implication d'un champ moyen, représentatif de l'effet du coefficient  $k^{LR}$  négatif et responsable de l'instabilité ([Wada-1995], [radescu-1995]). En général ce champ moyen est supposé constant en fonction de la température.

En comparant les figures [fig 3.10] et [fig 3.9], on s'aperçoit des lacunes de cette méthode même si les coefficients correspondent parfaitement avec le Hamiltonien simplifié à température nulle.  $k^{LR}$  par exemple, bien qu'il modélise déjà un champ moyen, ne peut être constant voire linéaire en fonction de la température et interfère très fortement avec les ordres quatre et six de l'énergie libre.

Ce qu'il faut surtout retenir c'est l'évolution de ces coefficients statistiques. Les coefficients du sixième ordre  $\chi^{PS}$ ,  $\xi^{PS}$  et  $\psi^{PS}$  évoluent de la même manière que ceux interpolés  $\chi'$ ,  $\xi'$  et  $\psi'$  [fig 3.9]. Le terme du second ordre  $\kappa^{PS}$  varie également de la même façon que  $\kappa'$  cf [fig 3.3], c'est-à-dire non linéairement. De plus en posant que  $k^{LR}$  a une influence sur le quatrième ordre, similaire et opposé au coefficient  $\chi^{PS}$  par exemple, on peut alors comparer les évolutions de  $\alpha^{PS}$  et  $\gamma^{PS}$  avec celles de  $\alpha'$  et  $\gamma'$  [fig 3.9].

Il semble donc, que les coefficients interpolés dans la sous-section précédente [fig 3.9], soient en accord avec ceux issus des équations statistiques. On peut donc avoir une certaine confiance quant à l'utilisation de ceux-ci dans le cas restreint du massif, soumis à des contraintes mécaniques et électriques uniformes.

### 3.2.4 Coefficients du modèle non simplifié

Jusqu'à présent on s'est intéressé uniquement aux six coefficients qui définissent l'énergie libre en fonction de la température et du paramètre d'ordre. Ces six coefficients, proviennent à l'origine de la simplification [Chapitre 3.1.3 page 81], et des coefficients du Hamiltonien effectif. Le but de cette section est donc de revenir en arrière sur cette simplification, selon quelques hypothèses. En effet, les coefficients de l'énergie libre s'écrivent à zero Kelvin suivant [Equ. 3.6] et [Equ. 3.7]. C'est la seule certitude. La difficulté est donc de faire la part dans les influences de chacun sur les évolutions en température. On pose donc que l'énergie libre peut s'exprimer avec la même forme que le Hamiltonien, avec l'hypothèse que les coefficients varient en fonction de la température. Cela ne suffit pas puisqu'il faut aussi déterminer l'origine ou la part du terme d'ordre six inexistant dans la forme du Hamiltonien.

On pose donc, pour une énergie libre écrite suivant [Equ. 3.9], la forme suivante de ses

coefficients :

$$\begin{aligned}\kappa'(T) &= \left( \kappa_2 + \frac{1}{2}(k^{SR} - k^{LR} + \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1} \sigma^{ext}) \right) (T) \\ \alpha'(T) &= \alpha(T) - \frac{1}{24} \left( \frac{(B_{11}^* + 2B_{12}^*)^2}{B_{11} + 2B_{12}} + 2 \frac{(B_{11}^* - B_{12}^*)^2}{B_{11} - B_{12}} \right) (T) \\ \gamma'(T) &= \gamma(T) - \frac{1}{24} \left( -6 \frac{(B_{11}^* - B_{12}^*)^2}{B_{11} - B_{12}} + 3 \frac{(B_{44}^*)^2}{B_{44}} \right) (T)\end{aligned}$$

Il s'agit de la même forme que  $\kappa^0$ ,  $\alpha^0$  et  $\gamma^0$ , mais avec une influence de la température  $T$ . Et ainsi on a :

$$\kappa'(0) = \kappa^0 \quad [\text{Equ. 3.7}]; \quad \alpha'(0) = \alpha^0 \quad [\text{Equ. 3.6a}]; \quad \gamma'(0) = \gamma^0 \quad [\text{Equ. 3.6b}]$$

On pose comme première hypothèse que les coefficients du premier gradient  $\mathbf{G}$  et du potentiel  $\epsilon^V$  ne varient pas en fonction de la température. Cette hypothèse généralement considérée, néglige le fait que ces termes dépendent de la distance entre les sites et donc qu'une dilatation thermique par exemple peut faire varier les influences des voisins. Le tenseur  $\mathbf{G}$  étant relié à  $k^{SR}$  et  $\epsilon^V$  à  $k^{SR}$ , on suppose, de même, que les parties locales de ces interactions ne varient pas.

En constatant que la faiblesse principale des calculs Hamiltonien effectifs est le calcul de la dilatation thermique [Tinte-2003], on peut poser que les coefficients élastiques  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{B}^*$  ne varient pas en fonction de la température. Cette hypothèse est aussi généralement posée dans les calculs à plus grande échelle. Les dilatations thermiques, peuvent être modélisées par une contrainte variant en fonction de la température ([Tinte-2003], [Weiner-book]), ou en imposant une évolution aux coefficients  $\mathbf{B}$ . On peut noter alors que l'on néglige à ce moment les évolutions des coefficients de couplage électrostrictifs  $\mathbf{B}^*$ . Cette hypothèse est motivée aussi par le fait que ces interactions élastiques sont supposées harmoniques dans l'écriture du Hamiltonien et donc participent très peu aux effets thermiques.

Il ne reste plus que les trois coefficients des interactions locales  $\kappa$ ,  $\alpha$  et  $\gamma$ , dont on peut poser facilement l'évolution en fonction de la température.

$$\kappa'(T) = \left( \kappa_2''(T) + \frac{1}{2}(k^{SR} - k^{LR} + \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1} \sigma^{ext}) \right) \quad (3.13)$$

$$\alpha'(T) = \alpha''(T) - \frac{1}{24} \left( \frac{(B_{11}^* + 2B_{12}^*)^2}{B_{11} + 2B_{12}} + 2 \frac{(B_{11}^* - B_{12}^*)^2}{B_{11} - B_{12}} \right) (T) \quad (3.14)$$

$$\gamma'(T) = \gamma''(T) - \frac{1}{24} \left( -6 \frac{(B_{11}^* - B_{12}^*)^2}{B_{11} - B_{12}} + 3 \frac{(B_{44}^*)^2}{B_{44}} \right) (T) \quad (3.15)$$

Avec :

$$\kappa_2''(T=0) = \kappa_2 \quad \alpha''(T=0) = \alpha \quad \gamma''(T=0) = \gamma$$

Ceci amène à écrire l'énergie libre de la même forme que le Hamiltonien à la différence que les interactions locales sont influencées par la température. Le Hamiltonien, en fonction des dérivées partielles du mode local  $\mathbf{u}$ , des déplacements mécaniques  $\mathbf{v}$  et du potentiel  $V$ , a été écrit [Equ. 3.13]. On reprend cette forme pour écrire l'énergie libre sous la forme finale :

$$\begin{aligned}
 F^L(T, \mathbf{U}, \boldsymbol{\varepsilon}) = & (\kappa_2''(T) + 1/2(k^{SR} - k^{LR})) \|\mathbf{U}\|^2 + \mathbf{K}_A''(T)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) \\
 & + \mathbf{K}_B''(T)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) + \frac{1}{2} \mathbf{B} \boldsymbol{\varepsilon} : \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \\
 & + \frac{1}{2} \mathbf{G} \nabla_x \mathbf{U} : \nabla_x \mathbf{U} - \frac{1}{2} \nabla_x V \nabla_x V + \nabla_x V \mathbf{U} - \frac{1}{2} \nabla_x \phi \nabla_x \phi + \nabla_x \phi \mathbf{U} \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

avec

$$\mathbf{K}_A''(T)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) = \alpha''(T) \|\mathbf{U}\|^4 + \gamma''(T)(U_x^2 U_y^2 + U_x^2 U_z^2 + U_y^2 U_z^2) \quad (3.17)$$

$$\mathbf{K}_B''(T)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) = \chi'(T) \|\mathbf{U}\|^6 + \zeta'(T)(U_x^6 + U_y^6 + U_z^6) \quad (3.18)$$

$$+ \psi'(T)[U_x^4(U_y^2 + U_z^2) + U_y^4(U_x^2 + U_z^2) + U_z^4(U_x^2 + U_y^2)] \quad (3.19)$$

Cette énergie, libre maintenant, fournit par dérivation les trois équations d'équilibre, qui vont être utilisées pour résoudre un problème ferroélectrique quelconque. La température a maintenant une influence. Le point le plus important, sur lequel cette méthode n'apporte aucune information, reste l'agencement en domaines. En effet, que ce soit à cause de contraintes non uniformes ou de conditions aux limites, la création de non uniformité du mode local et des déformations ne produiront pas dans notre cas de changement sur l'équilibre thermodynamique. Par exemple, la périodicité et la taille de ces agencements étant liées aux coefficients  $\mathbf{G}$  et  $\varepsilon^V$ , elles ne varieront pas en fonction de la température.

### 3.3 Autour de l'état spontané

Un comportement est dit ferroélectrique s'il possède au moins deux états distincts de polarisation spontanée. Autrement dit, l'énergie libre est caractérisée par au moins deux états stables séparés par un état métastable. Généralement ces états spontanés varient en fonction des contraintes thermiques, mécaniques ou électriques. Cette section est consacrée à ces états spontanés afin de mieux comprendre les équations et les coefficients de la section précédente. Ceci nous permet une description des états spontanés de la polarisation et du tenseurs des déformations en fonction de la température. De plus en se plaçant au voisinage de ces états spontanés, une linéarisation du comportement peut être effectuée, on peut alors remonter aux coefficients dits piézoélectriques.

On se base sur le cas précédent simplifié du massif soumis à un champ électrique  $E$  et une contrainte  $\boldsymbol{\sigma}$ . L'énergie totale s'écrit alors :

$$F(T, \mathbf{U}, \boldsymbol{\varepsilon}) = F^L(T, \mathbf{U}, \boldsymbol{\varepsilon}) - E \cdot \mathbf{U} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$$

Dans le cas simplifié du massif soumis à des contraintes uniformes, on peut aussi poser  $\nabla \mathbf{U} = 0$  et  $V = 0$ . L'énergie totale s'exprime finalement :

$$F(T, \mathbf{U}, \boldsymbol{\varepsilon}) = F(\mathbf{U}) + \frac{1}{2} \mathbf{B} \boldsymbol{\varepsilon} : \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{U} \otimes \mathbf{U} - E \cdot \mathbf{U} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.20)$$

où on a posé :

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{U}) = & (\kappa_2''(T) + 1/2(k^{SR} - k^{LR})) \|\mathbf{U}\|^2 + \mathbf{K}_A''(T)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) \\
 & + \mathbf{K}_B''(T)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

En dérivant cette énergie totale par rapports aux degrés de liberté  $\mathbf{U}$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , on obtient les deux équations d'équilibre :

$$\begin{aligned}\frac{\partial F(T, \mathbf{U}, \boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} = 0 &\Leftrightarrow \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} + 1/2\mathbf{B}^*(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) \\ \frac{\partial F(T, \mathbf{U}, \boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \mathbf{U}} = 0 &\Leftrightarrow \mathbf{E} = \frac{\partial F(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}} + \mathbf{B}^*(\boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{U})\end{aligned}$$

Les équations, dans le cas où aucun champ électrique ni contrainte mécanique extérieure n'est appliqué  $\mathbf{E} = 0$ , expriment les états spontanés. Généralement le Hamiltonien est défini avec une contrainte hydrostatique pour corriger les erreurs provenant de calcul LDA. On appellera cette contrainte  $\boldsymbol{\sigma}_h = \sigma_h \mathbf{I}_2$ . Les états spontanés  $\mathbf{P}^S$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}^S$  sont alors définis par :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\varepsilon}^S &= \mathbf{B}^{-1}\boldsymbol{\sigma} - 1/2\mathbf{B}^{-1}\mathbf{B}^*(\mathbf{U}^S \otimes \mathbf{U}^S) \\ 0 &= \frac{\partial F(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}^S} + \mathbf{B}^*(\boldsymbol{\varepsilon}^S)(\mathbf{U}^S)\end{aligned}$$

Au voisinage de  $\mathbf{P}^S$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}^S$ , le comportement est linéarisable. Pour exprimer cela on dispose de quatre notations piézoélectriques équivalentes :

$$\begin{array}{cccc}\boldsymbol{\sigma} = c^D \boldsymbol{\varepsilon} - h^T \mathbf{U} & \boldsymbol{\sigma} = c^E \boldsymbol{\varepsilon} - e^T \mathbf{E} & \boldsymbol{\varepsilon} = s^D \boldsymbol{\sigma} + g^T \mathbf{U} & \boldsymbol{\varepsilon} = s^E \boldsymbol{\sigma} + d^T \mathbf{E} \\ \mathbf{E} = -h \boldsymbol{\varepsilon} + \beta^e \mathbf{U} & \mathbf{U} = e \boldsymbol{\varepsilon} + \epsilon^e \mathbf{E} & \mathbf{E} = -g \boldsymbol{\sigma} + \beta^\sigma \mathbf{U} & \mathbf{U} = d \boldsymbol{\sigma} + \epsilon^\sigma \mathbf{E} \\ \text{1} & \text{2} & \text{3} & \text{4}\end{array}$$

De ces systèmes on reconnaît les tenseurs  $c^E$ ,  $d$  et  $\epsilon^\sigma$

### 3.3.1 Polarisation et déformation spontanées

On définit plus précisément, le comportement spontané ferroélectrique, par l'état du système non contraint par un champ électrique. On se restreint, de plus et ici, au cas où seule une contrainte hydrostatique peut être appliquée. Dans ce cas, il faut résoudre le système :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma} = \sigma \mathbf{I}_2 &= \mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} + 1/2\mathbf{B}^*(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) \\ 0 &= \frac{\partial F(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}} + \mathbf{B}^*(\boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{U})\end{aligned}$$

avec  $\mathbf{I}_2$  le tenseur identité de rang deux. Les déformations s'expriment directement en fonction du mode local et de la contrainte :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{B}^{-1}(\boldsymbol{\sigma} - 1/2\mathbf{B}^*(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}))$$

Cette solution a déjà été trouvée précédemment. On rappelle qu'en remplaçant cette solution dans l'énergie  $F(T, \mathbf{U}, \boldsymbol{\varepsilon})$  on revient à la forme de l'énergie écrite dans la section précédente. La seconde équation d'équilibre s'exprime alors :

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial F(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}} + \mathbf{B}^*(\mathbf{B}^{-1}(\boldsymbol{\sigma} - 1/2\mathbf{B}^*(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}))) (\mathbf{U}) \\ &= \frac{\partial F(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}} + \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1}(\boldsymbol{\sigma})(\mathbf{U}) - 1/2\mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1} \mathbf{B}^*(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U})(\mathbf{U}) \\ &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}} [F_0 + A_1 \mathbf{U} + A_{11}(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) + A_{111}(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U})]\end{aligned}$$

La dernière équation fait une correspondance avec [Equ. 3.9] dont les coefficients sont  $\kappa'(T)$ ,  $\alpha'(T)$ ,  $\gamma'(T)$ ,  $\chi'(T)$ ,  $\zeta'(T)$  et  $\phi'(T)$  (Cf [Equ. 3.13]). Cette équation n'est pas inversible, dans le sens où l'on ne peut exprimer directement le mode local en fonction des termes de cette équation. Malgré cela, en ce plaçant dans des cas particuliers on peut obtenir une expression. Généralement pour le titanate de baryum, on compare les solutions spontanées dans les trois directions caractéristiques [111], [110] et [100]. Cette équation fait intervenir le mode local jusqu'au cinquième ordre on a donc au plus cinq solutions pour cette équation.<sup>3</sup>

Si on pose  $\mathbf{U} = (U, 0, 0)$  avec  $U$  positif on n'a plus que trois solutions dont la solution nulle. Les deux autres solutions sont alors :

$$U = \sqrt{\frac{-\alpha'(T) \pm \sqrt{\alpha'(T)^2 - 3\kappa'(T)(\chi'(T) + \zeta'(T))}}{\chi'(T) + \zeta'(T)}} \\ = \sqrt{\frac{-a_{11} \pm \sqrt{a_{11}^2 - 3a_1 a_{111}}}{a_{111}}}$$

la notation  $\pm$ , note qu'il peut y avoir deux solutions réelles, surtout à l'approche du changement de signe de  $\kappa'(T)$  et plus particulièrement lorsque  $\alpha'(T)$  est négatif. Autrement, la solution avec un  $-$  est imaginaire.

Maintenant si on pose  $\mathbf{U} = (U, U, 0)$  avec  $U$  positif on n'a plus que deux solutions dont la solution nulle. L'autre solution est alors :

$$U = \sqrt{\frac{-(4\alpha'(T) + \gamma'(T)) + \sqrt{(4\alpha'(T) + \gamma'(T))^2 - 12\kappa'(T)(4\chi'(T) + \phi'(T) + \zeta'(T))}}{24\chi'(T) + 6\phi'(T) + 6\zeta'(T)}} \\ = \sqrt{\frac{-2a_{11} - a_{12} + \sqrt{4a_{11}^2 - 12a_1(a_{111} + a_{112}) + 4a_{11}a_{12} + a_{12}^2}}{6a_{111} + 6a_{112}}}$$

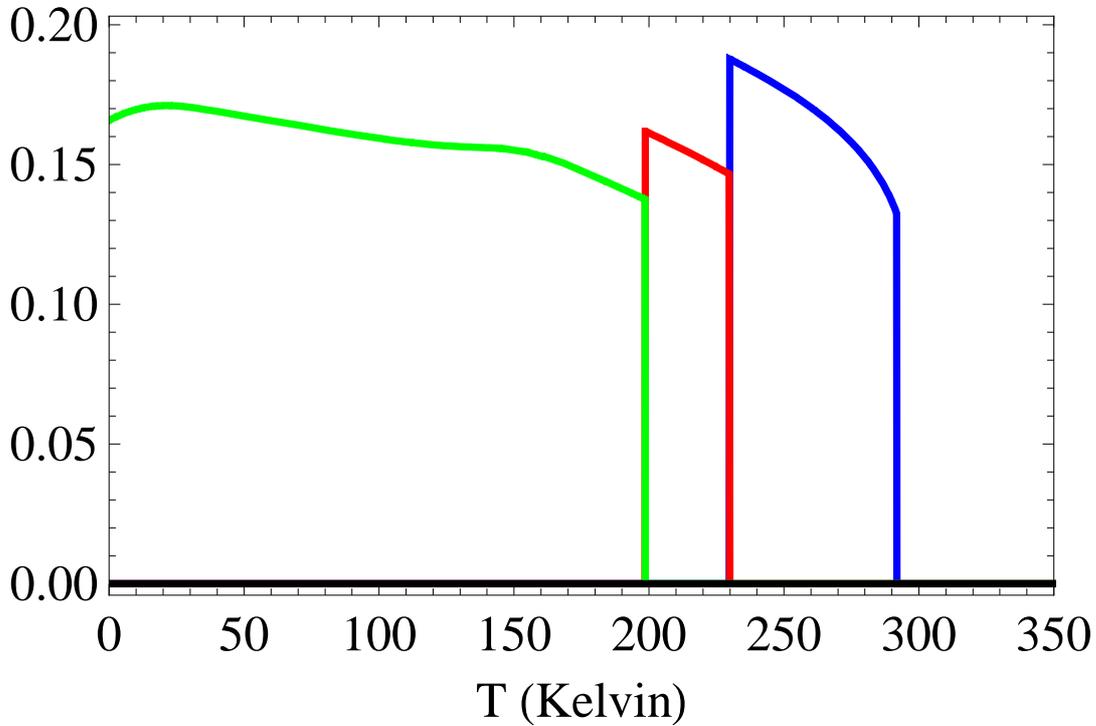
Et de même si on pose  $\mathbf{U} = (U, U, U)$  avec  $U$  positif on n'a plus que deux solutions dont la solution nulle. L'autre solution est alors :

$$U = \sqrt{\frac{-(3\alpha'(T) + \gamma'(T)) + \sqrt{(3\alpha'(T) + \gamma'(T))^2 - 3k(9\chi'(T) + 2\phi'(T) + \zeta'(T))}}{27\chi'(T) + 6\phi'(T) + 3\zeta'(T)}} \\ = \sqrt{\frac{-a_{11} - a_{12} - \sqrt{a_{11}^2 + 2a_{11}a_{12} + a_{12}^2 - a_1(3a_{111} + 6a_{112} + a_{123})}}{3a_{111} + 6a_{112} + a_{123}}}$$

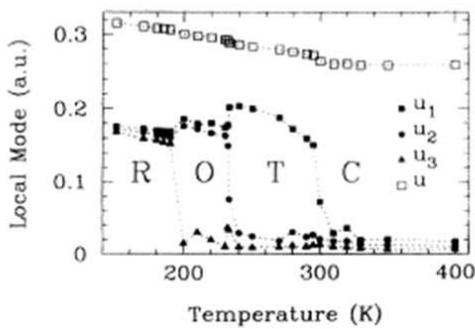
Chacune de ces solutions n'a d'importance qu'en considérant la minimisation de l'énergie, suivant chacun de ces trois cas particuliers. Ainsi le minimum de l'énergie n'est atteint que pour un de ces trois cas et ce en fonction de la température. La rotation de la polarisation, lors des transitions de phases, est donc négligée dans cette résolution analytique.

Ces solutions, du mode local et de la déformation correspondante, sont représentées [fig 3.11] et [fig 3.12]. Ces deux figures permettent d'observer plus précisément les températures de transition ainsi que les déformations et l'amplitude du mode local en fonction de la température.

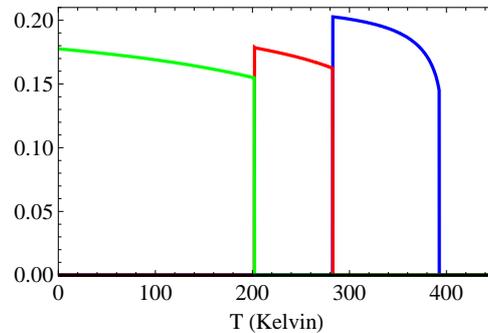
3. «La paresse a un avantage : ça demande peu d'efforts.»[Garfield]



a) évolution des composantes de  $U^S$  d'après les coefficients non linéaire [Equ. 3.3]

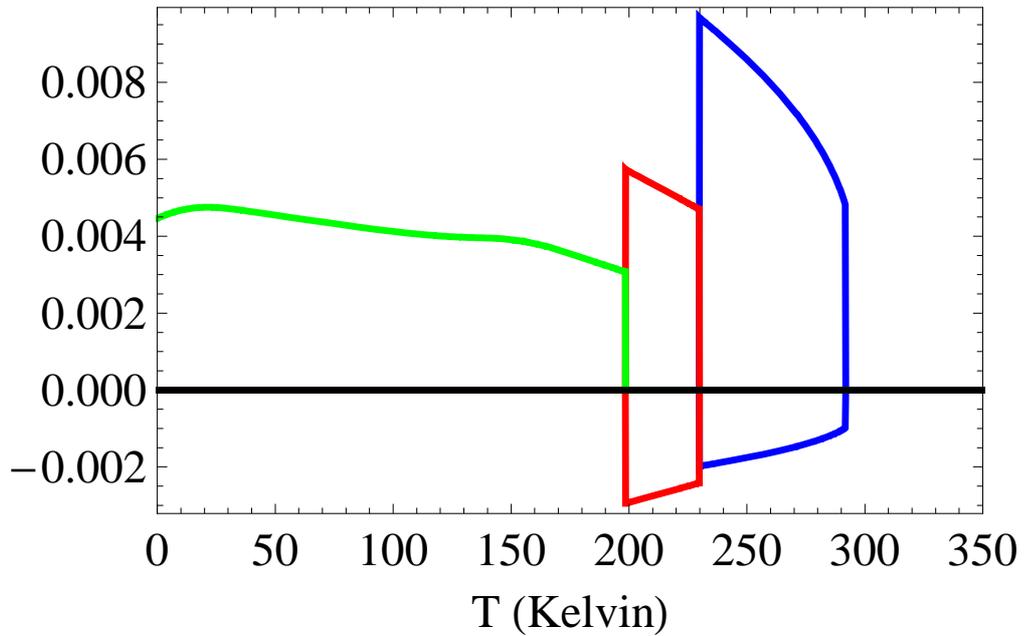


b) évolution des composantes de  $U^S$  d'après [Zhong-1994]

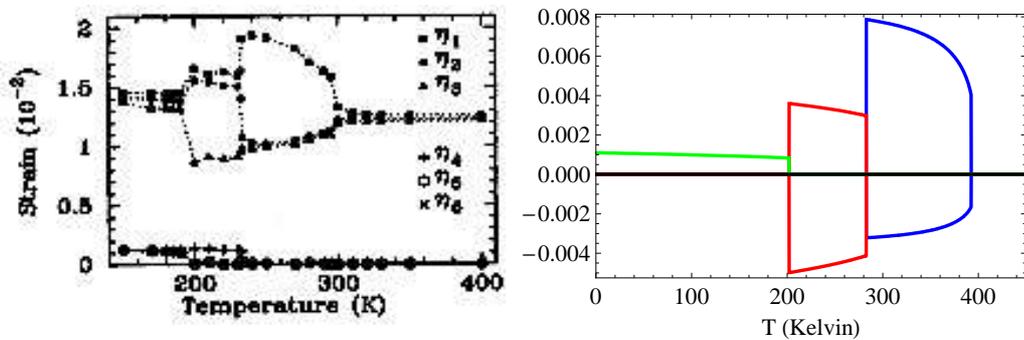


c) évolution des composantes de  $U^S$  d'après [Bell-2001]

**Figure 3.11** Les courbes vertes caractérisent la partie rhombohédrique où les trois composantes sont égales. La partie rouge est relative à une phase orthorhombique où seules deux composantes sont égales et non nulles. La partie bleue symbolise la phase tétragonale où plus qu'une seule composante est non nulle



a) évolution des composantes de  $\mathcal{E}^S$  d'après les coefficients non linéaire [Equ. 3.3]



b) évolution des composantes de  $\mathcal{E}^S$  d'après [Zhong-1994]

c) évolution des composantes de  $\mathcal{E}^S$  d'après [Bell-2001]

Figure 3.12 Les courbes vertes caractérisent la phase rhombohédrique, celle en rouge symbolisent la partie orthorhombique et la partie bleue la phase tétragonale

### 3.3.2 Comportement au voisinage de l'état spontané

On souhaite linéariser les équations d'équilibre [Equ. 2.69], au voisinage de l'état spontané. Le but est d'obtenir une relation entre les coefficients du modèle et les mesures expérimentales. À partir d'un monocristal, on a accès aux tenseurs  $S^E$ ,  $d$  et  $\epsilon^\sigma$ . Une telle comparaison permet par exemple de vérifier si les hypothèses sur les dépendances des coefficients du modèle avec la température sont valides.

On commence avec le système d'équation d'équilibre écrit dans le cas particulier du massif, pour des contraintes  $E$  et  $\sigma$  uniformes. Le système directement comparable avec l'écriture classique pour un piézoélectrique est :

$$\left\| \begin{array}{l} \sigma = B\epsilon + 1/2B^*(U \otimes U) \\ E = \frac{\partial F(U)}{\partial U} + B^*(\epsilon)(U) \end{array} \right\| \Leftrightarrow \left\| \begin{array}{l} \sigma = C^D \epsilon - h^T U \\ E = -h\epsilon + \beta^\epsilon U \end{array} \right\| \quad (3.22)$$

Cette écriture permet d'identifier les trois tenseurs  $C^D$ ,  $h$  et  $\beta^\epsilon$ . La notation  $S$  est relative à l'état spontané défini par  $U = U^S$  et  $\epsilon = \epsilon^S$ , on se place au voisinage de l'état spontané, contrainte et déformation s'expriment alors au premier ordre :

$$\sigma(U, \epsilon) = \sigma(U^S, \epsilon^S) + \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right|_S (\epsilon - \epsilon^S) + \left. \frac{\partial \sigma}{\partial U} \right|_S (U - U^S) \quad (3.23)$$

$$E(U, \epsilon) = E(U^S, \epsilon^S) + \left. \frac{\partial E}{\partial \epsilon} \right|_S (\epsilon - \epsilon^S) + \left. \frac{\partial E}{\partial U} \right|_S (U - U^S) \quad (3.24)$$

Ainsi par définition de l'état spontané,  $\sigma(U^S, \epsilon^S) = \sigma h$  et  $E(U^S, \epsilon^S) = 0$ . Finalement, les tenseurs recherchés sont alors :

$$\begin{aligned} C^D &= \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right|_S = B & h^T &= - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial U} \right|_S = -B^*(U^S) \\ \beta^\epsilon &= \left. \frac{\partial E}{\partial \epsilon} \right|_S = \left. \frac{\partial^2 F(U)}{\partial U^2} \right|_S + B^*(\epsilon^S) & h &= - \left. \frac{\partial E}{\partial U} \right|_S = - [B^*(U^S)]^T \end{aligned}$$

La fonction transposée  $T$  est définie par une transposition des indices  $(1, 2, 3)$  avec  $(3, 1, 2)$ . Cette définition sera gardée dans la suite de cette section. Le tenseur  $C^D$  est du quatrième ordre,  $\beta^\epsilon$  est du second ordre et  $h$  du troisième ordre. Ces définitions sont intéressantes d'un point de vue des symétries. Les tenseurs définis dans le Hamiltonien sont obtenus par hypothèses relatives à la symétrie cubique. Or les définitions ci-dessus ainsi que les déformations, sont dépendantes du vecteur  $U^S$ . Ainsi suivant l'évolution de  $U^S$  (cf [fig 3.11]), la symétrie des tenseurs est commandée par ce dernier vecteur. Par exemple dans la phase cubique, la polarisation est nulle et donc le tenseur  $h$  l'est aussi. Les composantes de ces tenseurs évoluent donc en fonction de la température, ce qui souligne certaines hypothèses considérées

On peut maintenant inverser le système d'équation d'équilibre linéarisé. Cette inversion n'est valable qu'au voisinage de l'état spontané. En effet la relation entre le mode local et le champ électrique ne peut être explicitée par une fonction, la fonction  $F(U)$  ne pouvant être inversée. On obtient :

$$\Leftrightarrow \left\| \begin{array}{l} \epsilon - \epsilon^S = (C^D)^{-1}(\sigma - \sigma h) + (C^D)^{-1}h^T(U - U^S) \\ E = -h((C^D)^{-1}(\sigma - \sigma h)) + \beta^\epsilon(U - U^S) + h((C^D)^{-1}h^T(U - U^S)) \end{array} \right\| \quad (3.25)$$

ce qui permet d'identifier :

$$S^D = \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \right|_S = \mathbf{B}^{-1} ; g^T = \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{U}} \right|_S = -\mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{U}) ; -g = \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{U}} \right|_S = -\left[ \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{U}) \right]^T$$

et

$$\begin{aligned} \beta^\sigma &= \left. \frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \right|_S \\ &= \left. \frac{\partial^2 F(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}^2} \right|_S + \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1}(\boldsymbol{\sigma}) - 1/2 \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1} \mathbf{B}^*(\mathbf{u}^S \otimes \mathbf{u}^S) - \left[ \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1} \mathbf{B}^*(\mathbf{u}^S) \right]^T (\mathbf{U}^S) \end{aligned}$$

Une inversion supplémentaire permet d'obtenir les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \epsilon^\sigma &= (\beta^\sigma)^{-1} ; d(\boldsymbol{\sigma}) = (\beta^\sigma)^{-1} (g(\boldsymbol{\sigma})) ; d^T E = g^T \left( (\beta^\sigma)^{-1} (E) \right) \\ (C^E)^{-1}(\boldsymbol{\sigma}) &= S^E(\boldsymbol{\sigma}) = S^D(\boldsymbol{\sigma}) + g^T \left( (\beta^\sigma)^{-1} (g(\boldsymbol{\sigma})) \right) \end{aligned}$$

La fonction transposée  $T$  correspond toujours à une transposée (3, 1, 2). Ces trois tenseurs sont importants si l'on souhaite faire une comparaison avec des mesures expérimentales ou avec un modèle phénoménologique de type Landau [Bell-2001]. Le tenseur  $\epsilon^\sigma$  appelé tenseur des coefficients diélectriques s'exprime suivant :

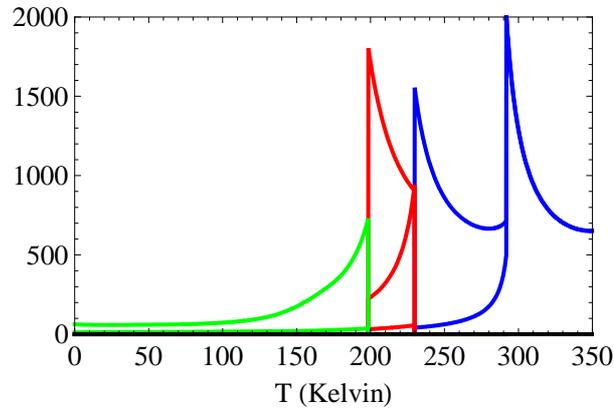
$$\epsilon^\sigma = \left[ \left. \frac{\partial^2 F(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}^2} \right|_S + \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1}(\boldsymbol{\sigma}) - 1/2 \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1} \mathbf{B}^*(\mathbf{U}^S \otimes \mathbf{U}^S) - \left[ \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{-1} \mathbf{B}^*(\mathbf{u}^S) \right]^T (\mathbf{U}^S) \right]^{-1} \quad (3.26)$$

Tandis que les composantes des tenseurs des souplesses  $S^E$  et le tenseur des coefficients piézoélectriques s'expriment :

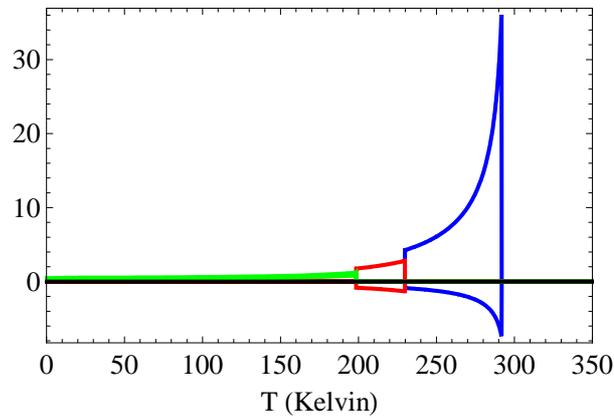
$$d_{ijk} = \epsilon_{im}^\sigma B_{mj pq}^{-1} B_{pq kl}^* \mathbf{U}_l^S S_{ijkl}^E = C_{ijkl}^{-1} + B_{ij ab}^{-1} B_{ab nc}^* \mathbf{U}_c^S \epsilon_{nm}^\sigma B_{mj pq}^{-1} B_{pq kl}^* \mathbf{U}_l^S \quad (3.27)$$

Certaines des composantes de ces trois tenseurs sont représentés sur les figures [fig 3.13] et [fig 3.13]. En comparaison, ces mêmes tenseurs sont calculés ([fig 3.14] et [fig 3.14]) de la même manière en utilisant les coefficients d'après [Bell-2001] et issus des mesures expérimentales. On remarque que globalement ces tenseurs sont sous-estimés, surtout dans la phase tétragonale (courbe en bleu). Cette remarque traduit la distinction faite précédemment entre les coefficients Hamiltonien simplifié et ceux de [Bell-2001]. En effet les pentes étaient globalement plus fortes dans le cas Hamiltonien, provoquant des transitions de phases plus rapidement en fonction de la température. En remarque on peut observer que dans les deux cas les coefficients  $C^D$  ne varient pas en fonction de la température. De même la dilatation thermique est négligée dans les deux cas.

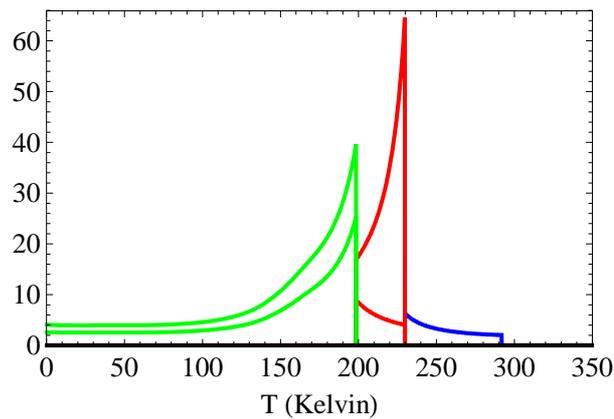
La vérification du modèle simplifié, peut donc se faire au premier ordre par comparaison des niveaux d'énergie et des températures de transitions, puis, au second ordre par comparaison des évolutions du mode local spontané et des déformations spontanées. Ensuite la vérification peut être menée au troisième ordre, les rigidités complètes pour montrer certaines lacunes des hypothèses present jusqu'ici, sur la température notamment. Le but principal de cette thèse étant de résoudre un Hamiltonien effectif par une méthode de type continuum, on ne cherchera pas forcément à corriger les erreurs provenant principalement du Hamiltonien lui-même ainsi que des méthodes de calcul de type Monte-Carlo.



**a** évolution des composantes de  $\epsilon^\epsilon$  d'après les coefficients non-linéaires [tab 3.3]

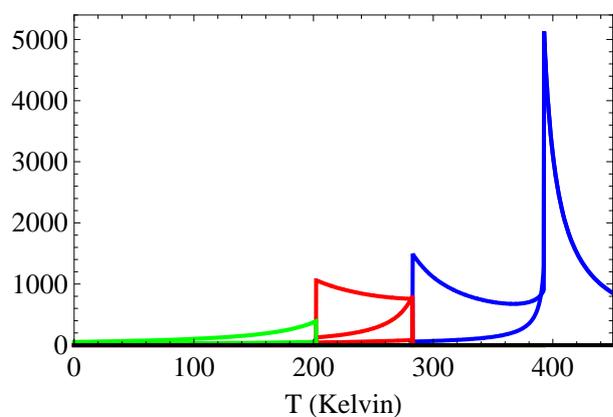


**b** évolution des composantes diagonales  $d_{iii}$  d'après les coefficients non-linéaires [tab 3.3]

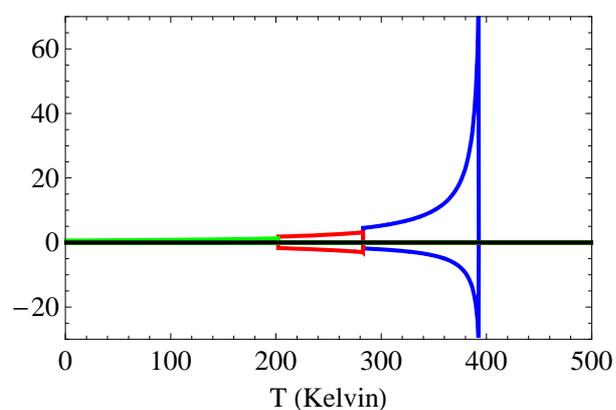


**c** évolution des composantes  $d_{ij}$  d'après les coefficients non-linéaires [tab 3.3]

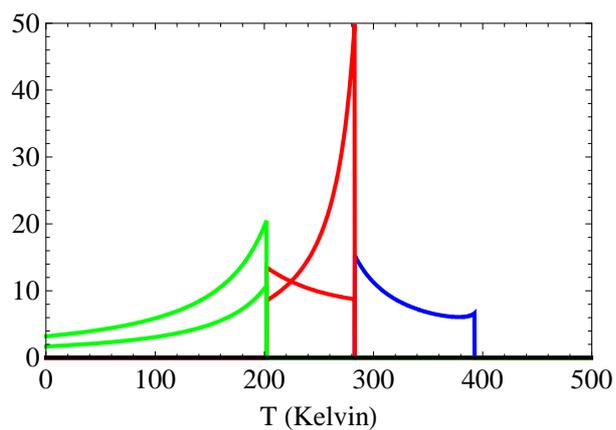
**Figure 3.13** Les courbes vertes caractérisent la phase rhombohédrique, celles en rouge symbolisent la partie orthorhombique et la partie bleue la phase tétragonale



**a** évolution des composantes de  $\epsilon^\epsilon$  d'après [Bell-2001]



**b** évolution des composantes diagonales  $d_{iii}$  d'après [Bell-2001]



**c** évolution des composantes  $d_{ijj}$  d'après [Bell-2001]

**Figure 3.14** Les courbes vertes caractérisent la phase rhomboédrique, celles en rouge symbolisent la partie orthorhombique et la partie bleue la phase tétragonale

### 3.4 Résolution du massif par éléments finis

Le chapitre qui va suivre traite des dispersions dans le comportement ferroélectrique. L'utilisation de la méthode éléments finis est toute indiquée pour ces cas. Afin de s'y préparer, nous allons ici résoudre le cas du massif par éléments finis.

Dans ce chapitre, nous avons introduit de manière effective, l'influence de la température. Cela nous a permis de retrouver une forme de l'énergie libre similaire à celle du Hamiltonien de départ, mais dont les coefficients sont dépendants de la température. Cette énergie libre est exprimée en fonction de nouveaux degrés de liberté, qui ne sont que les interprétations statistiques de ceux du Hamiltonien. Comme elle possède la même forme que celle du Hamiltonien effectif continu ([Equ. 3.16]), le système d'équations d'équilibre garde donc lui aussi la même forme que [Equ. 2.68]. Les conditions aux limites requises pour le cas du massif sont périodiques ([Equ. 2.95]), dans les trois directions du cube.

D'un point de vue pratique, la résolution du système d'équations d'équilibre ([Equ. 2.68]) demande d'ajouter un terme d'amortissement. Concrètement ce terme va permettre au solveur de ne pas aller trop vite, dans sa recherche de solution. En effet, à cause de l'instabilité, le saut entre conditions initiales et solution finale peut paraître comme une divergence du comportement. Le coefficient d'amortissement  $d$  sera pris le plus petit possible. De ce fait le système d'équations d'équilibre résolu ici est :

$$\begin{cases} d\dot{\mathbf{U}} = -\mathbf{K}(\mathbf{U}, T)\mathbf{U} - (\mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{U} + \nabla_x \cdot (\mathbf{G} \nabla \mathbf{U}) - \nabla_x V + \mathbf{F}^{ext} \\ 0 = \nabla \cdot \left( \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* \cdot (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) \right) + f^{ext} \\ 0 = \nabla_x \cdot \left( -\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{U}(x) \right) \end{cases} \quad (3.28)$$

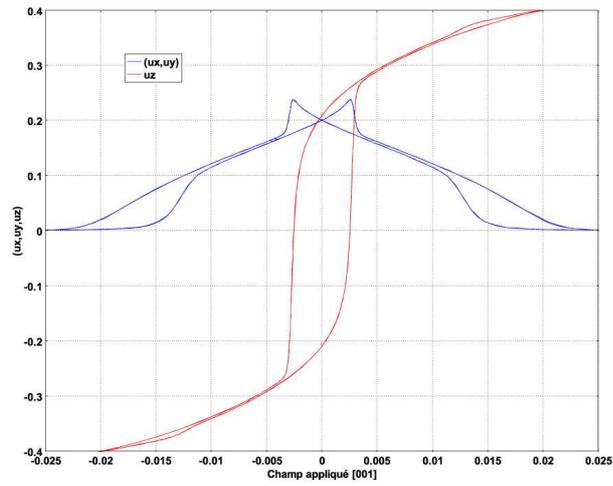
avec  $\mathbf{U}$  le mode local interprété statistiquement.  $\mathbf{K}(\mathbf{U}, T)$  dépend maintenant de la température et des tenseurs  $\mathbf{K}_A''(T)$  et  $\mathbf{K}_B''(T)$  définis [Equ. 3.17]. Les conditions aux limites macroscopiques sont libres mécaniques et conditions d'électrodes pour les actions à très longues portées.

Le cube choisi fait douze cellules de côté, même si le résultat de ce type de simulation ne varie pas en fonction de la taille du cube. Le maillage importe très peu pour cette simulation au regard de l'uniformité de la solution finale, il sera, tout de même, choisi quadratique avec environ 2000 éléments. Le solveur est choisi temporel et direct.

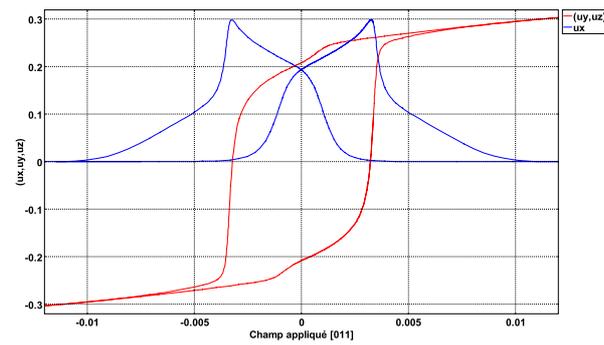
Les résultats de la simulation en température sont alors parfaitement identiques à ceux présentés [fig 3.11] et [fig 3.12]. Pour apprécier l'ajout d'un coefficient d'amortissement  $d$ , nous allons appliquer un champ électrique par l'intermédiaire de  $\mathbf{F}^{ext}$  et ce dans trois directions différentes. Les figures [fig 3.15], exposent le champ  $\mathbf{F}^{ext}$  appliqué en fonction du mode local  $\mathbf{U}$ . Ces figures d'hystérésis sont typiques du comportement ferroélectrique. Durant la simulation le champ du mode local est resté uniforme.

À champ nul, le mode local est dans son état spontané. Ensuite à cause de l'application du champ, le vecteur se tourne dans le sens du champ. Puis revient au voisinage d'un état spontané et se renverse. Ces courbes ne peuvent être obtenues directement à partir de la minimisation de l'énergie libre. À ces calculs de minimisation il faut ajouter un saut entre deux états de même niveau d'énergie. Ces deux états sont l'ancien état spontané et l'état métastable. Ce saut est représenté sur les figures [fig 3.15], par le brusque passage vers le lieu où le mode local est nul.

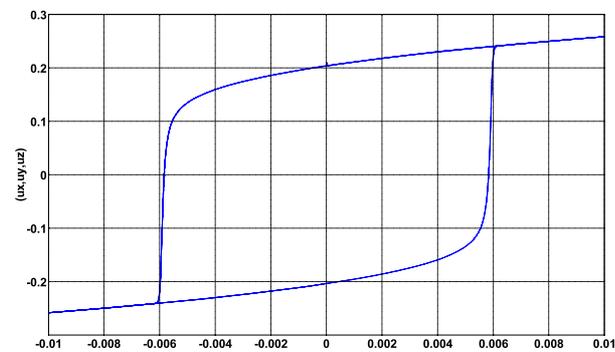
Ce saut peut être trop grand pour des solveurs classiques, l'ajout de ce coefficient  $d$  permet de freiner ce passage brusque, vers un état plus stable. L'effet néfaste de ce coefficient d'amortissement, est le possible décalage du moment où le mode local doit s'annuler. La



**a** application d'un champ électrique dans une direction  $(100)$



**b** application d'un champ électrique dans une direction



**c** application d'un champ électrique dans une direction

**Figure 3.15** Courbes champ électrique-mode local. Le champ est appliqué successivement dans les directions a)  $[100]$ , b)  $[110]$  puis c)  $[111]$ .

conséquence directe peut être une augmentation légère du champ dit coercitif. Ce même effet peut se retrouver dans l'identification de l'état spontané. Ainsi une certaine prudence est de mise dans ce genre de simulation, en changeant et testant régulièrement et ce en fonction des cas, les pas de temps choisis et leur nombre. Avoir le plus petit coefficient possible est aussi requis, mais pas forcément souhaitable pour la convergence.

### 3.5 Conclusion

Le but principal de ce chapitre fut de proposer une méthode permettant d'introduire l'influence de la température sur les équations d'équilibre, développées dans le chapitre précédent. Pour ce faire nous nous sommes basés sur une étude qui interpolait l'énergie libre directement sur les résultats provenant du Hamiltonien effectif [Iniguez-2001]. L'hypothèse principale est que l'énergie libre possède la même forme que le Hamiltonien, à une exception près, l'ajout d'ordre supérieur dans les interactions locales. La seconde hypothèse est que les coefficients des interactions locales sont les seuls à être influencés par la température. En conséquence les paramètres de l'énergie libre et ceux du Hamiltonien ne sont plus les mêmes. Le mode local de l'énergie libre est l'interprétation statistique du mode local du Hamiltonien, de même pour les déplacements mécaniques et le potentiel des actions à longue portée.

Quant aux coefficients, le terme du second ordre, ne varie pas linéairement en fonction de la température, mais cette remarque n'est utile qu'en dehors du voisinage de la transition ferroélectrique paraélectrique. Les coefficients du quatrième ordre et sixième ordre évoluent remarquablement linéairement sur une plage assez grande de température. C'est cette observation qui permet d'interpoler utilement et correctement les coefficients.

En critique de ces développements, on peut noter que le massif sera bien représenté en température, mais pas forcément d'autres systèmes, possédant des variations spatiales (dispersion) du mode local. Toutefois, cela semble être une approximation convenable, tant que l'anisotropie et donc les changements de phases en fonction de la température, sont bien représentés. Une conséquence néfaste de cette approximation serait par exemple la non-évolution de la taille des parois de domaine en fonction de la température, ou un retard dans les transformations de phases plus complexes dans les systèmes comme le cube quantique et ses champs de mode local en forme de tourbillon par exemple.

Pour aller plus loin, le même type d'interpolation serait intéressant à tester sur d'autres systèmes que le massif. Un cube quantique ou d'autres systèmes, générant des structures complexes du mode local parfaitement identifiable en température, pourraient être traités. D'autres méthodes pourraient être utilisées pour introduire l'influence de la température, comme la résolution conjointe par Monte-Carlo et éléments finis. Cette méthode peut s'avérer très coûteuse en temps de calcul. Il pourrait avoir d'autres alternatives utilisant des méthodes où les effets statistiques seraient inclus dans la résolution éléments finis. Encore une fois, ce serait des méthodes plus coûteuses que celle utilisée ici. La question est donc de voir quel est le compromis entre temps de calcul et approximation.

Un des buts de ce travail est aussi de rechercher des voies pour des simulations multi-échelles. Ce chapitre présente une méthode possible comme dans [Iniguez-2001]. En effet, le Hamiltonien effectif comme les modèles basés sur les théories de Landau [Bell-2001], s'intéresse de près au massif. Ainsi les coefficients de telles interpolations sont directement comparables à ceux de Landau [Bell-2001]. C'est donc une comparaison directe entre des calculs premiers principes, donc à très basse échelle, et des coefficients mesurés sur des monocristaux à plus grande échelle.

## Dispersion du comportement

### Contenu du chapitre

<b>4.1 Le cube quantique</b>	<b>112</b>
4.1.1 Conditions de calculs	113
4.1.2 Résultat tridimensionnel : le tourbillon ou vortex	114
4.1.3 Résultat bidimensionnel	116
4.1.4 Effet de la taille	118
4.1.5 Influence des conditions initiales et du maillage	120
<b>4.2 Les couches ultra-minces</b>	<b>124</b>
4.2.1 Résultat tridimensionnel	124
4.2.2 Résultat bidimensionnel et effet de la taille	126
<b>4.3 Conclusion</b>	<b>133</b>

Dans les chapitres précédents, un modèle, basé sur les Hamiltoniens effectifs, a été développé tout en incluant la notion de conditions aux limites. Puis le chapitre suivant ([\[Chapitre 3 page 77\]](#)) a introduit la notion de température et présenté le comportement du massif au travers de ce modèle. Il manque donc, pour valider le modèle, de discuter de l'influence des conditions aux limites conjointement aux effets des variations spatiales (dispersions) du mode local.

Pour ce faire, nous allons dans ce chapitre, discuter de deux systèmes particuliers. Ces deux systèmes sont intéressants pour avoir été étudiés sous divers modèles dont le Hamiltonien effectif. Ils permettent aussi de discuter des effets de conditions aux limites libres, périodiques partielles ou aux conditions d'électrodes.

Le premier système, étudié en première section, est le cube (dot) quantique ([\[Fu-Bellaiche-2003\]](#)), de taille nanométrique, donc fortement influencé par les conditions aux limites libres imposées. Le résultat sur un tel système est une forme de dispersion en tourbillon (vortex). Ainsi à de très petite taille, le mode local peut subsister, grâce à des agencements particuliers.

Le second système, étudié en seconde section, est la couche mince ([\[Lai-2007-I\]](#)). D'un très grand intérêt technologique, la couche mince ferroélectrique de très petite épaisseur possède un agencement du mode local particulier. Cet agencement est dû à la forme plane, mais aussi aux conditions aux limites libres, en particulier sur la surface supérieure. De plus cet agencement en domaine à 180 degrés (stripes) évolue avec l'épaisseur de la couche, suivant une loi remarquablement linéaire

Un point précis nous intéresse dans ce chapitre, celui de vérifier que le modèle ici présenté reproduit l'essentiel des résultats des Hamiltoniens effectifs. Rappelons que notre modèle en est une simplification. La simplification, représentée [\[fig 2.21\]](#), implique que l'approximation devient de plus en plus grande, en fonction de la dispersion et de la direction de cette dispersion. Ce qui donne un grand intérêt à ce chapitre. À travers ces deux exemples de structures complexes, nous montrerons que les approximations, introduites dans le modèle, sont tout à fait satisfaisantes.

## 4.1 Le cube quantique

Un des premiers résultats des Hamiltoniens effectifs sur l'effet des conditions aux limites non périodiques, est l'apparition d'une structure complexe de la polarisation [\[Fu-Bellaiche-2003\]](#). Un cube quantique est un système de forme cubique, entouré de conditions aux limites libres. Le résultat majeur de tels calculs est l'apparition spontanée d'agencements particuliers du mode local dépendants de la taille. Deux tailles de cube ont été publiées, le cube de 48 Å (douze cellules unitaires) de côté et celui de 96 Å (vingt-quatre cellules unitaires) de côté. Dans celui de douze cellules unitaires, la structure a une forme tourbillonnaire ou en vortex. L'agencement du mode local se comporte de manière à minimiser l'effet des conditions aux limites. En fonction de la température, l'axe du tourbillon change de direction, suivant ainsi l'anisotropie du comportement. La structure est plus complexe pour le cube de vingt-quatre cellules, surtout à basse température. Cette structure est composée d'un tourbillon central et de plusieurs autres dans les coins, tentant ainsi de remplir la forme cubique.

La comparaison de ces deux résultats, est un bel exemple de l'influence de la taille du cube sur la structure du mode local. Cette influence est due à une forte complicité entre les différentes actions, locales à courte et longue portées ou de couplages. De plus il apparaît que ces résultats sont dépendants des conditions initiales. En effet des conditions initiales peuvent faciliter la convergence des calculs vers un résultat plutôt qu'un autre. Les conditions initiales choisies dans [\[Fu-Bellaiche-2003\]](#) sont intéressantes pour une structure tourbillonnante, mais pour des tailles supérieures, où la structure devient de plus en plus complexe, elles ne vont

peut-être pas faciliter la recherche de la structure finale de plus basse énergie.

Cette section a pour but de retrouver les structures complexe, typique du cube quantique, avec les équations d'équilibre précédemment développées ([Equ. 2.69]). Dans ce cas ce qui nous intéresse ce sont les conditions aux limites à imposer sur les surfaces du cube. L'effet de la température sera aussi remarqué.

En utilisant le domaine continu pour résoudre approximativement un Hamiltonien effectif, nous sommes confrontés à des facilités et des difficultés qui vont être énoncées par la suite. Une grande facilité se révèle être le fait de travailler sur un champ continu et non plus sur un champ discret, ce qui offre des approximations intéressantes pour les effets de tailles notamment. Une des grandes difficultés est de pouvoir donner un domaine de pertinence ou d'utilisation du modèle. Il est essentiel de déterminer les limites associées aux approximations faites dans notre méthode.

#### 4.1.1 Conditions de calculs

Pour le calcul lui-même, on utilise ici les mêmes procédés que pour le chapitre précédent. Cela implique donc un calcul dépendant de la composante temporelle, le solveur est choisi direct. Enfin le maillage est une des grandes questions de ce travail, des réponses plus en avant sur le choix du maillage sont données dans une prochaine sous-section. En attendant, pour se rapprocher visuellement des Hamiltoniens effectifs, le maillage est choisi de forme quadrangle de façon à remplir l'espace de la même manière que les Hamiltoniens effectifs. Nous verrons plus loin que ce choix est le plus pertinent. L'interpolation est choisie quadratique.

#### Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont choisies libres ([Chapitre 2.2.2 page 56]) :

$$\begin{cases} 0 = (\mathbf{G}\nabla_x \mathbf{u})\mathbf{n} \\ 0 = (\mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}\mathbf{B}^*(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}))\mathbf{n} \\ 0 = (-\epsilon^V \nabla_x V + \mathbf{u})\mathbf{n} \end{cases} \quad (4.1)$$

Ces conditions, certes non réalistes, se rapprochent énormément du cas des cubes de [Fu-Bellaiche-2003]. On peut s'apercevoir que la condition portant sur le potentiel des actions à longue portée implique une action proportionnelle au flux sortant du mode local. Cette action est le champ dépolarisant et c'est ce qui va provoquer en premier une structure en domaine.

Concernant la prise en compte du vide à l'extérieur du volume sur le calcul du potentiel des actions à longue portée ([Equ. 2.92]), nous n'avons vu que très peu de différence dans les résultats avec ou sans cette influence. Sans l'influence du vide, les conditions aux limites libres sont légèrement plus fortes. En contre partie la demande en mémoire, de ces conditions aux limites, est lourde. Nous allons donc mettre ces influences de côté.

$$\begin{aligned} 4\pi(\epsilon^V)V(\mathbf{x}) &= \int_{\Omega} (\mathbf{u} \cdot \nabla \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|}) d^3\mathbf{y} \\ -2\pi V(\mathbf{x}) &= \oint_{\Gamma} \left[ \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|} (\nabla V, \mathbf{n}) - V(\nabla \frac{1}{\|\mathbf{y} - \mathbf{x}\|}, \mathbf{n}) \right] d^2\mathbf{y} \end{aligned}$$

### Conditions initiales

Les conditions initiales choisies sont celles de deux domaines distincts par le sens du mode local. La direction du mode local est suivant l'axe  $e_3$ , les autres composantes sont donc nulles [fig 4.2b]. Ces mêmes conditions initiales qui correspondent à celles choisies dans [Fu-Bellaiche-2003].

### Implication de la température

Certaines études, qui vont suivre, se feront en température. Pour cela on utilise les développements du chapitre précédent. Ainsi l'hypothèse de simplification prise est que la température joue beaucoup plus sur les anharmonicités que sur les interactions à distance. Les coefficients sont donnés [tab 4.1]. Les notations sont celles prises dans [Equ. 3.16].

Ainsi pour modéliser une situation à basse température dans la phase rhomboédrique, les coefficients du Hamiltonien effectif seront directement utilisés. Leur validité ne peut s'exprimer qu'à zéro Kelvin. Pour simuler une phase tétragonale, le développement a été effectué précédemment en impliquant l'influence de la température uniquement sur les coefficients des interactions locales. À zéro Kelvin le nouveau mode local  $\mathbf{U}$ , interprétation statistique du mode local originel  $\mathbf{u}$ , correspond en tout point à son homologue  $\mathbf{u}$ . La même remarque est valable pour l'énergie libre qui correspond, à zéro Kelvin, au Hamiltonien effectif. Une comparaison entre résultats à différentes températures a donc un sens.

### Les dimensions

Dans cette section la notion de taille est de grande importance. Nous allons parler de cellules. Chaque cellule représente un site Hamiltonien effectif. Ainsi une cellule est cubique et de dimension le paramètre de maille. Les tailles choisies dans cette section vont de 12 cellules à 96 cellules, soit pour le titanate de baryum, de 4,8 nanomètres à 38,4 nanomètres.

#### 4.1.2 Résultat tridimensionnel : le tourbillon ou vortex

Cette sous-section concerne la reproduction du tourbillon dans un cube quantique de douze cellules de côté. Le but est alors de résoudre un système de forme cubique dans une situation analogue à [Fu-Bellaiche-2003], en conditions aux limites et en conditions initiales. Le résultat d'un cube de 12 cellules de côté, dans les conditions évoquées précédemment est donné [fig 4.1] après convergence.

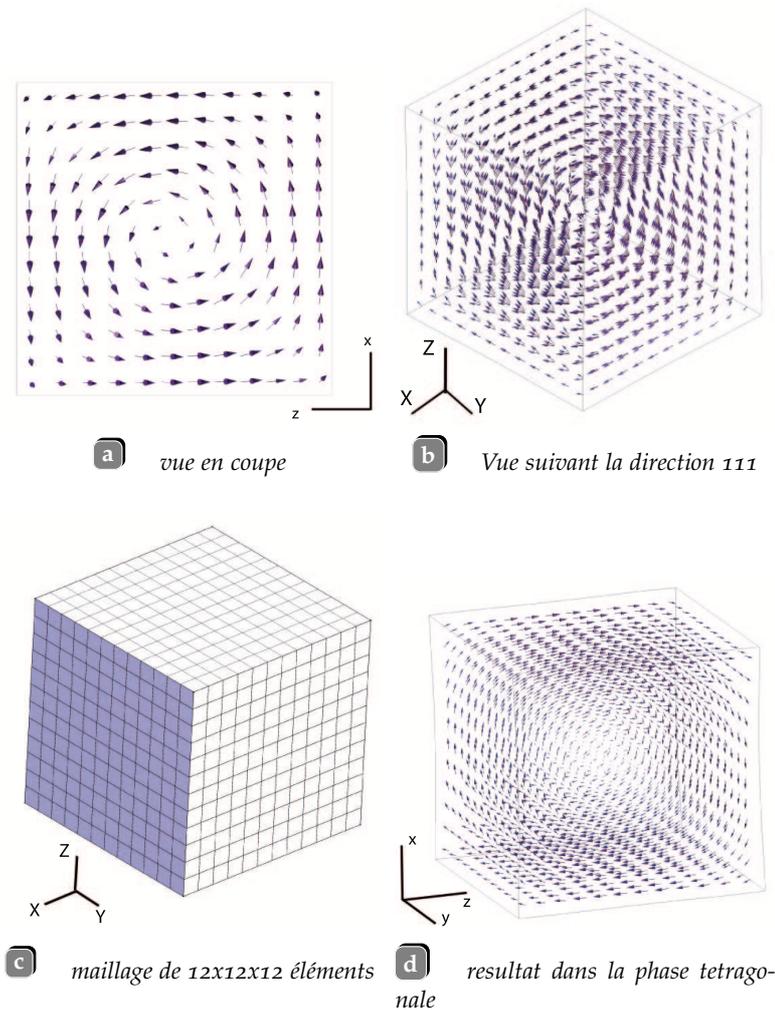
Ce résultat est confrontable à ceux des Hamiltoniens effectifs. Pour zéro Kelvin, [fig 4.1] montre un champ tourbillonnant autour d'un axe [111]. L'amplitude moyenne du mode local est de  $0.037a$  ( $a$  étant le paramètre de maille). Les déformations suivent le mode local, les amplitudes moyennes en élongation sont de  $\epsilon_{ii} = 0.02$  au coeur du cube et de  $\epsilon_{ii} = 0.035$  dans les coins. On remarque que le potentiel associé aux interactions à longue portée diminue très nettement au voisinage des surfaces libres, mais surtout que les variations de ce potentiel ont une forme qui tourne elle aussi.

De façon analogue avec ce qui est prévu par les Hamiltoniens effectifs, la direction du tourbillon change en fonction de la température. Ce qui est illustré [fig 4.1d] dans la phase

1. «On dit que le secret de la réussite, c'est d'être là où il faut quand il faut. Mais comme on ne sait jamais quand ce sera, il faut trouver l'endroit idéal et y rester planté.» [Calvin et Hobbes]

T	$\kappa$	$\alpha$	$\gamma$	$\chi$	$\xi$	$\psi$
0K	-0.0175291	0.320	-0.473	0	0	0
260K	0.00993655	1.08507	-0.237471	0.0914866	0.76997	0.579764

**Table 4.1** Coefficients pour le titanate de barium. Ceux du Hamiltonien effectif sont directement utilisés pour la phase Rhombohédrique. Pour la phase tétragonale la série de coefficients à été déduite de [tab 3.2]



**Figure 4.1** Résultat final du calcul d'un cube de 12 cellules pour zéro Kelvin. a) Vu en coupe du champ du mode local, le cube environnant expose les déformations vues de côté. Le mode local expose un champ tourbillonnant, légèrement décentré. On remarque aussi certaine dispersion dans les arêtes du cube. b) vu du cube déformé et du champ du mode local, suivant une direction  $[111]$ . L'axe de rotation du champ est suivant  $[111]$  du fait du mode local qui préfère être dans une de ces directions. c) Le maillage utilisé est de forme quadrangle avec une densité de 12 éléments par arête. d) la direction du tourbillon a changé en fonction de l'anisotropie et donc de la température. Les coefficients sont donnés [tab 4.1]

tétraгонаle et en comparaison avec le résultat précédent [fig 4.1b] valable au voisinage de la température nulle.

Malheureusement et pour des raisons matérielles, une taille supérieure du cube n'a pu être calculée. La conclusion de ce calcul est donc, que le comportement des équations, est tout à fait similaire à celui du Hamiltonien effectif, autant en forme de la solution que dans les amplitudes. Ce qui manque maintenant c'est de pouvoir valider le comportement des équations à plus grande échelle. Pour cela et pour limiter les demandes en puissance de calcul, un calcul bidimensionnel peut être suffisant. Même s'il subsistera un doute quant à l'emploi de cette méthode pour approximer un Hamiltonien effectif, un tel calcul peut apporter deux réponses. La première réponse porte sur le comportement des équations en augmentant la taille et en comparaison avec le cube de vingt-quatre cellules de côté. La seconde réponse concerne l'utilité d'une telle méthode d'approximation.

### 4.1.3 Résultat bidimensionnel

Pour pouvoir comprendre la méthode qui est développée dans ce travail, sans avoir besoin d'une grande puissance de calcul, nous passons à une approximation bidimensionnelle. Pour cela, on se détache de tout aspect physique. Ce qui nous intéresse, c'est le comportement des équations elles mêmes dans des situations contraignantes. Ainsi on pose que le comportement est purement bidimensionnel et donc que rien ne peut se développer suivant l'axe  $e_3$ .

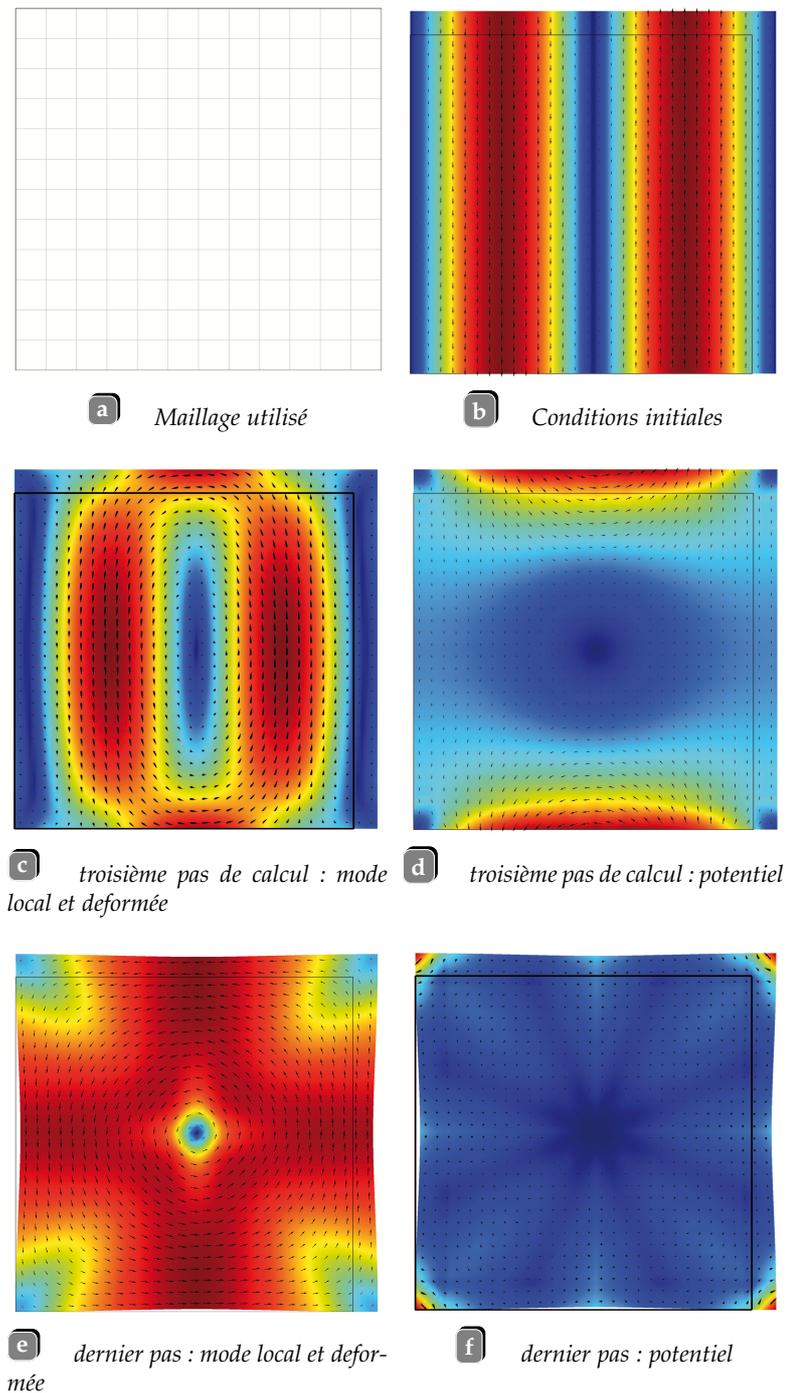
Tout autre aspect de calcul reste similaire au calcul tridimensionnel. Le maillage utilisé est représenté [fig 4.2a]. Le calcul est temporel. L'évolution du résultat est exposé [fig 4.2]. La condition initiale [fig 4.2b] correspond à deux domaines de sens différents. On remarque toutefois que la fonction choisie pour cette condition est sinusoïdale et non plus linéaire comme précédemment. Ceci ne change en rien le résultat et son évolution dans le temps, mais par contre donne une aide conséquente à la convergence.

Les premiers pas de temps [fig 4.2c] mettent très clairement en évidence la grande influence des conditions aux limites. En effet la structure se transforme tout d'abord au voisinage des deux surfaces libres en haut et en bas, où précédemment le mode local créait un flux sortant. Cela signifie que l'on commence par accommoder le champ dépolarisant, actif par l'intermédiaire du potentiel  $V$  [fig 4.2d]. Au coeur du carré la structure reste quasiment inchangée.

Au dernier pas de calcul la structure du mode local montre un tourbillon, bien centre. Le potentiel  $V$  exhibe un champ symétrique par rapport au centre du carré. Ce qui correspond très bien au champ tourbillonnant du mode local. Par contre, ce potentiel est très élevé dans les coins du carré, ce qui signifie que le champ dépolarisant n'est pas totalement supprimé à cause de la forme en carré.

Il est intéressant aussi de noter l'ordre d'apparition des influences. Ici les conditions aux limites et les actions à longue portée sont apparues en premier. Il vient ensuite l'anharmonicité, qui donne une direction privilégiée du mode local, à zéro Kelvin, autre que celle initiale. Et enfin apparait très clairement dans l'agencement du mode local, des zones de transitions entre domaines uniforme que l'on va nommer par la suite murs de domaines.

Ce carré de 12 cellules de côté, montre une grande correspondance avec son analogue tridimensionnel [fig 4.1], dans sa forme en tourbillon et aussi dans l'ordre de grandeur des amplitudes du mode local. Ce résultat laisse supposer, qu'une simulation bidimensionnelle peut être représentative du comportement des équations ici utilisées. On va donc étudier l'influence de la taille du carré sur la structure du mode local à zéro Kelvin pour provoquer un agencement en domaines. L'utilité de la méthodologie et de ses possibilités sera entrevue



**Figure 4.2** Calcul d'un carré de 12 cellules de côté en fonction du temps. a) maillage utilisé : 144 éléments carrés pour 3126 degrés de liberté. b) Conditions initiales choisies : Haut bas imposé pour le mode local avec une amplitude maximale de  $1.34 \times 10^{-4}$  et une pression imposée de  $-4.8 \text{ GPa}$ , le potentiel est ajusté suivant ces contraintes. c) et d) peu après l'acceptation des conditions initiales la structure du mode local change, respectivement sont représentés en couleur le mode local et le gradient du potentiel des actions à longue portée; les amplitudes maximum des normes sont de l'ordre de  $1.34 \times 10^{-4}$  et  $2.5 \times 10^{-4}$  pour le mode local et le potentiel respectivement. e) et f) après convergence le mode local se stabilise en forme de vortex, l'amplitude maximum est de 0.0415 unités atomiques, le gradient du potentiel des actions à longue portée augmente globalement, mais est maintenant cohérent avec la structure du mode local, excepté dans les quatre coins du carré

par la suite.

#### 4.1.4 Effet de la taille

Dans cette sous-section, trois autres résultats bidimensionnels avec trois tailles de carré différentes : 24 cellules, 48 cellules et 96 cellules, sont présentées. Le but ici est double. On souhaite tout d'abord montrer la différence de comportement entre le carré de douze cellules de côté et celui de vingt-quatre cellules, afin de finaliser, du moins en partie, la comparaison des résultats avec le Hamiltonien effectif. En second on souhaite montrer l'influence du comportement en fonction de la taille du carré.

Les procédés de calculs restent les mêmes. La densité du maillage éléments finis suit la taille du carré. Les résultats sont présentes [fig 4.3]. Pour commencer le carré de douze cellules est redonne [fig 4.3a]. Le carré de 24 cellules [fig 4.3b] présente une structure du mode local très proche du tourbillon. En effet le mode local se courbe quelque peu dans les quatre coins du cube. De plus, une séparation en forme de croix devient plus nette au centre du carré.

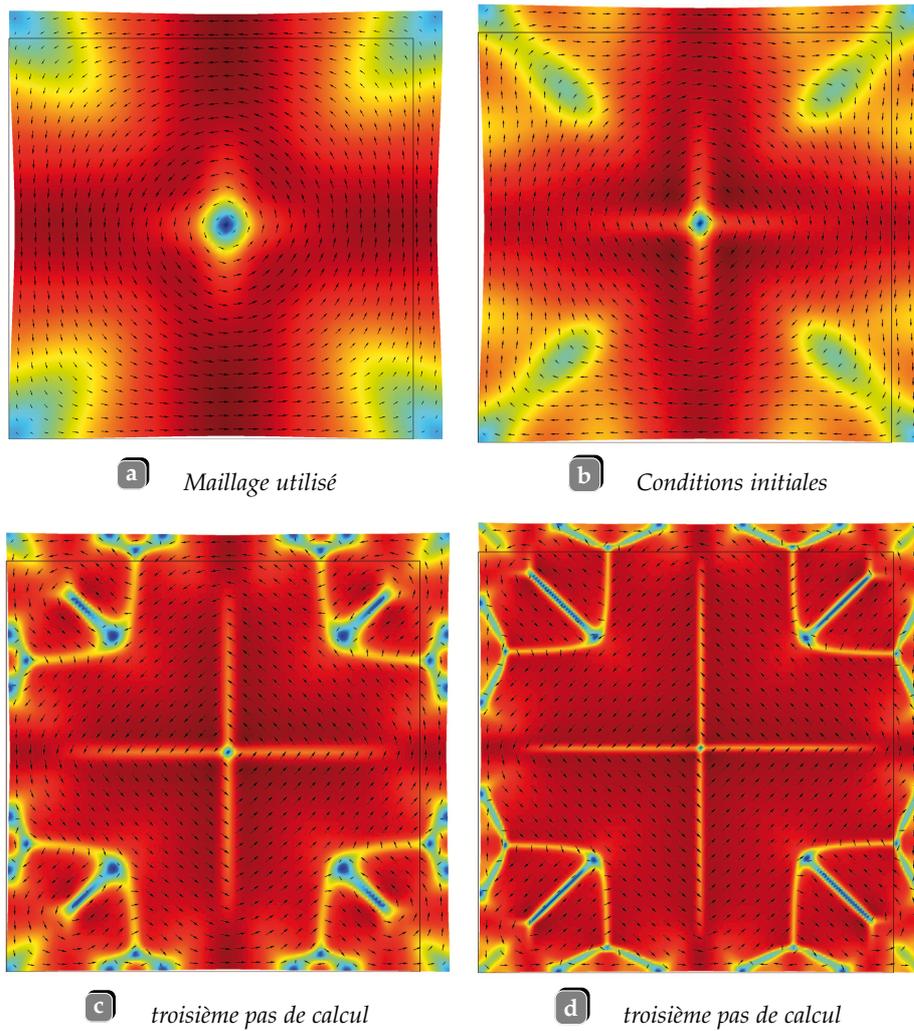
Pour 48 cellules de côté [fig 4.3c], la structure présente beaucoup plus nettement quatre domaines à l'intérieur desquels le champ du mode local est presque uniforme. Aux quatre coins un tourbillon se distingue très clairement. Ces quatre tourbillons étaient déjà pressentis sur les deux autres carrés de plus faible taille où le potentiel était clairement élevé dans les coins [fig 4.2f].

L'apparition de quatre tourbillons dans les coins du carré coïncide très bien avec le cube de 24 cellules de côté calculé par le Hamiltonien effectif. Il n'est pas anormal que cette particularité apparaisse à une taille plus grande dans un calcul bidimensionnel, car la direction du mode local est un peu plus contrainte et la relaxation des domaines est aussi différente.

Pour la dernière taille, le carré de 96 cellules de côté [fig 4.3d], la structure s'affirme encore plus. Huit autres tourbillons sont apparus au voisinage des quatre tourbillons des coins. De façon à respecter cela, un mur de domaine à 180 degrés est apparu au sein des quatre coins. Il est intéressant de voir que proportionnellement ce sont les quatre domaines du milieu qui ont la plus grande superficie. Différentes structures plus particulières apparaissent en surface ou dans les coins et accommodent la forme du système avec les différentes interactions comme l'anisotropie.

Dans ces quatre tailles différentes, la génération de structure du mode local, survient donc d'abord pour accommoder le champ dépolarisant modélisé ici à l'aide du potentiel  $V$ . Ensuite ces domaines s'agencent pour accommoder l'anharmonicité du comportement puis les actions plus à courte portée et les déformations. Par définition deux domaines sont séparés par un mur. Ici en fonction de la taille du système, les murs à 90 degrés gagnent rapidement une épaisseur fixe. De tel murs sont visibles et forment une croix au milieu du carré. Ce n'est pas le cas pour les murs à 180 degrés qui ne se forment plus dans les coins. Ces types de murs n'apparaissent que tardivement et semblent posséder une épaisseur qui diminue en fonction de la taille. Il semblerait que ce soit des murs qui apparaissent par contrainte de la structure environnante très influencée par les surfaces limites. Cette influence des surfaces peut se remarquer par le gradient du potentiel  $V$  dont le champ pour la dernière taille est donné [fig 4.4f].

Le carré de 96 cellules est donné plus en détail [fig 4.4]. Ces figures sont comparées avec celles de [fig 4.2]. On remarque notamment dès les premiers pas de calcul, la formation d'un tourbillon [fig 4.4c]. À la différence du carré de douze cellules de côté ([fig 4.2c] et [fig 4.2d]), le potentiel a une action répartie différemment. Cette répartition est très symétrique et est concentrée plus particulièrement dans les coins du carré [fig 4.4d]. Le résultat final nous est



**Figure 4.3** En fonction de la taille du carré on passe d'une structure en vortex à une structure en domaines plus complexe. les différentes tailles vont de 12 cellules à 96 cellules de côté. Le maillage utilisé est quadrangle et suit la taille du carré : 144, 576, 2304 et 9216 éléments respectivement.

connu [fig 4.4e]. La dernière figure [fig 4.4f] montre le gradient du potentiel au dernier pas de calcul. Cette figure montre que le potentiel suit les irrégularités de la répartition du mode local et est concentré sur les surfaces et coins du carré.

#### 4.1.5 Influence des conditions initiales et du maillage

Les conditions initiales et le maillage représentent, deux paramètres de calculs importants. Rappelons que le calcul du mode local est influencé par le temps. L'influence des conditions initiales est donc forte puisqu'elle va déterminer le point de départ de l'évolution de la structure. Le maillage quant à lui est très important puisqu'il va déterminer de quelle manière la structure va évoluer.

Nous allons ici illustrer ces deux influences. Commençons par les conditions initiales. Pour un calcul bidimensionnel les résultats finaux sont pratiquement les mêmes en fonction des conditions initiales. Ce qui change radicalement c'est le temps et la facilité de convergence. Sur ces deux points la condition choisie [Fu-Bellaiche-2003] est celle qui apporte le meilleur compromis entre précision sur le résultat final et rapidité de calcul. Cette condition est décrite par deux domaines de même taille et dont le mode local est de direction différente.

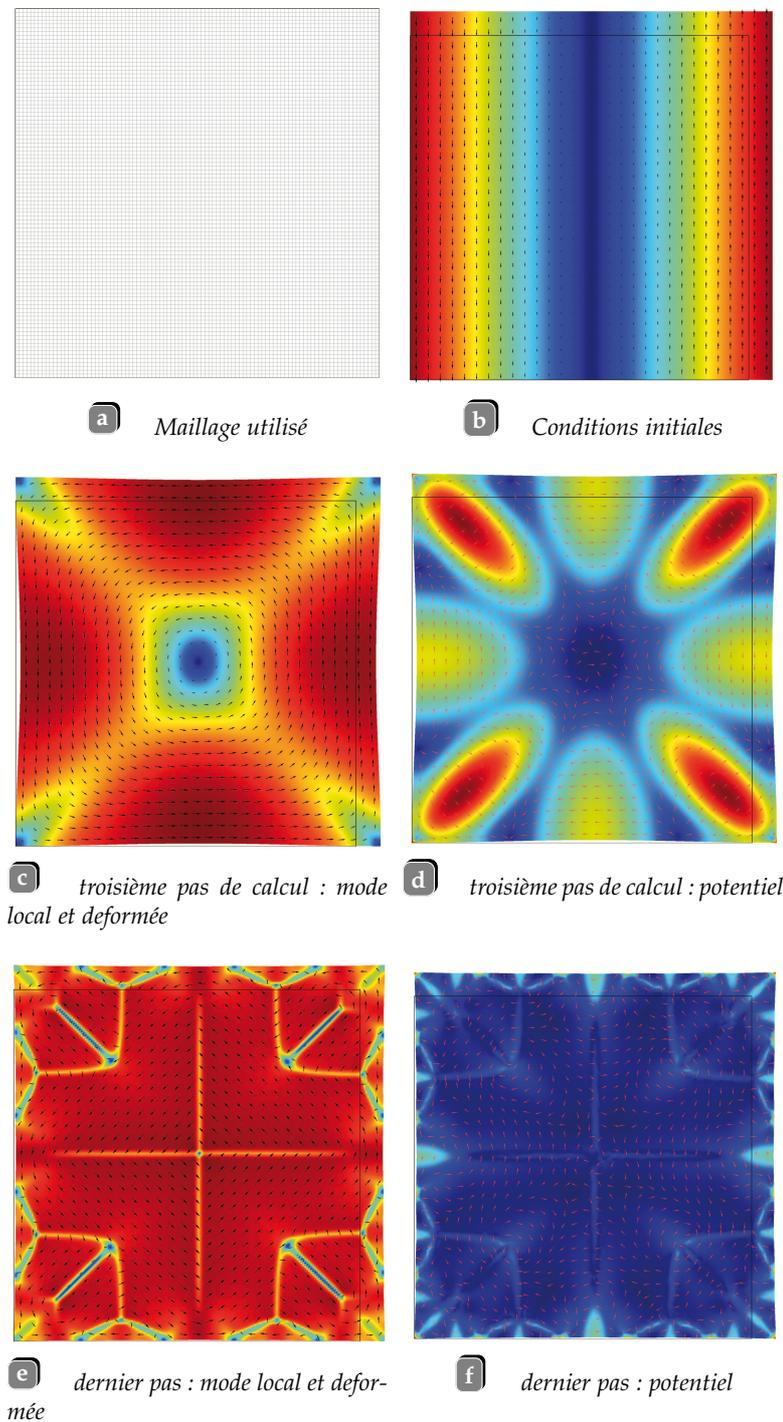
Un type de condition initiale ne donne pas le même résultat que les autres, c'est celle qui correspond à un domaine uniforme au coeur du carré. Cette condition et son résultat sont présentés [fig 4.5]. Le résultat final montre toujours une certaine symétrie comparable à la forme cubique du système. Par contre, un domaine s'est formé au centre. D'après l'évolution dans le temps de cette structure, il semble que ce domaine soit coincé par la structure environnante. Ainsi ce résultat n'est pas celui de plus basse énergie en comparaison du tourbillon. Le résultat a donc convergé raisonnablement vers une solution différente du tourbillon.<sup>2</sup>

Le maillage a aussi une très grande influence comme on peut le voir [fig 4.6]. Ces figures présentent le cube de 96 cellules de côté vu par trois maillages différents du résultat présenté précédemment. D'abord, on remarque que le premier maillage triangulaire a donné le même résultat que celui avec un maillage quadrangle. La seconde figure avec presque vingt fois moins d'éléments triangulaires donne un résultat très similaire en forme de structure, moins sur la taille et la forme des murs séparant les différents domaines. Enfin le dernier montre, qu'un seul élément peut déjà fournir des structures du mode local, comme le tourbillon simple.

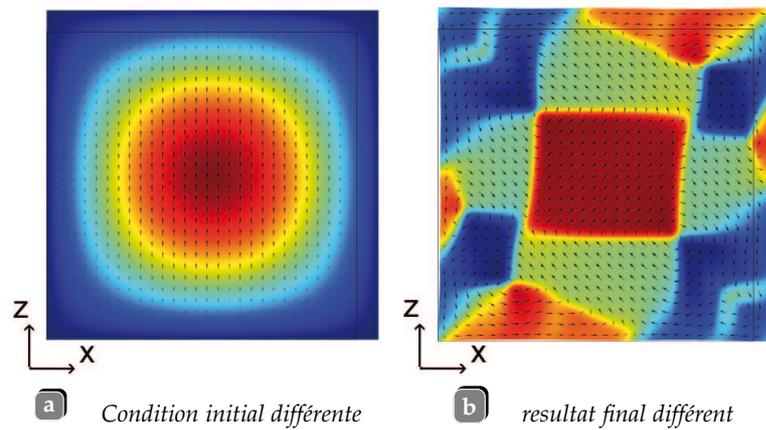
Ce qu'il faut déduire de ces résultats est que le maillage guide le résultat et que celui-ci doit être adapté aux caractéristiques de la structure. C'est pour cette raison que le premier maillage [fig 4.6a], est raffiné sur les surfaces. Clairement le résultat [fig 4.4e] montre de plus petits domaines sur les surfaces qu'en volume. Notons qu'à même nombre d'éléments un maillage triangulaire possède moins de degrés de liberté qu'un maillage quadrangle. On peut donc modéliser beaucoup de structures complexes tout en ayant peu d'éléments.

Un dernier point ici pour justifier du maillage utilisé précédemment. Nous venons de signaler que le maillage devait être adapté aux longueurs d'onde de la structure du mode local. Si le résultat final est inconnu, une recherche du résultat en fonction du maillage est à effectuer, généralement par raffinement. Il y a ici un point important à donner. Au vu du diagramme [fig 2.21], la longueur d'onde de dispersion du mode local ne peut excéder le paramètre de maille. Il n'est donc nul besoin d'avoir une taille d'élément plus petite que le paramètre de maille. Afin d'avoir le meilleur rapport qualité sur rapidité de calcul, à ces petites tailles, le maillage quadrangle est la solution. Ainsi lorsque la puissance de calcul le permet et lorsque le résultat est inconnu, un maillage quadrangle de taille le paramètre de maille, est le meilleur compromis.

2. «Plus tu en sais sur les choses, plus elles semblent bizarres.» [Calvin et Hobbes]



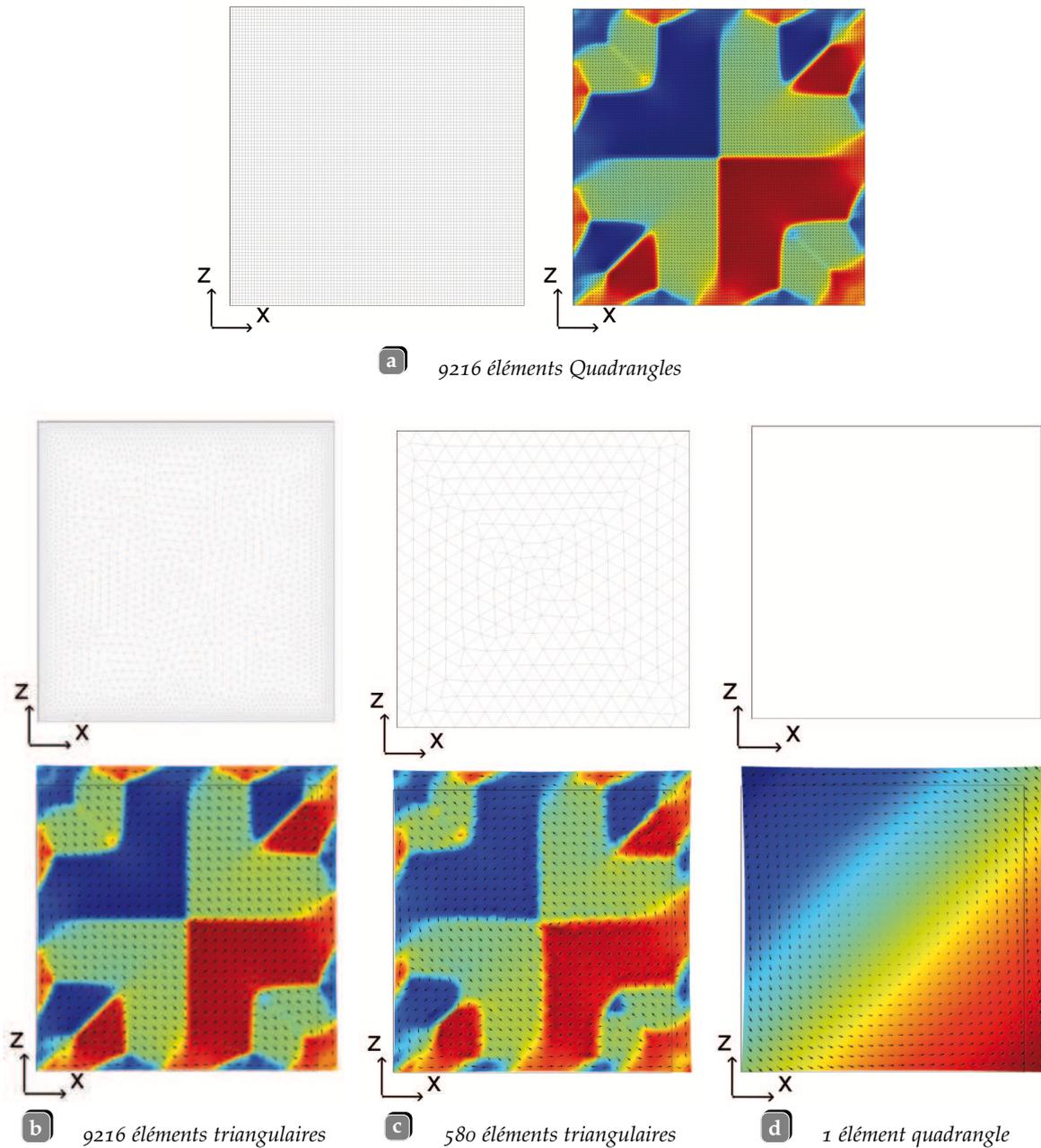
**Figure 4.4** Ces différentes étapes de l'évolution du carré de 96 cellules de côté en fonctions du temps, montrent comment la forme influe sur le champ des actions à longue portée et donc sur la structure finale du mode local, notamment la formation de domaines dans les coins du carré.



---

**Figure 4.5** Résultat de la convergence d'un carré de 24 cellules de côté à partir d'une condition initiale différente. La condition, a), est prise uniforme au sein du carré et nulle sur les bords. Le résultat final montre un domaine uniforme au centre du carré.

---



**Figure 4.6** Influence du maillage sur un carré de 96 cellules de côté. Les couleurs représentent ici la fonction  $(u_x + u_y)$  afin de se focaliser sur les domaines autant que leurs murs. Le maillage triangulaire, raffiné sur les bords du carré, donne le même résultat, b), que le maillage quadrangle a). Le résultat final perd en détail au fur et à mesure que le maillage s'épaissit. c) la structure est mal définie sur ses murs de domaines, l'agencement en domaine est resté le même. d) la structure est en simple tourbillon

## 4.2 Les couches ultra-minces

Outre leur grande importance du point de vue technologique, les couches minces sont intéressantes de part la mixité des conditions aux limites périodiques dans deux directions et libres ou d'électrodes dans la troisième. De ce fait il découle des structures complexes du mode local, structures fortement influencées par l'épaisseur de la couche. En se plaçant suivant les Hamiltoniens effectifs, le résultat sur lequel nous allons nous baser est celui représenté dans [Lai-2007-II]. Dans ce résultat une couche mince de cinq cellules d'épaisseur (20 Å) est soumise à une contrainte plane et à deux surfaces libres. Le mode local s'y agence en suivant la direction de l'épaisseur et s'alterne en suivant une direction [1-10].

Un second résultat, provenant à la fois des Hamiltoniens effectifs [Lai-2007-I] et de mesures [Schilling-2006], montre l'évolution de l'agencement en domaines dans les couches minces en fonction de l'épaisseur. Cette évolution est linéaire, excepté sur une très courte plage où l'évolution chute brusquement. Dans la partie linéaire, les domaines sont agencés périodiquement et ce sont les caractéristiques de cette périodicité qui évoluent linéairement en fonction de l'épaisseur. Cette relation linéaire entre la périodicité et l'épaisseur, est plus connue sous le nom de loi de Kittel ([Kittel-1946], [Chapitre 1.1.4 page 9]). Physiquement, l'agencement se produit de façon à compenser le champ dépolarisant, tout en s'accommodant d'une contrainte plane de compression imposée par le substrat. À cause de ce champ dépolarisant, en dessous d'une certaine épaisseur, la structure change brusquement et la périodicité devient généralement nulle.

Dans cette section, La forme de la structure du mode local et son évolution en fonction de l'épaisseur sont donc les thèmes étudiés. Une comparaison avec les résultats provenant des Hamiltoniens effectifs sera réalisée.

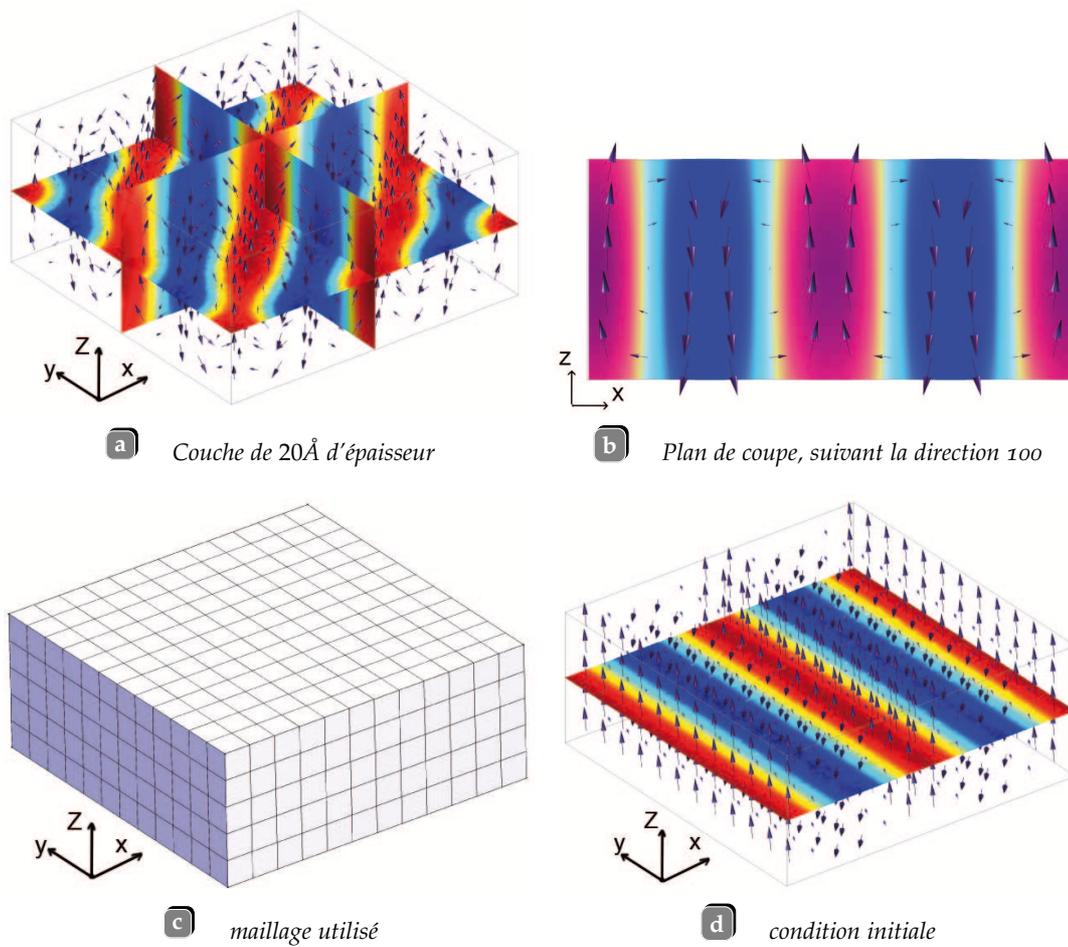
### 4.2.1 Résultat tridimensionnel

Pour comparer avec le résultat [Lai-2007-II], il aurait fallu un système de taille 24 fois 24 cellules dans le plan et de cinq cellules (20 Å) d'épaisseur. Les conditions aux limites sont périodiques dans le plan (110) et les surfaces de normales [001] sont prises libres. Toutefois, pour des raisons matérielles, nous sommes limités ici à une taille de douze cellules par douze cellules de côté pour cinq cellules d'épaisseur. Le résultat est présenté [fig 4.7]. De plus les conditions utilisées ici ne sont pas exactement celles prises pour [Lai-2007-II]. En effet ici afin de limiter la puissance requise nous imposons un champ dépolarisant plus important en ne prenant pas en compte l'implication de l'extérieur de la couche sur le calcul du potentiel.

La figure [fig 4.7] présente le résultat de la relaxation d'une couche rectangulaire de taille douze cellules par douze cellules sur cinq cellules, soit 48Å de côté pour 20Å d'épaisseur. Cette couche est soumise à des conditions aux limites libres sur les surfaces de normale [001]. Des conditions aux limites périodiques sont imposées sur les autres surfaces. En plus de ces conditions aux limites la couche est soumise à une déformation plane compressive de -2.2% ([Lai-2007-II]). Pour définir cette déformation, les quatre coins de la surface de normale [00-1] ont un déplacement imposé. Le maillage utilisé est de type quadrangle [fig 4.7c] de 720 éléments quadrangles.

Notons qu'ici la déformation est imposée sur une seule surface. La déformation totale est donc libre d'évoluer en fonction de l'épaisseur. Malgré cela et pour les épaisseurs que nous allons tester dans la prochaine sous-section, la déformation n'évolue pas. Ceci est apparemment dû à la condition de périodicité du mode local et de la forme en rayure (stripes) de la structure finale.

La résolution se passe en deux étapes. Tout d'abord, le calcul des conditions initiales en déformations et en potentiel. Ce calcul n'est pas dépendant du temps et est obligatoire pour



**Figure 4.7** a) et b) résultat obtenu pour un système, à zéro Kelvin, soumis à des conditions aux limites périodiques dans le plan  $(xy)$ . Les surfaces de normale  $e_z$ , sont imposées libres. Le maillage c), est quadrangle, les conditions initiales d) sont choisies arbitrairement alternées suivant la direction  $e_x$ .

accommoder les conditions initiales imposées sur le mode local. La seconde étape est le calcul, en fonction du temps, du mode local simultanément des déformations et du potentiel. Ce dernier calcul débute à partir du résultat issu de la première étape. Vis-à-vis des conditions aux limites périodiques, il est mieux d'avoir le même maillage pour les deux calculs. De plus le maillage de type quadrangle réagit mieux aux conditions aux limites périodiques. En contre partie, la longueur de la couche doit être beaucoup plus grande que l'épaisseur. Ces deux dernières remarques ne constituent pas des règles et doivent être testées pour chaque cas.

Le résultat présenté [fig 4.7c], malgré la petite taille du système, est de très près similaire à celui qui sert de référence [Lai-2007-II]. Tout d'abord, la direction du mode local et sa structure sont très similaires. La périodicité est la même (six cellules) et la direction de la dispersion est la même ([1-10]). De plus le mode local tourne au voisinage des surfaces limites libres.

En contre partie la petite taille se ressent par le fait par exemple que les murs de domaines ne sont pas linéaires contrairement à [Lai-2007-II]. Ceci peut être dû au fait que, pour une bonne convergence, la taille de la couche mince, dans le plan, doit être de loin supérieure à l'épaisseur. En effet les conditions aux limites périodiques, imposées sur les surfaces latérales (de normales [100] et [010]), sont dépendantes de la taille dans le plan de la couche mince. Ainsi on peut être convaincu que ce résultat ne présente pas la structure la mieux relaxée. Un second point amplifie cet aspect, c'est la manière dont le mode local tourne sur les deux surfaces limites. En effet le mode local tourne beaucoup trop brusquement, montrant alors que le mode local est plus contraint que dans [Lai-2007-II]. Cette contrainte est très certainement due aux conditions aux limites périodiques.

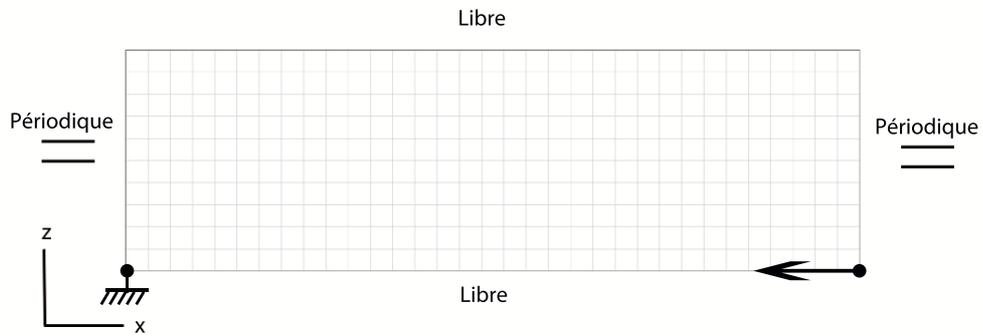
Toutefois, le simple fait qu'à partir d'une structure du mode local très différente, nous retrouvons un résultat relaxé similaire à [Lai-2007-I], peut nous apporter une certaine confiance quand à la validité du comportement. Si nous admettons que le comportement est validé et que la puissance en calcul pour les systèmes tridimensionnels est conséquente, nous allons passer à une étude bidimensionnelle, similaire à la section précédente.

#### 4.2.2 Résultat bidimensionnel et effet de la taille

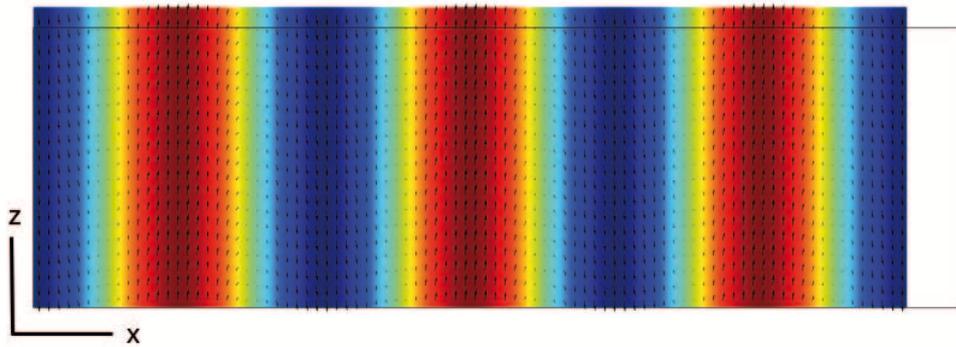
Nous voulons étudier l'évolution du comportement en fonction de l'épaisseur de la couche mince. On se place dans le cas d'un système bidimensionnel, dont les conditions aux limites sont périodiques suivant une direction [10] et libres pour les surfaces de normale [01] [fig 4.8a]. On se place donc dans un cas similaire au cas tridimensionnel précédent. La déformation plane imposée est aussi de  $-2.2\%$ . Elle est modélisée par un déplacement du coin en bas à droite, déplacement proportionnel à la longueur du système. Le maillage est choisi quadrangle suivant les remarques de la section précédente. La taille des éléments sera choisie égale au paramètre de maille [fig 4.8a]. Les conditions initiales se doivent d'être périodiques elles aussi [fig 4.8b].

La figure [fig 4.8] présente un résultat pour une épaisseur de dix cellules. La longueur choisie est de 33 cellules. Le maillage est choisi de 330 éléments quadrangles quadratiques. Les conditions initiales sont périodiques et oscillent dans la direction de la longueur avec une périodicité de onze cellules. Le résultat du premier calcul des conditions initiales, stationnaire, est présenté [fig 4.8b].

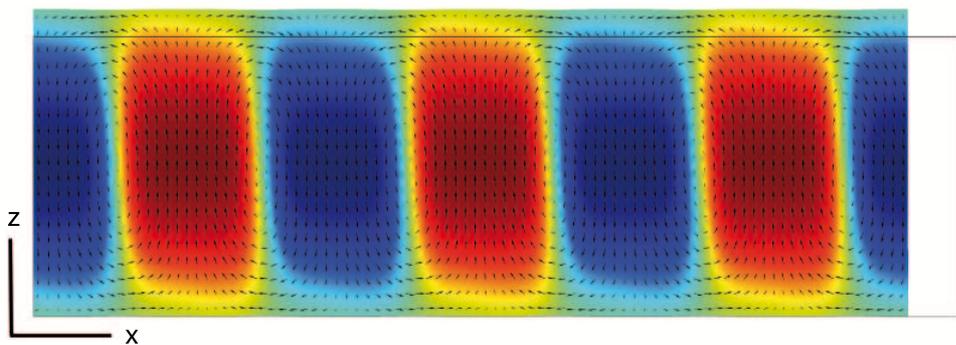
Le résultat final est présenté [fig 4.8c]. Tout d'abord, on remarque que le résultat final est périodique. Sur une période, le mode local décrit deux domaines orientés suivant l'axe  $z$  et de sens différent. Entre ces deux domaines il y a un mur, de taille deux à trois cellules. Entre ces deux domaines il existe un demi tourbillon qui permet d'accommoder le champ



a) maillage et conditions aux limites



b) conditions initiales



c) Résultat finale

**Figure 4.8** Résultat pour un système bidimensionnel à zéro Kelvin, soumis à des conditions aux limites périodiques dans la direction  $x$ . Les surfaces de normal  $z$  sont imposées libre. la figure a) montre ces conditions aux limites ainsi que le maillage quadrangle choisit. b), Les conditions initiales sont alternées dans la direction  $x$ . c), Le résultat final montre un agencement en domaine périodique.

dépolarisant. Ainsi, cette structure peut être aussi décrite comme une succession de tourbillon allongé suivant l'axe  $z$  et se répétant suivant l'axe  $x$ . Le sens de rotation s'inversant régulièrement. L'amplitude maximale (au centre de chaque domaine) du mode local est de  $\|\mathbf{u}\| = 0.0386$  a.u. les déformations maximales sont longitudinales et au centre de chaque domaine :  $\varepsilon_{zz} = 0.0366$ . Les autres déformations sont maximales dans les parties tourbillonnantes de la structure. Le potentiel, quant à lui, suit le mode local. Le gradient du potentiel est maximal suivant l'axe  $x$  :  $\nabla V_z = 0.0226$ , dans la partie où le mode local est lui aussi orienté suivant l'axe  $x$ , et donc dans la partie tourbillonnante.

Nous allons maintenant regarder l'évolution de la périodicité en fonction de l'épaisseur. Le résultat précédent est donné à titre d'exemple. En effet la forme du résultat est similaire en fonction de l'épaisseur et est similaire au résultat tridimensionnel. On peut remarquer une des difficultés pour ce genre d'étude dans le résultat précédent, sur le fait que la périodicité de la condition initiale est la même que le résultat final. Cette particularité est due au fait que la condition initiale accommode au mieux les différentes contraintes. La difficulté est donc de jouer sur les conditions initiales pour tendre vers une structure qui accommodera au mieux les contraintes et les conditions aux limites. Cette remarque montre un des différents paramètres sur lequel il faut jouer pour trouver le résultat escompté. Le résultat final est très dépendant des conditions initiales, de la longueur du système, des pas de convergence dans le temps. Jouer sur les conditions initiales permet de s'éloigner un peu des problèmes de convergence. En effet si la condition initiale est trop loin du résultat adéquat, ou si la taille du système n'est pas assez grande, la convergence devient très difficile. Cette difficulté s'atténue en jouant sur les conditions initiales.

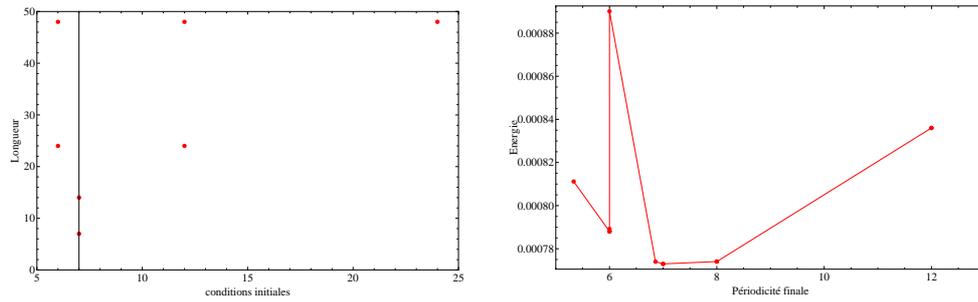
De plus le système que nous étudions, est soumis à des conditions aux limites périodiques, qui sont très influencées par la longueur du système. De ce fait la périodicité finale tendra au mieux vers un multiple de la longueur. On peut donc voir la longueur du système comme une contrainte et faisant partie des conditions aux limites. Pour ce qui est des pas de temps choisis, nous avons pris des pas réguliers et lents afin d'être sûr de ne pas sauter des minimas locaux de l'équilibre. Et à chaque fois nous avons attendu la convergence.<sup>3</sup>

Afin de pouvoir comparer les différents résultats et d'identifier la structure qui accommode au mieux les différentes contraintes, l'énergie a été calculée. La forme de l'énergie est donnée ( [Equ. 3.16], [Equ. 4.2] ) :

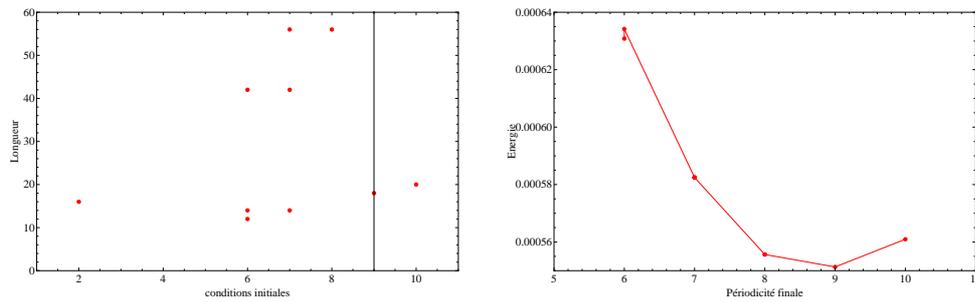
$$\begin{aligned} F^L(T, \mathbf{U}, \boldsymbol{\varepsilon}) = & (\kappa_2''(T) + 1/2(k^{SR} - k^{LR})) \|\mathbf{U}\|^2 + \mathbf{K}_A''(T)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) \\ & + \mathbf{K}_B''(T)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) : (\mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) + \frac{1}{2} \mathbf{B} \boldsymbol{\varepsilon} : \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \mathbf{B}^* \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{U} \otimes \mathbf{U} \\ & + \frac{1}{2} \mathbf{G} \nabla_x \mathbf{U} : \nabla_x \mathbf{U} - \frac{1}{2} \nabla_x V \nabla_x V + \nabla_x V u - \frac{1}{2} \nabla_x \phi \nabla_x \phi + \nabla_x \phi u \quad (4.2) \end{aligned}$$

L'évolution de l'énergie en fonction de l'épaisseur, de la longueur de la structure et des conditions initiales, est donnée sur ( [fig 4.9], [fig 4.10] ). Pour chaque épaisseur choisie, on montre sur ces figures tout d'abord l'ensemble des points qui ont été testés en fonction de la longueur de la structure et des conditions initiales. La seconde figure montre l'évolution de l'énergie en fonction de la périodicité finale atteinte. Ce qu'il y a de remarquable c'est que cette évolution est toujours de la même forme asymétrique, possédant un seul minimum. On peut remarquer que différentes longueurs ont été testées pour les mêmes conditions initiales. Généralement lorsque la convergence est bonne, l'énergie et la périodicité finale restent la même en doublant la longueur par exemple. Les cas où cela ne se produit pas, surviennent

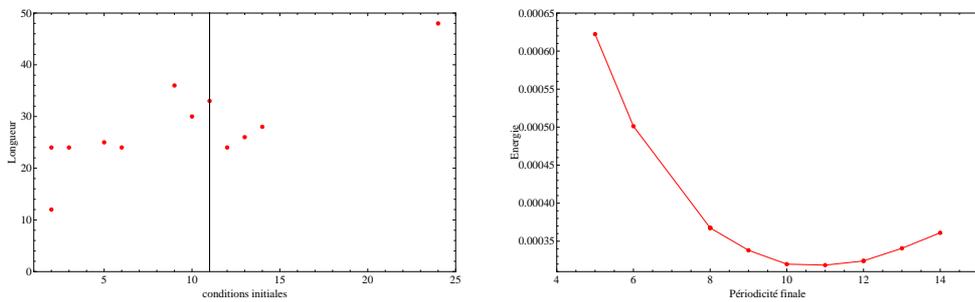
3. «dans un univers de cycliste seul les sophistes se graissent la patte ; les autres freinent»[LE COMCOMBRE MASQUE]



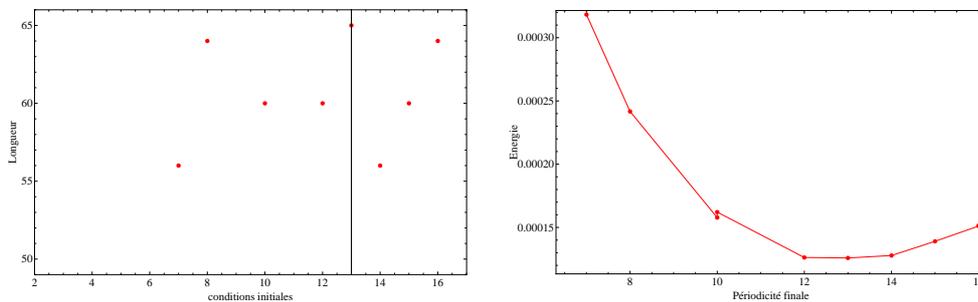
a) 5 cellules d'épaisseur



b) 7 cellules d'épaisseur

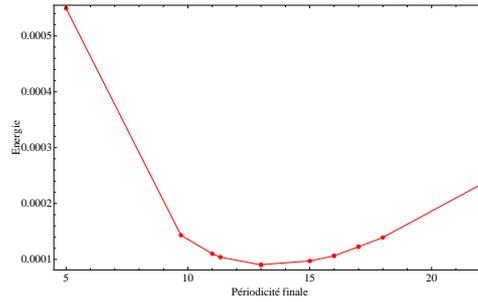
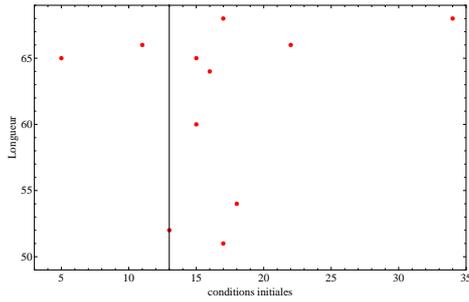


c) 10 cellules d'épaisseur

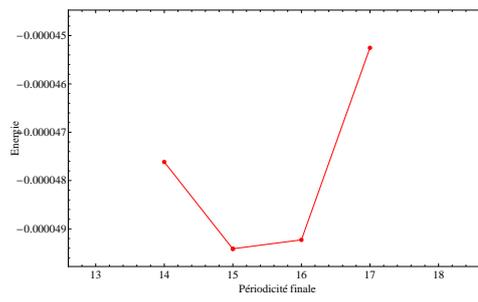
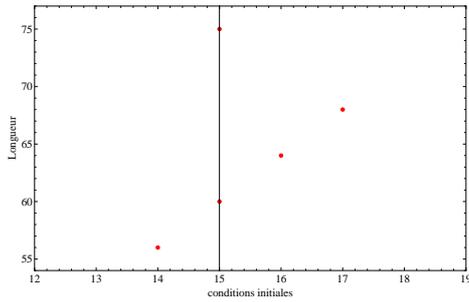


d) 14 cellules d'épaisseur

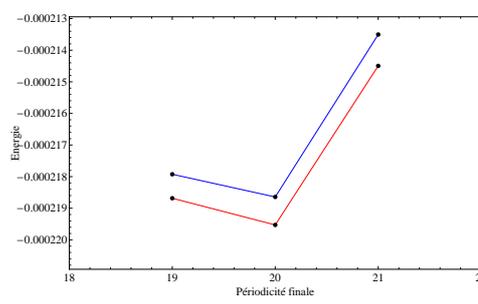
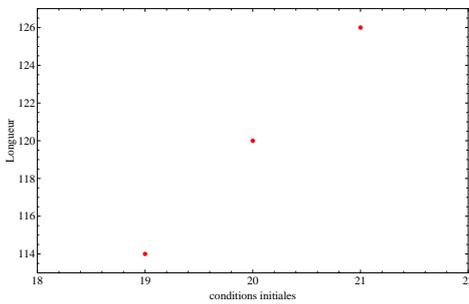
**Figure 4.9** Ensemble des points testés sur un panel de couche mince de différentes épaisseurs. Pour chaque épaisseur, sont représentés deux figures. La première montre le panel de cas testés en fonction de la périodicité de la condition initiale et de la longueur de la couche. La seconde montre l'énergie [Equ. 4.2], en fonction de la périodicité finale de la structure du mode local.



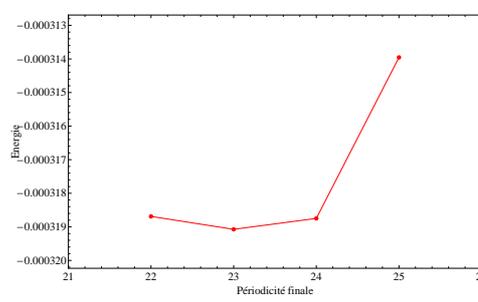
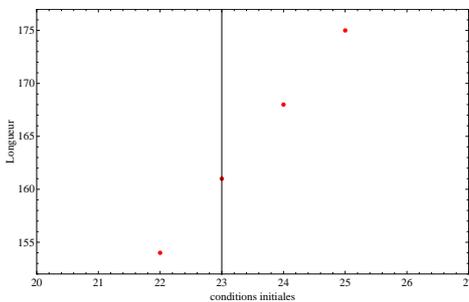
**a** 15 cellules d'épaisseur



**b** 20 cellules d'épaisseur



**c** 30 cellules d'épaisseur, la courbe rouge montre le maillage quadrangle, la courbe bleu le maillage simplifié.



**d** 40 cellules d'épaisseur avec un maillage simplifié [fig 4.11b]

**Figure 4.10** Ensemble des points testés sur un panel de couche mince de différentes épaisseurs. Pour chaque épaisseur, sont représentés deux figures. La première montre le panel de cas testés en fonction de la périodicité de la condition initiale et de la longueur de la couche. La seconde montre l'énergie [Equ. 4.2], en fonction de la périodicité finale de la structure du mode local. Pour la couche de 30 cellules d'épaisseur, deux maillages ont été testés [fig 4.11a].

lorsque en doublant la longueur on permet à la structure d'obtenir une périodicité qui se rapproche encore plus de celle de plus basse énergie. On remarque que la convergence est d'autant plus difficile et lente que la condition initiale et la longueur se trouve éloignées de la périodicité de plus basse énergie.

Une critique à cette méthode est le fait que nous avons toujours pris des périodicités initiales sous forme de nombre entier de cellules, ce qui peut paraître absurde sachant que maintenant le domaine est continu. Toutefois, seuls trois calculs ont fournis des périodicités finales non entières (par rapport au paramètre de maille). Ces trois calculs ont convergé très difficilement, la périodicité finale était très proche de la périodicité de plus basse énergie et cette dernière n'était pas permise par la longueur de la structure. En seconde critique, on peut remarquer que le nombre de points étudiés diminue fortement lorsque l'épaisseur augmente. Ceci est dû à la limitation matérielle de ne pouvoir étudier de très longs systèmes. Notons pour le choix de la longueur, que celle-ci doit être très grande devant l'épaisseur. Ceci est dû à l'influence des conditions aux limites périodiques. Malgré cela, nous avons remarqué que la convergence était de plus en plus rapide et facile au fur et à mesure que l'épaisseur augmentait. Ceci a permis de se limiter sur quelques points.

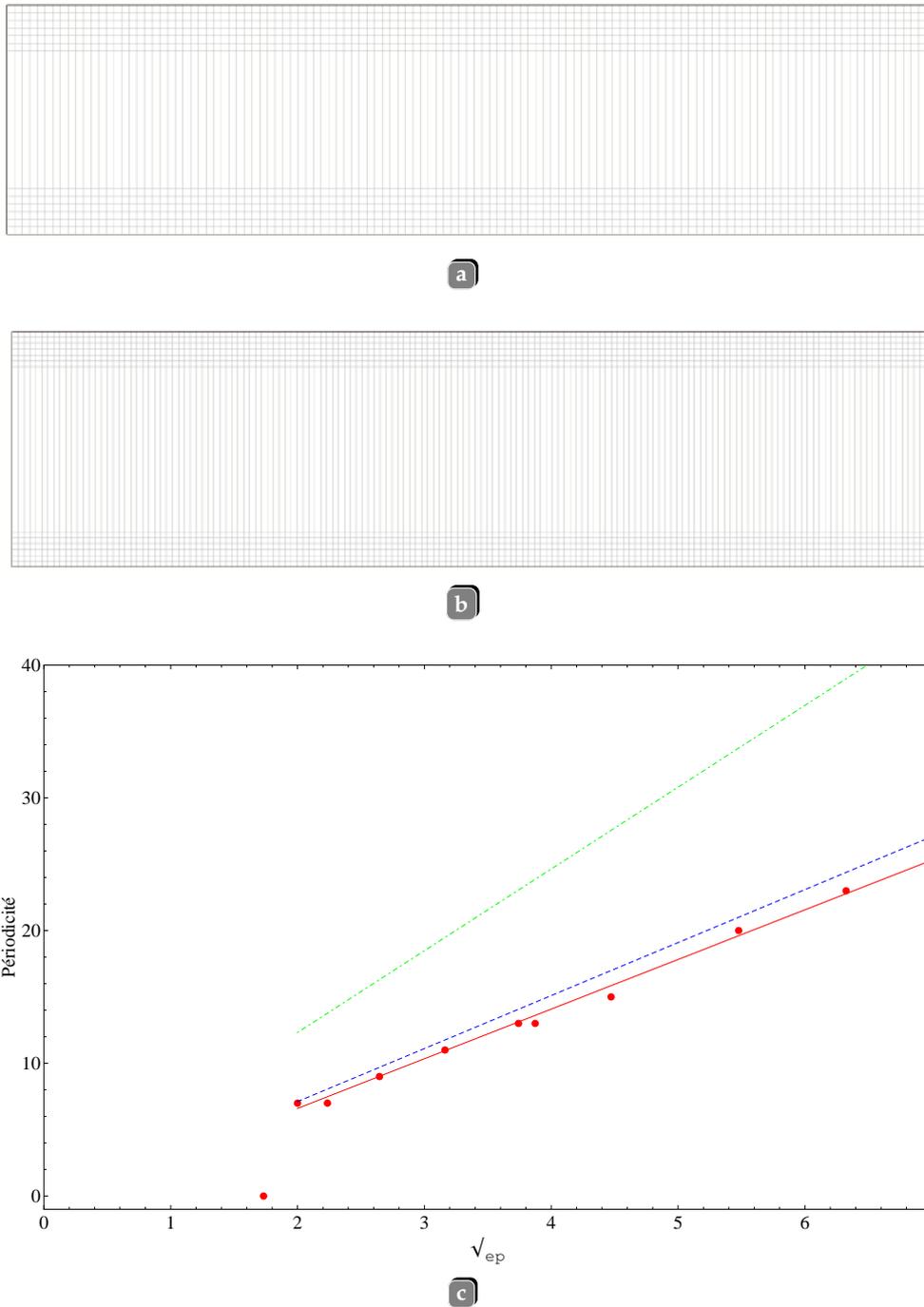
Pour aller plus loin, nous montrons ( [fig 4.11a], [fig 4.11b]), l'utilité que peut avoir les éléments finis sur le calcul de telles structures. Ces deux maillages ont été dérafinés suivant l'épaisseur. En effet comme le montre [fig 4.8], la structure finale et initiale ont des domaines quasiment homogènes en leur centre. Ainsi en s'éloignant des surfaces limites il n'est nul besoin d'avoir des éléments très fins. Par contre, cette remarque est uniquement valable pour la taille des éléments dans la direction de l'épaisseur et au centre de la couche. En effet la structure tourbillonne à proximité des deux surfaces libres, donc la structure doit être fine à ces endroits.

L'emploi de ces maillages est donné ( [fig 4.10c], [fig 4.10d]). Sur l'épaisseur de trente cellules, nous comparons le résultat avec le maillage le plus fin [fig 4.8a] et le maillage plus grossier de [fig 4.11a]. Le résultat est un simple décalage de l'énergie. En effet nous trouvons pratiquement les mêmes valeurs de l'énergie et surtout nous retrouvons la même périodicité finale. Pour aller encore plus loin nous donnons le résultat pour une épaisseur qui n'a pu être faite avec le maillage le plus fin. Ce résultat pour une épaisseur de 40 cellules (16 nm), montre des résultats similaires. Pour prouver sa validité il faut comparer avec les épaisseurs précédentes.

Ainsi avec cette méthode on a pu identifier pour chaque épaisseur la périodicité de la structure accommodant au mieux les contraintes mécaniques, électrique de conditions aux limites et la longueur de la structure. Nous pouvons donc regarder l'évolution de ces minima en fonction de l'épaisseur. Plus précisément on aimerait vérifier la loi de Kittel, exprimant une relation proportionnelle entre la périodicité ( $w$ ) et la racine carrée de l'épaisseur ( $ep$ ) [fig 4.11] :

$$w = \alpha \sqrt{ep}$$

Sur cette figure on montre le résultat d'une étude par Hamiltonien effectif pour PZT à dix Kelvin (droite bleu, [Lai-2007-I]) et celui provenant de mesure sur couche mince à température ambiante (droite verte, [Schilling-2006]). Les points rouges concernent nos résultats, la droite rouge est l'interpolation de ces points et l'accord avec la loi de Kittel est tout à fait remarquable. Par ailleurs, il y a un point qui n'a pas été décrit jusqu'à présent. En effet en dessous d'une certaine taille (trois cellules d'épaisseur), le mode local ne peut plus être vertical et s'allonge de façon uniforme dans le plan de la couche. Pour cette épaisseur la périodicité est donc nulle. En dehors de ce point l'ensemble des points suit une droite de pente  $\alpha = 3.74 \text{ nm}^{1/2}$ . Cette pente est deux fois plus petite que celle mesurée [Schilling-2006], mais



**Figure 4.11** a) maillage alternatif au maillage quadrangle. b) maillage utilisé pour la couche de 40 cellules d'épaisseur. c) Périodicité de plus basse énergie en fonction de la racine de l'épaisseur. La courbe verte montre les données expérimentales d'après [Schilling-2006], la courbe bleue les résultats de calcul Hamiltonien effectif d'après [Lai-2007-1] pour PZT. Les points représentent ceux de plus basse énergie à partir de [fig 4.10] et [fig 4.10]. Un point a été ajouté, celui pour lequel la périodicité devient nulle et pour une épaisseur de 3 cellules.

les températures et la phase en présence ne sont pas les mêmes. En effet la pente augmente en fonction de la température. Notons aussi qu'en effectuant un calcul bidimensionnel et à basse température, notre pente se rapproche de celle relative à PZT. Ce qui montre que le comportement s'est grandement assoupli de la même manière que les coefficients d'interactions courtes portées de PZT sont plus souples que pour  $BaTiO_3$  [Bellaïche-2000].

En remarque sur le point d'épaisseur 40 cellules, notons que ce dernier suit bien l'évolution de la droite interpolée sur les précédentes épaisseurs. Ce qui signifierait que ce point est valide dans sa périodicité. Ainsi la méthode de déraffinement, qui permet d'accéder à des tailles supérieures avec la même puissance de calcul est valable. Ce qui montre grandement l'intérêt que l'on peut avoir avec la méthode des éléments finis. Par contre, il pourrait être légèrement plus difficile d'effectuer un tel déraffinement sur une étude tridimensionnelle, au vu que la structure évolue périodiquement suivant une direction [1-10] (dans le plan de la couche).

En conclusion sur cette partie, nous avons montré beaucoup de similitudes, entre le Hamiltonien effectif et notre simplification de ce modèle, pour les couches minces. Dans les deux cas la structure, en rayures (stripes), profite à la fois de la déformation plane imposée qui oblige le mode local à s'élever dans la direction de l'épaisseur de la couche et des conditions aux limites libres qui l'en empêchent à son voisinage. L'évolution de la périodicité de cette structure suit correctement la loi de Kittel, de la même manière que le Hamiltonien effectif ou les mesures expérimentales. De plus, nous pouvons profiter de la forme de ce type de structure pour alléger quelque peu le calcul lui-même et ainsi mailler en fonction du type de structure auquel on s'attend.

### 4.3 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre étudié deux systèmes offrant plusieurs intérêts, le cube quantique et la couche mince. Ces deux systèmes se différencient par leur forme (cube et couche) mais surtout par leurs conditions aux limites, libres dans le premier et partiellement périodiques dans le second. De ce fait la structure du mode local, des déformations et du potentiel, diffère grandement entre ces deux cas et est de plus identifiable facilement. Ce dernier point nous a tout particulièrement intéressé pour la comparaison Hamiltonien effectif et notre modèle et pour la validité des approximations faites.

Pour le cube quantique, le tourbillon a été reproduit. L'évolution de ce tourbillon en fonction de la taille fait apparaître des structures de plus en plus complexes au voisinage des surfaces libres. Ceci survient afin d'accommoder les conditions aux limites libres qui empêchent au mieux le mode local de posséder une composante orthogonale à ces surfaces. De plus l'anisotropie préfère tourner ce mode local suivant une direction rhomboédrique. En dernier surviennent les interactions proches voisins, empêchant des variations brusques dans la direction du mode local. Le tout accommodant la forme cubique ou en carré du système. Il a été intéressant de regarder l'influence du maillage. Comme résultat principal on peut noter, que le maillage influence nettement les longueurs d'onde de variation du mode local. Il est donc essentiel d'adapter celui-ci en fonction du comportement.

Pour les couches minces, la structure en rayure (stripes) a été reproduite. L'évolution de cette structure en fonction de l'épaisseur suit bien une relation de Kittel, avec une pente très proche de celle provenant du Hamiltonien effectif. Nous avons aussi souligné l'intérêt qu'il peut y avoir à discrétiser en éléments le système afin de simplifier et de profiter du type remarquable de structure périodique.

Un grand manque subsiste, celui de ne pas avoir pu faire l'étude complètement dans un espace tridimensionnel. De ce fait nous ne pouvons valider complètement l'analogie entre

Hamiltonien effectif et modèle continu. Toutefois, une certaine confiance peut être accordée tant les résultats sont concordants. Une seconde critique à ce travail concerne la température, qui n'a pas été assez mise en oeuvre, étant donné la volonté de comparer résultats préexistants avec notre modèle. Notons que généralement les résultats issus du Hamiltonien effectif sont traités aux basses températures. De plus, le fait que la phase ne soit pas tétragonale a permis de générer plus de domaines et de complexité.

En remarque, notre étude qui approxime le Hamiltonien par un développement limité a été arrêté au premier gradient du mode local, ce qui approxime le comportement au voisinage proche du point  $\Gamma$ . Malgré cela et pour des structures complexes comme étudiées dans ce chapitre, cette approximation s'est avérée suffisante.

La conclusion finale est donc que l'on peut avoir une certaine confiance dans l'utilisation de ce modèle, vis-à-vis des dispersions du mode local.



---

# Conclusion

---



Un lien entre l'échelle *ab initio* et l'échelle microscopique a été recherché. Le point de référence est représenté par le modèle Hamiltonien effectif, exprimé phénoménologiquement pour un milieu discret et basé sur les calculs *ab initio*. Le point de correspondance est le modèle de Landau, phénoménologique, basé sur les résultats expérimentaux et écrit pour les milieux continus. Le hamiltonien effectif réalise un pont gigantesque entre les calculs *ab initio* et une vision plus microscopique et phénoménologique du même système, s'axant principalement sur les déformations et la polarisation, paramètres majeurs de la ferroélectricité. Il manque ainsi une dernière étape pour compléter le passage entre les calculs *ab initio* et le milieu microscopique. Cette étape consiste à réécrire le Hamiltonien effectif pour les milieux continus.

La réécriture du Hamiltonien effectif repose sur deux simplifications, une sur le comportement et une autre sur le milieu physique. Chaque partie du Hamiltonien est traitée séparément afin de mieux comprendre leurs effets sur le comportement. Chacune des parties du Hamiltonien est dérivée de façon à déduire les actions internes. Ces actions internes sont alors soumises à un développement limité en fonction de la position des sites effectifs. Ces développements limités permettent la réécriture dans le domaine des milieux continus. Par la suite, chacun des résultats, de ces développements, est sommé afin de déduire un système d'équations d'équilibre qui va régir le comportement. Un cas particulier concerne les actions à longue portée. Ces actions sont simplifiées de manière à séparer les parties pouvant se développer de celles pouvant être simplifiées pour le milieu continu. Une dernière étape consiste à exprimer les conditions aux limites, généralisant ainsi les cas d'application de ce nouveau modèle microscopique. Par ailleurs on remarque que les simplifications effectuées impliquent que le comportement sera mieux décrit pour de faibles dispersions du mode local. Finalement on obtient un modèle microscopique pour un milieu continu, valable à très faible échelle et basé sur des calculs *ab initio*.

Une grande différence entre les modèles microscopiques et les modèles *ab initio*, est la manière de prendre en compte la température. Le choix effectué ici, est d'interpoler les résultats Hamiltonien effectif, écrit pour le massif, en fonction de la température. Cela demande de reconsidérer la signification des degrés de liberté, la température devenant alors une donnée supplémentaire. Une correspondance avec le modèle macroscopique de Landau est directement visible, notamment dans la manière dont évolue maintenant les coefficients avec la température. En contre-partie, ces résultats ne sont alors pleinement valables que pour le cas du massif, seul les coefficients dit locaux sont supposés être influencés par la température.

Le dernier point abordé concerne la simplification effectuée sur le comportement. Deux cas classiques pour le Hamiltonien effectif et les modèles microscopiques sont étudiés. Le cas du cube quantique, possède des surfaces libres sur ses six surfaces et montre un champ du mode local en forme de tourbillon. Ce cas est testé avec diverses tailles afin de tester l'évolution de ce champ particulier en comparaison avec le modèle Hamiltonien effectif. Les conditions aux limites de surfaces libres jouent bien leur rôle en créant un champ dépolari-

sant. La forme cubique donne alors l'aspect du champ des degrés de liberté. Ce cas montre de grandes correspondances de résultats entre les deux modèles, démontrant par la même occasion, des règles pratiques pour la résolution de tel cas et à de telles échelles. Le second cas est celui des couches minces ferroélectriques, soumises à une contrainte de compression plane et deux surface libres. La contrainte de compression joue un rôle en opposition au champ dépolarisant provoqué par les deux surfaces libres. Le résultat est alors classiquement et en accord avec le résultat Hamiltonien effectif, un champ périodique. La périodicité est alors mesurée pour différente épaisseur afin de vérifier la loi de Kittel. Cette loi, ce retrouve en accord avec les résultats Hamiltonien effectif et de même forme que les résultats expérimentaux.

Plus généralement, la réécriture apporte deux avantages. Le premier avantage est la simplification du comportement autour du point  $\Gamma$ , point probablement le plus intéressant pour le titanate de baryum et ainsi faciliter la résolution. Le second avantage est la résolution de champ continu grâce aux éléments finis, ce qui permet de discrétiser le problème en fonction de la forme du champ final suspecté. On peut ainsi avec la même puissance de calcul, résoudre des problèmes de plus grande échelle.

Le but de cette thèse a donc été de réécrire le Hamiltonien effectif pour les milieux continus. Si principalement le but a été atteint, certaines erreurs subsistent. En premier lieu, la description des actions à longue portée reste incorrecte pour certains cas possédant de grandes dispersions du mode local. Cette erreur pourrait être corrigée grâce à une meilleure approximation de la partie sommée en une partie intégrale et ce grâce à la formule de Mac-Laurin par exemple.

Un second point manquant porte sur l'implication de la température. En effet la température ne joue que sur les actions locales. Ceci pourrait être corrigé en effectuant la même interpolation, mais pas sur le cas massif comme ici présenté, mais sur des cas particuliers possédant des formes de champ identifiable, comme le cube quantique par exemple. Une autre solution pourrait être d'incorporer la résolution statistique de la notion de température en parallèle de la résolution éléments finis. Rappelons de plus que la partie dilatation thermique est mal représentée par le Hamiltonien effectif, ce qui pourrait être plus facilement corrigé dans notre cas.

Un troisième point concerne le fait qu'ici ne sont présentés, en majeure partie, que des problèmes bidimensionnels. Ainsi même si ces résultats nous donnent confiance, la question reste en suspens, pour des cas tridimensionnels et possédant de fortes dispersions du champ du mode local.

Pour aller plus loin, ce modèle est très bien applicable à d'autres matériaux, le passage vers les milieux continus étant ici appliqué à des formes particulières du Hamiltonien. La plus grosse partie est donc effectuée dans l'écriture du Hamiltonien effectif. On peut aussi penser à des simulations multiéchelles, impliquant l'emploi de modèles spécifiques pour chaque échelle impliquée dans le comportement.<sup>4</sup>

---

4. «Jon : Un autre jour se termine.» «Garfield : Pas étonnant. On a rien fait pour l'en empêcher.»[Garfield]

## Compléments sur les Calculs *ab-initio*

### La polarisation vu par *ab-initio*

La perturbation d'un solide par un champ électrique induit une modification de la polarisation. Cette dernière peut donc être définie par la dérivée de l'énergie par le champ électrique. Aux échelles impliquées dans cette section, la polarisation peut être due au déplacement des ions composant le cristal, ou par la déformation du nuage électronique. Ainsi dans un volume  $\Omega$ , composé d'ions positionnés en  $\mathbf{R}_k$  de numéro atomique  $Z_k$  et caractérisé par une densité électronique  $n(\mathbf{r})$ , la polarisation s'exprime :

$$P = \frac{e}{\Omega} \left[ \sum_k Z_k \mathbf{R}_k - \int_{\Omega} \mathbf{r} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = P^{ion} + P^{elec} \quad (\text{A.1})$$

Cette définition ne peut être appliquée que sur un volume fini, borné par une surface limite, permettant l'intégration. Dans le cadre des conditions aux limites périodiques, un second problème d'objectivité apparaît, notamment dans le choix de la cellule unité. Nous allons donc revoir cette définition dans le cas particulier de solides soumis à des conditions aux limites périodiques et dans le cadre de la mécanique quantique.

En premier lieu, il faut remarquer que la polarisation n'est pas la quantité que l'on recherche, mais plutôt sa variation le long d'un chemin précis. Les variations de la polarisation en fonction d'un paramètre quelconque s'expriment ainsi :

$$\Delta P = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\partial P}{\partial \lambda} d\lambda = P(\lambda_2) - P(\lambda_1) \quad (\text{A.2})$$

Toujours en séparant les parties d'origine ionique et électronique de la polarisation et en prenant un chemin adiabatique pour passer de  $\lambda_2$  à  $\lambda_1$ , on remarque que la polarisation

électronique se réexprime suivant un gain de phase de la fonction d'onde sur ce chemin adiabatique. Ce gain de phase est appelé phase de Berry :

$$P(\lambda) = P^{ion}(\lambda) + P^{elec}(\lambda) \quad (\text{A.3})$$

$$P^{ion}(\lambda) = \frac{e}{\Omega} \sum_k Z_k \mathbf{R}_k \quad (\text{A.4})$$

$$P^{elec}(\lambda) = \frac{2ie}{8\pi^3} \int_{BZ} \langle u_{n,k}^\lambda | \nabla_k | u_{n,k}^\lambda \rangle dk \quad (\text{A.5})$$

$u_{n,k}^\lambda$  est l'amplitude de la fonction propre du hamiltonien associé à l'équation de Schrödinger, relatif à la bande  $n$  et au mode  $k$ . Les initiales  $BZ$ , signifie que l'intégration se fait sur toute la zone de Brillouin. Cette polarisation électronique, définie à une constante près, dépend du vecteur réseau. Il faut donc bien choisir le chemin d'intégration. En pratique donc, pour calculer la polarisation spontanée on pose le chemin passant de la structure de plus haute symétrie vers la structure relaxée.

### Théorie des Perturbations

De nombreuses propriétés physiques décrivent la réponse du système à une perturbation donnée. L'implémentation de la théorie des perturbations dans la DFT a permis le calcul direct du spectre de phonons, des charges effectives transverses des tenseurs d'élasticité ou de piezoélectricité [Gonze-1992, Gonze-1997, Hamann-2005]. Cette théorie permet d'obtenir les dérivées de l'énergie, par exemple en fonction des perturbations. De cette manière la matrice dynamique du système est accessible ce qui permet le calcul des fréquences de phonons [fig 1.10b].

De la même manière on peut avoir accès aux charges effectives de Born [Ghosez-1998]. Ces charges sont définies par la dérivée de la polarisation par rapport à un déplacement du noyau atomique de l'atome  $I$  considéré :

$$\mathbf{Z}_I^* = \frac{\Omega \partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{u}_I} \quad (\text{A.6})$$

Ce sont donc des tenseurs de rangs deux dont le calcul permet une meilleure compréhension du comportement piézoélectrique.

Le champ électrique demande un peu plus de développement. En effet un champ électrique uniforme peut être représenté par une perturbation sous la forme d'un potentiel croissant. Ce qui est incompatible avec les relations de périodicité. Pour ce faire on peut minimiser l'enthalpie  $F$  :

$$F = E - \mathbf{e} \cdot \mathbf{P} \quad (\text{A.7})$$

Avec  $\mathbf{e}$  le champ électrique perturbant, supposé petit,  $E$  étant l'énergie calculée à partir des équations de Khon-Sham ([Hohenberg-1964, Kohn-1965]) et  $\mathbf{P}$  la polarisation calculée sous la forme d'une phase de Berry [Equ. A.3].

Ainsi, en ayant accès aux dérivées successives de l'enthalpie en fonction des perturbations, on peut obtenir les tenseurs propriétés que l'on cherche. Les dérivées premières sont reliées aux forces agissant sur les atomes, aux contraintes ou à la polarisation spontanée. Les dérivées secondes décrivent le comportement linéaire et fournissent donc la matrice dynamique ou la constante diélectrique optique ( $\epsilon^\infty$ ). Les ordres suivant fournissent le comportement non linéaire du système.

## Représentation Intégrale

Soit un domaine intérieur  $\Omega \subseteq \mathbb{R}^3$  qui se distingue du domaine extérieur  $\bar{\Omega}$  par la surface continue et régulière  $\Gamma$  et tel que  $\Omega \cup \Gamma \cup \bar{\Omega} = \mathbb{R}^3$ . Les deux domaines sont caractérisés par leurs permittivités,  $\epsilon^{int}$  pour le domaine  $\Omega$  et  $\epsilon^{ext}$  pour  $\bar{\Omega}$ . Enfin soit un champ vectoriel  $\mathbf{u}$  tel que  $\mathbf{u}(\mathbf{x}) = 0$  pour  $\mathbf{x} \in \bar{\Omega}$ . Il y a donc une possibilité pour que le champ  $\mathbf{u}$  soit discontinu sur la surface  $\Gamma$ . Le problème est alors le suivant : comment résoudre pour tout  $\mathbf{x} \in \Omega$  :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \nabla_x \cdot (-\epsilon^{int} \nabla_x V + \mathbf{u}) = 0 & \text{dans } \Omega \\ \nabla_x \cdot (-\epsilon^{ext} \nabla_x V) = 0 & \text{dans } \bar{\Omega} \\ \lim_{x \rightarrow \infty} V(\mathbf{x}) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{B.1})$$

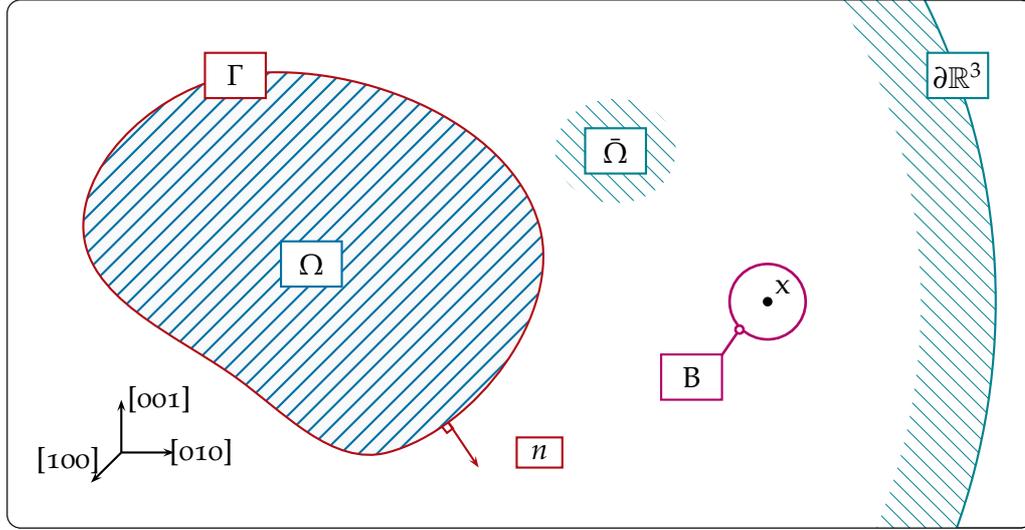
Equation définie dans  $\mathbb{R}^3$  pour le potentiel  $V$ , et ce sans avoir à résoudre le domaine extérieur  $\bar{\Omega}$ . Il faut donc rechercher les conditions à imposer sur la limites  $\Gamma$  pour tenir compte du champ solution qu'il devrait y avoir à l'extérieur. La méthode dite de la représentation intégrale, permet d'exprimer le champ solution du domaine extérieur sur une surface quelconque régulière et continue.

### Formulation

La seconde identité de Green s'écrit dans le domaine  $\Omega$  :

$$\oint_{\Gamma} [g(\nabla V, \mathbf{n}) - V(\nabla g, \mathbf{n})] d^2\mathbf{y} = \int_{\Omega} [g\Delta V - V\Delta g] d^3\mathbf{y}$$

avec  $g$  et  $V$  deux fonctions  $C^2$  sur  $\Omega$ . La troisième identité de Green s'obtient en choisissant la fonction  $g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{\|\mathbf{y}-\mathbf{x}\|}$ . Pour respecter la continuité on retranche une boule  $B$  centrée sur la position  $\mathbf{x}$  et de rayon  $R$  infiniment petit.



**Figure B.1** Soit un domaine interieur et un domaine exterior

Enfin suivant cette définition la fonction  $g(x, y)$  respecte :

$$\int_U (V(y) \Delta_x g(x, y)) d^3 y = kV(x) \delta(x - y)$$

Avec  $\delta(z)$  la fonction Dirac et :

$$\begin{cases} k = -4\pi & \text{si } x \in U \\ k = -2\pi & \text{si } x \in \partial U \\ k = 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Finalement sur les domaines  $(\Omega - B)$  et  $(\bar{\Omega} - B)$  l'identité de Green s'exprime :

$$\begin{cases} \oint_{\Gamma - \partial B} [g(\nabla V, \mathbf{n}) - V(\nabla g, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = \int_{\Omega - B} [g \Delta V] d^3 \mathbf{y} \\ \oint_{\partial \bar{\Omega} - \partial B} [g(\nabla V, \mathbf{n}) - V(\nabla g, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = - \int_{\bar{\Omega} - B} [g \Delta V] d^3 \mathbf{y} \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

En introduisant les équations d'équilibre, se simplifie suivant :

$$\begin{cases} \oint_{\Gamma - \partial B} [g(\nabla V, \mathbf{n}) - V(\nabla g, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = \int_{\Omega - B} \left[ \frac{g}{\epsilon^{int}} \nabla \cdot \mathbf{u} \right] d^3 \mathbf{y} \\ \oint_{\partial \bar{\Omega} - \partial B} [g(\nabla V, \mathbf{n}) - V(\nabla g, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = 0 \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

De plus en utilisant le théorème de la divergence et en multipliant par les permittivités respectives on obtient :

$$\begin{cases} \oint_{\Gamma - \partial B} [g(\epsilon^{int} \nabla V - \mathbf{u}, \mathbf{n}) - \epsilon^{int} V(\nabla g, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = - \int_{\Omega - B} [(u, \nabla g)] d^3 \mathbf{y} \\ \oint_{\partial \mathbb{R}^3 - \Gamma - \partial B} [g(\epsilon^{ext} \nabla V, \mathbf{n}) - \epsilon^{ext} V(\nabla g, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = 0 \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

## Limite à l'infini

Pour évaluer la partie intégrale de surface sur  $\mathbb{R}^3$ , on pose deux hypothèses. La première est que  $\mathbb{R}^3$  est une sphère de rayon infini et centrée sur la position  $x$  ce qui offre la possibilité de calcul en coordonnées sphériques. La seconde est que le potentiel tend vers 0 suffisamment vite. Pour cela on choisit de décrire le potentiel avec  $\lim_{y \rightarrow \infty} V(\mathbf{y}) = \frac{1}{\|\mathbf{y}-x\|}$ . De plus on rappelle que la fonction  $g(x, y) = \frac{1}{\|\mathbf{y}-x\|}$  ce qui donne pour la première partie de l'intégrale de surface :

$$\oint_{\partial \mathbb{R}^3} g(\nabla V, \mathbf{n}) d^2 \mathbf{y} = \oint_{\partial \mathbb{R}^3} \frac{1}{r} (\nabla V, \mathbf{e}_r) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi \quad (\text{B.6})$$

$$= \lim_{r \rightarrow \infty} 4\pi \int (\nabla v, \mathbf{e}_r) r dr \quad (\text{B.7})$$

si le potentiel peut être décrit à l'infini par  $(\nabla V, \mathbf{e}_r) = \frac{1}{r^2}$  alors :

$$\oint_{\partial \mathbb{R}^3} g(\nabla V, \mathbf{n}) d^2 \mathbf{y} = 0$$

de même pour la seconde partie de l'intégrale :

$$- \oint_{\partial \mathbb{R}^3} V(\nabla g, \mathbf{n}) d^2 \mathbf{y} = - \lim_{r \rightarrow \infty} \oint_{\partial \mathbb{R}^3} V \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (\text{B.8})$$

$$= k \lim_{r \rightarrow \infty} V \quad (\text{B.9})$$

la condition à l'infini donne cette limite nulle. En conclusion sous l'hypothèse que le potentiel tend suffisamment vite vers zero, on a :

$$\oint_{\partial \mathbb{R}^3} [g(\epsilon^{ext} \nabla V, \mathbf{n}) - \epsilon^{ext} V(\nabla g, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = 0$$

## Intégrale sur le domaine $B$

Le domaine  $B$  est défini par une sphère centrée sur la position  $x$  et de rayon  $R$  tendant vers zéro. Sur la surface de ce domaine on peut évaluer en coordonnées sphériques :

$$\oint_{\partial B} V(\nabla g, \mathbf{n}) d^2 \mathbf{y} = \lim_{r \rightarrow 0} \oint_{\partial B} V(r, \theta, \phi) \left( \frac{1}{r^2} r^2 \sin(\theta) \right) d\theta d\phi = -kV(x)$$

de plus en supposant que le gradient du potentiel est suffisamment régulier on a l'évaluation suivante :

$$\oint_{\partial B} g(\nabla V, \mathbf{n}) d^2 \mathbf{y} = \lim_{r \rightarrow 0} \oint_{\partial B} \frac{1}{r} (\nabla V, \mathbf{e}_r) r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi = \lim_{r \rightarrow 0} \oint_{\partial B} (\nabla V, \mathbf{e}_r) r \sin(\theta) d\theta d\phi = 0$$

La dernière partie à évaluer, En supposant que le champ  $\mathbf{u}$  est régulier dans le domaine  $B$ , sur la surface du domaine  $B$  est :

$$\oint_{\partial B} g(\mathbf{u}, \mathbf{n}) d^2 \mathbf{y} = \lim_{r \rightarrow 0} \oint_{\partial B} (\mathbf{u}, \mathbf{n}) r \sin(\theta) d\theta d\phi = 0$$

En conclusion, pour  $x \in \bar{\Omega}$

$$\oint_{\partial B} [g(\epsilon^{ext} \nabla V, \mathbf{n}) - \epsilon^{ext} V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = \epsilon^{ext} kV(x)$$

et pour  $x \in \Omega$

$$\oint_{\partial B} [g(\epsilon^{int} \nabla V - u, \mathbf{n}) - \epsilon^{int} V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = \epsilon^{int} kV(x)$$

## Conclusion

Le système d'équation :

$$\left\{ \begin{array}{l} \oint_{\Gamma - \partial B} [g(\epsilon^{int} \nabla V - u, \mathbf{n}) - \epsilon^{int} V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = - \int_{\Omega - B} [(u, \nabla \mathbf{g})] d^3 \mathbf{y} \\ \oint_{\partial \mathbb{R}^3 - \Gamma - \partial B} [g(\epsilon^{ext} \nabla V, \mathbf{n}) - \epsilon^{ext} V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = 0 \end{array} \right.$$

se simplifie suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \oint_{\Gamma} [g(\epsilon^{int} \nabla V - u, \mathbf{n}) - \epsilon^{int} V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} + \int_{\Omega} [(u, \nabla \mathbf{g})] d^3 \mathbf{y} = \epsilon^{int} kV(x) \\ \oint_{\Gamma} [g(\epsilon^{ext} \nabla V, \mathbf{n}) - \epsilon^{ext} V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = -\epsilon^{ext} kV(x) \end{array} \right.$$

La première équation définit les actions locales du domaine  $\Omega$  sur le domaine  $\bar{\Omega}$  par l'intermédiaire de la surface  $\Gamma$ , et la seconde les actions locales du domaines  $\bar{\Omega}$  sur le domaine  $\Omega$ . Elles sont donc équivalentes du moment que sont respectées les conditions sur la limites  $\Gamma$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} V^{\oplus} = V^{\ominus} \\ [(\epsilon^{ext} \nabla V^{\oplus}) - (\epsilon^{int} \nabla V^{\ominus} - u)] \cdot \mathbf{n} = 0 \\ (\nabla V^{\oplus} - \nabla V^{\ominus}) \cdot \mathbf{x} \mathbf{n} = 0 \end{array} \right.$$

Avec la notation  $\ominus$  pour la partie appartenant au domaine  $\Omega$  et  $\oplus$  pour la partie appartenant à  $\bar{\Omega}$  en utilisant ces conditions aux limites dans la soustraction des deux équations précédentes on obtient une troisième forme pour tout  $x \in \Gamma$  :

$$- \oint_{\Gamma} [(\epsilon^{int} - \epsilon^{ext}) V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} + \int_{\Omega} (u, \nabla \mathbf{g}) d^3 \mathbf{y} = 2\pi(\epsilon^{int} + \epsilon^{ext}) V(x)$$

En conclusion de cette annexe, l'action locale du domaine extérieur  $\bar{\Omega}$  sur le domaine  $\Omega$  par l'intermédiaire de la surface  $\Gamma$  peut être décrite de façon équivalente par l'une ou l'autre des équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} - \oint_{\Gamma} [(\epsilon^{int} - \epsilon^{ext}) V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} + \int_{\Omega} (u, \nabla \mathbf{g}) d^3 \mathbf{y} = 2\pi(\epsilon^{int} + \epsilon^{ext}) V(x) \\ \oint_{\Gamma} [g(\epsilon^{ext} \nabla V, \mathbf{n}) - \epsilon^{ext} V(\nabla \mathbf{g}, \mathbf{n})] d^2 \mathbf{y} = -\epsilon^{ext} kV(x) \end{array} \right.$$

## Tableau : changement d'unités

	formule	valeur	unité
Énergie	$Eh$	4.3597 E-18	J
Longueur	$a_0$	5.29177 E-11	m
Charge	$e$	1.60218 E-19	C
Mass	$m_e$	9.10938 E-31	kg
électron volt	$eV = e/c$	1.60218 E-19	J
Force	$Eh/a_0$	8.23872 E-8	N
moment dipolaire	$e.a_0$	8.47835 E-30	C m
potentiel	$Eh/e$	27.2113845	V
champ électrique	$Eh/(e.a_0)$	5.14221 E11	$V m^{-1}$
permittivité	$e^2/(a_0.Eh)$	1.11265 E-10	$F m^{-1}$
Paramètre de maille	$a_{lattice}$	7.231	unité atomique
	$a = a_{lattice}.a_0$	3.82648 E-10	m
Contrainte	$\sigma$	1	GPa
	$\sigma/(Eh.a_0^2)$	3.39893 E-4	unité atomique
Champ Électrique	$E$	1	$V m^{-1}$
	$ea_0/Eh$	1.94469 E-12	unité atomique
Charge effective	$Z^*$	9.6646	unité atomique
	$Z/e$	1.54844 E-18	C
Moment dipolaire	$P$	8.47835 E-31	C m
	$P/ea_0$	0.1	unité atomique
Constante optique	$\epsilon^\infty$	5.21	unité atomique
	$\epsilon^\infty e^2/Eha_0$	5.79699 E-46	$F m^{-1}$



---

# Bibliographie

---

- [Ahn-2004] C. H. Ahn, K. M. Rabe, and J. M. Triscone. Ferroelectricity at the nanoscale : Local polarization in oxide thin films and heterostructures. *Science*, 303(5657) :488–491, 2004.
- [Bell-2001] A. J. Bell. Phenomenologically derived electric field-temperature phase diagrams and piezoelectric coefficients for single crystal barium titanate under fields along different axes. *Journal Of Applied Physics*, 89(7) :3907–3914, 2001.
- [Bellaiche-2000] L. Bellaiche, Alberto García, and David Vanderbilt. Finite-temperature properties of  $pb(zr1 - xtix)03$  alloys from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, 84(23) :5427–5430, Jun 2000.
- [Choudhury-2005] S. Choudhury, Y. L. Li, C. E. Krill Iii, and L. Q. Chen. Phase-field simulation of polarization switching and domain evolution in ferroelectric polycrystals. *Acta Materialia*, 53(20) :5313, 2005.
- [Cohen-1992] Ronald E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(136-138), 1992.
- [Devonshire-1949] A. F. Devonshire. Theory of barium titanate. i. *Philosophical Magazine*, 40 :1040, 1949.
- [Forrester-2005] J. S. Forrester, E. H. Kisi, and A. J. Studer. Direct observation of ferroelastic domain switching in polycrystalline  $batio_3$  using in situ neutron diffraction. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(4) :447, 2005.
- [Fu-Bellaiche-2003] Huaxiang Fu and Laurent Bellaiche. Off-center atomic displacements in  $batio_3$  quantum dots. volume 677, pages 139–145. AIP, 2003.
- [Ghosez-1998] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze. Dynamical atomic charges : The case of  $abo_3$  compounds. *Phys. Rev. B*, 58(10) :6224–6240, Sep 1998.
- [Ghosez-1999] Ph. Ghosez, E. Cockayne, U. V. Waghmare, and K. M. Rabe. Lattice dynamics of  $batio_3$ ,  $pbtio_3$ , and  $pbzro_3$  : A comparative first-principles study. *Phys. Rev. B*, 60(2) :836–843, Jul 1999.
- [Ghosez-2000] Ph. Ghosez and K. M. Rabe. Microscopic model of ferroelectricity in stress-free  $pbtio_3$  ultrathin films. *Applied Physics Letters*, 76(19) :2767–2769, 2000.
- [Ghosez-chap] J. Junquera P. Ghosez. Chapter 134 : First-Principles Modeling of Ferroelectric Oxides Nanostructures, volume HANDBOOK OF THEORETICAL AND COMPUTATIONAL NANOTECHNOLOGY. 2006.
- [Gonze-1992] Xavier Gonze, Douglas C. Allan, and Michael P. Teter. Dielectric tensor, effective charges, and phonons in alpha-quartz by variational density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. Lett.*, 68(24) :3603–3606, Jun 1992.
- [Gonze-1997] Xavier Gonze. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, 55(16) :10337–10354, Apr 1997.

- [Gruverman-2008] A. Gruverman, D. Wu, H. J. Fan, I. Vrejoiu, M. Alexe, R. J. Harrison, and J. F. Scott. Vortex ferroelectric domains. *Journal of Physics : Condensed Matter*, (34) :342201, 2008.
- [Hamann-2005] D. R. Hamann, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt. Generalized-gradient-functional treatment of strain in density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 72(3) :033102, Jul 2005.
- [Hlinka-Marton-2006] J. Hlinka and P. Marton. Phenomenological model of a 90[degree] domain wall in batio[sub 3]-type ferroelectrics. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(10) :104104, 2006.
- [Hohenberg-1964] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964.
- [Iniguez-2001] J. Iniguez, S. Ivantchev, J. M. Perez-Mato, and A. Garcia. Devonshire-landau free energy of batio[sub 3] from first principles. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 63(14) :144103, 2001.
- [Kampen-I-1974] N. G. Van Kampen. A cumulant expansion for stochastic linear differential equations. i. *Physica*, 74(2) :215, 1974.
- [Kampen-II-1974] N. G. Van Kampen. A cumulant expansion for stochastic linear differential equations. ii. *Physica*, 74(2) :239, 1974.
- [King-Smith-1993] R. D. King-Smith and David Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 47(3) :1651–1654, Jan 1993.
- [Kingery-1976] W. D. Kingery, Bowen, and D. R. Uhlman. *Introduction to Ceramics*. Wiley, New York, 1976.
- [Kittel-1946] C. Kittel. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Physical Review*, 70(11-12) :965, 1946.
- [Kittel-1949] C. Kittel. Physical theory of ferromagnetic domains. *Reviews of Modern Physics*, 21(4) :541, 1949.
- [Kohn-1965] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, Nov 1965.
- [Lai-2007-I] Bo-Kuai Lai, Inna Ponomareva, Igor Kornev, L. Bellaiche, and Greg Salamo. Thickness dependency of 180[degree] stripe domains in ferroelectric ultrathin films : A first-principles-based study. 2007.
- [Lai-2007-II] Bo-Kuai Lai, Inna Ponomareva, Igor A. Kornev, L. Bellaiche, and G. J. Salamo. Domain evolution of batio[sub 3] ultrathin films under an electric field : A first-principles study. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(8) :085412, 2007.
- [Landau-1965] D. T. Haar. *Collected papers of L.D. Landau*. Pergamon Press, 1965.
- [Li-2005] Y. L. Li, L. E. Cross, and L. Q. Chen. A phenomenological thermodynamic potential for batio[sub 3] single crystals. *Journal of Applied Physics*, 98(6) :064101, 2005.
- [Lines-Glass] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [Liu-2006] K.W. White D. Liu, M. Chelf. Indentation plasticity of barium titanate single crystals : Dislocation influence on ferroelectric domain walls. *Phys. Rev. Lett.*, 54(17) :4525–4531, oct 2006.

- [Merz-1949] W. J. Merz. The electric and optical behavior of batio<sub>3</sub> single-domain crystals. *Physical Review*, 76(8) :1221, 1949.
- [Merz-1953] W. J. Merz. Double hysteresis loop of batio<sub>3</sub> at the curie point. *Physical Review*, 91(3) :513, 1953.
- [Morrison-2003] F. D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, E. D. Mishina, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, and J. F. Scott. Ferroelectric nanotubes. *Reviews on Advanced Materials Science*, 4(2) :114, 2003.
- [Munoz-2001] J. Munoz-Saldana, G. A. Schneider, and L. M. Eng. Stress induced movement of ferroelastic domain walls in batio<sub>3</sub> single crystals evaluated by scanning force microscopy. *Surface Science*, 480(1-2) :L402, 2001.
- [Pertsev-1998] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 80(9) :1988–1991, Mar 1998.
- [Pertsev-1998-II] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev. Equilibrium states and phase transitions in epitaxial ferroelectric thin films. *Ferroelectrics*, 223(1) :79 – 90, 1998.
- [Ponomareva-2005] I. Ponomareva, I. I. Naumov, I. Kornev, Huaxiang Fu, and L. Bellaiche. Atomistic treatment of depolarizing energy and field in ferroelectric nanostructures. *Phys. Rev. B*, 72(14) :140102, Oct 2005.
- [Prosandeev-2007] S. Prosandeev and L. Bellaiche. Asymmetric screening of the depolarizing field in a ferroelectric thin film. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(17) :172109, 2007.
- [Roytburd-1976] A. L. Roytburd. Equilibrium structure of epitaxial layers. *Physica Status Solidi (a)*, 37(1) :329–339, 1976.
- [Schilling-2006] A. Schilling, T. B. Adams, R. M. Bowman, J. M. Gregg, G. Catalan, and J. F. Scott. Scaling of domain periodicity with thickness measured in batio<sub>3</sub> single crystal lamellae and comparison with other ferroics. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(2) :024115, 2006.
- [Schilling-2006-2] A. Schilling, R. M. Bowman, J. M. Gregg, G. Catalan, and J. F. Scott. Ferroelectric domain periodicities in nanocolumns of single crystal barium titanate. *Applied Physics Letters*, 89(21) :212902, 2006.
- [Shilo-2004] D. Shilo, G. Ravichandran, and K. Bhattacharya. Investigation of twin-wall structure at the nanometre scale using atomic force microscopy. *Nature Materials*, 3(7) :453–457, 2004.
- [Streiffer-2002] S. K. Streiffer, J. A. Eastman, D. D. Fong, C. Thompson, A. Munkholm, M. V. Ramana Murty, O. Auciello, G. R. Bai, and G. B. Stephenson. Observation of nanoscale 180° ; stripe domains in ferroelectric pbtio<sub>3</sub> thin films. *Physical Review Letters*, 89(6) :067601, 2002.
- [Tinte-2003] Silvia Tinte, Jorge Íñiguez, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt. Quantitative analysis of the first-principles effective hamiltonian approach to ferroelectric perovskites. *Phys. Rev. B*, 67(6) :064106, Feb 2003.
- [Vlooswijk-2007] A. H. G. Vlooswijk, B. Noheda, G. Catalan, A. Janssens, B. Barcones, G. Rijnders, D. H. A. Blank, S. Venkatesan, B. Kooi, and J. T. M. d. Hosson. Smallest 90[degree] domains in epitaxial ferroelectric films. *Applied Physics Letters*, 91(11) :112901, 2007.

- [Wada-1995] Sumiaki Wada and Yositaka Onodera. Landau free energy in the mean-field approximation for coupled classical anharmonic oscillators. *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(12) :4646–4652, 1995.
- [Wang-2006] Y. L. Wang, A. K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V. K. Yarmarkin, and A. I. Sokolov. Anharmonicity of batio<sub>3</sub> single crystals. *Physical Review B*, 73(13), 2006.
- [Weiner-book] J.H. Weiner. *Statistical Mechanics of Elasticity*. Dover, 2002.
- [Weisstein] Eric W. Weisstein.
- [Wemple-1968] S. H. Wemple, M. Didomenico Jr, and I. Camlibel. Dielectric and optical properties of melt-grown batio<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(10) :1797, 1968.
- [Wu-2004] Zhigang Wu, R. E. Cohen, and D. J. Singh. Comparing the weighted density approximation with the lda and gga for ground-state properties of ferroelectric perovskites. *Phys. Rev. B*, 70(10) :104112, Sep 2004.
- [Zhang-2006] Z. H. Zhang, X. Y. Qi, and X. F. Duan. Direct determination of the polarization direction of domains in batio<sub>3</sub> single crystal. *Applied Physics Letters*, 89(24) :242905, 2006.
- [Zhong-1994] W. Zhong, D. Vanderbilt, and K. M. Rabe. Phase transitions in BaTiO<sub>3</sub> from first principles. *Physical Review Letters*, 73(13) :1861, 1994.
- [Zhong-1995] W. Zhong, D. Vanderbilt, and K. M. Rabe. First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites : The case of batio<sub>3</sub>. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 52(9) :6301, 1995.
- [Zhu-2006] X. H. Zhu, P. R. Evans, D. Byrne, A. Schilling, C. Douglas, R. J. Pollard, R. M. Bowman, J. M. Gregg, F. D. Morrison, and J. F. Scott. Perovskite lead zirconium titanate nanorings : Towards nanoscale ferroelectric “solenoids” ? *Applied Physics Letters*, 89(12) :122913, 2006.
- [burcsu-thesis] E. Burcsu. *Investigation of Large Strain Actuation in Barium Titanate*. PhD thesis, California Institute of Technology, 2001.
- [radescu-1995] S. Radescu, I. Etxebarria, and J. M. Perez-Mato. The landau free energy of the three-dimensional phi<sup>4</sup> model in wide temperature intervals. *Journal of Physics : Condensed Matter*, (3) :585, 1995.
- [waghmare-1997] U. V. Waghmare and K. M. Rabe. Ab initio statistical mechanics of the ferroelectric phase transition in pbtio<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 55(10) :6161–6173, Mar 1997.

---

Les propriétés des matériaux ferroélectriques proviennent principalement de l'influence des conditions aux limites et des déformations sur la polarisation. Cette influence est encore plus grande à de petites échelles où des structures particulières de la polarisation apparaissent, comme les vortex dans les cubes quantiques ou des structures en rayures dans les couches minces. Pour le calcul, à très basses échelles, de telles structures de polarisation, les Hamiltoniens effectifs, basés sur les calculs *ab-initio* sont les plus utilisés. Parallèlement Les modèles continus sont préconisés à plus grandes échelles. Néanmoins, il n'existe pas de lien entre ces deux modèles. Le but de cette thèse est alors de construire une approche permettant de relier ces deux modèles et par cela même ces différentes échelles.

Notre modèle se base sur un Hamiltonien effectif écrit pour le titanate de baryum en fonction de la polarisation et des déformations. Cet Hamiltonien est reformulé de façon à décrire un milieu continu. Les difficultés de cette reformulation proviennent des interactions non locales. Le résultat est alors un système d'équations aux dérivées partielles, décrivant l'équilibre et les conditions aux limites. La température est ensuite introduite de façon effective dans les coefficients de ces équations. Notre modèle ressemble fortement aux modèles de Landau.

Une telle approche est appliquée dans les cubes quantiques et les couches minces où l'organisation des domaines dépend de la taille. Les résultats montrent l'implication de la méthode des éléments finis sur la précision. La formation de vortex dans les cubes quantiques est bien reproduite. L'agencement en domaines de polarisation alternée dans les couches minces est elle aussi bien reproduite pour les couches minces. De plus en augmentant l'épaisseur de ces couches minces, la périodicité de cet agencement alterné est modifiée, comportement décrit par la loi de Kittel qui est ici calculée et comparée aux résultats expérimentaux.

---

Physicals properties of ferroelectric materials mainly arise from the fact that the polarization is strongly influenced by strain and electrical boundary conditions, which may change its orientation and magnitude. At small scales, this influence is even stronger and unusual domain structures are produced like vortices in quantum dots or stripes in thin films. For the calculation of domain structures, at small scales, first-principle-based effective Hamiltonian are widely used whereas at higher scales, continuum models are predominant. Nevertheless, in between there is no computational method connecting both scales. Therefore, the goal of this dissertation is to develop and build new approaches in order to bridge these two separated scales.

Our model stems from classical effective Hamiltonian, written for barium titanate as a function of the polarization and strain. This Hamiltonian is then formulated in order to correspond to a continuous description. Difficulties arise from non local interactions. In the end, the Hamiltonian is transformed into a set of partial differential equations describing the equilibrium and the boundary conditions. The temperature is then introduced in such a way that makes evolve the coefficients of those sets of equations. We therefore reconstructed a Landau-like model.

Such approach can be applied in quantum dots and thin films where the domain organization depends on the size. The results show how to apply finite element in order to obtain patterns of polarizations with the wanted precision. The vortices shapes of domain pattern in quantum dots is well reproduced. The stripes-like polarization pattern is also well reproduced in thin films. Besides expanding thickness of those films change the periodicity of those stripes, behaviour described by the Kittel law. This law is calculated and compared to measurements.