



HAL
open science

Nanocomposites et effet de dimensionnalité pour le stockage de l'énergie

Mickaël Anoufa

► **To cite this version:**

Mickaël Anoufa. Nanocomposites et effet de dimensionnalité pour le stockage de l'énergie. Autre. Ecole Centrale Paris, 2012. Français. NNT : 2012ECAP0053 . tel-00832356

HAL Id: tel-00832356

<https://theses.hal.science/tel-00832356>

Submitted on 10 Jun 2013

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.

THÈSE

Présentée par

Mickaël Anoufa

Pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Science des Matériaux

Laboratoire: Structure, Propriétés et Modélisation des Solides (UMR 8580 CNRS)

SUJET :

**Nanocomposites et effet de dimensionnalité pour le
stockage de l'énergie**

Soutenue le 19 décembre 2012

devant un jury composé de :

M. Philippe PAPET
M. Nicolay PERTSEV
M. Grégory GENESTE
M. Igor KORNEV
Mme. Christine BOGICEVIC
M. Jean-Michel KIAT

Professeur à l'Université Montpellier II
Professeur à la Russian Academy of Sciences
Ingénieur CEA
Professeur à l'Ecole Centrale Paris
Ingénieur Recherche CNRS
Directeur de Recherche CNRS

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Résumé de thèse

Dans le stockage d'énergie, les alternatives aux énergies fossiles sont peu nombreuses et comportent encore bien des inconvénients. Le stockage d'énergie sous forme électrostatique dans un condensateur, permet d'atteindre de grandes puissances électriques, mais pour une densité d'énergie trop faible pour espérer en l'état des applications. La présente thèse a pour objectif la compréhension et l'optimisation des nano-céramiques ferroélectriques afin d'augmenter la densité d'énergie du diélectrique et de se diriger ainsi vers un super-condensateur céramique. Nous avons développé dans un premier temps un modèle par champs effectif moyen du système core-shell, qui permet de rendre compte des mesures expérimentales dans les nano-céramiques. Une fois introduit dans l'énergie libre de Landau, ce modèle permet de faire des prédictions de manière purement phénoménologique et donne une idée de la densité d'énergie que l'on puisse attendre d'un système ferroélectrique donné. Les calculs – sur quelques pérovskites courantes - indiquent que la densité d'énergie reste bien faible en comparaison de systèmes concurrents comme le Li-ion. Néanmoins nos calculs montrent que l'on peut optimiser le stockage d'énergie dans de telles céramiques en enrobant par un diélectrique, des grains de forme allongée comme des disques ou des fils. A noter que ce modèle phénoménologique permet d'expliquer de nombreuses mesures expérimentales sur les céramiques, y compris dans le cas où s'ajoute des phénomènes de conduction interne comme avec la relaxation de Maxwell-Wagner.

Nous nous sommes tournés par la suite vers une modélisation ab-initio, à l'aide d'un modèle d'Hamiltonien effectif paramétré grâce à la méthode de la fonctionnelle densité. La modélisation de nano-système core-shell de BaTiO₃ a montré qu'un nouveau paramètre d'ordre pouvait apparaître : le moment toroïdale.

Ce paramètre d'ordre dans le cas d'enrobages conséquents implique un comportement diélectrique différent. En intégrant ce paramètre dans une description phénoménologique de type Landau, on peut montrer qu'il prédit une disparition de la phase orthorhombique dans BaTiO₃. La synthèse de nanoparticules de BaTiO₃ de formes cubiques homogènes en forme et taille nous a permis de faire une série de mesure. Les mesures MET, RAMAN, RX, diélectriques sur les poudres et les céramiques, suggèrent la présence de transitions de phases générées par la présence d'un paramètre d'ordre similaire à celui observé dans la modélisation ab-initio.

Mots-clés : Densité d'énergie, stockage d'énergie, super-condensateur, BaTiO₃, Titanate de Baryum, ferroélectriques, pérovskites, énergie libre de Landau, core-shell, enrobage, nano-grain, Maxwell-Wagner, modélisation, Hamiltonien effectif, nano-cubes, nano-fils, nano-rods, nano-disques.

English summary

For energy storage applications, fossil energies are difficult to compete. By storing energy in capacitors, one can get a huge electric power. However the density of energy in a capacitor is too weak to be interesting in energy storage application.

The present thesis aims to understand the well known core-shell system in ferroelectric nanoceramics and the influence of the geometry of the grain in order to determine and optimize the density of energy in this kind of dielectric, going toward an ultra-capacitor of ceramics. We have first developed an effective-medium core-shell model in order to get the local field in nanoceramics.

By introducing this model in the phenomenological Landau Free energy of several ferroelectrics, we can get quantitative information about the maximum of density of energy in these materials. Our calculation for common ferroelectrics has shown that the density of energy remains too weak to become interesting. However, we can demonstrate that the density of energy can be optimized by using nano-disks or nano-rods in a structured ceramic. Our model agrees well with experimental results, even in the presence of extrinsic phenomena like the Maxwell-Wagner relaxation.

To go further, we have modeled the BaTiO₃ core-shell system using an effective Hamiltonian. This effective Hamiltonian is parameterized with the help of the functional density theory. The model shows that a new order parameter is observed in the core-shell system namely the toroidal moment. This order affects the dielectrics behavior of coated dots, and for important coating can lead to significant differences with Landau predictions. Moreover, by introducing the toroidal moment in Landau formalism, we can predict the disappearance of the orthorhombic phase in BaTiO₃. The synthesis of homogenized cubic BaTiO₃ particles, allowed us to make experimental measurement. The combination of RX, Dielectric and Raman measurements lead to a phase diagram for BaTiO₃ that can be explain by the presence of a toroidal moment.

Keywords: density of energy, energy storage, ultra-capacitor, BaTiO₃, Barium titanate, ferroelectrics, Perovskite, free energy, core-shell, nano-grain, Maxwell-Wagner, simulation, effective Hamiltonian, nano-cubes, nano-wires, nano-rods, nano-disks.

Remerciements

Le travail de thèse – qui s'étend sur 3 années au moins – implique nécessairement bon nombre de rencontres fortuites ou voulues, d'où naissent des échanges souvent inestimables. Il serait donc hasardeux de tenter d'allier concision et exhaustivité dans mes remerciements. Ceci est d'autant plus vrai que mon sujet de thèse et au confluent de la théorie et de l'expérience, de la physique et de la chimie. Je vais toutefois essayer d'exprimer ma gratitude - très probablement dans le désordre (chronologique) – et très certainement de manière non exhaustive.

Mon travail de thèse commence par un stage au laboratoire SPMS de l'école Centrale Paris - celui la même de ma thèse – avec trois Centraliens séduit par l'idée de pouvoir monter une structure autour de la thématique du super-condensateur. Très rapidement le directeur du laboratoire Jean-Michel Kiat, leur accorde sa confiance totale, et permet ainsi une collaboration étroite entre la nouvelle start-up NanoE et le laboratoire SPMS. De cet échange naîtra plusieurs thèses, dont la mienne encadrée par Jean-Michel Kiat mon directeur de thèse et Christine Bogicevic ma responsable chimie. La genèse de ma thèse et donc certainement liée à celle de NanoE mais plus encore à ses fondateurs, Guillaume Bouchet-Doumenq, Guillaume de Calan et Olivier Brachet que je tiens à remercier tant pour la confiance et l'investissement personnel qu'ils m'ont accordé au départ que pour leurs rôles de catalyseur sur un sujet aussi fructueux.

Je remercie évidemment mon directeur de thèse Jean-Michel Kiat sans qui ni mon sujet ni ma thèse n'aurait pu voir le jour. Des le début il à accordé un intérêt tout particulier aux sujet et j'ai pu bénéficier d'un suivi et de conseils réguliers et très enrichissants et ce jusqu'à ma soutenance.

Je ne compte pas les innombrables heures passé sur la paillasse avec Christine Bogicevic ma responsable de chimie et sa talentueuse collaboratrice Fabienne Karolak. Je tiens à les remercier pour le temps – énorme - qu'elles ont consacré à mon sujet de thèse, toujours et constamment dans la joie et la bonne humeur, et ou leur esclaffements masquait bien souvent le bruit de la pompe à vide du lyophilisateur voire même le bruit assourdissant du broyeur planétaire.

Toujours dans la chimie, je tiens tout particulièrement à remercier Paul Haghi-Ashtiani, le microscopique du laboratoire MSSMAT qui a fait preuve d'un esprit de collaboration extraordinaire, d'une disponibilité sans faille, tout en portant intérêt certain sur mon sujet de thèse. Ses photo MET patiemment prises allié à ses connaissances, ont souvent été déterminantes pour la connaitre direction à prendre pour nos synthèses.

Je remercie également Pascale Gemeiner, la spécialiste RAMAN du laboratoire à qui je dois mes spectres et - pour une bonne part - leurs interprétations. J'exprime ma grati-

tude pour toutes ses prises de mesures extrêmement délicates, et pour toutes ses explications qui m'ont permis de mieux cerner le sujet.

La modélisation n'a pu commencer que grâce au concours de Igor Korner, qui non content d'avoir passé beaucoup de temps à m'expliquer les concepts de base, m'a également fourni une grande partie du code de modélisation utilisé dans la présente thèse. Je le remercie pour toute cette aide précieuse et même indispensable.

Au laboratoire beaucoup de personnes ont contribué d'un point de vue technique ou personnel à la bonne réalisation de cette thèse :

- Michel Gramond « l'homme à tout faire » de la salle diélectrique, ses conseils précieux et son professionnalisme ont été un atout pour les mesures diélectriques.
- Agnès Benard, la « geek » du labo, dont les connaissances en informatiques ont été plus que bienvenu dans une thèse qui fait la part belle à la modélisation.
- Thierry et Gilles pour toutes les réparations, conceptions, conseils ect..

Je remercie pour toutes les discussions scientifiques ou pas, mais toujours extrêmement enrichissante, Brahim Dkhil, Guilhem Dezanneau, Ingrid Canero-Infante, Pierre-Eymeric Janolin, Michel Jouan, Laurent Bellaïche et Lydie Louis (qui m'ont aimablement permis de reproduire certains de leurs résultats dans le présent manuscrit) ainsi que Brice Gauthier (que Ingrid m'a fait connaître) pour sa collaboration très volontaire.

Je n'oublie pas évidemment mes camarades de « chambre », je les remercie pour tous ces petits moments sympathiques qui font les bons souvenirs d'une thèse, ces longs débats-discussions, mais aussi pour tous les menus ou grands services qui m'ont été rendus de leur part, je pense notamment à Camille Rabache, Marc-David Braïda, Yang Hu, Charlotte Cochard, Yan Zhong, Si Chen.

Je dois également quelques précieux coups de pouce aux différents stagiaires avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler, je pense notamment à Mickael Dade qui s'est beaucoup investi sur notre sujet et m'a été d'une aide remarquable.

Je pense bien sûr aussi à Gentien Thorner qui « reprend le flambeau », et qui avec une minutie extraordinaire a relu mon manuscrit (il a refait tous les calculs, annoté les fautes syntaxiques, et même vérifié les références !), je le remercie donc pour toutes ses corrections, mais pas seulement : pour toutes les discussions très intéressantes, ses conseils avisés, ses suggestions, son enthousiasme ect...

Je tiens à témoigner ma reconnaissance au membre de mon jury de thèse, qui ont patiemment lu et rapporté mon rapport de stage :

- Philippe Papet le président du jury et rapporteur de thèse, qui a accepté promptement de rapporter ma thèse, et s'est déplacé de Montpellier pour la soutenance orale.
- Nicolay Pertsev rapporteur de thèse, avec qui j'ai par ailleurs eu des discussions déterminantes au cours de ma thèse et qui s'est déplacé de Russie pour la soutenance orale.
- Gregory Geneste bien connu du laboratoire SPMS, qui a accepté de venir sans hésitation, et de qui j'ai appris bien des choses avant puis au cours de ma thèse.

Et bien sûr à nouveau :

- Jean-Michel Kiat, mon directeur de thèse, à qui incombait la lourde et pénible tâche de lire et relire les différentes versions du manuscrit, de reporter les différentes fautes syntaxiques, de s'assurer du bon déroulement des démarches administratives, d'organiser les répétitions ect...
- Christine Bogicevic qui a également relu plus d'une fois mon manuscrit, et qui est une source intarissable auprès de qui je pouvais prendre conseil à tout niveaux, ou demander un service.
- Igor Kornev, toujours prêt à donner un dernier conseil pertinent, et des encouragements à point venu.

Pour finir je me dois de remercier à titre personnel ma compagne Sarah, qui à du supporter tout les tracas inhérent à ce genre d'exercice, et qui m'a soutenu de manière totale et complète, ainsi que mes beaux-parents toujours enthousiastes à me rendre service et ce de manière totalement inconditionnelle. Enfin à ma gratitude naturelle et infinie envers mes parents se rajoute de sincères remerciements pour toutes leurs aides dans cette période de ma vie.

Je termine en m'excusant d'avance pour les personnes que j'ai pu omettre, et en rappelant que je suis bien-sûr reconnaissant de toutes les personnes qui ont pu jalonné mon parcours de thèse, qu'elles figurent dans les noms précédents ou pas.

Table des matières

I	Généralités	5
0.1	Motivations	6
0.1.1	Contexte actuel	6
0.1.2	Historique et motivation de la thèse	7
0.1.3	Batterie électrochimique et piles à combustibles	7
0.1.4	Condensateurs et super condensateurs	9
0.1.5	Conclusion	12
1	Notions de base	15
1.1	Présentation générale des ferroélectriques	15
1.1.1	Diélectriques linéaires et constante diélectrique	15
1.1.2	Champ de dépolariation	15
1.1.3	Energie électrique stockée dans un diélectrique	20
1.1.4	Pertes diélectriques	21
1.1.5	Champ local	23
1.1.6	Les ferroélectriques	25
1.2	Energie libre de Landau	29
1.2.1	Transition du second ordre	31
1.2.2	Transition du premier ordre	31
1.2.3	Domaines ferroélectriques	32
1.2.4	Un ferroélectrique courant : le Titanate de Baryum	33
1.3	Céramiques ferroélectriques	35
1.4	Conclusion	36
2	Modèle électrostatique d'un composite	37
2.1	Matériaux composites	37
2.2	Modèles analytiques existants pour les composites	38
2.2.1	Composite à forte permittivité	41
2.2.2	Modèle core-shell sphérique	43
2.3	Modèle complet du core-shell	46
2.3.1	Sphère enrobée isolée	46
2.3.2	Milieu effectif moyen	48
2.3.3	Vérification numérique	51
2.3.4	Permittivité effective	54
2.3.5	Sphère avec double enrobage	55
2.4	Effet de dimensionnalité pour le core-shell	56
2.4.1	Fils infinis enrobés	56
2.4.2	Disque enrobé	59
2.4.3	Ellipsoïde de révolution	60
2.5	Conclusion	65

3	Calculs phénomologiques du système core-shell	66
3.1	Influence de la taille des grains dans le BaTiO ₃	66
3.1.1	Nanoparticules de BaTiO ₃	67
3.1.2	Energie libre d'un système core-shell	73
3.1.3	Champ dépolarisant réel d'un ferroélectrique	76
3.2	Influence de la forme et de l'enrobage d'un ferroélectrique sur son diagramme de phase	79
3.2.1	Diagramme de phase d'une céramique core-shell de BaTiO ₃	80
3.3	Energie stockée dans un ferroélectrique	84
3.3.1	Stockage de l'énergie dans un composite ferroélectrique	84
3.3.2	Courbe de polarisation du système core-shell	87
3.3.3	Comportement de la polarisation sous champ perpendiculaire	88
3.3.4	Energie stockée	90
3.3.5	Cartes colorimétriques de la densité d'énergie pour différents matériaux	90
3.4	Constante diélectrique d'un système core-shell	98
3.4.1	Modélisation d'un système multi-grains	99
3.5	Conclusion	103
4	Champ de claquage des céramiques core-shell	104
4.0.1	Modèle analytique pour le champ de claquage	105
4.1	Conclusion	108
5	Composites percolatifs et IBLC	109
5.0.1	Composites percolatifs	109
5.0.2	Champ et énergie dans un composite percolatif	111
5.0.3	Précisions sur les composites percolatifs	112
5.0.4	Littérature des composites percolatifs	113
5.1	Composite IBLC et relaxation de Maxwell-Wagner	115
5.1.1	Littérature des matériaux pérovskites IBLC	115
5.1.2	Relaxation de Maxwell-Wagner	117
5.1.3	Modélisation de la relaxation de Maxwell-Wagner dans un ferroélectrique :BaTiO ₃	119
5.1.4	Densité d'énergie (maximum) stockée dans un composite IBLC (Maxwell-Wagner) en champ statique	123
5.2	Conclusion	125
6	Modélisation ab-initio des céramiques core-shell	127
6.1	Introduction	127
6.1.1	Motivation	127
6.2	Hamiltonien effectif des pérovskites ferroélectriques	128
6.2.1	Energie du mode local	129
6.2.2	Interaction dipôle-dipôle	130
6.2.3	Energie de courte portée	130
6.2.4	Energie élastique	131
6.2.5	Interaction mode local-élastique	132
6.2.6	Corrections et valeurs des coefficients utilisées dans l'hamiltonien effectif	132
6.2.7	Simulation de Monte-Carlo Metropolis	133
6.3	Modélisation des systèmes core-shell par H.E	134
6.3.1	Particules ou dots enrobés (core-shell)	135
6.3.2	Déformations des dots	140
6.3.3	Fil infini enrobé	142
6.3.4	Déformation du fil infini	144

6.4	Plan infini enrobé	147
6.5	Comportements des systèmes core-shell en champ électrique	149
6.5.1	Comportement du dot	149
6.5.2	Comportement du fil infini	151
6.5.3	Comportement du plan infini	152
6.6	Constante diélectrique du dot enrobé	153
6.7	Comparaison entre le formalisme de Landau et l'H.E	154
6.8	Enrobage plus faible et/ou de plus grande permittivité	159
6.9	Dot isolé avec une constante d'écrantage	163
6.9.1	Moment toroïdal et théorie de Landau	165
6.9.2	Constante diélectrique d'un dot non polarisé	170
6.9.3	Moment toroïdal expérimental	171
6.9.4	Comportement du dot au-dessus de la température de Curie	172
6.10	Effets observés dans des particules réelles	173
6.11	Conclusion	175
II Partie expérimentale		177
7	Elaboration des nanocéramiques	178
7.1	L'effet de taille dans la littérature	178
7.2	Nanocubes de BaTiO ₃	181
7.3	Méthode par sels fondus	182
7.3.1	Etude Raman des nanocubes de BaTiO ₃ obtenus	183
7.3.2	Diffraction RX	189
7.4	Synthèse hydrothermale	191
7.4.1	Méthode à partir des chlorures	191
7.4.2	Méthode à partir d'un "gel sec"	204
7.4.3	Résultat	204
7.5	Méthode hydrothermale par digestion-recristallisation minérale d'anatase	209
7.6	Enrobage des nanocubes avec de la silice	209
7.6.1	Mesures diélectriques	212
7.7	Conclusion	212
8	Synthèse de nanofils de BaTiO₃	214
8.1	Méthode des templates dégradables	215
8.1.1	Template d'alumine nano-poreux	215
8.2	Template de nanotubes de carbone	219
8.3	Synthèse de nanofils par micelles inverses	220
8.3.1	Synthèse de nanofils de TiO ₂	221
8.3.2	Micelles inverses et BaTiO ₃	222
8.4	Méthode par alcoxydes doubles	222
8.5	Conclusion	223
A	Sommation de Ewald	236
B	Sommation dans l'espace direct	238
C	Potentiel simple pour BaTiO₃	240

D	Protocoles détaillés	243
D.1	Synthèse des nanocubes à partir des oxalates	243
D.2	Synthèse des nanocubes à partir des chlorures	243
D.3	Protocole d'enrobage des nanocubes avec de la silice	244
D.4	Protocole de synthèse des nanocubes à partir de gel-sec	244
D.5	Protocole de synthèse des nanocubes par dissolution d'anatase	245
D.6	Synthèse de nanofils par la méthode des templates dégradables	245
D.7	Synthèse des nanofils à l'aide de nanotubes de carbone	245
D.8	Synthèse des nanofils par micelles inverses	246
D.9	Synthèse des nanofils à partir d'alcoxyde double	246

Première partie

Généralités

Introduction générale

0.1 Motivations

0.1.1 Contexte actuel

Les enjeux énergétiques, toutes natures confondues, ont pris une ampleur considérable dans notre Société de consommation. Ils doivent en effet répondre à une double problématique : celle du besoin croissant d'énergie pour l'ensemble de l'humanité, et plus récemment, des considérations d'ordre écologique. En plus de problèmes liés à la pollution environnementale, les ressources naturelles fossiles telles que le gaz ou le pétrole, sont loin d'être inépuisables et devraient poser de sérieux soucis d'approvisionnement dans les dizaines d'années à venir.

Le stockage et/ou l'approvisionnement d'énergie pose au moins autant - sinon plus - de problèmes que sa production. L'utilisation de l'énergie se trouve en effet souvent à des milliers de kilomètres de sa source.

L'énergie nucléaire ainsi que les énergies dites renouvelables (essentiellement hydrauliques, géothermiques, solaires, éoliennes) constituent des alternatives "propres"¹ de fabrication d'énergie électrique.

Le stockage ou l'approvisionnement centralisé de l'énergie, bénéficie également de solutions adaptées. On fait principalement circuler du courant dans des câbles haute-tension ou/et dans le cas échéant la stocker sous forme d'énergie thermique, gravitaire, de pression ou électrochimique.

En revanche dans le cas des systèmes décentralisés, tel que les systèmes embarqués (véhicules de transport, machines de construction etc..) ou les systèmes isolés (groupe électrogène par exemple), les solutions de production et/ou de stockages "Propre" rivalisent difficilement avec les solutions fossiles.²

En effet, ces dernières possèdent plusieurs atouts indéniables avec une densité énergétique spécifique de l'ordre de 50 MJ/kg, là où les meilleures alternatives affichent aisément dix fois moins³. Les étapes de stockage, production et récupération de l'énergie sont rapides et consécutives conférant aux énergies fossiles une grande flexibilité d'utilisation. Enfin les moteurs à combustion (ou explosion) sont des technologies bien éprouvées qui ne nécessitent pas d'investissements importants au départ. Néanmoins leurs défauts intrinsèques et notamment le rejet de gaz à effet de serre (mais également l'instabilité du cours des ressources fossiles), a motivé depuis plusieurs années les recherches dans des systèmes de stockage alternatifs. Les accumulateurs électrochimiques et les piles à combustible, regroupent une bonne part de l'effort de recherche actuel. On peut néanmoins citer des recherches dans le domaine des super-condensateurs (essentiellement électrostatiques et hybrides ou électrochimiques) et de manière plus annexe celui des volants d'inertie (énergie cinétique).⁴

1. bien que ce point soit naturellement sujet à débat, particulièrement dans le cas du nucléaire

2. Sauf peut-être dans le cas très particulier des sondes d'exploration spatiale qui peuvent utiliser des panneaux solaires ou/et un générateur thermoélectrique à radio-isotope (tel que les sondes Voyager, Pionner ou Cassini)

3. Il faut noter cependant que leurs rendements énergétiques médiocres tempèrent un peu la supériorité de l'énergie fossile (voir tableau 1)

4. Généralement en complément, pour pallier aux problèmes de puissance de stockage et de décharge des autres solutions

0.1.2 Historique et motivation de la thèse

Comme nous allons le voir, chaque procédé de stockage possède des avantages et inconvénients. En 2008, *Nanoe* une start-up est fondée par trois élèves de la filière Centrale Entrepreneur de l'école Centrale Paris. L'objectif de base de la jeune entreprise est d'étudier puis idéalement de concevoir, des prototypes de batterie de type super-condensateur à céramique ferroélectrique (ce sera expliqué dans la suite). Du fait des défis technologiques que pose ce type de stockage, plusieurs études autant fondamentales qu'appliquées sont nécessaires pour valider ou non un tel procédé de stockage. En collaboration avec le Laboratoire SPMS, plusieurs études vont être lancées au travers de bourses de thèse et de financements divers. Ma thèse - bien que relativement fondamentale - prend racine dans ce contexte assez concret. L'objectif de ma thèse - plus en amont - consiste à comprendre l'apport de la dimensionnalité des grains, et de l'architecture core-shell au sein d'une nano-céramique pour les propriétés diélectriques et donc pour le stockage d'énergie. Il s'agit aussi de saisir les limites théoriques imposées par la géométrie et le matériau. Comme les nano-céramiques sont des matériaux relativement récents, la littérature est souvent confrontée à des phénomènes nouveaux qui semblent parfois contradictoires. Il était donc important de pouvoir aborder les nano-céramiques également sous l'angle de la modélisation, en particulier à travers la structure core-shell, véritable trame de la présente thèse.

0.1.3 Batterie électrochimique et piles à combustibles

Les batteries et piles à combustible produisent de l'énergie électrique à partir d'un processus électrochimique. Leurs caractéristiques dépendent donc fortement du processus électrochimique en jeu ainsi que de sa cinétique. Pour cette raison, toutes les techniques de stockage électrochimique possèdent un temps de chargement relativement long, et pas nécessairement adapté à une utilisation régulière et quotidienne. D'autre part, tant pour les piles à combustible que pour les batteries électrochimiques, le cycle de charge-décharge nécessaire au bon fonctionnement du système entraîne des dégâts internes, et accélère ainsi rapidement le processus de vieillissement. Ces systèmes ont donc une faible résistance de cyclage (ou cyclabilité).

Pile à combustible

Les piles à combustibles transforment l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique. Dans le cas des piles à hydrogène/oxygène la réaction chimique globale associée à la production d'énergie est la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène c'est à dire :



De manière simplifiée, dans une cellule élémentaire, un électrolyte acide ou alcalin est placé entre deux électrodes. Il s'ensuit une oxydation électrochimique de l'hydrogène à l'anode, et une réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode.

Dans le cas d'un électrolyte acide par exemple, le couple de réactions est le suivant :

- à l'anode (pôle négatif de la pile) :



- à la cathode (pôle positif) :



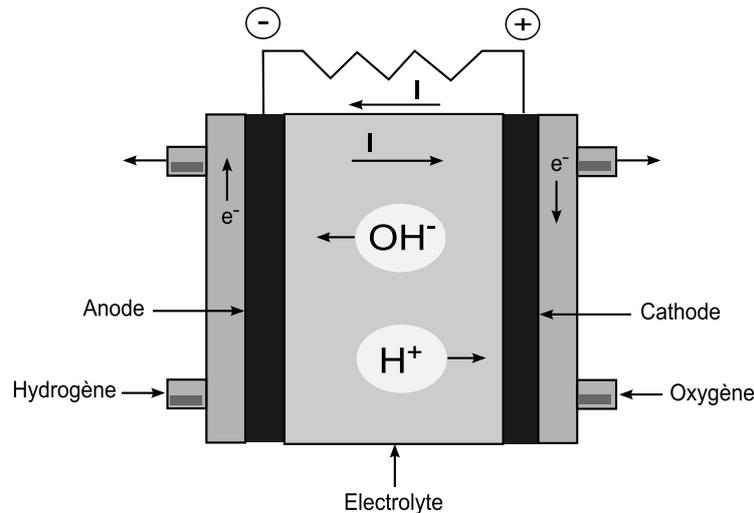


FIGURE 1 – Principe d'une pile à combustible

La force électromotrice (f.é.m.) correspond à la différence des potentiels d'électrodes (c pour cathode et a pour anode) :

$$E = E_c^+ - E_a^- \quad (0.1.4)$$

Dans la pratique, pour atteindre les puissances nécessaires, un empilement de cellules élémentaires est réalisé.

D'autres types de piles peuvent utiliser comme combustible le méthanol, le monoxyde de carbone, le charbon gazéifié, etc. Ils feront alors appel à d'autres types de réactions électrochimiques. Les électrolytes peuvent être également différents : des oxydes, des carbonates, des polymères ou KOH (hydroxyde de potassium).

Les électrolytes décident pour une grande part de la famille de piles à combustible. Il existe en effet six grandes familles de piles à combustible, à vocations diverses. Elles ont des températures de fonctionnement variées (entre 60 et 1100 °C), ce qui restreint leur utilisation dans un cadre particulier.

Les principales applications envisagées pour les piles sont :

- la cogénération (industrielle ou domestique)
- l'alimentation des groupes isolés
- les engins électriques, marins ou spatiaux
- les applications portables

Pour les véhicules électriques, seules les piles AFC (Alkaline Fuel Cell) et PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ont été sérieusement envisagées à ce jour.

Des piles de ce type ont déjà été commercialisées dans des équipements hybrides, et des prototypes intéressants existent. Pour le tout électrique [33] néanmoins, cette solution pose encore plusieurs problèmes pratiques importants [59] avec notamment :

- Le coût élevé de ce type d'équipement (notamment à cause de l'utilisation de catalyseur platine)
- Une dégradation à l'usage encore trop importante
- L'approvisionnement et le stockage sécurisé de l'hydrogène
- Un système de refroidissement, délicat à mettre en place.

Toutes ces problématiques font l'objet d'intenses recherches, et des voitures équipées de pile à hydrogène vont probablement voir le jour, dans un avenir proche [59].

Accumulateurs électrochimiques

Tout comme les piles à combustible, les batteries électrochimiques, tirent leur énergie d'une réaction d'oxydoréduction au niveau des interfaces électrolyte-électrode. En revanche, contrairement aux piles, les réactions d'oxydo-réduction des batteries sont réversibles et ne nécessitent pas le chargement d'un combustible.⁵

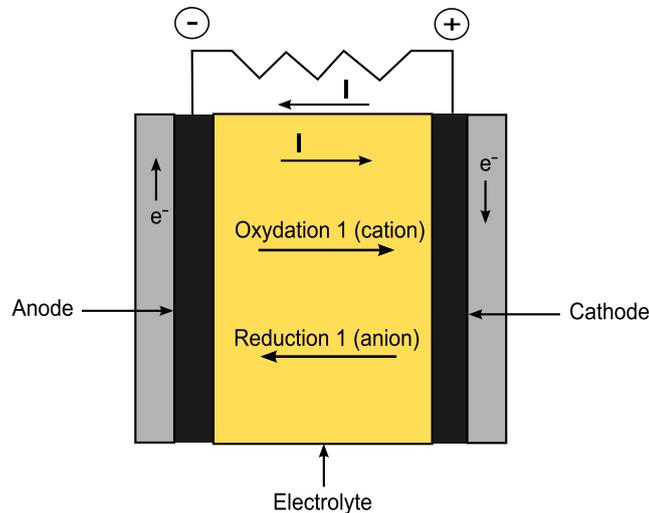


FIGURE 2 – Principe d'une batterie lors de la décharge

Plusieurs espèces ioniques ou couples d'oxydoréduction sont utilisés en fonction des besoins de puissance-autonomie. On peut citer les batteries au Plomb bien connues, mais de faibles autonomie, les batteries au Nickel (cadmium, hydrure métallique ou chlorure de nickel) et les batteries Zinc-air et Li-ion.

Pour un usage automobile, les batteries Li-ions demeurent un candidat de préférence, avec une tension élémentaire élevée (environ 3.7V), une densité d'énergie qui devient intéressante, autour de 120 Wh/kg aujourd'hui (mais probablement près du triple dans quelques années [103]) et une puissance comparable à celle de l'essence avec environ 250 W/Kg. D'autre part, la batterie Li-ion possède une gamme de Température étendue (-20 à +65 °C) et une autodécharge assez faible (5 à 10 % par mois)

En tenant compte du fait que la compacité énergétique reste encore malgré tout relativement faible, la batterie Li-ion présente quelques problèmes annexes :

- réactions d'oxydoréductions très violentes (risque de dépôt de lithium métallique lors de la charge) ce qui nécessite un contrôle électronique coûteux.
- faible résistance au cyclage (ou cyclabilité)
- nécessite à l'heure actuelle l'ajout d'additifs onéreux
- Une possible augmentation du prix du lithium, à cause de la raréfaction des sites d'extraction *faciles d'accès*.

0.1.4 Condensateurs et super condensateurs

Contrairement aux méthodes électrochimiques, le stockage d'énergie dans un diélectrique, découle d'un processus entièrement physique. En effet, en imposant une différence de potentiel, des charges statiques s'accumulent sur les électrodes, que l'on peut récupérer ensuite sous la forme d'un courant

⁵. ce qui peut se révéler être un handicap pour la compacité énergétique

en fermant le circuit. L'origine physique de la cinétique de charge-décharge, entraîne une puissance de décharge beaucoup plus importante que celle typiquement rencontrée pour d'autres systèmes générateurs de courant électrique. Pour cette même raison, la charge est nettement plus rapide et bien moins dommageable, que dans le cas de systèmes électrochimiques. En revanche, ce système de stockage électrostatique ne permet pas d'atteindre des compacités énergétiques très élevées. C'est pourquoi il n'est toujours pas envisagé comme un système de stockage autonome, mais plus comme un complément pour d'autres systèmes.

Condensateur céramique

Un condensateur céramique est schématiquement réalisé à l'aide un diélectrique entouré par des électrodes. Comme son appellation l'indique le diélectrique est une céramique frittée. Lorsqu'il est soumis à un champ, le diélectrique se polarise, et génère à sa surface la présence de charges virtuelles⁶. Les charges virtuelles sont directement liées au flux de la polarisation sur la surface (voir formule (1.1.3))

Les propriétés du condensateur dépendront donc essentiellement du diélectrique placé entre les électrodes, et plus précisément de sa permittivité relative ϵ_r . Pour un diélectrique linéaire simple, l'énergie volumique stockée (en courant quasi-statique et sans courant de fuite) peut s'écrire simplement :

$$E = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (0.1.5)$$

Néanmoins il offre une capacité de stockage très réduite. La formule (0.1.5) montre que l'énergie que l'on peut stocker aux permittivités et champs électriques usuels, restent extrêmement faibles par rapport aux autres systèmes (quelques centièmes à dixièmes de Wh/l).

On distingue 3 types de diélectriques (céramiques) :

- les diélectriques de type I : ce sont des diélectriques linéaires ou bien des ferroélectriques dans la phase para-électrique. Ils ont une faible permittivité mais des caractéristiques constantes (en température, champ électrique, fréquence).
- les diélectrique de type II : ce sont des ferroélectriques (notamment BaTiO_3), ils possèdent une permittivité élevée (jusqu'à 15000), mais une dépendance importante avec la température, le champ électrique ou la fréquence. On peut améliorer la permittivité en ramenant la température de Curie à une température proche de l'ambiante (généralement par une substitution partielle $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ aux ions Ba^{2+} ou Zr^{4+} et Sn^{4+} aux ions Ti^{4+}), on peut également jouer sur la distribution de taille de la poudre pour une meilleure dispersion en température et champ des caractéristiques du diélectrique.
- les diélectriques de type III : ce sont des diélectriques de type I ou II, dont le cœur a été rendu semi-conducteur, et ou la couche isolante se situe au niveau des joints de grain, La surface et l'épaisseur des joints de grain (quelques m^2 pour 1g et une épaisseur autour de 100 nm) devient celle du condensateur. On a alors une permittivité apparente très grande (jusqu'à 100000) mais une tension d'application relativement faible (autour de 25V).

Condensateur électrolytique

Dans ce type de condensateur, le diélectrique est un oxyde directement formé sur l'anode par polarisation initiale. La couche formée est très mince (de 10 nm à 1 micron) et permet d'obtenir de forte capacités malgré des valeurs de permittivité assez faible ($\epsilon_r \approx 8 - 10$ pour l'alumine).

6. Voir section sur la polarisation pour l'appellation virtuelle

Supercondensateur électrolytique ou électrostatique

Contrairement au condensateur classique, on remplace ici le diélectrique par un électrolyte, qui permet le déplacement d'espèces chargées à l'intérieur de celui-ci. L'échantillon se polarise donc sous l'influence de charges bien réelles et non plus à l'aide de charges *virtuelles de polarisation*. Il se forme une double couche à la surface de l'électrode correspondant à deux capacités en série. Il est dans ce cas avantageux d'augmenter au maximum la surface de contact⁷ On utilise généralement pour cela des électrodes poreuses, de grande surface spécifique (de l'ordre de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$). Dans le cas des super condensateurs électrostatiques, les deux électrodes sont constituées de carbones nano-poreux activés (voire de nanotubes de carbones) immergés dans un électrolyte organique ou aqueux.

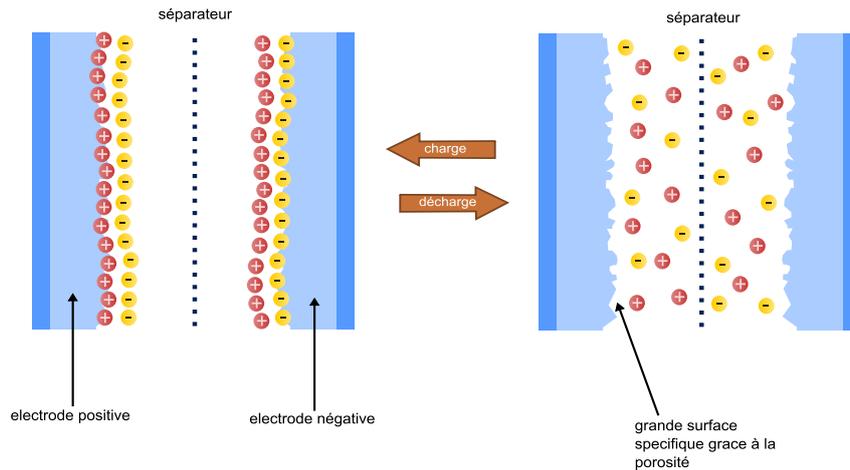


FIGURE 3 – Représentation d'un supercondensateur électrolytique en charge et décharge

Pour éviter toute réaction d'oxydoréduction, la tension seuil d'utilisation est limitée. Ce sont néanmoins des systèmes de grande capacité et puissance, et ayant une résistance au cyclage importante. Ils se situent donc entre les batteries électrochimiques et les condensateurs céramiques. Tout comme pour un condensateur l'énergie stockée dans un supercondensateur électrochimique s'écrit :

$$E = \frac{C \cdot V^2}{2} \quad (0.1.6)$$

où C est la capacité du supercondensateur et V le potentiel de ce dernier. Ils ont une densité d'énergie de l'ordre de $0.2\text{-}10 \text{ Wh/Kg}$ pour une densité de puissance d'environ 5 kW/kg . Leur tension de service reste relativement basse, autour de 1.5 V environ.

Supercondensateur céramique

Ce type de supercondensateur reste encore hypothétique, et n'a fait que très récemment l'intérêt de recherches fondamentales ou plus appliquées. Dans une vision optimiste, il ambitionne de pouvoir atteindre des densités d'énergie comparables à celles des batteries électrochimiques. Conformément à ce qui a été expliqué précédemment, l'énergie stockée dans un diélectrique linéaire, dépend essentiellement de sa permittivité (formule (0.1.5)). Pour pouvoir stocker suffisamment d'énergie, il faut drastiquement augmenter sa permittivité et sa tension de service (c'est à dire la tension de claquage ou une fraction de celle-ci selon les spécifications)⁸.

7. Ce qui n'est pas le cas des céramiques où le flux de la polarisation reste sensiblement identique quelle que soit la rugosité de surface.

8. encore appelée champ disruptif ou rigidité diélectrique

La permittivité d'un matériau dépend essentiellement de ses propriétés physiques intrinsèques, de son éventuelle nature composite, ainsi que de propriétés extrinsèques telle que les défauts, la géométrie, la microstructure, les contraintes internes etc. Le champ maximum que l'on peut soumettre, est limité essentiellement par le champ de claquage du matériau, ou bien selon la nature du matériau par le champ de conduction. Ces champs étant également le résultat conjoint d'effets intrinsèques et extrinsèques. On utilisera plus généralement dans cette optique des matériaux ferroélectriques, puisque ces derniers ont des permittivités intrinsèques importantes.

Plusieurs études ont montré que la permittivité des ferroélectriques les plus courants (tel que BaTiO_3 et ses dérivés) peut être sensiblement augmentée et sa dépendance générale lissée par la réduction de la taille des grains (ces dernières années le marché des condensateurs à d'ailleurs vu la commercialisation grandissante de condensateurs nano-céramiques, qui permet d'augmenter la permittivité, de diminuer la dépendance en température et champ, mais aussi de pouvoir diminuer l'épaisseur de diélectrique). D'autre part les céramiques dopées, les composites et/ou les grains aux dimensionnalités particulières (nanotubes, nano-fils, dots, plans) présentent également des propriétés électriques particulières. Les structures de type *core-shell* dans les nano-céramiques, sont particulièrement prolifiques de ce point de vue là.

Par ailleurs des matériaux à permittivité géante ont été récemment découverts tel que $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), (avec $\epsilon_r \approx 10^5$). Bien que le débat sur les origines de ces différents phénomènes ne soit pas clos, Il existe un consensus dans la communauté des chercheurs pour considérer qu'il s'agit très probablement d'un phénomène extrinsèque dit de Barrière diélectrique interne (IBLC), identique à celui qui existe dans les condensateurs de type III. Ces conclusions sont appuyées par les permittivités géantes de BaTiO_3 constatées dans le cas de structure core-shell et/ou d'un frittage rapide de nanopoudres. Néanmoins, il faudrait des tensions élevées, et un temps de décharge spontanée faible, pour pouvoir concurrencer les batteries électrochimiques de manière réaliste. Or ces systèmes ont une faible tenue en champ statique et une conductivité importante précisément à cause de l'importance de la conductivité interne pour le phénomène IBLC. Des solutions de type core-shell ont été proposées pour limiter les pertes dont certaines ont fait l'objet de brevets. Il faut cependant noter, que si un jour, un stockage électrostatique de ce type apparaît, il cumulerait les avantages d'un condensateur céramique (coût faible, cyclabilité infinie, temps de charge-décharge ultra-rapide, puissance gigantesque) et révolutionnerait par la même tous les domaines du stockage de l'énergie, et plus encore le domaine automobile.

Signalons, que depuis quelques années, une start-up américaine EESstor, prétend disposer d'un ou plusieurs prototypes de super-condensateurs céramiques fonctionnels, aux capacités tout à fait exceptionnelles. Néanmoins bien que la technologie ait fait l'objet d'un dépôt de brevets, aucun prototype commercial ou même public n'a été enregistré à ce jour (Les propriétés clamées sont néanmoins listées dans le tableau 1).

0.1.5 Conclusion

Bien que l'énergie fossile présente des atouts indéniables, ses défauts poussent invariablement la recherche vers des solutions alternatives. Dans cette course, les batteries électrochimiques et les piles à combustibles font figure de favoris. D'autres systèmes comme les super-condensateurs céramiques commencent - de manière réservée - à être évoqués. Mais les modèles théoriques autant que la problématique technique, restent encore à défricher. Les résultats existants tendent à montrer un effet non négligeable de la taille, de la géométrie ou bien du core-shell sur la céramique ferroélectrique. Il est donc nécessaire de mieux comprendre d'un point de vue fondamental l'effet de ces derniers sur un

ferroélectrique en particulier dans le cas de nano-grains. Cette thèse a pour objectif de mieux cerner l'effet du core-shell et de la géométrie d'un point de vue fondamental. Ceci est d'autant plus important du fait qu'une céramique possède déjà naturellement une structure core-shell, et ce problème s'adresse donc à une population bien plus vaste de problématiques fondamentales liées aux céramiques. Dans un second temps la thèse présente vise à explorer les différentes voies expérimentales qui peuvent permettre l'obtention de grains à la géométrie bien déterminée.

TABLE 1 – Ordres de grandeurs utiles pour le stockage de l'énergie

Système	Densité d'énergie massique (Wh/kg)	Densité d'énergie volumique (Wh/l)	Rendement charge-décharge (%)	Rendement moteur (%)	Puissance spécifique (W/kg)	Cyclabilité (cycles)	Décharge spontanée (%/mois)
Essence	13000	8600	-	26%	-	-	-
Diesel	12000	10000	-	30%	-	-	-
Li-ion	160	450	70-80%	70-90%	250	1000	10
Zinc-air	180	-	70-80%	70-90%	125	400	10
PMCF	1000	1500	50%	120	?	500	10
EEStor	1000	1000	50%	?	?	0.02	≈ 5 min
supercondensa- teur	6	1000-3000	95%	70-90%	1000-3000	>100000	-
Condensateur électrolytique	0.1	-	99%	70-90%	10 – 10 ⁷	infini	100%
Condensateur diélectrique	0.004	0.024	99%	70-90%	10 – 10 ⁹	infini	100%

Chapitre 1

Notions de base

1.1 Présentation générale des ferroélectriques

1.1.1 Diélectriques linéaires et constante diélectrique

Un diélectrique linéaire homogène et isotrope simple (auquel appartient la vaste majorité des isolants en pratique) soumis à un champ électrique homogène, va générer une polarisation volumique homogène proportionnelle au champ électrique et dans la même direction et sens que ce dernier :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (1.1.1)$$

Où P est la polarisation volumique (en $C \cdot m^{-2}$) ϵ_0 représente la permittivité diélectrique du vide ($\approx 8,85 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$) et ϵ_r la permittivité relative du diélectrique. Dans le cas des monocristaux avec une ou plusieurs directions privilégiées, la relation (1.1.1) devient tensoriel et on écrira :

$$\vec{P} = \epsilon_0 [\chi] \vec{E} = \epsilon_0 ([\epsilon_r] - 1) \vec{E} \quad (1.1.2)$$

Où $[\chi]$ correspond au tenseur de susceptibilité et $[\epsilon_r]$ au tenseur de constante diélectrique. Tout les deux étant des matrices 3×3 . Très souvent ces matrices peuvent être grandement simplifiées à l'aide de considérations de symétrie du cristal.

La polarisation de la matière existe par l'action de phénomènes différents. Dans le cas le plus général, l'application d'un champ électrique déforme le nuage électronique des molécules et atomes constituant la matière, ce qui déplace le barycentre moyen des charges positives et négatives. A cette polarisabilité universelle peuvent se rajouter des phénomènes de déplacement ioniques de la matière et/ou de rotation des molécules ayant un moment dipolaire permanent. La vitesse de relaxation de ces phénomènes n'étant pas la même, (elle dépend essentiellement de l'inertie de masse des particules responsables du déplacement des charges). A haute fréquence (fréquence du visible par exemple), la polarisabilité électronique est prépondérante, tandis qu'à basse fréquence les phénomènes ci-dessus s'additionnent et donnent lieu à une permittivité généralement plus importante (voir 1.4).

1.1.2 Champ de dépolarisation

On peut montrer qu'un échantillon uniformément polarisé, crée un champ électrique dans l'espace, rigoureusement identique à celui généré par une distribution de charges à sa surface de densité σ_p :

$$\sigma_p = \vec{P} \cdot d\vec{S} \quad (1.1.3)$$

$d\vec{S}$ est le vecteur de surface élémentaire. Ces charges provoquent dans le matériau l'apparition d'un champ opposé au champ macroscopique externe et que l'on nomme souvent *champ dépolarisant* ou *champ de dépolarisation*. Le champ dépolarisant va donc masquer partiellement à l'intérieur du

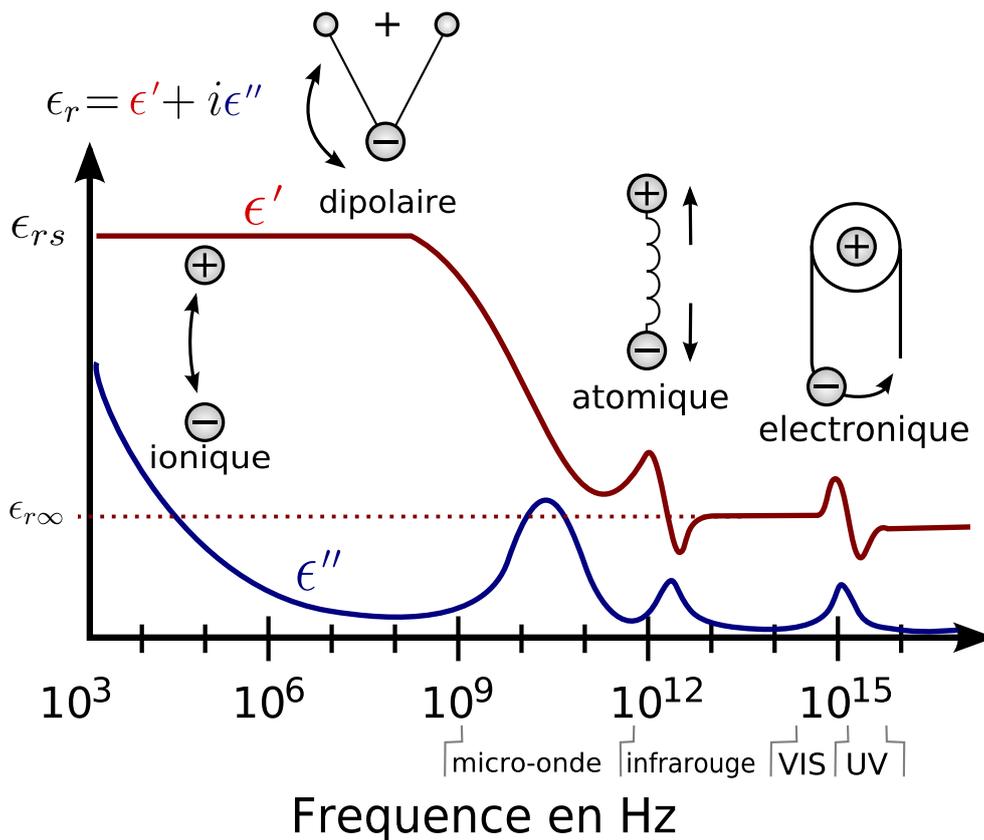


FIGURE 1.1 – Les phénomènes de polarisation à différentes fréquences

diélectrique le champ électrique externe.

Considérons par exemple le cas d'une plaque diélectrique infinie isotrope, soumise à un champ \vec{E} perpendiculaire à ses faces. La polarisation \vec{P} homogène de même direction et sens, entraîne l'apparition de charges "virtuelles"¹

$$Pd\vec{S} = \sigma_p = \pm P \quad (1.1.4)$$

Un plan uniformément chargé, de densité de charge σ produit dans l'espace un champ uniforme (et perpendiculaire au plan) :

$$\vec{E} = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \vec{e} \quad (1.1.5)$$

Où \vec{e} est le vecteur unitaire. Il existe donc un *champ de dépolarisation* généré par ces charge et qui vaut :

$$\vec{E}_p = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (1.1.6)$$

le champ totale \vec{E}_t ressenti à l'intérieur du diélectrique vaut donc :

1. les charges sont "virtuelles" dans ce sens qu'elles ne sont pas présentes physiquement, remarquons que dans le cas réel ou dans le cas où le matériau est entouré d'électrodes des charges réelles sont présentes (charges libres du conducteur ou charges statiques de l'air)

$$\vec{E}_t = \vec{E} + \vec{E}_p = \vec{E} - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} = \vec{E} - (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E}_t = \frac{\vec{E}}{\epsilon_r} \quad (1.1.7)$$

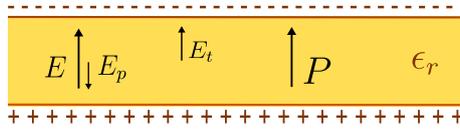


FIGURE 1.2 – représentation d'un plan uniformément polarisé par un champ homogène E

Le diélectrique va donc écranter d'un certain facteur le champ externe (facteur ou constante de dépoliarisation) .

De la même manière une sphère uniformément polarisée par une polarisation \vec{P} produit un champ interne (de dépoliarisation) homogène, parallèle à la polarisation et de valeur :

$$E_p = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (1.1.8)$$

Donc dans le cas d'une sphère diélectrique soumise à un champ homogène le champ ressenti peut s'écrire :

$$\vec{E}_t = \vec{E} + \vec{E}_p = \vec{E} - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \frac{3\vec{E}}{\epsilon_r + 2} \quad (1.1.9)$$

On constate que dans les deux cas précédents le champ dépoliarisant s'écrit sous la forme :

$$\vec{E}_p = -\frac{N\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (1.1.10)$$

Avec N une constante. De manière générale, pour une ellipsoïde quelconque d'axe A_x, A_y, A_z , le champ dépoliarisant reste homogène et peut s'écrire :

$$E_{pn} = -\frac{N_n P_n}{\epsilon_0} \quad (1.1.11)$$

ou $n = x, y, z$ et N_n correspond aux *coefficients de champ de dépoliarisation* (ou plus simplement *coefficients de dépoliarisation*).

Les coefficients de dépoliarisations sont déterminés dans le cas général par une formulation intégrale [112]. Néanmoins dans le cas d'un *ellipsoïde de révolution* appelé aussi *sphéroïde*² on possède des formules analytiques relativement simples pour les déterminer (voir tableau 1.1).

En outre on peut toujours écrire [89] :

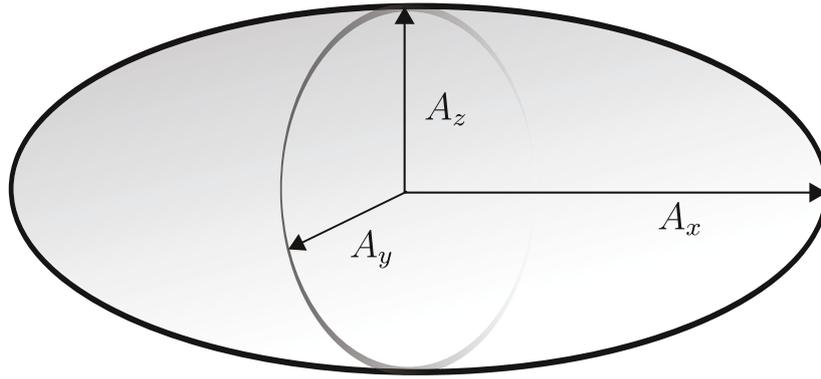
$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (1.1.12)$$

Ainsi, la symétrie d'une sphère impose que $N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$. On retrouve le coefficient du champ de dépoliarisation introduit plus haut³.

A noter que Jones et Friedman [58] ont élaboré une formule approchée empirique très simple, pour déterminer les coefficients de dépoliarisation dans le cas d'ellipsoïdes de révolutions (avec $A_x \neq A_y = A_z$) :

2. c'est à dire dans le cas ou deux axes sont égaux

3. le même raisonnement peut être conduit pour le plan et le fil infini

FIGURE 1.3 – ellipsoïde de révolution d'axe A_x, A_y, A_z

$$N_x = \frac{1}{1 + 1.6\left(\frac{A_x}{A_y}\right) + 0.4\left(\frac{A_x}{A_y}\right)^2} \quad (1.1.13)$$

et N_y, N_z sont déterminées à partir de la formule (1.1.12).

TABLE 1.1 – coefficients de dépolariation dans le cas d'ellipsoïde de révolution d'axes principaux A_x, A_y, A_z avec $q = 1 - \left(\frac{A_z}{A_x}\right)^2$

Spheroid prolate ($A_y = A_z$)	
N_x	$\left(\frac{1-q}{2q^{\frac{3}{2}}}\right) \cdot \left[\ln\left(\frac{1+\sqrt{q}}{1-\sqrt{q}}\right) - 2\sqrt{q} \right]$
$N_y = N_z$	$\left(\frac{1}{4q^{\frac{3}{2}}}\right) \cdot \left[2\sqrt{q} - (1-q) \cdot \ln\left(\frac{1+\sqrt{q}}{1-\sqrt{q}}\right) \right]$
Spheroid oblate ($A_x = A_y$)	
$N_x = N_y$	$\left(\frac{\sqrt{1-q}}{2q^{\frac{3}{2}}}\right) \cdot \left[\arcsin(\sqrt{q}) - \sqrt{q(1-q)} \right]$
N_z	$\left(\frac{1}{q^{\frac{3}{2}}}\right) \cdot \left[\sqrt{q} - \sqrt{1-q} \cdot \arcsin(\sqrt{q}) \right]$

Energie de dépolariation

Il peut être intéressant pour la suite d'évaluer la densité d'énergie ε_{dep} associée au champ dépolariant E_{dep} d'un matériau de forme quelconque.

Dans ce dernier matériau pour créer la polarisation \vec{P} il faut déplacer de la quantité $\vec{u} = \frac{\vec{P}}{\rho_0}$ le nuage de charges positives de volume V et de densité ρ_0 . Ce faisant il apparaît un champ :

$$\vec{E}_{dep} = -\frac{N}{\epsilon_0} \vec{P} = -\frac{N\rho_0}{\epsilon_0} \vec{u} \quad (1.1.14)$$

Ce champ parallèle et opposé à P et u exerce sur le nuage de charges la force :

$$\vec{F} = -\frac{NV\rho^2}{\epsilon_0}\vec{u} \quad (1.1.15)$$

Le travail de la force vaut donc :

$$-\int_0^P \vec{F} \cdot d\vec{u} = \frac{1}{2} \frac{NV}{\epsilon_0} \rho^2 u^2 = \frac{NV}{\epsilon_0} P^2 \quad (1.1.16)$$

C'est à dire que :

$$\epsilon_{dep} = \frac{1}{2} \frac{N}{\epsilon_0} P^2 = -\frac{1}{2} E_{dep} P \quad (1.1.17)$$

Constante diélectrique externe

Puisque le champ ressenti dans un diélectrique de géométrie finie peut-être différent du champ externe, la constante diélectrique externe est différente de la constante diélectrique réelle. Ainsi dans le cas d'une sphère nous avons vu que pour un champ externe E_0 le champ interne est :

$$\vec{E}_1 = \frac{3\vec{E}_0}{\epsilon_r + 2} \quad (1.1.18)$$

La polarisation volumique dans le diélectrique vaut donc :

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E_1 = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\frac{3E_0}{\epsilon_r + 2} \quad (1.1.19)$$

D'ou une constante diélectrique externe :

$$\epsilon_e = \frac{4\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (1.1.20)$$

Dans le cas d'une sphère conductrice on peut considérer que $\epsilon_r \rightarrow \infty$. La constante diélectrique externe d'une sphère conductrice vaut donc :

$$\lim_{\epsilon_r \rightarrow \infty} \epsilon_e = 4 \quad (1.1.21)$$

Diélectrique infini et conditions de court-circuit

La littérature des matériaux parle souvent de milieu (ou matériau) *infini*, ce qu'il faut comprendre comme un milieu sans surface. Puisque dans un matériau réel, polarisé de manière homogène ce sont les charges de surfaces qui induisent le champ de dépolarisation ; il en ressort qu'un cristal ou diélectrique *infini* ne possède pas de champ de dépolarisation.

Cette affirmation peut néanmoins porter à confusion, en effet la formule (1.1.8) du champ de dépolarisation d'une sphère est indépendante du rayon. On peut donc faire tendre le rayon vers l'infini, on obtiendra un milieu infini, mais avec cette fois un champ de dépolarisation. C'est pourquoi il convient bien de préciser, que dans la suite le mot *infini* fait référence à un milieu **sans surface** et donc sans charges virtuelles de surface.

Bien que les échantillons réels aient toujours une surface, il est néanmoins pratique de parler de cristal infini.

Considérons par exemple le cas d'un condensateur plan, d'épaisseur petite devant les autres dimensions. Toute polarisation parallèle au plan, induira un champ de dépolarisation négligeable, à cause de la faible épaisseur du condensateur. La polarisation perpendiculaire au plan va en revanche générer un champ de dépolarisation important (de valeur très proche de la formule (1.1.6)). Néanmoins

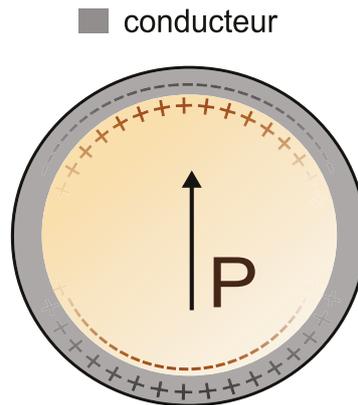


FIGURE 1.4 – Un milieu polarisé en condition de court-circuit

si le condensateur est branché à un générateur de tension, ce dernier va imposer une différence de potentiel à l'intérieur du diélectrique. La composante du champ perpendiculaire aux électrodes est donc **imposée** par le générateur, et ce **quelque soit** le champ de dépolarisation. Autrement dit un condensateur plan sous tension, voit son champ de dépolarisation complètement écranté par le générateur, Et ne ressent dans un cas idéal que le champ imposé par le générateur (c.à.d. le champ choisi par l'utilisateur).

Dans le cas d'un condensateur en court-circuit (c'est à dire $\Delta V = 0$), le diélectrique ne ressent plus de champs électrique dans la direction perpendiculaire au plan, et se retrouve donc dans la même situation qu'un cristal infini. Il se comportera donc à priori comme un cristal infini.

De manière générale, un matériau de forme quelconque *enrobé* par un conducteur, (c'est à dire en court-circuit sur toute sa surface) ne sentira pas de champ de dépolarisation, et se comporte comme un matériau infini. On parle généralement dans ce cas la de *condition en court-circuit*, et dans le cas contraire de *condition en circuit ouvert*

Comme nous le verrons, il n'existe pas d'écrantage idéal, et divers phénomènes peuvent apparaître à l'interface diélectrique-électrode et entraînent l'apparition d'un champ de dépolarisation.

1.1.3 Energie électrique stockée dans un diélectrique

Aux électrodes d'un condensateur polarisé soumis à un champ électrique E_0 , coexistent deux types de charges :

- les charges réelles nécessaires, pour générer le champ électrique E_0 au sein du matériau.
- les charges de polarisation (et plus précisément les charges réelles d'écrantage des charges virtuelles de polarisation du diélectrique)

En isolant le condensateur (c'est à dire en ouvrant le circuit), on *bloque* ces charges qui ne peuvent plus circuler⁴. Comme ces charges sont soumises à un certain potentiel ($E_0 \times e$ ou e est la l'épaisseur du diélectrique), elles possèdent une certaine énergie potentielle. En fermant le circuit, ces charges peuvent de nouveau circuler, on récupère de cette manière l'énergie électrique stockée. Il est important de comprendre que quand les charges circulent, le champ aux bornes du diélectrique diminue, la polarisation aussi. Les charges de polarisation vont donc également circuler et on récupère plus de charges (et d'énergie) dans le cas d'un diélectrique de grande permittivité⁵.

Appelons σ_E la densité de charge de champ, et σ_P la densité de charge de polarisation, d l'épaisseur du diélectrique et S la surface totale. Aux bornes des électrodes la densité de charge totale vaut :

4. En réalité il existe bien sûr un courant de fuite qui dépend de la résistance parallèle du condensateur

5. Energie, que l'on va devoir fournir au chargement bien-sur

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_P \quad (1.1.22)$$

En fermant le circuit, une première fraction $d\sigma_1$ va circuler, avec une énergie potentielle

$$\varepsilon_{p1} = d\sigma_1 \cdot E_0 \cdot d \cdot S = d\sigma_1 \cdot E_0 \cdot V \quad (1.1.23)$$

où V est le volume. Une deuxième fraction $d\sigma_2$ circule ensuite avec

$$\varepsilon_{p2} = d\sigma_2 \cdot E_1 \cdot V \quad (1.1.24)$$

où

$$E_1 = E_0 - \Delta E \quad (1.1.25)$$

L'énergie totale récupérée vaut donc :

$$\varepsilon_T = V \cdot \int_0^E E(\sigma) d\sigma \quad (1.1.26)$$

comme :

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_P = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 E + \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E} \quad (1.1.27)$$

alors :

$$\varepsilon_T = V \cdot \int_0^E \epsilon_0 \epsilon_r E dE = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 V \quad (1.1.28)$$

Dont la densité d'énergie volumique vaut :

$$\varepsilon_n = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (1.1.29)$$

1.1.4 Pertes diélectriques

Courant de polarisation

Les charges électriques vont affluer aux électrodes lors de la polarisation d'un diélectrique. Un courant de polarisation mesurable est alors généré. A partir de la formule (1.1.27) la densité du courant i (défini par $I = i \cdot S$ où I est le courant électrique et S la surface d'électrode) peut s'écrire :

$$i = \frac{d\sigma}{dt} = \frac{d\sigma_E}{dt} + \frac{d\sigma_P}{dt} = \epsilon_0 \frac{dE}{dt} + \frac{dP}{dt} \quad (1.1.30)$$

Dans le cas d'un diélectrique linéaire la relation (1.1.30) peut s'écrire :

$$i = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{dE}{dt} \quad (1.1.31)$$

si le diélectrique possède une conductivité ν non nulle, elle se superpose au courant de polarisation :

$$i = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{dE}{dt} + \nu \cdot E \quad (1.1.32)$$

Dans le cas d'une excitation sinusoïdale du champ électrique, le courant en notation complexe peut s'écrire :

$$i = (\nu + j\omega\epsilon_0\epsilon_r)E \quad (1.1.33)$$

On mesure donc une constante diélectrique effective qui vaut :

$$\epsilon_f = \epsilon_r - \frac{j\nu}{\omega\epsilon_0} \quad (1.1.34)$$

Dans le cas des métaux $\frac{\nu}{\omega\epsilon_0} \gg \epsilon_r$, il en découle que :

$$\epsilon_f \approx -\frac{j\nu}{\omega\epsilon_0} \quad (1.1.35)$$

Nous remarquons que la permittivité des métaux est pratiquement un imaginaire pur, nous allons voir dans la suite la signification de cela.

Permittivité imaginaire

Nous avons jusqu'à présent négligé la dynamique de polarisation d'un diélectrique. A cause du temps de relaxation du phénomène de polarisation, un diélectrique soumis à un champ variable, ne peut plus être décrit comme en régime statique en écrivant :

$$P(t) = \epsilon_0\chi_s E(t) \quad (1.1.36)$$

Dans le cas d'une excitation sinusoïdale du champ électrique, de la forme :

$$E(t) = a \cos(\omega t) \quad (1.1.37)$$

La polarisation se trouve déphasée et peut s'écrire :

$$P(t) = b \cos(\omega t + \phi) \quad (1.1.38)$$

où ϕ représente le déphasage.

Il est commode alors d'écrire χ comme une grandeur complexe :

$$\chi = \chi' + j \cdot \chi'' \quad (1.1.39)$$

de même,

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + j \cdot \epsilon_r'', \quad \epsilon_r' = 1 + \chi', \quad \epsilon_r'' = \chi'' \quad (1.1.40)$$

On peut considérer que les mailles se polarisent dans un milieu visqueux et entraîne une dissipation de chaleur au sein du matériau. La partie imaginaire de ϵ va donc caractériser les pertes du système. On peut écrire la puissance moyenne dissipée dans le matériau de la manière suivante :

$$W' = \frac{1}{2} \cdot \omega\epsilon_0 a^2 \chi'' \quad (1.1.41)$$

On définit souvent alors l'angle des pertes $\tan \delta$ (exprimé en pour-cent ou pour-mille) de la manière suivante :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (1.1.42)$$

A haute fréquence on utilise plutôt le facteur de qualité Q :

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (1.1.43)$$

Le facteur de qualité représente le rapport de l'énergie stockée sur l'énergie dissipée (et l'angle des pertes, l'inverse).

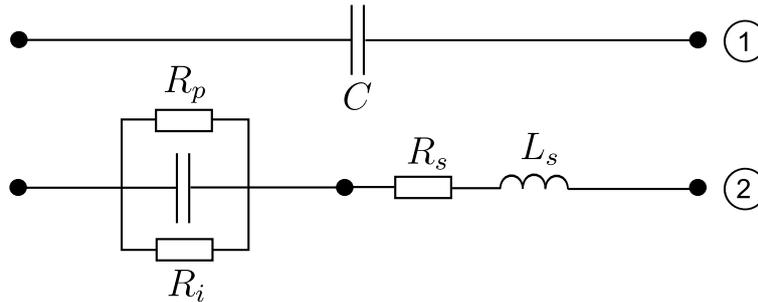


FIGURE 1.5 – Condensateur idéal (1) et condensateur réel (2)

Si le diélectrique a également une conductivité finie la formule (1.1.34) nous permet d'écrire :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + j \cdot \epsilon_r'' - \frac{j\nu}{\omega\epsilon_0} \quad (1.1.44)$$

On constate donc que la partie imaginaire de la permittivité, est partagée entre une composante due à la conductivité et une autre liée aux pertes en champ électrique alternatif.

On peut donc écrire :

$$\tan \delta = \text{perte}_{DC} + \text{perte}_{AC} \quad (1.1.45)$$

Toutes les considérations précédentes permettent de modéliser un condensateur réel, comme un condensateur idéal de capacité C en série avec une inductance L et une résistance R_s ; et en parallèle une autre résistance R_p . La résistance parallèle correspond aux pertes en champ statique⁶ (conductivité finie), tandis que la résistance série correspond aux pertes diélectriques de polarisation.

On peut de manière équivalente écrire :

$$\tan \delta = \frac{R_s + R_p}{L\omega - \frac{1}{C\omega}} \quad (1.1.46)$$

Ainsi :

- aux basses fréquences : $\tan \delta \approx \frac{1}{R_p C \omega}$
- aux hautes fréquences : $\tan \delta \approx R_s C \omega$

1.1.5 Champ local

champ de Lorentz

La polarisation de la matière est le résultat d'une polarisation collective d'un ensemble de particules (ou de dipôles orientables) au sein de celle-ci. Et bien que - d'un point de vue macroscopique - le diélectrique ressent uniquement le champ imposé par le générateur, d'un point de vue microscopique le champ ressenti par les particules-dipôles, champ que l'on dénomme généralement le *champ local* est bien différent. Considérons le cas d'un milieu continu infini et polarisé (donc pas de champ dépolarisant), dans lequel se trouve une cavité sphérique complètement vide (c'est à dire $\epsilon_r = 1$). Si la polarisation volumique du milieu infini vaut P , le champ ressenti dans la cavité est exactement celui d'une sphère pleine polarisée $-P$. De la formule (1.1.8) on peut déduire que le champ dans la cavité vaut :

6. Il faut en toute rigueur rajouter également une résistance d'isolement



FIGURE 1.6 – champ de cavité dans un milieu infini polarisé

$$\vec{E}_c = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (1.1.47)$$

Comme les particules polarisables (ou dipôles), ne sont plus - à leur échelle - dans un milieu continu, elles se trouvent dans une situation similaire à celui d'une particule dans une cavité. Il convient cependant de préciser que dans le cas précédent le milieu extérieur à la cavité, était continu, or dans le cas d'un réseau de dipôles, chaque dipôle ressent le champ généré par tous les autres dipôles individuellement (milieu discret).

Néanmoins Lorentz a montré le premier, un résultat intéressant. Considérons un réseau cubique de dipôles (tous identiques), contenu dans une sphère. **Le champ au centre de la sphère est nulle par raison de symétrie.**

Dans un réseau infini de dipôle, on peut placer chaque dipôle au centre d'une sphère virtuelle de rayon arbitrairement grand. La contribution au champ local des dipôles qui se trouvent à l'intérieur de la sphère virtuelle sont par raison de symétrie nulle. Les dipôles qui se trouvent à l'extérieur de la sphère, sont arbitrairement aussi loin que l'on veut (puisque le rayon de la sphère est lui-même arbitraire). On peut donc considérer le milieu extérieur comme continu. Il en ressort, que le champ local ressenti par un dipôle dans un réseau cubique infini de dipôles est précisément égal à (1.1.47)⁷.

Dans le cas de réseaux non cubiques, le résultat précédent n'est plus juste. Néanmoins dans le cas de faibles déformations par rapport à un réseau cubique⁸ (ce qui est très souvent le cas), le résultat reste quasiment identique.

Relation de Clausius-Mossoti

Il peut être intéressant de relier, la permittivité macroscopique et le phénomène microscopique dans un diélectrique. Prenons un diélectrique, constitué de particules polarisables organisées dans un réseau cubique. Chaque particule à une polarisabilité α tel que :

$$p = \epsilon_0 \alpha E_p \quad (1.1.48)$$

7. Souvent appelé aussi *champ de Lorentz*

8. de l'ordre de quelque %

ou p est le moment dipolaire de la particule⁹ et E_p le champ ressenti par celle-ci. Si le matériau est soumis à un champ macroscopique E , alors la polarisation moyenne volumique P du matériau s'écrit :

$$P = N \cdot \epsilon_0 \alpha \left(E + \frac{P}{3\epsilon_0} \right) \quad (1.1.49)$$

ou N est le nombre de particules par unité de volume. Ce qui permet de déduire la formule de Clausius-Mossotti :

$$\epsilon_r = \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}} + 1 \quad (1.1.50)$$

ou bien :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3} \quad (1.1.51)$$

que l'on peut facilement généraliser pour i espèces de particules polarisables (toutes dans un réseau cubique).

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (1.1.52)$$

La formule (1.1.50), nous permet de remarquer, que la susceptibilité (et donc ϵ_r) diverge, lorsque la polarisabilité de la particule est proche de 3. Dans le cas des matériaux réels, et en particulier dans le cas des ferroélectriques ce phénomène peut survenir, on parle alors de *catastrophe de polarisation*.

1.1.6 Les ferroélectriques

Définition

Un *ferroélectrique* est par définition un diélectrique qui possède une polarisation spontanée permanente¹⁰ que l'on peut renverser ou réorienter à l'aide d'un champ électrique. La ferroélectricité est donc l'équivalent électrique, du ferromagnétisme.

On peut caractériser un ferroélectrique par son cycle d'hystérésis où est représenté la polarisation en fonction du champ électrique *appliqué* (qui est dans le cas idéal, identique au champ macroscopique interne). Le cycle d'hystérésis est généralement mesuré avec un montage dit de *Sawyer-Tower*. Contrairement aux diélectriques linéaires, un ferroélectrique a une réponse non linéaire sur une plage de champ électrique relativement faible ($\Delta E \approx 5000V/m$).

La constante diélectrique n'est donc plus une définition satisfaisante d'un ferroélectrique, pour un champ électrique quelconque. Cependant par commodité, on continue d'utiliser la permittivité, qui devient une fonction du champ électrique. En pratique pour les mesures sur de faibles plages de champ ($\Delta E < 500V/m$) on considère que la permittivité varie peu, et le ferroélectrique se comporte donc comme un diélectrique linéaire sur cette plage.

Un matériau n'est ferroélectrique que sur une certaine plage de température. Au dessus d'une température appelée *Température de Curie*, le ferroélectrique devient *paraélectrique* et ne possède plus de polarisation spontanée.

9. On utilise pas le formalisme vectoriel, car toutes les grandeurs sont sur le même axe c'est donc un problème unidimensionnel

10. c'est à dire une polarisation non nulle en l'absence d'un champ électrique

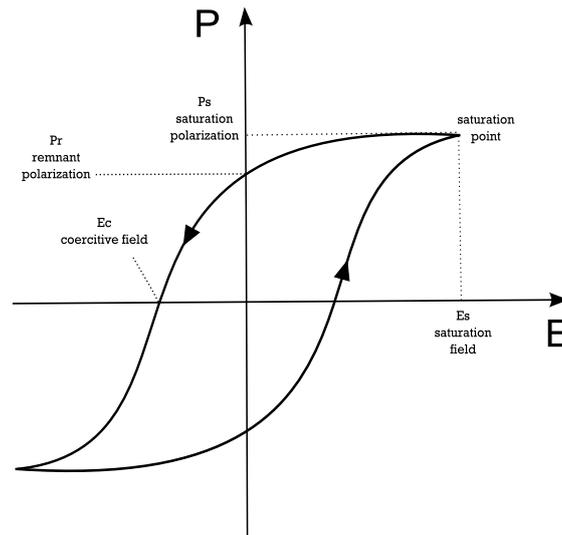


FIGURE 1.7 – Cycle d'hystérésis courant d'un ferroélectrique

Transition displacive et ordre-désordre

Un échantillon paraélectrique à haute température se polarise à partir de la température de Curie selon deux mécanismes microscopiques distincts.

Une transition *displacive* est caractérisée par un déplacement spontané des sous-réseaux d'ions, produisant ainsi une polarisation macroscopique. A champ nul cependant, les mailles ne possèdent pas de moments dipolaires permanents.

Dans une transition ordre-désordre, les mailles élémentaires possèdent un moment dipolaire permanent. Cependant à cause du désordre thermique, au dessus de T_c la polarisation macroscopique reste nulle. En dessous de T_c il y a une réorganisation sous l'effet des interactions de longue portée, d'où résulte une polarisation macroscopique.

Il est clair que les deux transitions peuvent coexister, et/ou avoir des gammes de températures de prédilections. Ainsi les expériences autant que les simulations *ab-initio* ont montré que BaTiO_3 présentait un caractère double : displacif et ordre-désordre.

Modèle microscopique simplifié

Le passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique est toujours associé à une déformation de la maille élémentaire. Néanmoins, à l'exception des piézoélectriques linéaires, cette déformation reste relativement petite (de l'ordre du pourcent).

Du fait de ces petites déformations, il est possible (en première approximation) d'utiliser un potentiel harmonique pour décrire l'énergie potentielle d'un ferroélectrique. Ce modèle simple permet de comprendre le phénomène à l'origine de la ferroélectricité.

Il convient dans un premier temps de préciser les limites du modèle :

- La polarisation est considérée comme unidimensionnelle (le système reste tridimensionnel)
- Le motif élémentaire de la maille est répété à l'infini (condition périodique infinie à partir d'une maille)
- Ce modèle n'est physiquement correct que pour les transitions displacives.
- Le réseau est considéré comme cubique
- On considère la ferroélectricité comme le résultat d'un mode optique en particulier

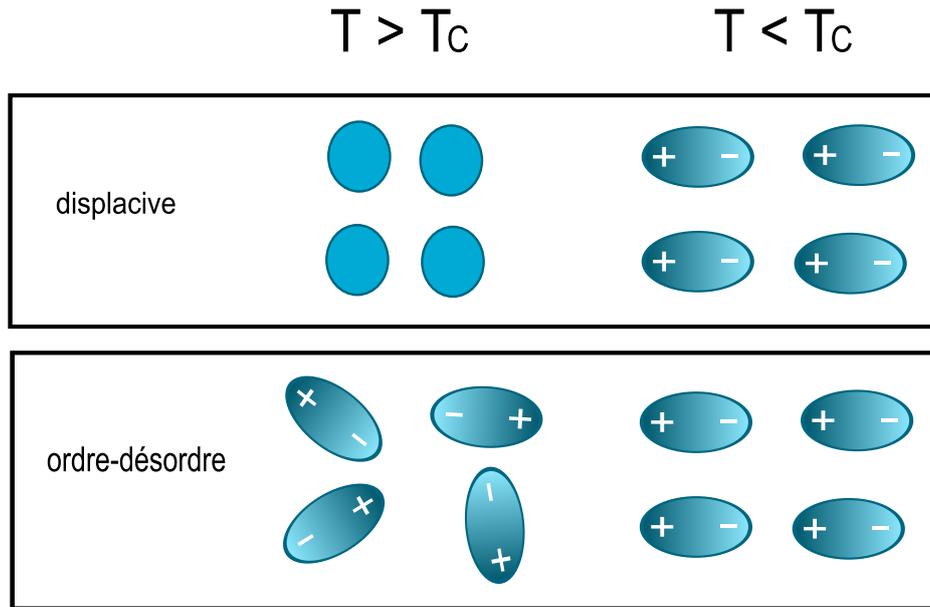


FIGURE 1.8 – Transitions microscopiques

- Le modèle explicite seulement l'énergie potentielle et ne peut décrire le système qu'à très basse température
- le modèle fait abstraction des fluctuations quantiques à basse température

Représentons la maille élémentaire d'un réseau cubique infini, comme deux charges opposées liées entre elles. Si on applique un champ électrique, les deux charges auront tendance à s'éloigner suffisamment pour former un dipôle électrique parallèle au champ. Comme on considère ici la déformation petite devant la taille de la maille, on modélise la force de rappel, par une force élastique linéaire (On va en outre se placer dans un cadre unidimensionnel de périodicité 1).

On peut donc écrire l'énergie potentielle de la maille isolée de la manière suivante :

$$\varepsilon_p = kp^2 + \alpha p^4 - p \cdot E \quad (1.1.53)$$

ou k correspond à la constante de raideur, p au moment dipolaire, α à la constante de raideur aux grandes déformations et E le champ électrique ressenti par la maille. (L'énergie potentielle d'un dipôle p dans un champ électrique E s'écrit $\varepsilon_p = -p \cdot E$) Pour une maille isolée, comme k est toujours positif, en l'absence de champ électrique le minimum d'énergie potentielle existe que pour $p = 0$. En revanche dans le réseau cubique infini, l'énergie potentielle n'est plus la même et il faut rajouter la contribution du champ local E_l . En vertu de la formule (1.1.47) l'énergie potentielle s'écrit :

$$\varepsilon_p = kp^2 + \alpha p^4 - p \cdot (E_l + E_{app}) = kp^2 + \alpha p^4 - p \cdot \left(\frac{N \cdot p}{3\epsilon_0} + E_{app} \right) \quad (1.1.54)$$

Où N est le nombre de mailles par unité de volume. On obtient donc une constante de raideur effective différente :

$$\varepsilon_p = p^2 \left(k - \frac{N}{3\epsilon_0} \right) + \alpha p^4 - p \cdot E_{app} \quad (1.1.55)$$

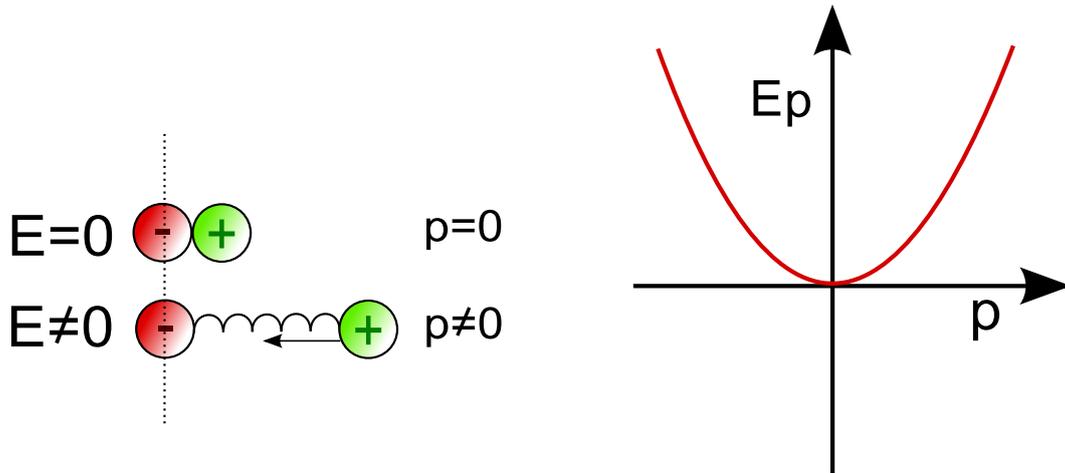


FIGURE 1.9 – Modèle microscopique simple d'une déformation ferroélectrique

A 0 Kelvin, la configuration du système suit le minimum de l'énergie potentiel. Pour un champ appliqué nul, si la constante de raideur effective est négative, on peut avoir une solution non nulle de la polarisation en l'absence de champ appliqué ($E_{app} = 0$) :

$$p = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{\frac{N}{\epsilon_0 \alpha} - \frac{3k}{\alpha}} \quad (1.1.56)$$

Donc une polarisation rémanente non nulle :

$$P_r = N \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{\frac{N}{\epsilon_0 \alpha} - \frac{3k}{\alpha}} \quad (1.1.57)$$

Nous remarquons donc, que pour que le matériau ait une polarisation rémanente non nulle à 0K, il faut que sa constante de raideur microscopique soit suffisamment faible :

$$k < \frac{N}{3\epsilon_0} \quad (1.1.58)$$

Dans le cas où :

$$k = \frac{N}{3\epsilon_0} \quad (1.1.59)$$

La constante de raideur effective du système s'annule complètement, il est alors intéressant de calculer la permittivité dans ce cas là :

Sachant que :

$$\epsilon_p = \alpha \cdot p^4 - p \cdot E_{app} \quad (1.1.60)$$

On obtient pour P la polarisation volumique :

$$P = N \sqrt[3]{\frac{E_{app}}{4\alpha}} \quad (1.1.61)$$

La relation n'étant pas linéaire, on peut néanmoins déterminer la susceptibilité en fonction du champ E_{app} :

$$\epsilon_0 \chi(E_{app}) = \frac{dP}{dE_{app}} = \frac{N}{3(\sqrt[3]{4\alpha})E_{app}^{2/3}} \quad (1.1.62)$$

donc pour $E_{app} \rightarrow 0$, $\chi \rightarrow \infty$ et donc $\epsilon_r \rightarrow \infty$. En se rappelant de la formule de Clausius-Mossoti, on peut tout de suite affirmer que la polarisabilité du système $\alpha \rightarrow \frac{3}{N}$, on est en présence d'une catastrophe de polarisation.

Remarquons que l'on observera jamais expérimentalement de permittivité *infini*, car il est impossible de mesurer la permittivité à champ *null*.

La constante de raideur effective des ferroélectriques, bien que négative, reste souvent faible en valeur absolue ; ce qui explique pourquoi les ferroélectriques présentent souvent de fortes permittivités.

Rappelons les différents points mis en lumière dans ce modèle :

- la ferroélectricité est essentiellement un phénomène lié aux interactions longues portées (collectif)
- Elle est associée à une raideur effective particulière
- Elle apparait souvent dans des matériaux de forte permittivité

Notons que toutes les simplifications précédentes, font cependant l'impasse sur plusieurs points importants.

- Si au lieu de considérer une seule maille, nous considérons plusieurs mailles (On augmente les degrés de liberté du système en somme), nous pourrions constater qu'il existe pour certaines polarisabilités microscopiques des configurations de plus basse énergie *anti-ferroélectrique*. Dans ce cas le matériau ne présente plus de polarisation spontanée, mais possède cependant un cycle d'hysteresys particulier.
- Dans un matériau réel, plusieurs modes optiques de vibrations peuvent être responsables de la ferroélectricité. Chaque mode présentant sa *charge effective propre*, et sa *raideur effective propre*.

Bien que le modèle présent fasse usage intensif d'approximations *a priori* peu justifiables, il décrit correctement de nombreux ferroélectriques à très basse température et notamment le BaTiO₃ (Voir la justification en annexe C).

Mais il est clair qu'à partir de ce modèle, on ne peut rien présupposer sur le comportement schématique d'un ferroélectrique à une température finie.

Nous allons à présent aborder une approche plus phénoménologique : la théorie de Landau. En considérant la raideur effective comme une fonction de la température, on peut d'une certaine manière considérer que la théorie de Landau montre phénoménologiquement, la continuité du modèle précédent, plutôt schématique même à température finie (A noter que le formalisme de Landau est capable de rendre compte de *tout* les ferroélectriques, displacif et ordre-desordre).

1.2 Energie libre de Landau

En se basant uniquement sur des considérations de symétrie, la théorie de Landau peut fournir une description fiable du comportement d'un système à l'équilibre près d'une transition de phase. Cette approche phénoménologique, prend en compte un nombre restreint de paramètres expérimentaux. Elle joue en somme l'intermédiaire conceptuel entre les modèles microscopiques et les phénomènes observés d'un point de vue macroscopique. C'est une théorie très générale, qui s'applique à des classes de problèmes variés.

Dans un système thermodynamique, la configuration à l'équilibre ne correspond plus au minimum de l'énergie potentielle (ou mécanique) mais au minimum d'une fonction F appelée énergie libre :

$$F = U - T \cdot S \quad (1.2.1)$$

Où U est l'énergie, T la température et S l'entropie du système.

Devonshire a le premier appliqué la théorie de Landau dans le cas des ferroélectriques. Cette théorie consiste à exprimer la densité d'énergie libre F comme un développement limité à l'ordre 6 (du moins au départ) du paramètre d'ordre qui est ici la polarisation. Comme nous l'avons mentionné, cette théorie est applicable quel que soit le mécanisme microscopique mis en œuvre (displacif, mise en ordre ou mixte).

Ainsi dans un cas unidimensionnel on peut écrire (E étant le champ électrique) :

$$F = \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6 - EP \quad (1.2.2)$$

Où le coefficient A est fonction de la température, selon une loi simple :

$$A = A'(T - T_0) \quad (1.2.3)$$

Par analogie avec le modèle précédent on appelle A la raideur du système. Les paramètres A , B et C sont déterminés expérimentalement. Notons que pour que l'énergie du système soit décrite de manière complète il faut en toute rigueur rajouter l'énergie élastique, et l'énergie d'interaction entre la polarisation et la déformation du système. L'équation (1.2.2) n'est donc formellement valable que dans le cas d'un cristal sans contraintes mécaniques externes.

Lois de Curie

Pour connaître l'état d'équilibre du système, on cherche le minimum de F tel que :

$$\frac{dF}{dP} = 0 \quad (1.2.4)$$

Cette équation nous donne l'expression du champ électrique en fonction de la polarisation :

$$E = AP + BP^3 + CP^5 \quad (1.2.5)$$

À partir de cette expression on peut tracer facilement le cycle d'hystérésis de la figure 1.7.

Au dessus de la température de transition la polarisation spontanée est nulle. On détermine aisément la susceptibilité en effet dans notre cas :

$$\left(\frac{dE}{dP}\right)_{P=0} = \left(\frac{d^2F}{dP^2}\right)_{P=0} = \frac{1}{\epsilon_0\chi} \quad (1.2.6)$$

Ce qui nous permet d'écrire la fameuse *loi de Curie* :

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0 A(T - T_0)} = \frac{1}{K(T - T_0)} \quad (1.2.7)$$

où K est appelé *Constante de Curie*

Cette loi empirique a été découverte avant le développement de L.Landau, et a historiquement caractérisé les ferroélectriques. La susceptibilité au dessus de la température de Curie est ainsi inversement proportionnelle à la température.

1.2.1 Transition du second ordre

Si pour un ferroélectrique le paramètre B est positif, à $T = T_c$ apparaît une transition du second ordre. L'énergie libre va alors évoluer progressivement comme une fonction décroissante de la température.

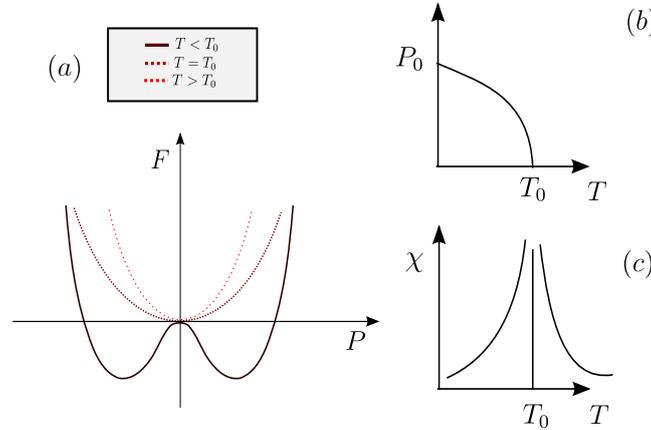


FIGURE 1.10 – Transition du second ordre
(a) énergie libre (b) Polarisation spontanée (c) susceptibilité

La polarisation spontanée vaut :

$$P_s \approx \left(\frac{A'}{B} (T_0 - T) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2.8)$$

Cette dernière va donc progressivement diminuer jusqu'à T_c . De même il est facile de montrer que la susceptibilité diverge à T_c à cause de la disparition de toute raideur.

On peut en outre déterminer la variation de chaleur spécifique du système C_v au niveau de la transition.

En sachant que :

$$C_v = -T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (1.2.9)$$

On obtient :

$$\Delta C_v = \frac{2A'^2 T_0}{B} \quad (1.2.10)$$

On observe donc une discontinuité de la chaleur spécifique.

1.2.2 Transition du premier ordre

Dans le cas où le paramètre B est négatif (C restant positif) on peut utiliser une approche similaire à la précédente. Les points essentiels à noter sont les suivants :

- Contrairement au cas précédent on observe une variation discontinue de la polarisation à la température de Curie¹¹
- La susceptibilité diverge de manière brusque à la température de Curie
- On observe un hystérésis thermique selon que l'échantillon soit chauffé ou refroidit.

11. Il faut également signaler que pour ce type de transition T_0 est proche mais pas exactement égal à T_c

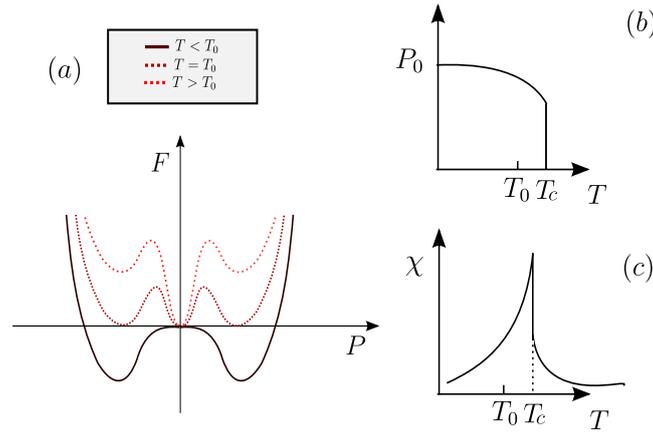


FIGURE 1.11 – Transition du premier ordre
 (a) énergie libre (b) Polarisation spontanée (c) susceptibilité

1.2.3 Domaines ferroélectriques

Si un mono-cristal ne voit pas son champ de dépoliarisation écranté par des électrodes dans un circuit fermé, ou en court-circuit, alors il ressent totalement ou partiellement¹² le champ dépoliarisant macroscopique. Dans ce cas là, son énergie libre doit inclure l'énergie de dépoliarisation $\frac{-1}{2}P \cdot Ep \approx C \cdot P^2$ où Ep est le champ dépoliarisant et C une constante positive.

On peut donc écrire :

$$F = [A(T - T_0) + C] P^2 + \dots \quad (1.2.11)$$

La température de Curie est donc abaissée de :

$$\Delta T = \frac{C}{A} \quad (1.2.12)$$

Généralement, quelle que soit la géométrie du mono-cristal, $\Delta T \gg T_c$, ce qui signifie que le mono-cristal ne devrait plus être ferroélectrique.

En réalité on peut montrer qu'il est énergétiquement favorable de rester ferroélectrique à condition d'annuler le champ dépoliarisant macroscopique. Pour cela le mono-cristal adopte une configuration en *domaines ferroélectriques*. Une région du cristal où la polarisation est homogène et appelée domaine ferroélectrique, et l'interface qui sépare deux domaines est appelée *paroi (ou mur) de domaine*. La présence de ces domaines et de ces parois a une influence considérable sur les propriétés électromécaniques macroscopiques du matériau.

Généralement, les parois de domaines sont disposées à 180 ° ou 90 ° entre elles pour neutraliser les charges en surface. (soit deux domaines (1 et 2) ayant une surface en commun, à 180 °, $\vec{P}_1 \cdot \vec{S}_1 = \vec{P}_2 \cdot \vec{S}_2 = 0$ et à 90 ° $\vec{P}_1 \cdot \vec{S}_1 + \vec{P}_2 \cdot \vec{S}_2 = 0$). Comme par ailleurs la polarisation totale reste nulle, il n'y a plus de champ dépoliarisant macroscopique.

La présence d'une structure en domaines dans un cristal ferroélectrique conduit, pour l'étude de ses propriétés, à distinguer deux contributions distinctes : la contribution dite « intrinsèque » due au matériau massif et la contribution « extrinsèque » due à tous les effets d'interface.

12. en effet des charges statiques comme la poussière ou l'humidité de l'air peuvent venir masquer le champ dépoliarisant à sa surface. Notons par ailleurs que dans le cas d'une synthèse imparfaite (comme c'est pratiquement toujours le cas) il existe une faible conductivité qui peut également écranter, partiellement ou totalement, le champ dépoliarisant.

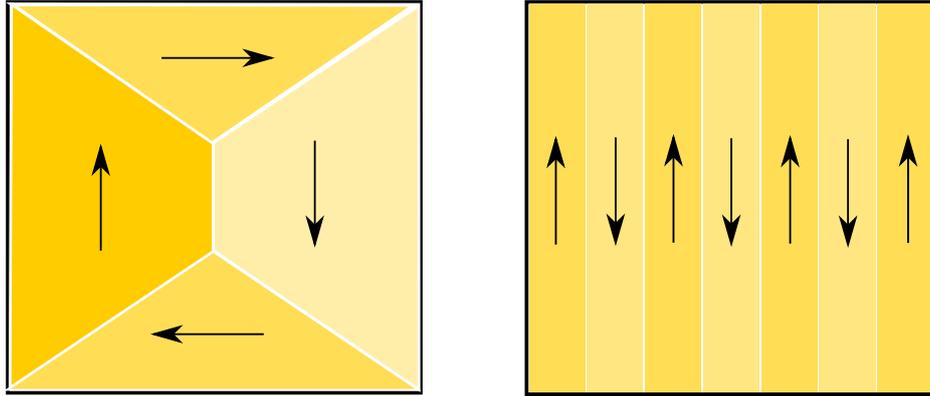


FIGURE 1.12 – Configurations idéales en domaines, dans un mono-cristal d'un matériau ferroélectrique, à droite on considère que le couplage avec la contrainte reste négligeable, à gauche la configuration adoptée quand les effets de contrainte sont importants

On peut repolariser complètement (rendre mono-domaine) un cristal ferroélectrique en réalisant une *polarisation* (ce qui peut prêter à confusion, le terme anglais *poling* est plus spécifique). Pour cela on chauffe le matériau au dessus de la température de Curie¹³, puis on le refroidit en appliquant un champ électrique. De cette manière on masque complètement le champ dépolarisant, et on encourage la polarisation dans la direction du champ (car la polarisation peut choisir arbitrairement une ou plusieurs directions à partir de la symétrie cubique à haute température)¹⁴.

Tout ceci signifie, que l'expression de l'énergie libre, telle que nous l'avons décrite n'est valable que pour un mono-cristal mono-domaine c'est à dire un cristal *polarisé* (*poled bulk*), qui à une polarisation spatialement homogène sur l'ensemble du cristal.

Dans le cas d'un cristal non-polarisé il est nécessaire d'inclure le terme de Ginzburg qui correspond au gradient de la polarisation Dans ce cas l'expression de l'énergie libre s'explicité ainsi :

$$F = A(T - T_0) \int [P(\vec{r})]^2 d\vec{r} + \dots + \gamma \int [\nabla P(\vec{r})]^2 d\vec{r} \quad (1.2.13)$$

où le dernier terme de l'expression (1.2.13) correspond au terme de Ginzburg.

1.2.4 Un ferroélectrique courant : le Titanate de Baryum

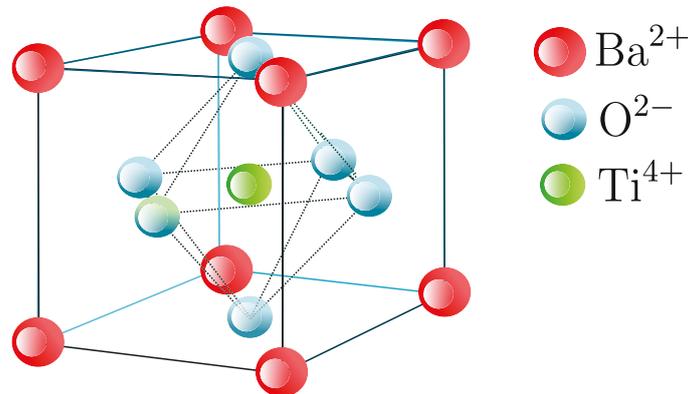
La structure pérovskite

Le Titanate de Baryum (BaTiO_3) possède une structure de type pérovskite. Ce nom a dans un premier temps désigné le titanate de calcium de formule CaTiO_3 découvert par le minéralogiste russe L. A. Perovski. Par la suite cette appellation a été étendue à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure. Cette structure cristalline est commune à de nombreux oxydes.

Les pérovskites intéressent autant d'un point de vue industriel que fondamental du fait de la grande variété des propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélectricité (comme BaTiO_3), ferroélasticité (comme SrTiO_3), anti-ferroélectricité (e.g. PbZrO_3), ferromagnétisme (e.g. YTiO_3), antiferromagnétisme (e.g. LaTiO_3), piézoélectricité (e.g. PbZrTiO_3), matériaux multiferroïques (e.g. TbMnO_3) ou même supraconducteurs (e.g. BiFeO_3) etc..

13. On pourrait se contenter d'appliquer un champ électrique, mais ce dernier doit être alors colossal

14. Une fois isolé, l'échantillon va de nouveau progressivement former des domaines

FIGURE 1.13 – Structure cristallographique de BaTiO_3

La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique. C'est par exemple la structure de BaTiO_3 à haute température (voir figure 1.14). Dans la structure pérovskite cubique, les anions (généralement O^{2-}) forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par un cation, (par exemple Ti^{4+} pour BaTiO_3). Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A (ici l'anion Ba^{2-}).

Les pérovskites s'écartent souvent de cette structure cubique idéale. Cela est possible de plusieurs manières :

- distorsion de l'ensemble de la maille, par exemple, un allongement dans une direction cristallographique particulière;
- décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre;
- rotation des octaèdres autour d'un axe;
- déformation des octaèdres.

Ainsi la symétrie de la maille élémentaire est variable et diversifiée. Ceci explique pourquoi les pérovskites présentent des propriétés aussi riches.

Le titanate de Baryum

Découvert à la fin des années 40, il est le premier oxyde ferroélectrique simple connu et reste aujourd'hui un matériau modèle pour l'étude de la ferroélectricité. Utilisé sous forme de céramiques ou de couches minces, le titanate de baryum est très utilisé dans l'industrie pour ses propriétés diélectriques et piézoélectriques (notamment dans les thermistances CTP, les condensateurs céramiques...). Il fait encore l'objet de beaucoup de recherches, pour ses propriétés particulièrement variées. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche quand il est divisé, son mono-cristal apparaît théoriquement transparent.

Sa transition ferroélectrique-paraélectrique se situe aux alentours de $120\text{ }^\circ\text{C}$ elle est majoritairement displacive mais avec cependant une composante ordre-désordre marquée. Dans le mono-cristal, la transition thermodynamique est du premier ordre. En dessous de la température de Curie sa structure devient quadratique (ou tétragonal dans le jargon anglo-saxon) et un moment dipolaire apparaît à cause du déplacement de l'ion Ti_4^+ parallèlement à l'un des axes $[100]$. A plus basse température, il présente des transitions ferroélectrique-ferroélectrique vers des structures de plus basse symétrie. Il est intéressant de noter que la théorie de Landau prend parfaitement en compte ce changement de

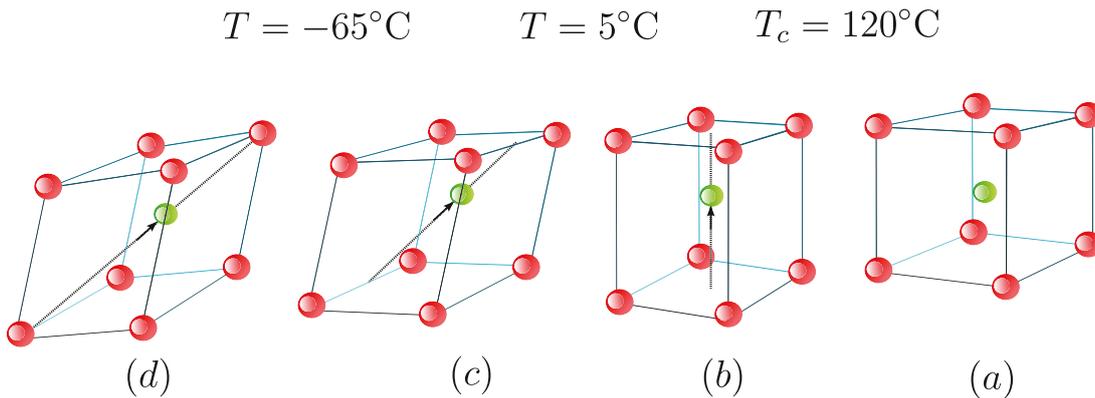


FIGURE 1.14 – Transition de phase pour BaTiO_3
structure (a) cubique (b) quadratique (c) orthorhombique (d) rhomboédrique

symétrie en fonction de la température.

Dans son état ferroélectrique, sa constante diélectrique se situe aux alentours de 3000 à température ambiante (pour un champ électrique « nul »).

1.3 Céramiques ferroélectriques

Une *céramique* est un matériau obtenu par *frittage* d'une poudre sèche préalablement comprimée. Le *frittage* est un procédé de fabrication qui consiste à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, et assurent la cohésion du matériau. Lors du frittage les grains en fusionnant grossissent on dit qu'il y a *coalescence des grains*. Du type frittage dépendra beaucoup la géométrie des grains dans la céramique ainsi que l'état d'oxydation de ces derniers. La géométrie et plus particulièrement la taille, ainsi que le taux d'oxydation des grains ont une influence déterminante sur les propriétés diélectriques de la céramique.

Différents paramètres dans le frittage peuvent être modifiés, comme le procédé de chauffage (convection dans le frittage classique, ohmique dans le cas d'un frittage SPS c'est à dire Spark Plasma Sintering, micro-onde dans le cas d'un frittage micro-onde), ou l'atmosphère (air, oxygène pur, azote, argon ect.) ou encore la pression (intensité de la pression, pression isostatique ou uniaxial) . Bien que l'effet des différents paramètres ne soit pas clairement élucidé; on peut considérer que plus le frittage est rapide, moins les grains coalescent. De même une atmosphère réductrice comme l'azote aura tendance à augmenter la conductivité de la céramique.

Dans le cas d'une céramique micrométrique, il existe généralement dans chaque grain une organisation en domaine polaire. Lors d'une *polarisation (poling)*, le grain poly-domaine va progressivement devenir mono-domaine. Cependant à cause de l'orientation bloquée du grain, la polarisation s'oriente au mieux dans la direction la plus favorable par rapport au champ électrique.

En réalité, à cause la présence de défauts, les grains poly-domaines ne deviennent pas complètement mono-domaines. Par ailleurs, le grain n'est pas nécessairement mono-cristallin, et implique également une polarisation hétérogène à l'intérieur de chaque grain.

Dans une céramique ferroélectrique, les interfaces entre les grains ou *jointes de grain*, jouent un rôle important. Ces derniers doivent être pris en compte au moins autant que les propriétés du matériau

massif. En effet les propriétés physiques des joints de grain peuvent varier fortement par rapport au cœur du grain, tant d'un point de vue diélectrique, de la conductivité et/ou des propriétés élastiques.

On peut donc légitimement affirmer que les propriétés physiques macroscopiques d'une céramique sont le résultat conjoint de phénomènes physiques présents à différentes échelles : propriétés intrinsèques, défauts, parois de domaine, cristaux, forme du grain, joints de grain, électrodes etc.

Dans le cas où la céramique est constituée de grains nanométriques ($d < 300$ nm environ), on peut considérer que les grains sont des mono-cristaux mono-domaines [1]¹⁵.

1.4 Conclusion

Mentionnons brièvement les éléments intéressants pour la suite :

- La ferroélectricité peut être reliée à une polarisation rémanente et à une constante diélectrique fortement non linéaire.
- La ferroélectricité est un phénomène de longue portée qui est donc très dépendant des grandeurs physiques moyennes du matériau.
- On peut utiliser un diélectrique pour stocker de l'énergie, où la valeur de la constante diélectrique est proportionnelle à la densité d'énergie volumique stockée.
- Les ferroélectriques sont généralement utilisés sous la forme d'une céramique, et ont donc des propriétés qui dépendent fortement de la mise en forme de cette dernière.
- De nombreux phénomènes physiques coexistent dans une céramique, liés aux propriétés physiques intrinsèques mais aussi aux propriétés physiques des joints de grains et de l'électrode.
- Dans les nano-céramiques les grains peuvent être considérés comme mono-cristallins, mono-domaines.

15. Nous reviendrons à ce propos un peu plus loin

Chapitre 2

Modèle électrostatique d'un composite

2.1 Matériaux composites

Depuis longtemps, la recherche et l'industrie des condensateurs conçoivent des composites pour améliorer les caractéristiques diélectriques du matériau de départ. Bien qu'il existe différents types de composites à savoir :

- les composites multi-couches
- les composites colonnaires
- les composites à inclusions homogènes

Nous nous concentrerons essentiellement sur cette dernière catégorie, et principalement pour les ferroélectriques ; ce qui regroupe malgré tout une bonne part des nano-composites modernes destinés à l'électronique.

Dans le domaine des condensateurs céramiques, les améliorations attendues peuvent être, entre autres :

- Une permittivité plus importante sur une plage de champ électrique
- Une permittivité plus stable en température ou en champ électrique
- Une permittivité plus stable en fréquence du champs électrique
- Une meilleure tunabilité (variation importante de la permittivité par rapport au champ électrique)
- Une tenue en champ électrique plus grande (champ de claquage important)
- Un processus de vieillissement de la céramique ralenti
- Une diminution importante des courants de fuite (résistance parallèle du condensateur)
- Des pertes diélectriques diminuées (résistance série)
- Stabilisation et homogénéisation de la taille des grains dans une céramique
- Abaissement de la température de frittage (pour ne pas détruire les électrodes métalliques par exemple)

Les composites ont toujours été utilisés dans une certaine proportion. Ainsi l'ajout de MgO , CuO_2 pour abaisser la température de frittage est une pratique répandue. De même, des composites BaTiO_3 dans une matrice de NaNbO_3 [82] (qui est anti-ferroélectrique) ont permis d'obtenir des condensateurs moins sensibles au champ électrique (un des défauts majeurs du condensateur ferroélectrique). Pour le stockage de l'énergie on s'intéresse logiquement aux composites à forte permittivité et fort champ de claquage.

2.2 Modèles analytiques existants pour les composites

Très tôt [40], la question s'est posée sur la détermination d'une permittivité effective à partir d'un composite formé par des phases de permittivité différentes. Les mélanges de diélectriques ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. En effet les systèmes hétérogènes prennent une place importante dans de nombreux champs de la physique et des technologies. Il en résulte des applications très variées dans l'ingénierie des composites, dans les techniques biochimiques ou médicales. Le principe étant souvent de tirer partie des qualités propres à chaque composant. Il existe deux grandes catégories conceptuelles de méthodes pour obtenir le comportement d'un composite diélectrique d'un point de vue analytique : les méthodes de *champ moyens* et les méthodes qui utilisent la modélisation de *réseau de condensateur*.

Méthodes des champs moyens

Le développement analytique de formules pour les composites diélectriques, a commencé il y a près d'un siècle [40] avec la formulation classique de la loi des mélanges de Maxwell-Garnet (MG) pour des petites inclusions sphériques diluées dans une matrice. Depuis, la loi des mélanges de Maxwell-Garnett a connu de nombreux enrichissements et variations [65] [121] [114] [14] [68] [94]. La formule de Maxwell-Garnet incorpore les effets de diffusions multiples, dans le cas de l'étude de particules soumises à une onde électromagnétique [68] [94].

Dans le cas d'inclusions sphériques, de permittivité ϵ_i dans une matrice de permittivité ϵ_e avec pour les inclusions, une fraction volumique f (mélange binaire) la formulation la plus courante de la formule MG est la suivante [68] :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_e + 3f\epsilon_e \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e - f(\epsilon_i - \epsilon_e)} \quad (2.2.1)$$

Cette formule fonctionne bien, essentiellement dans le cas de faibles taux de remplissage. Néanmoins il a été montré [58] que pour certaines configurations, la formule reste valable avec des taux de remplissage importants (f proche de 1). Un désaccord important, apparait surtout, dans la zone médiane (autour de 50%) [58]. La méthode n'est pas symétrique, ce qui signifie qu'il faut décider quel matériau constitue l'inclusion, et lequel représente la matrice.

Une méthode [15] généralement considérée comme plus adaptée dans le cas d'un taux de remplissage important, utilise l'approximation du *champ effectif moyen* ou *milieu effectif*. Cette approximation sous-jacente dans la formule de Bruggeman ou formulation moderne de Polder-van Santen [92], consiste à traiter chaque grain comme une inclusion dans un milieu homogène possédant précisément la constante diélectrique recherchée. Contrairement aux formules de MG, cette dernière est symétrique.

Dans le cas d'un mélange binaire de particules sphériques. Elle s'écrit sous la forme de l'égalité implicite suivante [15] :

$$\frac{\epsilon_{eff} - 1}{3\epsilon_{eff}} = (1 - f) \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} + f \frac{\epsilon_{eff} - 1}{\epsilon_i + 2\epsilon_e} \quad (2.2.2)$$

Dans le cas plus général d'un mélange avec n inclusions (sphériques) elle se réécrit :

$$\frac{\epsilon_{eff} - 1}{3\epsilon_{eff}} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} \quad (2.2.3)$$

On note que dans le cas général, l'équation donnant ϵ_{eff} est de degré $n + 1$.

(Par ailleurs Bruggeman a développé les méthodes de milieu effectif moyen pour des milieux asymétriques, tel que des particules ellipsoïdiques dans des directions aléatoires et des rapports d'axes différents.)

A noter que d'autres méthodes existent tel que l'approximation du potentiel cohérent [100] ou la méthode des agrégats [31]¹.

La méthode par champ effectif moyen a connu de nombreuses extensions, on peut cependant citer les contributions de MacLachan [78] qui a établi empiriquement la formule du champ effectif généralisé (GEM), ou celle de Hashin et Strikman [42] et de Bergman [11].

Sihvola et Kong [10] ont construit un modèle hybride à partir des trois approches précédentes. Ils présentent ainsi *une loi des mélanges universelle* qui utilise une constante de pondération sans dimension a . Dans le cas d'un mélange binaire on peut écrire l'équation suivante :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_s + \left[\frac{f(\epsilon_i - \epsilon_e) \cdot [\epsilon_e + a(\epsilon_{eff} - \epsilon_e)]}{[\epsilon_e + a(\epsilon_{eff} - \epsilon_e) + \frac{1}{3}(\epsilon_i - \epsilon_e)]} \right] \cdot \left[1 - \frac{f(\epsilon_i - \epsilon_e)}{3[\epsilon_e + a(\epsilon_{eff} - \epsilon_e) + \frac{1}{3}(\epsilon_i - \epsilon_e)]} \right]^{-1} \quad (2.2.4)$$

Pour $a = 0$ on retrouve la loi des mélanges de MG, pour $a = \frac{2}{3}$ on retombe sur l'approximation du champ effectif moyen, et l'approximation du potentiel cohérent pour $a = 1$. Généralement a reste un paramètre empirique qui dépend de la nature de la matrice. Pour une matrice de glace par exemple il a été montré que la formule (2.2.5) fonctionne bien avec $a = 0.2$ [104].

Dans le cas d'ellipsoïdes de révolution on peut en première approximation remplacer, le coefficient $\frac{1}{3}$ de dépolarisation de la sphère par le facteur de dépolarisation de l'ellipsoïde (voir tableau 1.1 ou la formule approchée 1.1.13). Dans ce cas là, la permittivité devient un tenseur d'ordre 3 tenant ainsi compte de chacun des axes du repère de l'ellipsoïde. On peut alors réécrire :

$$\epsilon_{eff}^n = \epsilon_s + \left[\frac{f(\epsilon_i - \epsilon_e) \cdot [\epsilon_e + a(\epsilon_{eff}^n - \epsilon_e)]}{[3\epsilon_e + a(\epsilon_{eff}^n - \epsilon_e) + N_n(\epsilon_i - \epsilon_e)]} \right] \cdot \left[\frac{f(\epsilon_i - \epsilon_e)}{[\epsilon_e + a(\epsilon_{eff}^n - \epsilon_e) + N_n(\epsilon_i - \epsilon_e)]} \right]^{-1} \quad (2.2.5)$$

avec $n = x, y, z$ et N le coefficient de dépolarisation. Il faut cependant remarquer que les inclusions sont toutes orientées dans la même direction. Pour un champ électrique arbitraire formant des angles $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ avec respectivement l'axe x, y, z (identique ici aux axes des inclusions A_x, A_y, A_z), la permittivité précédente s'écrit :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_{eff}^x \cos^2(\alpha^x) + \epsilon_{eff}^y \cos^2(\alpha^y) + \epsilon_{eff}^z \cos^2(\alpha^z) \quad (2.2.6)$$

Dans le cas de particules ellipsoïdiques, orientées aléatoirement, on considère généralement [104] que leurs comportements diélectriques restent proche de celui d'inclusions sphériques de volume équivalent.

Notons que Sherman et al. [119] ont développé une méthode d'approximation du milieu effectif modifiée (MEMA pour Modified Effective Medium Approach) plus adaptée au cas d'un mélange diélectriques linéaires - diélectriques non linéaires, comme c'est le cas pour les ferroélectriques.

Les cas de mélanges de particules anisotropiques restent assez peu investigués. En utilisant la théorie de la diffusion multiple (même principe que pour la loi des mélanges MG) et la théorie des groupes compacts, Y.Sushko [107] a élaboré une formule, qui décrit correctement un mélange aléatoire d'inclusions de sphéroïdes homogènes et anisotropiques. Au sein d'un formalisme unique, la loi des mélanges

1. Cette dernière méthode donne de bons résultats à toutes les fréquences mais nécessite des étapes de calcul numérique

obtenue reste en bon accord avec les égalités de type MG et Bruggeman.

Il est important d'insister sur le fait **qu'aucune loi ne donnera un résultat absolu pour un mélange à fraction volumique donnée**. En effet la permittivité effective est extrêmement dépendante du type de dispersion des inclusions, de leurs formes, leurs orientations, de la distribution de tailles etc. Les lois précédentes donnent donc une tendance probable. Chaque loi a été développée pour des situations particulières (taille, forme, dispersion, fréquence etc.) ou elles décrivent généralement mieux le composite que les autres formules génériques. On peut cependant considérer que les méthodes par champ effectif moyen, amènent (tout au moins aux basses fréquences) à un accord global plus élevé qu'avec les autres approches [63] (Les tendances, notamment quand il y a des phénomènes de percolation, émergent naturellement).

Cependant, quel que soit le modèle utilisé, il existe des *frontières* théoriques à la permittivité effective d'un mélange de diélectriques ; les plus absolues étant *les frontières de Wiener* [85].

Dans le cas d'un mélange binaire la frontière supérieure s'écrit :

$$\epsilon_{eff}^{max} = f\epsilon_i + (1-f)\epsilon_{eff} \quad (2.2.7)$$

et la frontière inférieure :

$$\epsilon_{eff}^{max} = \frac{\epsilon_i\epsilon_e}{f\epsilon_e + (1-f)\epsilon_i} \quad (2.2.8)$$

Ces deux cas correspondent à des condensateurs connectés en série ou en parallèle dans un circuit. Dans le cas d'un mélange statistiquement homogène et isotrope d'autres frontières (inclues dans les frontières précédentes) sont généralement utilisées dans la littérature. Elles sont connues sous le nom de *frontières de Hashin-Shtrikman* [42] et s'écrivent :

$$\epsilon_{eff}^{max} = \epsilon_i + \frac{(1-f)}{\frac{1}{\epsilon_e - \epsilon_i} + \frac{f}{3\epsilon_i}} \quad (2.2.9)$$

Pour la limite supérieure et :

$$\epsilon_{eff}^{min} = \epsilon_i + \frac{f}{\frac{1}{\epsilon_i - \epsilon_e} + \frac{1-f}{3\epsilon_e}} \quad (2.2.10)$$

Pour la limite inférieure.

La limite inférieure correspond exactement à la loi des mélanges de Maxwell-Garnett, tandis que la limite supérieure correspond à cette même loi pour le mélange *complémentaire* c'est à dire $\epsilon_i \rightarrow \epsilon_e, \epsilon_e \rightarrow \epsilon_i$ et $f \rightarrow 1-f$.

On peut en outre mentionner le fait que des comparaisons avec le calcul numérique à l'aide de méthodes de différence finie [63] (FDTD Method), ont globalement validé les conclusions précédentes. Dans le cas de systèmes composites core-shell Emelyanov et al. [5] ont élaboré une formule plus adaptée, nous décrirons la méthode dans la suite.

Réseau de condensateur ou modèle brick-wall

Le modèle brick-wall [79], est souvent utilisé dans le cas de ferroélectriques de type core-shell. Il s'agit alors de déterminer les propriétés d'une céramique-composite formée d'un grain ferroélectrique ou tout au moins de grande permittivité, entouré par une couche relativement fine d'un diélectrique de

permittivité bien plus faible. Dans sa forme la plus simple, ce modèle considère que le ferroélectrique est un condensateur en série avec une capacité équivalente qui provient l'enrobage. Il s'écrit ainsi :

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_e \epsilon_i}{(1-f)\epsilon_i + fg\epsilon_e} \quad (2.2.11)$$

g correspond ici à un facteur géométrique avec $0 < g < 1$, qui prend en compte la fraction de l'enrobage (grain boundary) en contact série avec le matériau de cœur. Le reste étant en parallèle avec la capacitance du matériau de cœur, les joints de grains non-conducteurs sont ignorés. Il est courant de considérer g simplement comme un paramètre empirique.

Le modèle brick-wall ne fonctionne correctement que pour $\epsilon_e \gg \epsilon_i$ et pour une fraction volumique f assez faible (de l'ordre du pourcent au maximum).

Rychetsky et Petzelt [52] ont généralisé ce modèle, (logiquement appelé Generalized Brick Model) à partir de la représentation de Bergman [11]. Dans le cas du core-shell, on obtient la formule généralisée suivante :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_i V_b + V_{ab}(x, g) \frac{\epsilon_e \epsilon_i}{(1-f)\epsilon_i + fg\epsilon_e} \quad (2.2.12)$$

Avec :

$$V_b = 1 - \frac{1-f}{1-fg} \quad (2.2.13)$$

et

$$V_{ab} = \frac{1-f}{1-fg} \quad (2.2.14)$$

Ici aussi g est un paramètre géométrique libre, déterminé à partir de l'expérience. (A noter que ces formules sont quasiment identiques aux formules de *Hashin-Strickman*[42] dans le cadre du champ effectif moyen).

2.2.1 Composite à forte permittivité

A priori pour augmenter la densité d'énergie stockée dans un matériau on peut penser qu'il faut nécessairement augmenter sa permittivité conformément à la formule (1.1.29). Nous verrons par la suite que ce n'est pas obligatoirement le cas. Des recherches ont cependant été effectuées dans ce sens.

Il faut garder à l'esprit que *les frontières de Wiener*, nous obligent, pour augmenter la permittivité (par le seul effet composite), à rajouter des matériaux de plus forte permittivité. Ceci limite en pratique l'intérêt de tels composites, puisque nous ne devrions pas obtenir un diélectrique composite plus intéressant que les matériaux de départ.

Il existe cependant une possibilité intéressante, qui consiste à rajouter une composante conductrice ou semi-conductrice dans le matériau composite. Deux stratégies différentes peuvent alors être utilisées pour augmenter la permittivité du matériau de départ. L'industrie des condensateurs utilise par exemple un effet appelé IBLC pour *Internal Barrier Layer Capacitor*, cette effet est rendu possible grâce à un phénomène physique appelé *relaxation de Maxwell-Wagner* que nous détaillerons dans la suite.

Notons que pour le chimiste, il ne s'agit pas nécessairement d'un composite, en effet, ce phénomène n'est pas obligatoirement lié à l'adjonction d'un matériau différent, mais peut être provoqué simplement par la méthode de synthèse et/ou de frittage du matériau. Pour le physicien néanmoins,

c'est bien un composite, dans les céramiques par exemple, le cœur des grains devient semi-conducteur tandis que les joints de grain restent isolants.

Une méthode plus directe, consiste simplement à rajouter une phase conductrice dans une matrice diélectrique voire ferroélectrique. On parle alors de *composite percolatif*. Dans un tel composite, en dessous d'un seuil de concentration volumique en conducteur, le matériau reste isolant **et** possède une permittivité importante. Mais à partir d'une concentration critique le composite devient conducteur.

Bien que la physique de ces deux phénomènes ne soit pas complètement identique, le principe de départ reste le même. Dans les deux cas, le champ ressenti par la composante isolante est démultiplié grâce à la composante conductrice ou semi-conductrice.

On peut considérer qu'un matériau conducteur isolé² a une permittivité tel que $\epsilon \rightarrow \infty$.

Cela découle du fait que la permittivité ou susceptibilité est une quantité qui possède une partie imaginaire :

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (2.2.15)$$

Si en outre le matériau possède une conductivité finie alors :

$$\epsilon = \epsilon' - i\left(\epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right) \quad (2.2.16)$$

σ est la conductivité et ω la fréquence angulaire du champ électrique.

Considérons le cas d'une sphère conductrice soumise à un champ électrique (le raisonnement reste vrai pour une forme arbitraire). Le champ ressenti par une sphère diélectrique ϵ_r dans un milieu de permittivité ϵ_m s'écrit :

$$E = \frac{3\epsilon_m E_0}{\epsilon_r + 2\epsilon_m} \quad (2.2.17)$$

La polarisation résultante d'une sphère dans le vide vaut donc :

$$P = \frac{3\epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E_0}{\epsilon_r + 2} \quad (2.2.18)$$

Autrement dit, la sphère possède une susceptibilité externe ou apparente (voir chapitre 1) qui vaut :

$$\chi_e = \frac{3(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r + 2} \quad (2.2.19)$$

Dans les métaux la partie réelle de la permittivité est négligeable, la permittivité complexe s'écrit donc :

$$\epsilon_r = -i\epsilon_r'' = -\frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (2.2.20)$$

On peut donc écrire pour la susceptibilité apparente :

$$\chi_E = \frac{3(-i\epsilon_r'' - 1)}{2 - i\epsilon_r''} \quad (2.2.21)$$

La partie réelle de la susceptibilité apparente vaut :

2. ou au moins séparé des électrodes par un isolant ou un diélectrique moins conducteur

$$Re[\chi_E] = \chi_E = \frac{3(\epsilon_r''^2 - 2)}{\epsilon_r''^2 + 4} \quad (2.2.22)$$

Dans le cas d'un conducteur idéal (cas idéalisé des métaux conducteurs) $\sigma \rightarrow \infty$ et donc $\epsilon_r'' \rightarrow \infty$. On peut montrer dans ce cas que la partie imaginaire de (2.2.21) tend vers 0.

La susceptibilité apparente vaut alors :

$$\chi_E = 3 \quad (2.2.23)$$

Résultat que l'on peut obtenir en considérant $\epsilon_r \rightarrow \infty$.

Comme $\epsilon_r'' = -\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$, même dans le cas d'une conductivité « finie » (cas du semi-conducteur), si $\omega \rightarrow 0$ (champ statique) alors $\epsilon_r \rightarrow \infty$.

Ce qui différencie donc expérimentalement les composites de type IBLC des composites percolatifs reste essentiellement la sensibilité de la permittivité des composites IBLC avec la fréquence (effet de relaxation), alors que cette diminution est beaucoup moins présente dans le cas de composites percolatifs. **En champ statique en revanche, on peut s'attendre à des résultats très comparables.**

Nous reviendrons par la suite de manière plus approfondie sur ces deux types de composites. Nous allons dans un premier temps étudier le composite core-shell ferroélectrique.

2.2.2 Modèle core-shell sphérique

L'étude des composites core-shell représente une partie importante de cette étude. En effet le modèle core-shell est essentiel à plusieurs titres. A coté des composites core-shell artificiels, toutes les céramiques sont constituées de grains, où on peut toujours distinguer les caractéristiques du cœur des caractéristiques des joints de grains. Ainsi, comprendre les caractéristiques du core-shell, revient à mieux saisir et prédire les caractéristiques de la céramique.

Il existe plusieurs modèles qui traite de ce type de composite. A coté des méthodes *brick-wall* souvent utilisées, A. Yu. Emelyanov et al. [5] ont développé une formule de permittivité effective plus adaptée à la géométrie sphérique des grains core-shell. L'approximation de départ est la même que celle de la formule de Bruggeman, c'est à dire l'approximation du champ effectif moyen. Nous allons brièvement décrire les différentes étapes qui permettent d'obtenir une telle formule.

Considérons le cas d'une sphère diélectrique de permittivité ϵ_f enrobée par un diélectrique de permittivité ϵ_d . La sphère est plongée dans un milieu effectif de permittivité ϵ_m . L'approximation du champ moyen implique que la permittivité effective de la sphère est précisément ϵ_m . La sphère est soumise à un champ électrique homogène E_0 .

La résolution des équations électrostatiques (de Laplace) dans ce cas, permet d'exprimer le champ électrique dans chaque milieu en fonction des permittivités $\epsilon_f, \epsilon_d, \epsilon_m$ et des rayons respectifs du cœur R et de l'enrobage $R + d$ ou d est l'épaisseur de l'enrobage (voir figure 2.1).

Nous disposons ainsi du champ électrique dans chaque milieu :

- $E_f(\epsilon_m, \epsilon_f, \epsilon_d, R, d, E_0)$ pour le champ électrique interne (qui est homogène)
- $E_d(\epsilon_m, \epsilon_f, \epsilon_d, R, d, E_0, r, \theta, \phi)$ pour le champ électrique dans l'enrobage
- $E_m(\epsilon_m, \epsilon_f, \epsilon_d, R, d, E_0, r, \theta, \phi)$ pour le champ électrique du milieu effectif

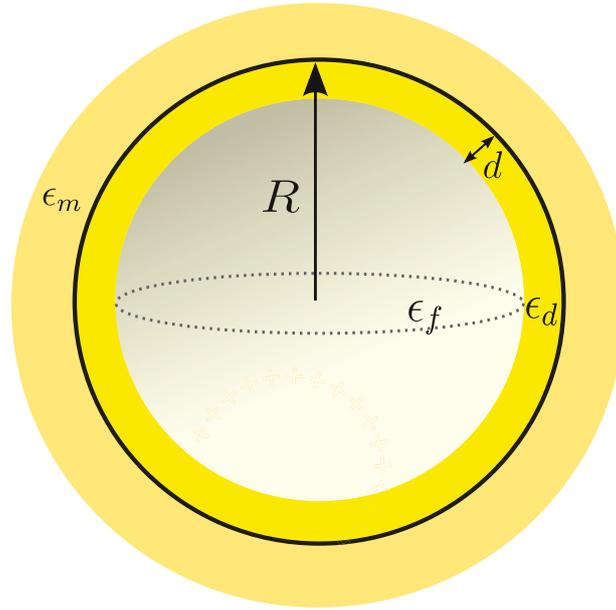


FIGURE 2.1 – Sphère de constante diélectrique ϵ_f enrobée par un diélectrique de permittivité ϵ_d noyée dans un milieu effectif de permittivité ϵ_m

Dans le milieu effectif :

$$\langle P \rangle = \epsilon_0(\epsilon_m - 1)E_0 \quad (2.2.24)$$

où $\langle P \rangle$ représente ici la polarisation volumique moyenne de la sphère enrobée. Pour accéder à cette valeur, on peut choisir d'intégrer la polarisation sur toute la sphère (en divisant par le volume).

$$\langle P \rangle = \left(\frac{4}{3}\pi(R+d)^3\right)^{-1} \int_0^{R+d} P(r, \theta, \phi) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi \quad (2.2.25)$$

A partir des formules précédentes on obtient une équation implicite pour ϵ_m .

Dans le cas où $\epsilon_f \gg \epsilon_d$ (ce qui est souvent le cas dans les ferroélectriques), on peut simplifier la formule pour obtenir l'égalité directe suivante :

$$\epsilon_m \approx \frac{3\epsilon_d(\epsilon_f + 2\epsilon_d)}{\epsilon_f + 2\epsilon_d - (\epsilon_f - \epsilon_d) \cdot \left(\frac{R}{R+d}\right)^3} - 2\epsilon_d \quad (2.2.26)$$

Bien que cette formule soit issue de l'approximation du champ effectif moyen, elle n'utilise pas le même modèle de départ que celui de Bruggeman, et conduit - pour un composite binaire - à des résultats différents.

Il est par exemple intéressant de considérer dans ce modèle, le cas d'un composite métal-isolant. Pour cela on suppose que la sphère est constituée d'un cœur conducteur de permittivité $\epsilon_c \rightarrow \infty$ et d'un diélectrique d'enrobage de permittivité ϵ_d .

Dans ce cas la formule (2.2.26) se réduit à (avec $\alpha = \left(\frac{R}{R+d}\right)$) :

$$\epsilon_m = \epsilon_d \left[\frac{3}{(1 - \alpha^3)} - 2 \right] \quad (2.2.27)$$

La permittivité ne rencontre pas de seuil de percolation comme dans le cas d'un composite binaire (voir chapitre 4). L'échantillon ne devient conducteur que pour $\alpha = 1$ c'est-à-dire pour un échantillon constitué uniquement de métal. **Il n'existe pas de phénomène de percolation dans un système core-shell idéal** de ce type. Résultat peu surprenant puisque dans un tel core-shell, le métal de cœur, sera électriquement isolé tant qu'il existe un enrobage³.

Emelyanov et al. [5] font remarquer une conséquence intéressante de ce modèle. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, au delà de la température de Curie, la permittivité du ferroélectrique suit une loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.2.28)$$

Si dans la formule 2.2.26, on remplace ϵ_f par l'expression 2.2.28, on obtient une nouvelle loi de Curie :

$$\epsilon_m = \frac{C' + B(T - T_c)}{T - T_c'} \quad (2.2.29)$$

ou B, C et T_c' sont des constantes qui dépendent des paramètres du système core-shell. La constante T_c' vaut par exemple :

$$T_c' = T_c - \frac{C}{\epsilon_d} \cdot \frac{(R + d)^3 + R^3}{2(R + d)^3 + R^3} \quad (2.2.30)$$

Dans le cas de faibles épaisseurs le terme B devient négligeable et on peut écrire :

$$\epsilon_m = \frac{C'}{T - T_c'} \quad (2.2.31)$$

On obtient donc une loi de Curie-Weiss modifiée, autant en intensité que pour la température de Curie elle-même (voir figure 2.2). On peut montrer que l'enrobage tend à faire baisser la température de Curie effective du système core-shell linéairement, en accord avec ce qui est observé expérimentalement.

A noter cependant que le raisonnement précédent, **pose quelques problèmes fondamentaux**. En effet, le ferroélectrique de cœur, en dessous de la température de Curie n'a aucune raison de suivre la loi de Curie-Weiss 2.2.28. On ne peut donc pas en réalité extrapoler correctement le comportement du ferroélectrique de cœur, pour des températures plus basses que cette dernière⁴. Néanmoins nous étudierons dans la suite une approche plus fondamentale qui confirme quantitativement les décalages de Curie prédits par la formule de Emelyanov.

3. On ignore bien entendu ici le courant de conduction du diélectrique, les effets d'interfaces qui peuvent affecter la conductivité de l'enrobage, et/ou l'effet tunnel qui peut devenir non négligeable au dessous d'une certaine épaisseur d'enrobage

4. à partir du raisonnement précédent on peut simplement dire que la permittivité du core-shell **au dessus** de la température de Curie, se comporte comme un ferroélectrique avec une constante et une température de Curie C', T_c'

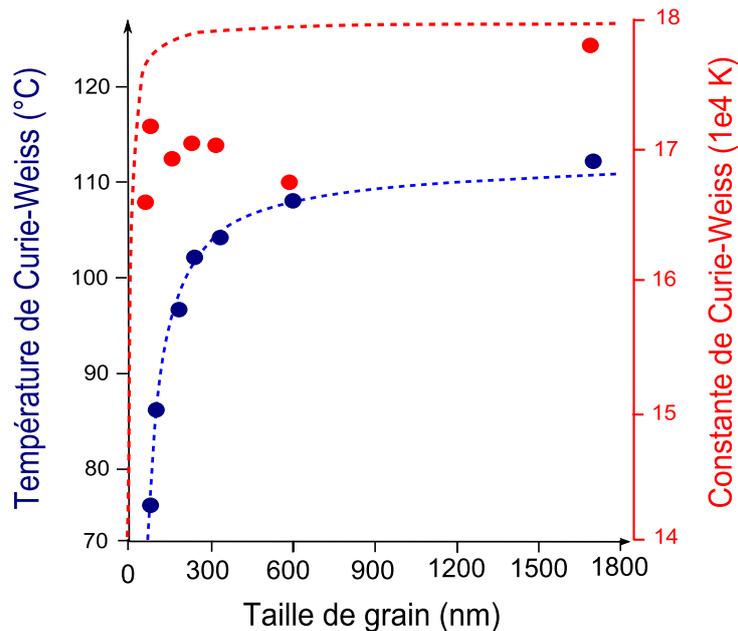


FIGURE 2.2 – Mesure expérimentale (point) et théorique (ligne) de la température de Curie-Weiss effective et Constante de curie effective en fonction de la taille de grain et en utilisant les formule de Emelyanov et al. Les mesures expérimentales sont tirées de Frey et al. [34] . Pour les courbe théoriques les données suivantes ont été utilisées : $T_c = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $C = 1.8 \cdot 10^5 \text{ K}$, $\epsilon_d = 100$. On peut noter un accord très raisonnable entre la théorie et l’expérience Cette courbe est tirée de l’étude de A. Yu. Emelyanov et al. [5]

2.3 Modèle complet du core-shell

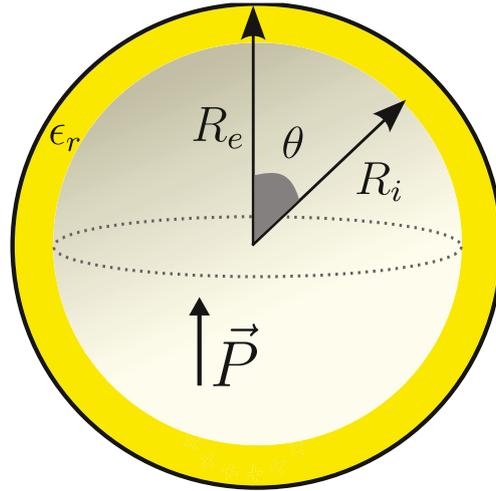
Bien que le modèle précédent d’Emelyanov et al. [5] soit utilisé pour comprendre le grain ferroélectrique, il ne permet pas de décrire de manière complète ce dernier. En effet le ferroélectrique est appréhendé ici comme un diélectrique linéaire, ce qui n’est évidemment pas le cas. Le champ électrique interne et la permittivité du ferroélectrique, sont intimement liés à la polarisation spontanée, au champ électrique externe et à l’orientation. Pour décrire le grain ferroélectrique dans un formalisme détaillé tel que celui de Landau, il est donc nécessaire de prendre en compte les remarques précédentes.

Pour calculer l’énergie stockée dans un ferroélectrique, nous verrons que la polarisation reste la variable la plus indiquée. Tout ceci justifie donc l’élaboration d’un formalisme qui ne prend pas comme variable la permittivité mais plutôt la polarisation.

Dans la suite nous décrivons les étapes qui permettent d’obtenir un modèle plus complet du système core-shell.

2.3.1 Sphère enrobée isolée

Dans un premier temps, considérons le cas d’une sphère ferroélectrique isolée, de polarisation homogène P de rayon R_i , enrobée par un diélectrique de permittivité ϵ_r et d’épaisseur d . On pose pour la suite $R_e = R_i + d$ et $\alpha = \frac{R_e}{R_i}$ (voir figure 2.3). La sphère est plongée dans un champ homogène E_3 . Pour simplifier le raisonnement (sans modifier aucunement le résultat final) on se place dans une situation unidimensionnelle où la polarisation P est colinéaire au champ électrique homogène externe E_3 .

FIGURE 2.3 – Sphère de polarisation homogène P enrobée par un diélectrique de permittivité ϵ_r

Dans un tel système, la résolution des équations de Laplace permet de déterminer le champ électrique dans chacun des milieux. La symétrie du système conduit naturellement à se placer en coordonnées sphériques. Considérons l'axe z colinéaire à E_3 et P . Puisque l'axe z est un axe de symétrie de la sphère, le potentiel électrique dans ce système ne dépend que de deux variables seulement à savoir : r et θ , où r est le rayon depuis l'origine, et θ l'angle formé avec l'axe z , on peut donc se contenter de décrire le système en coordonnées polaire.

Dans les trois milieux (cœur de la sphère, enrobage et milieu effectif) il n'existe pas de charge volumique, (uniquement des charges surfaciques virtuelles générées par la polarisation homogène). On peut donc écrire l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ où V correspond au potentiel électrique. En coordonnées polaire il vient donc :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (2.3.1)$$

Si on suppose que cette équation admet une solution de la forme $V(r, \theta) = f(r) \cos \theta$, l'équation de Laplace peut se réécrire comme une équation différentielle :

$$f''(r) + \frac{2}{r} f'(r) - \frac{2}{r^2} f(r) = 0 \quad (2.3.2)$$

Cette équation admet des solutions de type : $f(r) = C_{ste} \cdot r^t$ où C_{ste} est une constante, et $t = 1, -2$. On peut donc, pour chaque partie du système, écrire le potentiel en coordonnées sphériques sous la forme :

$$V_n = \left(B_n r + \frac{A_n}{r^2} \right) \cos(\theta) \quad (2.3.3)$$

où $n = 1, 2, 3$ correspond respectivement à : l'intérieur de la sphère, l'enrobage et le milieu extérieur. V_n étant le potentiel dans chaque milieu n , A_n, B_n sont des constantes à déterminer pour quantifier ce potentiel.

Les conditions aux limites nous permettent d'identifier tout de suite quelques constantes. Puisque la sphère est polarisée de manière homogène il n'y a donc pas de charges en volume. Les seules

charges présentes se situent à la surface de la sphère. Il en résulte que le potentiel ne peut pas diverger au centre de la sphère et donc $A_1 = 0$. D'autre part pour $r \rightarrow \infty$ le champ électrique de la sphère devient négligeable, et le seul champ électrique ressenti provient du champ électrique homogène externe E_3 d'où $B_3 = -E_3$ (en se souvenant que $E = -\nabla V$).

À l'interface entre deux milieux, le potentiel et le vecteur induction sont continus. Pour pouvoir déterminer les autres constantes il est donc utile d'écrire les conditions de passage du potentiel et du vecteur induction $\vec{D}.d\vec{S} = \epsilon_0 \epsilon_r E(\vec{R}_n).d\vec{S} + \vec{P}.d\vec{S}$, ou $E(\vec{R}_n).d\vec{S}$ et $\vec{P}.d\vec{S}$ correspondent respectivement à la projection du champ électrique et de la polarisation sur le vecteur de surface $d\vec{S}$ à l'interface.

Ce qui signifie qu'entre les milieux 1 et 2 on peut écrire :

$$V_1(R_i) = V_2(R_i) \quad (2.3.4)$$

et :

$$\epsilon_0 \left(\frac{\partial V_1(r)}{\partial r} \right)_{r=R_i} - \cos \theta \cdot P = \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\partial V_2(r)}{\partial r} \right)_{r=R_i} \quad (2.3.5)$$

De même, entre les milieux 2 et 3 :

$$V_2(R_e) = V_3(R_e) \quad (2.3.6)$$

et :

$$\epsilon_0 \left(\frac{\partial V_2(r)}{\partial r} \right)_{r=R_e} = \epsilon_0 \left(\frac{\partial V_3(r)}{\partial r} \right)_{r=R_e} \quad (2.3.7)$$

Ces quatre équations permettent de déterminer les quatre constantes encore indéterminées, à savoir B_1, A_2, B_2, A_3 .

On peut tout de suite faire remarquer que le coefficient A_1 étant nul, le champ électrique à l'intérieur de la sphère est homogène avec $E_1 = -B_1$.

2.3.2 Milieu effectif moyen

Une fois déterminées, les constantes manquantes B_1, A_2, B_2, A_3 permettent donc de connaître le potentiel et le champ électrique dans les milieux 1,2 et 3 à l'aide de la formule 2.3.3.⁵ Remarquons que de par la formulation du problème, ces constantes dépendent des paramètres de départ suivant : $E_3, P, \epsilon_r, \alpha$ c'est à dire du champ électrique externe homogène, de la polarisation de la sphère, de la permittivité de l'enrobage et du rapport d'enrobage.

Nous nous sommes cependant cantonnés au cas d'une sphère enrobée isolée plongée dans un champ électrique externe homogène. Afin de modéliser le cas d'une céramique, nous pouvons utiliser **l'approximation du milieu effectif moyen**. Dans cette approximation, on considère que le système est entièrement constitué de sphères enrobées identiques. Ainsi, toujours dans cette approximation, notre sphère enrobée est entourée de sphères rigoureusement identiques à elle même. Dans ce cas là, la sphère enrobée ressent un champs électrique homogène résultant de deux contributions différentes :

- la contribution d'un champ électrique homogène appliqué et externe E_{app}
- la contribution du champ de polarisation homogène E_P généré par les sphères environnantes.

5. Par souci de concision, nous ne détaillons pas les valeurs de ces constantes, qui ne sont que des étapes intermédiaires vers le résultat final formulé plus bas

Le champ électrique externe E_{app} est une donnée de départ du problème. Appelons P_T la polarisation volumique moyenne de la sphère (c'est à dire la moyenne de la polarisation du core P et la polarisation du shell). Puisque notre sphère est **entourée** par des sphères de polarisation P_T , elle est dans une situation analogue à celle d'une cavité sphérique dans un milieu polarisé homogène de polarisation P_T . Dans ce cas là, le champ électrique de polarisation ressenti par la sphère vaut d'après la formule de Lorentz (voir chapitre 1 la formule 1.1.47) :

$$\vec{E}_P = \frac{\vec{P}_T}{3\epsilon_0} \quad (2.3.8)$$

Ce qui signifie que, pour passer de la situation de la sphère enrobée isolée, abordée dans la section précédente, à celle d'une sphère dans un milieu effectif, il suffit d'écrire que notre champ électrique homogène externe de départ E_3 est en réalité la somme des deux contributions citées plus haut c'est à dire :

$$E_3 = E_{app} - E_P = E_{app} + \frac{P_T}{3\epsilon_0} \quad (2.3.9)$$

Nous n'avons pas encore déterminé la polarisation totale de la sphère P_T . On pourrait (comme Emelyanov et al. l'ont fait dans leurs modèles core-shell) intégrer la polarisation sur toute la sphère. Cette méthode en plus d'être fastidieuse ne mène pas à un résultat exact. Il existe cependant une méthode à la fois bien plus simple et plus proche de la réalité.

Pour en comprendre le principe, plaçons nous dans la situation d'une **sphère isolée non enrobée et polarisée de manière homogène** avec une polarisation P_T . Cette sphère est plongée dans un champ électrique homogène externe E_H . Dans ce cas on peut très simplement montrer que le potentiel à l'**extérieur** de la sphère en coordonnée polaire, peut s'écrire :

$$V = \left(\frac{P_T R^3}{3\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2} - E_H \cdot r \right) \cos(\theta) \quad (2.3.10)$$

Où R est le rayon de la sphère. Si on se rappelle que le potentiel à l'**extérieur de la sphère enrobée isolée** (c'est à dire dans le milieu 3 de notre système) s'écrivait :

$$V_3 = \left(A_3 \cdot \frac{1}{r^2} - E_3 \cdot r \right) \cos(\theta) \quad (2.3.11)$$

On peut en conclure que la sphère enrobée se comporte comme une sphère non enrobée mais avec une polarisation moyenne totale équivalente qui vaut :

$$P_T = \frac{3\epsilon_0 A_3}{R^3} \quad (2.3.12)$$

Il faut cependant garder à l'esprit que la constante A_3 dépend de E_3 et que donc la polarisation totale P_T dépend aussi de E_3 . La formule 2.3.9 que l'on peut réécrire :

$$E_3 = E_{app} + \frac{P_T(E_3)}{3\epsilon_0} \quad (2.3.13)$$

correspond donc à une équation auto-cohérente. Mais comme P_T dépend linéairement de E_3 il s'agit d'une équation linéaire triviale. L'équation 2.3.13 donne accès à E_3 le champ homogène totale dans un milieu effectif moyen. Puisque les constantes P_T, B_1, A_2, B_2, A_3 dépendent de E_3 , cette équation permet d'obtenir les potentiels, champs électriques et polarisations du système de la sphère enrobée dans un milieu effectif moyen en fonction de ϵ_r et α .

Pratiquement toutes les caractéristiques diélectriques d'une céramique de sphères enrobées peuvent être

retrouvées grâce aux valeurs du champ interne E_1 (le champ ressenti par le ferroélectrique à l'intérieur de l'enrobage), et de la polarisation du milieu effectif P_T .

A partir du développement précédent on peut écrire :

$$E_1 = \beta \cdot \frac{P}{\epsilon_0} + \gamma \cdot E_{app} \quad (2.3.14)$$

et :

$$P_T = \beta' \cdot P + \gamma' \cdot E_{app} \quad (2.3.15)$$

On remarque tout de suite deux choses :

- Le champ appliqué E_{app} n'est pas intégralement ressenti au niveau du cœur ferroélectrique (facteur γ)
- Le cœur ferroélectrique ressent un champ dépolarisant proportionnel à β (avec $\frac{-1}{3} < \beta < 0$). Ce dernier peut donc être vu comme **un coefficient de dépolarisation effectif** du cœur ferroélectrique (nous nous servirons de cela dans la suite).

Dans les expressions précédentes, les coefficients $\beta, \gamma, \beta', \gamma'$ dépendent de ϵ_r et α et s'écrivent, Pour β :

$$\beta = -\frac{\alpha^3 - 1}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + \alpha^3 - 1} \quad (2.3.16)$$

Pour γ :

$$\gamma = \frac{3\alpha^3 \epsilon_r}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + \alpha^3 - 1} \quad (2.3.17)$$

pour β' :

$$\beta' = \frac{3\epsilon_r}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + \alpha^3 - 1} \quad (2.3.18)$$

pour γ' :

$$\gamma' = \frac{(\alpha^3 - 1) \cdot [2\epsilon_0 \epsilon_r^2 - \epsilon_0 \epsilon_r - \epsilon_0]}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + \alpha^3 - 1} \quad (2.3.19)$$

Notons que jusqu'à présent nous avons traité le cas où la polarisation de cœur P est colinéaire au champ appliqué E_{app} . Cependant dans le cas générale où la polarisation et le champ occupent les trois composantes de l'espace on peut alors écrire :

$$E_{1i} = \beta \cdot \frac{P_i}{\epsilon_0} + \gamma \cdot E_{appi} \quad (2.3.20)$$

$$P_{Ti} = \beta' \cdot P_i + \gamma' \cdot E_{appi} \quad (2.3.21)$$

Où $i = x, y, z$.

2.3.3 Vérification numérique

Bien que le développement précédent soit issu d'un raisonnement purement électrostatique, on est en droit de se demander si pour des tailles nanométriques, l'approximation du champ effectif reste valable. En effet à ces tailles la polarisation ne peut plus être considérée comme une quantité continue et homogène, mais plutôt comme une distribution discontinue (et homogène) de dipôles ponctuels⁶.

Pour tester numériquement le cas de la sphère enrobée, nous allons nous placer dans la situation la plus simple à savoir : la particule est enrobée par le vide (c'est à dire que l'on considère pour la permittivité de l'enrobage que $\epsilon_r = 1$). D'autre part nous utiliserons pour le calcul présent, des particules de formes cubiques. Cette géométrie permet de traiter les conditions périodiques de manière plus évidente et simple. Notons que I.Ponomareva et al. [93] ont montré que le champ de dépolarisation moyen d'un cube isolé et polarisé par une distribution homogène de dipôles ponctuels reste identique à celui d'une sphère continue, et de ce fait le cube a un comportement très proche de la sphère dans les simulations.

Pour déterminer le champ dépolarisant généré par l'enrobage on peut appliquer une méthode similaire à celle utilisée par Ponomareva et al. [93]. Pour calculer de manière exacte le champ dépolarisant d'un système fini ou partielement fini (comme le dot le fil infini ou le disque infini) et isolé Ponomareva et al. utilisent l'expression suivante :

$$\epsilon_{dep}^{(D)} = \epsilon_{dip}^{(D)} - \epsilon_{dip}^{(3)} \quad (2.3.22)$$

Où $\epsilon_{dip}^{(D)}$ correspond à l'énergie dipolaire du system. Le paramètre D donne la dimensionnalité du système, $D = 0, 1, 2, 3$ correspond au cas du dot (conditions en circuit ouvert), du fil infini, du plan infini et du crystal infini (condition en court circuit) respectivement.

Dans le cas générale l'énergie dipolaire $\epsilon_{dip}^{(D)}$ se calcule ainsi :

$$\epsilon_{dip}^D = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha\beta,ij} Q_{\alpha\beta,ij}^{S,D} p_{\alpha}(r_i) p_{\beta}(r_j) \quad (2.3.23)$$

Où V correspond au volume de la super-cellule, $\alpha, \beta = x, y, z$ et $P_{\alpha}(r_i)$ correspond à la composante α du moment dipolaire aux coordonnées r_i .

Pour $D = 3$ (cristal infini) le terme Q peut se calculer en utilisant la sommation d'Ewald (principe en annexe A) :

$$Q_{\alpha\beta,ij}^{S,3} = \frac{4\pi}{V} \sum_{G \neq 0} \frac{1}{G^2} \exp\left(-\frac{G^2}{4\lambda^2}\right) G_{\alpha} G_{\beta} \cos(Gr_{ij}) - \frac{4\lambda^3 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}}{3\sqrt{\pi}} \quad (2.3.24)$$

Où G correspond aux vecteurs primitifs du réseau réciproque associés à la super cellule S , λ est le paramètre d'Ewald [24] (qui est supposé suffisamment grand) et δ_{ij} est le symbole de Kronicker. Pour $D = 0$ (cas du dot isolé), on peut utiliser directement un calcul discret dans l'espace réel :

$$Q_{\alpha\beta,ij}^{S,0} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_{ij}^3} - \frac{3r_{\alpha,ij} r_{\beta,ij}}{r_{ij}^5} \quad (2.3.25)$$

Au final l'énergie de dépolarisation vaut :

$$\epsilon_{dep}^D = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha\beta,ij} \left[Q_{\alpha\beta,ij}^{S,D} - Q_{\alpha\beta,ij}^{S,3} \right] p_{\alpha}(r_i) p_{\beta}(r_j) \quad (2.3.26)$$

6. Ceci étant, il est utile de préciser, que la distribution homogène de dipôles ponctuels reste elle même une approximation, d'une situation où la particule peut parfaitement avoir une distribution inhomogène

Le même type de raisonnement peut être tenu dans notre cas du système core-shell. En effet on peut écrire :

$$\varepsilon_{dep}^{(3')} = \varepsilon_{dip}^{(3')} - \varepsilon_{dip}^{(3)} \quad (2.3.27)$$

Le terme $\varepsilon_{dep}^{(3')}$ correspond à l'énergie de dépolarisation d'une super-cellule périodique (dans les trois direction de l'espace) ou les moment dipolaires ponctuels en bordure de la cellule sont nuls (voir figure 2.4).

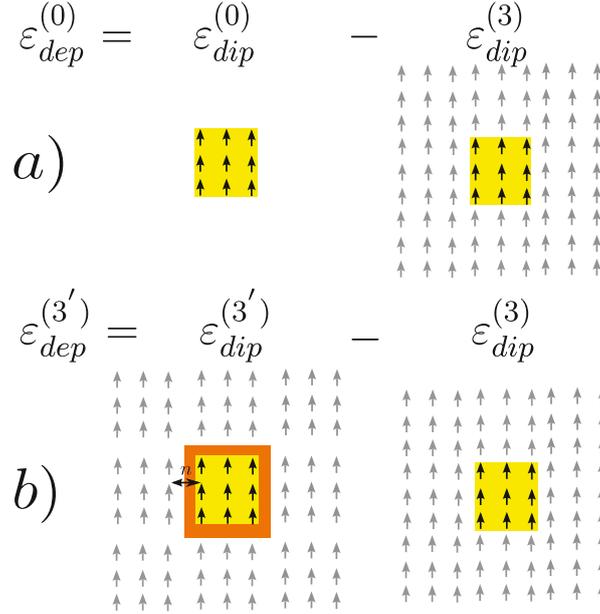


FIGURE 2.4 – Illustration schématique 2D de la procédure utilisée a) par Ponomareva et al. pour calculer le champ dépolarisant d'un dot isolé b) de la procédure utilisé dans notre cas pour obtenir le champs dépolarisant d'un dot enrobé en condition périodique infini

Nous avons ainsi une cellule polarisée S' à l'intérieur de la super cellule S . Cette géométrie permet de mimer la structure core-shell, ou le shell correspond à la distance entre deux cellules S' adjacentes dans l'espace périodique (et puisque les cellules sont séparé par du vide alors $\epsilon_r = 1$). Notons que pour obtenir des résultats numériques cohérents, l'épaisseur du shell doit être exprimée comme un multiple de la maille élémentaire du réseau.

On peut en définitive écrire pour $\varepsilon_{dep}^{(3')}$:

$$\varepsilon_{dip}^{3'} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha\beta, ij, r_{ij} \in S'} Q_{\alpha\beta, ij}^{S,3} p_{\alpha}(r_i) p_{\beta}(r_j) \quad (2.3.28)$$

Dans le cas d'une cellule S' polarisée de manière homogène avec une polarisation volumique \vec{P} selon une seule composante de l'espace (par exemple $P_x = P_y = 0$ et $P_z = P$) on peut écrire :

$$\varepsilon_{dep}^{3'} = \frac{1Np}{2V'} \langle E_{dep} \rangle \quad (2.3.29)$$

Ou V' correspond au volume de la cellule S' et N correspond au nombre totale de dipole dans la cellule. $\langle E_{dep} \rangle$ est le champ de depolarisation moyen à l'intérieur de S' et p correspond à la norme du

moment dipolaire ponctuel. (le vecteur \vec{p} est parallèle à une seule composante de l'espace). Comme dans le modèle du milieu effectif moyen (EMA), si l'on exprime $\langle E_{dep} \rangle$ comme une fonction du coefficient β et de la polarisation de la manière suivante :

$$\langle E_{dep} \rangle = 4\pi\beta p \frac{N}{V'} \quad (2.3.30)$$

On peut alors écrire pour $\varepsilon_{dep}^{(3')}$:

$$\varepsilon_{dep}^{(3')} = 2\pi\beta p^2 \frac{N^2}{V'^2} \quad (2.3.31)$$

Ainsi dans le cas d'un cube homogène, la dernière formule donne accès à la valeur numérique de β à condition d'avoir déjà déterminé numériquement $\varepsilon_{dep}^{(3')}$:

$$\beta = \frac{\varepsilon_{dep}^{(3')} V'^2}{2\pi N^2 p^2} \quad (2.3.32)$$

Il est donc intéressant de comparer le coefficient β dans les deux formalismes (modèle continu EMA et le calcul numérique).

À côté de la méthode que l'on vient d'expliquer, on peut également déterminer le champ dépolarisant directement en utilisant un autre principe de calcul infini dans l'espace direct, tout en sachant que :

$$\langle E_{dep} \rangle = \langle E_{\infty} \rangle - \langle E_{enrobe} \rangle \quad (2.3.33)$$

Où $\langle E_{\infty} \rangle, \langle E_{enrobe} \rangle$ correspondent respectivement au champ dipolaire moyen dans le crystal infini et dans le cube enrobé. Cette méthode, développé dans ce but, donne des résultats identiques à la précédente et expliquée en Annexe B.

La figure 2.5 montre une comparaison entre le coefficient β obtenu dans le modèle EMA pour des sphères enrobées avec $\epsilon_r = 1$ et le calcul numérique du β équivalent dans le cas d'un groupe cubique de dipôles ponctuels et pour différentes tailles.

Comme nous pouvons le constater les deux formalismes sont en excellent accord. La modélisation de la permittivité d'enrobage entraîne nécessairement d'autres approximations, nous nous sommes donc contentés de modéliser le cas d'un enrobage vide ($\epsilon_r = 1$). La vérification pour d'autres formes que le cube n'a pas été effectuée dans le cadre de cette étude. De même la comparaison avec un enrobage de permittivité $\epsilon_r > 1$ donnera des résultats qui dépendront de la méthode utilisée pour mimer la réponse de l'enrobage, et n'a donc pas été étudiée dans notre cas.

On peut néanmoins conclure que, au moins pour de faible permittivité, et dans le cas de particules sphériques (cubiques numériquement), l'approximation du champ effectif moyen rend parfaitement compte du coefficient β du champ de dépolarisation effectif moyen ressenti dans une nano-particule polarisée et enrobée.

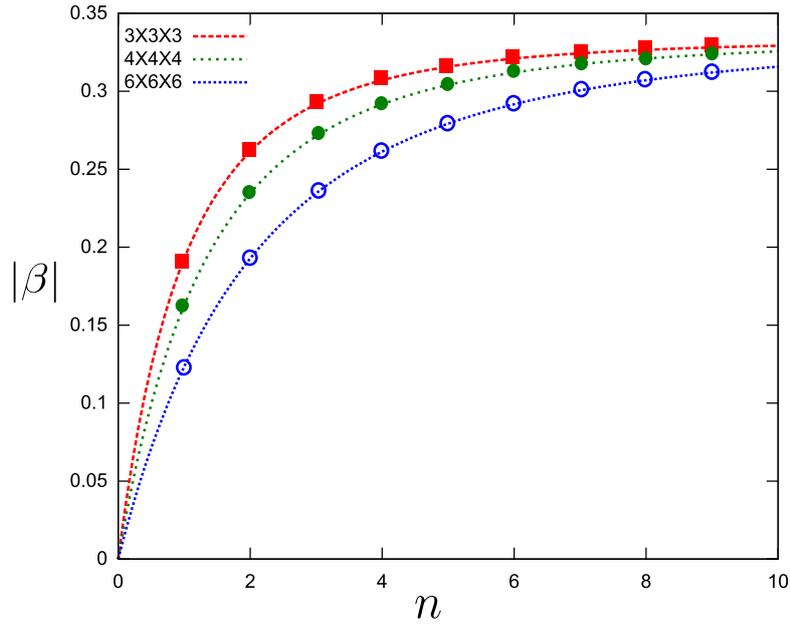


FIGURE 2.5 – Comparaison pour le coefficient β entre un calcul numérique discret sur un dot (points colorés) de $N \times N \times N$ dipôles ponctuels (dans un réseau cubique) "enrobés" par n couches de vide (c'est à dire $\epsilon_r = 1$, l'ensemble du système est en condition périodique infini), et le calcul analytique en champ effectif moyen d'une sphère enrobée ayant le même rapport α (traits pointillés). N est indiqué dans la légende. On constate que les deux approches sont en excellent accord

2.3.4 Permittivité effective

Bien que notre motivation première soit de pouvoir exprimer les propriétés diélectriques comme une fonction de la polarisation du cœur ferroélectrique ; il peut être intéressant de déduire du développement précédent la permittivité effective ϵ_{eff} du système core-shell.

Considérons la situation où le cœur du système core-shell est un diélectrique de permittivité ϵ_i . On peut dans ce cas, écrire :

$$P = \epsilon_0(\epsilon_i - 1)E_1 \quad (2.3.34)$$

soit :

$$P = \epsilon_0(\epsilon_i - 1) \cdot \left[\beta \frac{P}{\epsilon_0} + \gamma E_{app} \right] \quad (2.3.35)$$

Cette équation permet de déterminer P :

$$P = \frac{3\alpha^3 \epsilon_0 \epsilon_r (\epsilon_i - 1)}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + (\alpha^3 - 1)\epsilon_i} E_{app} \quad (2.3.36)$$

Par ailleurs :

$$P_T = \epsilon_0(\epsilon_{eff} - 1)E_{app} = \beta' \cdot P + \gamma' \cdot E_{app} \quad (2.3.37)$$

Si l'on remplace P par la formule (2.3.36) on obtient la permittivité effective :

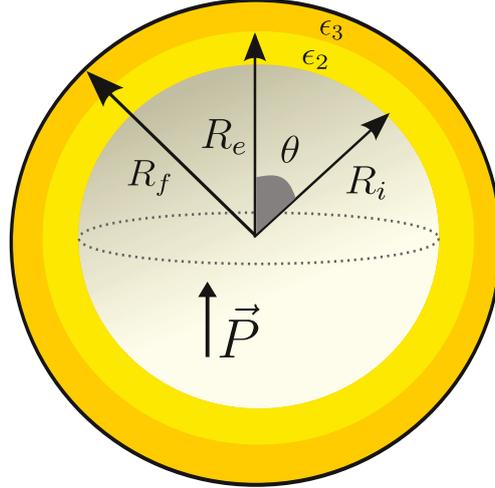


FIGURE 2.6 – Sphère avec double enrobage

$$\epsilon_{eff} = \frac{(2\alpha^3 - 2)\epsilon_r^2 + (\alpha^3 + 2)\epsilon_i\epsilon_r}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + (\alpha^3 - 1)\epsilon_i} \quad (2.3.38)$$

Cette dernière formule est *identique* à la formule d'Emelyanov et al. (2.2.26). Rappelons que cette dernière formule n'était qu'une approximation dans le cas d'un cœur de forte permittivité. Notre modèle, rejoint et étend donc l'application de cette formule pour un rapport $\frac{\epsilon_i}{\epsilon_r}$ arbitraire, car nous avons obtenu un résultat *exact*.⁷

2.3.5 Sphère avec double enrobage

Remarquons que - toujours en raison de la symétrie - pour résoudre le cas d'une sphère avec un double enrobage, la procédure est rigoureusement identique et n'entraîne aucune difficulté supplémentaire. En réalité on peut parfaitement traiter de manière similaire le cas de n enrobages diélectriques voire d'un enrobage avec un gradient de permittivité⁸.

Dans cette configuration, notons R_i, R_e, R_f les rayons respectifs de la sphère, de la sphère + le premier enrobage, puis + le second enrobage respectivement. Par ailleurs posons : $\alpha = \frac{R_f}{R_i}$ et $\sigma = \frac{R_e}{R_i}$.

Puisque le potentiel dans chaque milieu peut - en vertu des propriétés de la symétrie sphérique - être exprimé de manière identique, il en résulte que l'on peut - comme dans le cas de la sphère avec un enrobage unique - écrire :

$$E_1 = \beta \cdot \frac{P}{\epsilon_0} + \gamma E_{app} \quad (2.3.39)$$

avec

$$\beta = (\sigma^3 [(\epsilon_3 + 2\epsilon_2) - (2\epsilon_3 + \epsilon_2)\alpha^3 - (\epsilon_3 - \epsilon_2)\sigma^3] + 2(\epsilon_3 - \epsilon_2)\alpha^3) \cdot D^{-1} \quad (2.3.40)$$

Ou

7. Cette différence découle du fait que dans le cas de particules **identiques**, la réaction diélectrique du milieu effectif n'a pas besoin d'être prise en compte, contrairement au cas d'un mélange binaire utilisé dans la formule de Bruggeman où n types de diélectriques forment le composite

8. Une généralisation de la formule d'Emelyanov pour les sphéroïdes a d'ailleurs été élaborées [], ou les auteurs prennent également en compte le cas d'un gradient de permittivité

$$D = \sigma^3 [(\epsilon_2 - 1)(\epsilon_3 + 2\epsilon_2) + 2(\epsilon_2 + 1)(2\epsilon_3 + \epsilon_2)\alpha^3 + (2\epsilon_2 + 1)(\epsilon_3 - \epsilon_2)\sigma^3] + 2(\epsilon_2 - 1)(\epsilon_3 - \epsilon_2)\alpha^3 \quad (2.3.41)$$

$$\gamma = (9\epsilon_2\epsilon_3\alpha^3\sigma^3) \cdot D^{-1} \quad (2.3.42)$$

De même on peut de nouveau exprimer P_T avec :

$$P_T = \beta' P + \gamma' E_{app} \quad (2.3.43)$$

où

$$\beta' = (9\epsilon_2\epsilon_3\sigma^3) \cdot D^{-1} \quad (2.3.44)$$

et

$$\begin{aligned} \gamma' = & (\sigma^3 [\epsilon_0(2\epsilon_2 + 1)(\epsilon_3 - 1)(2\epsilon_3 + \epsilon_2)\alpha^3 - \epsilon_0(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_3 + 2\epsilon_2)(2\epsilon_3 + 1) - \epsilon_0(2\epsilon_2 + 1)(\epsilon_3 - \epsilon_2)(2\epsilon_3 + 1)] \\ & + 2\epsilon_0\alpha^3(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_3 - 1)(\epsilon_3 - \epsilon_2) \cdot D^{-1} \end{aligned} \quad (2.3.45)$$

En outre on peut logiquement en déduire une permittivité effective :

$$\begin{aligned} \epsilon_{eff} = & (\sigma^3 [2\epsilon_3(\epsilon_3 + 2\epsilon_2)(\epsilon_1 - \epsilon_2) + \epsilon_3(2\epsilon_3 + \epsilon_2)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)\alpha^3 + 2\epsilon_3(\epsilon_3 - \epsilon_2)\sigma^2(\epsilon_1 + 2)] \\ & - 2\epsilon_3(\epsilon_3 - \epsilon_2)(\epsilon_1 - \epsilon_2)\alpha^3 \cdot D^{-1} \end{aligned} \quad (2.3.46)$$

Avec :

$$D' = \sigma^3 [(\epsilon_3 - \epsilon_2)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)\sigma^3 + (2\epsilon_3 + \epsilon_2)\alpha^3(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) - (\epsilon_3 + 2\epsilon_2)(\epsilon_1 - \epsilon_2)] - 2\alpha^3(\epsilon_3 - \epsilon_2)(\epsilon_1 - \epsilon_2) \quad (2.3.47)$$

2.4 Effet de dimensionnalité pour le core-shell

Dans les cas précédents, nous avons considéré des particules sphériques. Puisque la polarisation est un phénomène tridimensionnel, l'effet de la dimensionnalité peut s'avérer particulièrement intéressante pour le stockage de l'énergie. Nous allons donc nous intéresser dans la suite à des particules de géométries ou de dimensionnalités particulières.

Dans le cas du fil infini ou du plan infini le calcul suit précisément le même cheminement que celui de la sphère et mène aussi à un résultat exact. Nous pourrions par la suite étendre ce calcul aux ellipsoïdes de révolutions, moyennant une approximation légère.

2.4.1 Fils infinis enrobés

Considérons dans un premier temps le cas d'un matériau infini composé de fils parallèles (ou de cylindres parallèles) de longueurs infinies enrobés par un diélectrique (voir figure 2.7). Contrairement au cas des sphères, le champ ressenti à l'intérieur sera bien différent selon que la polarisation des fils soit parallèle ou perpendiculaire à l'axe de ces derniers. On conçoit également qu'il en sera de même pour la réponse diélectrique.

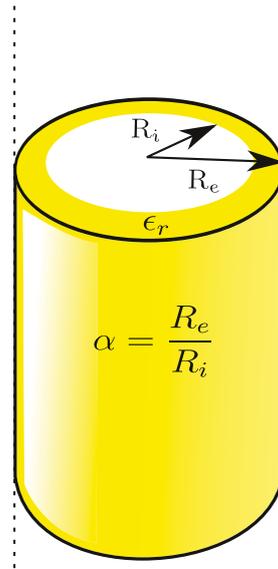


FIGURE 2.7 – fil infini enrobé par un diélectrique (représenté en jaune)

Cependant dans le cas d'une polarisation parallèle à l'axe du fil infini, la résolution de ce problème est triviale, en effet le champ de dépolarisation est nul à l'intérieur du fil, aucune charge de polarisation n'est donc présente à la surface du fil.

La polarisation totale est donc simplement la somme de la polarisation des fils et la polarisation du diélectrique générée par le champ électrique. La polarisation moyenne vaut donc :

$$P_T = \frac{P}{\alpha^2} + \frac{\epsilon_0(\alpha^2 - 1)(\epsilon_r - 1)}{\alpha^2} E_{app} \quad (2.4.1)$$

L'absence de champ de dépolarisation entraîne immédiatement pour le champ ressenti à l'intérieur du fil :

$$E_1 = E_{app} \quad (2.4.2)$$

D' où l'on peut déduire la composante de la constante diélectrique effective dans la direction parallèle à l'axe pour un fil de permittivité ϵ_i :

$$\epsilon_{||} = \frac{(\alpha^2 - 1)\epsilon_r + \epsilon_i}{\alpha^2} \quad (2.4.3)$$

Dans le cas du fils polarisés perpendiculairement à leurs axes, on peut se placer en coordonnées cylindriques, ou l'axe z correspond à l'axe du cylindre. La résolution des équations de Laplace dans ce système de coordonnées admettent des solutions types :

$$V_n = \left(B_n r + \frac{A_n}{r} \right) \cos \theta \quad (2.4.4)$$

Où $n = 1, 2, 3$ - comme dans la sphère - correspond aux différents milieux (coeur, enrobage et milieu effectif moyen externe).

Calculons dans un premier temps le potentiel d'un cylindre polarisé perpendiculairement à son axe **non enrobé** et placé dans le vide (de rayon R_i). Les conditions aux limites et les conditions de passage permettent d'écrire :

$$V_1(r) = \frac{rP \cos \theta}{2\epsilon_0} \quad (2.4.5)$$

Donc à l'intérieur du fil il existe un champ dépolarisant homogène et parallèle à la polarisation et de grandeur :

$$E_1 = -\frac{P}{2\epsilon_0} \quad (2.4.6)$$

Ce qui signifie que dans une cavité cylindrique noyée dans un milieu effectif de polarisation P_T , le champ ressenti vaut :

$$E_1 = \frac{P_T}{2\epsilon_0} \quad (2.4.7)$$

Notons que l'on peut retrouver cette grandeur à partir des formules du tableau 1.1 sur les sphéroïdes, on l'on fait tendre l'axe du sphéroïde prolate vers l'infini.

En outre pour le potentiel externe, on peut écrire :

$$V_2(r, \theta) = \frac{R_i^2}{2\epsilon_0} \frac{1}{r} \cos \theta \cdot P \quad (2.4.8)$$

Considérons à présent le cas d'un fil infini polarisé perpendiculairement à son axe (de polarisation homogène P), de rayon R_i **enrobé** par un diélectrique d'épaisseur d avec $R_e = R_i + d$ et $\alpha = \frac{R_e}{R_i}$. Le fil infini est placé dans le vide et est plongé dans un champ électrique homogène E_3 .

Le potentiel est évidemment toujours de la forme (2.4.4). La résolution des équations de Laplace nous permet d'accéder aux 6 constantes inconnues de ce système B_n et A_n avec $n = 1, 2, 3$ soit respectivement l'intérieur du cylindre, l'enrobage et l'extérieur.

Dans la même logique que pour la sphère, en considérant la formule (2.4.8), on constate que le cylindre enrobé se comporte comme un cylindre non enrobé de polarisation P_T tel que :

$$P_T = \frac{2\epsilon_0 A_3}{R_e^2} \quad (2.4.9)$$

On peut donc considérer P_T comme la polarisation moyenne du milieu effectif, et on écrit ainsi pour le champ E_3 :

$$E_3 = E_{app} + \frac{P_T}{2\epsilon} \quad (2.4.10)$$

Tout comme dans le cas de la sphère, on aboutit aux relations utiles dans le cas d'un cylindre enrobé.

$$E_{1i} = \beta \cdot \frac{P_i}{\epsilon_0} + \gamma \cdot E_{appi} \quad (2.4.11)$$

et

$$P_{Ti} = \beta' \cdot P_i + \gamma' \cdot E_{appi} \quad (2.4.12)$$

Avec :

$$\beta = -\frac{\alpha^2 - 1}{(\alpha^2 + 1)\epsilon_r + \alpha^2 - 1} \quad (2.4.13)$$

$$\gamma = \frac{2\alpha^2 \epsilon_r}{(\alpha^2 + 1) \epsilon_r + \alpha^2 - 1} \quad (2.4.14)$$

$$\beta' = \frac{2\epsilon_r}{(\alpha^2 + 1) \epsilon_r + \alpha^2 - 1} \quad (2.4.15)$$

$$\gamma' = \frac{(\alpha^2 - 1) (\epsilon_0 \epsilon_r^2 - \epsilon_0)}{(\alpha^2 + 1) \epsilon_r + \alpha^2 - 1} \quad (2.4.16)$$

On peut également en déduire la composante perpendiculaire de la permittivité :

$$\epsilon_{\perp} = \frac{(\alpha^2 - 1) \epsilon_r^2 + (\alpha^2 + 1) \epsilon_1 \epsilon_r}{(\alpha^2 + 1) \epsilon_r + (\alpha^2 - 1) \epsilon_1} \quad (2.4.17)$$

Dans le cas général d'une matrice diélectrique remplie de fils infinis parallèles, la permittivité est donc un tenseur :

$$\epsilon_{eff} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.4.18)$$

2.4.2 Disque enrobé

Dans le cas d'un matériau constitué d'un disque(ou un plan) de surface infinie et enrobé, le calcul reste trivial. Là aussi il faut distinguer le cas où la polarisation est perpendiculaire aux faces du disque, du cas où la polarisation est parallèle à ses faces.

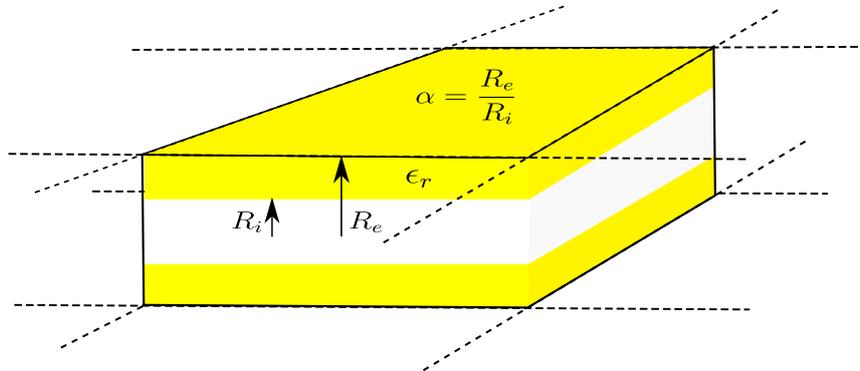


FIGURE 2.8 – plan ou disque infini enrobé par un diélectrique (représenté en jaune)

Considérons le cas où la polarisation est perpendiculaire aux faces du disque. Dans ce cas là, par raison de symétrie, le champ électrique est nécessairement parallèle à la polarisation et reste homogène dans chaque milieu. Appelons e_1 l'épaisseur du disque polarisé et e_2 l'épaisseur de l'enrobage diélectrique, on pose alors $\alpha = \frac{e_1 + e_2}{e_1}$. Le système modélisé est donc constitué par trois milieux : l'intérieur du disque (1), l'intérieur de l'enrobage (2), le milieu extérieur (3).

Si E_n est le champ électrique dans le milieu n , l'équation de continuité du vecteur induction permet d'écrire :

$$P + \epsilon_0 E_1 = \epsilon_0 \epsilon_r E_2 \quad (2.4.19)$$

et :

$$\epsilon_0 \epsilon_r E_2 = \epsilon_0 E_3 \quad (2.4.20)$$

En considérant l'approximation du champ effectif moyen on peut écrire :

$$E_1 = \frac{(1 - \alpha)}{\epsilon_r + (\alpha - 1)} \frac{P}{\epsilon_0} + \frac{\alpha \epsilon_r}{\epsilon_r + (\alpha - 1)} E_{app} \quad (2.4.21)$$

Et comme dans les autres cas, on peut calculer la composante perpendiculaire du tenseur de permittivité :

$$\epsilon_{\perp} = \frac{\alpha \epsilon_i \epsilon_r}{\epsilon_r + \epsilon_i (\alpha - 1)} \quad (2.4.22)$$

Dans le cas d'une polarisation parallèle aux faces du disque le résultat est trivial à savoir :

$$E_{int} = E_{app} \quad (2.4.23)$$

et la permittivité parallèle correspondante :

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{(\alpha - 1) \epsilon_r + \epsilon_i}{\alpha} \quad (2.4.24)$$

2.4.3 Ellipsoïde de révolution

La sphère, le disque ou le fil sont de cas particuliers de forme géométriques, il serait utile de pouvoir calculer le champ électrique interne et la polarisation externe dans le cas de formes intermédiaires (et peut-être plus proches de l'expérience). Ceci est possible en considérant des particules de formes ellipsoïdiques, à condition de se focaliser sur la classe des ellipsoïdes de révolution. Ceci étant, il suffit de procéder de manière très similaire aux cas précédents, mais en coordonnées ellipsoïdales.

Notons néanmoins, que dans ce système de coordonnées, comme nous allons le voir, les particules ne peuvent pas être formellement décrites avec une épaisseur d'enrobage fixe. Ceci provient du fait que deux ellipsoïdes superposés n'ont pas exactement les mêmes rapports d'axe (voir figure 2.10).

Cependant dans le cas de faibles épaisseurs ($e < 10\%$ ce qui est très souvent le cas), l'enrobage peut être considéré comme quasiment fixe et l'on peut obtenir des relations relativement simples.⁹

Dans le repère ellipsoïdal les coordonnées d'un point peuvent être décrites à l'aide de trois variables, une variable d'espace μ et deux variables angulaires ν, ϕ . (Il existe des systèmes de coordonnées alternatifs qui n'utilisent pas de variables angulaires à proprement parler). Comme dans le cas de la sphère, par raison de symétrie on peut considérer que le potentiel, dans une particule sphéroïde polarisée, est indépendant de la variable angulaire ϕ . De manière analogue à la sphère, on peut donc décrire le système en coordonnées elliptiques. Dans ce cas là, l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ peut se réécrire [83] :

$$\frac{1}{\cos \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\cos \mu \frac{\partial V}{\partial \mu} \right) + \frac{1}{\sinh \nu} \frac{\partial}{\partial \nu} \left(\sinh \nu \frac{\partial V}{\partial \nu} \right) = 0 \quad (2.4.25)$$

Cette équation de Laplace admet pour le potentiel V des solutions de la forme :

$$V_n = [A_n \cosh(\nu) + B_n \operatorname{cr}(\nu)] \sin \mu \quad (2.4.26)$$

9. Remarquons qu'il n'y a pas de difficultés formelles à considérer des épaisseurs plus importantes quand bien même l'épaisseur n'est pas uniforme

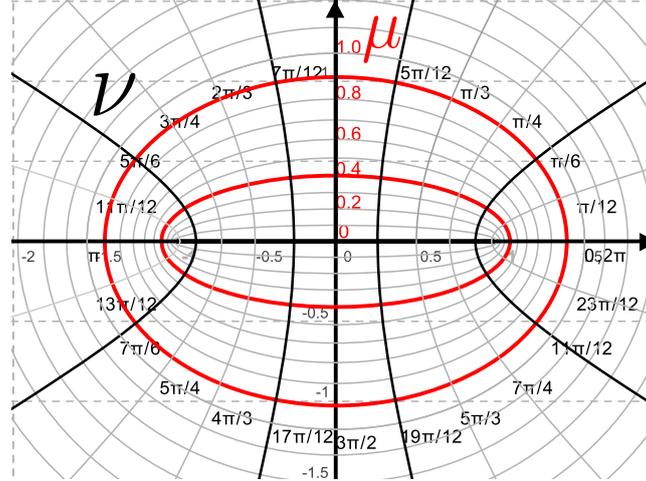


FIGURE 2.9 – Système de coordonnées elliptique, chaque point est repéré selon ses angles et l'ellipsoïde auquel il appartient. On constate à partir de cette figure, que les deux ellipses n'ont pas le même rapport d'axe, ce qui explique pourquoi l'enrobage dans ce système de coordonnées ne peut pas formellement être d'épaisseur constante

Où $n = 1, 2, 3$ fait référence au potentiel à l'intérieur de la sphère (1), dans l'enrobage (2) et à l'extérieur (3) respectivement, et où la fonction $cr(\nu)$ est définie ainsi :

$$cr(\nu) = -\cosh(\nu) \ln \left(\tan \frac{\nu}{2} \right) - 1 \quad (2.4.27)$$

Bien que le calcul des constantes A_n et B_n soit délicat dans le cas présent, on peut utiliser des résultats présents dans la littérature. En effet Bohren et al. [13] ont calculé le potentiel et le champ électrique dans un sphéroïde diélectrique enrobé placé dans le vide. T. Ambjornsson et al. [112] ont par ailleurs généralisé le calcul pour des particules ellipsoïdales quelconques, même dans le cas d'un enrobage anisotropique.

On peut par exemple partir des expressions de Bohren et al. ou de T. Ambjornsson et al. , où l'on réexprime le champ électrique dans chaque milieu en fonction d'une polarisation fixe en considérant que :

$$\epsilon_1 = \frac{P}{\epsilon_0 E_1} + 1 \quad (2.4.28)$$

Où ϵ_1 est la permittivité de la particule de cœur dans la formule de Bohren et E_1 le champ électrique interne.

Comme pour la sphère, raisonnons pour simplifier, en considérant que le champs électrique et la polarisation sont parallèle et sont dirigé selon un axe particulier de l'ellipsoïde (calcul unidimensionnel), le cas générale ne diffère pas. T. Ambjornsson et al. ont déterminé l'expression du champ électrique de coeur E_1 d'une particule ellipsoïdique **isolée** en fonction de la permittivité de coeur ϵ_1 , de celle d'enrobage ϵ_r et du champs externe E_3 . Dans notre cas où l'on a un enrobage isotrope et une particule sphéroïde, la formule général se simplifie considérablement et l'on peut écrire pour le champs interne E_1 :

$$E_1 = - \frac{E_3 \epsilon_r}{N_1^2 \left(\left(\epsilon_r + \frac{1}{N_2} - 1 \right) \left(\left(1 - \frac{1}{N_1} \right) \epsilon_r - \epsilon_1 \right) - \frac{V_1 N_2 (\epsilon_r - \epsilon_1) \left(\left(1 - \frac{1}{N_2} \right) \epsilon_r + \frac{1}{N_2} - 1 \right)}{N_1 V_2} \right)} \quad (2.4.29)$$

E_3 est le champs externe, N_1, N_2 représente le coefficient de dépolariation du sphéroïde de coeur et d'enrobage respectivement selon la composante que l'on considère (voir tableau 1.1), V_1, V_2 le volume de coeur et total respectivement. En générale N_1 et N_2 sont différents, en effet en coordonnée elliptique, deux ellipses de coordonnées différentes n'on pas le même rapport d'axe.

Pour de faibles enrobages néanmoins on peut considérer que $N_1 \approx N_2$.

A partir de la figure (2.10), posons :

$$K = \frac{B_i}{A_i} \quad (2.4.30)$$

et :

$$\alpha = \frac{B_e}{B_i} \quad (2.4.31)$$

Par commodité (et par similitude avec le cas de la sphère, du fil et du disque) posons :

$$\alpha^t = \frac{V_2}{V_1} \quad (2.4.32)$$

On peut alors facilement montrer que dans le cas de particules sphéroïdes, α^t peut s'écrire :

$$\alpha^t = \alpha^2 \sqrt{\alpha^2 K^2 + (1 - K)(1 + K)} \quad (2.4.33)$$

Posons par ailleurs dans l'approximation de faibles enrobages :

$$m = \frac{1}{N_1} \approx \frac{1}{N_2} \quad (2.4.34)$$

On peut alors monter que le champs électrique dans le coeur de la particule sphéroïde se réécrit :

$$E_1 = - \frac{E_3 m^2 \epsilon_r}{(\epsilon_r + m - 1) ((1 - m) \epsilon_r - \epsilon_1) - \frac{(\epsilon_r - \epsilon_1)((1 - m) \epsilon_r + m - 1)}{\alpha^t}} \quad (2.4.35)$$

Puisque l'on désire exprimer le champs E_1 en fonction d'une polarisation homogène de coeur P posons :

$$\epsilon_1 = \frac{P}{\epsilon_0 E_1} + 1 \quad (2.4.36)$$

L'équation linéaire triviale qui en decoule permet d'exprimer le champs interne E_1 en fonction de P et E_3 :

$$E_1 = \frac{\alpha^t ((-\epsilon_r - m + 1) P + \epsilon_0 E_3 m^2 \epsilon_r) + ((1 - m) \epsilon_r + m - 1) P}{\epsilon_0 \alpha^t ((m - 1) \epsilon_r^2 + (m^2 - 2m + 2) \epsilon_r + m - 1) + \epsilon_0 ((1 - m) \epsilon_r^2 + (2m - 2) \epsilon_r - m + 1)} \quad (2.4.37)$$

T. Ambjornsson et al. ont également calculé la polarisibilité d'une particule ellipsoïdique enrobée. La polarisibilité est défini ainsi dans leur étude :

$$p_t = 4 \pi \epsilon_0 E_3 \alpha_{vv} \quad (2.4.38)$$

Ou α_{vv} est la polarisibilité et p_t le moment dipolaire totale de la particule isolée.

Dans le cas d'une particule sphéroïde avec un dielectrique d'enrobage isotrope, la polarisibilité ainsi définie vaut selon les auteurs :

$$\alpha_{vv} = \frac{V_2 \left((\epsilon_r - 1) \left(\left(1 - \frac{1}{N_1}\right) \epsilon_r - \epsilon_1 \right) - \frac{V_i N_2 (\epsilon_r - \epsilon_1) \left(\left(1 - \frac{1}{N_2}\right) \epsilon_r - 1 \right)}{N_1 V_2} \right)}{4 \pi N_2 \left(\left(\epsilon_r + \frac{1}{N_2} - 1 \right) \left(\left(1 - \frac{1}{N_1}\right) \epsilon_r - \epsilon_1 \right) - \frac{V_i N_2 (\epsilon_r - \epsilon_1) \left(\left(1 - \frac{1}{N_2}\right) \epsilon_r + \frac{1}{N_2} - 1 \right)}{N_1 V_2} \right)} \quad (2.4.39)$$

En posant les mêmes variables que pour E_1 (m et α^t dans l'approximation d'un faible enrobage) on peut écrire pour α_{vv} :

$$\alpha_{vv} = \frac{V_2 m \left((\epsilon_r - 1) \left((1 - m) \epsilon_r - \epsilon_1 \right) - \frac{(\epsilon_r - \epsilon_1) \left((1 - m) \epsilon_r - 1 \right)}{\alpha^t} \right)}{4 \pi \left(\left(\epsilon_r + m - 1 \right) \left((1 - m) \epsilon_r - \epsilon_1 \right) - \frac{(\epsilon_r - \epsilon_1) \left((1 - m) \epsilon_r + m - 1 \right)}{\alpha^t} \right)} \quad (2.4.40)$$

Ce qui permet d'écrire pour la polarisation volumique totale de la particule :

$$P_T = \frac{\epsilon_0 E_3 m \left((\epsilon_r - 1) \left((1 - m) \epsilon_r - \epsilon_1 \right) - \frac{(\epsilon_r - \epsilon_1) \left((1 - m) \epsilon_r - 1 \right)}{\alpha^t} \right)}{\left(\epsilon_r + m - 1 \right) \left((1 - m) \epsilon_r - \epsilon_1 \right) - \frac{(\epsilon_r - \epsilon_1) \left((1 - m) \epsilon_r + m - 1 \right)}{\alpha^t}} \quad (2.4.41)$$

Considérons à nouveau que :

$$\epsilon_1 = \frac{P}{\epsilon_0 E_1} + 1 \quad (2.4.42)$$

Où l'on remplace E_1 par sa valeur à partir de l'équation (2.4.37). On peut alors exprimer la polarisation volumique totale P_T en fonction de ϵ_r et E_3 :

$$P_T = \frac{m^2 \epsilon_r P + \epsilon_0 E_3 \left(\left((\alpha^t - 1) m^2 + (1 - \alpha^t) m \right) \epsilon_r^2 + \left((1 - \alpha^t) m^2 + (2 \alpha^t - 2) m \right) \epsilon_r + (1 - \alpha^t) m \right)}{\left((\alpha^t - 1) m - \alpha^t + 1 \right) \epsilon_r^2 + \left(\alpha^t m^2 + (2 - 2 \alpha^t) m + 2 \alpha^t - 2 \right) \epsilon_r + (\alpha^t - 1) m - \alpha^t + 1} \quad (2.4.43)$$

Jusqu'à présent nous traitons le cas de la particules sphéroïde isolée, pour obtenir les relations utiles pour une particules dans un milieu effectif raisonnons comme pour la sphère et considérons que le champs total ressenti par la particule est la somme d'un champ appliqué et du champ généré par la polarisation du milieu :

$$E_3 = \frac{P_T}{\epsilon_0 m} + E_{app} \quad (2.4.44)$$

En injectant la formule (2.4.44) dans (2.4.43), on obtient la polarisation volumique totale P_T de la particule dans un milieu effectif, et en faisant ensuite de même avec la formule (2.4.37), on peut en définitive écrire :

$$E_{1i} = \beta_i \cdot \frac{P_i}{\epsilon_0} + \gamma_i \cdot E_{appi} \quad (2.4.45)$$

où $i = x, y, z$, P et E_{app} étant la polarisation de la particule et le champ appliqué, notons que contrairement au cas de a sphère, le coefficient β et γ dépendent maintenant des coordonnées de l'espace.

De même la polarisation volumique totale dans le matériau peut s'écrire :

$$P_{Ti} = \beta'_i P_i + \gamma'_i E_{appi} \quad (2.4.46)$$

Avec :

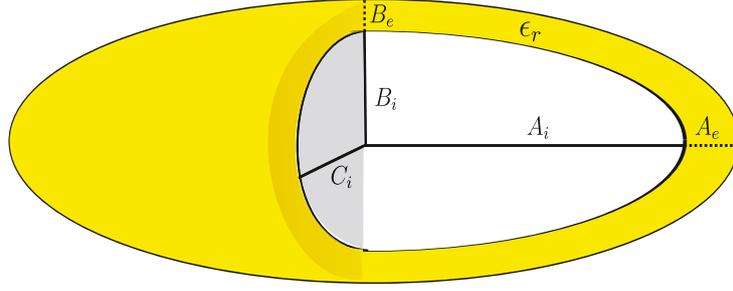


FIGURE 2.10 – ellipsoïde de révolution avec $B_i = C_i$ (sphéroïde prolatae) , on note $\alpha = \frac{B_e}{B_i}$

$$\beta_i = -\frac{\alpha^t - 1}{[(m_i - 1)\alpha^t + 1]\epsilon_r + \alpha^t - 1} \quad (2.4.47)$$

$$\gamma_i = \frac{m_i \alpha^t \epsilon_r}{[(m_i - 1)\alpha^t + 1]\epsilon_r + \alpha^t - 1} \quad (2.4.48)$$

$$\beta' = \frac{m_i \epsilon_r}{[(m_i - 1)\alpha^t + 1]\epsilon_r + \alpha^t - 1} \quad (2.4.49)$$

$$\gamma^{i'} = \frac{(\alpha^t - 1)[(m_i - 1)\epsilon_0 \epsilon_r^2 - (m_i - 2)\epsilon_0 \epsilon_r - \epsilon_0]}{[(m_i - 1)\alpha^t + 1]\epsilon_r + \alpha^t - 1} \quad (2.4.50)$$

Ou $m_i = \frac{1}{N_i}$ avec N_i la composante $i = x, y, z$ du coefficient de dépolarisation de l'ellipsoïde (voir tableau 1.1) .

On peut à partir des formules précédentes retrouver le champ interne dans le cas de la sphère ($t = 3, m = 3$), du fil infini ($t = 2, m = 2$) ou du disque infini ($t = 1, m = 1$).

Attention : les calculs précédents ne sont valables que dans le cas de particules sphéroïdes enrobées **toutes** orientées dans la même direction autant pour les axes de l'ellipsoïde que pour la direction cristallographique. Il s'agit donc d'un cas ordonné idéal.

Permittivité effective

A partir des formules précédentes on peut à nouveau déduire les composantes du tenseur de permittivité effective dans les configurations sphéroïdes core-shell :

$$\epsilon_{eff} = \frac{N_i \epsilon_r (\epsilon_r - \epsilon_i) (\Gamma - \alpha^t) + \epsilon_r (\alpha^t \epsilon_r - \epsilon_r + \epsilon_i)}{N_i (\epsilon_r - \epsilon_i) (\Gamma - \alpha^t) + \alpha^t \epsilon_r} \quad (2.4.51)$$

Ou $i = x, y, z$ correspondent aux axes du repère cartésien équivalents à ceux des sphéroïdes. N_i est le coefficient de dépolarisation du sphéroïde enrobée sur l'axe i , et Γ correspond au rapport du coefficient de dépolarisation du sphéroïde avec l'enrobage sur le coefficient de dépolarisation du sphéroïde sans enrobage : $\Gamma = \frac{N_{en i}}{N_{ini}}$. Dans le cas de faible enrobage $\Gamma \approx 1$.

Le tenseur de permittivité du matériau peut donc s'écrire :

$$\epsilon_{eff} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (2.4.52)$$

2.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre, qu'il existe de nombreux modèles analytiques capables de décrire un mélange intime de diélectriques. Dans le cas où nous voulons décrire une céramique de type core-shell, on peut par exemple utiliser la formule de Emelyanov et al.[5], ou plus empiriquement le modèle Brick-Wall de I.Rychetsky et al. [53] . Néanmoins ces modèles se contentent de décrire un mélange de diélectriques là où l'on peut s'attendre à des effets fortement non-linéaires comme pour les ferroélectriques.

Dans le cas de la modélisation d'une céramique ferroélectrique de type core-shell, il est plus juste de déterminer le champ effectif ressenti par le ferroélectrique en utilisant comme variable la polarisation (ce qui peut permettre par exemple d'évaluer l'influence de la polarisation rémanente sur le système).

Elaborer un modèle dans cette esprit, nous donne accès au champ électrique interne ressenti $E_1(P, E_{app}, \alpha, \epsilon_r)$ en fonction de la polarisation du cœur, des propriétés de l'enrobage et du champ externe appliqué.

Si l'on accepte de négliger les effets élastiques forcément présents entre l'enrobage et le cœur, on peut à priori se servir de ce modèle pour prédire le comportement du ferroélectrique de cœur.

En effet on peut injecter un tel modèle dans une description phénomologique de type Landau. En généralisant ce modèle pour des systèmes core-shell aux géométries moins simples, on peut également étudier l'influence de la géométrie des particules sur l'ensemble du diagramme de phase de BaTiO_3 par exemple. Les calculs numériques dans le cas du dot enrobé, nous ont permis de vérifier que le champ effectif moyen décrit correctement le champ ressenti dans un système discret (et dans le cas d'une polarisation homogène) et encourage donc l'utilisation des méthodes par champ effectif moyen pour décrire les systèmes nanométrique. Nous allons donc dans la suite utiliser le modèle core-shell développé dans ce chapitre pour l'inclure dans le formalisme phénomologique de Landau.

Chapitre 3

Calculs phénomologiques du système core-shell

3.1 Influence de la taille des grains dans le BaTiO_3

Avant d'évoquer la modélisation des systèmes core-shell à proprement parler, il est important de mentionner l'état de nos connaissances sur l'effet de la taille des grains dans une céramique ferroélectrique (principalement à travers des études portant sur le BaTiO_3). En effet comme nous le verrons, les nano-céramiques ferroélectriques peuvent être vues comme des composites core-shell effectifs, et une bonne partie des effets observés expérimentalement découlent directement de cette constatation. Il est peu surprenant qu'expérimentalement toutes les propriétés élastiques ou diélectriques des céramiques ferroélectriques dépendent grandement de la distribution de taille, et donc de la taille moyenne des grains.

En effet à cause des contraintes internes, du champ électrique local, de la formation de domaines, des joints de grain, des impuretés, défauts etc. les grains répondent de manière différente selon leurs tailles.

Il existe beaucoup d'études portant sur l'influence de la taille des grains sur BaTiO_3 . Concernant la constante diélectrique, bien que les conclusions des études sur ce sujet [18], ne soient pas uniformes, Il ressort globalement que la constante diélectrique augmente avec la réduction de la taille moyenne des grains, jusqu'à un optimum autour de 500 nm (voir figure 3.1), ou elle rediminue ensuite [36] [62] [6].

Ce phénomène est très probablement lié à la disparition des zones de domaines polaires à l'intérieur du grain. En effet à cause du champ dépolarisant local, et des contraintes élastiques environnantes générées par les transitions de phase, des domaines de polarisation à 90° se forment et contribuent significativement à la réponse diélectrique de la céramique.

En diminuant la taille des grains, la configuration mono-domaine devient de plus en plus favorable [1], et les contraintes élastiques environnantes ne sont donc plus compensées par la formation de zone de domaine polaire [36], de plus, le champ dépolarisant local devient plus important. Contraintes et champ dépolarisant local peuvent donc expliquer au moins partiellement la baisse de la constante diélectrique (puis de la ferroélectricité, voir section suivante) [129].

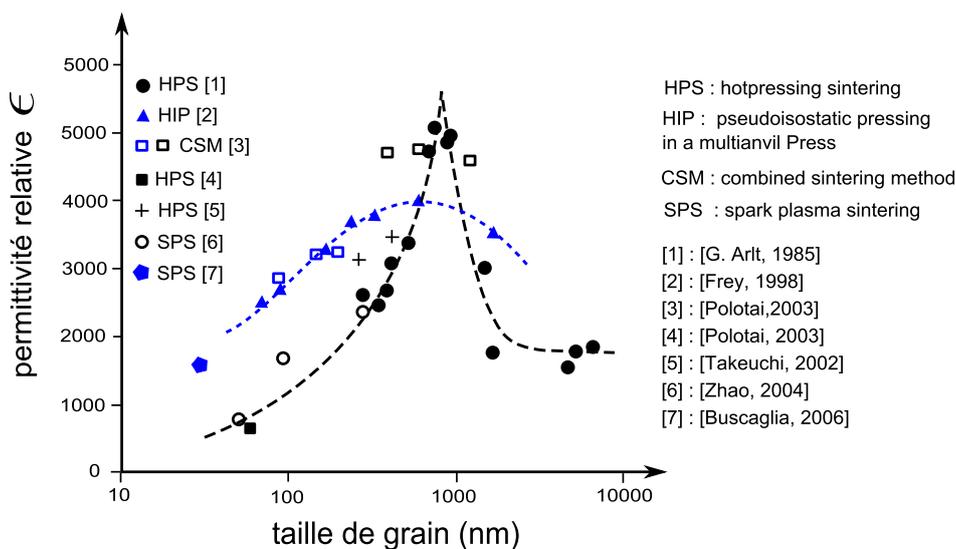


FIGURE 3.1 – Permittivité relative à température ambiante en fonction de la taille de grain. A noter que l'abscisse est en échelle logarithmique. On note donc un maxima de la permittivité relative pour des tailles aux alentours de 500 nm. Courbe tirée de l'article de Buscaglia et al. [129]

3.1.1 Nanoparticules de BaTiO_3

Nous allons tout particulièrement nous intéresser au cas des nanoparticules de BaTiO_3 . Comme déjà mentionné, à partir d'une certaine taille (évaluée à 300 nm [1]), les grains sont considérés comme mono-domaines pour des raisons d'ordre énergétique [89]. Par ailleurs le changement de taille induit généralement un changement de phase dans la particule mono-domaine [89]. En dessous d'une taille critique, la ferroélectricité dans la particule disparaît complètement à température ambiante. Mais la taille critique varie beaucoup selon les différentes études effectuées à ce jour. Ainsi les premières investigations de Uchino et al. [60] ont montré une taille critique de l'ordre de 120 nm à température ambiante.

Mais Pithan et al. [26] ont montré grâce à la spectroscopie Raman la présence de la phase quadratique dans des nano-poudre de BaTiO_3 (≈ 10 nm) et dans la céramique correspondante (≈ 35 nm). Zhao et al. [129] ont évalué la taille critique des céramiques de BaTiO_3 entre 10 et 30 nm. Arlt et al [36] ont relevé la coexistence de différentes phases ferroélectriques pour des tailles de grain en dessous de 700 nm. Yashima et al [124] ont en outre détecté le mélange de phases quadratiques et hexagonales dans des particules de 40 nm grâce à la spectroscopie Raman. Xiao et al [23] ont prouvé la coexistence de phases ferroélectriques quadratiques et orthorhombiques dans des céramiques à base de nano-poudres de BaTiO_3 à température ambiante.

Comme nous le mentionnons précédemment, la structure core-shell naturelle du grain et l'effet des contraintes sont probablement responsables pour une bonne part des propriétés observées à l'échelle macroscopique. La structure core-shell dans les nano-grains de BaTiO_3 a été mise en évidence par l'utilisation de techniques TEM [61]. Huang et al. [50] ont suggérés que la présence de phases de symétrie hexagonale peut être attribuée à la coexistence de phases cubiques/quadratiques à l'échelle nanométrique.

Wada et al. [108] ont appuyés ce modèle composite constitué d'une coexistence de la phase quadratique et cubique. Zhao et al. [129] ont démontrés l'existence d'une couche paraélectrique (ou

quasi-paraélectrique) à la surface des grains de BaTiO_3 . Hoshina et al. [47] considèrent que les propriétés des grains de BaTiO_3 s'expliquent bien en considérant un modèle avec pour le grain, un cœur quadratique, un gradient de contrainte sur l'épaisseur de quelques mailles et une surface constituée de mailles cubiques.

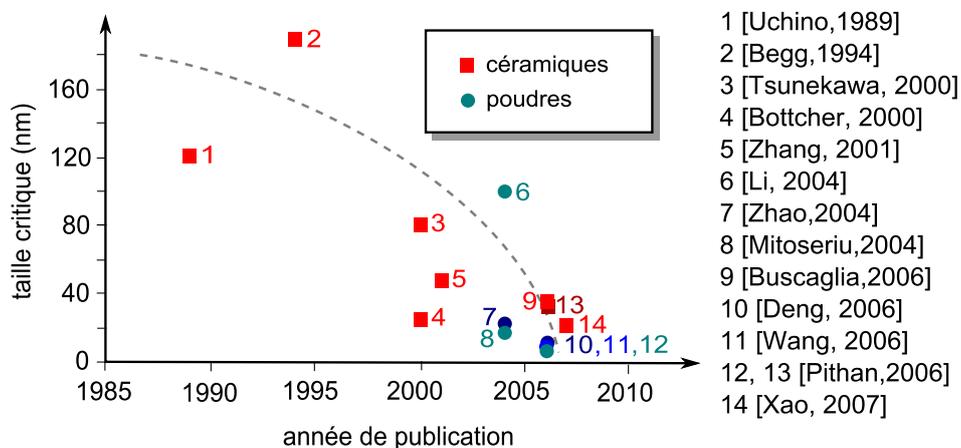


FIGURE 3.2 – Taille critique de la ferroélectricité en fonction des études et des années de publication. Les études plus récentes montrent la permanence de la ferroélectricité pour des tailles de plus en plus petites. Notez néanmoins que la *ferroelectricité* est un terme vague dont la définition peut changer en fonction des auteurs. Dans le cas des très petites tailles de grains, il n'est pas synonyme de polarisation spontanée mais d'ordre polaire local. Si toutefois on considère le phénomène de ferroélectricité à travers l'ordre polaire local, alors nous verrons que ces études suivent une tendance tout à fait en accord avec la modélisation qui prédit la persistance d'ordre polaire même sur quelques mailles. Cette courbe est majoritairement tirée du travail de thèse de J.Carraud

A partir des expériences existantes et de considérations qualitatives, Shan Lin et al. [70] ont mis au point un potentiel de Landau simple adapté au nano-céramiques de BaTiO_3 . Nous allons détailler dans la suite le cheminement logique menant vers un tel potentiel.

Les auteurs prennent comme point de départ le potentiel de Landau de Li et al. [69]. Contrairement aux potentiels classiques de Landau pour le BaTiO_3 qui est une expansion polynomiale (paire) à l'ordre de 6, Li et al. [69] suggère de rajouter un terme d'ordre 8 qui permet d'affiner la description du mono-cristal pour des déformations au dessus de 1 % qui peuvent apparaître dans le cas de films minces de BaTiO_3 épitaxiés¹.

A noter qu'il existe d'autres potentiels comme celui de Bell et al. [9] ou plus récents (à l'ordre 8) comme celui de Wang et al. [120]. Bien que quantitativement le potentiel de Wang et al. décrive mieux la polarisation dans la phase rhomboédrique, Leontyev et al. [67] ont montré que le potentiel de Landau de Li et al. [69], reste en très bon accord avec les valeurs expérimentales de la polarisation même pour des champs électriques au dessus de 25 MV/m (jusqu'à 55 MV/m, ce qui n'est pas le cas des autres potentiels de Landau).

1. D'autres auteurs ont proposés de rajouter un terme à l'ordre 8 pour d'autres ferroélectriques tel que PZT ou PMN-PT afin de rendre compte de nouvelles symétries observées expérimentalement, Sergienko et al. [99] ont par ailleurs démontrés formellement grâce à la théorie des groupes et la théorie de la catastrophe que *toutes* les phases permises par la symétrie du paramètre d'ordre ferroélectrique sont contenues dans un *super-potentiel* à l'ordre 12. Tous les potentiels GLD existants sont donc des approximations plus ou moins bonnes de ce *super-potentiel*; comme dans le cas de BT par exemple

Le potentiel de Landau de Lin et al. [70] (ou bien l'énergie libre de Gibbs) peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
G_1 = & \alpha_1(T)(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\
& + \alpha_{12}(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
& + \alpha_{112}[P_1^2(P_2^4 + P_3^4) + P_2^2(P_1^4 + P_3^4) + P_3^2(P_1^4 + P_2^4)] \\
& + \alpha_{123}P_1^2 P_2^2 P_3^2 + \alpha_{1111}(P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) \\
& + \alpha_{1112}[P_1^6(P_2^2 + P_3^2) + P_2^6(P_1^2 + P_3^2) + P_3^6(P_1^2 + P_2^2)] \\
& + \alpha_{1122}(P_1^4 P_2^4 + P_2^4 P_3^4 + P_1^4 P_3^4) \\
& + \alpha_{1123}(P_1^4 P_2^2 P_3^2 + P_2^4 P_1^2 P_3^2 + P_3^4 P_1^2 P_2^2) \\
& - \frac{1}{2}S_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - S_{12}(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3) \\
& - \frac{1}{2}S_{44}(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) - Q_{11}(\sigma_1 P_1^2 + \sigma_2 P_2^2 + \sigma_3 P_3^2) \\
& - Q_{12}[\sigma_1(P_2^2 + P_3^2) + \sigma_2(P_1^2 + P_3^2) + \sigma_3(P_1^2 + P_2^2)] \\
& - Q_{44}(P_2 P_3 \sigma_4 + P_1 P_3 \sigma_5 + P_2 P_1 \sigma_6)
\end{aligned} \tag{3.1.1}$$

Avec P_i la polarisation, σ_i les termes du tenseur de contrainte dans la notation de Voigt ; et $\alpha_i, \alpha_{ij}, \alpha_{ijk}, \alpha_{ijkl}$ la rigidité diélectrique aux différents ordres, S_{ij} sont les coefficients de compliancance élastique, Q_{ij} est la constante électrostrictive. Le terme de rigidité linéaire $\alpha_1(T)$ dépend de la température et de la température de Curie avec :

$$\alpha_1(T) = \alpha_0(T - T_c) \tag{3.1.2}$$

Avec α une constante, et $T_c = 115^\circ C$. Notons que dans le cas où aucune contrainte n'est appliquée sur le matériau, on peut obtenir la déformation en utilisant les formules suivantes où η_m désigne une composante du tenseur de déformation dans la notation de Voigt :

$$\begin{aligned}
\eta_1 &= Q_{11}P_1^2 + Q_{12}P_2^2 + Q_{12}P_3^2 \\
\eta_2 &= Q_{12}P_1^2 + Q_{11}P_2^2 + Q_{12}P_3^2 \\
\eta_3 &= Q_{12}P_1^2 + Q_{12}P_2^2 + Q_{11}P_3^2 \\
\eta_4 &= Q_{44}P_1P_2 \\
\eta_5 &= Q_{44}P_1P_3 \\
\eta_6 &= Q_{44}P_2P_3
\end{aligned} \tag{3.1.3}$$

Deux constatations expérimentales poussent alors Lin et al. à modifier le potentiel de Landau afin de s'adapter à la description des céramiques nanométriques. Pour commencer, comme l'avait fait remarquer Emelyanov et al [5] la température de Curie est systématiquement translatée vers des températures plus basses de manière inversement linéaire à la taille moyenne des grains de la céramique. D'autres parts comme nous l'avons déjà évoqué, certaines études soutiennent que les nano-céramiques sont caractérisées par la présence d'une phase rhomboédrique même à température ambiante. Lin explique alors ces deux effets comme le résultat de deux contributions différentes. La variation de la température de Curie, est selon eux le résultat de la tension de surface des grains de la céramique. En effet il a été montré expérimentalement que la pression hydrostatique a pour effet de réduire la température de Curie [8] (ce que l'on peut retrouver dans l'expression de l'énergie libre). Or la tension de surface produit physiquement un effet proche de celui généré par une pression hydrostatique.

TABLE 3.1 – Valeur des constantes du potentiel d'énergie libre déterminées par Li et al. (et Lin et al. pour K_1 et K_2). La température est en °C, les autres paramètres sont donnés en unité S.I

Constantes	Valeurs	Constantes	Valeurs
$\alpha_1(T)$	$4.124 \times 10^5(T - 115)$	α_{11}	-2.097×10^8
α_{12}	7.974×10^8	α_{111}	1.294×10^9
α_{112}	-1.950×10^9	α_{123}	-2.500×10^9
α_{1111}	3.863×10^{10}	α_{1112}	2.529×10^{10}
α_{1122}	1.637×10^{10}	α_{1123}	1.367×10^{10}
Q_{11}	0.11	Q_{12}	-0.043
Q_{44}	0.059	S_{11}	8.3×10^{12}
S_{12}	-2.5×10^{12}	S_{44}	9.24×10^{12}
K_1	0.46	K_2	-10.0

Il en résulte une modification du terme de rigidité quadratique $\alpha_1(T)$ où l'on peut écrire dans ce cas là :

$$\alpha_1^*(T, d) = \alpha_1(T) + \frac{K_1}{d} \quad (3.1.4)$$

où d correspond au diamètre moyen des grains de la céramique en mètre et K_1 à une constante.

La modification de ce terme se répercute immédiatement sur la température de Curie de la céramique avec :

$$\Delta T_c = \frac{K_1}{d \cdot \alpha_0} \quad (3.1.5)$$

La présence de phases rhomboédriques à plus haute température est interprétée quant à elle, comme étant le résultat des contraintes de cisaillements qui peuvent devenir importantes dans les céramiques nanométriques, et qui vont donc encourager la formation d'une phase rhomboédrique à plus haute température. Ce phénomène se traduit par une modification du terme de rigidité d'ordre deux α_{12} avec :

$$\alpha_{12}^* = \alpha_{12} + \frac{K_2}{d} \quad (3.1.6)$$

Où K_2 est une constante.

Le comportement moyen d'une nano-céramique peut donc être exprimé sous la forme d'une nouvelle énergie libre, qui ne prend plus en compte les contraintes individuelles et donc les interactions élastique-polarisation de chaque grain. Cette nouvelle énergie libre s'exprimera ainsi (la valeur des différents paramètres est donnée dans le tableau 3.1) :

$$\begin{aligned}
G_1^* = & \alpha_1^*(T)(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{111}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\
& + \alpha_{112}^*(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) + \alpha_{1111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
& + \alpha_{1112}[P_1^2(P_2^4 + P_3^4) + P_2^2(P_1^4 + P_3^4) + P_3^2(P_1^4 + P_2^4)] \\
& + \alpha_{1123}P_1^2 P_2^2 P_3^2 + \alpha_{11111}(P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) \\
& + \alpha_{11112}[P_1^6(P_2^2 + P_3^2) + P_2^6(P_1^2 + P_3^2) + P_3^6(P_1^2 + P_2^2)] \\
& + \alpha_{11122}(P_1^4 P_2^4 + P_2^4 P_3^4 + P_1^4 P_3^4) \\
& + \alpha_{11123}(P_1^4 P_2^2 P_3^2 + P_2^4 P_1^2 P_3^2 + P_3^4 P_1^2 P_2^2)
\end{aligned} \tag{3.1.7}$$

Bien que ce potentiel fasse usage d'approximations assez fortes (il ne tient pas compte de l'effet de la distribution et/ou de la forme des grains notamment), la figure 3.3 démontre qu'il rend compte correctement des différentes observations expérimentales dans le domaine des nano-céramique en particulier concernant la température de Curie et les changements de phases observées (en revanche notons que le décalage de la phase rhomboédrique n'a pas de soutien expérimental clair). Ce potentiel prédit également un comportement intéressant aux très petites tailles (5-20 nm) avec l'existence d'un double point triple où coexistent les phases rhomboédrique, orthorhombique et quadratique (figure 3.4) .

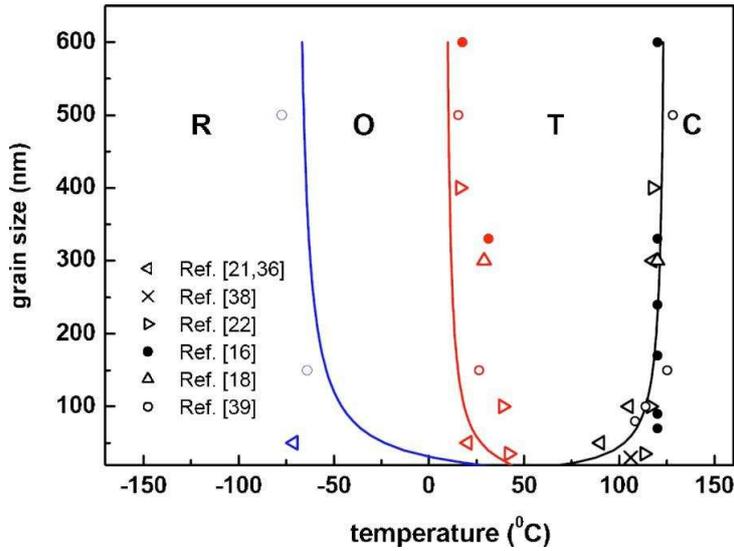


FIGURE 3.3 – Diagramme de phase des nano-céramiques en fonction du diamètre des grains (nano-céramiques homogènes en tailles) et de la température, selon le potentiel de Lin et al. (tracé continu) et d'après la littérature. Courbe tirée de l'article de Lin et al. [70]

Pour interpréter la différence en amplitude entre la permittivité attendue par la théorie et celle mesurée expérimentalement, Lin et al. invoque un effet physique core-shell. Reprenant le modèle de Emelyanov et al. les grains sont ainsi structurés sur le modèle du core-shell avec un enrobage diélectrique d'épaisseur constante (quelle que soit la taille de la particule) d'épaisseur moyenne effective de l'ordre $d = 0.7$ nm, et une permittivité $\epsilon_d = 70^2$.

2. Des ordres de grandeurs souvent rapportés par ailleurs dans la littérature [1]

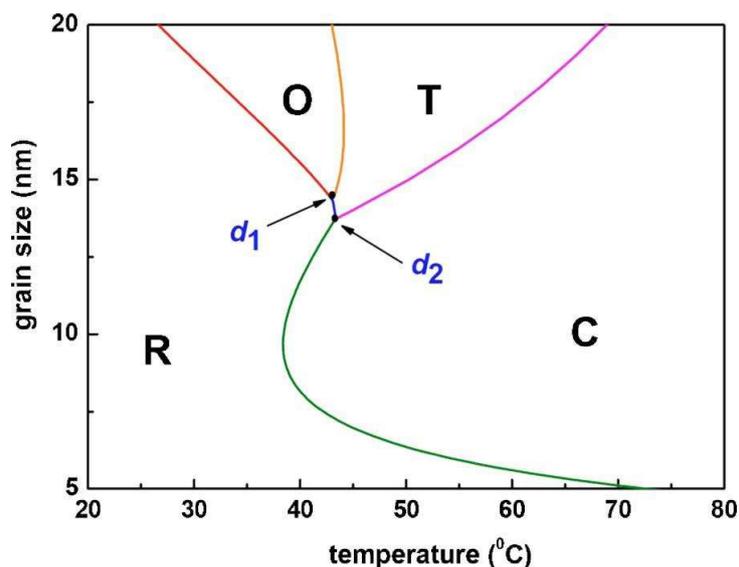


FIGURE 3.4 – Comportement attendu aux très petites tailles d'après le potentiel de Lin et al. on peut noter la présence d'un point triple ou coexistent les trois phases ferroélectrique du BaTiO_3 . Cette courbe est tirée de l'article de Lin et al. [70]

Les auteurs supposent également la présence d'une "couche morte" (dead layer) diélectrique autour du grain, afin de pouvoir reproduire les mesures de permittivité observé expérimentalement. Ainsi en utilisant la formule d'Emelyanov et al. (2.2.26) du chapitre 2, et en tenant compte de l'orientation aléatoire des grains de la céramique, la comparaison entre la théorie et l'expérience s'avère correct pour la température de Curie autant que pour l'ordre de grandeur de la permittivité. De grandes différences d'amplitudes apparaissent cependant au niveau du pic diélectrique lié à la transition T-C. En effet dans les nano-céramiques la distribution de taille des grains implique une distribution de la température de Curie de la céramique. Le pic de transition T-C apparait donc beaucoup plus lissé et bas que celui attendu dans le cadre d'une céramique idéale homogène.

Le raisonnement de Lin et al. souffre néanmoins d'une omission majeure. En effet dans cette étude, les auteurs ne soupçonnent pas la possibilité - pourtant proposé par Emelyanov et al. **eux même** - que ce soit simplement l'enrobage diélectrique qui soit, au moins partiellement, responsable de la translation de température de Curie vers des températures plus basses.

Il est vrai, et nous l'avions fait remarquer, que la démonstration d'Emelyanov et al. relève plus d'une extrapolation pour $T < T_c$. Pour comprendre cela, on peut s'aider de la figure 3.5). Sur cette dernière, la courbe rouge représente la permittivité de départ c'est à dire celle du cœur ferroélectrique. Les courbes bleues représentent les courbes de permittivité du core-shell, c'est à dire après utilisation de la formule d'Emelyanov (2.2.26). Emelyanov et al. (Courbe bleu clair) ont étudié le comportement du core-shell pour $T > T_c$ et extrapolent (courbes pointillées) le comportement de ce système en dessous de T_c . Dans ce cas là, on observe bien un déplacement du pic de transition de Curie. En revanche Lin et al. (Courbe bleu foncée) se contentent d'utiliser la courbe diélectrique de départ et d'appliquer la formule d'Emelyanov en chaque points (ce qui est également correct). Dans ce cas là, aucune translation du pic de Curie n'est constatée ce qui les pousse à invoquer un autre phénomène pour expliquer la translation de T_c . L'utilisation systématique de la formule d'Emelyanov à partir d'un spectre diélectrique complet (depuis les basses températures et jusqu'à T_c) **ne permet donc pas de voir** un décalage du pic de la température de Curie .

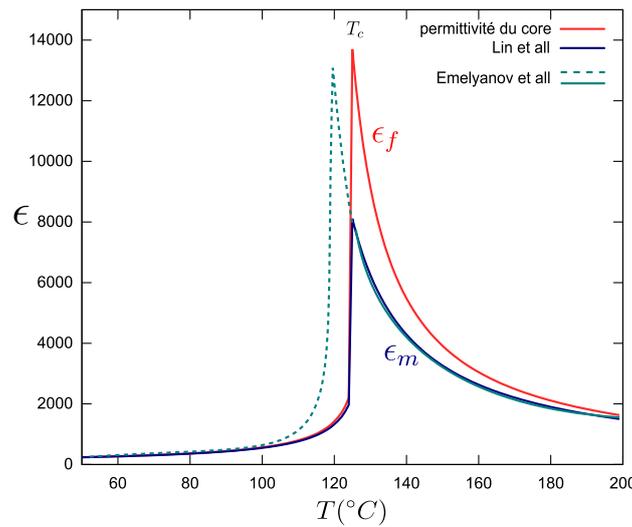


FIGURE 3.5 – Deux utilisations possibles de la formule de Emelyanov et al [5]

3.1.2 Energie libre d'un système core-shell

Puisque le système core-shell a une influence sur la température de Curie, on peut se demander quelle pourrait être la formulation de l'énergie libre d'un système core-shell. Les nano-céramiques sont assurément gouvernées - pour une bonne part - par des phénomènes liés à la présence d'un shell. Une formulation de l'énergie libre devrait donc permettre de mieux cerner le comportement des nanocéramiques.

Considérons le modèle core-shell (sphérique ou autre) utilisé plus haut (où l'on rappelle que les grains sont tous orientés dans la même direction), Bien que ce soit un système très idéal, il permet de comprendre l'effet diélectrique du core-shell sur une nano-céramique. Nous avons alors montré que dans un tel système, le champ électrique interne pouvait s'écrire (à une dimension) :

$$E_1 = \beta \frac{P}{\epsilon_0} + \gamma E_{app} \quad (3.1.8)$$

où P est la polarisation homogène de cœur, E_{app} un champ homogène appliqué dans la direction de la polarisation et β, γ des constantes qui dépendent directement de la permittivité et l'épaisseur de l'enrobage.

β peut donc être vu comme une constante de dépolérisation *effective*. Ce qui signifie que, contrairement au cas d'un système *infini*, une céramique core-shell ressent un **champ dépolérisant microscopique**.

On doit donc rajouter dans l'expression de l'énergie libre le terme de densité d'énergie associé au champ de dépolérisation du core-shell c'est à dire en vertu de la formule (1.1.17) :

$$\epsilon_{dep} = \frac{1}{2} \sum_i \beta_i \frac{P_i^2}{\epsilon_0} \quad (3.1.9)$$

Ainsi que l'énergie du champ électrique appliqué :

$$\epsilon_{E_{app}} = - \sum P_i \cdot \gamma_i E_{appi} \quad (3.1.10)$$

Avec $i = x, y, z$ L'énergie libre du **cœur** peut donc s'exprimer à une dimension ainsi :

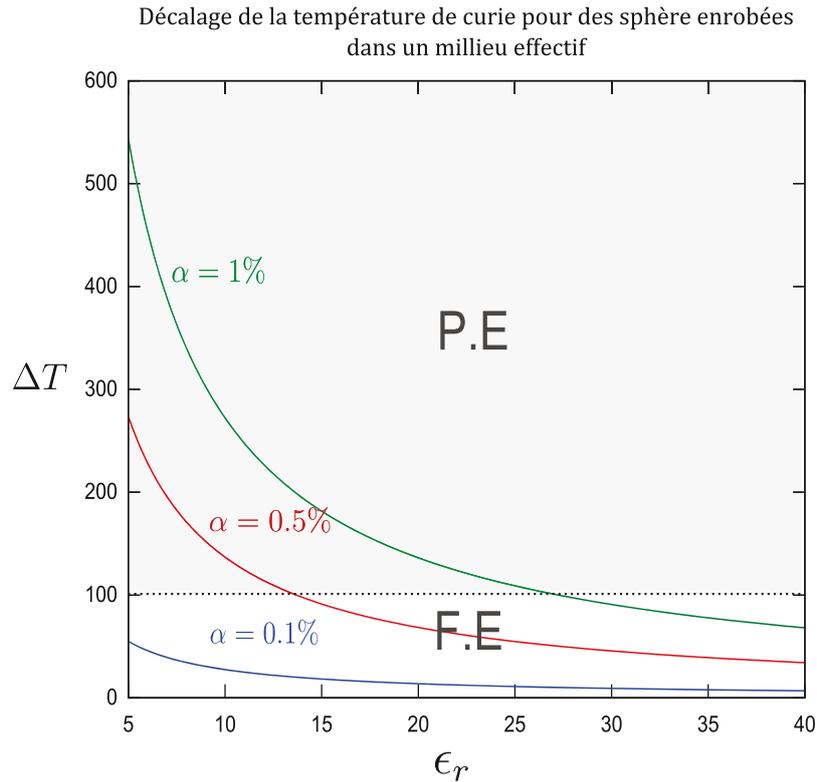


FIGURE 3.6 – Translation de la température de Curie d’une céramique de BaTiO_3 constituée de sphères enrobées de silice ($\epsilon \approx 5$) Notons que $T'_c = T_c - \Delta T$. α correspond au rapport du rayon avec l’enrobage sur le rayon du cœur. La partie grisée correspond à la zone paraélectrique à température ambiante.

$$G = \alpha(T - T_c)P^2 + \alpha_{11}P^4 + \dots - \frac{1}{2}\beta\frac{P^2}{\epsilon_0} - P \cdot \gamma E_{app} \quad (3.1.11)$$

Notons que en toute rigueur, dans une céramique core-shell, il faudrait également inclure un terme d’interaction élastique entre la surface du cœur et l’enrobage diélectrique. Néanmoins ce terme nécessite d’explicitier le matériau d’enrobage. Par ailleurs dans les enrobages réels le passage entre le cœur et l’enrobage (ou le joint de grain) se fait de manière progressive. **Nous avons donc choisi, pour la suite, de négliger ce terme de surface qui reste probablement faible (et qui être partiellement inclu dans le terme d’enrobage effectif).**

Nous constatons immédiatement que le terme lié à l’énergie de dépolarisation affecte la rigidité effective :

$$\alpha_1(T) = \alpha_0(T - T_c) - \frac{1}{2}\frac{\beta}{\epsilon_0} \quad (3.1.12)$$

Ce qui entraîne une modification de la température de Curie tel que :

$$\Delta T_c = -\frac{1}{2}\frac{\beta}{\alpha_0 \cdot \epsilon_0} \quad (3.1.13)$$

Où il est utile de mentionner que $\beta < 0$. L’enrobage va donc entrainer comme pour la pression hydrostatique une translation vers des températures plus basses.

Dans le cas général à trois dimensions l'énergie libre peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 G = & \alpha(T - T_c)(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\
 & + \dots - \frac{1}{2}\beta_1 \frac{P_1^2}{\epsilon_0} - \frac{1}{2}\beta_2 \frac{P_2^2}{\epsilon_0} - \frac{1}{2}\beta_3 \frac{P_3^2}{\epsilon_0} \\
 & - P_1 \cdot \gamma_1 E_{app1} - P_2 \cdot \gamma_2 E_{app2} - P_3 \cdot \gamma_3 E_{app3}
 \end{aligned}
 \tag{3.1.14}$$

Mentionnons que dans le cas d'un core-shell sphérique $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$ et $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$. D'autre part dans tout les cas où l'on a une transition quadratique-cubique à la température de Curie (dans la majorité des configurations) $P_1 = P_2 = 0$ et on retombe sur un cas unidimensionnel.

Le développement précédent montre que la rigidité linéaire effective d'un système core-shell est modifiée par l'enrobage diélectrique. Il est donc intéressant de comparer l'effet du core-shell avec celui supposé de la tension de surface d'après Lin et al.

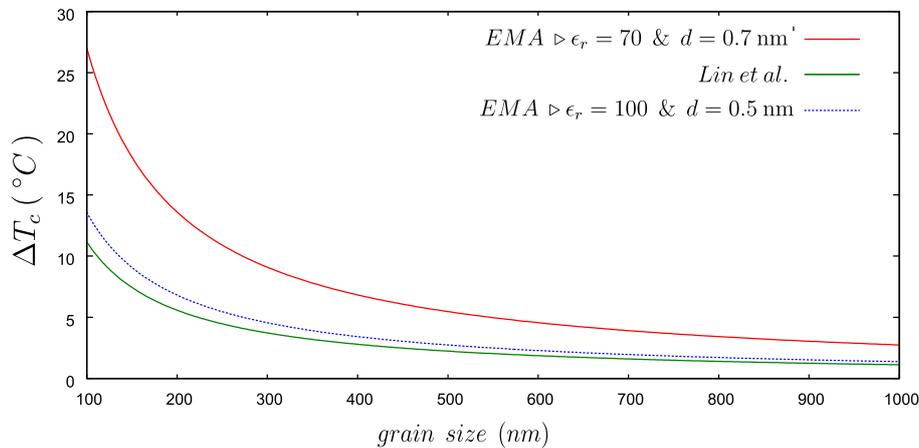


FIGURE 3.7 – Comparaison de l'effet supposé de la tension de surface (Lin et al.) et de l'effet électrostatique du système core-shell

Nous avons tracé dans la figure 3.7 la translation de la température de Curie qui découle de l'effet supposé de la *tension de surface* contre celui qui devrait découler de l'énergie de *dépolariation* générée par la "couche morte" présente autour du grain selon les auteurs (avec selon ces derniers $\epsilon_d \approx 70$ et $e = 0.7 \text{ nm}$)

Ce graphique montre que l'influence de l'enrobage sur le cristal est du même ordre de grandeur que celui supposé par Lin et al. comme étant la résultante des forces de tensions de surface. En modifiant légèrement les valeurs de la permittivité et d'épaisseur de la "couche morte" ($\epsilon_d \approx 100$ et $e = 0.5$), on obtient un comportement très proche de celui constaté expérimentalement par Lin et al. (Tout en sachant qu'une modification légère de ϵ_d ne modifie pas considérablement les valeurs expérimentales de la permittivité mentionnées par Lin et al.).

En d'autres termes, cela signifie que **dans une céramique nanométrique, les grains se comportent individuellement comme un système core-shell avec un enrobage effectif de permittivité donnée., où l'on peut négliger l'interaction élastique par rapport au terme d'écrantage diélectrique.**

Attention : ici il s'agit bien d'un core-shell *effectif*, résultant de plusieurs phénomènes physiques, comme la présence de gradients dans les particules, les différentes contraintes auxquelles le système est soumis, et éventuellement un effet de tension de surface. Mais ce qu'il faut retenir c'est que l'effet provient simplement de l'écrantage électrique de la partie d'enrobage para-électrique ou diélectrique.

3.1.3 Champ dépolarisant réel d'un ferroélectrique

Nous avons jusqu'à présent considéré l'énergie du champ dépolarisant à l'aide de la formule (1.1.17). De même, nous considérons le comportement diélectrique d'un ferroélectrique dans sa phase para-électrique à l'aide de la loi de Curie que l'on peut déduire des expressions de Landau pour un ferroélectrique :

$$\chi = \frac{1}{2\epsilon_0 A(T - T_0)} = \frac{1}{K(T - T_0)} \quad (3.1.15)$$

Il est néanmoins important de remarquer que la loi de Curie ne décrit plus correctement un para-électrique aux grandes températures ($T \rightarrow \infty$). En effet on constate que cette dernière prédit une susceptibilité nulle aux grandes températures. Or expérimentalement, un para-électrique possède une susceptibilité rémanente non nulle, voire de quelques dizaines.

Ce phénomène découle du fait que la susceptibilité d'un ferroélectrique ne peut pas être réduite seulement au phénomène de déplacement ionique *permanent*. Or à haute température les autres contributions à la susceptibilité ne sont absolument pas décrites par l'énergie libre de Landau et n'apparaissent donc pas dans la loi de Curie.

Lines et Glass [71] font remarquer que la susceptibilité diélectrique totale χ^T d'un ferroélectrique peut être exprimée comme la somme d'une partie linéaire et d'une partie non linéaire :

$$\chi^T = \chi^0 + \chi(T, E, \sigma) \quad (3.1.16)$$

Où $\chi(T, E, \sigma)$ correspond à la susceptibilité non linéaire avec E le champ électrique et σ la contrainte interne.

Il en découle que la polarisation totale d'un ferroélectrique soumis à un champ électrique E , est la somme d'une composante linéaire P^E et d'une composante liée au moment dipolaire permanent du cristal.

$$P_T = P^E + P \quad (3.1.17)$$

Lorsque le champ électrique interne (champ de dépolarisation) et externe (champ appliqué par l'utilisateur) sont nuls (situation présente dans le cas d'un monocristal en court-circuit par exemple), la polarisation du ferroélectrique peut être correctement décrite par l'énergie libre de Landau classique. Dans les autres cas il est nécessaire d'apporter un facteur de correction ou bien d'exprimer différemment l'énergie libre, afin de tenir compte de l'écrantage du champ électrique par la susceptibilité linéaire $\chi^0 = \chi^b$, généralement appelée dans la littérature : susceptibilité de *fond* (*background susceptibility*).

Pour tenir compte de la susceptibilité de fond, deux approches sont généralement utilisées. "L'école" classique encourage simplement à modifier la valeur de la permittivité du vide et à la remplacer par la constante diélectrique du matériau. Dans ce cas là, il convient de tenir compte de cette constante diélectrique pour le calcul du champ dépolarisant et donc dans l'expression de l'énergie de dépolarisation. Puisque la permittivité du vide ne figure pas explicitement dans l'expression de l'énergie libre,

une différence apparaîtra essentiellement s'il existe un champ dépolarisant.

Zheng et al. [128] ont réexprimé l'énergie libre de Landau en tenant compte de la susceptibilité de fond. Pour cela, considérons un matériau quelconque ayant une polarisation totale P_T , son vecteur déplacement \vec{D} peut s'écrire :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_T \quad (3.1.18)$$

Maintenant supposons que, la polarisation de ce même matériau soit la somme d'une polarisation permanente P et d'une polarisation induite par la susceptibilité χ^b du matériau, avec $P_T = P^E + P = \chi^b E + P$, on peut alors écrire de manière complètement équivalente :

$$\vec{D} = \epsilon_b \vec{E} + \vec{P} \quad (3.1.19)$$

Considérons à présent, l'énergie libre de Landau $F(P, E)$ dans le cas d'un cristal sans contrainte et infini, on peut alors écrire par définition que :

$$\frac{dF}{dE} = -D \quad (3.1.20)$$

où D correspond à la formule du vecteur déplacement (3.1.18). Il en résulte que si on considère que P n'a pas de relation explicite avec le champ électrique E que :

$$F(P, E) = [F(P, E)]_{E=0} - P \cdot E - \int_0^E \epsilon_b \cdot E dE = F_0 - P \cdot E - \frac{1}{2} \epsilon_b E^2 \quad (3.1.21)$$

Puisque $E = E_d + E_{app}$ ou E_d est le champ de dépolarisation et E_{app} correspond au champ externe, il en résulte qu'à une dimension et dans le cas d'une polarisation homogène, l'énergie libre peut s'écrire :

$$F = \alpha_0(T - T_c)P^2 + \alpha_{11}P^4 + \dots - P \cdot (E_{app} + E_d) - \frac{1}{2} \epsilon_b (E_{app} + E_d)^2 \quad (3.1.22)$$

où P correspond ici non plus à la polarisation totale P_T , mais seulement à la polarisation permanente (ou spontanée) P . Les auteurs dénomment cette approche la SPOP (Spontaneous Polarization Order Parameter). En effet dans cette approche le paramètre d'ordre n'est plus la polarisation totale mais la polarisation spontanée. A l'inverse et pour des raisons semblables, l'approche classique est dénommée TPOP (Total Polarization Order Parameter). Avec l'expression de l'énergie libre dans l'approche SPOP, on retrouve une nouvelle loi de Curie plus proche du comportement réel d'un paraélectrique :

$$\chi^T = \chi + \chi^b = \frac{1}{K|T - T_c|} + \chi^b \quad (3.1.23)$$

La susceptibilité ou permittivité de *fond* χ^b, ϵ^b , est une donnée expérimentale supplémentaire qu'il est nécessaire de mesurer pour chaque ferroélectrique. Dans le cas des ferroélectriques PbTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 ou CaTiO_3 , la constante de fond est de l'ordre de 50-100 ϵ_0 [122].

Pour rappel l'énergie libre en TPOP s'écrivait :

$$F = \alpha_0(T - T_c)(P_T)^2 + \alpha_{11}(P_T)^4 + \dots - P_T \cdot E_{app} - \frac{1}{2} P_T \cdot E_d \quad (3.1.24)$$

Bien que pour $E_{app} = 0$ et $E_d = 0$, la SPOP et la TPOP se confondent. Dans d'autres situations, les deux approches peuvent mener à des conclusions considérablement différentes.

Prenons par exemple le cas d'un film ferroélectrique infini³ polarisé selon l'axe z perpendiculaire au plan. Dans l'approche SPOP, on doit le considérer comme un diélectrique linéaire de permittivité ϵ_b avec une polarisation spontanée permanente P . Dans ce cas son vecteur induction uniforme et dirigé uniquement selon z par raison de symétrie peut s'écrire :

$$D = P + \epsilon_b E_d = 0 \quad (3.1.25)$$

En effet à l'extérieur du film le champ est nul et la continuité du vecteur induction impose donc que $D = 0$. Il en résulte que :

$$E_d = -\frac{P}{\epsilon_b} \quad (3.1.26)$$

L'énergie libre du film s'écrit donc :

$$F = \alpha_0(T - T_c)P^2 + \dots + \frac{P^2}{2\epsilon_b} \quad (3.1.27)$$

Pour rappel, dans la même configuration géométrique et dans l'approche TPOP, le champ de dépolarisation et l'énergie libre s'écrivaient :

$$E_d = -\frac{P}{\epsilon_0} \quad (3.1.28)$$

$$F = \alpha_0(T - T_c)(P_T)^2 + \dots - \frac{(P_T)^2}{2\epsilon_0} \quad (3.1.29)$$

Autrement dit, nous obtenons dans l'approche SPOP un champ de dépolarisation **et** une énergie de dépolarisation cent fois moins important(e) que dans l'approche TPOP. L'approche SPOP permet de mieux expliquer pourquoi dans les films minces (en circuit ouvert) la ferroélectricité peut être préservée à température ambiante. De manière générale l'approche adoptée par Zheng et al. s'accorde mieux avec les résultats expérimentaux sur les couches minces et multicouches [128].

Approche SPOP et champ dépolarisant du core-shell

Puisque le champ dépolarisant et l'énergie de dépolarisation sont affectés dans cette nouvelle approche, la question se pose également pour les systèmes core-shell où comme nous l'avions montré, il existe au niveau du cœur un champ de dépolarisation effectif $E_d = \beta \frac{P}{\epsilon_0}$.

Si on s'intéresse au cas de la sphère enrobée, nous pouvons écrire (où l'on considère que $E_{app} = 0$) :

$$E_1 = \beta \cdot \frac{P_T}{\epsilon_0} = -\frac{\alpha^3 - 1}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + \alpha^3 - 1} \cdot \frac{P_T}{\epsilon_0} \quad (3.1.30)$$

où E_1 représente le champ électrique homogène ressenti par le cœur ferroélectrique. Dans l'approche SPOP on considère que le ferroélectrique de cœur a une permittivité de *fond* ϵ_b . On peut donc écrire :

$$P_T = \epsilon_0(\epsilon_b - 1)E_1 + P \quad (3.1.31)$$

$$E_1 = -\frac{\alpha^3 - 1}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + \alpha^3 - 1} \cdot \frac{\epsilon_0(\epsilon_b - 1)E_1 + P}{\epsilon_0} \quad (3.1.32)$$

D'où l'on déduit que :

3. On considère que le champ externe $E_{app} = 0$

$$E_1 = -\frac{\alpha^3 - 1}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + \epsilon_b(\alpha^3 - 1)} \cdot \frac{P}{\epsilon_0} \quad (3.1.33)$$

Le coefficient de dépolarisation effective β est donc modifié et devient :

$$\beta_2 = -\frac{\alpha^3 - 1}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r + \epsilon_b(\alpha^3 - 1)} \quad (3.1.34)$$

Pour de faibles enrobages $\alpha \rightarrow 1$ et donc $(\alpha^3 - 1) \rightarrow 0$, il en résulte dans ce cas là que :

$$\beta_2 \approx \beta \approx -\frac{\alpha^3 - 1}{(2\alpha^3 + 1)\epsilon_r} \quad (3.1.35)$$

Ce qui signifie que le champ dépolarisant est **quasiment identique** dans cette nouvelle approche. L'énergie de dépolarisation n'est en revanche pas nécessairement identique en effet elle s'écrit dans l'approche SPOP :

$$\varepsilon_{dep} = -P \cdot E_1 - \frac{1}{2}\epsilon_d E_1^2 \quad (3.1.36)$$

Soit (en se rappelant que $\beta < 0$) :

$$\varepsilon_{dep} \approx \frac{1}{2}|\beta| \cdot [2 - \epsilon_b|\beta|] \frac{P^2}{\epsilon_0} \quad (3.1.37)$$

Pour BaTiO₃ dans le cas particulier, d'un enrobage d'épaisseur de l'ordre de 1 % et une faible permittivité (1-5) le produit $\epsilon_b|\beta| \approx 1$ et l'énergie de dépolarisation est quasiment identique à celle obtenue dans l'approche TPOP. En revanche pour des épaisseurs plus faibles ou une permittivité ϵ_r plus grande $\epsilon_b|\beta| \ll 1$ et donc l'énergie de dépolarisation peut aller jusqu'à doubler (et donc contrairement au cas du film, l'énergie ici est sous-estimée).

L'utilisation de l'approche SPOP est loin de faire le consensus dans la communauté des modélisateurs. Et son utilisation dans la formulation de l'énergie libre de Landau, et concurrencée par l'approche classique. Nous utiliserons pour la suite le formalisme de l'approche SPOP. Il convient cependant de relever à partir des considérations précédentes que pour des faibles enrobages à la silice la différence sera souvent quantitativement peu perceptible. L'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes n'induit pas dans notre cas de différences fondamentales.

3.2 Influence de la forme et de l'enrobage d'un ferroélectrique sur son diagramme de phase

L'énergie libre que nous avons formulé, décrit l'énergie libre du **cœur** en fonction d'un champ électrique homogène externe E_{app} . Cette expression nous permet donc de prédire la polarisation P du cœur et les phases cristallines. Néanmoins pour évaluer quantitativement la polarisation totale moyenne du composite P_T il faut utiliser le couple de termes β' et γ' avec pour rappel :

$$P_T = \beta' P + \gamma' E_{app} \quad (3.2.1)$$

D'où il ressort, que l'énergie libre totale du composite qui s'exprime comme une fonction de P_T doit inclure l'expression de P en fonction de P_T c'est à dire remplacer P par :

$$P = \frac{P_T - \gamma' E_{app}}{\beta'} \quad (3.2.2)$$

Dans le cas de faibles enrobages, de faibles permittivités (comme se sera souvent le cas) et pour le calcul de la polarisation, on peut prendre avantage du fait que :

$$\beta' \approx 1 \quad (3.2.3)$$

Ce qui signifie que dans le cas où le champ appliqué E_{app} est nul ou relativement faible, l'énergie libre totale de la céramique reste quasiment indiscernable de celle du cœur.

3.2.1 Diagramme de phase d'une céramique core-shell de BaTiO₃

En utilisant l'énergie de Landau de Li et al. (spécifique à BaTiO₃) où l'on prend en compte les rajouts nécessaires à la modélisation du système core-shell, on peut calculer le diagramme de phase du composite en fonction de la forme de la particule enrobée, de l'épaisseur de l'enrobage, et de sa permittivité.

Rappelons que l'on se place dans un composite idéal où toutes les particules enrobées sont identiques au niveau de leur forme et orientation au sein du matériau.

Pour obtenir la configuration du système à l'équilibre, il faut minimiser l'expression de l'énergie libre. Les minimums doit satisfaire les conditions suivantes :

$$\frac{\partial F}{\partial P_1} = \frac{\partial F}{\partial P_2} = \frac{\partial F}{\partial P_3} = 0 \quad (3.2.4)$$

Puisque l'ordre de grandeur de la polarisation est connu ($\approx 10^{-1} C.m^{-2}$), une méthode numérique simple consiste donc à parcourir l'espace des polarisations en sélectionnant les configuration qui réponde aux conditions précédentes, puis à sélectionner les minimums absolues. Dans le cas où nous voulons calculer la polarisation en fonction d'une composante du champ électrique, on peut décomposer l'énergie libre en deux termes :

$$F = F_a + F_b \quad (3.2.5)$$

Où F_a correspond à l'énergie libre avec l'énergie de dépolarisation :

$$F_a = \alpha_0(T - T_c)(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \dots + \sum_i \frac{1}{2} \beta_i \frac{P_i^2}{\epsilon_0} \quad (3.2.6)$$

Tandis que F_b correspond à la densité d'énergie associée au champ appliqué :

$$F_b = \sum_i -P_i \gamma_i E_{appi} \quad (3.2.7)$$

Si l'on applique un champs électrique selon une seule composante, par exemple selon z , on peut à nouveau balayer l'espace des configurations de polarisation et sélectionner uniquement les configurations qui correspondent aux conditions suivantes :

$$\frac{\partial F_a}{\partial P_1} = \frac{\partial F_a}{\partial P_2} = 0 \quad (3.2.8)$$

Tandis que la dérivée selon z , donne accès au champ électrique externe selon cette même composante :

$$\frac{\partial F_a}{\partial P_3} = \gamma_3 E_{app3} \quad (3.2.9)$$

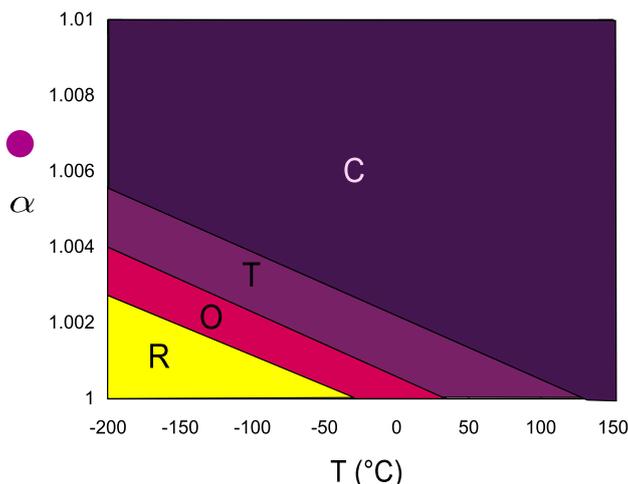


FIGURE 3.8 – Diagramme de phase de la sphère enrobée où α est le rapport entre le rayon de la sphère avec l'enrobage et le rayon du cœur. Le résultat de cette figure prend en compte un enrobage de permittivité $\epsilon_r = 5$. On peut noter à partir de la figure une translation linéaire des températures de transitions de phase

Notons que cette fois-ci, on conserve tout les points, même si ce ne sont pas des minimums absolue, afin de pouvoir déterminer l'existence possible d'un hysteresis.

Dans le cadre de l'énergie libre de Landau, le seul paramètre d'ordre pertinent étant le vecteur polarisation, et puisque le système que l'on modélise ne ressent pas de contraintes élastiques particulière (stress-free), la déformation de la maille élémentaire et donc la phase cristalline du BaTiO_3 est directement déduite des composantes de la polarisation à savoir :

- $P_1 = P_2 = P_3 = 0$ correspond à la phase cubique (paraélectrique) (C)
- $P_1 \neq 0, P_2 = P_3 = 0$ correspond à la phase quadratique (T)
- $P_1 = P_2 \neq 0, P_3 = 0$ correspond à la phase orthorhombique (O)
- $P_1 = P_2 = P_3 \neq 0$ correspond à la phase rhomboédrique (R)

Les figures qui suivent présentent quelques diagrammes de phases du BaTiO_3 calculés grâce à l'énergie libre de Landau. Ils dépendent de la température et de l'épaisseur de l'enrobage. Nous avons choisi pour ces modélisations un enrobage de faible permittivité ($\epsilon_r \approx 5$ c.a.d l'ordre de grandeur de la silice).

Attention : Puisque il s'agit de calculs modélisant une céramique idéale, ces diagrammes ne tiennent pas compte de l'effet des contraintes de cisaillement inter-grains qui semble devenir important aux très petites tailles. Ce sont donc des diagrammes *indépendants* de la taille des grains, et qui ne tiennent compte que du rapport d'enrobage α .

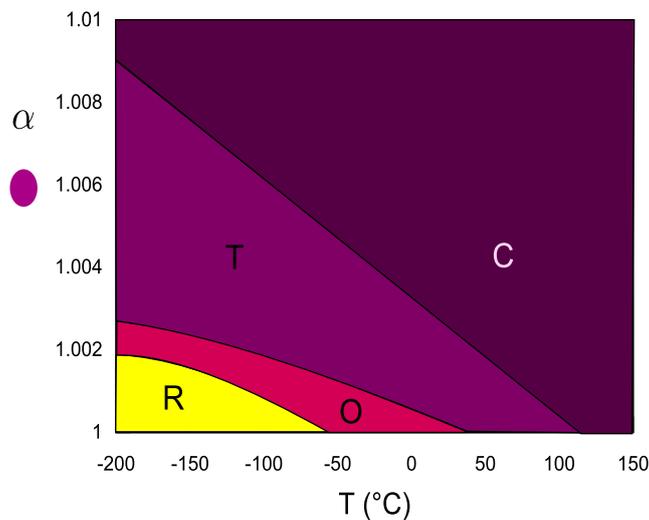


FIGURE 3.9 – Diagramme de phase d’une céramique constituée de grains core-shell prolata (fils) où $K = 0.7$, K étant le rapport entre le petit axe et le grand axe de l’ellipsoïde (et comme précédemment $\epsilon_r = 5$). De manière peu surprenante, le fil stabilise la phase quadratique au détriment de la phase orthorhombique

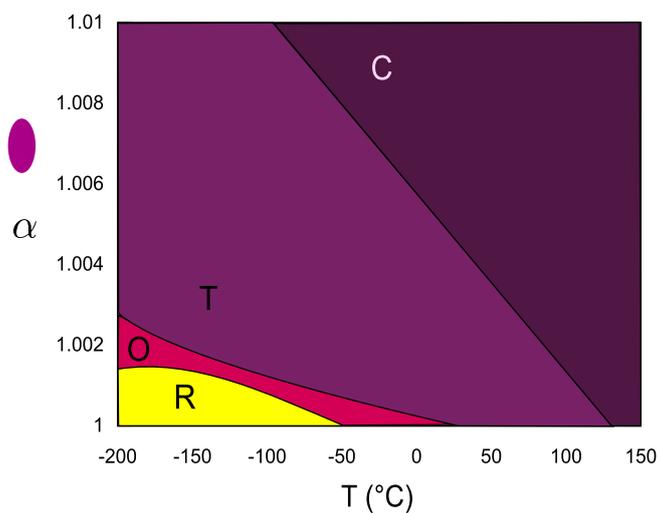


FIGURE 3.10 – Diagramme de phase d’une céramique constituée de grains core-shell prolata (fils) où $K = 0.5$, les effets soulignés précédemment sont accentués.

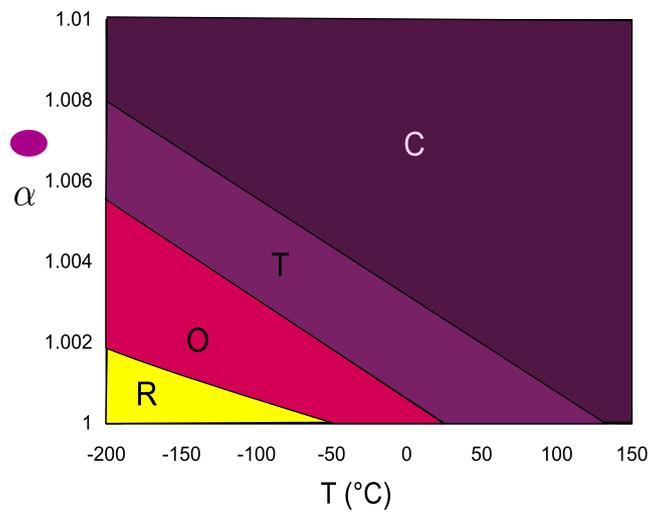


FIGURE 3.11 – Diagramme de phase d’une céramique constituée de grains core-shell oblate (disque) où $K = 0.7$. Le disque stabilise la formation d’une phase quadratique ou orthorhombique au détriment de la phase rhomboédrique

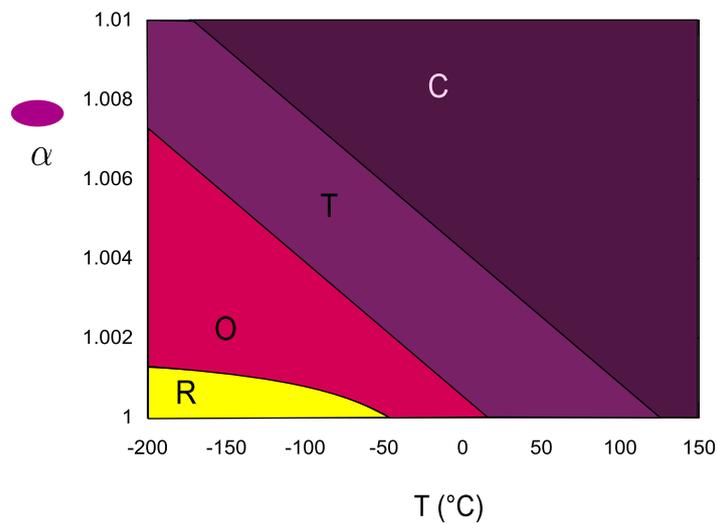


FIGURE 3.12 – Diagramme de phase d’une céramique constitué de grains core-shell oblate (disque) où $K = 0.5$, les effets soulignés précédemment sont accentués.

3.3 Energie stockée dans un ferroélectrique

Il est intéressant à ce stade du développement d'un formalisme pour les céramiques core-shell, de revenir à notre problématique de départ à savoir l'énergie stockable dans une céramique ferroélectrique. Nous avons montré grâce à la formule (1.1.27) que dans le cas d'un diélectrique soumis à un champ E on pouvait toujours écrire la densité d'énergie stockée ε_n :

$$\varepsilon_n = \int_0^E \sigma_e + \sigma_P dE \quad (3.3.1)$$

Mais contrairement au cas d'un diélectrique linéaire l'énergie s'exprime plus naturellement sous la forme d'une fonction de P . On peut en effet également exprimer l'énergie stockée dans un diélectrique (et donc un ferroélectrique) de la manière suivante :

$$\varepsilon_n = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_{max}^2 + \int_0^{E_{max}} \frac{dP}{dE} E dE \quad (3.3.2)$$

Graphiquement si $E_{max} = E_{sat}$ c'est à dire le champ de saturation, (voir la figure 3.13 la densité d'énergie stockée correspond à l'aire au dessus de la courbe du cycle d'hystérésis d'un ferroélectrique (pour un champ électrique positifs), et limitée par la droite $y = P_s$ (où P_s est la polarisation de saturation).

Il faut bien réaliser que l'énergie stockée dans une céramique composite, est la somme de l'énergie stockée dans le ferroélectrique et de celle stockée dans le diélectrique d'enrobage. Pour de faibles enrobages de faibles permittivités, on peut néanmoins confondre l'énergie stockée dans la céramique avec l'énergie stockée dans la composante ferroélectrique.

3.3.1 Stockage de l'énergie dans un composite ferroélectrique

Il est intéressant de comprendre d'un point de vue qualitatif l'intérêt potentiel du stockage de l'énergie dans un composite ferroélectrique. Pour cela, nous allons considérer dans un premier temps un modèle simpliste du ferroélectrique.

On peut décrire la courbe $P(E)$ de polarisation d'un ferroélectrique sous champ par une simple fonction par partie.

Ainsi, pour un champ électrique nul, le ferroélectrique possède une polarisation rémanente non nulle P_r , pour un champ non-nul la polarisation augmente linéairement avec le champ jusqu'au champ de saturation où elle plafonne à P_s (polarisation de saturation), en somme :

$$P(E) : \begin{cases} P(E) = P_r + \kappa E, & E \leq E_{sat} \\ P(E) = P_{sat}, & E \geq E_{sat} \end{cases} \quad (3.3.3)$$

Où κ est une constante arbitraire. Considérons un matériau constitué de grains aux cœurs ferroélectriques et enrobés par un diélectrique de permittivité ϵ_r . Conformément à ce qui a déjà été montré, dans le cas d'une sphère, le champ ressenti dans le cœur peut s'écrire :

$$E_1 = \beta P + \gamma E_{app} \quad (3.3.4)$$

Avant la polarisation de saturation (et donc le champ de saturation), d'après ce qui précède on peut écrire :

$$E_1 = \beta \cdot (\kappa \cdot E_1 + P_r) + \gamma E_{app} \quad (3.3.5)$$

Soit :

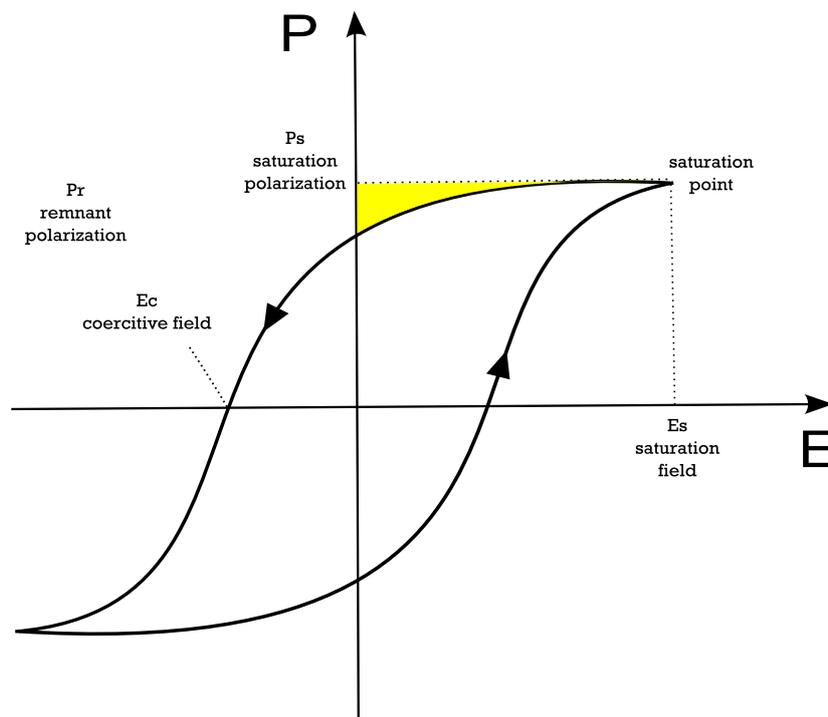


FIGURE 3.13 – Cycle d’hystérésis du cœur ferroélectrique dans une céramique core-shell, la densité d’énergie du **cœur** ferroélectrique correspond à l’aire jaune au dessus de la courbe. Dans le cas de faible épaisseur diélectrique, de faible permittivité, cela correspond pratiquement à la densité d’énergie de la céramique

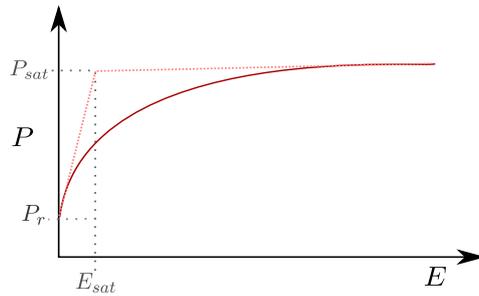


FIGURE 3.14 – Modèle très simplifié d’un ferroélectrique (en pointillé). La ligne continue représente le comportement réel de la polarisation dans un ferroélectrique

$$E_1 = \frac{\beta P_r}{(1 - \beta\kappa)} \frac{\gamma}{(1 - \beta\kappa)} E_{app} \tag{3.3.6}$$

Par ailleurs la polarisation macroscopique vaut :

$$P_T = \beta' P + \gamma' E_{app} \tag{3.3.7}$$

En remplaçant dans la dernière expression E_1 par la valeur donnée par (3.3.6) on obtient une nouvelle expression pour la polarisation :

$$P_T(E) = \beta'' E_{app} + P_r'' \tag{3.3.8}$$

Ou P_r'' correspond à la nouvelle polarisation rémanente.

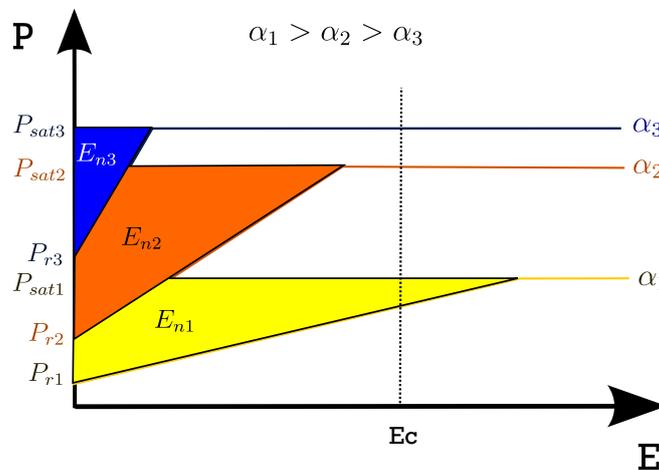


FIGURE 3.15 – Illustration de l’intérêt du stockage d’énergie dans un composite ferroélectrique de type core-shell, les zones colorées correspondent à la densité d’énergie pour différents enrobages. On constate donc qu’il existe un optimum, qui dépend essentiellement du champ de claquage

De manière générale (pour des permittivités d’enrobage plus faibles que le ferroélectrique) $P_r'' < P_r$, ce qui signifie que dans ce modèle, l’effet composite tend à faire baisser la polarisation rémanente et la polarisation de saturation. Malgré tout, le bilan énergétique est positif (voir figure3.15), en effet le champ de saturation est augmenté (or la densité d’énergie est sensible au carré du champ électrique). Un composite de type core-shell peut donc permettre de stocker plus d’énergie que dans

un ferroélectrique pur.

De l'expression (3.3.8) il ressort que le composite en dessous du nouveau champ de saturation E''_{sat} se comporte comme un diélectrique de permittivité :

$$\epsilon_r = \frac{\beta}{\epsilon_0} + 1 \quad (3.3.9)$$

La densité d'énergie stockée s'écrit donc :

$$\epsilon_n = \left(\frac{1}{2}\epsilon_0 + \beta''\right)E_{sat}'^2 \quad (3.3.10)$$

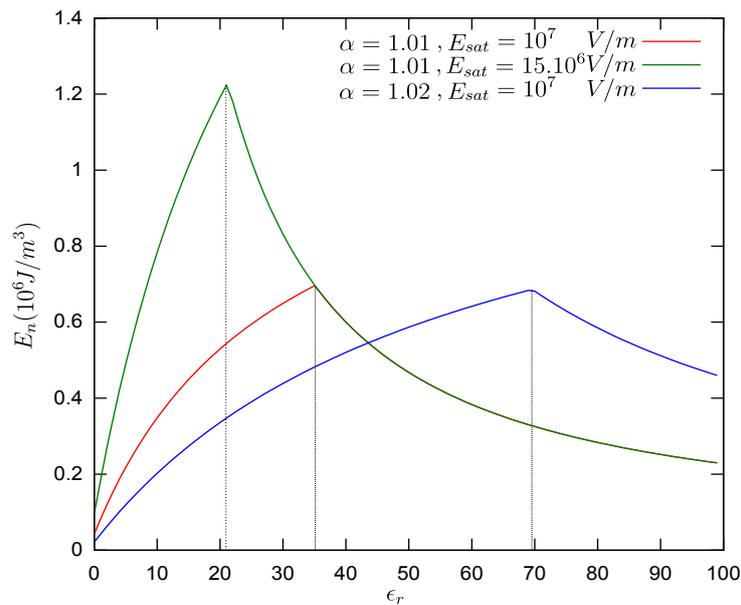


FIGURE 3.16 – Densité d'énergie pour un rapport d'enrobage fixe, en fonction de la permittivité de l'enrobage

La courbe 3.16 utilise l'expression précédente avec α fixé (donc une épaisseur fixe) mais ϵ_r qui varie. Il existe clairement un optimum pour la densité d'énergie stockée qui dépend de l'épaisseur et du champ de claquage. Plus le champ de claquage est important plus la densité d'énergie stockée est élevée et l'épaisseur importante. Dans ce modèle relativement simple, l'optimum pour une épaisseur d'enrobage donnée, est tel que $E_{sat} \approx E_c$, c'est à dire **qu'il est énergétiquement favorable de repousser le champ de saturation au niveau du champ de claquage**.

Bien qu'il s'agisse ici d'un modèle de ferroélectrique relativement simpliste, nous verrons que le modèle de Landau produit des résultats semblables. On peut donc à ce stade faire remarquer que l'augmentation de la densité d'énergie stockée n'est pas liée à une augmentation systématique de la permittivité des matériaux. Bien au contraire il reste préférable de baisser la permittivité de ce dernier tout en augmentant son champ de saturation. Le champ de claquage du matériau composite va constituer la limite ultime, au delà duquel il devient inintéressant de repousser le champ de saturation.

3.3.2 Courbe de polarisation du système core-shell

Au même titre que pour la phase cristalline, l'énergie libre de Landau permet d'avoir accès au vecteur polarisation pour un champ électrique donné. Puisque nous sommes en présence d'un système

idéalement ordonné, le repère de la céramique correspond au repère cristallographique de chaque grain, et dans le cas de grains non sphériques, aux axes de l'ellipsoïde du grain. Dessiner la courbe de polarisation du système core-shell en fonction du champ électrique revient donc à déterminer la polarisation selon un axe particulier du repère orthonormé et pour un champ électrique en particulier.

Nous allons nous intéresser dans la suite au cas d'une céramique soumise à un champ électrique induit selon un des axes du repère orthonormé. La courbe de polarisation permet d'avoir directement accès à la densité d'énergie stockée dans la céramique composite. En effet nous avons vus auparavant que la densité d'énergie stockée dans un diélectrique pouvait s'écrire :

$$\varepsilon_n = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 + \int_0^{E_{max}} \frac{dP}{dE} E dE \quad (3.3.11)$$

Où nous avons montré que la densité d'énergie de polarisation correspondait graphiquement à l'aire au dessus de la courbe de polarisation du diélectrique.

Dans notre cas, où la polarisation et le champ s'expriment selon un axe en particulier, alors :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_{max_i}^2 + \int_0^{E_{max_i}} \frac{dP_i}{dE_i} E_i dE_i \quad (3.3.12)$$

Avec $i = x, y, z$.

A noter qu'à température ambiante dans le cas de grain sphériques et de sphéroïdes prolates (nanorods ou fils) orientés dans le sens du champ électrique, la phase attendue est nécessairement quadratique (Puisque l'effet de l'enrobage dans ce dernier cas est de diminuer la température de Curie et donc de repousser la transition quadratique-orthorhombique vers les plus basses températures, et le champ électrique ne peut que contribuer à encourager la formation d'une phase quadratique dans sa direction). Il en résulte que dans le cas où l'on s'intéresse à l'énergie stockée dans une céramique de ce type on peut tout de suite écrire :

$$\varepsilon_n = \int_{P_r}^{P_{max}} F dP \quad (3.3.13)$$

où l'on doit évaluer dans un premier temps P_r (la polarisation rémanente) et P_{max} , (la polarisation au champ maximum auquel on soumet le matériau).

Dans le cas plus général des sphéroïdes oblates (disques), ou prolates (fils) dans une direction autre que celle du champ électrique, plus aucune phase n'est à exclure et l'énergie se déduit à l'aide d'une intégration numérique discrète de la courbe $P(E)$ préalablement déterminée par la procédure expliquée en début de section 3.2.1.

La figure 3.17 montre l'effet de l'enrobage sur la courbe de polarisation. Il n'est pas surprenant de constater que la polarisation rémanente diminue et que le champ de saturation a tendance à se rallonger. Dans le cas de nanofils enrobés et orientés selon le champ électrique, la polarisation rémanente est plus importante pour un même enrobage, l'effet de l'enrobage devient moins marqué. Ce qui intuitivement peut s'expliquer par la diminution du champ de dépolarisation selon l'axe principal du fil.

3.3.3 Comportement de la polarisation sous champ perpendiculaire

En étudiant les figures 3.18 et 3.19, on constate que la théorie de Landau prédit un comportement intéressant à très basse température. Dans une situation où le champ électrique est appliqué perpendiculairement à l'axe majeur d'une particule prolate (c'est à dire à l'axe du fil) ou à celui d'un sphéroïde oblate (c'est à dire perpendiculairement au plan du disque). En effet on constate que jusqu'à un certain champ électrique externe critique dont la valeur est influencée par le rapport des axes

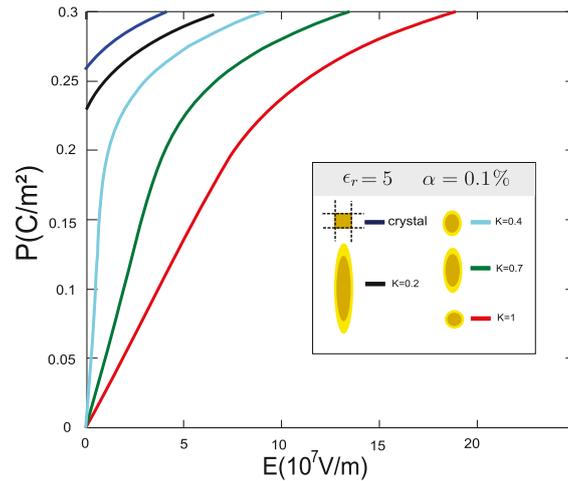


FIGURE 3.17 – Courbes de polarisations des céramiques core-shells idéales à 0 Kelvin, où le champ électrique est selon l’axe cristallographique et parallèle à l’axe majeur de l’ellipsoïde de révolution.

de l’ellipse (donc en pratique par la longueur du fil ou du disque), la polarisation dans la direction du champ électrique est nulle, mais elle bascule brusquement à ce seuil critique pour se placer selon la direction du champ. En effet, on conçoit aisément que la particule a spontanément tendance à être quadratique selon le grand axe de la particule, mais peut changer de direction si le champ appliqué perpendiculairement est suffisamment important.

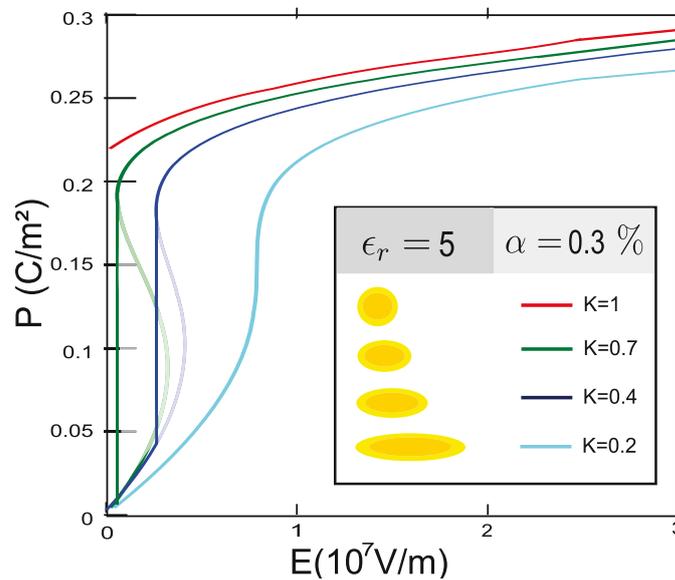


FIGURE 3.18 – Courbe de polarisation à 0 Kelvin, des particules core-shell oblates (disques) de BaTiO_3 , où le champ est imposé dans une direction perpendiculaire à l’axe principal (plan du disque)

Notons qu’à température ambiante le saut de polarisation est plus difficile à obtenir, mais l’aire au dessus de la courbe de polarisation reste tout de même plus importante que dans d’autres configurations. Bien qu’expérimentalement, un tel phénomène est probablement fortement lissé par la fluctuation en taille, en enrobage et en orientation des particules, ce phénomène reste cependant - au moins en théorie - une voie intéressante dans l’optique du stockage d’énergie en champ statique.

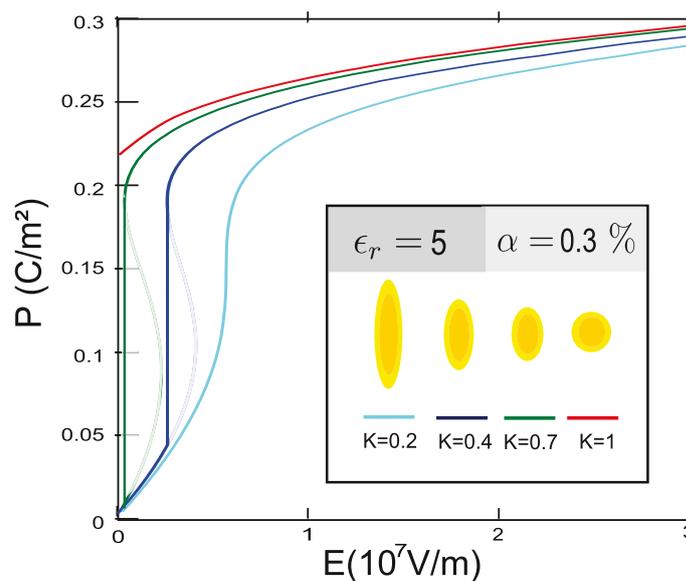


FIGURE 3.19 – Courbe de polarisation à 0 Kelvin des particules core-shell prolates (fils) de BaTiO_3 où le champ électrique est imposé dans une direction perpendiculaire à l'axe principal du prolate.

En effet si on se rappelle que l'énergie stockée dans la céramique correspond à l'aire sur la courbe de polarisation, on comprend que cette dernière peut être optimisée par la forme. Ainsi **on peut imaginer, en jouant sur des paramètres tels que la taille des fils, des disques, la nature de leurs enrobages etc. influencer la valeur du champ de basculement la plus appropriée, c'est à dire en théorie très près du champ de claquage.**

A partir des figures 3.19 et 3.18 on peut également noter la très probable présence d'un cycle d'hysteresis entre la charge et a décharge qui diminue un peu la densité d'énergie maximum.

3.3.4 Energie stockée

Le comportement des différents types de particules en fonction du champ électrique imposé se répercute bien sûr immédiatement sur la densité volumique d'énergie. Les courbes énergie/enrobage montrent que le maximum de densité d'énergie est décalé vers des α plus important par la forme de la particule, par le champ de claquage, mais également par la permittivité de l'enrobage. En outre, plus le maximum d'énergie est décalé vers des α plus importants, moins il est situé sur une étroite plage de valeurs.

3.3.5 Cartes colorimétriques de la densité d'énergie pour différents matériaux

Pour connaître la densité d'énergie maximum pour un matériau core-shell enrobé par un diélectrique de permittivité donnée, il est intéressant de tracer une carte tridimensionnelle colorimétrique (ou carte thermique). L'énergie est représentée comme fonction de deux paramètres : le rapport K des axes de l'ellipsoïde (en pratique la longueur des fils ou des disques) et une plage pertinente du rapport d'enrobage α . Dans la section précédente nous avons évoqué un effet de "décrochement" de la polarisation pour un champ perpendiculaire à l'axe principal des particules oblate et prolate. Puisque cet effet autorise une plus grande densité d'énergie, et particulièrement pour les oblates, notre carte se concentrera uniquement sur le cas des particules oblates (disques) où le champ électrique appliqué est perpendiculaire à l'axe principal de la particule. Le raisonnement tenu pour BaTiO_3 peut bien sûr s'appliquer à d'autres ferroélectriques. A l'aide des expressions de l'énergie libre disponibles dans

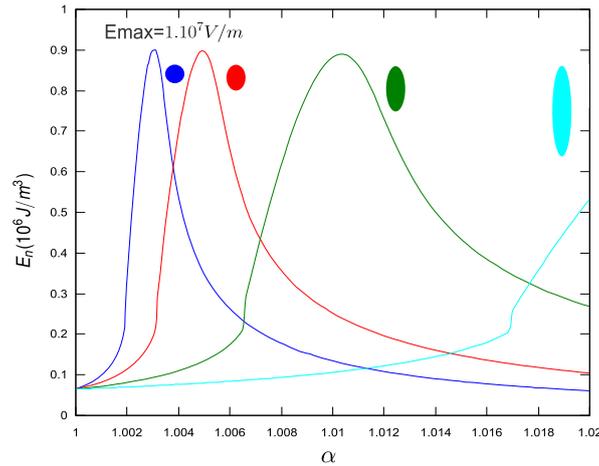


FIGURE 3.20 – Courbe de densité d’énergie à 300 K en fonction de l’épaisseur relative α des particules de BaTiO₃. Ou le champ est parallèle à l’axe majeur. L’enrobage considéré ici a une permittivité de 5, E_{max} correspond au champ maximum imposé

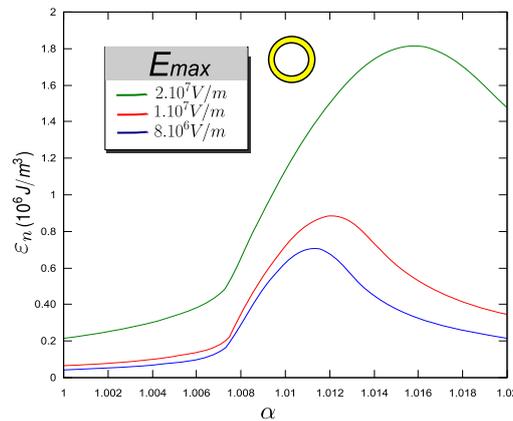


FIGURE 3.21 – Courbe de densité d’énergie à 300 K pour des particules sphérique ($K=1$) de BaTiO₃ en fonction de l’épaisseur relative α , l’enrobage considéré ici a une permittivité de 20, E_{max} correspond au champ maximum imposé

la littérature [20, 72] des des cartes pour d’autres ferroélectriques ont été calculées. Le choix des matériaux s’est généralement porté sur ceux qui possèdent une polarisation de saturation importante. Il est utile de rappeler que le champ de claquage est ici fixé artificiellement quelles que soient l’épaisseur et la forme de l’enrobage. Ces cartes n’ont pas vocation d’être rigoureusement réalistes.⁴ Sur la figure 3.22 est représentée l’organisations des données des cartes colorimétriques.

Les cartes colorimétriques présentées, montrent globalement que la densité d’énergie que l’on peut atteindre reste malgré tout limitée à quelques millions de joules par m³, soit près de un à deux ordres de grandeur en dessous de la densité d’énergie d’un système électrochimique. Nous nous sommes néanmoins volontairement limités à des champs de claquage en accord avec la littérature actuelle. Il n’est donc pas à exclure que des champs de claquage plus importants puissent être mesurés notamment grâce à des méthodes de frittage non conventionnelles, permettant ainsi une densité d’énergie comparable aux systèmes de stockages existants (nous verrons néanmoins dans la partie

4. Néanmoins, dans les cartes thermiques la plage des α étant très resserrée, le champ de claquage ne doit logiquement pas varier de beaucoup

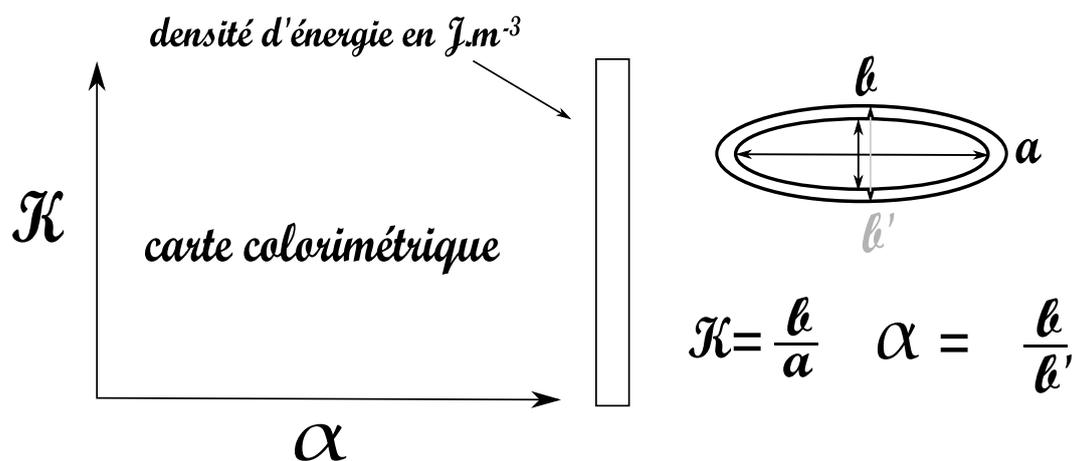
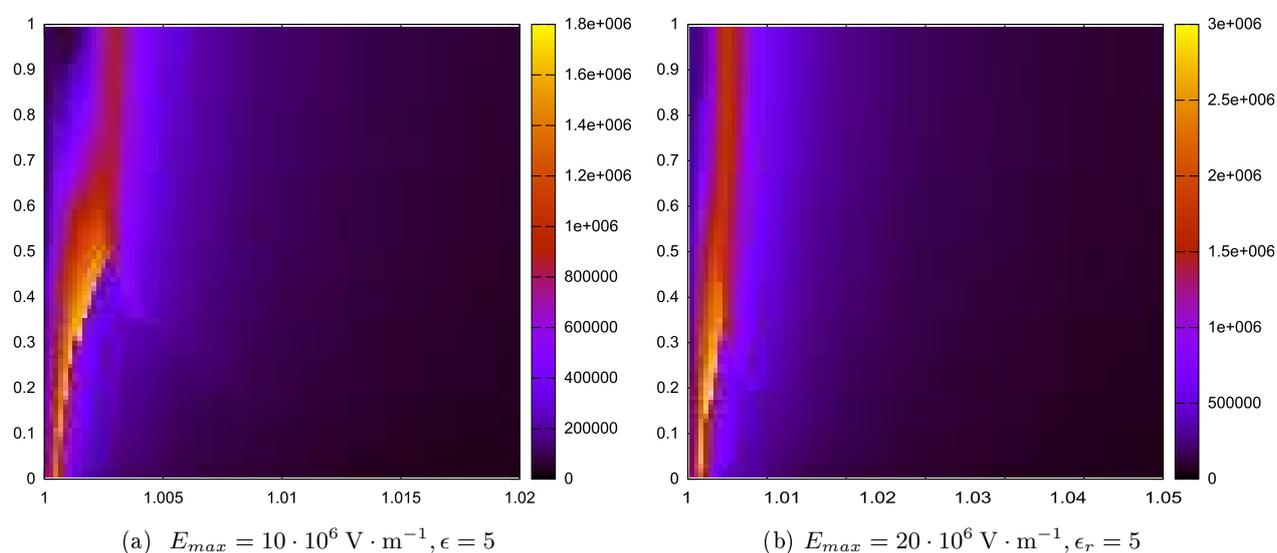
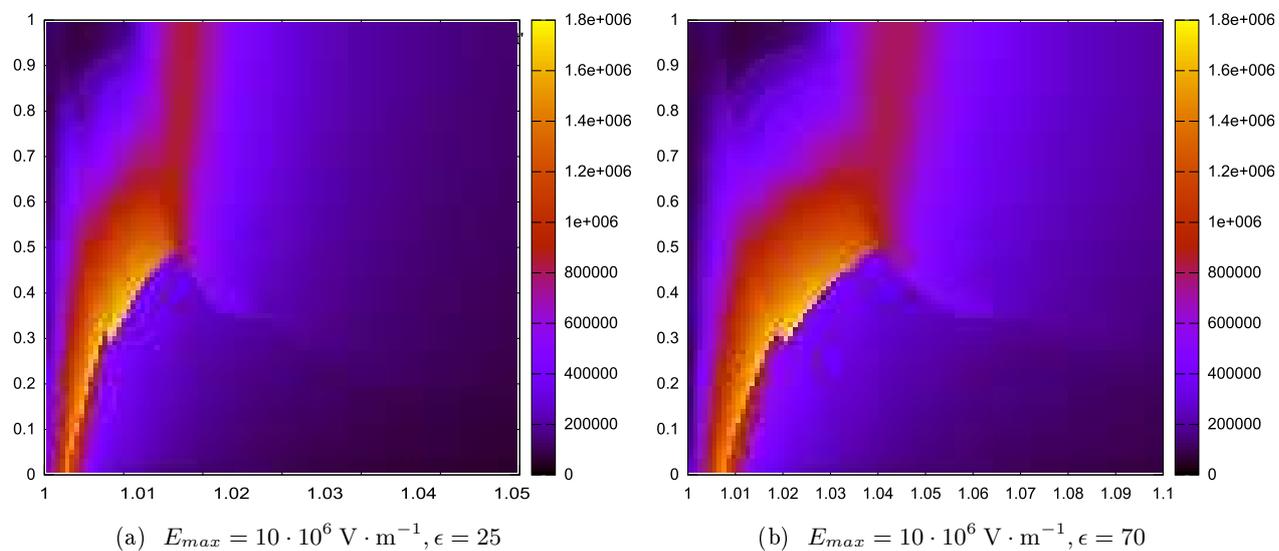
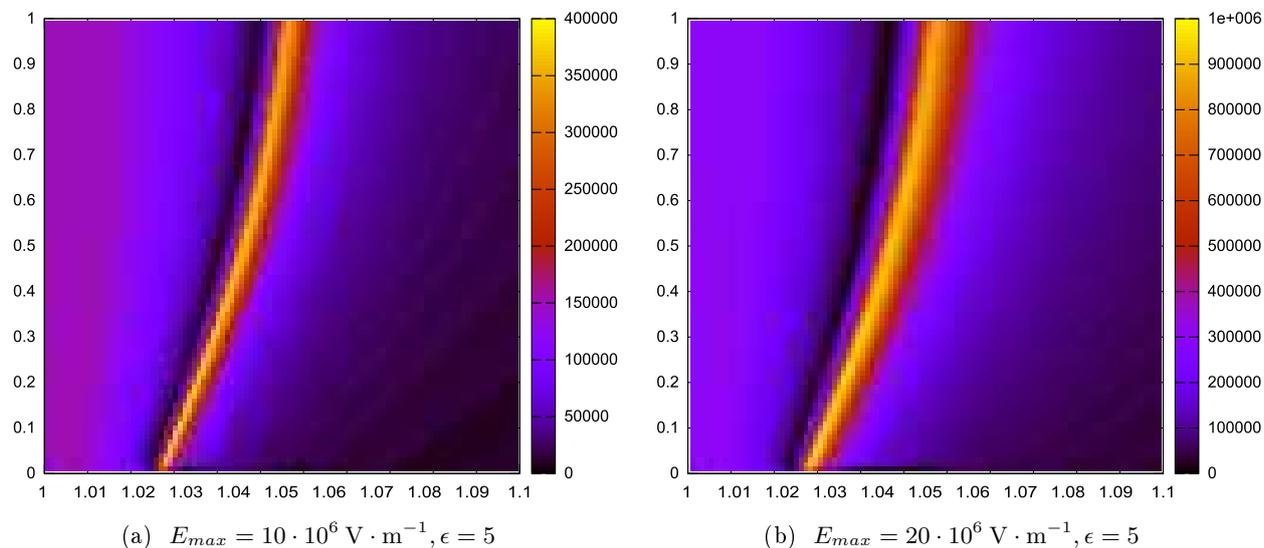


FIGURE 3.22 – Données représentées dans les cartes colorimétriques

FIGURE 3.23 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de BaTiO_3 de grains enrobée par un diélectrique.

suivante que le champ de claquage est défavorisé par la présence d'un enrobage).

Le tableau 3.2 rassemble les valeurs de densité maximum pour les différents ferroélectriques considérés dans la présente étude.

FIGURE 3.24 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de BaTiO_3 FIGURE 3.25 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de LiNbO_3 . En effet l'effet de basculement n'est plus possible dans un ferroélectrique unidimensionnel comme celui-ci

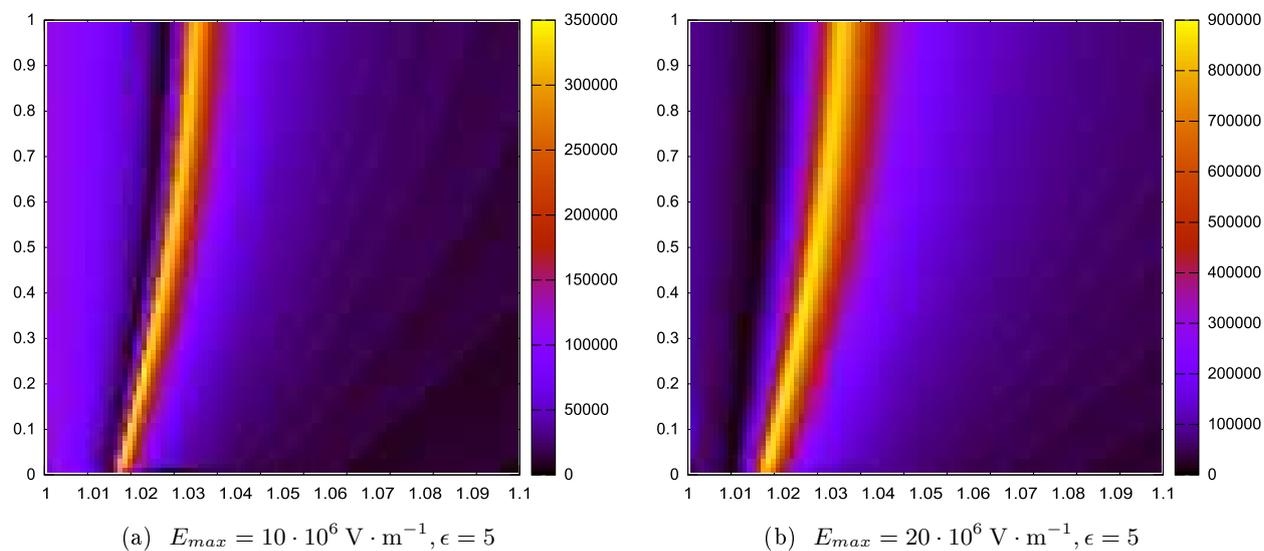


FIGURE 3.26 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de LiTaO_3 . Même remarque que pour LiNbO_3

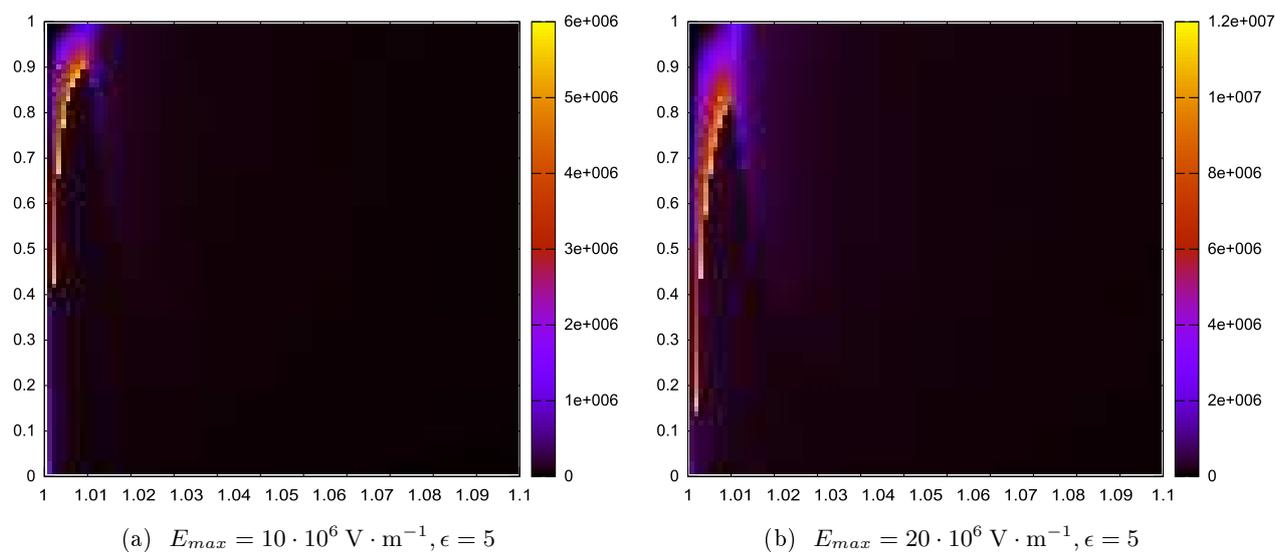
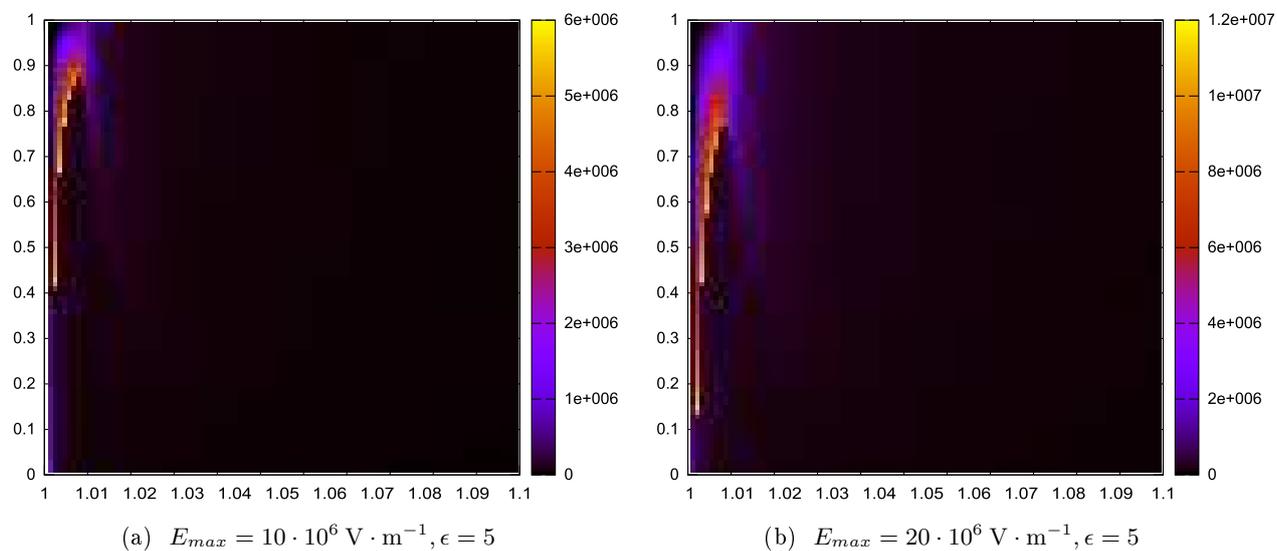
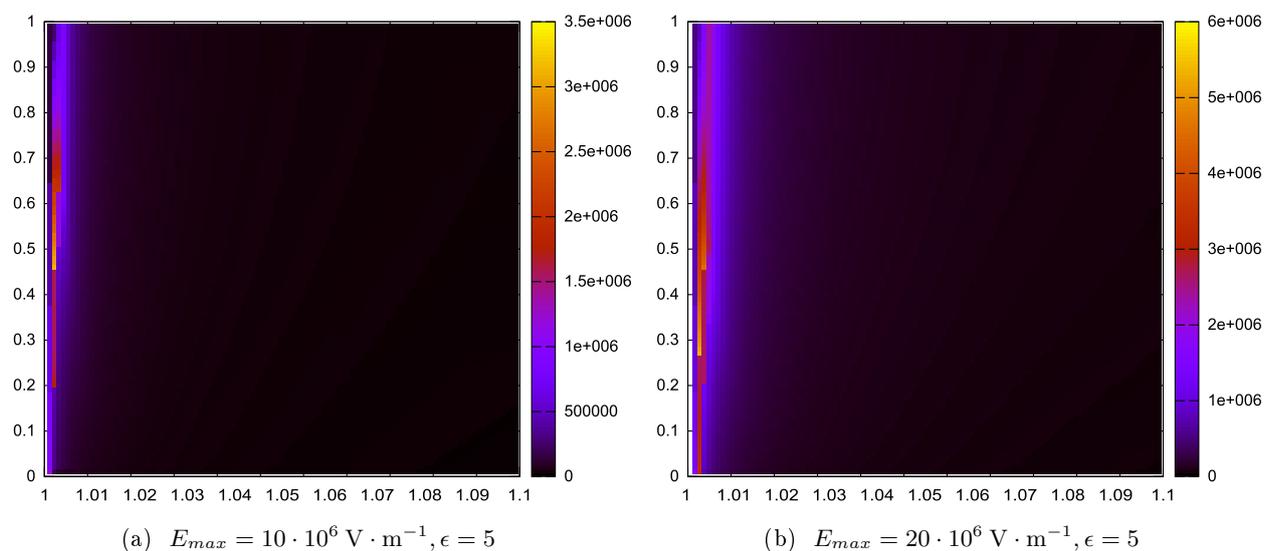
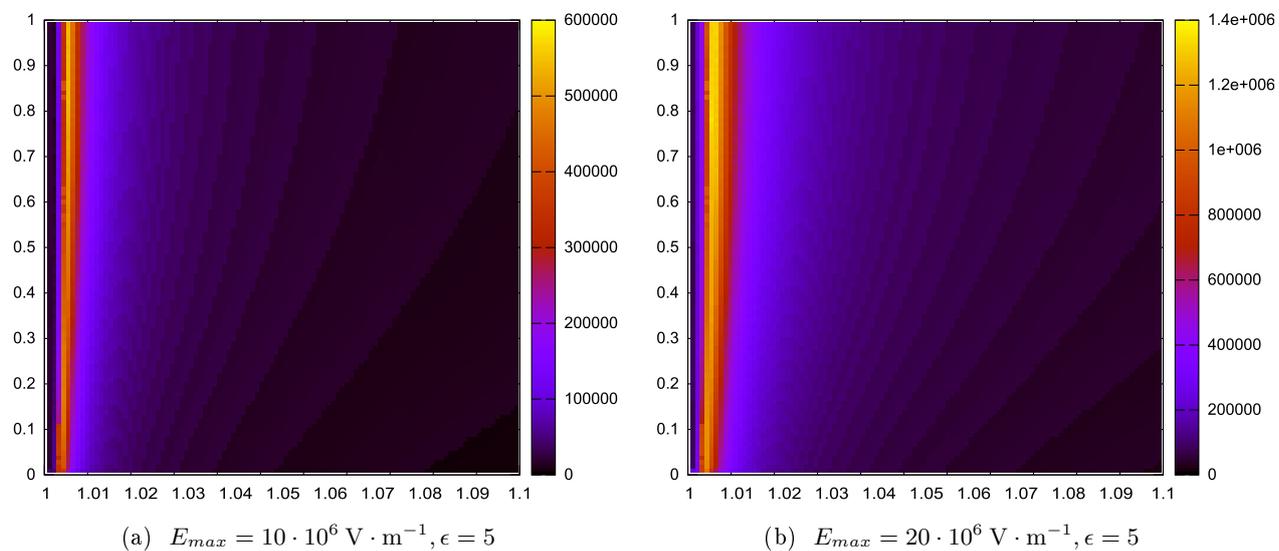
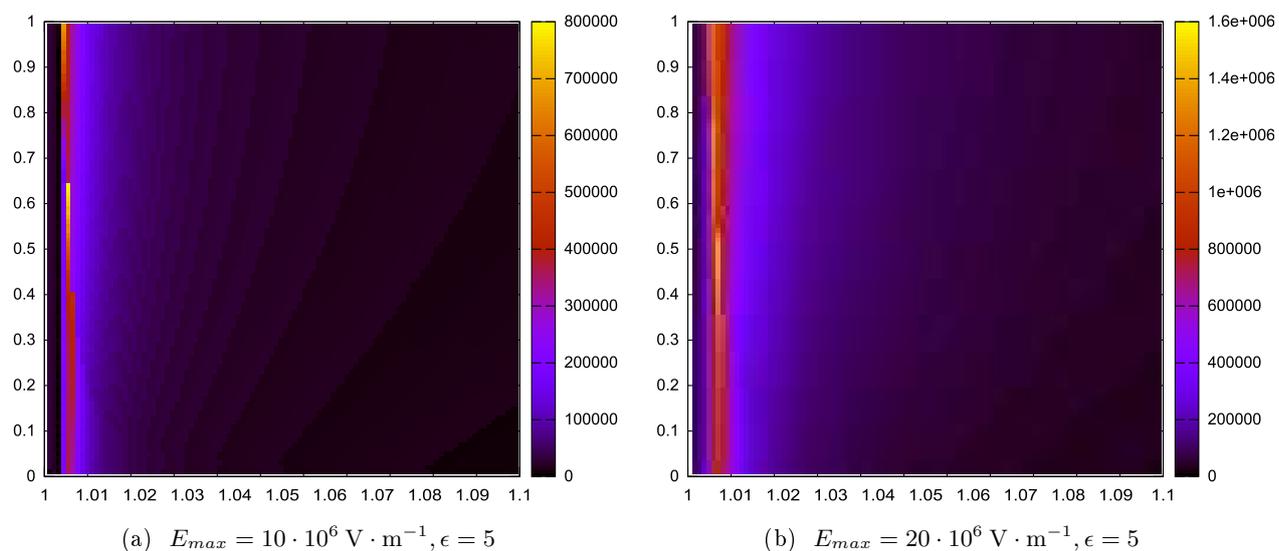
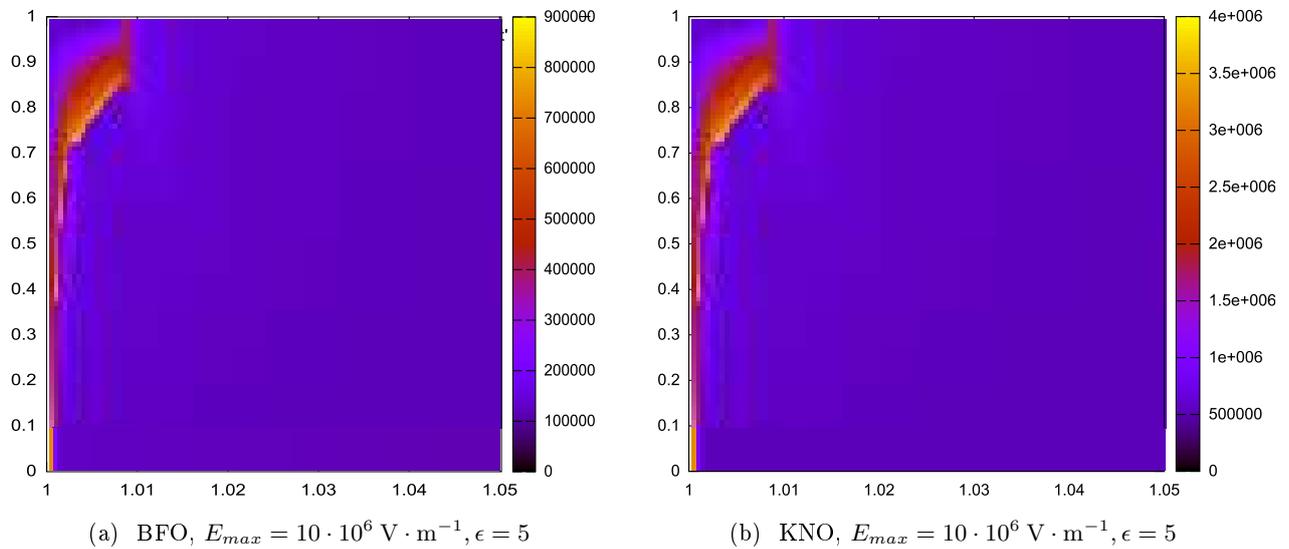


FIGURE 3.27 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de PbTiO_3

FIGURE 3.28 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$.FIGURE 3.29 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (suite)

FIGURE 3.30 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ FIGURE 3.31 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de PbZrO_3

FIGURE 3.32 – Carte colorimétrique de la densité d'énergie d'une céramique de BiFeO_3 et KNbO_3 TABLE 3.2 – Densité d'énergie maximum en $\text{MJ} \cdot \text{m}^3$

Matériau	$E_{max} = 10 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$	$E_{max} = 20 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$
BaTiO_3	1.8	3
LiNbO_3	0.4	1
LiTaO_3	0.35	0.9
BiFeO_3	0.9	1.8
PbTiO_3	6	12
$\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$	6	12
$\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	3.5	6
$\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	0.6	1.8
PbZrO_3	0.8	1.6
KNbO_3	4	8

3.4 Constante diélectrique d'un système core-shell

On peut - bien évidemment - calculer la constante diélectrique du système core-shell idéal à partir de l'expression de l'énergie libre. Nous savons en effet qu'à une dimension :

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (3.4.1)$$

et que donc :

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{dP}{dE} \quad (3.4.2)$$

Or toujours à une dimension, à partir de l'énergie libre F on peut écrire :

$$\frac{dE}{dP} = \frac{d^2 F}{dP^2} \quad (3.4.3)$$

D'où l'on peut déduire que :

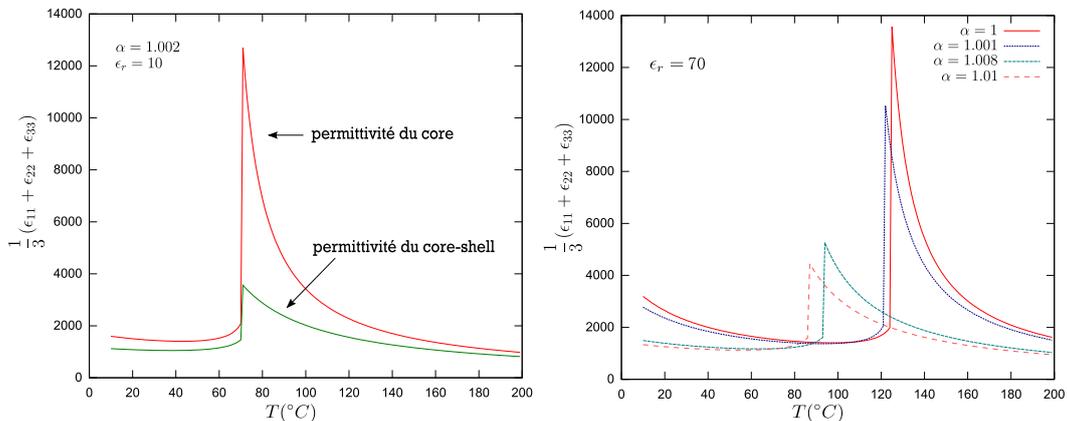
$$\eta = \frac{1}{\chi} = \epsilon_0 \frac{d^2 F}{dP^2} \quad (3.4.4)$$

De manière plus générale, en trois dimensions on peut écrire :

$$\eta_{ij} = \epsilon_0 \frac{\partial^2 F}{\partial P_i \partial P_j} \text{ et } \chi_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} A_{ij}}{\Delta} \quad (3.4.5)$$

Où Δ correspond au déterminant de la matrice $\eta_{i,j}$ et A_{ij} son cofacteur.

La susceptibilité obtenue correspond à celle du cœur ferroélectrique (c'est à dire du core). Pour obtenir la susceptibilité du système core-shell on peut utiliser ensuite la formule (2.3.38) de permittivité effective déduite plus haut (ou de manière équivalente, la formule d'Emelyanov (2.2.26)).



(a) permittivité du core et permittivité écrantée du core-shell (b) permittivité du système core-shell pour différents rapport d'enrobages α

FIGURE 3.33 – Calcul de la permittivité pour des systèmes core-shell dans la zone de transition ferroélectrique-paraélectrique

Les figures 3.33 représentent la permittivité des systèmes core-shell dans la zone de température quadratique-cubique.

3.4.1 Modélisation d'un système multi-grains

Nous avons traité jusqu'à présent le cas d'une céramique idéale, avec des grains en tout point identiques. Ce modèle nous a permis de cerner le comportement d'un système core-shell parfait mais aussi d'identifier les limites sur une quantité centrale : la densité d'énergie. Il va sans dire qu'un système réel s'éloigne considérablement d'un modèle aussi parfait, et une céramique adoptera un comportement intermédiaire et bien plus lissé.

Calculer la densité d'énergie ou la polarisation d'un tel système présente donc un intérêt limité, néanmoins il est intéressant de s'attarder sur la constante diélectrique d'un système composite réaliste. Buscaglia et al. [16] notamment, ont montré que les courbes de mesure diélectriques dans les nano-céramiques conduisent à un aplatissement du pic de constante diélectrique (voir figure 3.34). Cet effet a souvent été relié à différents phénomènes physiques (comme notamment une distribution des contraintes au sein de la nano-céramique).

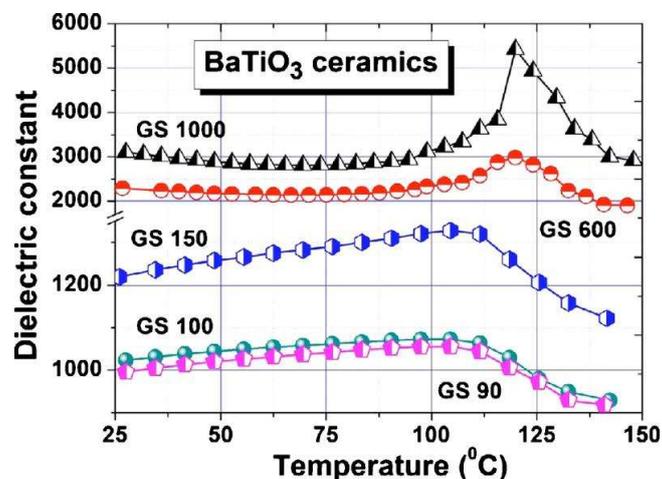


FIGURE 3.34 – Constante diélectrique mesurée sur des céramiques frittées par SPS pour différentes tailles de grains (**Grain Size**). On remarque que la constante diélectrique est progressivement lissée à cause de l'élargissement de la distribution du coefficient de dépolarisation β pour les nano-grains (cette élargissement est lié lui même à l'élargissement de la distribution du rapport d'enrobage α). Cette courbe est tirée de l'article de Buscaglia et al. [16]

Nous allons montrer qu'un enrobage diélectrique d'épaisseur fixe, peut à lui seul expliquer cet aplatissement conséquent de la courbe diélectrique. Encore une fois, **le phénomène d'écrantage diélectrique peut à lui seul expliquer l'essentiel du comportement des nano-céramiques**. Pour simplifier le développement, nous allons nous placer dans une situation où tous les grains sont sphériques, orientés selon z et possèdent un enrobage diélectrique fixe mais un volume (donc un rayon) qui varie selon une distribution normale (gaussienne). L'écart type de la distribution gaussienne reste suffisamment faible pour considérer que chaque grain se comporte comme dans une céramique homogène.

Pour calculer la permittivité d'un tel système, les différentes étapes sont les suivantes :

- N grains sont initialisés avec un rayon qui suit une distribution gaussienne
- Pour chaque grain la permittivité du core-shell est calculée à partir de la GLD comme si le grain se trouvait dans une céramique homogène
- On détermine la permittivité moyenne par la résolution numérique de l'équation implicite de Bruggeman pour N composantes diélectriques (ici les types de grains). C'est à dire :

$$\frac{\epsilon_{eff} - 1}{3\epsilon_{eff}} = \sum_i^N f(r) \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} \quad (3.4.6)$$

où $f(r)$ correspond à la fraction volumique de chaque type de grain. Cette fraction est obtenue à partir de la fonction gaussienne qui modélise la distribution de taille.⁵

$$f(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(r-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.4.7)$$

avec μ la moyenne (espérance) et σ l'écart type. Les figures 3.35 , 3.36, 3.37, 3.38, montrent que lorsque la taille moyenne des grains diminue, et pour un **écart type identique**, le spectre de la constante diélectrique se lisse. En effet si l'on considère que le grain a une épaisseur de diélectrique fixe, alors au petites tailles le rapport α augmente, et la température de Curie effective de chaque grain varie beaucoup plus.

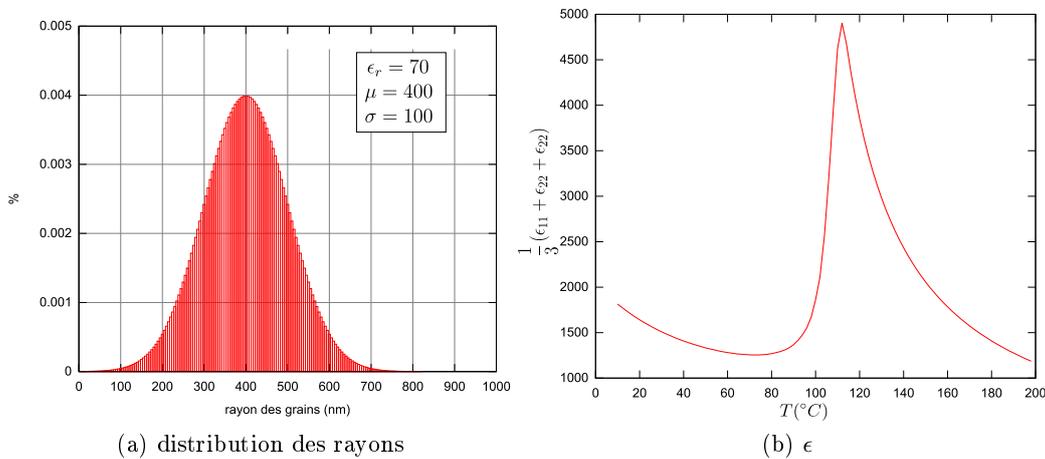


FIGURE 3.35 – Constante diélectrique effective d'une céramique ayant une distribution en volume des grains. **L'épaisseur d'enrobage est dans cette exemple fixe et vaut 2nm**, la permittivité de l'enrobage est fixé à 70.

5. Sauf aux très petites tailles où la distribution est forcément tronquée et est donc renormalisée à l'aide du programme

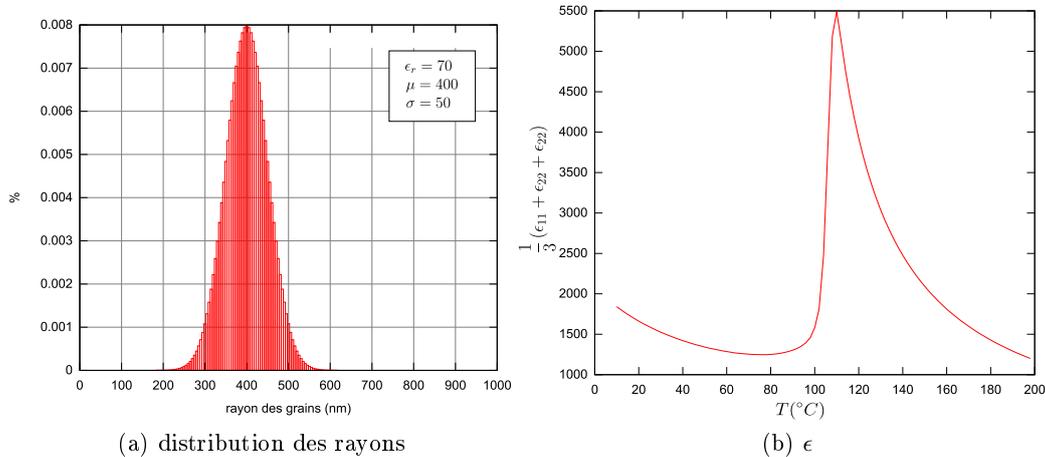


FIGURE 3.36 – Constante diélectrique effective d'une céramique ayant une distribution en volume des grains. L'épaisseur d'enrobage est dans cette exemple fixe et vaut 2nm.

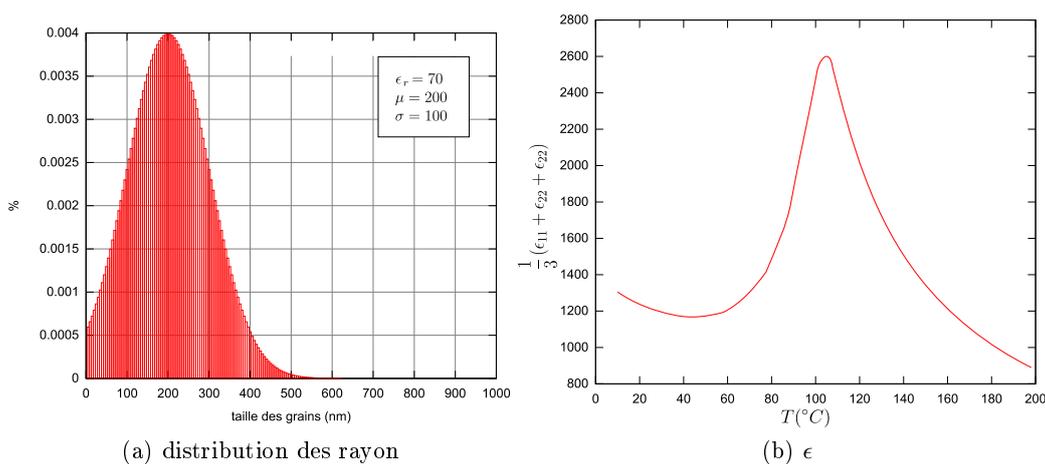


FIGURE 3.37 – Constante diélectrique effective d'une céramique ayant une distribution en volume des grains. L'épaisseur d'enrobage est dans cette exemple fixe et vaut 2nm.

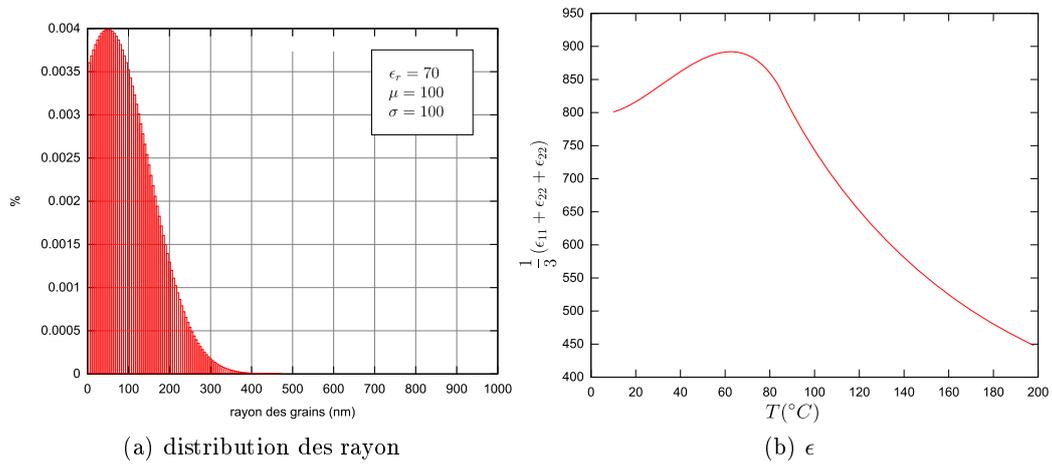


FIGURE 3.38 – Constante diélectrique effective d'une céramique ayant une distribution en volume des grains. L'épaisseur d'enrobage est dans cette exemple fixe et vaut 2nm.

3.5 Conclusion

Rappelons les différents points importants évoqués dans ce chapitre :

- Le modèle électrostatique du chapitre précédent peut être utilisé pour décrire le comportement des nano-grains de BaTiO_3 dans le cadre de la théorie de Landau. On remarque alors que le modèle prédit un décalage de la température de Curie en accord raisonnable avec les observations expérimentales.
- Tout comme pour la température de Curie, l'intensité de la constante diélectrique peut être interprétée à la lumière d'un phénomène core-shell similaire. On peut donc considérer que, les nano-céramiques se comportent en première approximation comme dans le cristal infini avec un enrobage diélectrique effectif, où l'enrobage peut être considéré comme d'épaisseur fixe.
- puisque l'écrantage diélectrique peut à lui seul expliquer une grande partie du comportement des nano-céramiques, on peut donc supposer que les interactions élastiques, la tension de surface et les contraintes inter-grains ont un effet plus limité sur la céramique que ce que l'on pourrait penser.
- Bien que la polarisation soit globalement affectée par l'enrobage, sa valeur de saturation est poussée vers des champs électriques plus importants, on peut donc augmenter la densité d'énergie d'un ferroélectrique en enrobant les grains.
- Les transitions de phase dans BaTiO_3 sont translatées linéairement vers des températures plus basses si les grains sont sphériques
- La géométrie peut influencer considérablement les transitions de phase, et encourager une phase plutôt qu'une autre.
- En appliquant un champ électrique perpendiculaire à l'axe du nano-fil ou au plan du nano-disque, on peut renverser brusquement la polarisation et donc augmenter la densité d'énergie du ferroélectrique. Le champ électrique critique de renversement dépend de la longueur du fil ou du disque.
- Les densités d'énergie prédites par la théorie de Landau aux champs de claquage expérimentaux sont de l'ordre de quelques MJ/m^3 et ne se mesurent pas à la densité d'énergie proposée par des systèmes de stockage plus conventionnels comme les batteries électrochimiques.
- Dans une poudre réelle la taille des grains suit toujours une certaine distribution. Puisque l'épaisseur de l'enrobage effectif moyen peut être considérée comme fixe, plus la taille moyenne des grains est petite, plus le rapport d'enrobage α devient relativement important. La distribution du coefficient de dépolarisation effectif β sera d'autant plus large. Comme le coefficient β est lié aux températures de transitions, dans les nano-céramiques, il existera également une distribution de la température de Curie très large qui rend les transitions beaucoup plus diffuses et aplaties dans le spectre diélectrique. Le modèle core-shell permet donc de comprendre le comportement du spectre diélectrique.

Chapitre 4

Champ de claquage des céramiques core-shell

Le champ de claquage est bien entendu un élément important à prendre en compte pour le stockage d'énergie électrostatique. Jusqu'à présent nous avons considéré le champ de claquage du matériau comme une valeur fixée par l'expérience. Néanmoins il faut bien remarquer que le champ de claquage peut être modifié par la présence d'un enrobage. L'enrobage ressentira un champ électrique bien plus élevé, si sa permittivité est relativement plus faible que celle du ferroélectrique de cœur. Ainsi l'enrobage peut parfaitement devenir le "maillon faible" du système composite en devenant le siège d'un claquage généralisé. En effet si l'enrobage n'est plus isolant, c'est l'ensemble du composite qui est affecté et qui devient conducteur.

Le champ de claquage dans un matériau macroscopique et l'effet conjoint de plusieurs phénomènes microscopiques. Il fait habituellement intervenir quelques grandes classes de phénomènes différents :

- Le claquage intrinsèque (altération de la bande et de la structure du cristal et/ou de l'énergie des porteurs de charges par le champ électrique)
- les phénomènes thermiques (échauffement du matériau)
- Les décharges internes et superficielles
- Effets de cheminement au sein du matériau (effets avalanches)

Généralement le claquage intrinsèque apparait pour une valeur du champ beaucoup plus élevée que pour les autres phénomènes. Mais à cause des nombreux défauts de structure, de forme etc. présents dans les matériaux macroscopiques communs, les trois derniers phénomènes apparaissent toujours bien avant le claquage intrinsèque, et sont donc les seuls responsables du claquage observé. Néanmoins aux très petites tailles et/ou pour des matériaux très purs et bien cristallisés la tension de claquage peut augmenter considérablement et s'approcher de la valeur de la tension de claquage intrinsèque. De même pour des champs électriques appliqués très brefs, le claquage intrinsèque peut survenir avant les autres phénomènes.

Dans une céramique ferroélectrique de type core-shell, si les grains possèdent une polarisation rémanente, alors l'enrobage ressentira un champ important même en l'absence de champ électrique appliqué. Dans sa phase ferroélectrique, on peut s'attendre à ce que dans un tel matériau le claquage se manifeste plus rapidement à cause de la présence de joints de grain ou d'un enrobage de plus faible permittivité.

Beaucoup d'études se sont portées sur la tension de claquage et le courant de fuite des céramiques ferroélectriques. En ce qui concerne les céramiques de BaTiO_3 T. Tunkasiri et al. [111] ont étudié le

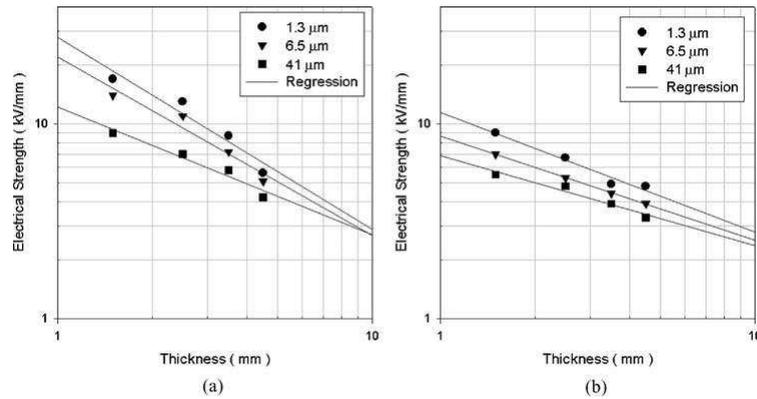


FIGURE 4.1 – Rigidity diélectrique en fonction de l'épaisseur de la céramique de BaTiO_3 (en abscisse) et de la taille des grains, (a) à température ambiante (ferroélectrique) (b) et à 150°C (phase paraélectrique)

comportement des céramiques pour des tailles de grains entre 5 et $10\ \mu\text{m}$, Ils ont observé des tensions de claquage entre 3 et $8\ \text{MV/m}$, qu'ils relient essentiellement aux défauts de microstructures au sein de la céramique. Yun-Hi et al. [66] ont étudié des films minces de BaTiO_3 élaborés par pulvérisation cathodique (avec des tailles de grain entre 200 et $800\ \text{nm}$), ils ont montré que la tension de claquage dans les films minces est très affectée par la rugosité de surface du film. Même conclusion pour Jong-Min et al. [84] qui ont montré que dans les films céramiques en dessous de $1\ \mu\text{m}$ les défauts tels que les pores, les cratères et la rugosité de surface affectent considérablement la tension de claquage.

D'autre part Yin Hua et al. [125] ont étudié la durée de vie d'une céramique de BaTiO_3 soumise à un champ électrique statique de $6\ \text{MV/m}$. Les céramiques qui possèdent une distribution de taille hétérogène présentent des durées de vie plus courtes. Ils expliquent cela en invoquant la création de pores dans les céramiques les plus hétérogènes.

Toutes les études précédentes montrent donc que le phénomène de claquage dans la céramique et souvent d'origine extrinsèque. Néanmoins Hee Young Lee et al. [43] ont étudié des films céramiques millimétriques denses ($d > 95\%$) de BaTiO_3 . Ils font varier l'épaisseur du film et étudient trois températures de frittage, qui correspondent à trois tailles (micrométriques) de grains différentes.

Comme le montre la figure 4.1, plus l'épaisseur du film et la taille des grains diminue plus la rigidité électrique augmente. Néanmoins le maximum de rigidité ($18\ \text{MV/m}$) est obtenu pour une taille critique aux alentours de $1\ \mu\text{m}$. En effet en dessous de cette taille, des effets extrinsèques apparaissent qui sont liés à la multiplication du nombre de pores dans le film céramique.

En outre les auteurs montrent que le phénomène de claquage en dessous de la température de Curie, est différent de celui qui se produit dans la phase paraélectrique. En accord avec les remarques du début de cette section, ils montrent que dans la phase ferroélectrique, le claquage apparaît essentiellement au niveau des joints de grain - à priori paraélectriques - à cause de l'augmentation du champ électrique dans les zones de plus faible permittivité (voir les images 4.2 et la figure 4.3).

4.0.1 Modèle analytique pour le champ de claquage

Les développements analytiques évoqués dans les sections précédentes peuvent facilement servir à évaluer le champ moyen dans l'enrobage. Une méthode explicite consisterait à intégrer le champ

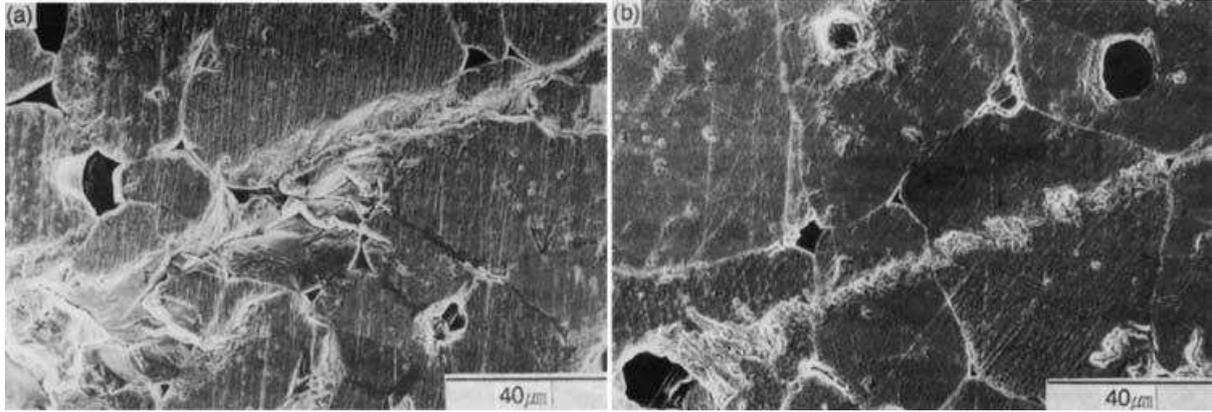


FIGURE 4.2 – Caractérisation MEB d’une céramique de BaTiO_3 après claquage, (a) dans la phase ferroélectrique ($T < T_c$) (b) dans la phase paraélectrique.

Les images permettent de comprendre le mécanisme de claquage selon la figure 4.3. Images tirées de l’article de Hee Young Lee et al. [43]

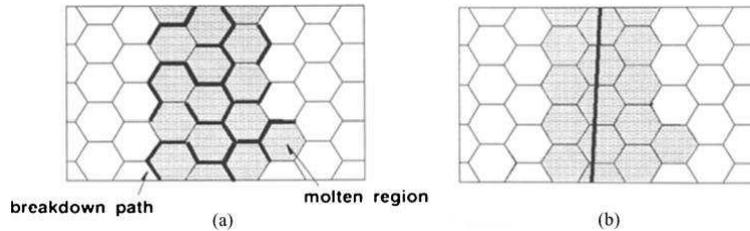


FIGURE 4.3 – Modèle pour le claquage électrique d’une céramique de BaTiO_3 (a) dans la phase ferroélectrique (b) au dessus de la température de Curie. Schéma tiré de l’article de Hee Young Lee et al. [43]

électrique obtenu par l’équation de Laplace dans le volume de l’enrobage.

Néanmoins, pour éviter des calculs rapidement fastidieux en coordonnées elliptiques on peut considérer une approche plus simple. En effet la polarisation totale d’un grain $P_T \cdot V_T$ où V_T est le volume totale du grain avec l’enrobage, n’est rien d’autre que la somme de la polarisation du cœur $P \cdot V_1$ ou V_1 est le volume interne, et celle de l’enrobage $\langle P_2 \rangle \cdot V_2$, avec V_2 le volume de l’enrobage et $\langle P_2 \rangle$ sa polarisation moyenne (rappelons que la polarisation n’est pas homogène dans l’enrobage). La polarisation moyenne de l’enrobage donne à son tour accès à la composante du champ électrique moyen dans l’enrobage parallèle au champ externe¹.

Autrement dit :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{P_T V_T - P V_1}{V_2} \quad (4.0.1)$$

On peut alors écrire pour la polarisation moyenne dans l’enrobage d’un sphéroïde quelconque :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\alpha^t P_T - P}{\alpha^t - 1} \quad (4.0.2)$$

comme :

1. A cause de la symétrie axiale la moyenne pour les autres composantes du champ électrique reste de toute façon nulle

$$\langle P_2 \rangle = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\langle E_2 \rangle \quad (4.0.3)$$

où l'on rappelle que ϵ_r est la permittivité de l'enrobage diélectrique, $\langle E_2 \rangle$ correspond à la moyenne de la composante du champ dans l'enrobage parallèle au champ externe (et à la polarisation). Au final le champ moyen dans l'enrobage d'un sphéroïde (selon une composante, le champ et la polarisation étant dirigé comme toujours selon cette composante) s'écrit :

$$\langle E_2 \rangle = \frac{P + \epsilon_0\alpha^t(\epsilon_r(m_i - 1) + \epsilon_b)E_{app}}{\epsilon_0\alpha^t(\epsilon_r(m_i - 1) + \epsilon_b) + \epsilon_0(\epsilon_r - \epsilon_b)} \quad (4.0.4)$$

Les variables sont les même que celles utilisées au chapitre 2. La formule (4.0.4), montre que pour de faibles enrobages de faibles permittivités, à cause de la polarisation du cœur ferroélectrique, le champ ressenti dans l'enrobage peut devenir colossal même en l'absence d'un champ électrique appliqué et devenir la raison du claquage.

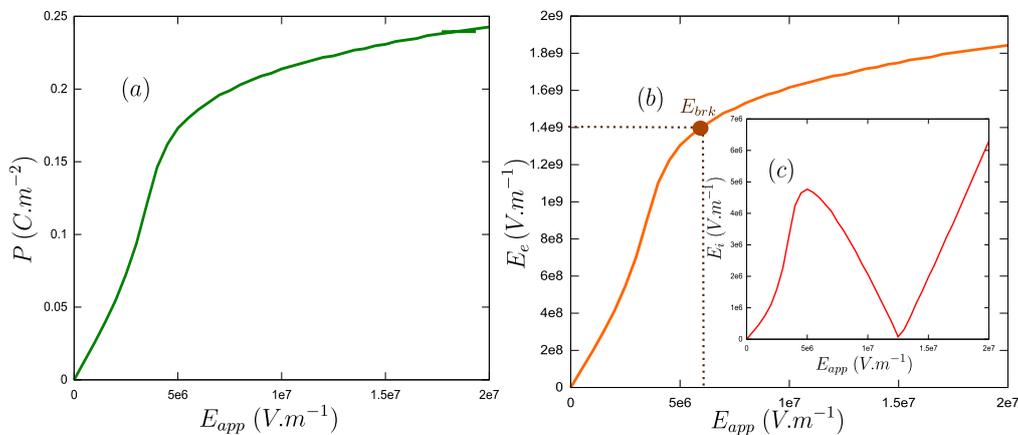


FIGURE 4.4 – Calcul de Landau du champ électrique ressenti dans les trois milieux pour une céramique de grains sphériques de $BaTiO_3$, avec un enrobage de permittivité $\epsilon_r = 5$ et d'épaisseur à 0.25%
(a) Polarisation selon z en fonction du champ externe E_{app} (lui même selon z)
(b) champ électrique moyen dans l'enrobage $\langle E_2 \rangle$ en fonction de E_{app} , E_{brk} correspond au champ maximum supporté par la silice ($\approx 1.3GV/m$), et donne ainsi le champ disruptif théorique du matériau ($\approx 6MV/m$)
(c) valeur absolue du champ électrique du cœur E_1 en fonction de E_{app}

La figure 4.4 montre le champ électrique ressenti par le cœur et l'enrobage d'un grain sphérique de $BaTiO_3$ pour une configuration donnée. Elle démontre que même avec une rigidité diélectrique intrinsèque énorme comme celle que possède la silice ($\approx 1GV/m$) l'enrobage n'est pas toujours en mesure de supporter la polarisation de saturation et claque en principe avant.

Notons que les cartes colorimétriques de la densité d'énergie avaient montré, que la densité d'énergie maximum, n'est pas sensiblement affectée par la variation de permittivité de l'enrobage. Le seul effet notable étant le décalage de cette dernière vers des α plus important. Il en découle **que pour augmenter le champ disruptif d'un composite core-shell, tout en gardant des densités d'énergie similaires, il vaut mieux "utiliser" (quand c'est l'expérimentateur qui contrôle ce paramètre, ce qui est loin d'être le cas en pratique), un enrobage de plus grande permittivité, tout en augmentant l'épaisseur de l'enrobage.**

4.1 Conclusion

Nous avons vu dans ce court chapitre, que dans une céramique de BaTiO_3 de multiples phénomènes sont à l'œuvre lors d'une rupture électrique. Dans le cas de faibles épaisseurs, la littérature met souvent en avant des problèmes de microstructures et de rugosités. Néanmoins l'étude de Hee Youn Lee et al. montre que les joints de grain et/ou un enrobage diélectrique peuvent substantiellement affecter les valeurs du champ de claquage de la céramique. Après avoir évalué l'expression du champ électrique moyen dans l'enrobage nous avons modélisé (par GLD) une céramique de grains de BaTiO_3 constituée de grains sphériques enrobés par de la silice. La modélisation montre que la céramique peut claquer avant même d'avoir atteint son champ de saturation. Ainsi de manière contre-intuitive, la céramique ne devrait en principe pas supporter des tensions supérieures à 6 MV/m, c'est à dire une valeur de rigidité diélectrique inférieure à celle de la céramique pure (≈ 8 MV/m). Puisque la constante diélectrique de l'enrobage influence peu le plafond de densité d'énergie, il est donc souhaitable d'utiliser quand c'est possible un enrobage de plus grande constante diélectrique.

Chapitre 5

Composites percolatifs et IBLC

Après avoir traité le cas des composites core-shell, revenons sur des composites de grande permittivité observés expérimentalement, à savoir les composites percolatifs et IBLC (phénomène de relaxation de Maxwell-Wagner). Les permittivités géantes observées dans ces composites doivent être considérées comme *apparentes*, il est donc utile d'étudier l'intérêt de ces types de composites pour le stockage d'énergie électrostatique.

5.0.1 Composites percolatifs

Les composites métal-isolant (composites percolatifs) et en particulier les composites métal-ferroélectrique ont depuis longtemps, attiré l'attention, à cause de l'augmentation spectaculaire de la constante diélectrique près du seuil de percolation. Cette augmentation pourrait permettre d'obtenir des condensateurs de grande capacité pour un encombrement réduit.

Pour comprendre le comportement de tels composites, on peut dans un premier temps utiliser la formule de Bruggeman (2.2.2), où l'on considère que des inclusions métalliques sphériques conductrices ($\epsilon_m \rightarrow \infty$) sont mélangées à des inclusions diélectriques sphériques de permittivité ϵ_d et de fraction volumique (1-f).

Dans ce cas, la formule de Bruggeman (2.2.2) se réécrit :

$$\frac{\epsilon_{eff} - 1}{3\epsilon_{eff}} = (1 - f) \frac{\epsilon_d - 1}{\epsilon_d + 2\epsilon_{eff}} + f \quad (5.0.1)$$

et donc :

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_d}{1 - 3f} \quad (5.0.2)$$

Ou f représente la concentration volumique ou taux de remplissage. Comme $\epsilon_{eff} > 1$ il en résulte que la permittivité effective n'est définie que pour $f \in [0 - \frac{1}{3}[$. Pour $f \rightarrow \frac{1}{3}$, il en découle que $\epsilon_{eff} \rightarrow \infty$ et donc le diélectrique devient conducteur. Ceci s'explique par le fait qu'au dessus de ce seuil, il existe obligatoirement une chaîne de grains conducteurs connectés sans interruptions, ce qui rend en définitive le composite lui même conducteur. Ce seuil de concentration volumique correspond donc au seuil de percolation du composite.

Il est intéressant de noter que l'on peut également exprimer la formule de Bruggeman pour la conductivité [94]. Ainsi on peut écrire pour la conductivité effective σ_m d'un composite binaire formé d'inclusions sphériques de conductivité σ_i, σ_j :

$$f \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + 2\sigma_m} + (1 - f) \frac{\sigma_h - \sigma_m}{\sigma_h + 2\sigma_m} = 0 \quad (5.0.3)$$

Si $\sigma_i = 0$ (le composé i est isolant) il résulte que :

$$\sigma_m = \sigma_h \left(1 - \frac{3f}{2} \right) \quad (5.0.4)$$

Il y a donc une transition isolant-conducteur pour $f = \frac{2}{3}$ c'est à dire pour une concentration volumique de métal $f_m = 1 - f = \frac{1}{3}$.

L'approximation du milieu effectif prévoit donc bien le phénomène de percolation. Pour avoir la permittivité la plus élevée possible, on peut donc utiliser des matériaux matrices de grande permittivité, d'où l'intérêt des composites ferroélectrique-conducteur.

Dans les composites réels, le seuil de percolation est généralement plus bas, en effet, contrairement aux hypothèses de la formule de Bruggeman utilisées ici, le mélange de sphères n'est pas homogène et les particules ne sont pas nécessairement sphériques. Il en résulte la création de chemins de conduction plus facilement, et donc l'apparition du seuil de percolation plus rapidement.

D'après l'approximation du milieu effectif dans le cas d'un mélange homogène de sphères, le seuil de percolation est atteint pour $f = \frac{1}{3}$ ¹.

Dans le cas de particules de formes différentes (fils ou disques etc.) le seuil de percolation sera logiquement déplacé. Prenons le cas de particules ellipsoïdiques toutes ordonnées dans un composite de la même manière. On peut réexprimer le champ interne de manière très semblable au cas de particules sphériques c'est à dire :

$$E_i = \frac{m_i \epsilon_m}{(m_i - 1) \epsilon_m + \epsilon_1} E_0 \quad (5.0.5)$$

Où $m_i = \frac{1}{N_i}$, N_i correspond au coefficient de dépolarisation de la particule dans la direction du champ électrique, ϵ_m est la constante diélectrique du composite, et ϵ_1 la constante diélectrique de la particule, enfin E_0 est le champ externe. Dans le cas d'un mélange binaire métal-diélectrique on obtient pour ϵ_m

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_1}{1 - m_i f} \quad (5.0.6)$$

Avec f la concentration volumique de métal à l'intérieur du composite. Il y a transition métal-isolant dans la direction i (c'est à dire le seuil de percolation) pour :

$$f = \frac{1}{m_i} = N_i \quad (5.0.7)$$

Ce qui signifie, que le seuil de percolation est (dans l'hypothèse du champ effectif moyen) défini par la composante du coefficient de dépolarisation des particules parallèles à la direction du champ électrique. Pour la sphère par exemple $N_{x,y,z} = \frac{1}{3}$ et on retrouve le seuil de percolation évoqué plus haut.

1. En imaginant un composite fait de particules cubiques, on peut facilement comprendre pourquoi on obtient une telle concentration critique : pour avoir un chemin continu de conduction chaque cube conducteur doit avoir deux faces en contact avec des cubes conducteurs, soit deux cubes sur les six proches voisins, autrement dit $\frac{1}{3}$ du volume doit être conducteur. En réalité le chemin de conduction peut ne concerner qu'une partie des cubes présents, c'est ce qui arrive dans le cas d'un mélange moins homogène, et qui explique que le seuil de percolation soit souvent plus bas

5.0.2 Champ et énergie dans un composite percolatif

Bien que la constante diélectrique soit significativement augmentée dans un tel composite, nous allons voir que l'énergie maximum stockée en champ statique par rapport au diélectrique pur (c'est à dire celle d'un supercondensateur) n'est pas réellement augmentée, la densité massique d'énergie va même inexorablement diminuer. En revanche un tel composite peut être utile pour obtenir de grandes capacités en champ alternatif, ou une densité d'énergie intéressante pour une tension d'application relativement faible.

Dans le cadre du champ effectif moyen, on peut modéliser le comportement d'un composite ferroélectrique-diélectrique (et donc ferroélectrique-métal pour $\epsilon \rightarrow \infty$), de manière simplifiée. Soit un mélange binaire de deux types de particules diélectriques sphériques, soumises à un champ externe E_0 . Si P_i désigne la polarisation des particules de type i dans la direction de E_0 le champ ressenti dans ce milieu vaut :

$$E_i = \frac{-P_i}{\epsilon_0(2\epsilon_m + 1)} + \frac{\langle P \rangle}{\epsilon_0(2\epsilon_m + 1)} + E_0 \quad (5.0.8)$$

ϵ_m correspond à la constante diélectrique moyenne de la céramique.

Considérons à présent des particules ferroélectriques avec une polarisation rémanente p_1 et de constante diélectrique ϵ_1 , mélangées à des particules diélectriques linéaires de permittivité ϵ_2 . On peut écrire alors :

$$\begin{aligned} P_1 &= p_1 + \epsilon_0(\epsilon_1 - 1)E_1 \\ P_2 &= \epsilon_0(\epsilon_2 - 1)E_2 \\ \langle P \rangle &= (1 - f)P_1 + fP_2 \end{aligned} \quad (5.0.9)$$

Quelques manipulations mathématiques conduisent à écrire pour le champ électrique dans les particules de type 1 et 2 :

$$E_1 = -\frac{fp_1}{\epsilon_0(2\epsilon_m + \epsilon_2 + f(\epsilon_1 - \epsilon_2))} + \frac{(2\epsilon_m - \epsilon_2)}{(2\epsilon_m + \epsilon_2 + f(\epsilon_1 - \epsilon_2))}E_0 \quad (5.0.10)$$

$$E_2 = \frac{(1 - f)p_1}{\epsilon_0(2\epsilon_m + \epsilon_2 + f(\epsilon_1 - \epsilon_2))} + \frac{(2\epsilon_m - \epsilon_1)}{(2\epsilon_m + \epsilon_2 + f(\epsilon_1 - \epsilon_2))}E_0 \quad (5.0.11)$$

La difficulté consiste alors à déterminer ϵ_m , qui dépend de la polarisation du ferroélectrique. On se trouve donc dans un problème auto-consistant qui nécessite une résolution numérique, ou des approximations supplémentaires.

Néanmoins dans le cas où les particules diélectriques sont conductrices c'est à dire $\epsilon_2 \rightarrow \infty$, On constate tout de suite que :

$$E_1 = -\frac{E_0}{f - 1} \quad (5.0.12)$$

$$E_2 = 0 \quad (5.0.13)$$

Ce qui signifie que le champ électrique ressenti par les particules non-métalliques dépend uniquement de la fraction volumique conductrice du composite. Au contraire dans les particules conductrices le champ électrique est nul (résultat cohérent bien sûr). Il en résulte que dans un tel composite, le champ électrique est entièrement redistribué dans les particules non-conductrices. **Rajouter une**

composante conductrice revient à diminuer l'épaisseur effective du composite.

Le fait que le champ électrique soit nul dans les particules conductrices ne signifie pas pour autant qu'elles ne possèdent pas de polarisation, en effet à partir des formules précédentes on déduit facilement que la polarisation des particules diélectriques dans le mélange binaire vaut :

$$P_2 = \epsilon_0(\epsilon_2 - 1) \cdot E_2 = \epsilon_0(\epsilon_2 - 1) \cdot \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_2 + 2\epsilon_m} E_0 \quad (5.0.14)$$

Pour des particules conductrices ($\epsilon_2 \rightarrow \infty$) :

$$P_2 = 3\epsilon_m E_0 \quad (5.0.15)$$

Néanmoins la densité d'énergie stockée dans le métal est nulle, en effet :

$$\varepsilon_{n2} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_2 E_2^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_2 \left(\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_2 + \epsilon_m} \right)^2 E_0^2 \quad (5.0.16)$$

et donc pour $\epsilon_2 \rightarrow \infty$, $\varepsilon_{n2} \rightarrow 0$.

Comme pour le champ électrique, **la densité d'énergie stockée dans un tel composite se situe entièrement dans la composante non conductrice.** La densité volumique maximum d'énergie n'est pas augmentée, mais au contraire diminuée, à cause du volume occupé par le conducteur. La densité massique s'en trouve encore plus affectée car les conducteurs métalliques ont généralement une densité de masse plus importante que la partie non conductrice.

La densité d'énergie volumique vaut donc dans un tel composite :

$$\varepsilon_n = (1 - f) E_{n1} \quad (5.0.17)$$

où E_{n1} représente la densité d'énergie de la partie non-conductrice. En pratique cela signifie que dans un composite conducteur-diélectrique le champ de claquage est largement abaissé par la composante conductrice. En outre, on constate que dans un composite métal-ferroélectrique, la densité d'énergie est d'autant plus diminuée que l'on rapproche le champ de saturation d'un champ externe bas (alors même que la permittivité affiche des valeurs très élevées).

Enfin il va sans dire que la conductivité effective du matériau augmente près du seuil de percolation, entraînant des pertes diélectriques statiques (baisse de la résistance parallèle) incompatibles avec le stockage de l'énergie sur une longue période.

Néanmoins ce type de composite présente l'avantage de pouvoir présenter de fortes capacités pour une faible tension d'application. D'autre part il n'est pas exclu que dans le cas d'une céramique composite aux grains nanométriques, le champ de claquage des grains non-conducteurs soit plus élevé que dans le cas d'une céramique classique. Permettant ainsi une densité de charges plus importante que prévue.

5.0.3 Précisions sur les composites percolatifs

Nous nous sommes placés, pour le développement précédent, dans le cadre d'un composite idéal, fait de particules, identiques et dans l'approximation du milieu effectif moyen. D'autre part le seul phénomène physique invoqué est purement électrostatique. Il va sans dire que la réalité est bien plus complexe, et les phénomènes physiques en jeu sont multiples. Néanmoins la théorie précédente rend compte qualitativement des effets observés dans de tels composites.

La théorie mathématique de la percolation étant universelle [4], elle permet quoi qu'il en soit de prédire pour n'importe quel type de composite (ici conducteur-isolant) un comportement schématique très semblable. Ainsi cette théorie prédit que la conductivité σ suit la loi suivante [30] :

$$\sigma(f) = \sigma_d \left| \frac{f - f_c}{f_c} \right|^{-q'}, \quad f < f_c \quad (5.0.18)$$

où f_c est la concentration volumique au seuil de percolation et σ_d est la conductivité intrinsèque de la matrice et q' un paramètre empirique.

De même pour la permittivité :

$$\epsilon = \epsilon_d \left(1 - \frac{f}{f_c} \right)^{-q}, \quad f < f_c \quad (5.0.19)$$

avec ϵ_d la permittivité de la matrice q un paramètre empirique.

Chen et al [21] ont montré que dans les composites conducteur-ferroélectrique (en particulier dans le cas de BaTiO₃ - ceNi) se superposaient deux phénomènes différents pour expliquer la permittivité observée.

- Un phénomène de *micro-capacitance* expliqué précédemment.
- Un phénomène de charges d'espace, phénomène courant dans les diélectriques.

Ce dernier phénomène a habituellement lieu à l'interface diélectrique/électrodes [25] où les charges électriques de conduction, injectées par les électrodes peuvent être occasionnellement *piégées* par des niveaux d'énergie au sein du matériau. La présence de particules métalliques augmente la surface d'électrode et encourage donc la possibilité d'un tel phénomène.

A partir de cette constatation ils élaborent une formule empirique capable de rendre compte des résultats expérimentaux. Pour la permittivité réelle :

$$\epsilon'_{eff}(\omega) = K_\sigma \frac{\sigma_d \left(1 - \frac{f}{f_c} \right)^{-q'}}{\epsilon_0 \omega^{1-n}} + \left(1 - \frac{f}{f_c} \right)^{-u} \cdot \left(\epsilon_{\infty,d} + \frac{\epsilon_{s,d} - \epsilon_{\infty,d}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (5.0.20)$$

avec :

$$K_\sigma = \tan \left(\frac{n\pi}{2} \right), \quad \tau = a \cdot f^{18} + b \quad (5.0.21)$$

où a, b, u, q, n sont des paramètres tirés de l'expérience.

5.0.4 Littérature des composites percolatifs

De grandes valeurs de constante diélectrique ont été atteintes dans des composites métal-isolant près du seuil de percolation. Beaucoup sont des composés percolatifs organiques [49] ou des particules métalliques dans une matrice inorganique [17]. Dans le cas des composés percolatifs organiques, des constantes diélectriques aussi importantes que 7000 ont été obtenues [49] (en gardant à l'esprit que la constante diélectrique des polymères est généralement bien en dessous de 100).

Dans le cas des ferroélectriques, la grande constante diélectrique inhérente de ces derniers pourrait permettre d'atteindre des permittivités géantes. Néanmoins fabriquer des composites avec des métaux présente certaines difficultés. En effet un ferroélectrique a généralement besoin d'être fritté sous air pour former une céramique compacte et isolante, ce qui ne va pas sans altérer voire oxyder le métal. Il est donc important de pouvoir diminuer la température de frittage dans ce genre de situation. Une stratégie possible, et d'utiliser conjointement des *fondants* (comme MgO) pour diminuer la température de frittage, et des particules métalliques relativement inertes comme avec le platine, ou le nickel.

Pesharomman et al. [17] ont mis au point en 2001 un composite $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}$ de très grande permittivité ($\epsilon_r \approx 80000$) près du seuil de percolation. Il est intéressant de noter que pour un composite *aléatoire* la théorie de la percolation prédit un seuil aux alentours de $f_c \approx 0.16$, or le composite de Pesharomman s'approche significativement du seuil de percolation idéal $f_c \approx 0.27$ (voir formule (5.0.2)), ce qui indique une bonne homogénéisation du matériau, et qui explique au moins partiellement la permittivité géante observée (ce qui sera confirmé expérimentalement par Matjaz et al., voir plus bas).

Les pertes dans ce dernier composite restent (en dessous du seuil de percolation) relativement faibles ($\tan(\delta) \approx 0.02$). Néanmoins le champ de claquage y est clairement abaissé par la composante métallique (il est - en dessous de f_c - globalement divisé par trois avec $E_{brk} \approx 2MV \cdot m^{-1}$).

Les auteurs de cette étude ont également fait des mesures de permittivité pour des champs élevés (voir figure 5.1). Ce qui leur permet de tracer la charge surfacique totale (qui vaut $\approx \frac{\Delta P}{2}$) avec :

$$\sigma = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E_{brk} \quad (5.0.22)$$

En vertu de la formule (1.1.29) l'énergie stockée vaut donc :

$$\epsilon_n = \sigma E_{brk} \quad (5.0.23)$$

Ce qui permet de dire qu'au maximum de sa permittivité le matériau a une capacité de l'ordre de $\approx 700 \text{ KJ/m}^3$, valeur honorable pour un condensateur, mais qui reste cependant assez faible pour le stockage de l'énergie.

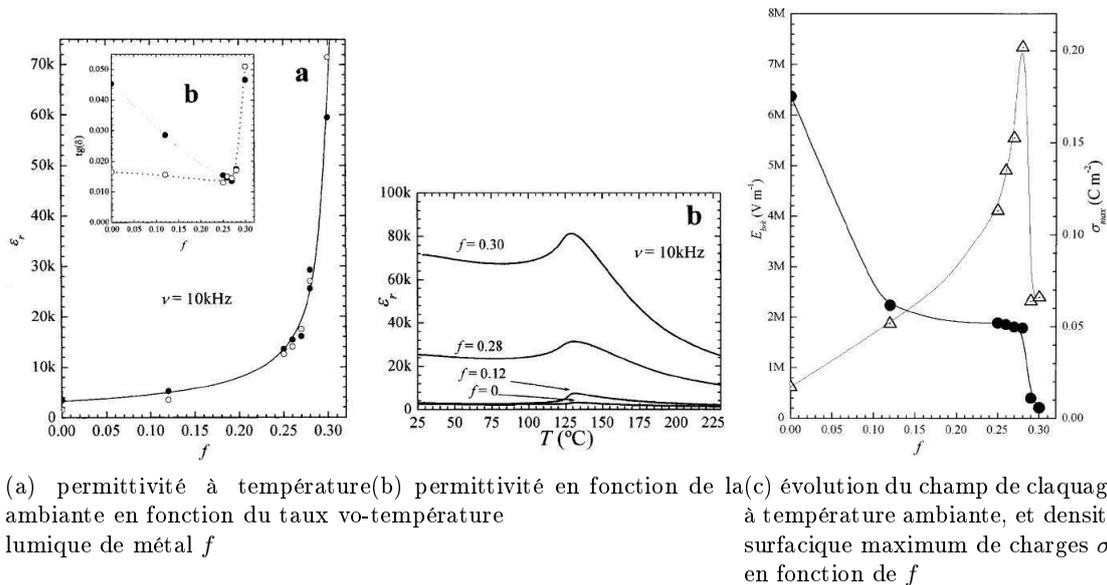


FIGURE 5.1 – Comportement de la constante diélectrique et la tension de claquage d'une céramique composite BT-Ni. Ces figures sont tirées de l'article de Pesharomman et al. [17]

Cette étude a motivé d'autres investigations sur le composite $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}$, ainsi Valant et al. [80] obtiennent un composite similaire avec $\epsilon_r \approx 200000$. Ils montrent expérimentalement la relation qui existe entre l'homogénéisation du mélange métal-ferroélectrique, le seuil de percolation et la permit-

tivité géante obtenue.²

Chen et al. [21] ont expliqué l'origine de la grande permittivité des composites BaTiO₃-Ni, où comme expliqué précédemment, un double phénomène apparaît, à savoir celui de micro-capacitance et celui de charges d'espace.

A moins d'utiliser des métaux nobles (donc coûteux), le processus de synthèse des composites métal-ferroélectrique est fragile et complexe. C'est pourquoi, des stratégies différentes apparaissent qui consistent à remplacer le métal par des semi-conducteurs ou des oxydes conducteurs.

Ainsi Bobnar et al. [118] ont synthétisé un composite K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-RuO₂ (KNN-RuO₂), où l'oxyde RuO₂ tient le rôle de conducteur (avec une conductivité autour de $40 \cdot 10^8 \Omega m$) et KNN constitue le ferroélectrique. Avec une permittivité autour de 10000 (50000 au seuil de percolation) pour des pertes relativement faibles $\tan(\delta) \approx 0.4$ ce composite à un potentiel intéressant pour le stockage d'énergie (le point de percolation est autour de $f = 0.20$). Mais ce composite possède une forte tunabilité (sous la forme d'une décroissance monotone importante pour un faible champ électrique) peu souhaitable pour le stockage de l'énergie (où la permittivité doit rester élevée même sous un champ électrique important).

Une autre possibilité consiste à concevoir des composites tri-phases. Ainsi Yao et al. [102] ont préparé un composite Polymère-ferroélectrique-conducteur ou plus précisément Polyvinylidène fluorure/BaTiO₃/nanotubes de carbones. Par rapport aux autres composites, la constante diélectrique reste relativement faible ($\epsilon_r \approx 100$) mais les pertes diélectriques sont très faibles (de l'ordre de 0.1 pour l'angle) et il est probable que le champ de claquage de ce matériau soit bien plus élevé que dans les autres types de composites, d'où un intérêt certain pour le stockage de l'énergie.

On peut également citer l'existence de composites tout-polymères. Huang et al. [49] ont ainsi mis au point un composite Polymère conducteur/Polymère isolant ou la matrice isolante est le [P(VDF-TrFE-CTFE)]³ et le conducteur est le polyaniline (PANI). Ils atteignent ainsi des valeurs de permittivité importante ($\epsilon_r > 1000$ à 1KHz) tout en conservant les qualités isolante du polymère.

Les composites isolant-semi-conducteurs peuvent faire figure d'alternatives intéressantes. Ainsi Liu et al. [126], ont mis au point un composite ferroélectrique-ferroélectrique BaTiO₃ / LuFe₂O₄, où le dernier est un *ferroélectrique électronique* [54] et possède également un caractère semi-conducteur. Il double ainsi facilement la constante diélectrique pour des pertes relativement faibles ($\tan(\delta) \approx 0.3$).

5.1 Composite IBLC et relaxation de Maxwell-Wagner

5.1.1 Littérature des matériaux pérovskites IBLC

Au début des années 2000, des composés à très forte permittivité sont synthétisés [2] ($\epsilon \approx 10^5$). La permittivité obtenue dépasse alors largement les limites communément admises pour les diélectriques ($\epsilon \approx 10^4$). Comme nous l'avons déjà expliqué, dans le cas d'un ferroélectrique, la permittivité est fortement dépendante de la température. Or ces caractéristiques ne se retrouvent plus dans le cas des matériaux découverts. En fonction de la méthode de frittage et/ou d'un élément composite beaucoup d'oxydes présentent alors des comportements peu dépendants de la température autour de l'ambiante

2. Leurs modélisations par Monte-Carlo leur donnent un seuil de percolation idéal légèrement différent de celui obtenu dans le cadre du champ effectif moyen vu plus haut. A savoir $f_c \approx 0.35$ au lieu de 0.33 et qui s'explique essentiellement par la forme des grains modélisés

3. Le poly(vinylidène fluorure-trifluoroéthylène-chlorotrifluoroéthylène)

et associés à des permittivités en champ nul colossales.

A faible température (en dessous de 200K) la permittivité de ces matériaux chute et correspond à un maximum pour l'angle des pertes δ , témoin d'une relaxation diélectrique unique. Ce temps de relaxation obéit à une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation thermique autour de 0.1-0.4 eV pour la plupart des oxydes étudiés.

Un comportement aussi homogène pour des oxydes fondamentalement différents ne peut trouver son explication que dans un phénomène extrinsèque commun. Différentes études sur CCTO [28] [113] ont permis de mettre en évidence un phénomène de type IBLC. Ce phénomène va dès lors servir de modèle pour les autres composés.

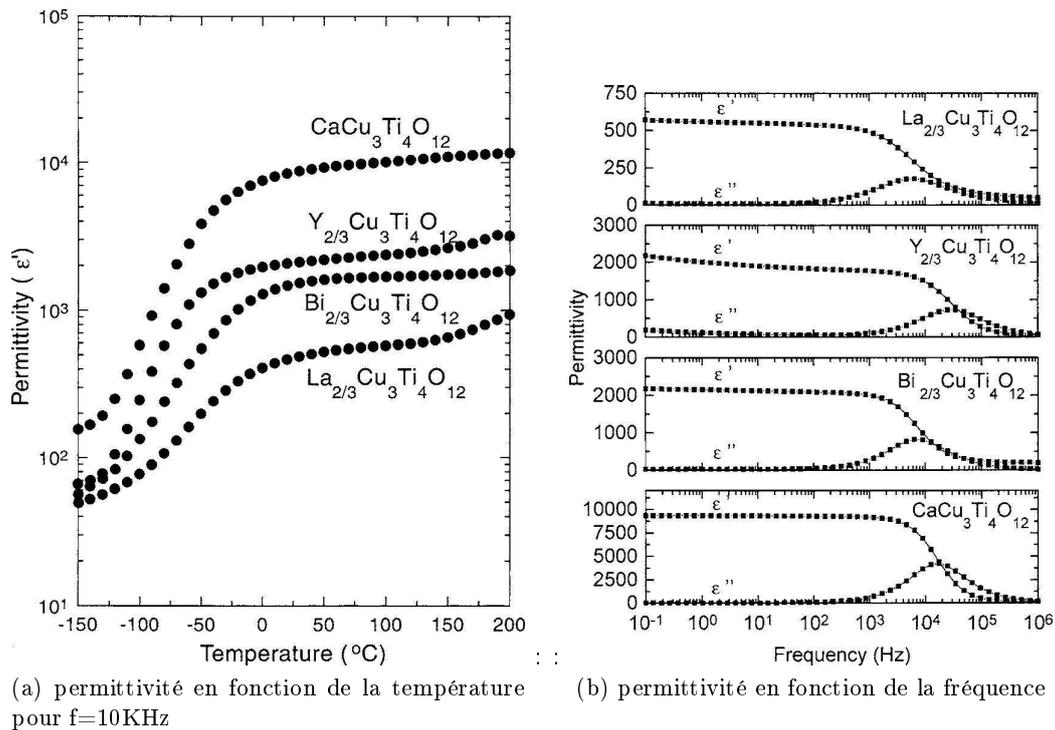


FIGURE 5.2 – Permittivité en fonction de la température et la fréquence dans des céramiques pérovskites à base de titane. Cette courbe est tirée de l'article de Liu et al. [57]

Le phénomène physique mis en jeu dans des composites IBLC est généralement appelé *relaxation de Maxwell-Wagner*. L'idée de base consiste à considérer deux milieux différents au sein du grain. Alors que le cœur de ce dernier devient semi-conducteur, les joints de grains restent relativement isolants (ou moins conducteur), ce qui va permettre une accumulation de charges à l'interface. Ce phénomène va donc permettre d'augmenter en apparence la permittivité du matériau⁴.

Beaucoup d'études sur les céramiques IBLC sont à ce jour portées sur des pérovskites à base de titane. En 2002 D.C.Sinclair et al. [28], étudient les propriétés des céramiques de CCTO ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), ils concluent que la forte permittivité observée $\epsilon > 10000$ provient d'un phénomène de Maxwell-Wagner. Ils supposent alors qu'il existe au sein du matériau une structure core-shell avec un grain plus conducteur que le joint de grain.

Les mesures de permittivité dépendent alors fortement de la microstructure, de la pression partielle

4. C'est un phénomène qui est mis à profit dans les condensateurs de types III

en oxygène pendant le frittage, de la température de frittage et de la rampe de refroidissement. Ainsi des mesures de résistance interne par spectroscopie d'impédance montrent que la résistance interne du grain est divisée par deux lorsque le grain est fritté sous azote. La réduction du grain entraîne donc probablement la création de lacunes responsables de la conductivité du grain.

J.Liu et al. [57] montre qu'un phénomène identique apparaît dans des céramiques de CCTO, LBCTO, YCTO et LCTO. Par ailleurs T.Lebey et al. [113] montrent que la présence de LaTiO_3 et/ou $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{O}$ dans des synthèses incomplètes de CCTO, permet d'augmenter la permittivité de manière spectaculaire ($\epsilon > 250000$)

Guarghacao et al. montrent que pour certaines configurations il existe une double relaxation dans CCTO.

En 2008 Z.Valdez-Nava et al. [29] ont montré que des permittivités colossales pouvaient être atteintes dans des céramiques de $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$ et BaTiO_{3-x} fabriquées à partir de poudres nanométriques. Ces poudres ont été frittées par SPS (Spark Plasma Sintering) et permettent d'obtenir des céramiques nanométriques très denses ($\approx 97\%$). Ces céramiques possèdent des permittivités colossales ($\epsilon > 10^6$) à basse fréquence. Là encore, les auteurs montrent qu'il s'agit également d'un phénomène de Maxwell-Wagner. Il est intéressant de noter que malgré la taille nanométrique des poudres ($< 300 \text{ nm}$), la céramique semble composée à température ambiante d'une proportion importante de phase quadratique (66% quadratique et 33 % cubique). Malgré cela ces céramiques possèdent des pertes statiques importantes à cause de leur conductivité finies. Imaginer les utiliser dans un cadre industrielle impose de régler ce problème avant.

En 2009 M.Maglione et al. [] montrent que l'on peut diminuer les pertes statiques en enrobant le grain par un oxyde isolant (dans cette étude avec de la silice). En plus de permettre une meilleure tenue en champ statique (pertes inférieures à 5 %), cette procédure contribue à augmenter d'avantage la permittivité. Les auteurs montrent que le frittage SPS et la silice ont un rôle complémentaire. Le frittage SPS extrêmement rapide, empêche la réoxydation immédiate du grain, mais la silice sert également de barrière supplémentaire à la réoxydation. Il est intéressant de noter que contrairement aux autres études portant sur l'effet de Maxwell-Wagner, les auteurs observent la présence du pic de permittivité liée à la transition ferroélectrique paraélectrique (voir figure 5.3).

U.C.Chung et al. [115] ont analysé en détail les particules de BaTiO_3 enrobées de silice. Ils ont notamment montré qu'il y avait préservation de l'architecture core-shell après frittage, mais également qu'il y avait création d'une phase nouvelle à l'interface BaTiO_3 -Silice : la fresnoite.

A. Artemenko et al. [3] ont clairement démontré le rôle de la silice comme barrière à la réoxydation dans les grains de BaTiO_3 , ce qui prouve bien le rôle de l'enrobage dans les phénomènes de Maxwell-Wagner. Ils suggèrent en outre à partir d'une étude détaillée que le couple Ti^{3+} -lacunes d'oxygènes soit majoritairement responsable du phénomène de conduction qui a lieu dans les pérovskites IBLC au titane.

5.1.2 Relaxation de Maxwell-Wagner

Comme nous venons de le mentionner, le phénomène de MW provient de la création d'une interface semi-conducteur-isolant à l'intérieur de chaque grain. Le grain se polarise sous champ, grâce aux charges mobiles du semi-conducteur, qui sont stopées par la couche isolante. Ce type d'interface s'organise souvent sous la forme d'une structure core-shell, où le grain est semi-conducteur, tandis que l'interface (les joints de grain) reste isolante. Ce phénomène est mis à profit pour construire des condensateurs IBLC de grande capacité mais souvent de faible tension d'application (condensateur à diélectrique de type III). Bien que la fabrication de ces condensateurs nécessite industriel-

lement plusieurs étapes qui impactent leurs prix de revient, nous avons vu que beaucoup d'études récentes font apparaître ce phénomène de manière spontanée dans les pérovskites frittées de façon non-conventionnelle.

Ce genre de condensateur, reste très sensible à la fréquence du champ électrique. A partir d'une fréquence « de coupure », la permittivité peut chuter brusquement. C'est ce phénomène de relaxation, semblable à celui de Debye, que l'on appelle dans le cas présent *relaxation de Maxwell-Wagner*.

On utilise souvent des modèles de type Brick-wall pour modéliser le comportement d'un tel relaxeur. Le schéma le plus simple consiste à assimiler les deux milieux et l'interface, comme deux circuits (R,C) en parallèle. Si l'on appelle (R1,C1) le premier circuit et (R2,C2) le deuxième on peut alors écrire :

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon'_{nf} + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_{nf}}{1 + i\omega\tau} - i\frac{\sigma'}{\omega} \quad (5.1.1)$$

Avec :

$$\epsilon'_{nf} = \frac{1}{C_0} \frac{1}{\left(\frac{1}{C_1}\right) + \left(\frac{1}{C_2}\right)}, \quad \epsilon'_s = \frac{R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2}{C_0 (R_1 + R_2)^2} \quad (5.1.2)$$

$$\sigma' = \frac{1}{C_0 (R_1 + R_2)}, \quad \tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2} \quad (5.1.3)$$

où $C_0 = \epsilon_0 S$ représente la capacité de la cellule vide.

La formule (5.1.1) montre le phénomène de relaxation qui a lieu dans un tel système. Bien que le modèle *Brick-wall* reste relativement simple, il permet de rendre compte correctement des observations faites dans les céramiques IBLC. Dans notre cas néanmoins il peut être intéressant de considérer un modèle plus proche de la réalité : le système core-shell sphérique. Pour simplifier le résultat supposons pour la suite que l'enrobage est complètement isolant (conductivité nulle). Comme dans le modèle *Brick-wall*, on considère deux diélectriques linéaires, un pour le cœur de permittivité ϵ_i et ϵ_r . Le diélectrique de cœur ayant une conductivité non-nulle on peut associer une partie imaginaire à sa permittivité⁵ :

$$\epsilon_i = \epsilon'_i - i\epsilon''_i \quad (5.1.4)$$

Avec :

$$\epsilon''_i = -\frac{\sigma_i}{\epsilon_0 \omega} \quad (5.1.5)$$

Ou σ_i est la conductivité de coeur. Il suffit alors d'utiliser la formule 2.3.38 en remplaçant la permittivité de cœur par sa formulation complexe, soit :

$$\epsilon_{eff} = \frac{(\alpha^3 + 2) \epsilon_r \left(\frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \epsilon_i \right) + (2\alpha^3 - 2) \epsilon_r^2}{(\alpha^3 - 1) \left(\frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \epsilon_i \right) + (2\alpha^3 + 1) \epsilon_r} \quad (5.1.6)$$

A partir de cette formule on retrouve le phénomène de relaxation de MW (Maxwell-Wagner). On peut par exemple se placer en champ statique, Dans ce cas là $\omega \rightarrow 0$ et donc :

5. On néglige également les pertes diélectriques intrinsèques, faibles devant les pertes statiques

$$\epsilon_{eff} = \frac{(\alpha^3 + 2) \epsilon_r}{\alpha^3 - 1} \quad (5.1.7)$$

Le cœur ferroélectrique se comporte alors comme un conducteur, et la permittivité peut devenir colossale pour des faibles enrobages ($(\alpha^3 - 1) \rightarrow 0$)

5.1.3 Modélisation de la relaxation de Maxwell-Wagner dans un ferroélectrique :BaTiO₃

Comme nous l'avons évoqué dans la section consacrée à la littérature, l'effet de relaxation de MW a été observé dans BaTiO₃. Nous avons noté à partir des études citées, que cet effet dans BT présentait en plus, certaines caractéristiques inédites. Ainsi sa nature ferroélectrique semble subsister, et le pic de permittivité montre clairement l'existence d'une transition ferroélectrique-paraélectrique (voir figure 5.3). D'autre part, les études sur sa structure cristalline montre qu'il existe à température ambiante, une majorité de grains dans la phase quadratique (le reste étant dans la phase cubique).

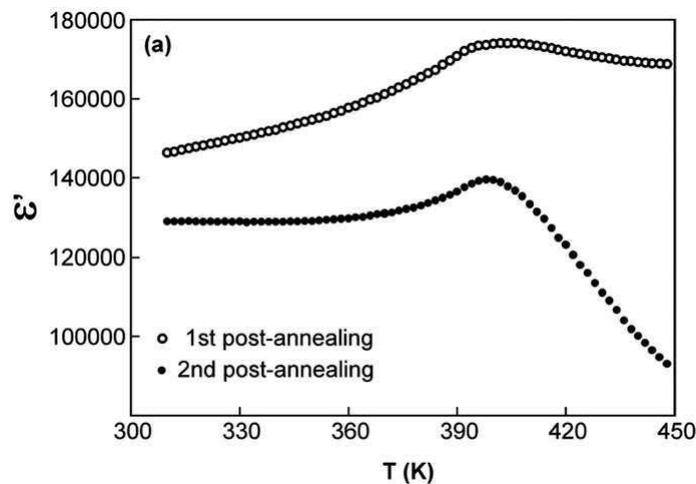


FIGURE 5.3 – Permittivité d'une céramique de BT enrobée de silice, où l'effet de MW a été mis en évidence d'après Maglione et al. On constate que le pic de transition ferro-paraélectrique est toujours étrangement présent et laisse à penser que la céramique a gardé une partie de son caractère ferroélectrique. Figure tirée de l'article de Maglione et al. []

Ce comportement peut sembler étrange pour deux raisons, d'une part - comme nous l'avons vu - les céramiques étudiées sont nanométriques, et devraient encourager la disparition complète de la ferroélectricité (ou au moins un décalage conséquent de la température de Curie). D'autre part, le mécanisme qui explique les permittivités observées, est - à priori - complètement extrinsèque (relaxation de MW), la permittivité du ferroélectrique ne devrait donc pas apparaître avec une telle intensité sur les mesures diélectriques.

Il est donc légitime de se poser la question du mécanisme réel en jeu dans les céramiques ferroélectriques, ou tout au moins d'un éventuel couplage de plusieurs mécanismes.

Etudier l'effet de cette relaxation, revient à rendre conducteur le cœur ferroélectrique. On peut alors mettre à profit le modèle core-shell développé jusqu'à présent.

On va se placer dans le cas de particules sphériques (identiques), ayant un enrobage diélectrique isolant et un cœur ferroélectrique de conductivité finie. Dans ce cas là, le champ E_1 ressenti par le cœur

ferroélectrique s'écrit ⁶ :

$$E_1^* = \beta^* \frac{P^*}{\epsilon_0} \text{ avec } \beta = \frac{1 - \alpha^3}{(\alpha^3 - 1) \left(\frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \epsilon_b \right) + (2\alpha^3 + 1) \epsilon_r} \quad (5.1.8)$$

où ϵ_r, ϵ_b correspondent aux constantes diélectriques d'enrobage et de cœur (permittivité de fond), σ, ω à la conductivité du ferroélectrique et la fréquence angulaire du champ de mesure ⁷ et P^* à la polarisation complexe du cœur ferroélectrique.

Nous constatons immédiatement qu'en champ statique ($\omega \rightarrow 0$), ou bien pour $\sigma \rightarrow \infty$ alors $\beta^* \rightarrow 0$. **Le cœur ferroélectrique ne ressent plus de champ dépolarisant. Complètement écranté par les charges de conduction, il se comporte donc comme dans le cristal infini.** Cet effet explique pourquoi on trouve une telle proportion de nano-grains dans la phase quadratique à température ambiante. Insistons sur le fait que cela appuie de nouveau l'idée que **l'essentiel de l'effet observé dans les nano-céramiques provient de l'écrantage diélectrique de l'enrobage.**

Néanmoins cela ne permet toujours pas de comprendre, pourquoi la constante diélectrique est affectée par la transition ferroélectrique-paraélectrique.

Pour déterminer la constante diélectrique à partir de l'énergie libre de Landau classique, nous devons nous placer à basse fréquence ⁸. Dans ce cas la on peut montrer que :

$$P^* \approx Re(P^*) = P, \quad E_i^* \approx Re(E_1^*) = E_1, \quad \beta^* \approx Re(\beta^*) = \beta_r \quad (5.1.9)$$

Avec :

$$\beta_r = \frac{(1 - \alpha^3) ((2\alpha^3 + 1) \epsilon_r + (\alpha^3 - 1) \epsilon_b)}{\frac{(\alpha^3 - 1)^2 \sigma^2}{\epsilon_0^2 \omega^2} + ((2\alpha^3 + 1) \epsilon_r + (\alpha^3 - 1) \epsilon_b)^2} \quad (5.1.10)$$

Ce qui signifie simplement qu'à faible fréquence, le déphasage entre la polarisation et le champ interne est très faible, mais que la constante de dépolarisation β est tout de même abaissée par la conductivité.

Puisque c'est la zone de permittivité quadratique-cubique qui nous intéresse, on peut utiliser la formulation unidimensionnelle de l'énergie libre F :

$$F \approx A(T - T_c)P^2 + BP^4 + CP^6 + DP^8 - \beta_r \frac{P^2}{\epsilon_0} \quad (5.1.11)$$

Ce qui permet d'écrire par exemple pour χ_{f11} la composante 11 de la susceptibilité du ferroélectrique :

$$\chi_{f11} = \frac{1}{2\epsilon_0 A (T - T_c) + 2(28\epsilon_0 D P^6 + 15\epsilon_0 C P^4 + 6\epsilon_0 B P^2 - \beta_r)} \quad (5.1.12)$$

A partir de la formule 2.3.38 la permittivité totale vaut alors :

$$\epsilon_{nn} = \frac{(\epsilon_r^2 (2(K+1) - 2) + \epsilon_r \epsilon_t (K+3)) (\epsilon_r (2(K+1) + 1) + \epsilon_t K) + \epsilon_i^2 \epsilon_r K (K+3)}{(\epsilon_r (2(K+1) + 1) + \epsilon_t K)^2 + \epsilon_i^2 K^2} \quad (5.1.13)$$

6. si il n'y a pas de champ électrique externe

7. Il s'agit bien ici de mesures à champ nul

8. Car il s'agit en toute rigueur de l'énergie libre en champ statique

où ϵ_{nm} est la composante nm du tenseur de permittivité de la céramique. On pose par ailleurs :

$$\begin{aligned} K &= \alpha^3 - 1 \\ \epsilon_t &= \epsilon_b + \epsilon_{f_{nm}} \\ \epsilon_i &= \frac{-\sigma}{\epsilon_0 \omega} \end{aligned} \quad (5.1.14)$$

où ϵ_b est la permittivité de fond du ferroélectrique, $\epsilon_{f_{nm}}$ la composante nm du tenseur de permittivité du cœur ferroélectrique.

La figure 5.4 montre la progression de la permittivité pour $\sigma \rightarrow \infty$ ou/et $\omega \rightarrow 0$. On constate clairement qu'alors même que le cœur ferroélectrique ressent de moins en moins le champ dépolarisant, sa permittivité est progressivement masquée par celle générée par la conductivité. **On ne peut donc pas considérer dans ce modèle que le caractère ferroélectrique du cœur subsiste dans les mesures diélectriques de la céramique.**

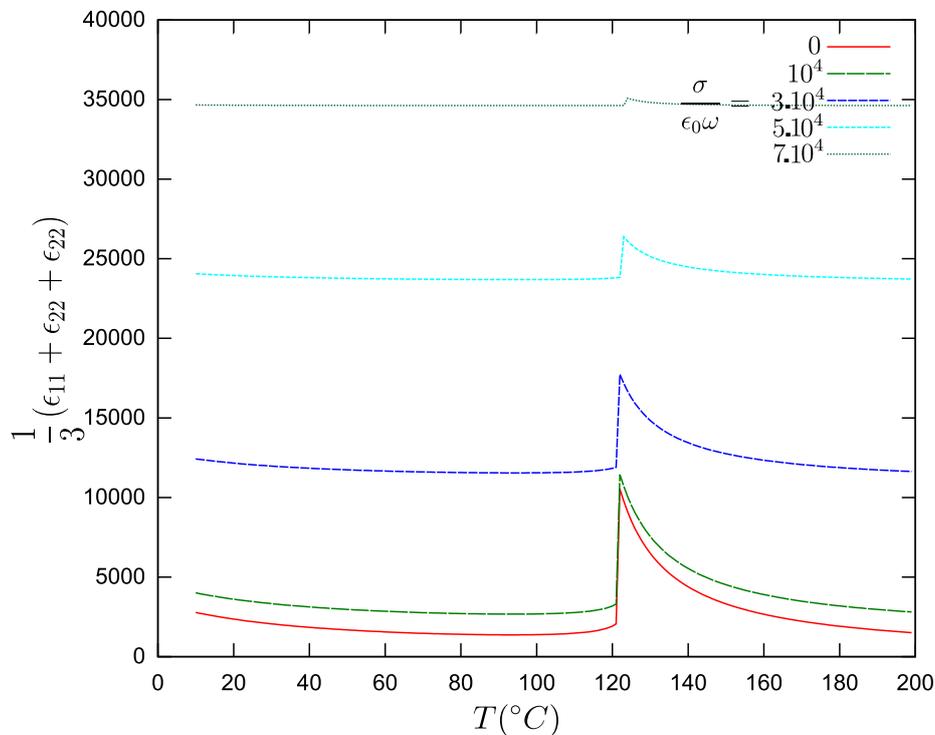


FIGURE 5.4 – Effet de la conductivité et/ou la fréquence sur la permittivité d’une céramique core-shell avec l’effet Maxwell-Wagner, un rapport d’enrobage $\alpha = 1.001$ et une permittivité $\epsilon_r = 70$

Pour comprendre l’apparition du pic diélectrique pour de telles amplitudes de la permittivité ($\epsilon_r \approx 10^4 - 10^5$) il faut donc faire intervenir un modèle plus complet. Cependant ce dernier émerge naturellement si on prend en compte un système moins homogène. En effet il est fort probable que dans un composite de type IBLC, l’ensemble des grains ne soit pas rendu semi-conducteur. Une partie de ces derniers ont donc un comportement ferroélectrique classique.

A ce stade il est utile de rappeler ce que nous avons vu concernant un composite métal-diélectrique binaire. Dans un cas pareil et dans l’approximation du champ effectif moyen pour des particules sphériques on pouvait écrire :

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_i}{1 - 3f} \quad (5.1.15)$$

La permittivité effective est donc proportionnelle à celle de l'inclusion diélectrique. De la même manière dans notre cas, les grains au cœur semi-conducteurs possèdent une permittivité importante qui implique que mélangés à des grains enrobés moins (ou pas du tout conducteurs), se comportent comme dans un composite métal-isolant.

Pour s'en convaincre on peut faire le calcul explicite en utilisant une fois de plus la formule implicite de Bruggemann. Dans le cas hypothétique d'une céramique composée de grains identiques, dont une fraction f n'a pas de cœur conducteur et une fraction $(1 - f)$ a un cœur semi-conducteur on peut écrire (en champ statique ou à faible fréquence) :

$$\frac{\epsilon_{eff} - 1}{3\epsilon_{eff}} = f \frac{\epsilon_{nc} - 1}{\epsilon_{nc} + \epsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\epsilon_c - 1}{\epsilon_c + \epsilon_{eff}} \quad (5.1.16)$$

où ϵ_c la permittivité des grains enrobés à cœur semi-conducteur est donnée par la formule 5.1.7 , et ϵ_{nc} est calculé à partir de Landau où l'on considère que le grain enrobé est en court-circuit (c'est pratiquement le cas avec un milieu de grande permittivité).

Dans le cas où l'on considère une distribution de grains alors :

$$\frac{\epsilon_{eff} - 1}{3\epsilon_{eff}} = \sum_i^{N_{nc}} f_i(r) \frac{\epsilon_{nci} - 1}{\epsilon_{nci} + \epsilon_{eff}} + \sum_j^{N_{nc}} f_j(r) \frac{\epsilon_{cj} - 1}{\epsilon_{cj} + \epsilon_{eff}} \quad (5.1.17)$$

La figure 5.5, illustre clairement le phénomène. On observe en effet que le pic caractéristique du ferroélectrique subsiste même pour les grandes permittivités. Dans la figure 5.6, le phénomène est calculé dans le cas d'une céramique avec une distribution volumique.

Dans une céramique réelle il n'y a pas de coupure aussi nette entre les grains semi-conducteurs et les grains isolants. Le phénomène émerge très probablement du simple fait de l'existence d'une distribution de conductivité entre les différents grains. La figure 5.6 présente le même résultat en utilisant une distribution de taille de grains pour la poudre plutôt qu'une taille unique.

5.1.4 Densité d'énergie (maximum) stockée dans un composite IBLC (Maxwell-Wagner) en champ statique

Nous allons nous placer dans le cas d'une céramique idéale contenant uniquement des grains au cœur semi-conducteur. Malgré le fait que le phénomène de charge d'interface reste un phénomène extrinsèque, il n'est pas exclu qu'il puisse potentiellement être mis à profit dans le stockage d'énergie en champ statique.

La formule (5.0.16) nous a appris que l'énergie stockée dans un conducteur est nulle. L'énergie stockée dans un composite IBLC est donc entièrement redistribuée dans l'enrobage. A partir du champ moyen dans l'enrobage de la formule (4.0.4), on peut déterminer le champ dans l'enrobage où $\epsilon_b \rightarrow \infty$ soit :

$$\langle E_2 \rangle = \left(\frac{\alpha^3}{\alpha^3 - 1} \right) E_{app} \quad (5.1.18)$$

Résultat prévisible, puisque nous avons vu que le champ est entièrement redistribué dans le volume de l'enrobage. La densité d'énergie dans l'enrobage vaut donc :

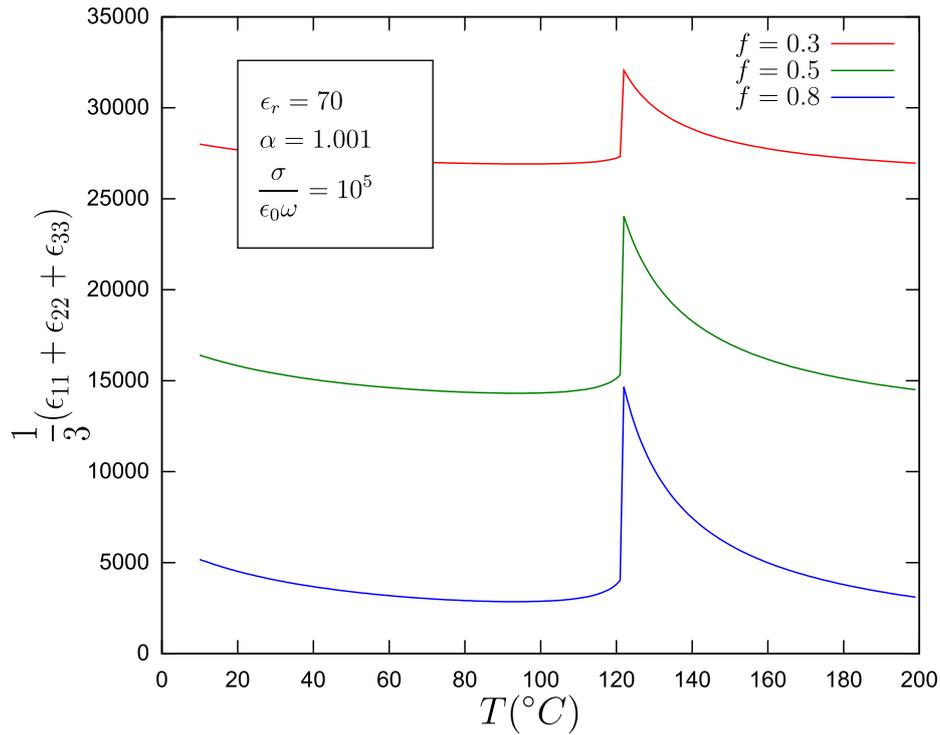


FIGURE 5.5 – Permittivité d’une céramique core-shell où coexistent un phénomène de type Maxwell-Wagner et un phénomène percolatif, les grains sont complètement identiques dans cette modélisation. f représente la fraction volumique de grains à cœur isolant dans la céramique. On constate que dans ce cas de figure le pic caractéristique de la transition ferro-parra ne disparaît plus aux grandes permittivités.

$$\varepsilon_{ne} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\alpha^3}{\alpha^3 - 1} \right)^2 E_{app}^2 \quad (5.1.19)$$

et la densité d’énergie totale⁹ :

$$\varepsilon_{ne} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\alpha^3 - 1}{\alpha^3} \right) \cdot \left(\frac{\alpha^3}{\alpha^3 - 1} \right)^2 E_{app}^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\alpha^3}{\alpha^3 - 1} \right) E_{app}^2 \quad (5.1.20)$$

Toute l’énergie est donc stockée dans l’enrobage aussi fin soit-il. Mais en raison de la finesse relative de l’enrobage, la rigidité diélectrique augmente considérablement. **Stocker de l’énergie dans l’enrobage permet de charger un matériau effectif de grande permittivité à faible champ, sans les effets parasites présents dans les films céramiques comme les problèmes de rugosités etc. Ce type de stockage offre un comportement proche voire meilleur que celui d’un monocristal nanométrique avec néanmoins l’effet de dilution énergétique dans le volume.**

Pour comprendre l’intérêt d’un tel stockage, on peut prendre l’exemple d’une céramique de grains conducteurs (ou semi-conducteurs), enrobée chimiquement par un film d’oxyde de silicium. Le quartz (SiO_2) à l’état macroscopique possède une tension de claquage de l’ordre de 10 MV/m, cependant, sous forme de film nanométrique il peut atteindre des tensions de claquages de l’ordre de 1000 MV/m.

9. résultat que l’on peut également obtenir à partir de la permittivité effective du système core-shell, l’intérêt ici, étant de pouvoir exprimer le champ au sein de l’enrobage

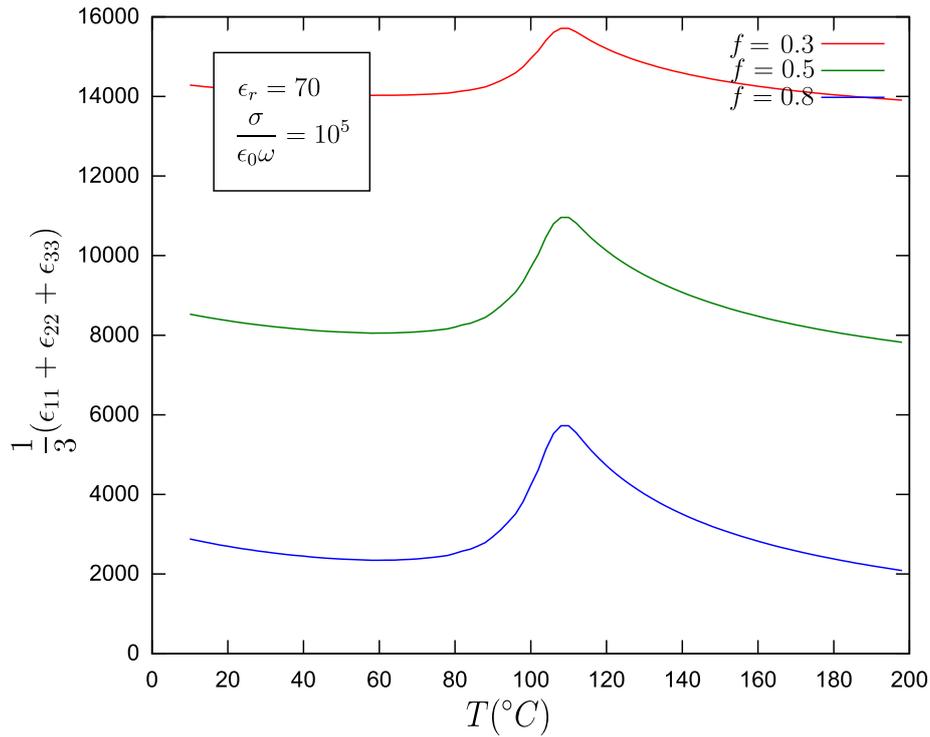


FIGURE 5.6 – Permittivité d’une céramique core-shell où coexistent un phénomène de type Maxwell-Wagner et un phénomène percolatif. Les rayons des grains suivent une distribution gaussienne avec une moyenne autour de 300 nm et un écart type de 100 nm, chaque grain a un enrobage d’épaisseur fixe de 2nm

Avec une permittivité réelle $\epsilon_r \approx 5$ la densité d’énergie maximale théorique dans un cristal de quartz macroscopique vaut :

$$\epsilon_n = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E_{brk}^2 \approx 2200 \text{ J.m}^{-3} \quad (5.1.21)$$

Admettons que l’on soit limité expérimentalement par l’épaisseur de l’enrobage. Dans les protocoles classiques d’enrobage chimique, on est souvent limité à des enrobages d’une dizaine de nanomètres. Dans un cas pareil, la densité d’énergie maximum théorique dans une céramique de ce type vaut :

$$\epsilon_n = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\alpha^3 - 1}{\alpha^3} \right) E_{brk}^2 \quad (5.1.22)$$

De la formule (5.1.22) nous apprenons qu’il faut enrober le grain semi-conducteur le plus petit possible afin de maximiser le α . Dans le cas d’un grains d’un diamètre de 200 nm par exemple $\alpha = 1.1$ et donc :

$$\epsilon_n \approx 5.5 \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-3} \quad (5.1.23)$$

Soit une densité d’énergie 2500 fois plus importante. Néanmoins il ne s’agit pas nécessairement d’un cas réaliste, en effet, pour obtenir une telle densité d’énergie il faut imposer un champ électrique externe :

$$E_{app}^{max} = \left(\frac{\alpha^3 - 1}{\alpha^3} \right) E_{brk} \approx 240 \cdot 10^6 \text{V.m}^{-1} \quad (5.1.24)$$

Bien avant cette tension, d'autres effets extrinsèques auront pris le relais pour entraîner un claquage dans le matériau. La tension externe est donc également un facteur limitant. Elle nous donne le α maximum avant claquage :

$$\alpha = \left(\frac{E_{brk}}{E_{brk} - E_{app}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.1.25)$$

Avec une tension de claquage réaliste aux alentours de 8 MV/m pour les céramiques, on obtient un rapport d'enrobage maximum $\alpha \approx 1.0027$ ce qui permet de dire qu'il faut enrober des grains d'un diamètre de l'ordre de 7 μm , la densité théorique vaudra alors $\varepsilon_n \approx 176200 \text{J.m}^{-3}$, soit malgré tout, 80 fois plus que le quartz pur.

En résumé, on peut donc écrire pour la densité d'énergie maximum¹⁰ :

$$\varepsilon_n = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E_{app}^{max} E_{brk}(e) \quad (5.1.26)$$

Si l'épaisseur de l'enrobage est imposée (ou souhaitée pour optimiser E_{brk} par exemple), et/ou dans le cas des joints de grain :

$$d = - \frac{(E_{brk}(e) - E_{app}^{max})^{\frac{1}{3}} e}{(E_{brk}(e) - E_{app}^{max})^{\frac{1}{3}} - E_{brk}(e)^{\frac{1}{3}}} \quad (5.1.27)$$

Dans le cas où c'est la taille des grains qui est imposée :

$$e = - \frac{\left((E_{brk}(e) - E_{app}^{max})^{\frac{1}{3}} - E_{brk}(e)^{\frac{1}{3}} \right) d}{(E_{brk}(e) - E_{app}^{max})^{\frac{1}{3}}} \quad (5.1.28)$$

Rappelons qu'il s'agit ici d'une céramique core-shell idéale faite de grains sphériques de même rapport d'enrobage, et où l'enrobage est considéré comme un isolant parfait (ce qui n'est pas le cas dans la réalité). Dans ce cadre là néanmoins, on constate qu'il est important d'augmenter la tension de claquage macroscopique au maximum tout en diminuant la taille des grains.

TABLE 5.1 – Signification des variables utilisées dans les formules (5.1.26), (5.1.27), (5.1.28)

Variable	Signification
E_{app}^{max}	champ de claquage effectif de la céramique
$E_{brk}(e)$	champ de claquage du matériau d'enrobage (dépend généralement de e)
e	épaisseur de l'enrobage du grain
d	Diamètre du cœur du grain

10. La signification de chaque variable est rappelée dans le tableau 5.1

5.2 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons évoqué deux phénomènes physique en mesure d'augmenter considérablement la constante diélectrique, rappelons les points essentiels à retenir :

- Les composites percolatifs ne permettent pas d'augmenter sensiblement la densité d'énergie, en effet ils ne font que diminuer l'épaisseur effective tout en augmentant la densité volumique et massique effective de la céramique.
- On peut exprimer le phénomène de Maxwell-Wagner à l'aide du modèle core-shell que nous avons développé auparavant.
- Les pics ferroélectriques dans le spectre dielectrique devraient disparaître en présence d'un phénomène de type Maxwell-Wagner. On peut néanmoins facilement comprendre leurs présences à l'aide de la GLD, si l'on considère qu'une fraction des grains n'a pas été rendue semi-conducteur. On n'a alors un phénomène mixte MG-pseudo-percolatif
- Dans une céramique core-shell IBLC idéale en champ statique, le champ comme l'énergie est entièrement redistribué(e) dans l'enrobage.
- Bien que le volume offert par l'enrobage soit petit, sa faible épaisseur lui permet de supporter des tensions plus importantes, la densité énergétique d'une telle céramique peut donc se voir augmenter par ce seul effet.

Chapitre 6

Modélisation ab-initio des céramiques core-shell

6.1 Introduction

6.1.1 Motivation

Tous les calculs des chapitres précédents ont été réalisés à l'aide du calcul phénomologique de la théorie de Landau. Mais il faut bien remarquer, que la théorie de Landau ne fonctionne que si le paramètre d'ordre (en l'occurrence dans notre cas la polarisation) peut être considéré comme homogène à l'échelle du système. Il est évident qu'appliquer ce formalisme à l'échelle du grain nanométrique (ce que nous avons fait) peut poser des problèmes quant à la validité des résultats. Pour confirmer ou infirmer l'utilisation d'un tel formalisme, encore est-il nécessaire de vérifier que la polarisation homogène reste le paramètre d'ordre pertinent du système.

Bien entendu, puisque les calculs de Landau sont avant tout des calculs empiriques, une vérification possible consiste à comparer la théorie avec l'expérience. Néanmoins les résultats expérimentaux dans les céramiques étant le produit croisé d'une multitude de phénomènes microscopiques, il est plus difficile que dans un mono-cristal de faire une comparaison direct avec la modélisation.

Les techniques de modélisation ab-initio ou « premier principe », se sont suffisamment développées ces dernières années pour permettre une modélisation microscopique du système ferroélectrique qui restent en bon accord avec l'expérience. La modélisation la plus fidèle consistera bien sûr à se tourner vers des techniques de calcul quantique de la structure électronique de la matière. Née dans les années 60, la théorie de la DFT [46] pour *Density Functional Theory* ou *Théorie de la fonctionnelle densité* est devenue rapidement une technique très populaire à la fois en chimie quantique et dans la physique de la matière condensée.

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle densité est de remplacer la fonction d'onde multi-électronique nécessaire pour la résolution de l'équation de Schrödinger, par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme

par exemple l'énergie.

Bien que la théorie de la DFT soit une théorie rigoureusement exacte, elle reste inapplicable en l'état. En effet, le potentiel d'échange-corrélation (contenant également une correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Plusieurs types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (ou LDA) et l'approximation du gradient généralisé (ou GGA) ainsi que des méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

Les approximations de type GGA, donnent souvent des résultats plus exacts quantitativement, mais demandent un temps de calcul plus important que dans le cas des approximations de type LDA. C'est pourquoi, la DFT est souvent utilisée conjointement avec la LDA, avant d'être éventuellement raffinée par des calculs ultérieurs plus élaborés.

Cependant, même avec des approximations comme la LDA, la DFT reste une technique extrêmement coûteuse en temps de calcul. Elle n'est abordable que pour le calcul de quelques centaines d'atomes tout au plus. Elle ne peut donc pas directement être utilisée pour calculer l'équilibre pour des particules de tailles nanométriques, à plus forte raison dans le cas où la température est non-nulle.

Il est donc nécessaire d'utiliser des techniques intermédiaires qui puissent capter l'essentiel de la physique contenue dans le système pour le comportement étudié grâce à la DFT, et ensuite l'utiliser dans le cadre d'un potentiel effectif. Bien que ces techniques ne soient pas empiriques dans le sens où, elles n'utilisent pas directement de donnée expérimentale. Elles restent dépendantes - au moins dans un premier temps - d'un retour d'expérience, afin de s'assurer d'avoir capturé l'ensemble de la physique nécessaire pour le phénomène étudié.

Comme nous allons le voir, nos calculs pour la suite, se basent essentiellement sur un hamiltonien effectif apparu dans les années 90 pour modéliser le comportement ferroélectrique de BaTiO_3 , et qui a conduit presque pour la première fois à des accords remarquables (semi-quantitatifs) entre la théorie et l'expérience.

6.2 Hamiltonien effectif des pérovskites ferroélectriques

En 1995 W. Zhong, D. Vanderbilt et K.M. Rabe [123] développent un hamiltonien effectif adapté au cas des pérovskites ferroélectriques (cubiques à haute température), et plus particulièrement à celui BaTiO_3 . Pour déterminer les paramètres d'interaction pertinents, ils utilisent dans un premier temps, un calcul ab-initio DFT sur quelques mailles élémentaires.

Le principe de base consiste à décomposer l'énergie du ferroélectrique comme la somme d'interactions de longue portée calculées en utilisant les lois habituelles de l'électrostatique (en l'occurrence dans notre cas, les interactions dipôles-dipôles), et d'interactions de courte portée qui prennent en compte des effets quantiques. Toutes les interactions de courte portée évaluées à partir de paramètres tirés du calcul DFT.

Grâce à leur structure cristallographique simple les pérovskites ferroélectriques, représentent une occasion intéressante de construire un hamiltonien effectif. L'idée centrale se base sur le constat que les déformations associées à l'instabilité ferroélectrique sont très petites relativement à la structure cubique de haute symétrie (de l'ordre de 1 %). **La première approximation consiste donc à considérer que l'énergie de déformation de la maille peut être exprimée comme une série de Taylor à l'ordre 4** . Les différents coefficients de la série étant déterminés par DFT.

La structure cubique permet 15 degrés de liberté pour la déformation de la maille élémentaire, et donc autant de possibilités à prévoir dans les calculs DFT. Cette remarque peut néanmoins être pondérée par le fait que les calculs, autant que des études expérimentales ont montré que la déformation ferroélectrique était essentiellement associée au ramollissement du mode transverse optique de plus basse énergie et à l'apparition d'une déformation macroscopique (phonons acoustiques de grande longueur d'onde). **il est donc correct de restreindre les degrés de liberté de la maille élémentaire à ceux associés à ces deux modes** (soit 6 degrés de liberté sur les 15).

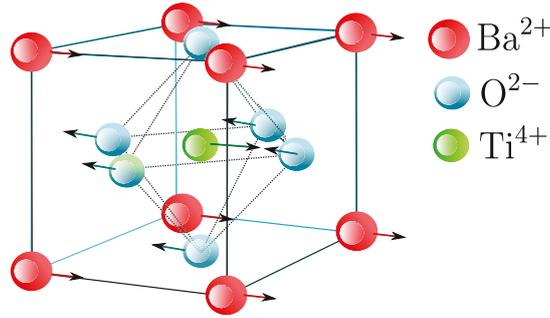


FIGURE 6.1 – Mode local selon \vec{x} choisi dans la modélisation de W.Zhong et al. du BaTiO_3

Il est pratique de décrire les déformations associées à la ferroélectricité comme une combinaison linéaire de *modes locaux*. Le *mode local* peut être vu comme une déformation élémentaire de la maille, toutes les déformations possibles sont alors des combinaisons linéaires de cette déformation élémentaire. Plusieurs choix possibles de déformations élémentaires peuvent décrire correctement l'ensemble des déformations possibles de la maille. Il est alors plus astucieux de choisir un mode local autant symétrique que possible, et qui minimise les interactions entre sites. Le mode local de la figure 6.1 remplit ces deux conditions (c'est par ailleurs le mode local le plus intuitif). Il est intéressant de noter que le mode local est centré sur l'atome B (de ABO_3) car dans le cas de BaTiO_3 le plus grand déplacement est associé à l'atome de titane. A une amplitude du mode local dénotée u est associé un déplacement des différents atomes de la maille qui dépendent des caractéristiques du mode transverse optique du matériau. La déformation globale de la maille est donc associée à un vecteur $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$.

Maintenant que la déformation de la maille peut être quantifiée par le vecteur u , nous pouvons exprimer l'hamiltonien de manière complète. Les auteurs décomposent alors l'hamiltonien en 5 interactions indépendantes.

$$E^{tot} = E^{self}(u) + E^{dpl}(u) + E^{short}(u) + E^{elas}(u) + E^{int}(u, \eta_l) \quad (6.2.1)$$

- $E^{self}(u)$ correspond à l'énergie du mode local
- $E^{dpl}(u)$ à l'interaction dipôle-dipôle longue portée
- $E^{short}(u)$ à l'interaction de courte portée
- $E^{elas}(\eta_l)$ à l'énergie élastique
- $E^{int}(u, \eta_l)$ à l'énergie d'interaction dipôle-élastique.

6.2.1 Énergie du mode local

L'énergie totale du mode local correspond à la somme des énergies du mode local de chaque maille.

$$E^{self}(u) = \sum_i E(u_i) \quad (6.2.2)$$

où $E(u_i)$ correspond à l'énergie d'un mode local particulier de la maille d'indice i située au point de coordonnée R_i . Pour décrire correctement la phase ferroélectrique, $E(u_i)$ doit contenir des termes harmoniques et anharmoniques. Puisque la structure de référence est cubique, seuls les termes pairs sont pris en considération. Les considérations de symétrie imposent une énergie du mode local sous cette forme :

$$E(u_i) = \kappa_2 u_i^2 + \alpha u_i^4 + \gamma(u_{iz}^2 u_{iz}^2 + u_{iy}^2 u_{iz}^2 + u_{iz}^2 u_{ix}^2) \quad (6.2.3)$$

où $u_i = |\vec{u}_i|$, et κ_2 , α et γ sont les paramètres d'expansion déterminés par le calcul DFT (LDA).

6.2.2 Interaction dipôle-dipôle

Le deuxième terme de l'hamiltonien effectif correspond aux interactions dipôle-dipôle de longue portée. Il faut bien avoir conscience que la ferroélectricité est un phénomène de longue portée et ne peut prendre forme que grâce à ce type d'interaction. Dans cette interaction seuls les termes d'interaction dipôle ponctuel – dipôle ponctuel sont considérés (autrement dit le dipôle est ponctuel dans cette interaction). En effet les termes d'ordre supérieur qui correspondent à des corrections de l'approximation du dipôle ponctuel n'ont un sens qu'à très courte portée, et seront donc intégrés dans l'interaction de courte portée. Le moment dipolaire associé à une maille se déduit de la formule :

$$\vec{d}_i = Z_{eff} \cdot \vec{u}_i \quad (6.2.4)$$

où Z_{eff} correspond à la charge effective de Born en e . En unités atomiques (l'énergie est donc en Hartree) nous obtenons pour l'énergie totale d'interaction dipôle-dipôle :

$$E^{dpl}(u) = \frac{Z_{eff}^2}{\epsilon_\infty} \sum_{i < j} \frac{\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j - 3(\vec{R}_{ij} \cdot \vec{u}_i)(\vec{R}_{ij} \cdot \vec{u}_j)}{R_{ij}^3} \quad (6.2.5)$$

ϵ_∞ correspond à la constante diélectrique optique, et \vec{R}_{ij} au vecteur qui relie le point i du point j .

En pratique dans le cas des conditions périodiques infinies, on ne peut pas utiliser directement l'équation (6.2.5). On est obligé de se placer dans l'espace réciproque du réseau cubique et utiliser la technique de sommation d'Ewald (voir Annexes A) pour évaluer l'énergie de longue portée.

6.2.3 Energie de courte portée

$E^{short}(u)$ l'énergie de courte portée, correspond à l'énergie générée par les interactions de courte portée entre les modes locaux, en excluant cependant l'interaction dipôle-dipôle au premier ordre. Cette contribution émerge de la différence entre la répulsion de courte portée et l'hybridation électronique entre deux modes locaux adjacents et deux modes locaux isolés. Étendue jusqu'au second ordre, cette interaction peut être écrite :

$$E^{short}(u) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha\beta} J_{ij,\alpha\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta} \quad (6.2.6)$$

La matrice de couplage $J_{ij,\alpha\beta}$ est une fonction de \vec{R}_{ij} et décroît très rapidement avec R_{ij} qui augmente. Par conséquent cette interaction est prise en compte jusqu'au troisième plus proche voisin, c'est à dire jusqu'à la maille qui possède encore des atomes en commun avec la maille de départ. La

matrice d'interaction $J_{ij,\alpha,\beta}$ peut être grandement simplifiée par la symétrie. Dans le cas présent où la maille est cubique, elle s'écrit ainsi :

- Premiers voisins : $J_{ij,\alpha,\beta} = (j_1 + (j_2 - j_1)R_{ij,\alpha})\delta_{\alpha\beta}$
- Seconds voisins : $J_{ij,\alpha,\beta} = (j_4 + \sqrt{2}(j_3 - j_4)R_{ij,\alpha})\delta_{\alpha\beta} + 2j_5\vec{R}_{ij,\alpha}\vec{R}_{ij,\beta}(1 - \delta_{\alpha\beta})$
- Troisièmes voisins : $J_{ij,\alpha,\beta} = j_6\delta_{\alpha\beta} + 3j_7\vec{R}_{ij,\alpha}\vec{R}_{ij,\beta}(1 - \delta_{\alpha\beta})$

On a donc 7 paramètres d'interactions pour une maille cubique. Les coefficients j_1, j_2, \dots, j_7 ayant chacun une signification physique bien particulière. Par exemple j_1 représente la force d'interaction de type π entre premiers voisins.

6.2.4 Energie élastique

A cause de l'utilisation des conditions périodiques infinies, l'énergie élastique nécessite d'être divisée en deux parties. En effet la déformation homogène de l'ensemble du solide ne fait pas partie de l'espace de configuration et doit donc être prise en compte séparément. On peut donc écrire :

$$E^{elas}(\eta) = E_I^{elas}(\eta_{,I}) + E_H^{elas}(\eta_{,H}) \quad (6.2.7)$$

L'énergie de déformation homogène s'écrit simplement :

$$\begin{aligned} E_H^{elas}(\eta_{,H}) = & \frac{N}{2}B_{11}(\eta_{1,H}^2 + \eta_{2,H}^2 + \eta_{3,H}^2) + \\ & NB_{12}(\eta_{1,H}\eta_{2,H} + \eta_{2,H}\eta_{3,H} + \eta_{3,H}\eta_{2,1}) + \\ & \frac{N}{2}B_{44}(\eta_{4,H}^2 + \eta_{5,H}^2 + \eta_{6,H}^2) \end{aligned} \quad (6.2.8)$$

$\eta_{,H}$ correspond à la variable de déformation homogène donnée par les déplacements sans dimension¹ et homogène des coins de la maille (atomes de Baryum). B_{11}, B_{12}, B_{44} sont les constantes élastiques à un facteur près. (elles sont exprimées en énergie de maille c'est à dire $B_{11} = a^3C_{11}$ par exemple).

Plutôt que d'exprimer l'énergie de déformation de maille inhomogène à partir de variable de déformation, il est plus commode d'utiliser directement le déplacement du coin de maille $\vec{\nu}(\vec{R}_i)$ on peut alors exprimer l'énergie de déformation inhomogène de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_1^{elas} = & \sum_i \gamma_{11} \left[\nu_x(\vec{R}_i) - \nu_x(\vec{R}_i \pm \vec{x}) \right]^2 \\ & + \gamma_{12} \left[\nu_x(\vec{R}_i) - \nu_x(\vec{R}_i \pm \vec{x}) \right] \left[\nu_y(\vec{R}_i) - \nu_y(\vec{R}_i \pm \vec{y}) \right] \\ & + \gamma_{44} \left[\nu_x(\vec{R}_i) - \nu_x(\vec{R}_i \pm \vec{y}) + \nu_y(\vec{R}_i) - \nu_y(\vec{R}_i \pm \vec{x}) \right]^2 \\ & + \text{permutation cyclique} \end{aligned} \quad (6.2.9)$$

Les différentes expressions de l'énergie ci-dessus correspondent au *bond stretching*, *bond correlation*, et *bond bending*. D'autre part $\vec{x} = a\vec{e}_x$, $\vec{y} = a\vec{e}_y$ et $\vec{z} = a\vec{e}_z$. les coefficients γ sont reliés aux constantes élastiques avec $\gamma_{11} = \frac{B_{11}}{4}$, $\gamma_{12} = \frac{B_{12}}{8}$, $\gamma_{44} = \frac{B_{44}}{8}$

1. Les déplacements sont en unité de maille a

6.2.5 Interaction mode local-élastique

Pour décrire le couplage entre la déformation élastique et les modes locaux, on utilise une interaction locale de type :

$$E^{int}(\vec{u}, \eta_l) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{l\alpha\beta} B_{l\alpha\beta\eta_l}(\vec{R}_i) u_\alpha(\vec{R}_i) u_\beta(\vec{R}_i) \quad (6.2.10)$$

Du fait de la symétrie cubique, il existe seulement trois constantes de couplage indépendantes $B_{l\alpha\beta}$:

$$\begin{aligned} B_{1xx} &= B_{2yy} = B_{3zz} \\ B_{1yy} &= B_{1zz} = B_{2xx} = B_{2zz} = B_{3xx} = B_{3yy} \\ B_{4yz} &= B_{4zy} = B_{5xz} = B_{5zx} = B_{6xy} = B_{6yx} \end{aligned} \quad (6.2.11)$$

La déformation utilisée dans l'énergie d'interaction (6.2.10) est la somme de la déformation homogène et inhomogène.

$$\eta_l(\vec{R}_i) = \eta_{H,l}(\vec{R}_i) + \eta_{I,l}(\vec{R}_i) \quad (6.2.12)$$

Pour retrouver la déformation inhomogène (puisque l'on ne l'utilise pas directement mais plutôt le déplacement $\nu\nu$) on procède de la manière suivante :

On définit les six déplacements différentiels associés au site \vec{R}_i :

$$\Delta\nu_{xx} = \sum_{d=0,y,z,y+z} \left[\nu_x(\vec{R}_i - \vec{d} - \vec{x}) - \nu_x(\vec{R}_i - \vec{d}) \right] \quad (6.2.13)$$

$$\Delta\nu_{zy} = \sum_{d=0,y,z,y+z} \left[\nu_y(\vec{R}_i - \vec{d} - \vec{x}) - \nu_y(\vec{R}_i - \vec{d}) \right] \quad (6.2.14)$$

On permute de manière cyclique pour les autres termes. Les composantes de déformations se déduisent alors ainsi :

$$\eta_{I,1} = \frac{\Delta\nu_{xx}}{4}, \quad \eta_{I,4} = \frac{\Delta\nu_{yz} + \Delta\nu_{zy}}{4} \quad (6.2.15)$$

De même pour les autres composantes.

6.2.6 Corrections et valeurs des coefficients utilisées dans l'hamiltonien effectif

Comme nous l'avons mentionné par ailleurs l'ensemble des coefficients de l'hamiltonien effectif sont déterminés par des calculs quantiques de DFT. A cause de l'utilisation de la LDA, les paramètres de mailles sont généralement sous-estimés à 1 % près. Pour corriger cette erreur dans les calculs, les auteurs imposent une pression artificielle négative de 5.21 GPa dans le cas du BaTiO₃.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des coefficients utilisés pour la simulation du BaTiO₃.

TABLE 6.1 – Paramètres d’expansions de l’hamiltonien effectif utilisés pour simuler BaTiO₃ (l’énergie est en Hartree)

Paramètres (Pm)	Valeur	Pm	Valeur	Pm	Valeur	Pm	Valeur
a	7.371 a.u	Z _{eff}	9.6646	ε _∞	5.21		
κ ₂	0.051758	α	0.2808	γ	-0.41281		
j ₁	-	j ₂	0.0222156256	j ₃	0.0042062141		
	0.0120107708						
j ₄	-	j ₅	0.003536007	j ₆	0.0007541296	j ₇	0.000377065
	0.0023677794						
B ₁₁	4.776	B ₁₂	1.610	B ₄₄	B ₁₂		
B _{1xx}	-1.973	B _{1yy}	-0.041	B _{4yz}	-0.059		

6.2.7 Simulation de Monte-Carlo Metropolis

Pour l’étude quantitative de l’état d’équilibre d’un système à une température finie, la méthode de Monte-Carlo se révèle puissante. L’algorithme de Monte-Carlo consiste à utiliser le hasard pour retrouver l’état le plus stable à une température finie. Afin de "biaiser" en température cette recherche aléatoire on utilise l’algorithme de Métropolis. Cet algorithme part du principe que bien que l’on ne connaisse pas la fonction de partition du système et donc la probabilité globale d’une configuration par rapport aux autres, on peut connaître la probabilité de passage d’une configuration à une autre et donc encourager ou pas les configurations générées aléatoirement par Monte-Carlo. Le fonctionnement schématique de l’algorithme de Monte-Carlo Metropolis peut se résumer ainsi :

1. Le système est dans une configuration initiale i (générée aléatoirement ou comme l’état suivant d’un cycle de calcul)
2. Le programme génère aléatoirement une configuration possible j
3. le programme calcule l’énergie de la configuration i et j , E_1 et E_j
4. si $E_j < E_1$, la configuration j est acceptée, et devient la configuration du système
5. si en revanche $E_j > E_1$ le programme calcule la probabilité de passage $P_{ij} = \exp(-\beta(E_j - E_1))$ où $\beta = \frac{1}{k_B T}$
6. Le programme génère ensuite un nombre aléatoire n dans $[0, 1]$
7. si $n \leq P_{ij}$ alors la configuration j est acceptée et devient la configuration de référence
8. Si $n > P_{ij}$ la configuration j est refusée, et le système reste dans la configuration i
9. On recommence ce cycle de nouveau, jusqu’à que la configuration du système soit stabilisée selon un critère du modélisateur.

La génération d’une configuration aléatoire j se base généralement sur une modification d’une ou plusieurs grandeurs de la configuration i d’une quantité Δ_{ij} . Cette quantité doit être soigneusement choisie pour autoriser un taux correct d’acceptation des configurations (étape 6-5-8 du schéma ci-dessus) et ainsi assurer un échantillonnage correct de l’espace des configurations, tout en permettant une convergence dans des temps de calcul raisonnables.

Dans notre cas on peut résumer le fonctionnement du programme de la manière suivante :

1. On génère aléatoirement un déplacement Δu pour chaque mode local

2. On génère aléatoirement un déplacement Δv pour chaque coin de maille
3. On applique la procédure d'acceptation à chaque fois
4. On cycle plusieurs itérations pour la déformation homogène
5. Le cycle reprend du début

Les Δ_{ij} sont évalués pour atteindre un taux d'acceptation aux alentours de 0.2.

Les résultats obtenus dans le cas de BaTiO_3 ont été pour la première fois en très bon accord avec l'expérience, et ont permis de retrouver le diagramme de phase particulier au BaTiO_3 pour toutes les températures. On peut remarquer que l'avantage d'une simulation microscopique est de pouvoir cerner de manière plus intime les phénomènes qui apparaissent au sein du matériau. Par exemple l'observation de l'organisation des modes locaux dans le matériaux au dessus de T_c , a permis de trancher en faveur d'une transition quadratique-cubique mixte : à la fois displacive et ordre-désordre (avec toutefois un caractère ordre-désordre plus marqué)².

6.3 Modélisation des systèmes core-shell par H.E

Pour pouvoir modéliser un système core-shell en condition périodique infinie, il faut modifier la nature des mailles présentes à la surface de la cellule élémentaire de simulation. On peut choisir « d'enrober » la cellule élémentaire par un système diélectrique continu (et utiliser un calcul par élément fini, par exemple), mais cela complexifierait le problème des conditions périodiques infinies. D'autre part se pose alors la question de la prise en compte des interactions élastiques avec les mailles voisines. Pour minimiser la modification du code, une autre solution consiste à modéliser l'enrobage diélectrique comme un système discret de maille d'une pseudo-pérovskite qui imite au mieux les caractéristiques diélectriques et élastiques du diélectrique d'enrobage. Evidemment le calcul DFT ne peut plus nous permettre de déduire les paramètres de cette pseudo-pérovskite (qui n'existe pas, rappelons le). On peut alors entreprendre une approche semi-empirique qui consiste à paramétrer les valeurs des coefficients de l'hamiltonien effectif (de manière intuitive), afin de reproduire les caractéristiques expérimentales du diélectrique d'enrobage. Ainsi, lors la modélisation de la particule core-shell en condition périodique infinie, les mailles en "surface" sont donc initialisées avec les paramètres de la pseudo-pérovskite.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à un enrobage de silice (puisque expérimentalement on peut enrober des particules avec de la silice). Pour des raisons de simplicité, les caractéristiques élastiques de cette dernière ont été calquées sur ceux du monocristal de quartz (de même composition chimique que la silice). Il faut noter que la permittivité obtenue dans la pseudo-pérovskite de silice ($\epsilon_r \approx 3$) ne peut pas être directement comparée à la permittivité de la silice dans l'expérience, à cause du fait que la constante diélectrique du vide est multiplié par la permittivité optique du BaTiO_3 dans les simulations.

Le tableau 6.2 ci-dessous résume les paramètres de l'hamiltonien effectif qui permettent d'imiter le comportement de la silice.

Dans le cas de la particule enrobée, puisque cette dernière est simulée avec des conditions périodiques infinies, l'enrobage se situera uniquement sur les plans $x = 1$, $y = 1$ $z = 1$. Si l'on veut simuler des fils enrobés infinis dirigés selon z , il suffira d'initialiser uniquement les plans $x = 1$ et $y = 1$. Enfin dans le cas où l'on veut simuler des plans infinis enrobés perpendiculaires à z il suffira d'initialiser uniquement le plan $z = 1$.

L'inconvénient de l'utilisation d'une telle technique réside dans le fait que l'épaisseur d'enrobage minimum ne descend pas au-dessous du paramètre de maille de BaTiO_3 . Pour diminuer le rapport

2. Ce qui indique qu'il n'y a pas de relation linéaire entre l'ordre de la transition (1^{er} ou 2^{eme}) et sa nature (displacive ou ordre-désordre)

TABLE 6.2 – Paramètres d’expansions de l’hamiltonien effectif utilisés pour simuler la silice (l’énergie est en Hartree)

Paramètres (Pm)	Valeur	Pm	Valeur	Pm	Valeur	Pm	Valeur
a	7.371 a.u	Z_{eff}	9.6646	ϵ_{∞}	5.21		
κ_2	0.08000	α	0.1	γ	-0.1228		
j_1	-	j_2	0.0222156256	j_3	0.0042062141		
	0.0120107708						
j_4	-	j_5	0.003536007	j_6	0.0007541296	j_7	0.000377065
	0.0023677794						
B_{11}	1.195	B_{12}	0.402	B_{44}	B_{12}		
B_{1xx}	-0.0273	B_{1yy}	-0.041	B_{4yz}	-0.059		

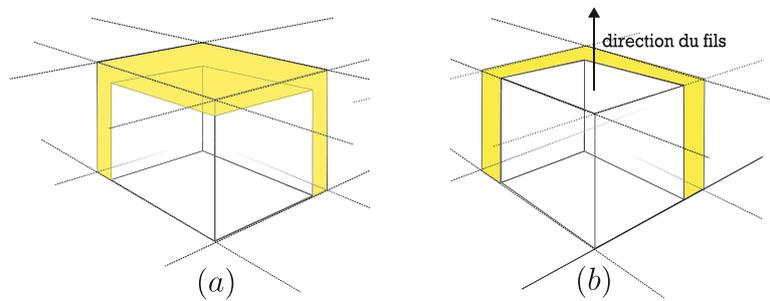


FIGURE 6.2 – ci-dessus la cellule élémentaire de simulation (a) dans le cas d’un dot (particule) enrobée, (b) dans le cas d’un fil infini enrobé

Les traits pointillés représentent les conditions périodiques infinies (dans un plan), les zones jaunes représentent l’enrobage

d’enrobage α , il est donc nécessaire d’augmenter la taille de la cellule élémentaire (en faisant abstraction du fait qu’il peut très bien y avoir des effets de taille intrinsèques); or augmenter la taille de la cellule augmente exponentiellement le temps nécessaire à la détermination de l’équilibre. La machine utilisée pour la modélisation du système core-shell, un serveur Dell quatre-cœur 1.5 GHz avec 8 Go de mémoire vive, permet de calculer au mieux des cellules de $28 \times 28 \times 28$ mailles (pour un temps de calcul d’environ 1 mois), **soit pour le BaTiO₃ à des particules de taille maximum de l’ordre de 12 nm**. Ceci signifie que le plus petit rapport d’enrobage simulé est de l’ordre de $\alpha \approx 3\%$.

6.3.1 Particules ou dots enrobés (core-shell)

Les modélisations de particules se sont essentiellement concentrées sur des enrobages d’épaisseur minimum, à savoir le paramètre de maille ($\approx 4A$ pour le BaTiO₃). Pour augmenter le rapport d’enrobage α il a donc été nécessaire d’augmenter la taille des cellules élémentaires. La taille des cellules simulées est de 6 (comprendre $6 \times 6 \times 6$ mailles), 12, 16, 18, 22, 28 mailles, donc un rapport d’enrobage α respectif de 1.2, 1.09, 1.06, 1.058, 1.047, 1.037.

Polarisation macroscopique et paramètre d'ordre des particules enrobées

Les courbes de la figure 6.3 représentent la polarisation de la particule pour deux tailles différentes (18 et 22 mailles d'arrête). On note la présence d'une très faible polarisation résiduelle à basse température (près de 1 centième de la polarisation de cristal) qui disparaît vers 300K. Ce phénomène augmente légèrement pour des tailles de cellules de simulation plus petites. Cette polarisation extrêmement faible n'est pas liée à une réalité expérimentale mais provient de la présence d'un nouvel ordre polaire dans la cellule et de la sommation numérique forcément imparfaite des moments dipolaires individuels. On peut donc dire à ce stade que les particules enrobées ont perdu toute ferroélectricité **macroscopiques**.

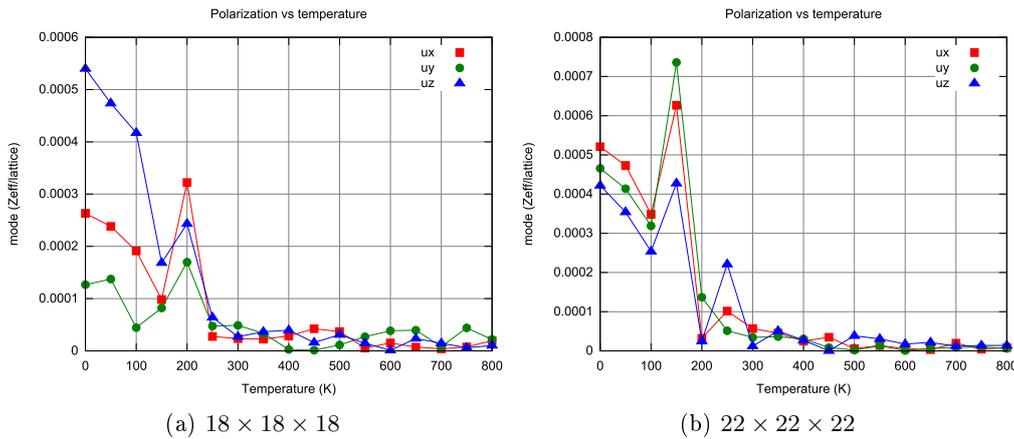


FIGURE 6.3 – Polarisation de particules enrobées. On constate que les dots ne sont plus polarisés. (En multipliant par 10 on obtient approximativement la valeur de la polarisation en $C.m^{-2}$). A noter que le comportement reste similaire pour les autres tailles.

La figure 6.4 présente une vision tridimensionnelle de l'organisation des modes locaux à l'intérieur du dot à 50K. On constate que loin d'être chaotique, les modes locaux *tournent* autour de la grande diagonale du cube. Une projection de ces derniers sur un plan 2D comme dans la figure 6.5 montre que cette organisation peut être vue comme la combinaison vectorielle de rotations autour de chaque axes du repère cartésien. Cette configuration des modes locaux est connue sous le nom de vortex ou vortices (on préférera le premier terme pour la suite). On peut facilement voir qu'une telle organisation peut mener à une polarisation moyenne nulle.

I.I Naumov et al. [51] ont montré en 2004, dans leurs modélisations par Hamiltonien effectif, que ce type d'organisation apparaissait également dans le cas de dots isolés (c'est à dire en condition de circuit ouvert). Pour pouvoir quantifier ce paramètre d'ordre, ils utilisent une grandeur vectorielle appelée *moment toroïdal* définie par :

$$\vec{G} = \frac{1}{2N^3} \sum_i \vec{R}_i \times (\vec{p}_i - \langle \vec{p} \rangle) \quad (6.3.1)$$

De par sa définition, la valeur de \vec{G} décrit la configuration tridimensionnelle du vortex. Dans le cas où une composante seulement de \vec{G} est non-nulle, alors les modes locaux tournent autour d'un axe unique du repère cartésien (Par exemple si $G_x \neq 0$ et $G_y = G_z = 0$ alors les modes locaux tournent uniquement autour de l'axe x du repère cartésien). Si au contraire les trois composantes sont équivalentes, cela indique le fait que les modes locaux tournent autour de la grande diagonale du cube (comme dans le dot de la figure 6.4).

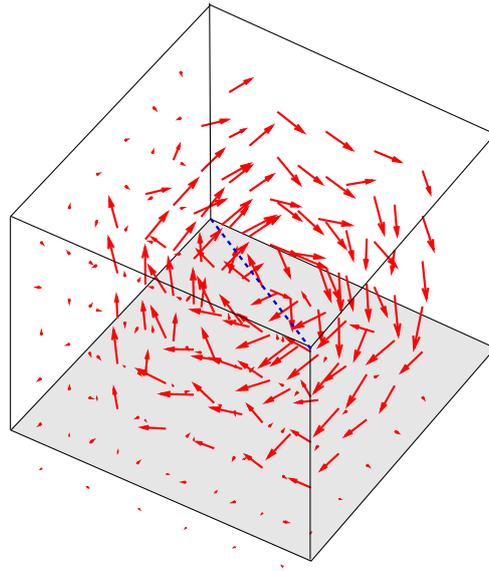


FIGURE 6.4 – Représentation 3D des modes locaux (ou moments dipolaires individuels) résultants de la modélisation d'une particule de BaTiO_3 de $6 \times 6 \times 6$ mailles à une température de 50 K
les moments quasi-pontuels en périphérie représentent la réponse de la pseudo-pérovskite de silice

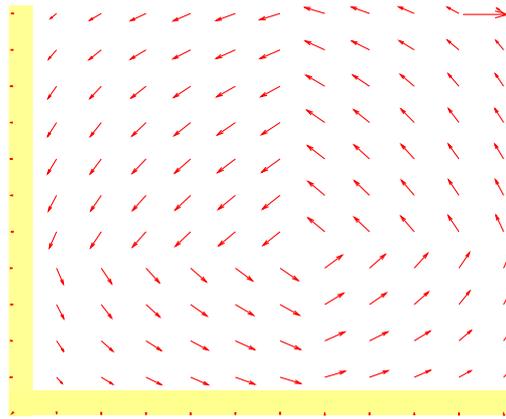


FIGURE 6.5 – Projection des modes locaux d'une particule de BaTiO_3 $12 \times 12 \times 12$ à une température de 50K, sur un plan Oxy avec $z = 6$
la zone jaune représente l'enrobage de "pseudo-silice"

Même dans ce cas là, il est malgré tout plus pratique d'étudier le vortex à partir de sa projection sur un plan du repère. Comme l'illustre la figure 6.6, le centre du vortex dans une telle projection apparaîtra à l'intersection entre la grande diagonale et le plan de visualisation. Les figures 6.7, 6.8 et 6.9 présentent les projections des modes locaux sur un plan du repère pour trois tailles $N \times N \times N$ de cellules élémentaires : pour $N = 6, 12, 22$ respectivement. La hauteur du plan selon l'axe z est indiquée au bas de la figure.

Nous utiliserons la grandeur \vec{G} définie plus haut pour quantifier le moment toroïdal dans nos particules pour la suite. Les figures 6.10 et 6.11 représentent les trois composantes du moment toroïdal dans des particules enrobées de différentes tailles ($N = 6, 12, 18, 22$ respectivement). On peut noter que les trois composantes du vecteur \vec{G} sont pratiquement égales quelle que soit la température et

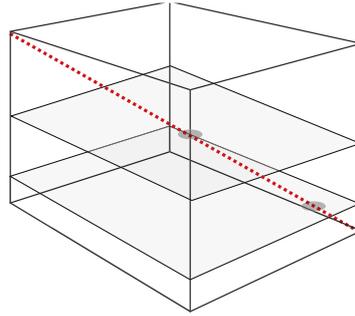


FIGURE 6.6 – Dans une projection bidimensionnelle d'un moment toroïdal tridimensionnel; le centre du vortex apparaîtra à l'intersection entre la grande diagonale et le plan de projection

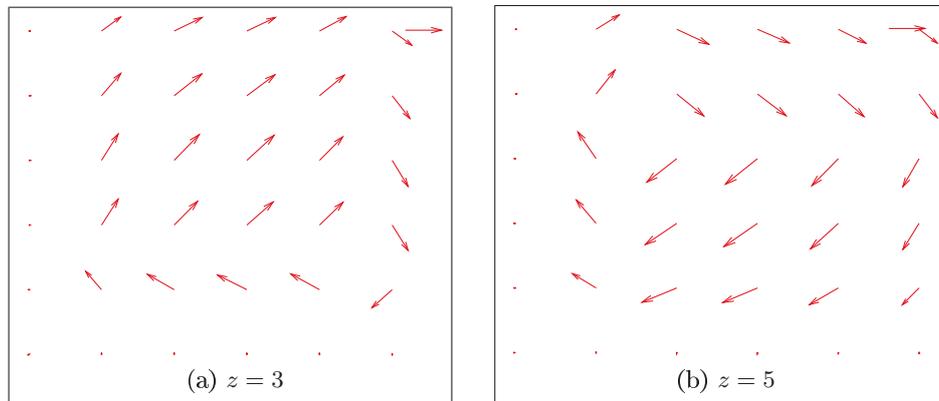


FIGURE 6.7 – Projection des modes locaux d'une particule de BaTiO_3 $6 \times 6 \times 6$ à 50K, sur un plan Oxy

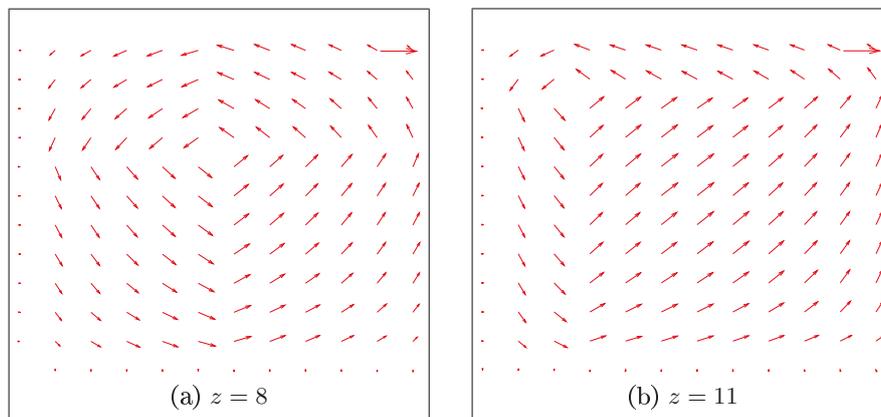


FIGURE 6.8 – Projection des modes locaux d'une particule de BaTiO_3 $12 \times 12 \times 12$ à 50K, sur un plan Oxy .

la taille³. Il est intéressant de remarquer que le moment toroïdal s'annule à une température qui coïncide pratiquement avec la température de Curie du BaTiO_3 (alors même que le grain n'est plus ferroélectrique). L'augmentation de la taille de la cellule (et donc la diminution du rapport d'enrobage α) n'induit pas de modification significative dans le comportement du dot.

A noter que de par sa construction le moment toroïdal \vec{G} n'est pas une grandeur normalisée. En

3. Comme nous le verrons, il existe une interaction entre \vec{G} et la polarisation. La polarisation résiduelle dans les

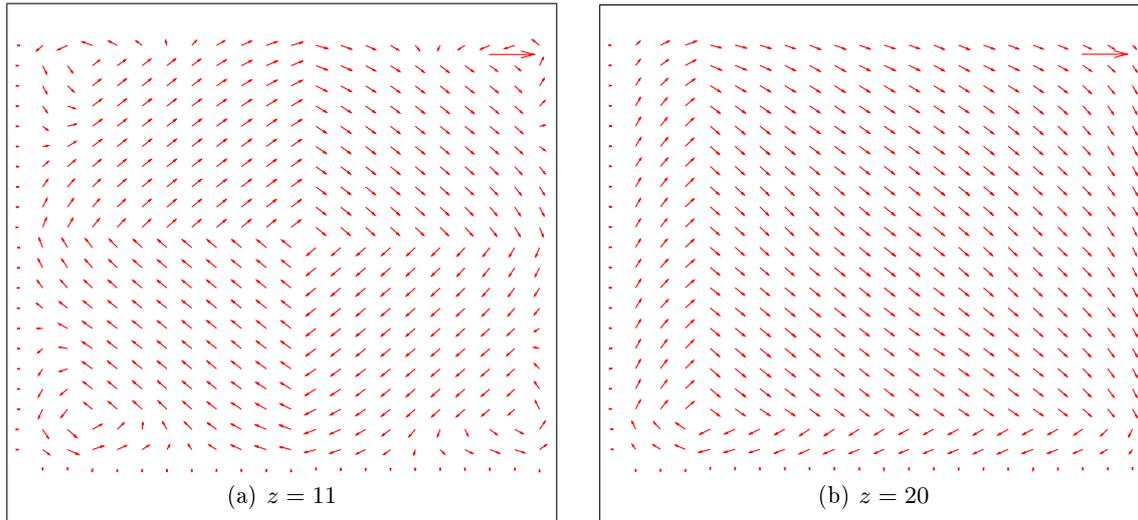


FIGURE 6.9 – Projection des modes locaux d'une particule de BaTiO₃ 22 × 22 × 22 à 50K, sur le plan Oxy

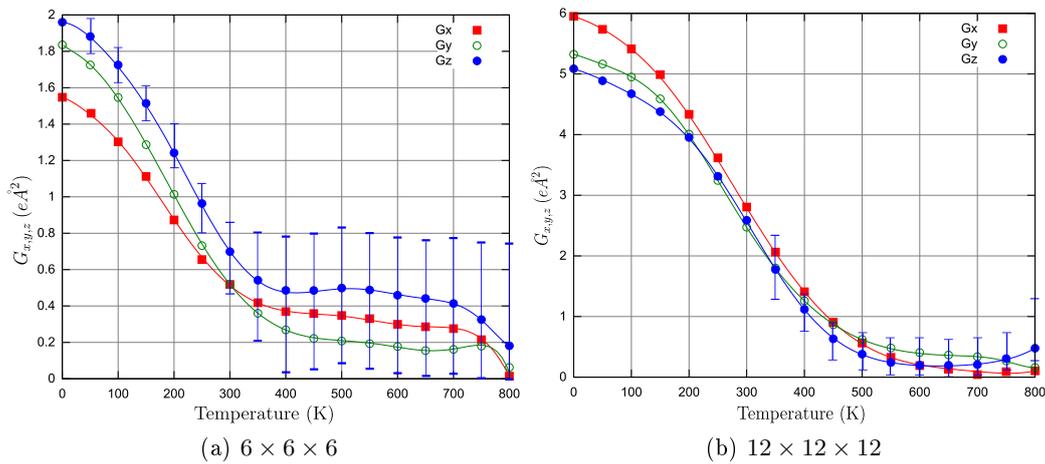


FIGURE 6.10 – Composantes G_α du moment toroïdal, pour différentes tailles de particules (indiqué en dessous de la figure). A noter que le moment toroïdal tel que définit dans notre section, croit linéairement avec le diamètre de la particule, on obtient des valeurs normalisées relativement homogènes en divisant par N

effet, pour une rotation complète des modes locaux autour d'un axe, le moment toroïdal augmente avec la taille de la maille selon N . Pour comprendre cela on peut s'aider d'un calcul analytique simple. Pour simplifier un peu le problème remplaçons notre cube $N \times N \times N$ par un cylindre de diamètre N et de hauteur N . Considérons une situation où tous les dipôles ponctuels ont la même norme p et tournent autour de l'axe z au centre du cylindre. Le moment toroïdal défini uniquement selon z tel que formulé plus haut peut donc s'écrire :

$$G = \frac{1}{2N^3} \cdot N \sum_{d=0}^N \frac{1}{2} p \pi d \quad (6.3.2)$$

comme

ce qui permet de comprendre pourquoi les trois composantes de \vec{G} ne sont pas complètement équivalentes.

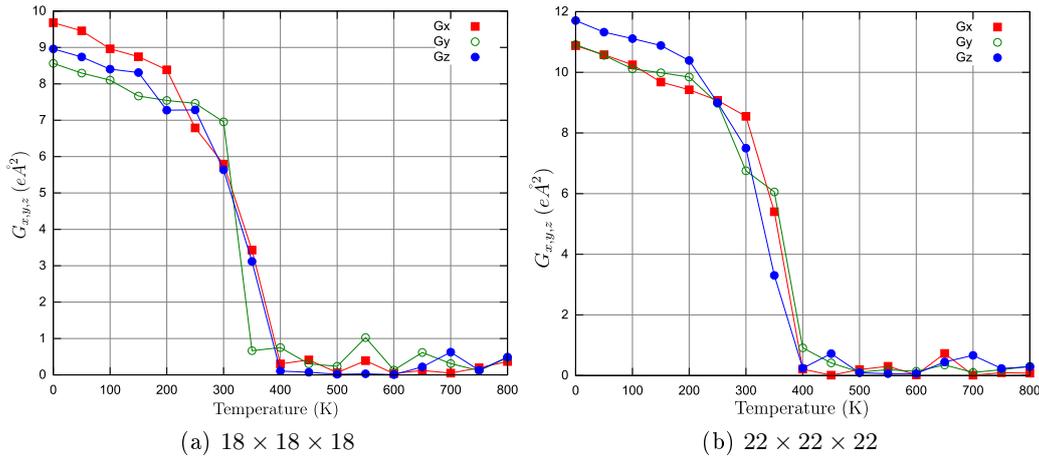


FIGURE 6.11 – Composantes G_α du moment toroïdal pour différentes tailles de particules (indiqué en dessous de la figure).

$$\sum_{d=0}^N d^2 = \frac{1}{6}N(N+1)(2N+1) \quad (6.3.3)$$

Pour $N \gg 1$ on peut donc écrire :

$$\sum_{d=0}^N d^2 \approx \frac{1}{3}N^3 \quad (6.3.4)$$

ce qui entraîne que :

$$G \approx \frac{\pi p}{12} \cdot N \quad (6.3.5)$$

Si des systèmes de tailles différentes ont un déplacement dipolaire local équivalent, on constate alors que le moment toroïdal est une grandeur qui croît linéairement avec la taille du système. Pour obtenir un grandeur approximativement comparable il faut donc diviser \vec{G} par la taille du système : N . En divisant la norme de \vec{G} dans nos simulations par la taille de la maille, on obtient des valeurs très proches. On peut donc admettre que quelles que soient leurs tailles, les dots ont quantitativement un comportement très similaire. Une autre façon de le dire est que quelle que soit la taille système le déplacement dipolaire moyen p est comparable. Ce nouveau paramètre d'ordre indique donc, que si les dots n'apparaissent plus ferroélectriques d'un point de vue macroscopique (absence de polarisation rémanente), le grain adopte un comportement propre au ferroélectrique et différent d'un paraélectrique.

Il peut être intéressant d'étudier l'incidence de ce paramètre d'ordre sur la déformation des dots.

6.3.2 Déformations des dots

Les figures 6.12, 6.13, 6.14 et 6.15, montrent les 3 composantes η_1, η_2, η_3 de déformation d'élongation (en anglais *normal strain*), ainsi que les composantes η_3, η_4, η_5 liées aux contraintes de cisaillement (en anglais *shear strain*). Ces courbes montrent clairement la présence d'une distorsion rhomboédrique (approximativement 4 fois plus faible que dans le BT pur à 0K). Cette distorsion

diminue progressivement pour disparaître à la température de Curie⁴. Cette déformation rhomboédrique peut être mise en parallèle avec la présence d'un moment toroïdal dans le dot. On imagine aisément qu'une rotation des modes locaux autour d'un axe aura comme conséquence logique une déformation selon les axes perpendiculaires. Dans le cas du dot où la rotation est selon la grande diagonale, on comprend intuitivement que cela mène à une déformation rhomboédrique. Le moment toroïdal entraîne donc bien une déformation élastique.

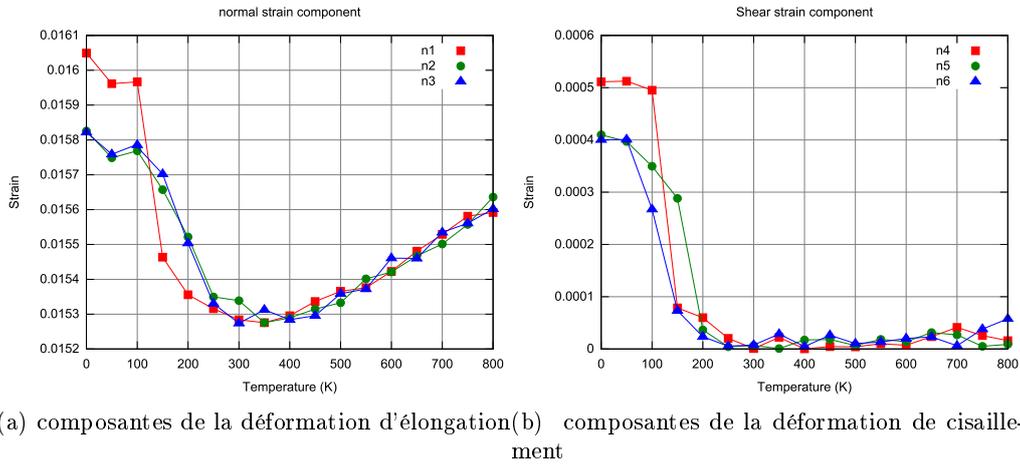


FIGURE 6.12 – Composantes de la déformation en fonction de la température d'une particule de $6 \times 6 \times 6$ mailles

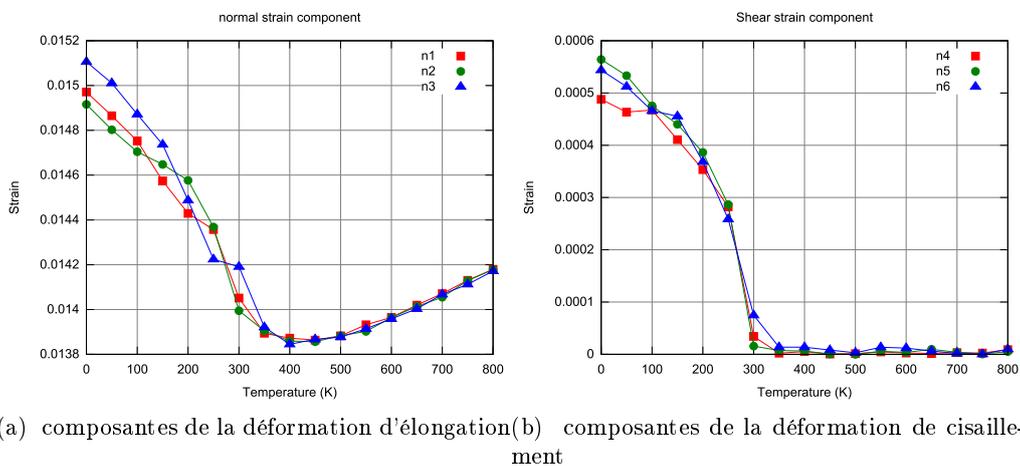


FIGURE 6.13 – Composantes de la déformation en fonction de la température d'une particule de $12 \times 12 \times 12$ mailles

La particule de BaTiO_3 présente donc un caractère double inédit, à savoir, une phase de symétrie rhomboédrique jusqu'à la température de Curie, mais une polarisation macroscopique nulle. A ce stade il est important de remarquer que l'existence d'un terme de cisaillement dans le potentiel de Li et al. [69] du chapitre précédent a été motivée par la présence

4. la réaugmentation ensuite de la déformation d'élongation est l'effet de la dilatation thermique puisque le cisaillement a complètement disparu ensuite

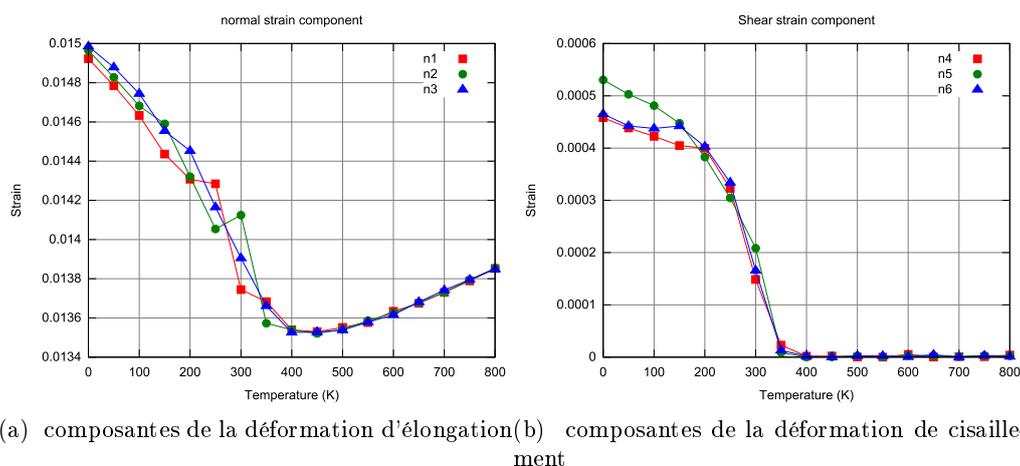


FIGURE 6.14 – Composantes de la déformation en fonction de la température d'une particule de $18 \times 18 \times 18$ mailles

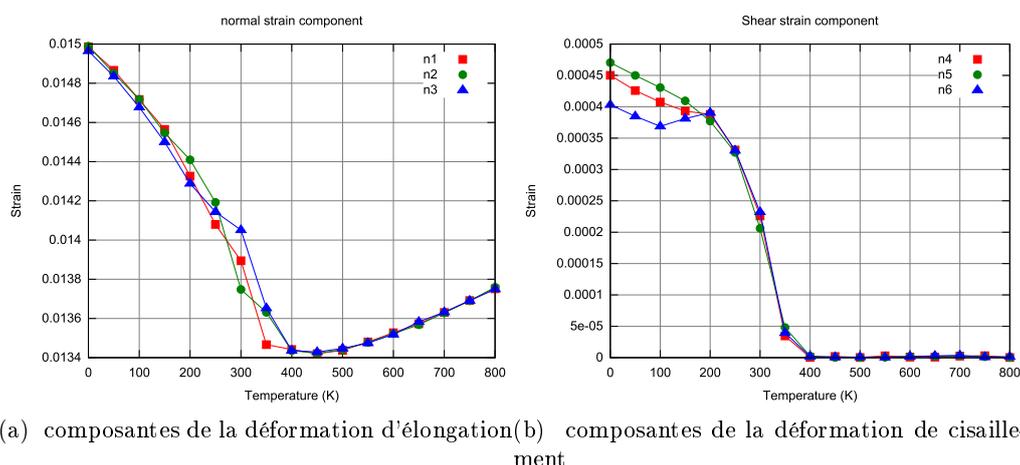


FIGURE 6.15 – Composantes de la déformation en fonction de la température d'une particule de $22 \times 22 \times 22$ mailles

expérimentale d'une phase rhomboédrique à haute température dans les nanoparticules. Or sans annuler complètement la responsabilité des contraintes de cisaillement inter-grains, **on constate que la symétrie rhomboédrique peut être le résultat d'un nouveau paramètre d'ordre et peut donc s'expliquer de manière intrinsèque dans les nanoparticules sans invoquer l'effet de contraintes**. On peut noter qu'à température ambiante le terme de cisaillement reste relativement faible, et les particules apparaîtront expérimentalement essentiellement cubiques.

6.3.3 Fil infini enrobé

Le fil infini ne ressent pas de champ dépolarisant pour une polarisation parallèle à son axe. On peut donc imaginer qu'il conservera une composante de la polarisation selon cet axe. C'est effectivement le cas, et comme le montre les figures 6.16, la composante de la polarisation parallèle à son axe a une norme de polarisation proche de celle du cristal infini. Comme dans le cas des dots, le comportement du fil infini reste sensiblement le même quelle que soit sa taille.

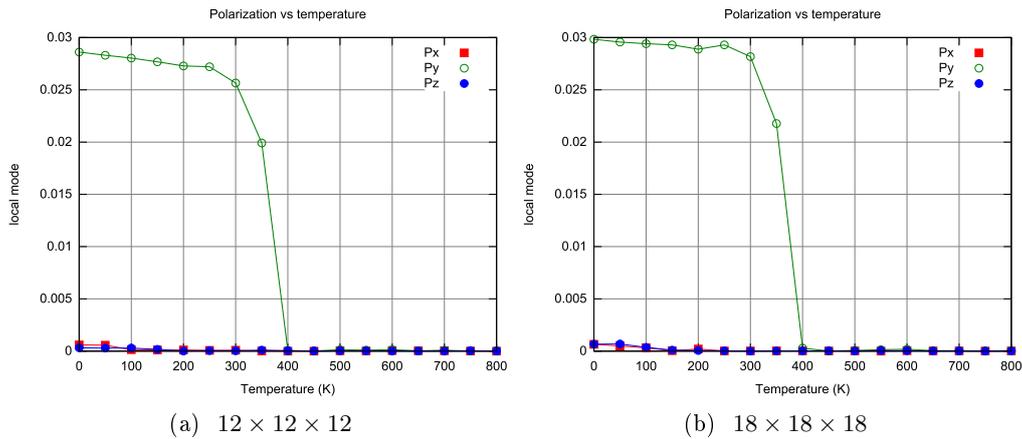


FIGURE 6.16 – Composantes x,y,z de la polarisation en fonction de la température du fil infini enrobé par une épaisseur d’une maille de pseudo-silice (en condition périodique infinie). Les tailles indiquées en dessous de la figure correspondent à la taille de la cellule de simulation et donc indirectement au rapport d’enrobage α

Malgré la présence de la polarisation, les courbes de la figure 6.17 montrent que le moment toroïdal n’est pas nul. La composante de \vec{G} parallèle à la polarisation, reste en intensité, comparable à celle présente dans les dots. Le fil infini adopte donc un comportement mixte, où la polarisation et le moment toroïdal sont dirigés selon la même composante de l’espace.

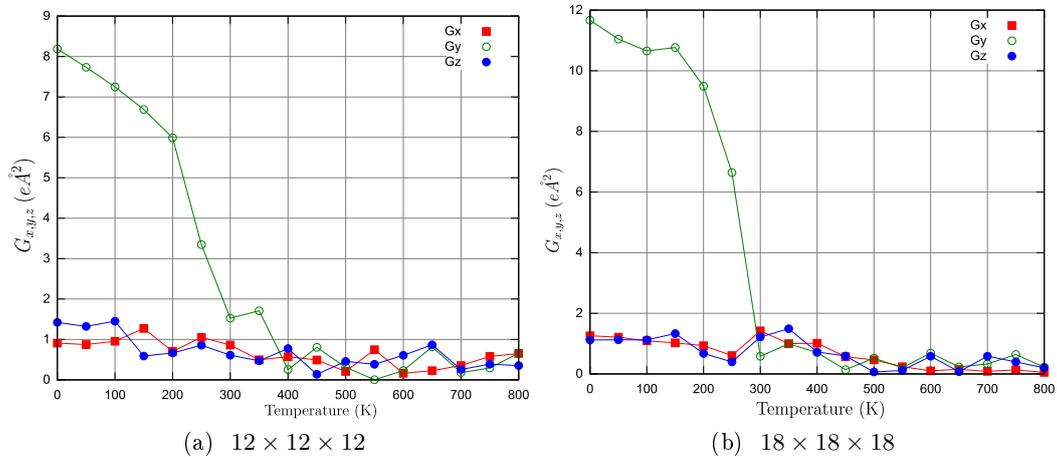


FIGURE 6.17 – Composante x,y,z du moment toroïdal en fonction de la température, du fil infini enrobé par une épaisseur d’une maille de pseudo-silice (en condition périodique infinie). Les tailles indiquées en dessous de la figure correspondent à la taille de la cellule de simulation et donc indirectement au rapport d’enrobage α

On peut deviner que si les deux autres composantes du moment toroïdal ont disparu, c’est qu’elles s’opposaient à la présence d’une polarisation selon l’axe du fil. En revanche la rotation des modes locaux autour de l’axe du fil ne s’oppose pas à la présence d’une polarisation selon ce même axe. On retiendra, que la présence de la polarisation selon un axe du repère défavorise la présence du moment toroïdal selon les composantes perpendiculaires. Comme dans le cas du dot, il est intéressant d’étudier l’influence du moment toroïdal sur la déformation du fil infini.

6.3.4 Déformation du fil infini

La modélisation a montré que les déformations de cisaillement dans le fil infini sont quasiment nulles. Néanmoins la courbe 6.19 montre qu'à la déformation normale peuvent être associées deux contributions. Une contribution majeure de la polarisation dans la direction z , et une contribution moins importante du moment toroïdal G_z dans les directions x et y . Il y a donc une élévation dans les trois directions de l'espace. Le schéma 6.18 résume le comportement du fil infini.

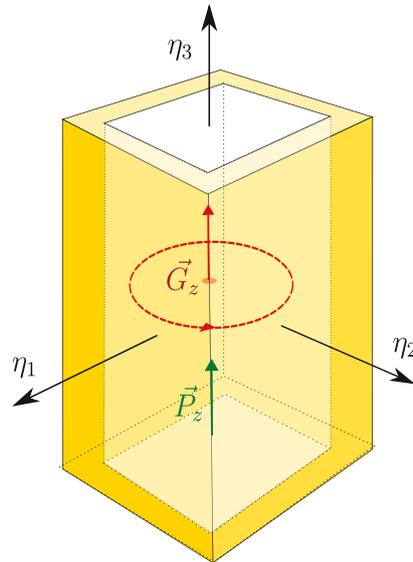


FIGURE 6.18 – Comportement du fil infini enroulé (en condition périodique infinie), par rapport au moment toroïdal, à la polarisation et à la déformation

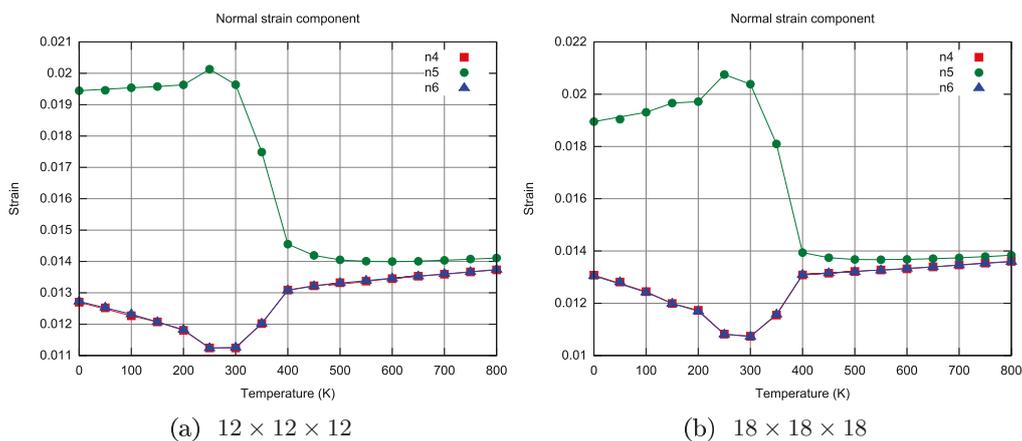
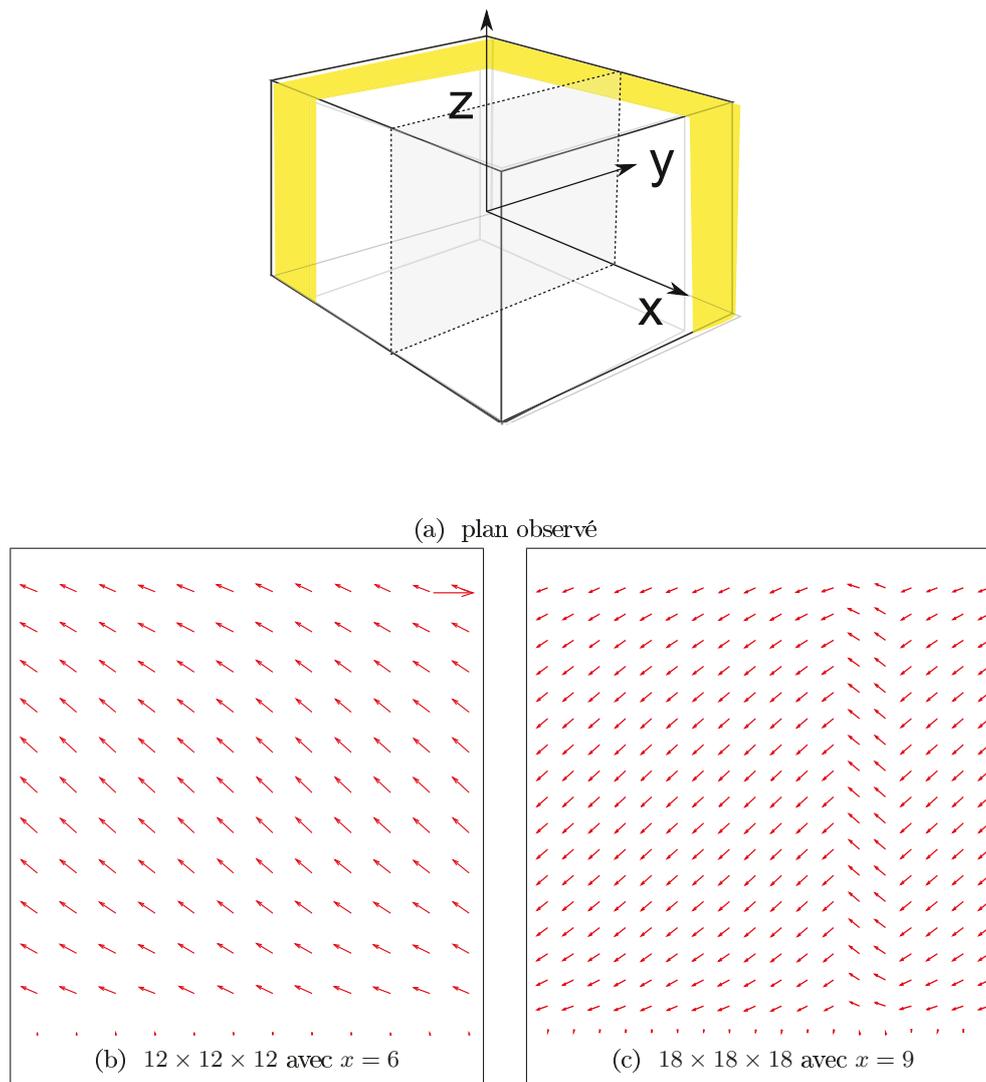
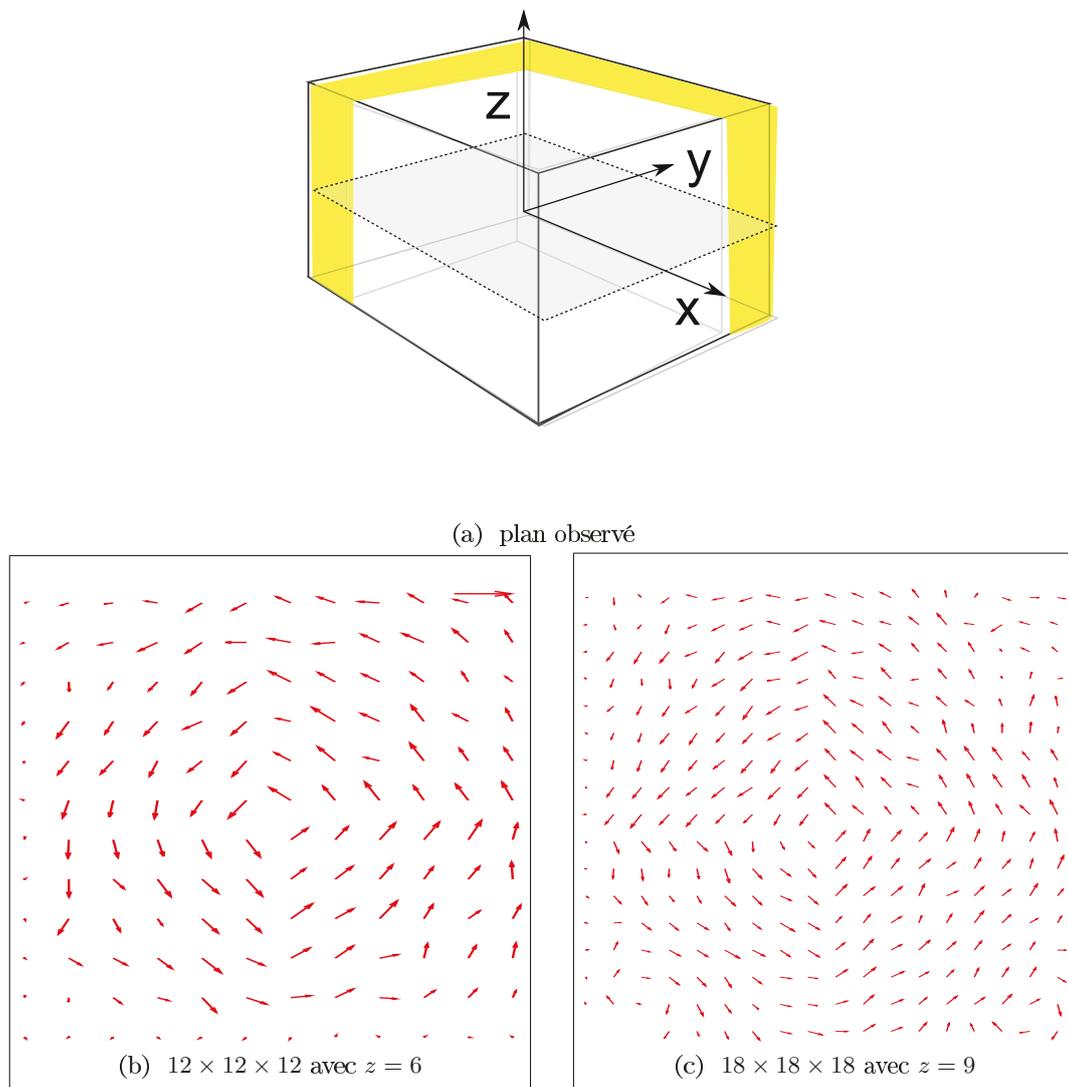


FIGURE 6.19 – Déformation d'élongation et de cisaillement du fil infini enroulé en fonction de la température pour deux tailles de simulation

FIGURE 6.20 – Projection des modes locaux du fil infini sur le plan Oyz

FIGURE 6.21 – Projection des modes locaux (moments dipolaires) du fil infini sur le plan Oxy

6.4 Plan infini enrobé

Le plan infini ne ressent le champ dépolarisant que selon un axe du repère cartésien. On peut s'attendre à ce que la symétrie du plan infini ne soit donc pas favorable à l'existence d'un moment toroïdal et encourage l'existence d'une polarisation macroscopique. C'est effectivement le cas comme le montre la polarisation de la figure 6.22.

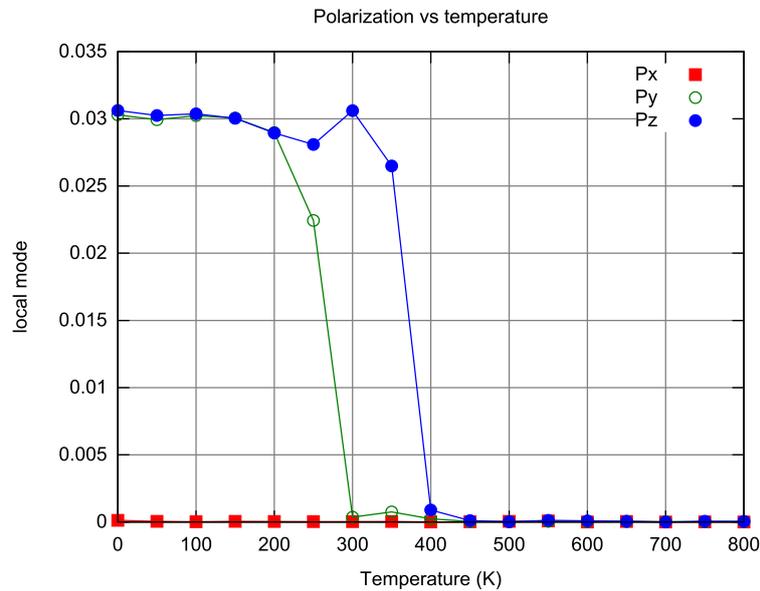
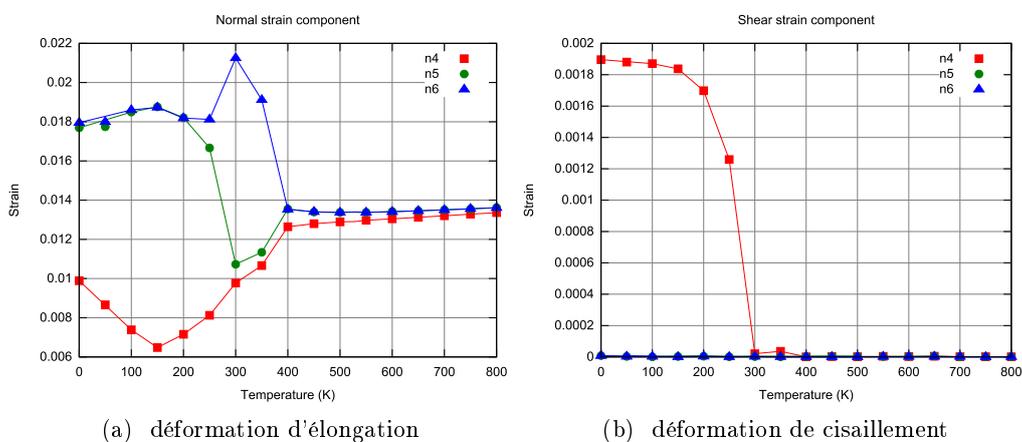


FIGURE 6.22 – Polarisation d'un plan infini enrobé selon Oxz , la taille de la cellule élémentaire de simulation est de $18 \times 18 \times 18$ mailles

La figure 6.23 montre que comme dans le cristal infini, la déformation du plan enrobé suit de manière évidente la polarisation. Ainsi jusqu'à 200 K où $P_y = P_z \neq 0$, $P_x = 0$ la déformation est orthorhombique, au dessus de cette température la déformation devient progressivement quadratique puis cubique.



(a) déformation d'élongation

(b) déformation de cisaillement

FIGURE 6.23 – déformation d'un plan infini enrobé selon Oxz , la taille de la cellule élémentaire de simulation est de $18 \times 18 \times 18$ mailles

Le plan ne possède pas de vortex il adopte néanmoins une configuration particulière. En effet bien que le plan soit uniformément polarisé parallèlement à sa surface (figure 6.26), on peut noter dans les directions perpendiculaires une alternance de bandes de polarisations inversées (voir figure 6.25 et 6.24), aux petites tailles ces variations deviennent quasiment sinusoïdales. Enfin la figure 6.27 permet de mieux se représenter le comportement tridimensionnel des modes locaux dans le plan infini.

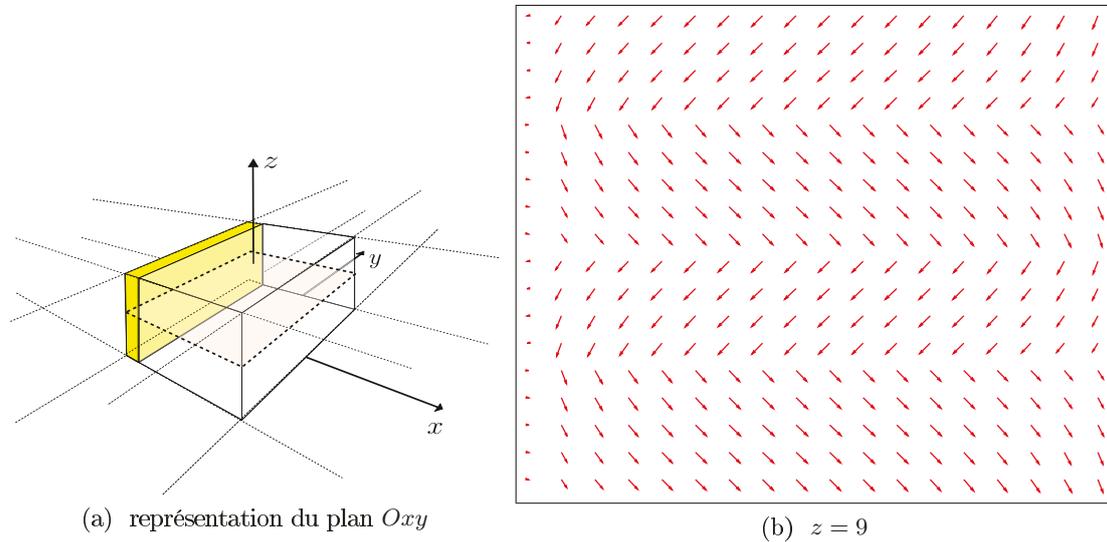


FIGURE 6.24 – Projection des modes locaux selon les plans Oxy d'un plan infini modélisé par une cellule élémentaire de $18 \times 18 \times 18$ mailles à une température de 0K (avec $\epsilon_r \approx 3$)

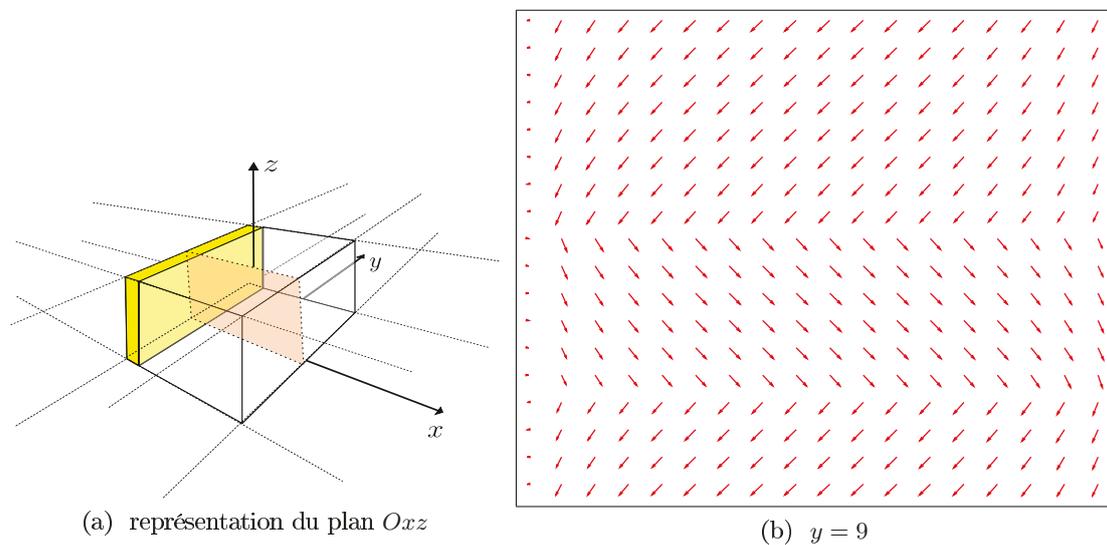


FIGURE 6.25 – Projection des modes locaux selon les plans Oxz d'un plan infini modélisé par une cellule élémentaire de $18 \times 18 \times 18$ mailles à une température de 0K (avec $\epsilon_r \approx 3$)

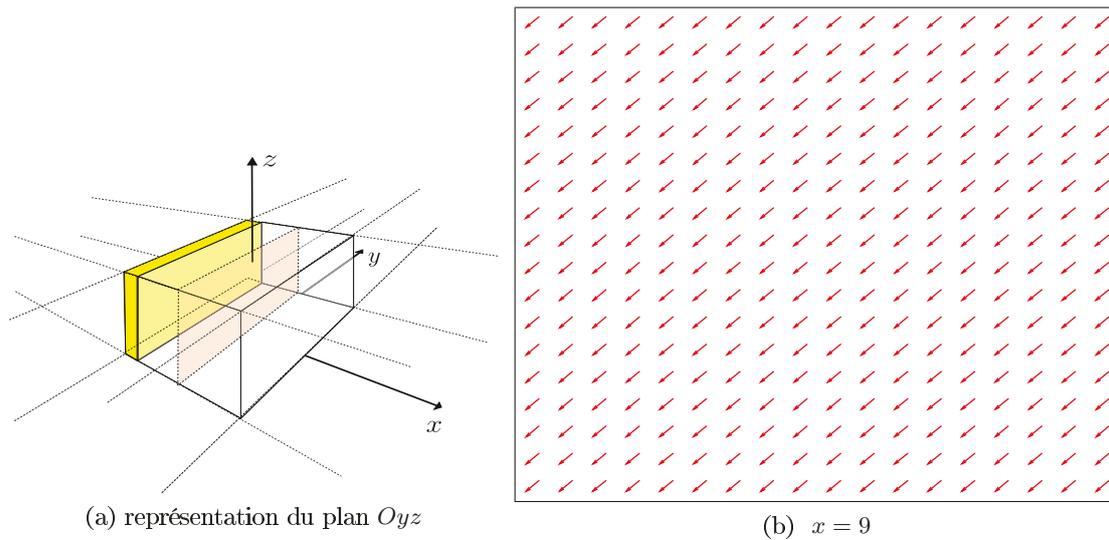


FIGURE 6.26 – Projection des modes locaux selon le plan Ozy d'un plan infini modélisé par une cellule élémentaire de $18 \times 18 \times 18$ mailles à une température de 0K (avec $\epsilon_r \approx 3$)

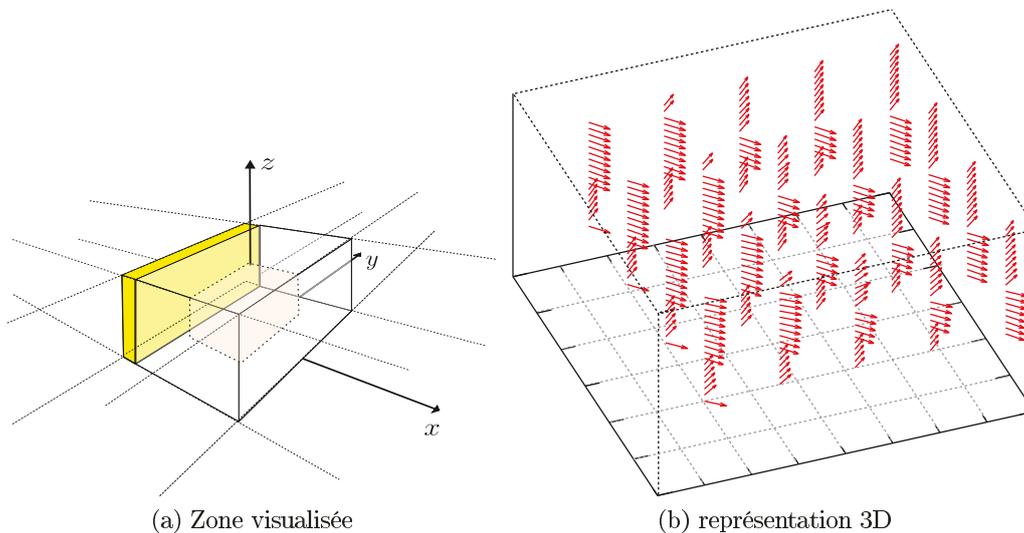


FIGURE 6.27 – Représentation tridimensionnelle de l'organisation des modes locaux dans un plan infini enroulé à 0K (avec $\epsilon_r \approx 3$)

6.5 Comportements des systèmes core-shell en champ électrique

6.5.1 Comportement du dot

Nous avons également étudié le comportement des composites core-shell soumis à un champ électrique homogène. La figure 6.28 montre le comportement de la polarisation d'un dot soumis à un champ électrique selon z . Les figures 6.29, 6.30 celui du moment toroïdal d'une particule enroulée soumise à un champ électrique selon z . Comme on peut s'en douter la polarisation s'oriente progressivement dans la direction du champ électrique. On peut noter dans les figures 6.28 et 6.30 que la polarisation et la déformation décroissent beaucoup plus rapidement avec la température à partir de $T \approx 300K$, signe d'un régime quasiment paraélectrique à partir de cette température. Chose intéressante, **le moment toroïdal s'oriente lui aussi dans la direction du champ électrique**. On comprend cela en se rappelant que la polarisation déstabilise la formation d'un moment toroïdal

selon les composantes perpendiculaires, l'augmentation de la polarisation selon une composante va favoriser uniquement un moment toroïdal selon la même composante.

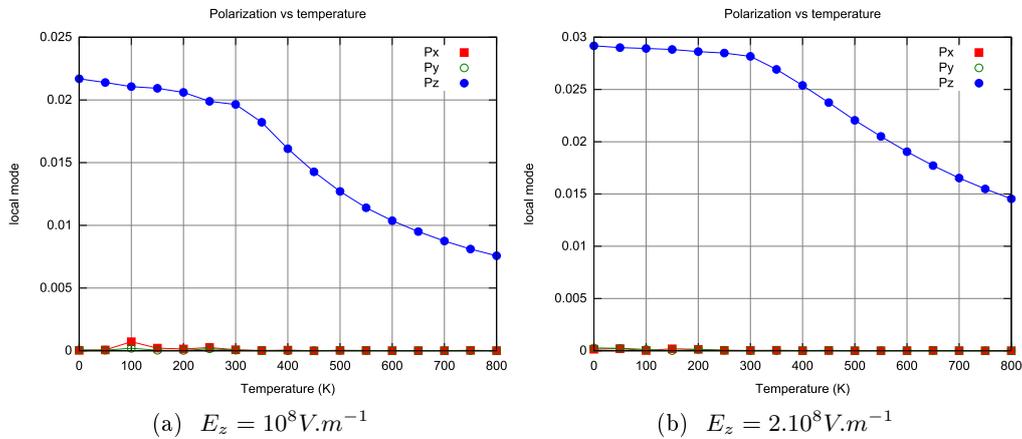


FIGURE 6.28 – Composantes de la polarisation d'un dot de BT $18 \times 18 \times 18$ enrobé, soumis à un champ électrique homogène selon z

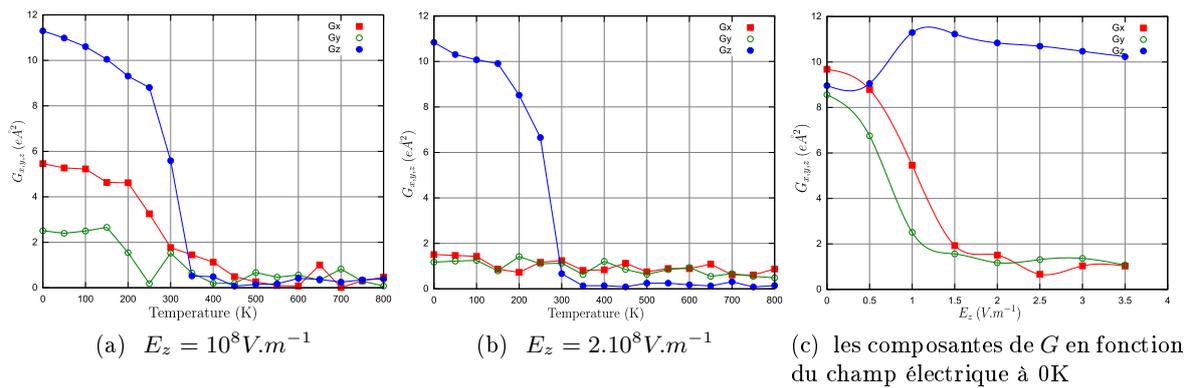


FIGURE 6.29 – Composantes du moment toroïdal d'un dot de BT $18 \times 18 \times 18$ enrobé, soumis à un champ électrique homogène selon z

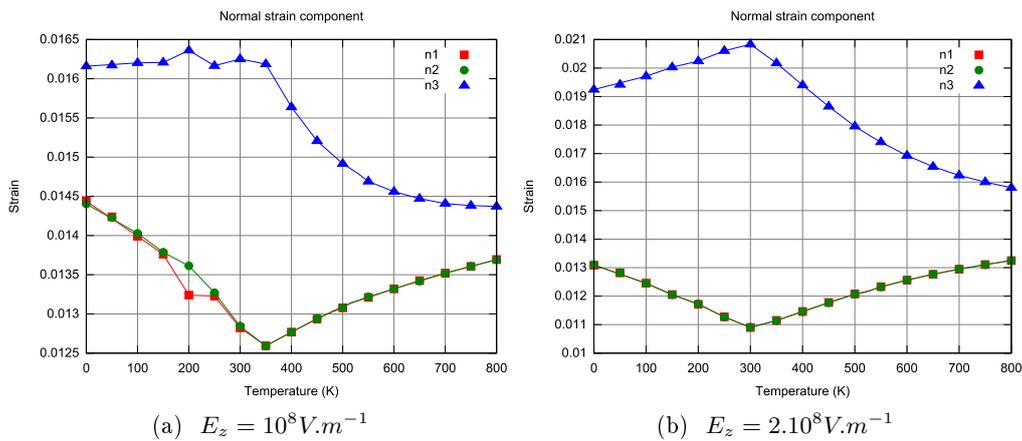


FIGURE 6.30 – Composantes de la déformation normale d'un dot de BT $18 \times 18 \times 18$ enrobé, soumis à un champ électrique homogène selon z , A noter que la déformation de cisaillement s'annule pratiquement pour les champs électriques ci-dessus

6.5.2 Comportement du fil infini

Dans le cas du fil et du plan enrobé, il faut distinguer deux situations : lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe du fil ou du plan et dans le cas où le champ électrique reste parallèle à ces derniers.

Les figures 6.31, montrent le comportement d'un fil infini enrobé, soumis à un champ E_z perpendiculaire à son axe. Tout en maintenant une polarisation selon son axe, le fil infini va naturellement se polariser dans la direction du champ électrique. Le moment toroïdal est bien sûr affecté et va globalement diminuer. En effet la présence d'une polarisation selon les deux composantes de l'espace n'est pas favorable à l'existence d'un moment toroïdal. Le moment toroïdal va donc plus facilement se détériorer dans le cas du fil infini par rapport au cas du dot.

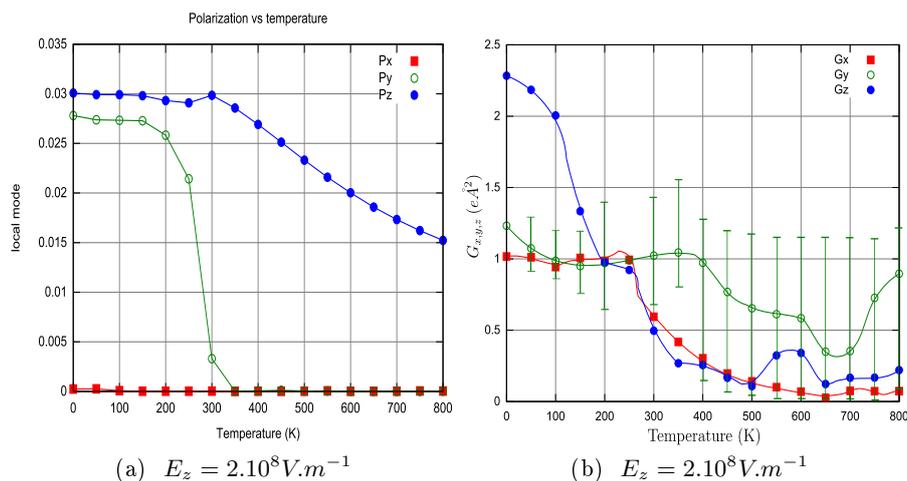


FIGURE 6.31 – Composantes de la polarisation et du moment toroïdal d'un fil infini de BT enrobé de $18 \times 18 \times 18$ mailles pour la cellule de simulation, soumis à un champ électrique perpendiculaire et homogène selon z avec $E_z = 2 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$

Dans le cas où le champ électrique est appliqué parallèlement à l'axe du fil, le résultat est logiquement prévisible. La polarisation va se renforcer mais également le moment toroïdal (figure 6.32).

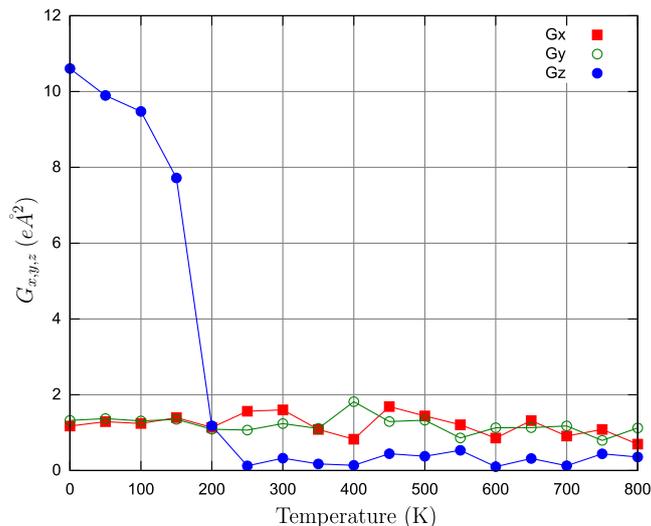


FIGURE 6.32 – Composante du moment toroïdal d’un fil infini enrobé, avec $18 \times 18 \times 18$ mailles pour la cellule élémentaire, soumis à un champ $E_y = 2 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$ parallèle à son axe

6.5.3 Comportement du plan infini

Tout comme le fil, on doit distinguer les situations selon la direction d’application du champ électrique. Les figures 6.33 et 6.34 montrent le comportement de la polarisation et de la déformation d’un plan enrobé soumis à un champ électrique perpendiculaire à sa surface. Nous constatons sans surprises particulières que la polarisation s’oriente dans le sens du champ tout en maintenant une composante perpendiculaire non nulle. Par ailleurs comme le montre la figure 6.34 la déformation liée à la polarisation diminue fortement « l’orthorhombicité » du plan infini.

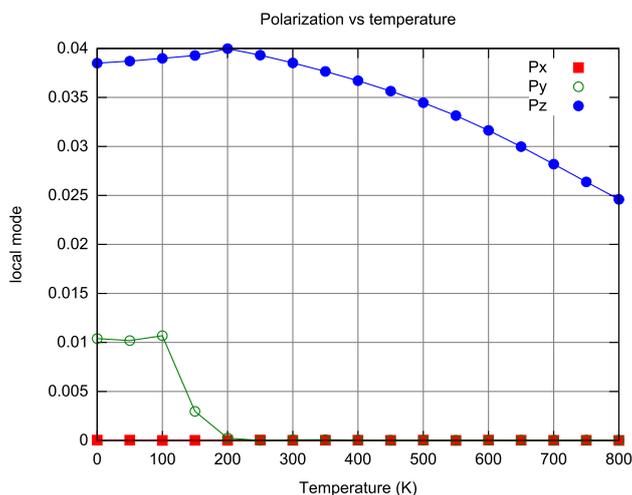


FIGURE 6.33 – Composantes de la polarisation d’un plan infini enrobé, avec $18 \times 18 \times 18$ mailles pour la cellule élémentaire, soumis à un champ $E_y = 2 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$ perpendiculaire à sa base

Les figures 6.33 et 6.34 montrent également une cassure du comportement de la polarisation et de la déformation pour $T \approx 200 \text{ K}$, signe du début d’un comportement de type paraélectrique.

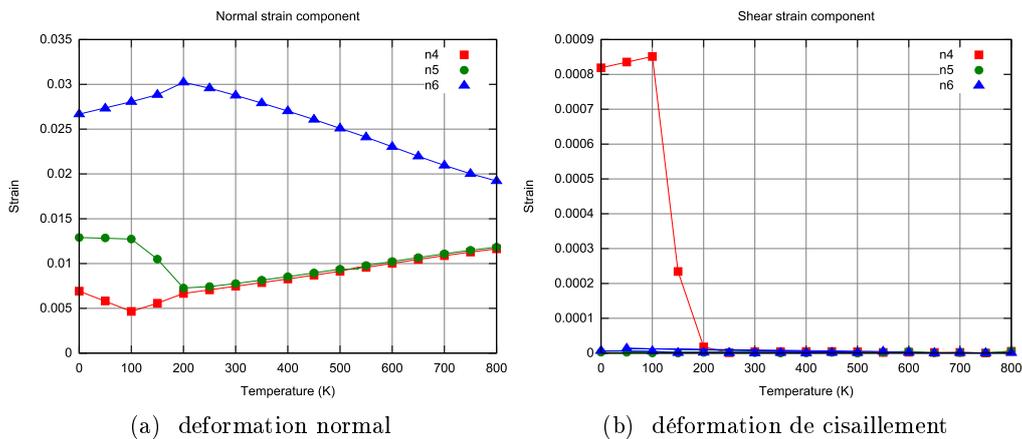


FIGURE 6.34 – Composantes de déformation d'un plan infini enrobé, avec $18 \times 18 \times 18$ mailles pour la cellule élémentaire, soumis à un champ $E_y = 2 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$ perpendiculaire à sa base

6.6 Constante diélectrique du dot enrobé

Puisque le fil infini est le plan infini, présentent encore un caractère ferroélectrique macroscopique, leurs constantes diélectriques est proche dans son comportement et son intensité de celle présente dans le cristal infini. En revanche dans le cas des dots enrobés dans nos simulations, qui ont une température de Curie bien en dessous du zéro absolu, on pourrait s'attendre à trouver une constante diélectrique proche de celle d'un paraélectrique.

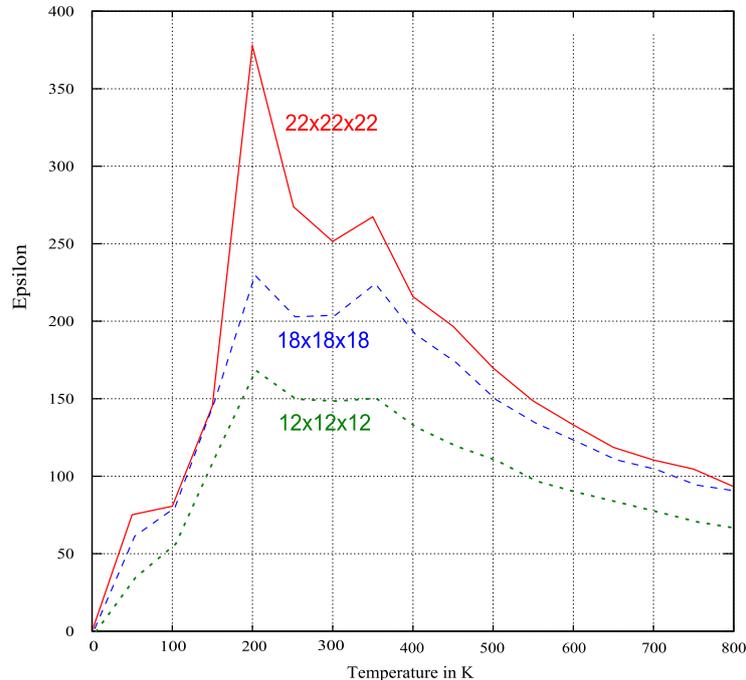


FIGURE 6.35 – Constante diélectrique moyenne (trace du tenseur de permittivité) du dot enrobé. On peut noter la présence de deux pics diélectriques. La taille du dot est indiquée à coté de la courbe

La figure 6.35 montre que si la constante diélectrique à champ nul reste faible, elle ne se comporte

pas comme un paraélectrique et on peut noter la présence de deux pics. Quelle que soit la taille du dot, le premier pic se trouve alentour de 200 K, le deuxième vers 360 K. Bien qu'à basse température ne subsiste qu'une polarisation résiduelle très faible, on peut sans ambiguïté relier le premier pic de la constante diélectrique avec la disparition de cette polarisation à 200 K. Ce pic diélectrique n'est donc présent qu'à très faible champ, et provient de la polarisation résiduelle.

A noter que la faible polarisation permet également d'expliquer la petite différence des composantes du moment toroïdal, en effet il y a une interaction d'énergie positive entre le moment toroïdal et la polarisation perpendiculaire, et qui tend à faire baisser l'intensité de l'un ou de l'autre.

Le deuxième pic diélectrique, ne peut en revanche être relié à une quelconque polarisation puisque cette dernière est nulle à partir de 200 K. Nous pouvons néanmoins relier ce deuxième pic à la disparition du moment toroïdal et des composantes du tenseur de déformation vers 400 K. Nous verrons par la suite une explication simple du phénomène.

6.7 Comparaison entre le formalisme de Landau et l'H.E

A partir des calculs précédents on peut donc répondre - au moins partiellement - à la question de la pertinence du modèle de Landau pour les nano-systèmes core-shell. Pour cela, il peut être intéressant de comparer la configuration de la polarisation macroscopique obtenue par le modèle de Landau, et par le calcul H.E .

Il faut toutefois mentionner que les comparaisons quantitatives qui vont suivre nécessitent une première étape de calibration, à partir du cristal infini. En effet l'hamiltonien effectif prédit pour le cristal infini des valeurs de polarisation un peu surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Les valeurs de polarisation ont donc été renormalisées pour la comparaison (par un facteur 0.83 environ). D'autre part la valeur de la permittivité d'enrobage dans les calculs GLD à été légèrement modifiée (3.8 au lieu de 3) pour mieux se rapprocher du comportement dans l'H.E. Cette différence peut provenir de la modélisation imparfaite en H.E d'un diélectrique continu comme un réseau discret de dipôles.

Intéressons nous dans un premier temps le cas des dots enrobés. Nous avons vu que l'hamiltonien effectif prédit une très faible polarisation, et une perte du caractère ferroélectrique (pour un enrobage $\epsilon \approx 3$). Pour un enrobage de même permittivité⁵ et de même épaisseur , la GLD prédit une translation de la température de Curie vers des températures absolues négatives (par exemple pour la maille 6, on trouve $T_c \approx -1700K$) et donc également une perte du caractère ferroélectrique du BaTiO₃. On peut donc dire que la polarisation prévu reste dans les deux cas nulle ($P_1 = P_2 = P_3 = 0$). Attention cela ne signifie pas que les phases cristallines sont les même puisque le moment toroïdal - non prévisible par la GLD - peut déformer la maille.

La figure 6.36 montre une comparaison des prédictions de la polarisation pour le plan et le fil infini, obtenue par hamiltonien effectif et par l'énergie libre de Landau. Les zones colorées correspondent aux prédictions de la théorie de Landau tandis que les points correspondent aux transitions observées dans l'hamiltonien effectif, notons en référence au cristal infini, nous avons appelé T (tétragonal) la situation ou $P_x \neq 0, : P_y = P_z = 0$ et de même pour O et C . Malgré le léger décalage, on voit que les deux formalismes sont en très bon accord.

De même pour la figure 6.37ou est représenté une comparaison du diagramme de polarisation en fonction de la température pour un dot de $18 \times 18 \times 18$ mailles enrobé par une maille, dans le cadre de l'hamiltonien effectif (trait continu et points) et celui de la théorie de Landau (traits en pointillés).

5. Comme nous l'avons déjà mentionné, pour passer de la constante diélectrique de la modélisation par Hamiltonien effectif à celle de Landau il faut multiplier cette dernière par ϵ_∞ du BT, soit (≈ 5.21)

Dans le cas du fil infini et du plan infini les configurations de la polarisation déduites par H.E et GLD sont très proches tant qualitativement (figure 6.36) que quantitativement

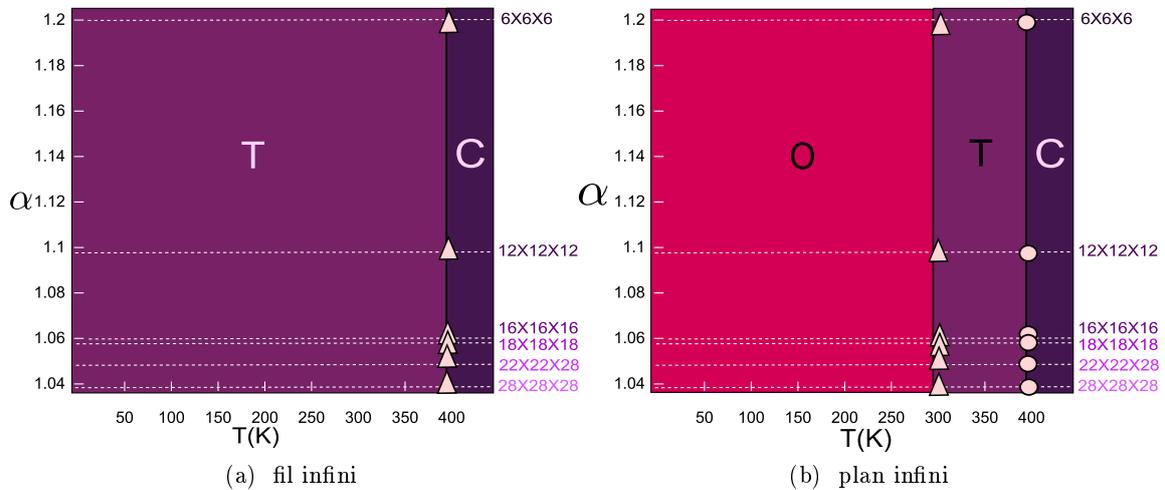


FIGURE 6.36 – Diagramme de phase des nanocomposite dans les deux formalismes. En ordonnée α le rapport d'enrobage et à droite sa correspondance avec les cellules de simulation utilisées

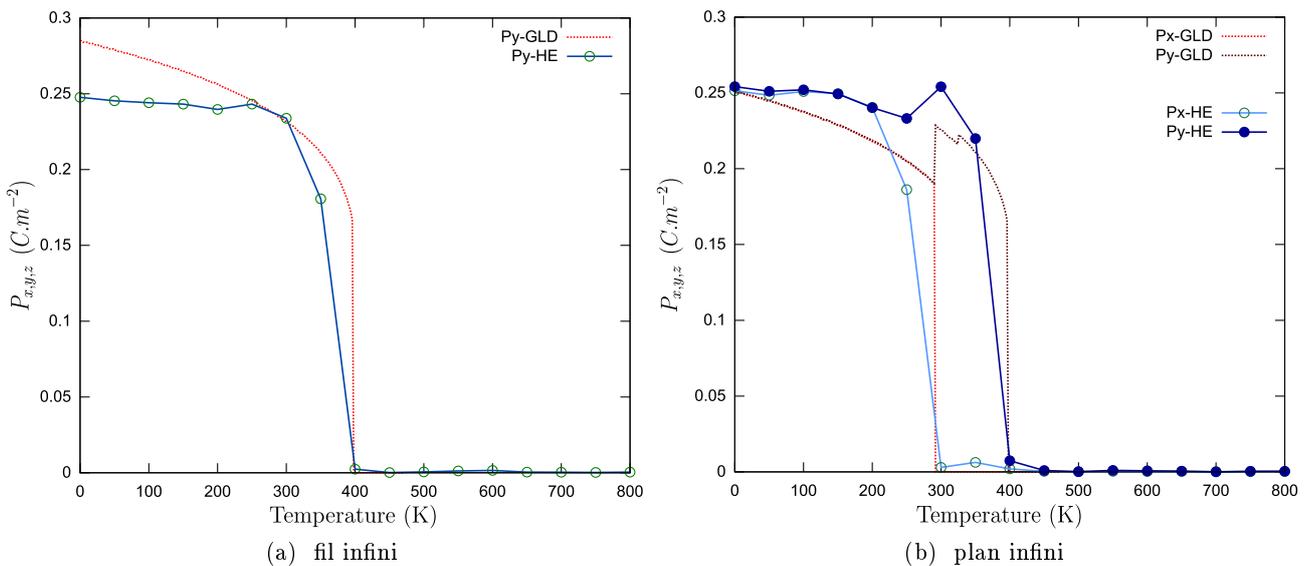


FIGURE 6.37 – Polarisation de nanocomposite en fonction de la température dans les deux formalismes.

La figure 6.38 montre à 300K la comparaison entre la polarisation des dots enrobées en fonction du champ électrique dans le cadre de l'hamiltonien effectif et dans celui de la théorie de Landau. Les deux approches sont en bon accord pour des champs électriques faibles ($E_z < 10^8$ V/m).

En champ fort ($E_z > 10^8$ V/m) en revanche on constate que la polarisation donnée par la GLD est d'autant plus grande (par rapport à son équivalent HE) que le diamètre du grain est important. **Cette différence peut parfaitement s'expliquer, par la modélisation imparfaite de la silice avec une pseudo-pérovskite.** En effet à l'image d'une pérovskite ferroélectrique, à fort champ la constante diélectrique d'une telle pseudo-silice perd de sa linéarité et en conséquence diminue progressivement. Or comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le champ électrique

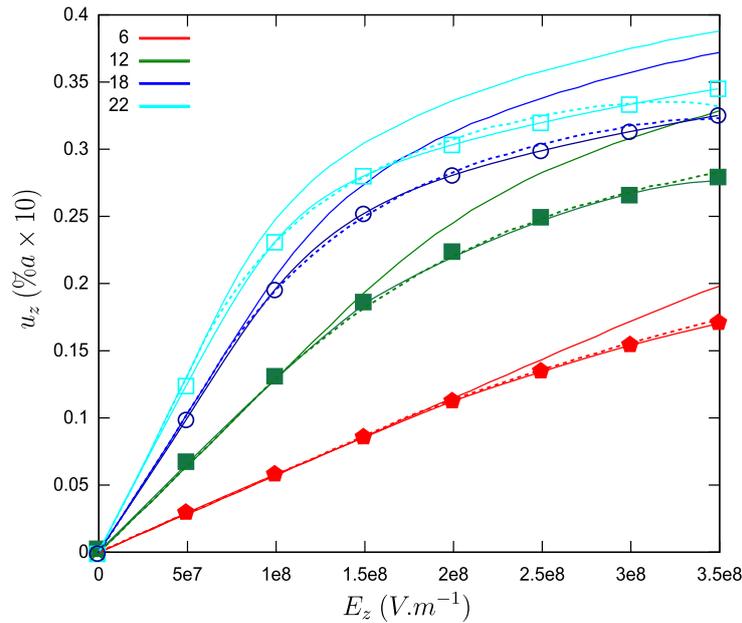


FIGURE 6.38 – Comparaison entre le mode local prédit à 300K par l'hamiltonien effectif et celui prévu par la théorie de Landau dans le cas d'un dot enrobé (épaisseur de une maille) soumis à un champ électrique selon z . La couleur est liée à la taille de la cellule. Les courbes accompagnées de points représentent les prédictions de l'hamiltonien effectif. Les courbes "nues" sont celles de la théorie de Landau avant correction. Les traits pointillés correspondent aux prédictions de la théorie de Landau après correction où l'on considère (à juste titre) que la pseudo-silice a un comportement diélectrique approximé par la figure 6.39. a correspond au paramètre de maille du BaTiO_3 cubique, le mode local est donc ici exprimé relativement au paramètre de maille du cristal

dans l'enrobage et d'autant plus fort que ce dernier est mince. Ce qui explique pourquoi pour les grandes tailles la différence est plus marquée.

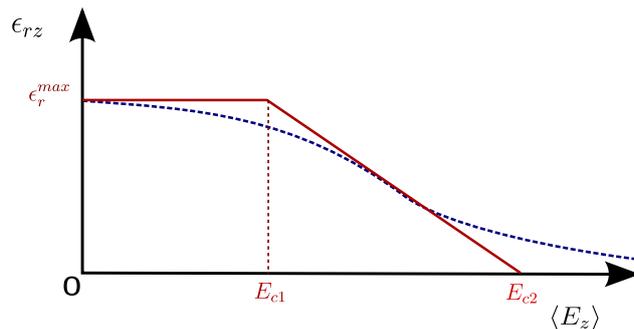


FIGURE 6.39 – Comportement de la constante diélectrique modélisée dans l'énergie libre de Landau, pour mimer plus correctement le comportement de la pseudo-pérovskite de silice avec le champ électrique interne. Notez qu'il s'agit d'un modèle simpliste, la courbe pointillée montre un comportement plus réaliste. Dans notre cas $E_{c1} = 3 \cdot 10^8 \text{V.m}^{-1}$, $E_{c2} = 2.5 \cdot 10^9 \text{V.m}^{-1}$ et $\epsilon_r^{\text{max}} = 3.8$

On peut corriger cet effet en considérant une pseudo-silice avec le comportement simplifié de la figure 6.39. Avec cette correction, la figure 6.38 (traits pointillés) montre à 300 K un très bon accord entre les deux prédictions.

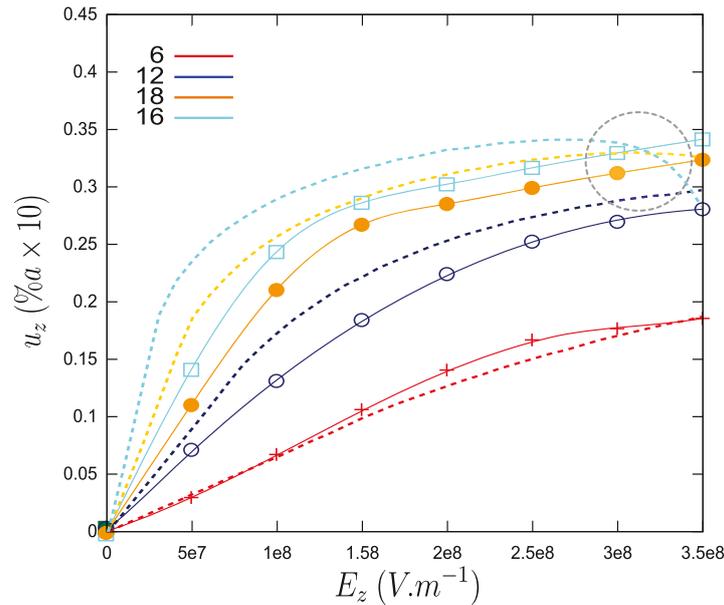


FIGURE 6.40 – Polarisations des dots soumis à un champ électrique selon z avec $T = 0K$. Contrairement au cas du dot à 300K, la polarisation est largement surestimée dans le modèle de Landau par rapport aux prévisions de l’hamiltonien effectif.

La figure 6.40 montre que dans le dot à 0K en revanche, la polarisation est largement surestimée dans la théorie de Landau, par rapport aux calculs H.E . Nous expliquerons cette différence dans la suite après avoir considéré le cas du fil. A noter que dans la figure 6.40, le comportement de la polarisation prédit par la GLD pour le dot $18 \times 18 \times 18$ avec $E_z > 3 \cdot 10^8$ est singulier. Ce comportement anormal provient de la simplicité du modèle utilisé pour mimer la pseudo-pérovskite par le modèle de la figure 6.39. En effet dans ce modèle, quand le champ électrique ressenti dans l’enrobage atteint des valeurs de l’ordre de $2.5 \cdot 10^9$ V/m, la permittivité relative retombe brusquement à 1.

La figure 6.41 compare les résultats obtenus pour la polarisation en fonction du champ pour le fil auquel est appliqué un champ électrique perpendiculaire. Cette figure montre un accord très correct entre les deux théories tant à 300K qu’à 0K.

A ce stade, on peut donc noter à partir des figures précédentes, que le bon accord entre les deux formalismes pour une permittivité finalement très proche (3 et 3.8) témoigne dans notre cas du fait **que les interactions élastiques entre la surface et l’enrobage influencent peu le comportement du dot**. Les différences observées sont donc sans doute l’œuvre majoritaire de la constante diélectrique.⁶.

Interprétation

Comme nous l’avons déjà mentionné, on comprend intuitivement que la polarisation dans une direction du repère cartésien, va s’opposer à la formation d’un moment toroïdal dans les directions perpendiculaires. On peut décrire cela comme une énergie d’interaction positive entre un moment toroïdal et la polarisation selon la même composante. Le fait que le calcul par GLD surestime un peu la polarisation en fonction du champ électrique par rapport au calcul H.E provient donc du fait qu’il ignore totalement l’interaction entre le moment toroïdal et la polarisation.

⁶. Ce qui explique pourquoi, les nano-céramiques peuvent être considérées en pratique comme un système core-shell effectif

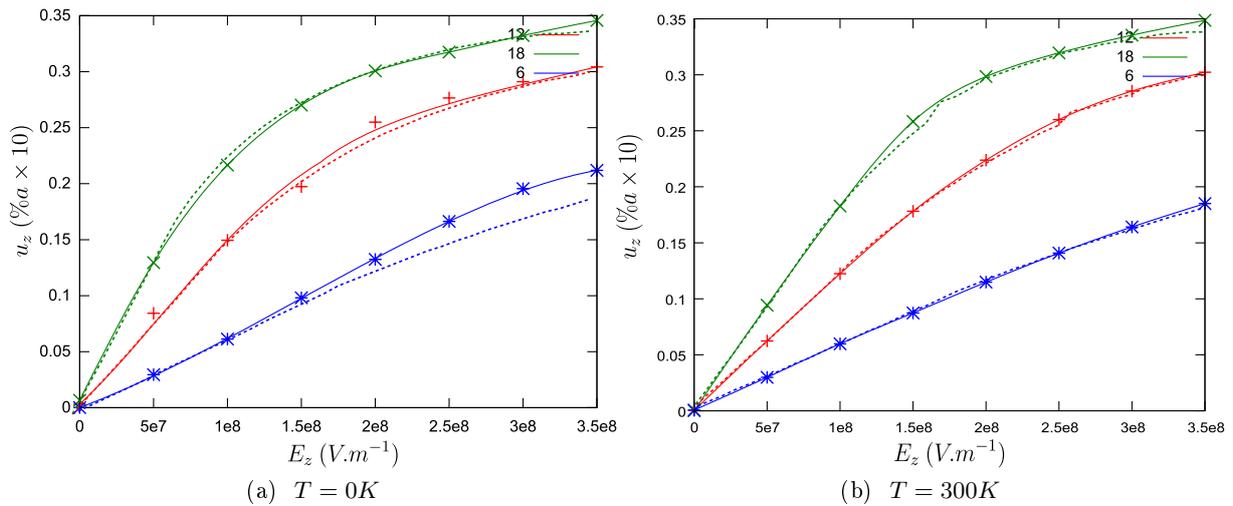


FIGURE 6.41 – Comparaison du diagramme de polarisation en fonction du champ électrique pour un fil infini de $18 \times 18 \times 18$ mailles enrobé par une maille de pseudo-silice, dans le cadre de l'hamiltonien effectif (trait continu et points) et celui de la théorie de Landau (traits en pointillés). On remarque un très bon accord tant à haute température qu'à 0 K

Comme le montre les figures 6.10 et 6.11, à 300K les dots enrobés possèdent un moment toroïdal beaucoup plus faible qu'à 0K. L'énergie d'interaction entre \vec{G} et \vec{P} est subséquentement plus faible. Le système se comporte alors comme un système quasi-homogène (en polarisation) et est décrit de manière équivalente autant par l'H.E que par la GLD. A contrario dans le cas du fil infini à 0K, comme le montre la figure 6.42, les composantes du moment toroïdal perpendiculaires à la polarisation selon z décroissent rapidement lorsque le champ électrique augmente. L'interaction entre \vec{P} et \vec{G} est donc rapidement diminuée, et le fil infini - contrairement au dot - est décrit de manière similaire tant à 0K qu'à plus haute température. **On peut donc en déduire que dans les systèmes core-shell, la théorie de Landau et l'hamiltonien effectif se rejoignent lorsque les interactions entre le moment toroïdal et la polarisation restent faibles, le seul paramètre pertinent reste alors la polarisation.**

Pour le plan infini la comparaison entre les deux formalismes aboutit à l'effet inverse. Ainsi comme le montre la figure 6.43, et ce, quelle que soit la température, les deux courbes sont en désaccord. Cette fois ci le modèle core-shell de Landau prédit une polarisation bien plus faible que celle calculée par l'hamiltonien effectif.

Ce désaccord doit probablement être mis en relation avec le paramètre d'ordre observé dans le plan infini, mais également car dans le plan, le champ dépolarisant ressenti à l'échelle nanométrique ne corrobore pas tout à fait avec le modèle continu utilisé dans notre cas. Des études complémentaires restent néanmoins nécessaires pour déterminer avec précision l'origine de ce désaccord.

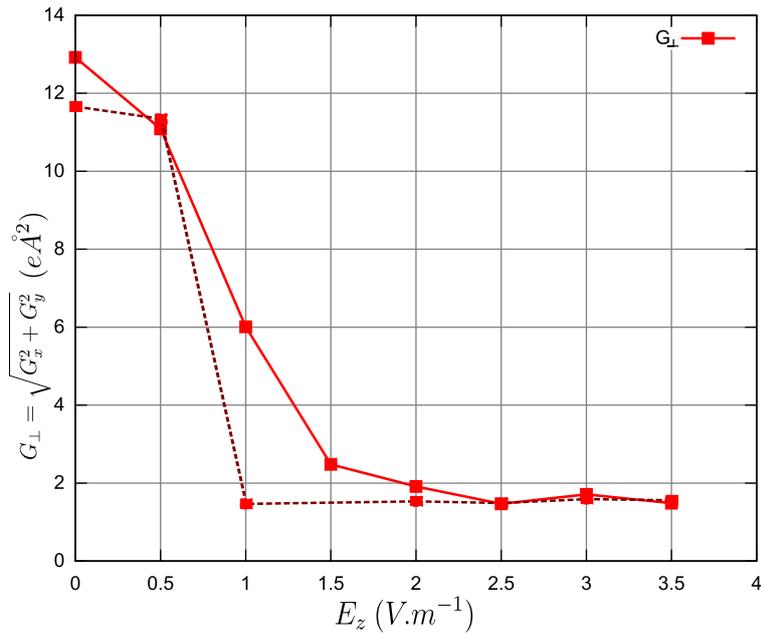


FIGURE 6.42 – $|G| = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}$ en fonction du champ électrique selon z . La courbe continue, correspond au dot enrobé, la courbe en pointillée fait référence au fil enrobé. On constate donc que les composantes perpendiculaires décroissent plus rapidement dans le cas du fil que dans le cas du dot

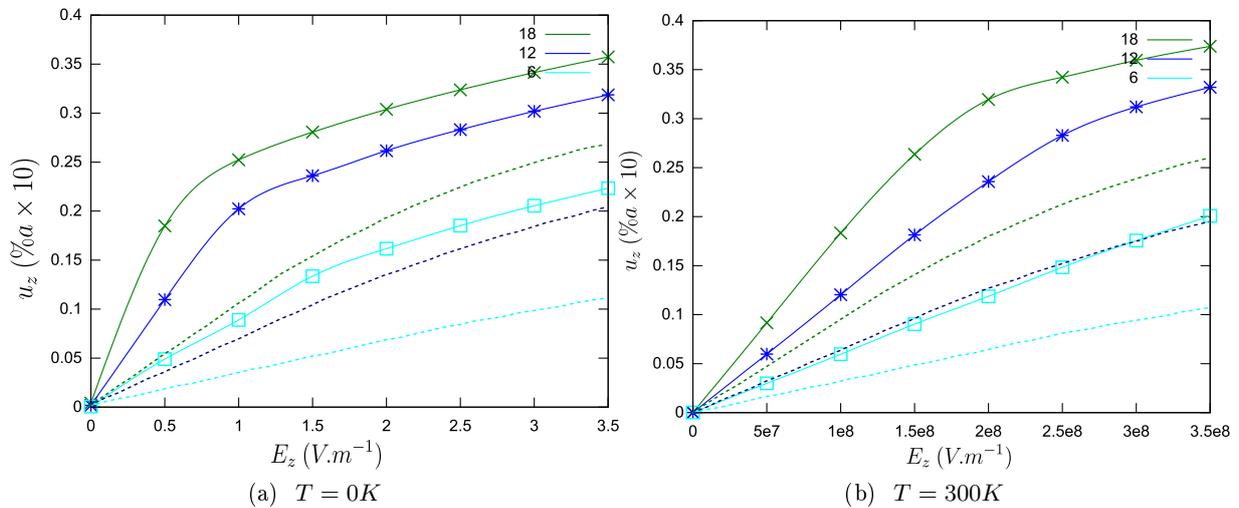


FIGURE 6.43 – Comparaison du diagramme de polarisation en fonction du champ électrique pour le plan infini enrobé par une maille de pseudo-silice, dans le cadre de l'hamiltonien effectif (ligne continue et points) et celui de la théorie de Landau (ligne pointillée). La théorie de Landau sous estime largement la polarisation en fonction du champ électrique

6.8 Enrobage plus faible et/ou de plus grande permittivité

Nous avons modélisé dans les sections précédentes des dots suffisamment enrobés pour qu'ils perdent pratiquement complètement leurs polarisations rémanentes macroscopiques. Il est bien sûr

intéressant d'étudier le cas d'enrobages de très faible épaisseur et/ou de plus grande permittivité ce qui aboutirait à un champ dépolarisant ressenti bien plus faible. Ces cas de figure permettent de comprendre la transition entre le cristal infini et le dot complètement « dépolarisé ». Malheureusement, comme nous l'avions fait remarquer, baisser l'épaisseur relative nécessite d'augmenter la taille de la cellule élémentaire et donc le temps de calcul de manière très importante. Ainsi les modélisations avec de faibles épaisseurs d'enrobages peuvent rapidement dépasser les ressources disponibles sur des supercalculateurs.

En revanche augmenter la permittivité peut paraître plus évident. Avec notre code cependant il est nécessaire d'émettre quelques réserves. En effet, simuler un diélectrique de grande constante diélectrique à l'aide d'une pseudo-pérovskite, entraîne invariablement l'apparition d'une permittivité fortement non linéaire en champ et en température, qui en définitive ne simule donc pas correctement un diélectrique linéaire (Notons que c'était déjà le cas des pseudo-pérovskites de silice aux forts champs).

Les différents essais de pseudo-pérovskites à l'aide de l'hamiltonien effectif ont montré que pour $\epsilon_r > 20$ les pseudo-pérovskites adoptent un caractère ferroélectrique et ne simulent donc pas correctement le diélectrique linéaire d'enrobage pour un champ électrique non nul. A noter que jusqu'à $\epsilon_r \approx 20$, le comportement des systèmes enrobés restent très similaires à celui décrit dans les sections précédentes pour la pseudo-pérovskite de silice (et ne présente donc pas d'intérêt particulier à figurer ici).

Cependant, si on se restreint au cas où le champ appliqué est nul, on peut approximer le diélectrique d'enrobage par des ferroélectriques de permittivité quasiment constante avec la température. Dans ce cas là, les expériences de modélisations ont montré une limite autour de $\epsilon_r \approx 90$. Au delà de cette limite les pseudo-pérovskites présentent des pics diélectriques caractéristiques des transitions de phase et ne peuvent plus modéliser un diélectrique.

A l'approche de la limite $\epsilon_r \approx 90$, il est intéressant d'observer le comportement du dot enrobé. En effet comme le montre la figure 6.44 dans ce cas là, nous observons une diminution de deux des composantes du moment toroïdal, et une apparition de la polarisation spontanée le long de la troisième composante de \vec{G} ,

Par ailleurs la coexistence des deux paramètres d'ordre P et G n'est microscopiquement pas complètement similaire à celle que l'on a observé dans le fil infini. En effet la figure 6.45 montre la projection des modes locaux sur un plan Oxy, on constate que le centre du vortex est déporté et qu'apparaît une zone mono-domaine. Ceci s'explique par le fait que pour des champs dépolarisants faibles (c'est à dire pour des faibles épaisseurs et/ou des enrobages de grande permittivité), les charges de surfaces résiduelles de la zone mono-domaine, peuvent être écrantées en adoptant ce type de configuration. La figure 6.46 résume de manière schématique l'évolution du moment toroïdal en fonction du coefficient de dépolarisation β . Ces résultats sont en accord raisonnable avec une autre approche indirect du système core-shell que nous abordons à présent.

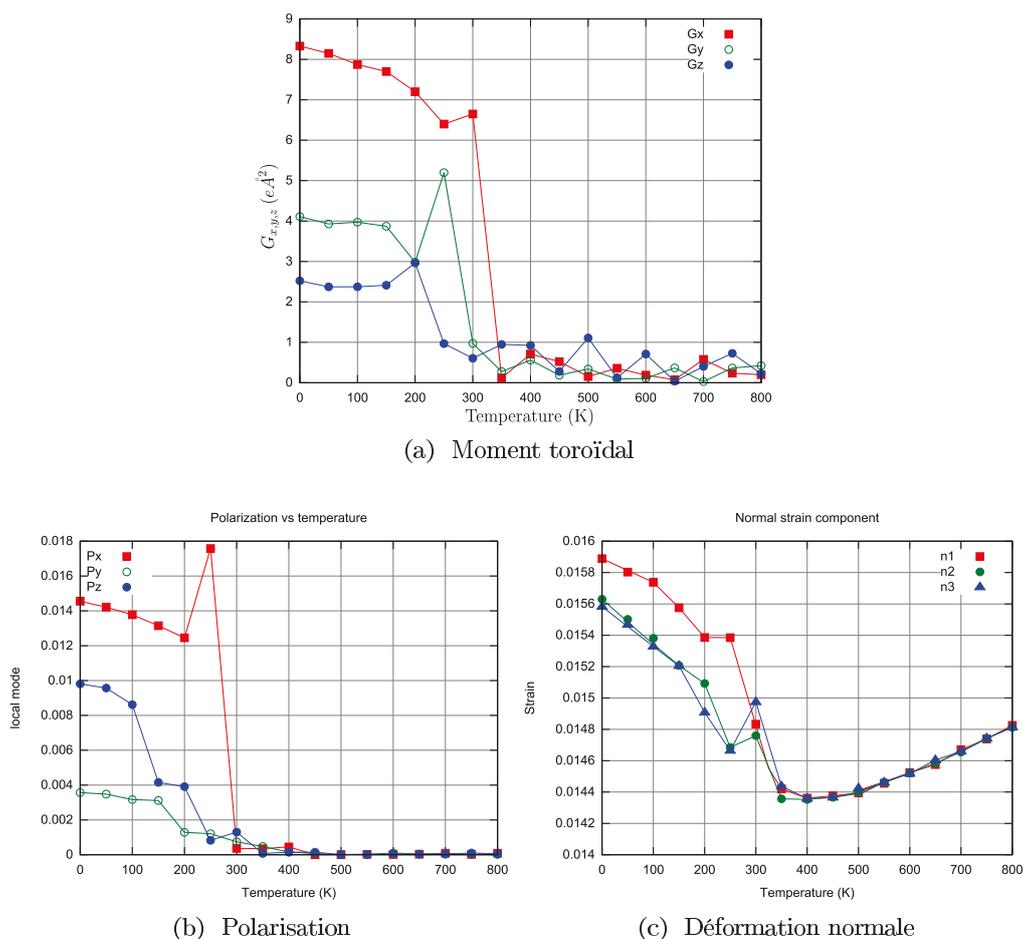


FIGURE 6.44 – Comportement d'un dot de BaTiO_3 $12 \times 12 \times 12$ mailles enrobé par une pseudo-pérovskite avec $\epsilon_r \approx 90$ et une épaisseur de une maille.

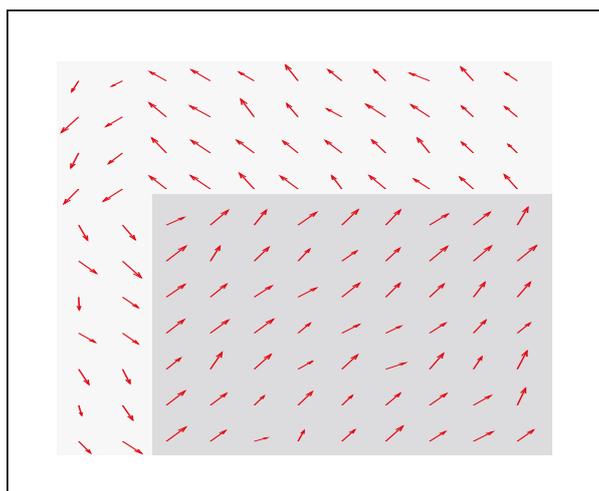
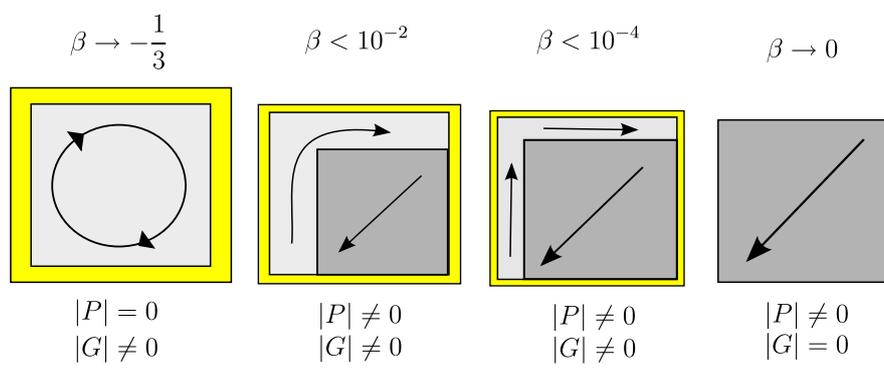


FIGURE 6.45 – Projection sur O_{xy} des modes locaux du plan $z = 6$, d'un dot de BaTiO_3 de taille 12 avec une maille d'un diélectrique de permittivité $\epsilon_r \approx 90$ à $T = 100\text{K}$. Les zones colorées permettent de distinguer les deux types d'organisations des modes locaux : une zone mono-domaine et une zone toroidale périphérique

FIGURE 6.46 – Evolution du couple vortex/polarisation avec β croissant

6.9 Dot isolé avec une constante d'écrantage

Puisque diminuer l'épaisseur de l'enrobage ou augmenter sa permittivité restent des solutions relativement limitées, il est intéressant d'aborder une autre stratégie pour pouvoir simuler le système core-shell. Pour rappel l'effet du core-shell dans l'approximation du champ effectif moyen est naturellement modélisé comme celui d'une contribution d'un champ effectif moyen de dépolarisation.

Les vérifications numériques dans le cas du dot ont montré un bon accord avec les systèmes discrets. **Une stratégie alternative consiste donc à simuler un dot isolé auquel on va appliquer un champ d'écrantage partiel.** Ce qui revient à modéliser un champ dépolarisant partiel.

Cette approche a été abordée dans le cadre du travail de thèse de L. Louis et al [?] . Dans cette étude les auteurs partent d'un dot isolé dans le vide, et soumis à un champ dépolarisant partiellement écranté. Pour pouvoir modéliser l'écrantage partiel les auteurs utilisent l'expression suivante :

$$\varepsilon_{\text{Heff}(p_i, V_1, \eta)}^{\text{Tot}} = \varepsilon_{\text{Heff}(p_i, V_1, \eta)} + \beta \sum_i \langle E_d \rangle \cdot p_i \quad (6.9.1)$$

où $\varepsilon_{\text{Heff}(p_i, V_1, \eta)}^{\text{Tot}}$ représente l'énergie totale du dot. Cette dernière est le résultat de l'énergie du dot dans le vide $\varepsilon_{\text{Heff}(p_i, V_1, \eta)}$ (et qui ressent donc complètement le champ dépolarisant), auquel on soustrait une partie de l'énergie du champ dépolarisant $\beta \sum_i \langle E_d \rangle \cdot p_i$. Comme au deuxième chapitre, le champ dépolarisant moyen peut être obtenu à l'aide de l'expression de Ponomareva et al..

C'est le coefficient β qui décide de la fraction du champ dépolarisant ressentie par l'échantillon, on peut le considérer comme une constante d'écrantage réglée par le modélisateur. Pour $\beta = 1$ le champ dépolarisant est complètement écranté et le grain se retrouve donc en condition de court-circuit. Au contraire pour $\beta = 0$, le champ dépolarisant ressenti est maximum. Le dot est donc en condition de circuit ouvert. Toutes les situations intermédiaires simulent donc d'une certaine manière un dot enrobé en condition périodique infini.

Attention cependant de noter que le coefficient β que nous avons utilisé dans la partie analytique du chapitre 2, ne correspond pas directement au coefficient β utilisé ici, on peut approximativement mettre en relation les deux β :

$$\beta_{HE} = (1 + 3\beta_{GLD}) \quad (6.9.2)$$

Où β_{HE} est le coefficient utilisé ici et β_{GLD} celui du chapitre 2.

La figure 6.47 montre le résultat dans le cas d'un dot en circuit ouvert ($\beta = 0$). Nous constatons que ce dernier a un comportement qualitatif similaire à celui observé dans le cas des dots enrobée (c'est à dire $G_x = G_y = G_z \neq 0$ et $P_x = P_y = P_z = 0$). Des différences apparaissent cependant au niveau des températures où le moment toroïdal s'annule, à 300K ici contre 400K environ dans nos simulations de dots enrobés.

L'origine de cette différence peut se comprendre à l'aide de la figure 6.48 qui correspond à la situation où le dot est en court-circuit ($\beta = 1$). Dans ce cas, tout comme dans le cristal infini, le moment toroïdal disparaît et l'échantillon devient ferroélectrique. Néanmoins la phase orthorhombique n'apparaît plus et les températures de transitions sont largement abaissées. Dans cette modélisation, le dot en condition de court-circuit ne se comporte donc pas comme le cristal infini. En effet rappelons qu'il est placé dans le vide, et **on ne peut plus en conséquence négliger l'énergie d'interaction élastique entre la surface et l'enrobage** (qui ici correspond au vide)

7.

7. Dans notre cas en revanche, le dot ne se trouvait pas dans le vide, et l'interaction avec la pseudo-silice se rapproche beaucoup plus de l'interaction BT-BT, c'est pourquoi on pouvait négliger l'énergie d'interaction élastique, et mimer

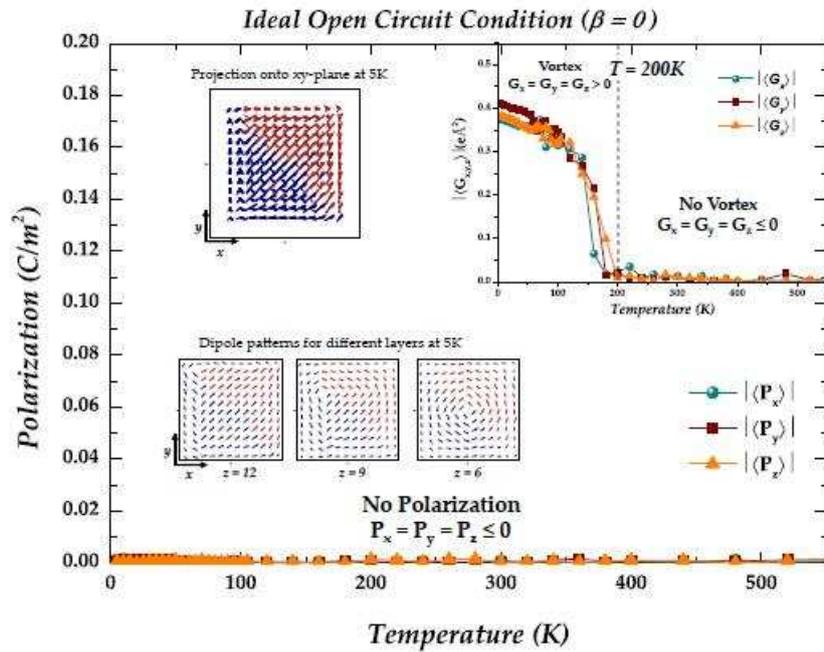


FIGURE 6.47 – comportement de la polarisation et du moment toroïdal avec la température d’un dot de BaTiO₃ de 12 × 12 × 12 isolé dans le vide, en conditions de circuit ouvert. Figure tirée du travail de thèse de L. Louis

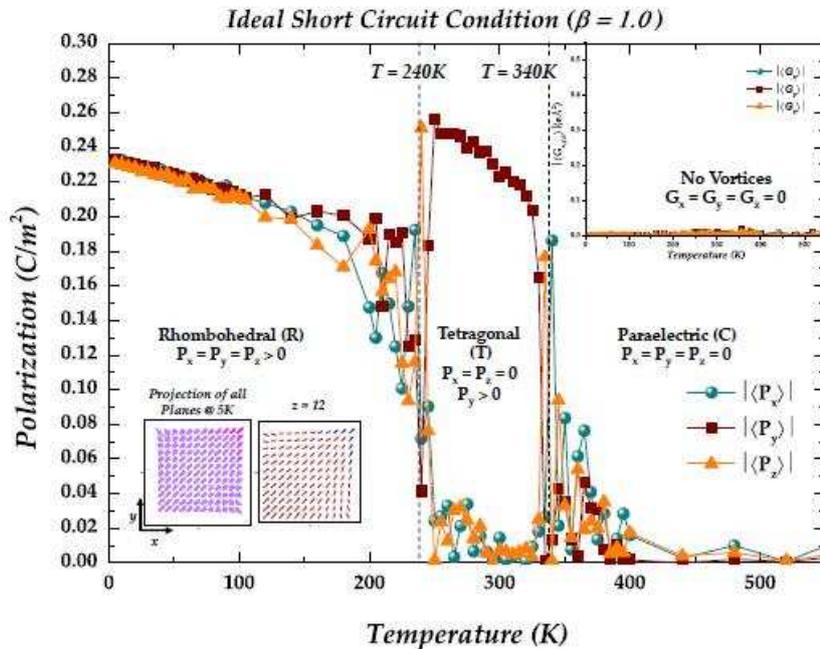


FIGURE 6.48 – comportement de la polarisation et du moment toroïdal avec la température d’un dot de BaTiO₃ de 12 × 12 × 12 mailles. Le dot est isolé (dans le vide), en conditions de circuit fermé. Figure tirée du travail de thèse de L. Louis

malgré tout correctement le comportement du dot calculé par HE. La réalité est probablement plus complexe, mais se rapproche malgré tout de notre cas, en effet il n'existe pas de coupure nette au niveau de l'enrobage et l'interaction élastique est très progressive

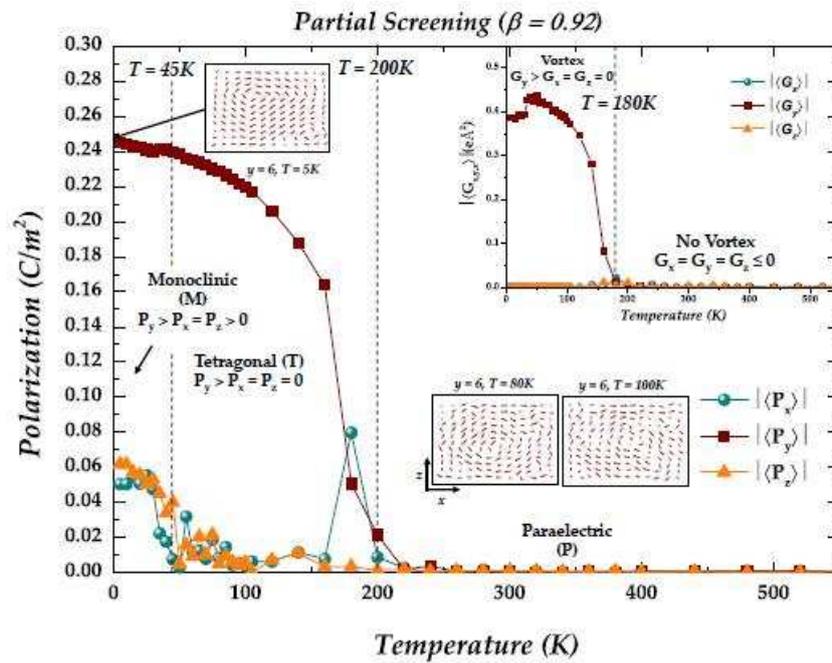


FIGURE 6.49 – comportement de la polarisation et du moment toroïdal avec la température d'un dot de BaTiO_3 de $12 \times 12 \times 12$ isolé dans le vide, avec un écranage partiel. Figure tirée du travail de thèse de L. Louis.

Regardons à présent le cas du dot partiellement écrané pour $\beta = 0.92$ de la figure 6.49, on observe une configuration de \vec{P} et \vec{G} qui rappelle celle observée plus haut dans le cas du dot enrobé avec $\epsilon_r = 90$ dans la figure 6.45.

Comme le montre la figure 6.50 à partir de $\beta \approx 0.96$, le moment toroïdal disparaît et la polarisation reprend le dessus. Les configurations microscopiques rappellent ainsi le modèle de la figure 6.46. Bien que des comparaisons quantitatives ne soient donc pas possibles, il existe une similitude qualitative évidente entre les deux approches.

Ce graphique permet donc de conjecturer que même à basse température, un dot faiblement enrobé ou avec un ϵ_r important, peut être correctement décrit par la GLD, car ne subsiste alors que la polarisation. Cette dernière hypothèse permet peut être d'expliquer pourquoi le comportement des nanocéramiques est assez bien décrit par l'énergie de Landau classique auquel on rajoute l'énergie du core-shell.

6.9.1 Moment toroïdal et théorie de Landau

Puisque le moment toroïdal, est un nouveau paramètre d'ordre, propre au système core-shell (ou au dot isolé qui est le cas extrême du dot isolé). On est tenté de se demander si, au moins d'un point de vue qualitatif, ce paramètre d'ordre peut être intégré au modèle phénoménologique du ferroélectrique. On obtiendrait alors un cas intéressant où la modélisation ab-initio permet d'alimenter un modèle globalement phénoménologique.

Bien que formellement, une étude détaillée de l'électrostatique et des symétries d'un moment toroïdal soit nécessaire ; nous allons nous contenter dans la suite de quelques considérations qualitatives pour tenter de dessiner un modèle très simplifié.

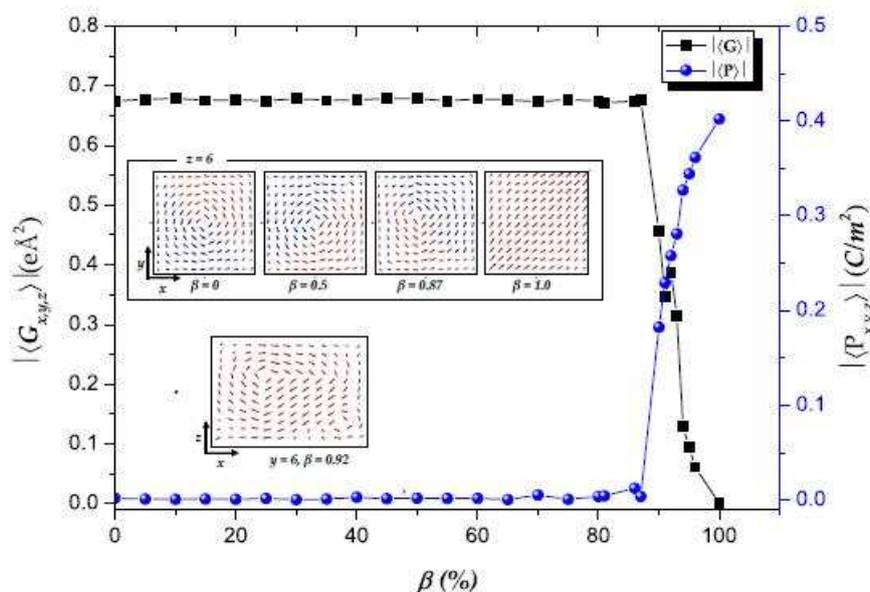


FIGURE 6.50 – Amplitude du moment toroïdal et de la polarisation en fonction du coefficient d'écrantage β à 0K, d'un dot de BaTiO_3 . Figure tirée du travail de thèse de L. Louis

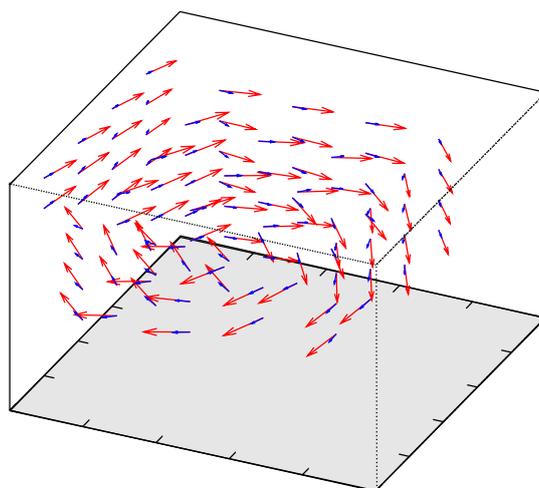


FIGURE 6.51 – Représentation tridimensionnelle des modes locaux (en rouge) d'un dot enrobé de $6 \times 6 \times 6$ mailles à une température de 0K. La direction du champ électrique local est représentée par les flèches bleues. Ce dessin permet de comprendre une des caractéristiques du moment toroïdal, à savoir : le champ électrique local est parallèle au moment dipolaire local. Ce qui permet de minimiser l'énergie électrostatique moyenne dans un système de ce type partiellement isolé

La figure 6.51 met clairement en évidence l'avantage que procure la formation d'un vortex et donc d'un moment toroïdal dans un système totalement ou partiellement isolé. **Le champ électrique local dans un tel système reste parallèle au mode local, ce qui minimise l'énergie électrostatique**⁸. Remarquons que dans un cristal infini polarisé de manière homogène c'est également

8. Bien entendu ceci est vrai pour n'importe quelle taille et configuration de vortex, pas seulement dans le cas représenté par la figure 6.51

le cas. Comme par ailleurs la norme des modes locaux reste relativement homogène le long du vortex, on peut dire que **tout comme pour le cristal infini, les vortex possèdent une énergie électrostatique homogène**. En outre la configuration locale des modes locaux implique également une énergie élastique homogène à l'intérieur du système.

Le comportement d'un vortex devrait à priori être très semblable à celui d'un système homogène, à condition de remplacer la polarisation par la **norme moyenne volumique des moments dipolaires individuels** que nous avons défini plus haut dans la section 6.3.1 (page 139)

A partir des résultats obtenus dans le cadre de l'hamiltonien effectif, on peut donc tracer les grandes lignes sur la forme de l'énergie libre qui doit prendre en compte le moment toroïdal.

- Le potentiel doit avoir une forme similaire à celui de la phase ferroélectrique homogène
- Le moment toroïdal n'étant pas lié à une polarisation macroscopique, on peut donc - en première approximation - considérer que son énergie n'est pas modifiée par les conditions limites (court-circuit ou circuit ouvert).
- Le moment toroïdal décroît avec la température, il possède donc une température critique propre, proche de celle de Curie.
- Pour des enrobages importants les trois composantes du moment toroïdales sont équivalentes jusqu'à la température critique, les interactions entre les composantes sont donc faibles ou nulles.
- La composante α du moment toroïdal est faiblement altérée par la composante α de la polarisation, elle diminue plus franchement si les composantes β, γ de la polarisation sont stabilisées. Il y a donc une interaction d'énergie positive entre la polarisation P_α et les composantes perpendiculaires G_β, G_γ du moment toroïdal. L'interaction entre G_α et P_α étant plus faibles.
- La déformation observée dans les simulations par hamiltonien effectif montre que la déformation peut être reliée aux composantes du moment toroïdal, l'énergie libre inclue donc une énergie d'interaction entre la contrainte et \vec{G}

A l'aide de ces remarques proposons très empiriquement l'énergie libre de la formule (6.9.3).

$$\begin{aligned}
F_{G+P} = & F_P + \alpha'_1(T - T_c)(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2) + \alpha'_{11}(g_1^4 + g_2^4 + g_3^4) \\
& + \alpha'_{111}(g_1^6 + g_2^6 + g_3^6) \\
& + \alpha'_{12}(P_1^2(g_2^2 + g_3^2) + P_2^2(g_1^2 + g_3^2) + P_3^2(g_1^2 + g_2^2)) \\
& + \alpha''_{12}(g_1^2(P_2^2 + P_3^2) + g_2^2(P_1^2 + P_3^2) + g_3^2(P_1^2 + P_2^2)) \\
& + \alpha'_{123}(g_1^2 P_1^2 + g_2^2 P_2^2 + g_3^2 P_3^2) \\
& - Q'_{11}(\sigma_1 g_1^2 \sigma_2 g_2^2 + \sigma_3 g_3^2) \\
& - Q'_{12}[\sigma_1(g_2^2 + g_3^2) + \sigma_2(g_1^2 + g_3^2) + \sigma_3(g_1^2 + g_2^2)] \\
& - Q'_{44}(g_2 g_3 \sigma_4 + g_1 g_3 \sigma_5 + g_2 g_1 \sigma_6)
\end{aligned} \tag{6.9.3}$$

Le tableau 6.3 liste les valeurs du potentiel de Landau modifiées que nous avons utilisé. Les courbes 6.52 permettent de voir que ce potentiel mène à un bon accord qualitatif avec les configurations observées par modélisation H.E. Il convient de remarquer qu'une étude plus détaillée et rigoureuse permettrait sans doute, d'obtenir des résultats comparables quantitativement.

A noter qu'à partir du potentiel de Landau du BaTiO₃ une autre approche dans littérature a été utilisée pour étudier le comportement des nanoparticules isolées. J.Wang et al. [56] ont en effet déterminé la distribution de la polarisation en utilisant des simulations de type *champ de phase* (en anglais *phase field simulation*). Dans ce type de modélisation, on considère - comme dans la GLD -

TABLE 6.3 – Valeur des constantes de la partie de l'énergie libre qui utilise le moment toroïdal comme paramètre d'ordre, les valeurs sont données en unités S.I. Les valeurs ont été choisies pour reproduire qualitativement le comportement observé dans le cadre des modélisations par Hamiltonien effectif.

Constantes	Valeurs	Constantes	Valeurs
$\alpha_1(T)'$	$4.124 \times 10^5(T - 100)$	α'_{11}	0
α'_{111}	1.294×10^{10}	α'_{12}	23.922×10^8
α''_{12}	23.922×10^8	α'_{123}	0
Q_{11}	0.0275	Q_{12}	-0.0108
Q_{44}	0.0147	S'_{11}	8.3×10^{12}

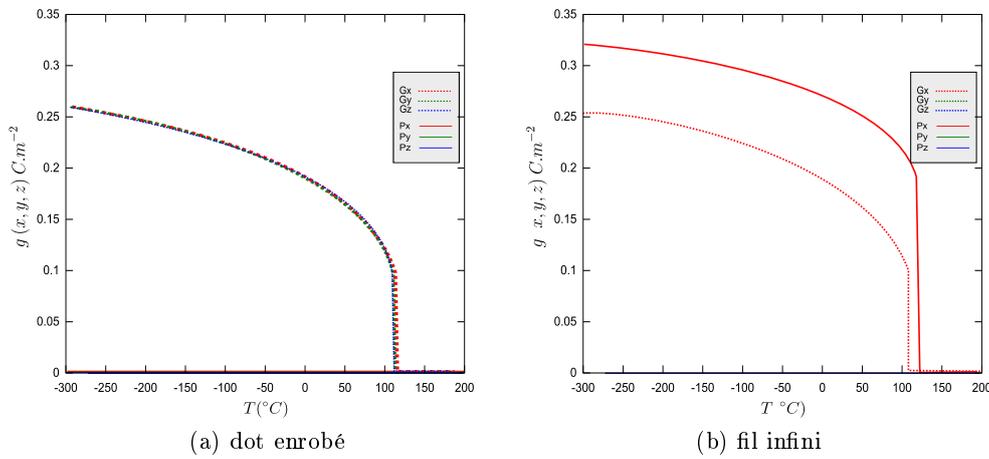


FIGURE 6.52

la particule comme continue, mais on découpe numériquement la particule en petites cellules où le potentiel de Landau est minimisé numériquement (et où, bien sûr, les conditions aux limites doivent être respectées). On parvient itérativement au minimum de l'énergie libre totale. A l'aide de cette technique, les auteurs retrouvent bien la présence de vortex dans le cas du dot, en revanche dans le cas du fil, les vortex ont complètement disparu pour laisser la place à une polarisation uniquement selon l'axe du fil, ce qui ne correspond donc pas tout à fait aux résultats obtenus dans les simulations par hamiltonien effectif.

Le nouveau potentiel de Landau que nous avons déterminé plus haut, peut nous servir à analyser qualitativement le comportement du dot dans le cas de faibles épaisseurs et/ou de forte permittivité (c'est à dire dans le cas d'un faible β). Bien qu'aucune comparaison formelle ne soit possible, nous savons déjà à partir du calcul ab-initio de L. Louis et al. que pour de très faibles valeurs de β , peuvent coexister un vortex et une polarisation homogène. La GLD prédit également un comportement de cette nature avec quelques conséquences intéressantes.

La minimisation d'un tel potentiel montre que contrairement au cristal, il existe trois types d'ordres au sein du nano-cristal. Dans le cas d'une dépolarisation faible (enrobage fin), le seul paramètre d'ordre présent est la polarisation. Dans ce cas là, la céramique se comporte d'un point de vue structural comme dans le cristal de BaTiO_3 . Au contraire, dans le cas d'une dépolarisation importante (enrobage épais et/ou de faible permittivité), le seul paramètre d'ordre en jeu est le moment toroïdal.

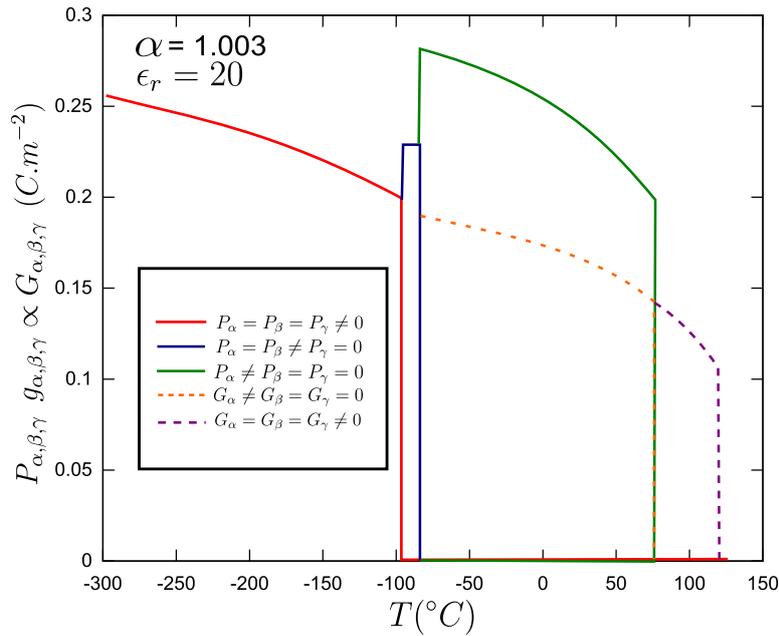


FIGURE 6.53 – Polarisation et moment toroïdal d'un dot de BaTiO_3 enrobé avec $\epsilon_r = 20$ et $\alpha = 1.003$

Dans un cas pareil, les trois composantes du moment toroïdal sont égales et le grain ne possède plus de polarisation macroscopique. Bien que dans ce dernier cas la céramique n'apparaît plus ferroélectrique d'un point de vue macroscopique, la maille moyenne n'apparaît pas complètement cubique mais légèrement rhomboédrique à cause de la présence du vortex. Pour la suite, en référence à la polarisation, nous appellerons ce type de structure "phase pseudo-cubique" (C'). Il existe également des cas intermédiaires où il y a coexistence d'une composante de la polarisation et du moment toroïdal, les deux étant parallèles. Dans ce cas également la maille moyenne n'apparaîtra pas totalement quadratique à cause de la composante non nulle du moment toroïdal. Dans la même logique que précédemment on appellera ce type de structure "phase pseudo-quadratique" (T'). A noter que les calculs ne montrent pas l'existence de phase "pseudo-rhomboédrique" et "pseudo-orthorhombique".

La figure 6.53 montre par exemple la situation d'un dot enrobé avec $\epsilon_r = 20$ et $\alpha = 1.003$, on remarque, qu'à partir de la transition O-T, il y a coexistence d'un vortex et de la polarisation selon la même composante de l'espace, c'est donc en réalité une transition $O - T'$. On note par ailleurs, que même après la disparition de toute polarisation, subsiste une configuration avec trois composantes de G non nulles (c'est à dire la présence d'une phase pseudo-cubique jusqu'à T_c). Enfin la phase orthorhombique s'étend sur une plage de températures plus étroite que pour le cristal.

la figure 6.54 résume le comportement des dots enrobés pour différents rapports d'enrobages α . On note la disparition de la phase orthorhombique à partir de $\alpha \approx 1.004$. Par ailleurs les couleurs représentent la présence d'un ou plusieurs vortex, la norme du moment toroïdal est proportionnelle à l'intensité de la couleur.

On remarque immédiatement à partir de la figure 6.54 que pour de faibles enrobages ($\alpha < 1.002$), on retrouve le diagramme de phase conventionnel du 2ème chapitre, où l'on ne tenait compte que de l'effet de l'enrobage et où la température de transition était en conséquence décalée linéairement. Ceci appuie une nouvelle fois l'idée que **l'on peut utiliser le modèle classique de Landau pour de faibles enrobages** et que donc **Le grain en dessous d'une certaine épaisseur d'enrobage se comporte comme dans le cristal infini auquel on ajoute un coefficient de dépolarisation**

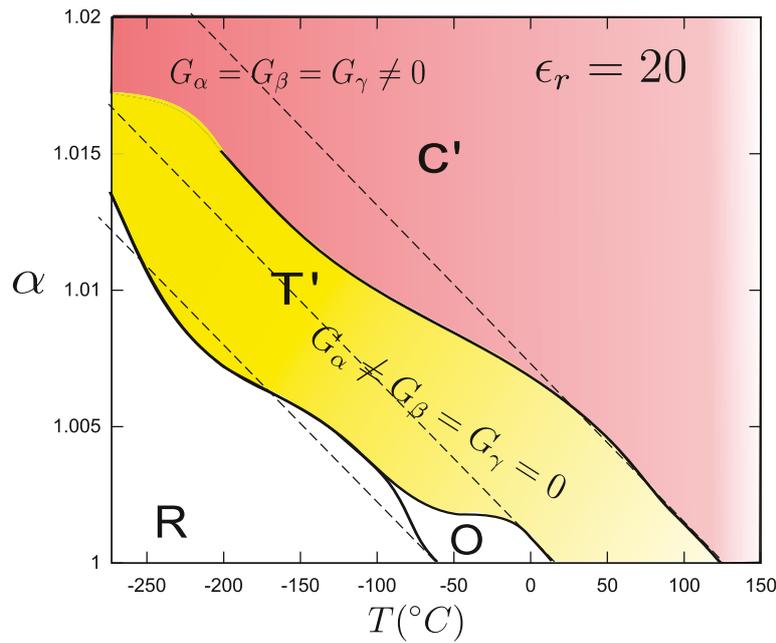


FIGURE 6.54 – Diagramme de phase de BaTiO₃ enrobé avec $\epsilon_r = 20$ pour le couple de valeurs α, T . On peut séparer le comportement du dot en deux régimes : un comportement linéaire pour de faibles enrobages, puis un comportement plus spécifique lié à l'influence du moment toroïdal. Nous constatons donc que pour de faibles enrobages, on retrouve le diagramme de phase du 2ème chapitre où l'on ne considèrerait que l'effet de l'enrobage

généralisé par l'enrobage⁹.

6.9.2 Constante diélectrique d'un dot non polarisé

Nous avons vu dans les modélisations par hamiltonien effectif que les dots enrobés, malgré la perte de ferroélectricité, pouvaient donner lieu à des pics de permittivité. On peut en effet associer à la disparition de vortex un pic diélectrique. Pour cela il suffit de considérer la nouvelle énergie de Landau. En effet en utilisant l'énergie libre 6.9.3 et la formule 3.4.5 on obtient pour la valeur de ϵ_{11} (où l'on néglige ici le terme α'_{123} probablement faible) :

$$\epsilon_{11} + 1 = \frac{1}{2\epsilon_0 (\alpha_1(T - T'_c) + (\alpha'_{12} + \alpha'_{12})(g_2^2 + g_3^2))}, \quad T'_c = T_c - \frac{\beta}{2\epsilon_0\alpha_1} \quad (6.9.4)$$

Pour T'_c négatif (en C) les dots perdent leurs caractères ferroélectriques¹⁰. Comme l'illustre la figure 6.55 on constate malgré tout l'apparition d'un pic dans le spectre en température de la constante diélectrique à proximité de la température de Curie, et cela à cause de la disparition du moment toroïdal. **L'apparition d'un pic de permittivité dans BaTiO₃ n'est donc pas nécessairement le signe du caractère ferroélectrique d'un matériau, mais plutôt la conséquence de la transition d'un paramètre d'ordre qui interagit avec l'ordre polaire.**

9. ce qui explique pourquoi les nano-céramiques sont bien décrites par le formalisme du chapitre 2

10. Dans le sens de la polarisation macroscopique

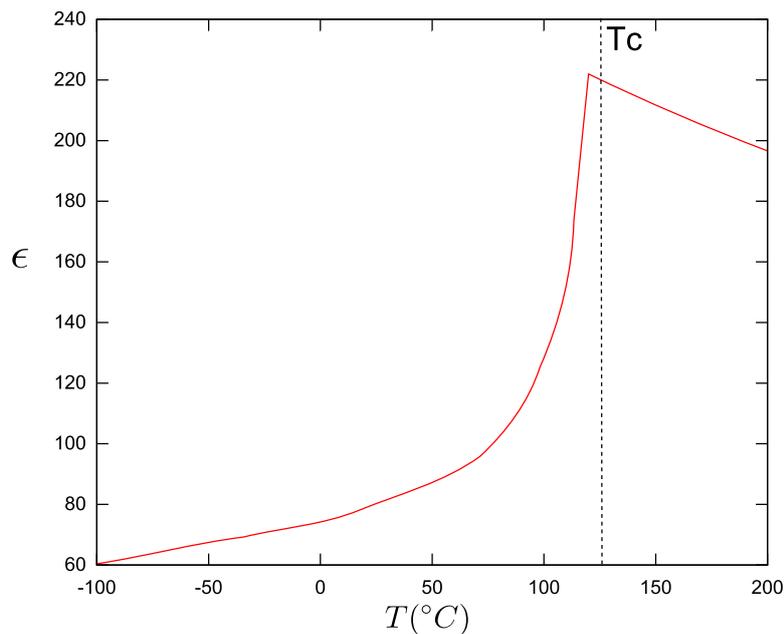


FIGURE 6.55 – Constante diélectrique d'un dot sphérique avec un rapport $\alpha = 1.2$ et un enrobage de permittivité $\epsilon_r = 20$

6.9.3 Moment toroïdal expérimental

On peut à juste titre se demander si le moment toroïdal correspond à une réalité expérimentale, puisque il est relativement difficile à caractériser. C'est pourquoi il est utile à ce stade de mentionner l'étude de B.J.Rodriguez et al. [7] qui ont montré indirectement par des mesures PFM, la présence probable de vortex dans des dots de PZT ; confirmant les calculs par Hamiltonien effectif qui ont été fait sur des dots de PZT de tailles similaires (voir figure 6.56).

Rodriguez et al. ont dans un premier temps fabriqué un réseau bidimensionnel de nano-dots de PZT (PbZrO_3) ferroélectriques en utilisant la PLD (*Pulsed Laser Deposition*) à l'aide d'un cache en oxyde d'aluminium. Ils ont ensuite mesuré la distribution statique de la polarisation dans le plan du dot et perpendiculairement à ce dernier en utilisant un PFM (*Piezoresponse Force Microscopy*). La seule présence d'une polarisation non nulle dans le plan des dots orientés selon (001) suggère l'existence d'une déviation significative par rapport à la structure quadratique habituelle. Ils ont ensuite comparé les cartes de polarisation obtenues expérimentalement avec ce qui est attendu dans le cadre des modélisations par H.E . La figure 6.56 permet de remarquer que les cartes de polarisation dans le plan obtenues par PFM sont grandement compatibles avec l'existence d'un vortex de polarisation au sein des dots.

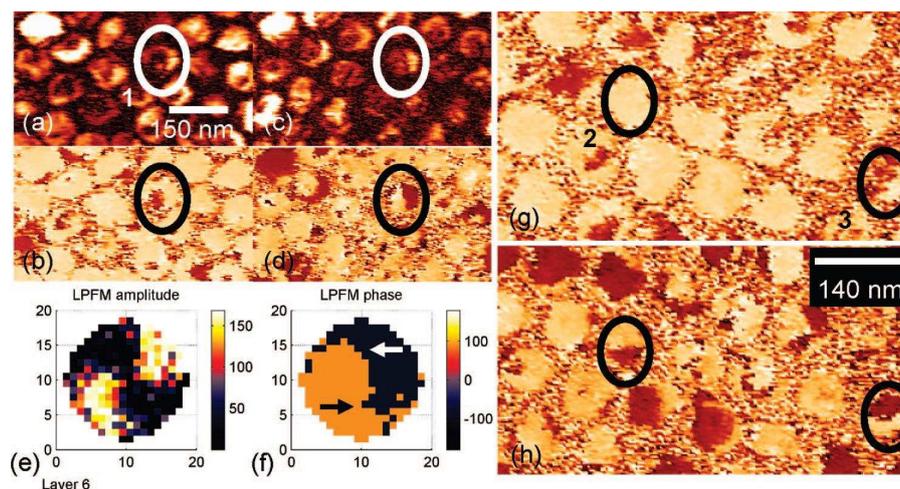


FIGURE 6.56 – (a,b) mesure PFM en amplitude et phase de la polarisation hors du plan et (c,d) de la polarisation dans le plan. Les dots entourés montrent la présence de polarisation de cœur dans les images hors plan. Les images dans le plan ressemblent aux (e,f) images dans le plan simulées. Les dimensions dans (e,f) sont données en paramètre de maille de la phase cubique soit environ 0.4 nm. L'échelle en (a) se rapporte également à (b-d), l'échelle en (h) se rapporte également à (g). Images tirées de l'article de B.J.Rodriguez et al. [7]

6.9.4 Comportement du dot au-dessus de la température de Curie

Comme l'ont montré les résultats de la polarisation et du moment toroïdal, au dessus de la température de Curie le ferroélectrique perd son caractère ferroélectrique mais également son moment toroïdal. Nous savons néanmoins que le BaTiO_3 possède également un caractère ordre-désordre ce qui signifie qu'au dessus de la température de Curie, il peut toujours subsister localement et partiellement une déformation polaire. Il peut être intéressant d'analyser brièvement la situation dans le cas d'un dot enrobé. Comme le montre la figure 6.57, au dessus de la température de Curie, avec le désordre moyen, subsiste également un ordre local qui fait penser à des petits moments toroïdaux. Cela signifie, qu'au dessus de la température de Curie (sur une certaine plage de températures), on peut considérer que se maintient probablement un paramètre d'ordre polaire local.

Bien que la raison exact d'un tel maintien ne ressorte pas clairement des résultats de la modélisation. On peut supposer d'un point de vue qualitatif que les interactions élastiques avec la surface quoique faibles, suffisent au dessus de T_c à maintenir un ordre local dans l'ensemble du nanograin (en effet le ratio surface/volume est beaucoup plus important dans le nano-grain).

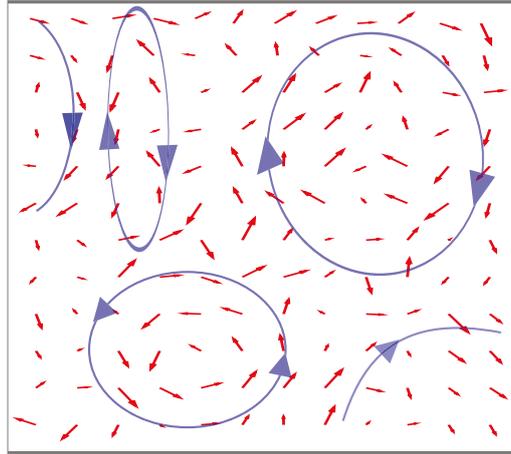


FIGURE 6.57 – Projection des modes polaires locaux d’une cellule 12 sur le plan Oxy avec $z = 6$ et $T = 450K$. On distingue la persistance d’un paramètre d’ordre polaire différent d’un moment toroïdal unique. On peut peut-être relier ces configurations à l’interaction élastique entre la surface de l’enrobage et le cœur du grain

6.10 Effets observés dans des particules réelles

Avant d’aborder la partie expérimentale, apportons quelques précisions sur le comportement des grains ferroélectriques réels qui s’éloignent généralement du cas des grains idéals. Nous avons déjà évoqué l’effet incontestable que peut avoir la conductivité sur les propriétés du grain, mais généralement on considèrerait un système hétérogène où la conductivité en surface (enrobage) était bien différente de la conductivité du cœur. Avec une telle structure on obtenait une relaxation de Maxwell-Wagner et donc une permittivité largement exacerbée. Dans un grain isolé, même recouvert par une couche paraélectrique ou diélectrique, il n’y a aucune raison de considérer un système hétérogène (en conductivité). De même dans une céramique frittée classiquement sous air, il n’y a pas de raisons particulières à considérer un système très hétérogène (puisque expérimentalement ce que l’on observe pour la permittivité correspond bien aux propriétés du grain).

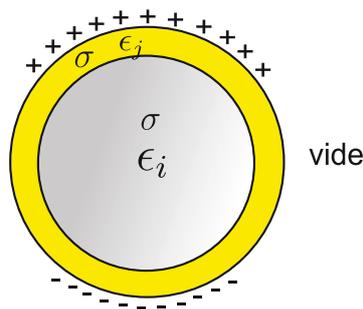


FIGURE 6.58 – Situation réel d’un grain isolé

Nous allons dans un premier temps considérer le cas du **grain isolé**. Bien que la conductivité des grains de $BaTiO_3$ reste faible, elle n’est jamais réellement nulle. En effet il existe toujours à l’intérieur du ferroélectrique des défauts, qui proviennent de la synthèse, du frittage etc. Comme nous l’avons vu, à faible fréquence ou en champs statique, même une conductivité très faible conduit à l’écrantage complet du champ de dépolérisation. Donc dans le cas d’un grain isolé de nature ferroélectrique, il

va très vite y avoir une accumulation de charge à la surface. Ainsi, un grain isolé qui n'a en principe aucune raison d'être ferroélectrique, va expérimentalement adopter un comportement proche du cristal infini puisqu'il se retrouve dans une situation équivalente à un court-circuit. Il existe tout de même une différence importante avec le cristal infini. En effet puisque le grain possède une conductivité homogène, l'accumulation de charges va se faire à la surface du grain isolé, c'est à dire à la surface de la couche paraélectrique ou diélectrique effective. Ainsi c'est le système core-shell complet qui est en court-circuit, le cœur va donc ressentir un champ dépolarisant partiel à cause de l'enrobage diélectrique. Le comportement du grain isolé va donc être très proche de celui du même grain dans une céramique en condition de court-circuit.

En revanche la conductivité intrinsèque du grain, a une influence très réduite sur le comportement de la céramique. En effet lors des mesures diélectriques, la conductivité macroscopique mesurée va contribuer à l'augmentation de la partie imaginaire de la permittivité et pas à la partie réelle. La partie réelle de la permittivité traduira donc bien le comportement exclusif du grain ferroélectrique. Si en revanche on enrobe les grains par un matériau de plus faible conductivité, ou que l'on fritte de manière non conventionnelle la céramique, le système core-shell devient hétérogène en conductivité. Dans ce cas là, la partie réelle de la permittivité peut augmenter lors des mesures diélectriques.

Tout ceci signifie qu'expérimentalement un grain isolé ou une céramique auront en première approximation un comportement assez proche car ils « ressentent » en définitive un milieu effectif proche.

Influence de la porosité

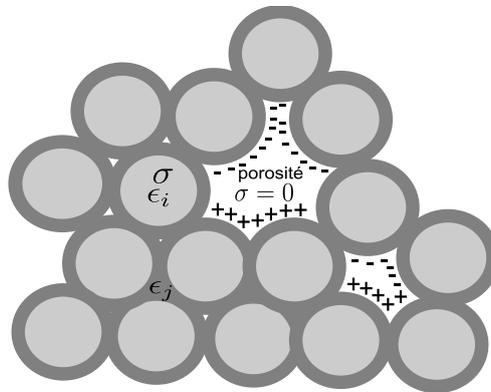


FIGURE 6.59 – Porosité écrantée par les charges mobiles dans la céramique

Il est également intéressant de considérer l'influence de la porosité sur une céramique ferroélectrique. A cause de l'effet dipôle-dipôle de longue portée indispensable à la ferroélectricité, le ferroélectrique reste très sensible à la porosité. Il est très facile d'évaluer grossièrement l'influence de la porosité dans une nano-céramique idéale isolante. Considérons le cas d'une céramique idéale constituée de nano-grains mono-domaines (sans shell) de polarisation moyenne P . On se place dans le cadre du champ effectif moyen et où tous les grains sont colinéaires (calcul unidimensionnel). Dans ce cas là, si f représente la fraction volumique de la porosité, la polarisation moyenne totale vaut :

$$P_T = (1 - f) \cdot P \quad (6.10.1)$$

Pour déterminer le champ ressenti par un grain, on doit en principe tenir compte de la réponse en permittivité du milieu effectif par rapport à celle du grain, mais si f reste faible, la permittivité du grain et celle de la céramique se confondent pratiquement et on peut donc écrire pour le champ ressenti par un grain :

$$E = \frac{-P}{3\epsilon_0} + (1 - f)\frac{P}{3\epsilon_0} = -f\frac{P}{3\epsilon_0} \quad (6.10.2)$$

Puisque le grain ressent un champ dépolarisant, il possède donc une énergie de dépolarisation :

$$\epsilon_{dep} = \frac{-fP^2}{6\epsilon_0} \quad (6.10.3)$$

De manière analogue à ce que nous avons vu dans le système core-shell, le grain voit donc sa température de Curie translatée vers les basses températures avec :

$$\Delta T = \frac{f}{6\alpha_0\epsilon_0} \quad (6.10.4)$$

Ou α_0 est la rigidité diélectrique au premier ordre. Par exemple, pour BaTiO_3 ; $\alpha_0 = 4.124 \times 10^5$, ce qui signifie que pour $f = 0.01$ (c'est à dire pour 1 % de porosité volumique) nous obtenons $\Delta T \approx 500K$. Autrement dit la céramique ne devrait plus être ferroélectrique (macroscopiquement). On observe cependant toujours en pratique un fort caractère ferroélectrique. On doit évoquer à nouveau l'effet de la conductivité pour comprendre le phénomène. A cause de la conductivité non nulle il va y avoir dans la céramique une accumulation de charges à l'interface entre la porosité et les grains. Ainsi la porosité est entièrement ou partiellement *masquée* par l'écrantage des charges mobiles. Attention cependant, cela ne signifie pas que la porosité n'a aucune conséquence sur les mesures diélectriques, **mais que l'on doit essentiellement la considérer comme une inclusion diélectrique composite de type Bruggeman** (c'est à dire que la porosité n'a pas d'influence importante sur la **ferroélectricité**, et les grains se comportent donc individuellement comme dans une céramique très dense. En revanche l'effet de dilution macroscopique de la permittivité est toujours présent).

6.11 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé une modélisation microscopique du système core-shell. Cela est nécessaire car les modèles phénoménologiques ne décrivent que des situations on l'on assume une certaine homogénéité au système (pour le paramètre d'ordre). D'autre part le modèle de Landau ne garantit pas que le paramètre d'ordre pertinent soit toujours la polarisation. L'Hamiltonien effectif est une technique de modélisation ab-initio qui emprunte les paramètres physiques pertinents au calcul atomistique de type DFT pour décrire le ferroélectrique. Nous avons modélisé des dots, fils et plans infinis enrobés (l'enrobage a été simulé par une pseudo-pérovskite de silice) en conditions limites périodiques. Les modélisations ont montré que tout comme pour les dots isolés, dans le cœur ferroélectriques les moments dipolaires s'organisaient sous la forme de vortex de polarisations que l'on peut quantifier à l'aide du moment toroïdal \vec{G} . Nous avons principalement noté que :

- Dans le cas du dot, il y avait perte de la ferroélectricité et la présence d'un moment toroïdal le long des trois composantes (vortex le long de la grande diagonale du cube) jusqu'à la température de Curie. En outre le moment toroïdal entraîne l'apparition d'une déformation légèrement rhomboédrique pour le dot.
- Dans le cas du fil, la coexistence d'une composante du moment toroïdal et de la polarisation jusqu'à la température de curie. Là encore le moment toroïdal tend à rallonger le fil dans les directions perpendiculaires.

- Dans le cas d'un plan infini, l'existence d'un paramètre d'ordre plus singulier, sous la forme de pseudo-zones de polarisation et d'une polarisation homogène parallèle au plan. On note en outre l'absence d'un moment toroïdal.

L'application d'un champ électrique encourage dans le cas du dot, l'apparition d'une polarisation et d'un moment toroïdal parallèle au champ électrique. Les autres composantes sont globalement défavorisées par la présence d'un champ électrique.

Nous avons ensuite comparé le comportement du système core-shell prédit par hamiltonien effectif et la GLD. Bien que l'expression de l'énergie libre ne prenne pas en compte l'existence d'un moment toroïdal, la GLD prédit correctement (c'est-à-dire en comparaison des prédictions de l'H.E) la configuration de la polarisation pour le dot, le fil infini et le plan infini. Le comportement avec le champ électrique dépend du système et de la température. Ainsi la valeur de la polarisation en fonction du champ électrique est très similaire dans l'approche GLD et H.E. De même la GLD rejoint l'H.E dans le dot à 300 K. En revanche à basse température pour le dot, et dans le cas du plan, les deux approches conduisent à des résultats relativement différents. Dans le dot à basse température, on peut expliquer cette différence, par la présence non négligeable du moment toroïdal, qui aura tendance à s'opposer à la mise en place d'une polarisation selon la direction du champ. Ces comparaisons permettent d'admettre que l'absence ou la diminution du moment toroïdal permet de décrire le système core-shell à l'aide de modèles phénoménologiques adaptés au cristal infini.

Pour étudier la limite système core-shell/cristal infini, nous avons augmenté la permittivité de l'enrobage dans le dot. On observe l'apparition d'une polarisation macroscopique associée à la présence d'un moment toroïdal selon la même composante. La configuration microscopique, montre l'apparition d'une zone mono-domaine associée à un vortex en périphérie du dot.

Une approche complémentaire en modélisation consiste à imposer au dot un coefficient de dépolarisation β choisi par le modélisateur. (On simule donc d'une certaine manière le système core-shell). Cette approche a été utilisée par L.Louis dans le cadre de son travail de thèse. Les conclusions sont qualitativement les mêmes¹¹ que celles que nous avons déduit dans notre modélisation. On retrouve donc l'apparition d'un moment toroïdal selon les trois composantes pour le dot avec un β suffisamment important. Pour un β plus faible, on observe la coexistence d'une seule composante de \vec{G} avec la composante de \vec{P} parallèle. D'un point de vue microscopique, l'apparition progressive d'une zone mono-domaine est associée à un vortex en périphérie.

Nous avons ensuite introduit de manière qualitative le moment toroïdal comme paramètre d'ordre dans l'énergie de Landau. A partir de considérations très simplistes on peut néanmoins retrouver un comportement qualitatif proche de celui observé par H.E. Nous nous sommes ensuite servis de ce modèle pour tracer un diagramme où est représenté la configuration de polarisation et du moment toroïdal en fonction de l'épaisseur du système core-shell et de la température. Le nouveau potentiel de Landau prédit une disparition de la transition orthorhombique. Dans la suite nous abordons la partie expérimentale que l'on va tenter de relier aux résultats de la modélisation.

11. Dans les modélisations de L. Louis le dot est également isolé élastiquement, ce qui ne nous permet donc pas de faire des comparaisons quantitatives

Deuxième partie

Partie expérimentale

Chapitre 7

Elaboration des nanocéramiques

Introduction

Nous avons dégagé à partir des modélisations précédentes quelques tendances intéressantes pour, par exemple, permettre d'augmenter l'énergie stockée dans une céramique ferroélectrique. La réalité est souvent bien plus complexe que les cas modèles évoqués dans les chapitres précédents. Nous pouvons néanmoins retenir, que la dimensionnalité des grains joue un rôle important dans les caractéristiques diélectriques et plus généralement sur la polarisation d'une céramique. Il est donc utile de s'intéresser aux possibilités offertes par les techniques de chimie inorganique, pour la synthèse de nano-objets de formes particulières (ainsi que les céramiques fabriquées à partir des poudres).

Nous avons également appris à partir de la modélisation microscopique, que des effets de tailles inédits peuvent apparaître, et donner lieu à une persistance de la ferroélectricité localement. Le nouveau paramètre d'ordre introduit (le moment toroïdal) peut avoir une influence importante sur les propriétés macroscopiques du matériau. Ainsi pour des forts enrobages ou une surface paraélectrique épaisse, le champ dépolarisant dans le grain, induit la disparition de toute polarisation macroscopique. Malgré cela, la présence des trois composantes du moment toroïdal déforme (en moyenne) la maille élémentaire qui apparaît ainsi légèrement rhomboédrique (nous avons appelé cette phase : pseudo-cubique C' en référence à son équivalent pour le cristal). Pour un enrobage intermédiaire on peut observer la présence de la polarisation selon une composante, et la présence simultanée du moment toroïdal. Cette configuration déforme également la maille élémentaire (cette phase est désignée comme pseudo-quadratique T'). De plus la transition O-T du cristal de BaTiO_3 peut disparaître sous l'influence du moment toroïdal. On peut donc légitimement se poser la question de savoir si ces effets de tailles peuvent être indirectement observés expérimentalement. La synthèse et la caractérisation des nanoparticules doit donc permettre de pouvoir partiellement répondre à ce problème.

Avant d'aborder nos propres manipulations, il est utile de citer puis de discuter brièvement quelques études qui ont tenté par le passé, d'élucider les effets de tailles qui peuvent survenir dans les céramiques de BaTiO_3 . Bien que nous ayons déjà survolé la littérature sur l'effet de taille dans BaTiO_3 au chapitre 3, nous nous tournons pour la suite, vers des études plus spécifiques, qui se focalisent essentiellement sur la nature des phases en présence dans les nano-grains.

7.1 L'effet de taille dans la littérature

Depuis plus de 50 ans de nombreuses études se sont portées sur l'effet de taille dans les céramiques ferroélectriques, et en particulier dans le cas de BaTiO_3 . Il est généralement reconnu que la taille des grains a une influence évidente sur toutes les propriétés de la céramique finale. Comme nous l'avions

déjà expliqué, pour des tailles de grains de l'ordre du micron, l'effet de taille repose en bonne partie sur la dynamique des domaines qui se forment spontanément dans le grain. En dessous d'une taille évaluée autour de 300 nm pour BaTiO_3 , la formation de domaines est défavorisée, d'autres phénomènes extrêmement locaux, peuvent alors prendre le relai.

Il est généralement reconnu qu'aux très petites tailles la transition ferroélectrique est décalée vers des températures plus basses. De même on considère que la transition O-T est relevée vers des températures plus hautes. Le décalage de la température de Curie, implique qu'aux très petites tailles, l'ordre ferroélectrique disparaît dans la céramique même à 0 K. Cette disparition de la ferroélectricité macroscopique n'implique pas la disparition d'un ordre ferroélectrique local. Cet ordre ferroélectrique local reste souvent à l'appréciation des auteurs de l'étude, c'est ce qui explique en partie, la disparité des mesures de la taille critique de la ferroélectricité dans la littérature.

Les mécanismes physiques liés à l'effet de taille sont eux même le sujet d'hypothèses variées. Les différentes causes souvent citées dans la littérature sont : les effets de dépolarisation, les défauts de structures, les contraintes et la présence de zones polarisées « gelées » (*frozen polarisation* [34]).

Pour étudier l'effet de taille il est donc important d'utiliser des techniques expérimentales qui permettent de sonder le matériau à différentes échelles. La combinaison de la diffraction X et de la diffusion Raman permet d'avoir un aperçu plus complet des effets de tailles qui apparaissent dans les nano-céramiques. La diffraction RX reste la technique la plus répandue et robuste pour l'évaluation de la structure cristalline. Mais puisque cette dernière repose sur la diffusion cohérente sur plusieurs mailles élémentaires, elle n'est pas sensible aux caractéristiques locales qui peuvent exister dans des nano-régions. C'est pourquoi la diffraction RX ne sera pas en mesure de révéler la présence de distorsions de l'ordre de la maille élémentaire, mais révèle des zones d'au minimum 10 nm. Cette technique permet donc de sonder la structure moyenne du matériau. La diffusion Raman est quand à elle plus sensible à l'ordre local. En effet, elle est basée sur les règles de sélection qui font que tous les modes optiques de la symétrie cubique (des pérovskites) sont inactifs en Raman. Au contraire, ces modes sont actifs dans la symétrie, rhomboédrique, orthorhombique et quadratique. Bien sûr, la symétrie et l'énergie de ces modes peuvent changer d'une phase à une autre. Il en résulte que la diffusion Raman est une technique sensible à l'ordre local dans la maille élémentaire.

Buscaglia et al. [37, 117], Schlag et al. [106] et Frey et al. [34] ont étudié à l'aide de la diffraction RX et diffusion Raman les changements structuraux aux très petites tailles. Frey et al. [34] ont étudié des céramiques de BaTiO_3 avec des tailles de grains compris entre 400 nm et 35 nm. La diffraction RX des nano-céramiques à température ambiante montre clairement la présence d'une structure moyenne cubique. Néanmoins la présence en Raman de modes liés aux distorsions quadratiques ou orthorhombique suggère une structure locale acentrique. Buscaglia et al. [117] ont étudié des céramiques de BaTiO_3 avec des tailles de grains variant de 50 nm à 1200 nm. Les auteurs ont mesuré les spectres de diffraction RX de 300 K à 400 K et de diffusion Raman des céramiques depuis 80 K jusqu'à 700 K environ. Bien que la diffraction RX montre la présence d'une seule raie 200 témoin d'une structure qui semble cubique, la largeur de cette dernière décroît progressivement depuis la température ambiante jusqu'à T_c (400 K ou 120 °C environ). Les auteurs associent à cet effet la présence d'une structure microscopique en dessous de T_c différente de la structure cubique au dessus de T_c . Les mesures diélectriques confirment bien la translation de la transition ferroélectrique-paraélectrique vers des températures plus basses. Il est intéressant de noter que toutes les céramiques suivent une loi de Curie-Weiss au dessus de T_c (400 K), ce qui n'est pas le cas au dessous de T_c même pour les céramiques qui ne sont plus ferroélectriques. Aux très petites tailles (< 100 nm) les transitions adoptent un caractère diffus, qui témoigne de la coexistence de plusieurs phases au sein de la nano-

céramique. Les mesures Raman montrent la présence d'un mode polaire caractéristique au dessus de la température de transition ferroélectrique-paraélectrique dans les nanocéramiques. Ce qui appuie l'idée d'un ordre local particulier dans la phase cubique au dessous de T_c . Buscaglia et al. expliquent leurs observations en considérant la présence d'une polarisation « gelée » à la surface des nano-grains au sein de la céramique.

Plus récemment Aoyama et al. [74] ont étudié à l'aide de la diffusion Raman des nano-grains avec des tailles comprises entre 200 nm et 10 nm. Ils constatent que l'effet de taille devient prédominant pour des tailles en dessous de 100 nm. Au dessus de cette taille le spectre peut se comparer à celui du cristal de $BaTiO_3$. Néanmoins même à 200 nm ils suggèrent la présence d'un désordre rhomboédrique au sein de la céramique. Pour des tailles autour de 70 nm les transitions de phase sont fortement modifiées avec la présence d'une phase orthorhombique et quadratique particulière¹. Aux très petites tailles aucune transition n'est complètement discernable, et les auteurs suggèrent essentiellement la présence d'une phase rhomboédrique modifiée (ou pseudo-rhomboédrique). Cette phase pseudo-rhomboédrique n'a pas été microscopiquement caractérisée. Le diagramme 7.1 résume les conclusions des auteurs de cette étude.

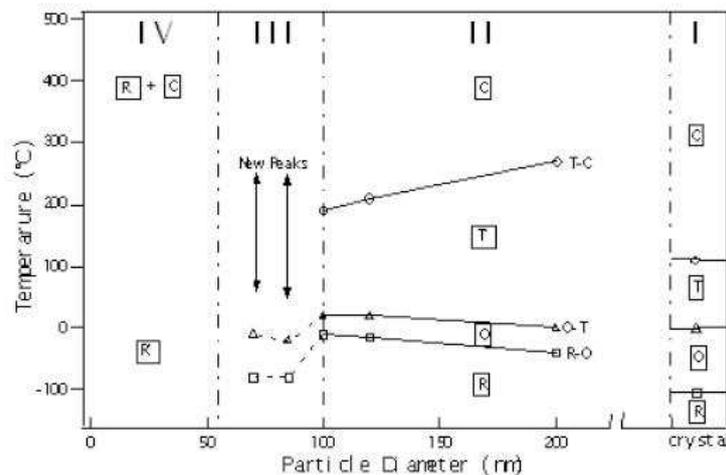


FIGURE 7.1 – Diagramme de phase des nanocéramiques en fonction de la taille selon les auteurs de l'étude. Ce diagramme est tiré de l'étude de Aoyama et al. [74]

Toutes ces études et bien d'autres tendent à montrer que la phase cubique dans les nanoparticules dissimule un ordre local particulier. Il est intéressant de faire le parallèle avec nos résultats de modélisation. En effet nous savons désormais qu'une phase macroscopiquement non-polarisée peut être le siège de vortex de polarisation. Dans un cas pareil nul doute que le spectre Raman affichera la présence de modes polaires liés aux phases rhomboédriques, orthorhombiques et quadratiques. D'après l'H.E, aux très petites tailles les particules apparaissent légèrement rhomboédriques, résultat qui peut être mis en parallèle avec certaines études expérimentales [39, 74]. Par ailleurs si le potentiel (6.9.3) développé dans la section 6.9.1 (page 165) correspond à une réalité, on peut alors noter que le diagramme 7.1 de Aoyama et al. décrit comme dans notre diagramme 6.54 la disparition aux petites tailles de la phase orthorhombique.

Nous allons dans la suite rentrer plus dans les détails de la synthèse de nos propres nanoparti-

1. c'est à dire pas similaire à celle caractéristique du cristal de $BaTiO_3$

cules/céramiques, pour évoquer leurs caractérisations, puis mentionner l'interprétation de nos résultats à partir de la modélisation.

7.2 Nanocubes de BaTiO_3

Nous nous sommes concentrés sur deux types de nano-objet en particulier, les nanocubes et les nanofils-nanorods. En effet la synthèse de ces deux types d'objet à été le sujet de nombreuses études dans le domaine des oxydes. Par ailleurs pour rester sur la ligne suivie en modélisation, nous avons choisi de nous concentrer principalement sur la synthèse du BaTiO_3 comme ferroélectrique de référence pour nos synthèses.

De nombreuses techniques permettent aujourd'hui de synthétiser des poudres nanométriques de BaTiO_3 . On peut citer notamment, les réactions solides [77] suivies par la mécano-synthèse [97], les procédés sol-gels [27], la synthèse par voie hydrothermale [127], les méthodes par solvant alcalin (ou sels fondus) [105], la lyophilisation [19], la co-précipitation [87], l'électrodéposition [48, 41] etc.

Dans les cas les plus courants, l'utilisation de ces méthodes entraînent la formation d'une poudre aux grains de tailles variées, et de microstructures et formes peu homogènes. Il est important, dans notre cas, autant que possible, d'uniformiser en taille et forme les grains de la poudre et donc de la future céramique.

Pour estimer l'effet d'une céramique constituée de grain-dots, ces derniers doivent, idéalement, répondre à quelques conditions.

- Etre les plus homogènes possible en forme (et monocristallins), afin d'écartier les divers effets de dimensionnalité
- Etre suffisamment petits (dans l'idéal quelques dizaines de nanomètres) pour pouvoir être considérés comme mono-domaines et ainsi éviter dans les mesures les phénomènes extrinsèques liés aux parois de domaine.

Peu d'études ont permis de synthétiser des poudres de BaTiO_3 constituées de sphères régulières nanométriques, de manière satisfaisante. Néanmoins la littérature propose une alternative intéressante : **la synthèse de nanocubes**. En effet les oxydes pérovskites - dont fait partie BaTiO_3 - ont le plus souvent une structure cristalline cubique ou quadratique. Lorsque la méthode de synthèse permet une nucléation lente des monocristaux, les grains ont tendance à devenir des cubes ou quasi-cubes monocristallins. Les particules obtenues répondent ainsi aux deux conditions du grain-dot idéal : elles sont fortement homogènes en forme, et sont - aux tailles nanométriques - monocristallins (et très probablement mono-domaines). Par ailleurs mentionnons le fait que les cubes ont un comportement assez proche de celui des sphères [93] (rappelons que l'on modélise des cubes et non des sphères dans notre simulation par Hamiltonien effectif).

Deux grandes classes de méthode sont généralement utilisées pour synthétiser des nanocubes de BaTiO_3 :

- les méthodes par sels fondus, avec et sans surfactant (triton ou NP9) [45] [32]
- les synthèses par voie hydrothermale. [127]

Bien que de nombreuses études fassent état de la formation de nanocubes, peu se sont révélées réellement reproductibles, et seulement quatre méthodes nous ont permis d'obtenir des poudres constituées de grains cubiques nanométriques.

- la synthèse par voie hydrothermale en utilisant des chlorures.
- la synthèse par sels fondus en utilisant des oxalates.

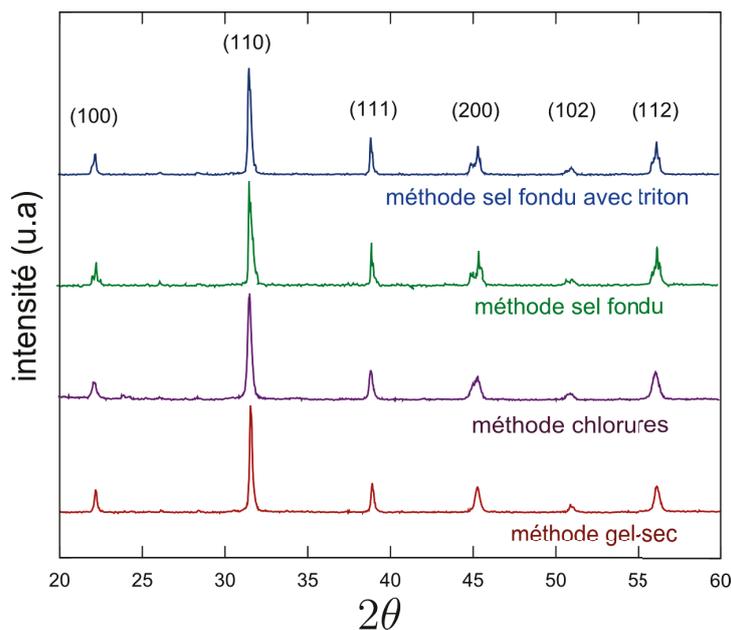


FIGURE 7.2 – Diffraction RX des poudres de nanocubes obtenues par les différentes méthodes

- la synthèse par voie hydrothermale en utilisant des gels secs²
- la synthèse par voie hydrothermale en utilisant l'oxyde de titane nanométrique et un sel de Baryum.

Nous allons dans la suite évoquer chaque protocole après optimisation. Nous mentionnons à la suite les résultats obtenus sur les poudres et les éventuelles mesures expérimentales qui ont été faites sur les poudres et/ou céramiques formées après frittage. Nous donnerons une interprétation des résultats à la lumière des considérations théoriques des chapitres précédents.

7.3 Méthode par sels fondus

La méthode par sels fondus à partir de précurseur oxalate a été initialement développée par Mao et al [73] pour synthétiser des particules de SrTiO_3 (ainsi que des nanofils de BaTiO_3). Nous avons utilisé la méthode originale de Mao et al. [73] ainsi qu'une méthode dérivée utilisée par Frederico A. Rabuffeti et al. [32]. Dans ce type de synthèse, de la poudre d'oxalate de Baryum et mélangée à une poudre d'oxyde de titane puis le mélange est maintenu à 820 °C dans un sel (ici NaCl) fondu. Les détails du protocole sont présentés en annexe (D). Le diagramme 7.3 résume les étapes importantes du protocole.

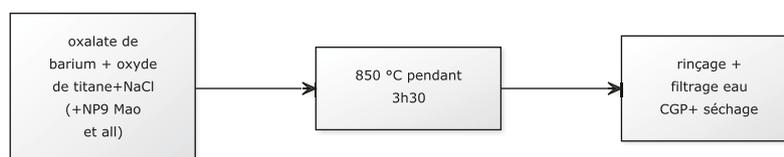


FIGURE 7.3 – diagramme résumé du protocole pour des nanocubes obtenus à partir des oxalates

Dans la méthode originale de Mao et al. [73] on rajoute au mélange, un surfactant anionique :³ le

2. méthode conçue en interne

3. voir plus loin, dans la section 8.3 (page 220) consacrée aux micelles inverses la signification de ce terme

triton NP-9 (ou Alkylphenylpolyethylene glycol). Les deux méthodes donnent des résultats similaires, la méthode originale avec surfactant donne néanmoins des cubes un peu plus réguliers.

Cette méthode nous a permis d'obtenir des grains cubiques relativement réguliers avec une arête moyenne de l'ordre de 100 nm (voir la distribution 7.4 et images TEM 7.5).

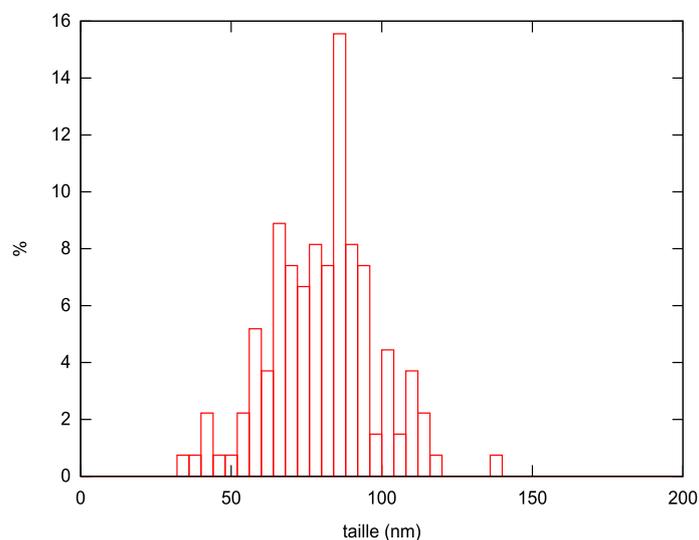


FIGURE 7.4 – Distribution de la taille des grains (longueur de l'arête déterminée à partir d'images MEB et TEM sur 200 grains)

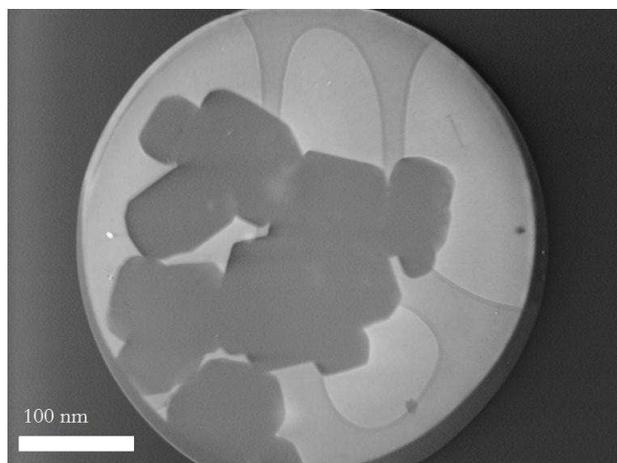


FIGURE 7.5 – Image TEM des nanocubes obtenus par la méthode des sels fondus, avec l'ajout d'un surfactant : le triton (NP-9)

Des mesures de taille à partir des images TEM, indiquent une distribution de taille de la poudre relativement étroite : autour de 90 nm. La figure de diffraction RX 7.2 permet de constater que c'est bien du BaTiO_3 qui a été formé.

7.3.1 Etude Raman des nanocubes de BaTiO₃ obtenus

Avant de rentrer plus dans le détail, il est utile de rappeler qu'il est assez délicat d'interpréter le spectre Raman d'une nanopoudre. En effet les effets de taille et de surface des grains deviennent importants tout en variant d'un grain à l'autre. Il faut donc tenir compte dans le signal Raman des effets de tailles intrinsèques et de leur nature diffuse. Nous avons vu par exemple que la distribution du coefficient de dépolarisation effectif β (voir Chapitre 2) est beaucoup plus large dans une poudre nanométrique que dans une poudre micrométrique. Dans le cas d'un ferroélectrique par exemple, la température de Curie propre à chaque grain est très largement distribuée et les transitions apparaissent sensiblement plus diffuses quelle que soit la méthode de caractérisation utilisée (RX, Raman, spectre diélectrique, DSC etc.). Par ailleurs mentionnons le fait que le spectre Raman du BaTiO₃ est encore sujet à débat concernant l'attribution de certains modes [129], ce qui ajoute une certaine difficulté aux limitations précédentes. Nous allons toutefois tenter d'interpréter les résultats obtenus en Raman au regard des résultats de la modélisation, évoqués dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps, rappelons, d'après la littérature [88, 44, 129, 81, 75] les principales caractéristiques du spectre Raman d'un cristal de BaTiO₃ (voir figure 7.6).

TABLE 7.1 – Attribution des principaux modes Raman dans les différentes phases de BaTiO₃ à 300K

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Modes	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Modes	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Modes
T (300 K)		O (264 K)		R (44 K)	
28	E(TO)	42	B ₂ (TO ₁)	-	-
172	A ₁ , E(TO) -(LO)	169	A ₁ (TO)	173	A ₁ (TO)
195	E(TO)	192	(TO)	190	A ₁ (TO)
255-270	A ₁ (TO)	240-260	A ₁ (TO)	260	E(LO)
309	B ₁ , E(TO + LO)	310	B ₁ (TO), E(TO + LO)	313	E(LO, TO)
-	-	-	-	490	(TO)
519	A ₁ (TO), E(TO)	522	B ₂ , A ₁ , B ₁ (TO)	531	E(TO)
719	A ₁ (LO), E(LO)	717	(LO)	715	A ₁ + E(LO)

1. Le spectre présente deux bandes larges A₁(TO₁) vers 253-265 cm⁻¹ (composantes rigides du mode mou) et A₁(TO₄) vers 513 cm⁻¹. Dans le cristal de BaTiO₃ les transitions de phases sont classiquement marquées par un décalage de ces deux bandes.
2. Un pic fin vers 306 cm⁻¹ (B₁ et TO₃-LO₃). Ce dernier est considéré comme la signature d'un mode polaire (qui donne lieu **localement** à un moment dipolaire non-nul) et disparaît en conséquence à la température de Curie du BaTiO₃.
3. Un pic vers 717 cm⁻¹ (LO₄) qui disparaît pour le cristal vers 300 K (transition O/T)
4. Un pic de faible amplitude vers 487 cm⁻¹ (E(TO₄)) ce mode est lié au cisaillement de la maille élémentaire et n'est donc visible dans le cristal de BaTiO₃ uniquement dans les phases R et O, il disparaît également vers 300K.
5. Un pic vers 166 cm⁻¹ généralement attribué à la symétrie rhomboédrique E(TO₁)/orthorhombique B₁(TO₁), qui disparaît dans la phase T

6. Un pic juxtaposé au pic précédent (vers 170-186 cm^{-1}) formé par des modes TO2-LO2 non élucidés.
7. Un mode de très faible amplitude vers 630 cm^{-1} non encore attribué

Le tableau 7.1 résume l'attribution des modes Raman dans les différentes phases du cristal BaTiO_3 .

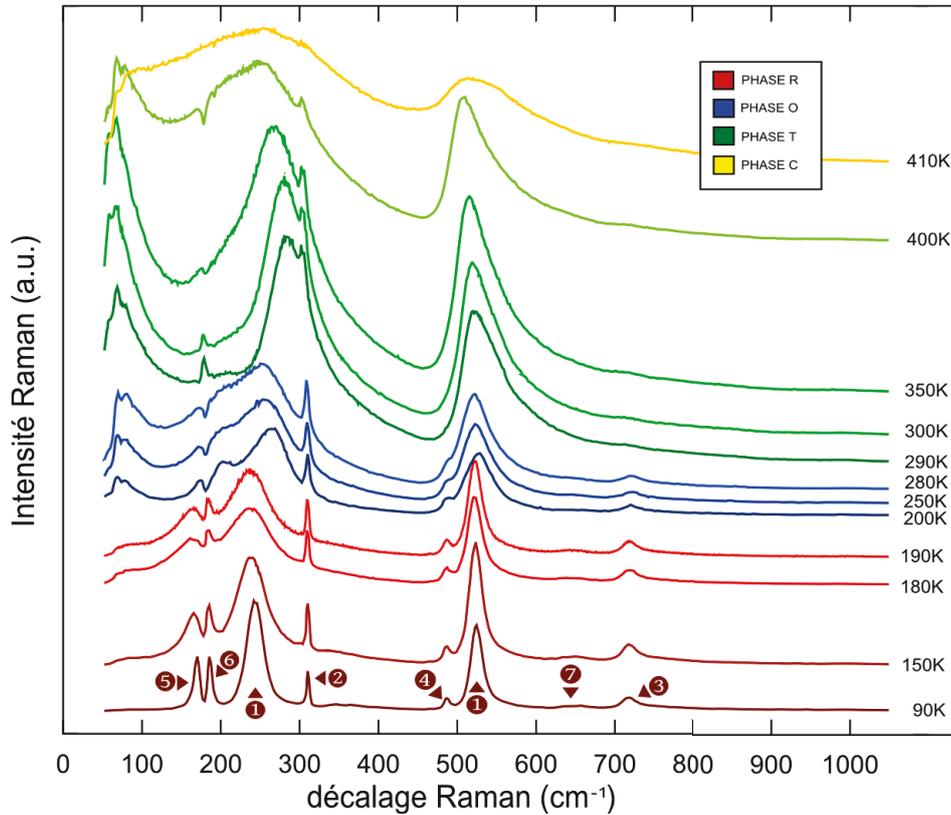


FIGURE 7.6 – Spectre Raman d'un cristal de BaTiO_3

Les transitions structurales dans le cristal de BaTiO_3 s'observent principalement par des sauts en fréquence, notamment du mode N °1 (513 cm^{-1}) (voir figure 7.6) .

Nous avons mesuré le décalage Raman de 80K à 600 K environ. La figure 7.7 montre l'évolution en température des spectres. On peut tout de suite noter que les changements sont beaucoup plus subtils que dans le cristal. Les transitions de phases deviennent donc extrêmement diffuses et progressives (voire aucune transition de phase), chose, du reste peu surprenante pour des nanopoudres. L'identification des transitions de phases devient ainsi relativement délicate. Le pic N °2 (306 cm^{-1}) de notre liste, lié aux modes polaires, ne disparaît pas complètement après 400K et témoigne donc de la persistance d'une distorsion polaire dans les nanocubes au delà de T_c (au moins localement). Le pic de cisaillement N °4 (487 cm^{-1}), s'atténue vers 240 K pour réapparaître rapidement vers 340K. On note un très faible décalage des bandes N °1 ($\approx 250 \text{ cm}^{-1}$ et 513 cm^{-1}) vers 180 K et ≈ 340 K.

Pour mettre en évidence d'éventuelles transitions de phase, nous avons modélisé le spectre afin de suivre l'évolution en température des fréquences, intensités et largeurs des modes. (figure 7.8). Des cassures dans l'évolution de l'un de ces paramètres sont généralement liées à un changement de symétrie.

La figure 7.9 montre l'évolution de la fréquence des pics N °1 ($\approx 260 \text{ cm}^{-1}$) et N °5 ($\approx 166 \text{ cm}^{-1}$). Les courbes 7.10 montrent l'évolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur du pic N °1

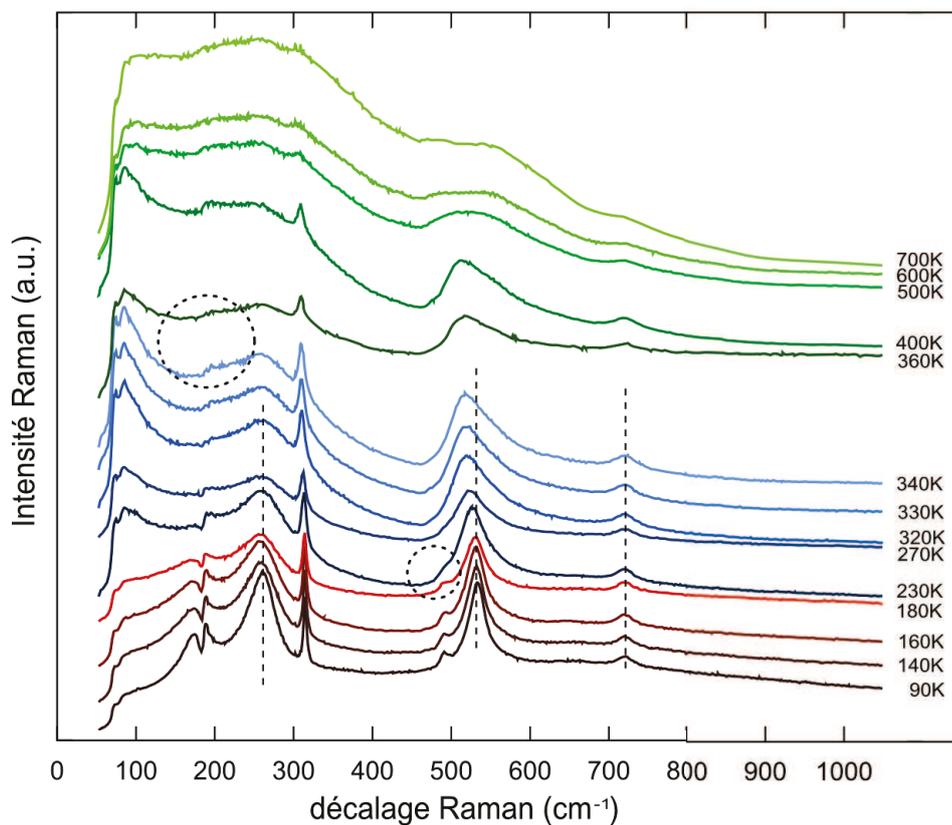


FIGURE 7.7 – Spectre Raman des nanocubes

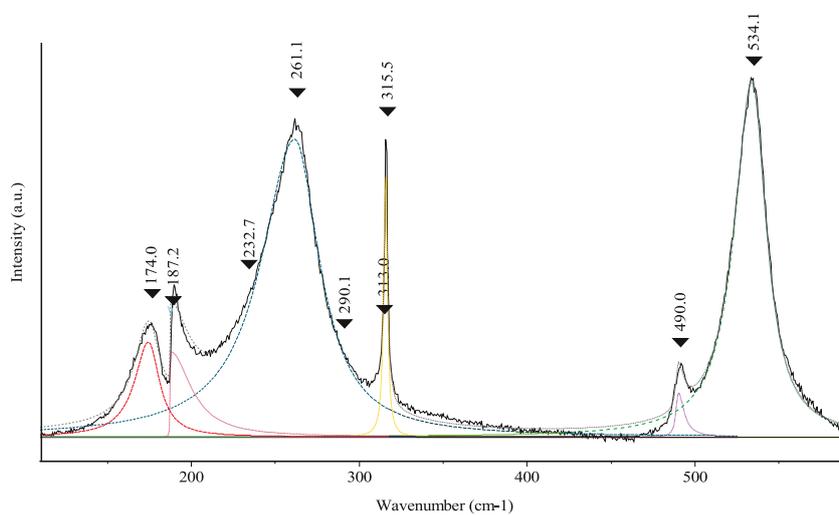


FIGURE 7.8 – Modèle utilisé à 100K pour modéliser le spectre Raman obtenu

(260 cm^{-1}). Toutes ces figures tendent à montrer qu'il y a probablement une transition de phase à 180 K et une seconde moins marquée vers 340 K. Le mode $N^{\circ}2$ (306 cm^{-1}) témoigne de la persistance de la polarité au delà de T_c .

On peut se poser la question de savoir si les deux transitions observées en RAMAN peuvent être expliquées par une structure core-shell effective des grains. Il est dans ce but utile de les confronter aux diagrammes de phase calculés par GLD. Nous ne connaissons cependant ni l'épaisseur ni la permittivité de cette enrobage effectif. On peut cependant redessiner les diagrammes calculés, en fonction de β (le coefficient de dépolarisation) plutôt que d'un couple de valeurs ϵ_r et d .

A ce stade deux hypothèses s'offrent à nous :

- Nous considérons comme au deuxième chapitre que le coeur du grain se comporte comme dans le cristal de BT, et on utilise le diagramme qui avait été calculé à cet effet, pour nous confronter aux résultats expérimentaux.
- Nous supposons, conformément aux prédictions de l' H.E, la présence dans les grains d'un paramètre d'ordre toroidal, et on utilise plutôt, le diagramme de phase 6.54 du chapitre 5.

Nous avons choisi pour la suite de supporter les deux hypothèses et de déterminer comment chacun d'entre eux, s'intègrent dans les résultats expérimentaux.

Comme déjà dit, les mesures RAMAN suggèrent la présence de deux transitions dans les grains : une première au alentour de 180 K (90 °C) et une seconde vers 340 K (67 °C). On peut raisonnablement supposer que la transition située à 340 K correspond à la transition ferroélectrique-paraélectrique. En effet nous savons déjà que la température de Curie n'a aucune raison de se décaler au delà de 400K, mais au contraire aura systématiquement tendance à se traduire vers des valeurs plus basses. Cette hypothèse est par ailleurs appuyée par les mesures diélectriques sur les nanocubes préparés par la méthode hydrothermale (section suivante) et qui montre bien le décalage de la température de Curie vers les basses températures. Comme le montrent les figures 7.11 et 7.12, si l'on considère donc une transition ferroélectrique vers 340K (67 °C) on obtient un coefficient $\beta \approx -3.10^{-5}$.

Dans la première hypothèse (figure 7.11), une transition $O - T$ est située vers 180 K (-90 °C) et correspondrait à la première transition observée en Raman.

Dans la seconde hypothèse (figure 7.12) une transition $R - T'$ est précisément placée à 180K. On se trouve alors dans une zone, où la phase orthorhombique n'existe plus.

La seconde hypothèse a l'avantage d'expliquer pourquoi l'on observe la présence de seulement deux transitions de phase.

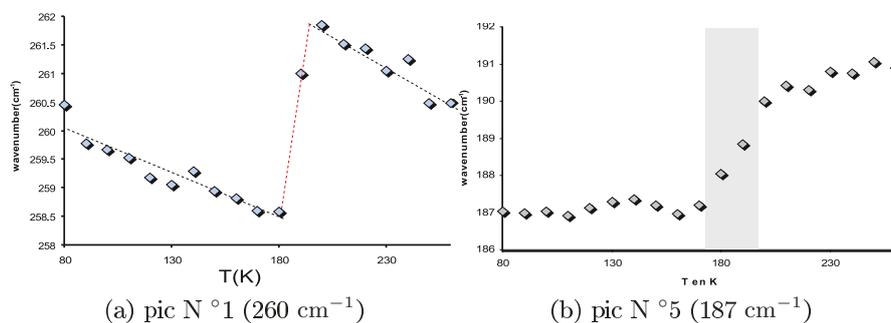
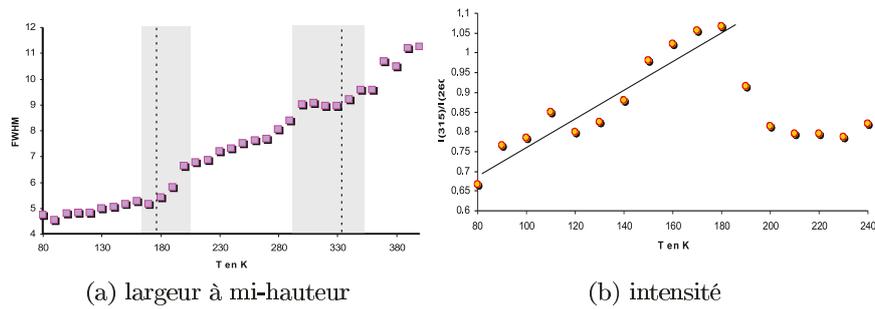
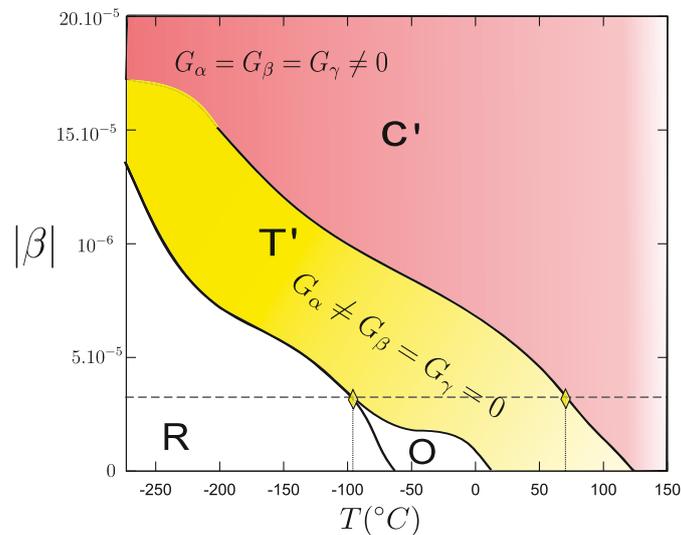


FIGURE 7.9 – Evolution de la fréquence pour le pic N°1 ($\approx 250 \text{ cm}^{-1}$) et N°5 (187 cm^{-1}) en fonction de la température.

Par ailleurs, si on se place encore dans la seconde hypothèse, le diagramme de phase 7.12 nous donne également accès à une supposition intéressante pour expliquer le spectre Raman observé. En effet nous savons déjà qu'un nouveau paramètre d'ordre, le moment toroidal, est peut-être présent

FIGURE 7.10 – Evolution de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité de la raie N °1 (260 cm^{-1}).FIGURE 7.11 – Diagramme de phase en fonction du coefficient dépolarisant β dans la première hypothèse

dans les nanoparticules. Or ce dernier peut également déformer la maille moyenne dans les directions perpendiculaire au vecteur \vec{G} . Dans la phase pseudo-quadratique par exemple, il existe en réalité un cisaillement. La transition $R - T'$ est donc plus "douce" que dans le cristal. De même dans la phase pseudo-cubique la structure réelle est légèrement rhomboédrique. La transition $T' - C'$ apparaîtra donc plus progressive. En outre le moment toroïdal qui permet d'expliquer d'une part pourquoi il y a coexistence des pics liés à la phase R et O à haute température, permet de comprendre également la présence à plus haute température du pic N °2 lié en principe aux modes polaires (ce qui est effectivement le cas dans la phase C' puisque $\vec{G} \neq \vec{0}$).

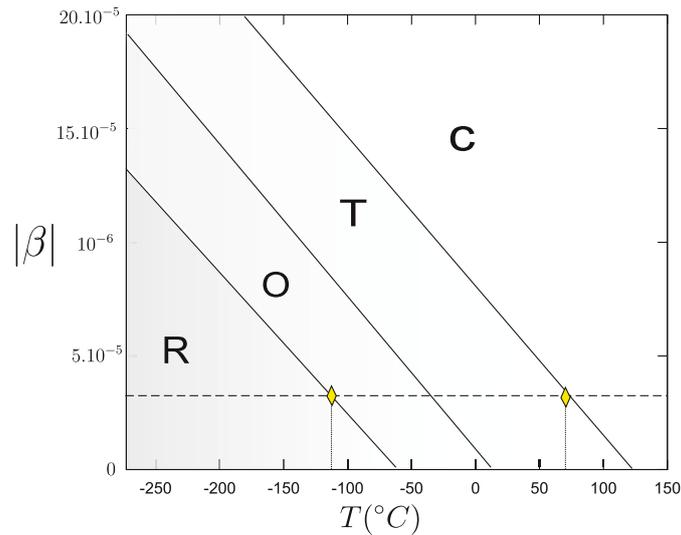


FIGURE 7.12 – Diagramme de phase en fonction du coefficient dépolarisant β dans la seconde hypothèse

7.3.2 Diffraction RX

La figure 7.13 montre l'évolution de la largeur de la raie 200 de 300K à 550K. Avant de rentrer dans l'analyse de cette courbe il faut savoir que dans le cristal de BaTiO_3 , il existe une raie de diffraction 200 unique dans la phase cubique et rhomboédrique. En revanche dans la phase orthorhombique il existe trois raies et dans la phase quadratique deux raies de diffraction (tableau 7.2). Dans les nanograins de BaTiO_3 à cause du caractère diffus des transitions, il est difficile voire illusoire d'essayer de distinguer dans un diagramme de diffraction la présence d'une ou plusieurs raies très proches (comme c'est le cas pour les raies 200). On peut en revanche étudier l'évolution de la largeur de la raie 200. Pour s'assurer que l'élargissement de la raie provient bien du dédoublement (ou triplement) de cette dernière, on peut prendre comme référence l'évolution de la largeur d'une raie qui reste toujours unique (comme par exemple les raies 111, 222... hhh dans le cristal de BaTiO_3).

TABLE 7.2

Raie	R	O	T	C
(200)	unique	triple	double	unique
(111)	unique	unique	unique	unique

On remarque à partir de la figure 7.13 que la largeur de raie 200 atteint son minimum pour $T \approx 400$ K, soit pour T_c environ. Tout comme en Raman il est important de garder à l'esprit que la distribution des β est très large et implique des transitions très diffuses. Si l'on considère l'hypothèse d'une transition $T - C$ (hypothèse 1) ou $T' - C'$ (hypothèse 2) vers 340K, on peut se demander pourquoi la largeur de la raie atteint son minimum à T_c (et pas avant). En réalité la distribution de taille des grains implique qu'il existe jusqu'à la température de Curie une fraction de grains dans la phase quadratique ou pseudo-quadratique (qui contribue à l'élargissement), le reste étant dans la phase cubique pseudo-cubique (qui contribue peu ou pas en principe à l'élargissement). En se rapprochant de T_c , de plus en plus de grains deviennent cubique ou pseudo-cubiques et au delà de T_c

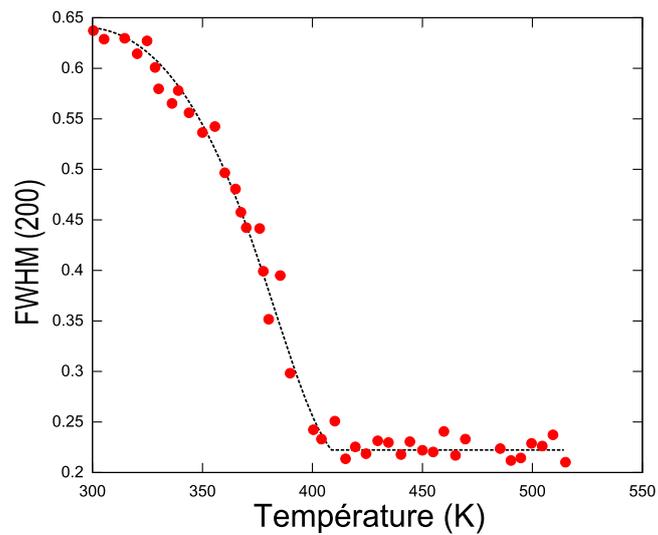


FIGURE 7.13 – Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie 200, des nanocubes obtenus par sel fondu.

tous les grains deviennent cubiques, la largeur de la raie se retrouve donc à son minimum.

7.4 Synthèse hydrothermale

7.4.1 Méthode à partir des chlorures

Rappelons dans un premier temps ce qu'est une *synthèse par voie hydrothermale* appelé plus couramment *synthèse hydrothermale*.⁴

Dans une synthèse hydrothermale, des précurseurs inorganiques ou organométalliques disséminés dans un solvant, sont introduits généralement dans un récipient souvent en téflon étanche lui même placé dans une enceinte métallique étanche aux liquides et gaz. Cette enceinte appelée généralement *autoclave* ou *bombes hydrothermale* est ensuite chauffée. La chaleur permet de générer à l'intérieur de cette dernière un couple température/pression important. L'effet conjoint de la pression et la température favorise la minéralisation des précurseurs, cette méthode souvent désignée comme *douce*, permet d'obtenir des poudres généralement fortement minéralisées.

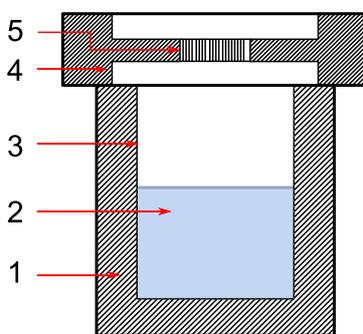


FIGURE 7.14 – Schéma d'une autoclave ou bombe hydrothermale : (1) autoclave métallique (2) solution de précurseur (3) (4) récipient téflon (5) ressort

La température de l'autoclave étant fixée par le système chauffant, la pression à l'intérieur dépend essentiellement de la pression de vapeur saturante de solvant présent dans la bombe. Au dessous du *point critique* du solvant, la pression de vapeur ne dépend pas du volume vide dans la bombe, en revanche au delà de cette limite la pression varie fortement avec l'espace disponible dans la bombe. C'est pourquoi la minéralisation est généralement sensible au taux de remplissage de la bombe. Pour des raisons de sécurité le taux de remplissage ne dépasse jamais les 80 %, et dans la littérature il se situe généralement entre 60 et 80 %. D'autres facteurs (que la température et pression) peuvent influencer l'issue de la minéralisation lors d'une synthèse hydrothermale. On peut mentionner par exemple : la vitesse de rampe de montée en température, la vitesse de rampe de descente, ainsi que le temps de plateau.

Bo Hou et al. [12] proposent d'utiliser comme précurseur de départ des chlorures de chaque espèce à minéraliser. Ainsi pour synthétiser des particules de BaTiO_3 on part de chlorure de Titane (TiCl_4) et de chlorure de Baryum (BaCl_2). Une solution d'eau, d'alcools et des sels dilués, est ensuite introduite en autoclave (bombe hydrothermale) où se minéralisent alors des particules de forme cubique de BaTiO_3 . La poudre minéralisée est alors récupérée par filtration ou centrifugation.

Le mécanisme en jeu lors de cette synthèse n'est pas complètement élucidé. On considère généralement qu'il fait appel à un mécanisme de dissolution-recristallisation [109]. Lors de la synthèse, le coût énergétique de la formation de faces cubiques, empêche les grains de croître sous la forme de

4. également appelée dans la littérature méthode *solvo-thermale*

cube. Dans le cas d'une synthèse hydrothermale, la pression associée à la tension de surface du solvant peut déplacer cet équilibre (après avoir optimisé les paramètres) ce qui entraîne la formation quasi-systématique de nanocubes. Les alcools présents dans le solvant ont ainsi un rôle double : ils permettent en même temps de baisser la tension de surface du solvant et d'augmenter la pression hydrostatique à l'intérieur de la bombe, favorisant ainsi la minéralisation de nanocubes de BaTiO_3 .

Notons cependant que nous avons optimisé le protocole utilisé par Bo Hou et al. [12]. En effet les auteurs suggèrent d'utiliser comme solvant un mélange d'eau, d'éthanol et d'éthylène-glycol-mono méthyle-éther. Nous avons notamment remplacé ce dernier par de l'éthylène-glycol-diméthyle-éther qui permet d'augmenter un peu la pression dans l'autoclave en baissant la température d'ébullition. Nous avons également modifié le rapport $\frac{Ba}{Ti} \approx 1.47$ (au lieu de 1.6 selon les auteurs).

Le protocole détaillé est décrit en annexe (D). Le diagramme 7.15 résume ce dernier.

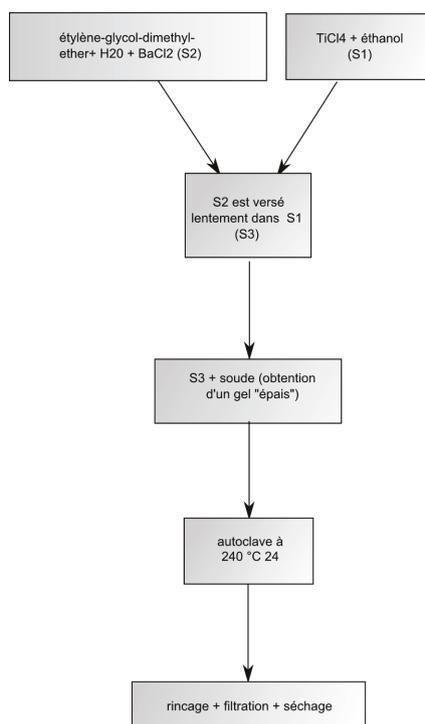


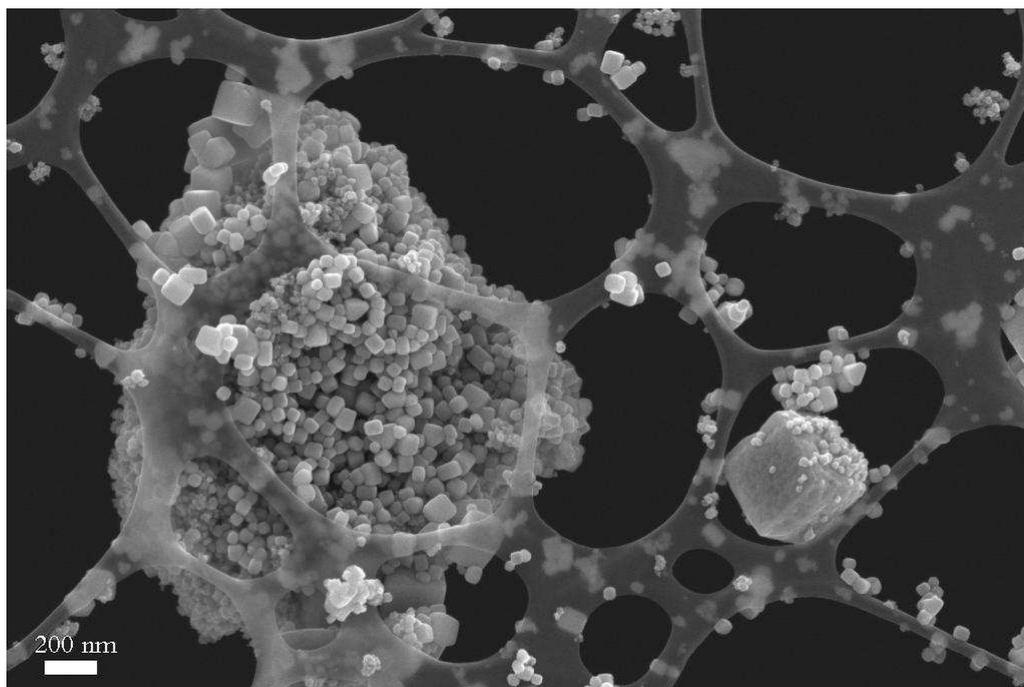
FIGURE 7.15 – diagramme résumé du protocole pour les nanocubes obtenus par la méthode des chlorures

Les bombes utilisées pour la synthèse hydrothermale font partie de la collection des *Parr instrument digestion vessel*. Nous disposons de trois bombes de volumes différents 45 ml 75 ml et 125 ml (Parr 4744,4747,4748).

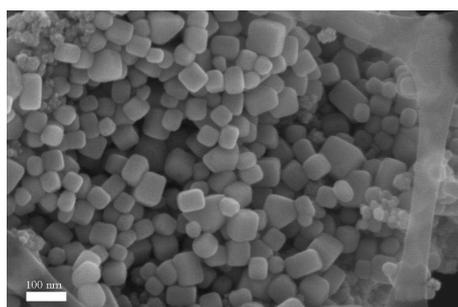
Les bombes sont soit constituée d'un alliage adapté de nickel (Parr 125 ml) soit accompagnée d'un réceptacle interne en téflon (Parr 45ml et 75 ml) qui permettent ainsi de limiter d'autant plus les interactions possibles avec la paroi.

Comme le montre les images MEB 7.16, ce protocole permet d'obtenir des particules de forme cubique particulièrement bien régulières. La figure de diffraction RX 7.2 montre la présence d'un BaTiO_3 bien cristallisé.

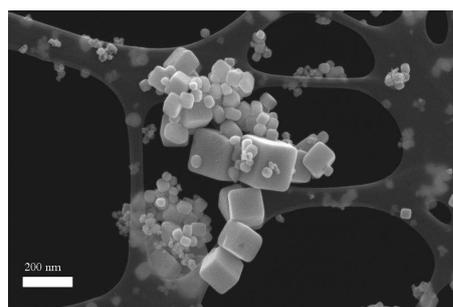
Les clichés de diffraction électroniques 7.18 confirment également que nos nanocubes sont bien constitués de BaTiO_3 . La méthode des chlorures nous a permis également d'obtenir une distribution de taille plus étroite (figure 7.20) que par les oxalates. L'image 7.17 (a) où l'on voit clairement les plans atomiques confirme la nature monocristalline des cubes, par ailleurs la mesure de la distance



(a) image 1



(b) image 2



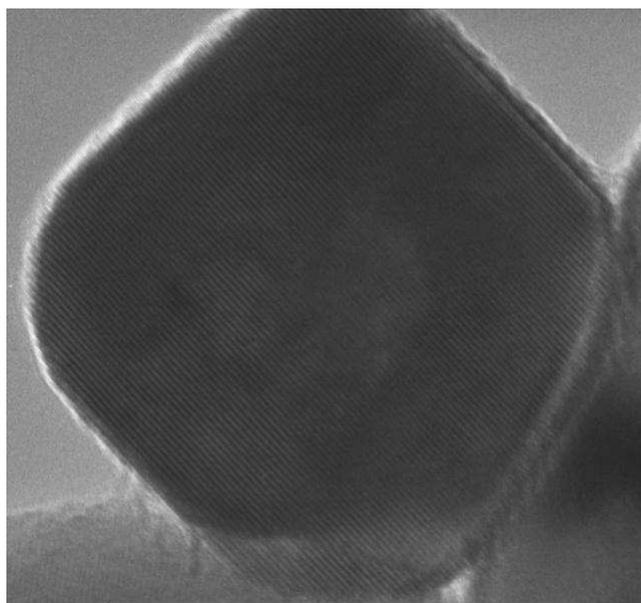
(c) image 3

FIGURE 7.16 – Cliché MEB de nanocubes de BaTiO_3

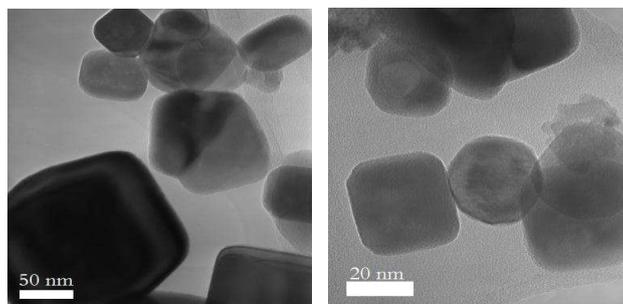
inter-plan confirme que l'orientation de la maille élémentaire cubique est la même que celle du cube.

Il est également intéressant de noter, qu'une rampe de montée plus rapide en température ($360\text{ }^\circ\text{C} / \text{heure}$), empêche la minéralisation complète des sels (figure 7.19 (a)), ce qui suggère que la minéralisation se déroule **principalement pendant la rampe de montée**.

En revanche, une rampe de montée plus lente ($90\text{ }^\circ\text{C} / \text{h}$) favorise un grossissement des cubes (image 7.19 (b)). Un temps de plateau plus long (48h au lieu de 24h) influence peu les propriétés des poudres. En revanche un temps de plateau plus court dégrade sensiblement le taux de minéralisation des poudres obtenues.



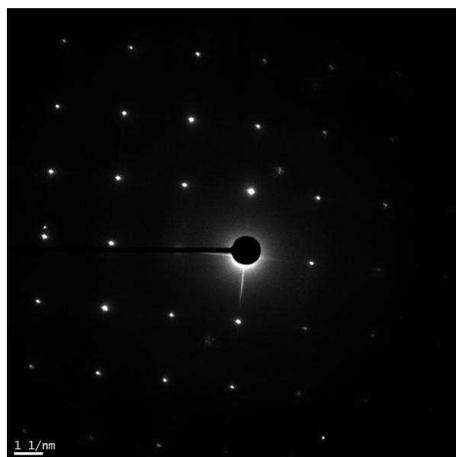
(a) image HRTEM



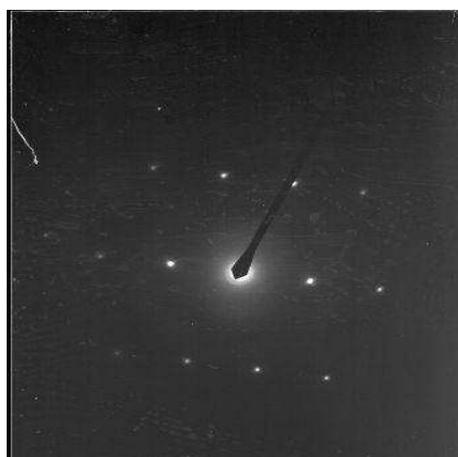
(b) image 2

(c) image 3

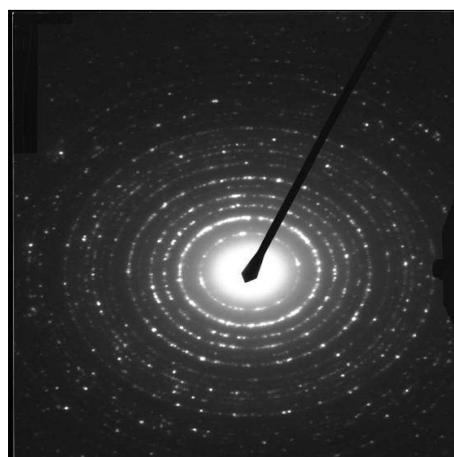
FIGURE 7.17 – Images TEM des nanocubes obtenues par chlorures.



(a) axe de zone 100

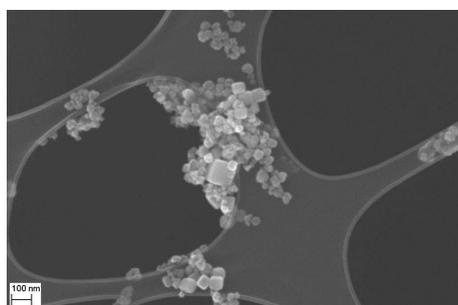


(b) axe de zone 110

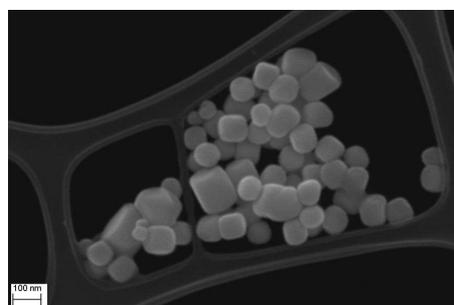


(c) diffraction sur un amas

FIGURE 7.18 – Clichés de diffraction électronique sur les nanocubes



(a) rampe rapide (360 °C/h) plateau 24h



(b) rampe lente (90 °C/h) plateau 24h

FIGURE 7.19 – Nanocubes obtenus en variant la vitesse de rampe

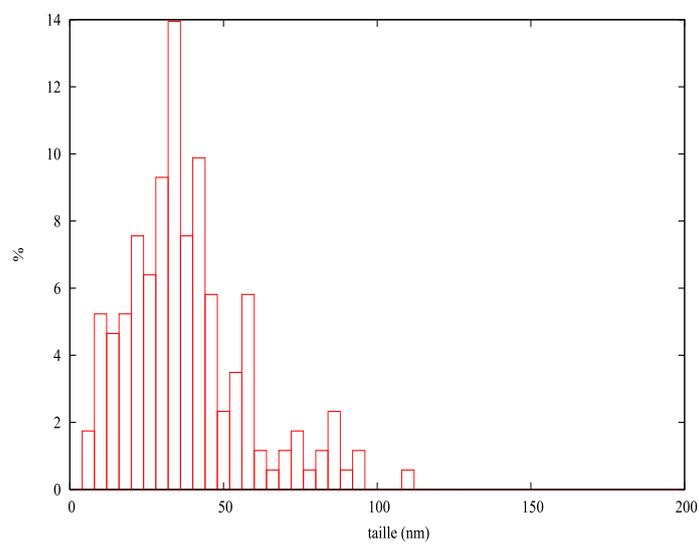


FIGURE 7.20 – Distribution de la taille des grains (longueur de l'arrête déterminée à partir d'images MEB et TEM sur 210 grains)

Etude Raman des nanocubes

Comme dans le cas des nanocubes oxalates nous avons mesuré l'évolution des décalages Raman sur une large plage de températures. La taille moyenne (autour de 40 nm) étant plus petite que pour les nanocubes d'oxalates (autour de 90 nm) on peut s'attendre à des signes beaucoup plus diffus pour les transitions de phases.

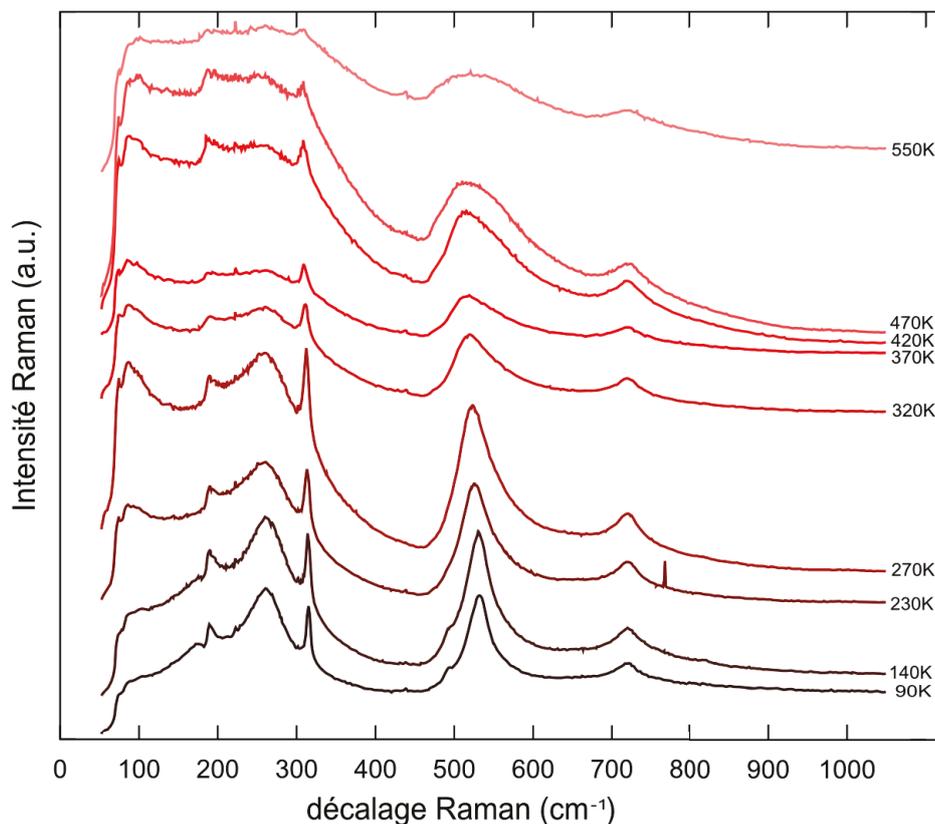


FIGURE 7.21 – Spectre Raman des nanocubes obtenus par la méthode des chlorures

Comme le montre le spectre 7.21, les variations si elles existent sont très minimales et impliquent des transitions de phases extrêmement diffuses et progressives. On peut tout de même tirer deux informations : Le pic N^o2 (306 cm⁻¹) persiste au delà de la température de Curie, et démontre la présence d'un mode polaire. La figure 7.22 montre l'évolution en température de la largeur à mi-hauteur de ce pic. On observe une première cassure vers 170 K puis vers 300K. La deuxième cassure pourrait être liée à une transition ferroélectrique-paraélectrique, en effet les courbes diélectriques (voir plus loin la section sur les mesures diélectriques) présente un pic pour une température proche de 300K. La première cassure pourrait comme dans le cas précédent, être soit liée à une transition $O - T$ (hypothèse 1) ou bien $R - T'$ (hypothèse 2). On peut aussi appuyer cela en notant que le pic N^o4 (487 cm⁻¹) disparaît pratiquement à cette température (rappelons que le pic N^o4 est essentiellement lié aux phases R-O).

Comme pour les particules obtenues par sels fondus, dans l'hypothèse d'une transition ferroélectrique-paraélectrique, on peut situer le coefficient β du grain aux alentours de $\beta \approx -6.10^{-5}$ (voir figure 7.24). Dans ce cas, le diagramme théorique indique une possible transition $R - T'$ vers -150 °C (123 K) c'est à dire non loin de la zone de température où est observée une première cassure en Raman.

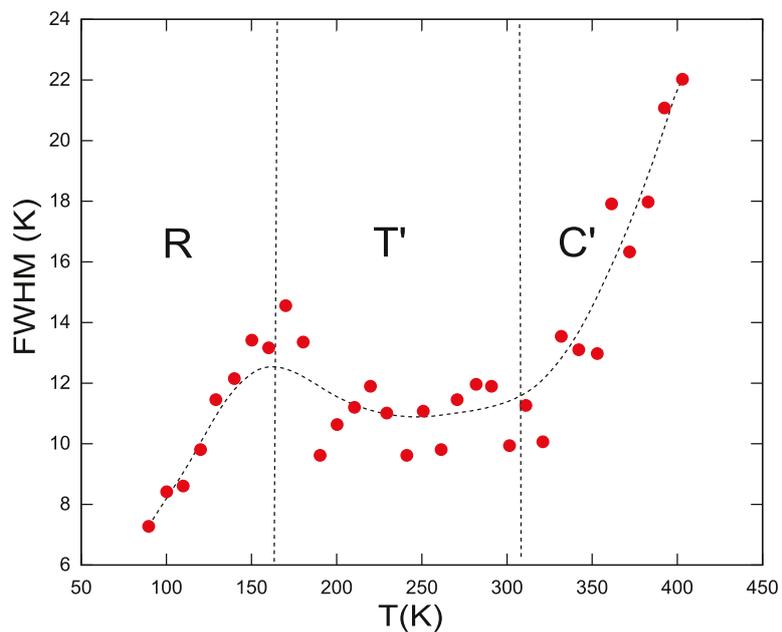


FIGURE 7.22 – Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic N_2 (315 cm^{-1}).

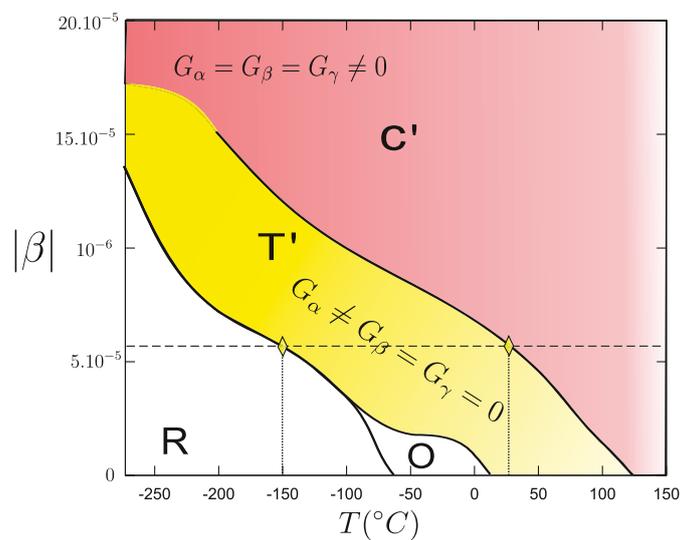


FIGURE 7.23 – Diagramme de phase de la polarisation en fonction du coefficient dépolarisant β dans l'hypothèse 1

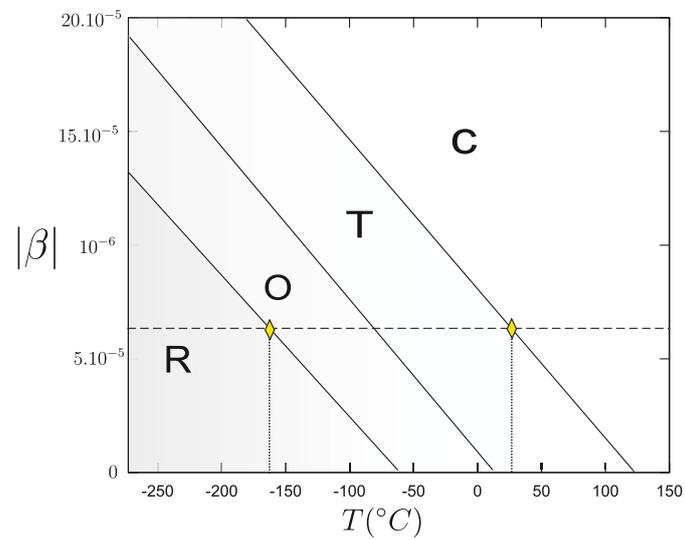


FIGURE 7.24 – Diagramme de phase de la polarisation en fonction du coefficient dépolarisant β dans la seconde hypothèse

Diffraction RX

Nous avons également suivie les raies 200 et 111 (figure 7.25 des poudres à partir des chlorures. Les transitions, sont une fois de plus, extrêmement diffuses.

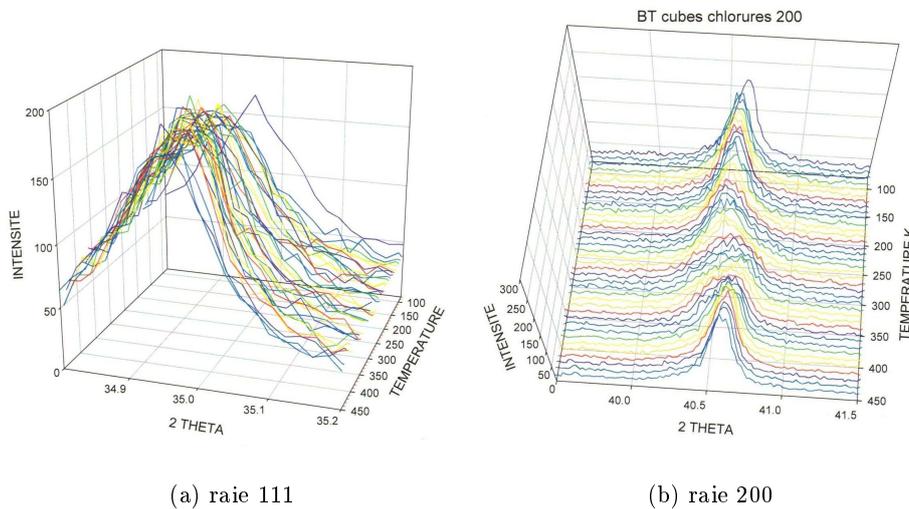


FIGURE 7.25 – Evolution en température (K) des raies 200 et 100 dans le spectre de diffraction RX des nanocubes obtenus par la méthode des oxalates.

La figure 7.26 montre l'évolution en température de la largeur à mi-hauteur de la raie 200 de 80K à 550K. Une augmentation relativement nette apparait vers 180 K, soit dans une plage de température proche de la première discontinuité observée en Raman. Puisque la raie s'élargit, cela pourrait appuyer l'hypothèse d'une transition $R - T'$ dans cette zone. Le maximum est atteint pour 300 K c'est à dire pour la transition ferroélectrique-paraélectrique. Au delà de 300K, la raie s'affine jusqu'à 400K (T_c) ou elle atteint son minimum. On peut évoquer de nouveau une explication similaire à celle mentionnée dans le cas des nano-cubes obtenus par sels fondus. Ainsi la largeur de la raie 200 est liée à la fraction des particules dans la phase quadratique ou pseudo-quadratique. Or cette dernière diminue pour s'annuler à T_c . Au delà de T_c , tout les grains sont alors cubiques et la largeur de la raie est à son minimum.

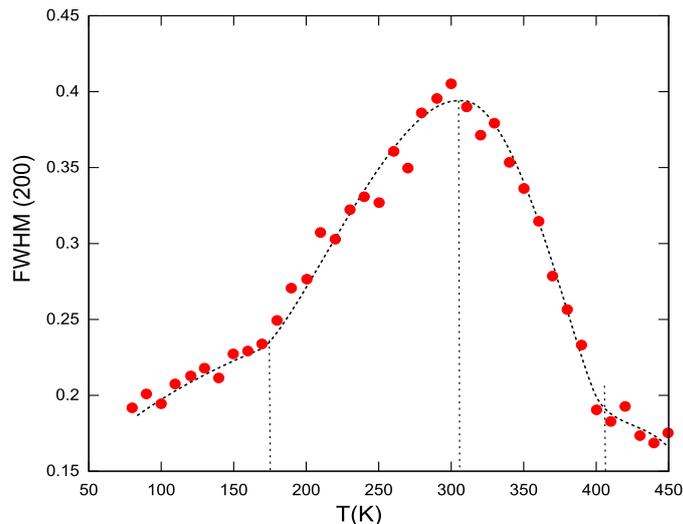


FIGURE 7.26 – Evolution en température de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction 200.

Mesures diélectriques

Nous avons effectué des mesures diélectriques sur des pastilles frittées à partir des poudres chlorures. Les pastilles ont été pressées uni-axialement à 1 tonne puis iso-statiquement à 1 GPa et frittées à trois températures différentes : 850 °C, 1000 °C et 1200 °C. Pour les trois pastilles, le frittage a été réglé avec une vitesse de rampe de montée et de descente en température de 300 °C/heure et un plateau de 5 heures. Les pastilles ont été recouvertes sur chaque face par de la laque d'argent, et ont été placées, après séchage 24h à l'étuve, dans un cryo-four pour la prise de mesure.

Les mesures de densité par la méthode d'Archimède indiquent des densités très faibles $d \approx 50\%$. Une augmentation des pressions de pressages uni-axiales et isostatiques n'ont pas permis d'améliorer la densité, ce qui s'explique peut être par la difficulté de compacter des nanopoudres avec des particules de formes cubiques et en conséquence la création d'une porosité « résiduelle ».

Les figures 7.28, 7.29, 7.30 montre le résultat des mesures diélectriques. Nous avons ajouté aux figures le résultat de la modélisation GLD d'une distribution de grain dans la zone quadratique. Pour la pastille frittée à 850 °C, on peut considérer que la distribution dans la céramique est la même que celle de la poudre, ce qui est conforté par la méthode de Scherrer. Grace à cette méthode on peut déterminer la taille moyenne des cristallites (dans le cas de nano-grain à la taille moyenne des grains) en utilisant la largeur des raie de diffraction RX. Pour cela on peut se servir de la formule suivante

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - S^2} \cos(\theta)} \quad (7.4.1)$$

où t est la taille des cristallites (domaines cohérents) H la largeur du pic à mi-hauteur S la largeur instrumentale, θ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde de l'onde incidente et k un facteur de correction (lié essentiellement au facteur de forme). Le tableau 7.3 rassemble les valeurs utilisées dans notre calcul :

C'est donc la distribution gaussienne (voir figure 7.27) la plus proche que nous avons utilisé pour le calcul. Notons que **aucun ajustement particulier n'a été fait**, nous avons utilisé dans notre calcul la porosité mesurée ($\approx 50\%$), la distribution de la poudre mesurée. L'épaisseur du shell et sa permittivité ont été calquées sur les valeurs proposées dans la littérature (voir au chapitre 2 Lin et al. [70] par exemple) C'est à dire $\epsilon_r = 70$ et l'épaisseur $e = 0.7$ nm . Remarquons que nous avons traité

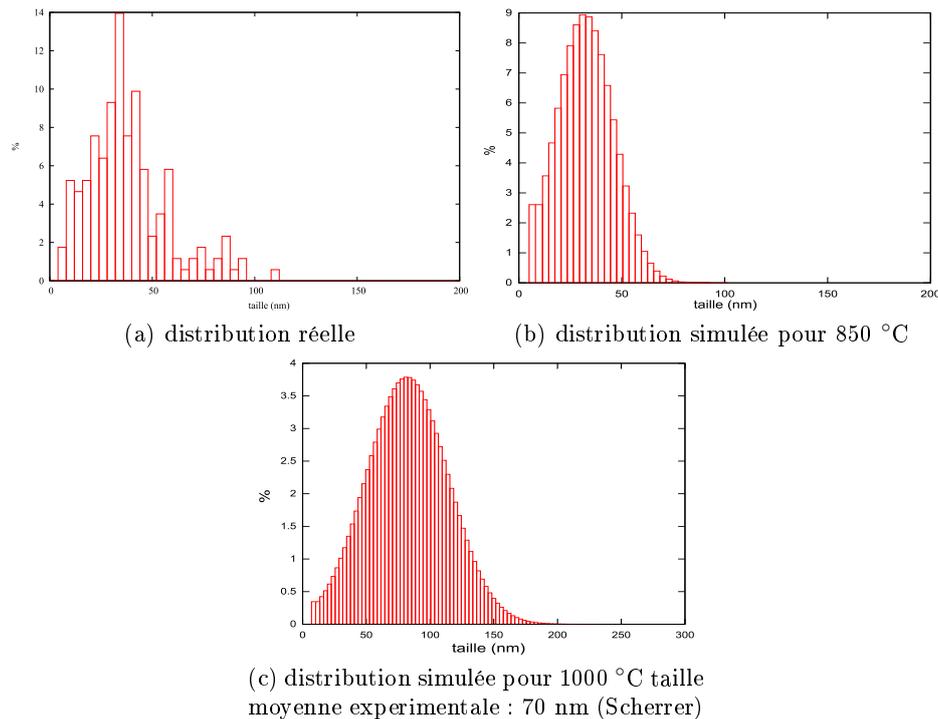


FIGURE 7.27 – Distribution réelle et distribution utilisée pour la simulation de la constante diélectrique. Notez que à 850 °C nous avons utilisé la loi gaussienne la plus représentative de la distribution réelle

TABLE 7.3 – paramètres utilisés dans la formule de Scherrer

S	11.76×10^{-4} rad
λ	0.15418 nm
k	0.98

la porosité comme un composite de Bruggeman ce qui peut se justifier dans les céramiques réelles (se reporter à la fin du chapitre précédent). Pour la céramique frittée à 1000 °C, nous avons utilisé une distribution de taille qui suit une loi gaussienne, centrée sur la moyenne obtenue par l'utilisation de la méthode de Scherrer sur la raie de diffraction (111). La poudre frittée à 1200 °C est très probablement de taille micronique. Les limitations instrumentales ne permettent pas la détermination de la taille moyenne par la méthode de Scherrer.

La figure 7.28 montre un accord très correct quantitativement entre la modélisation et la courbe mesurée pour la pastille frittée à 850 °C. Ce résultat conforte l'idée d'un effet diélectrique prépondérant. Le décalage de Curie est bien prédit et confirme le probable effet d'un shell avec une épaisseur autour de 0.7 nm et $\epsilon_r = 70$, comme supposé dans l'étude de Lin et al. [70] (voir chapitre 3).

Pour les pastilles frittées à 1000 °C et 1200 °C, la coalescence des grains, rend délicate la détermination d'une distribution de taille. Nous avons considéré une évolution de la distribution de taille avec la température similaire à ce qui se trouve dans la littérature [86]. On note dans ce cas là également (figure 7.29 et 7.30), un accord très correct entre la théorie et la modélisation.

Il est intéressant de remarquer que pour les pastilles frittées à 850 °C(1) et 1000 °C(2), le seul pic visible est celui de la transition ferroélectrique-paraélectrique. Les courbes diélectriques ne présentent

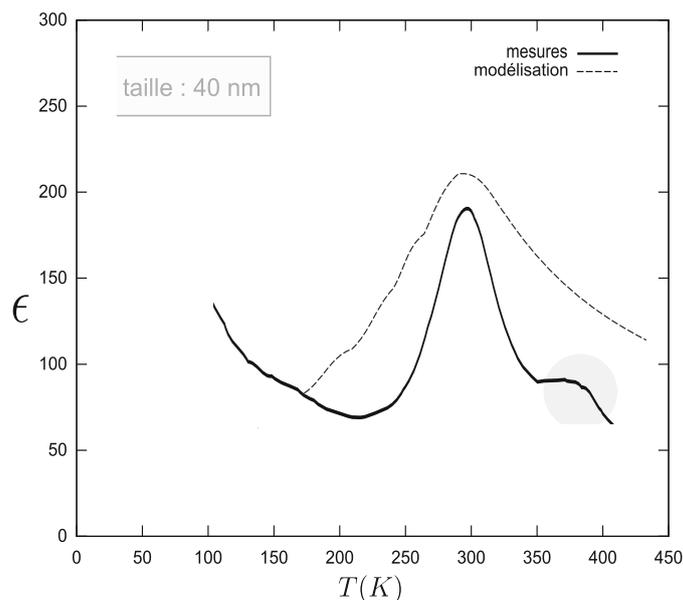


FIGURE 7.28 – Partie réelle de la constante diélectrique mesurée à 10 KHz pour une céramique de nanocubes frittée à 850 °C (taille moyenne : 30 nm)

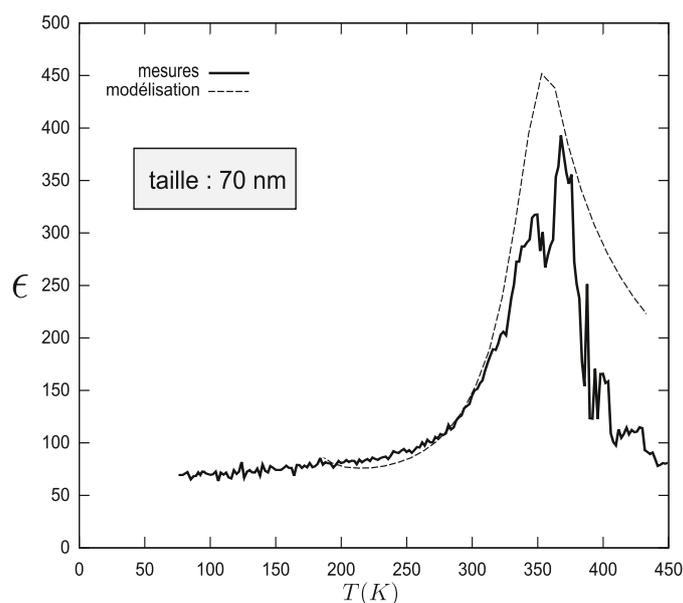


FIGURE 7.29 – Partie réelle de la constante diélectrique mesurée à 10 KHz pour une céramique (de nanocubes) frittée à 1000 °C (taille moyenne : 70 nm)

aucun signe d'une transition $O - T$. Au contraire, la pastille frittée à 1200 ° présente clairement un pic lié à la transition $O - T$. Or d'après la seconde hypothèse et le diagramme de phase 7.12, le décalage des T_c de (1) et (2) coïncide avec la disparition de la transition $O - T$ (plus exactement $O - T'$).

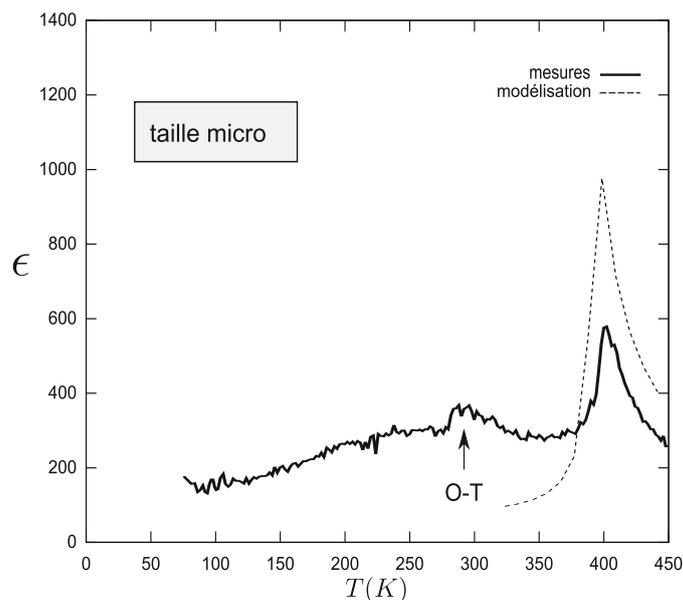


FIGURE 7.30 – Partie réelle de la constante diélectrique mesurée à 10 KHz pour une céramique (de nanocubes) frittée à 1200 °C. On peut noter l'apparition d'un pic lié très certainement à la transition O-T (taille micronique)

7.4.2 Méthode à partir d'un "gel sec"

La synthèse de nanocubes par gel sec a été développée au laboratoire. Le protocole utilisé dans cette méthode est décrit en annexe (D). Le diagramme 7.31 résume le protocole.

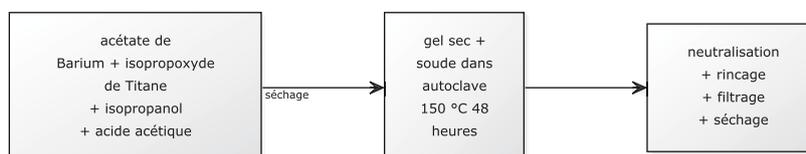


FIGURE 7.31 – Schéma du protocole de synthèse hydrothermale des nanocubes à partir d'un gel sec

7.4.3 Résultat

Les images MEB 7.32, la distribution de taille ainsi que la diffraction RX 7.2 confirment bien la synthèse de nanocubes de BaTiO_3 monocristallins (qui sont cependant un peu moins réguliers que ceux obtenus par la méthode des chlorures). On note la coexistence de deux distributions de grains, une distribution large, et une distribution plus réduite et centrée sur des tailles plus petites. Le spectre Raman présente des similitudes évidentes avec les spectres évoqués plus haut.

L'étude Raman 7.35, rapproche le comportement des nanocubes gel-sec de celui observé pour les chlorures. On peut imaginer qu'ils ont un coefficient β assez proche et sont donc situés à peu près au même endroit sur le diagramme de phase (figure 7.36).

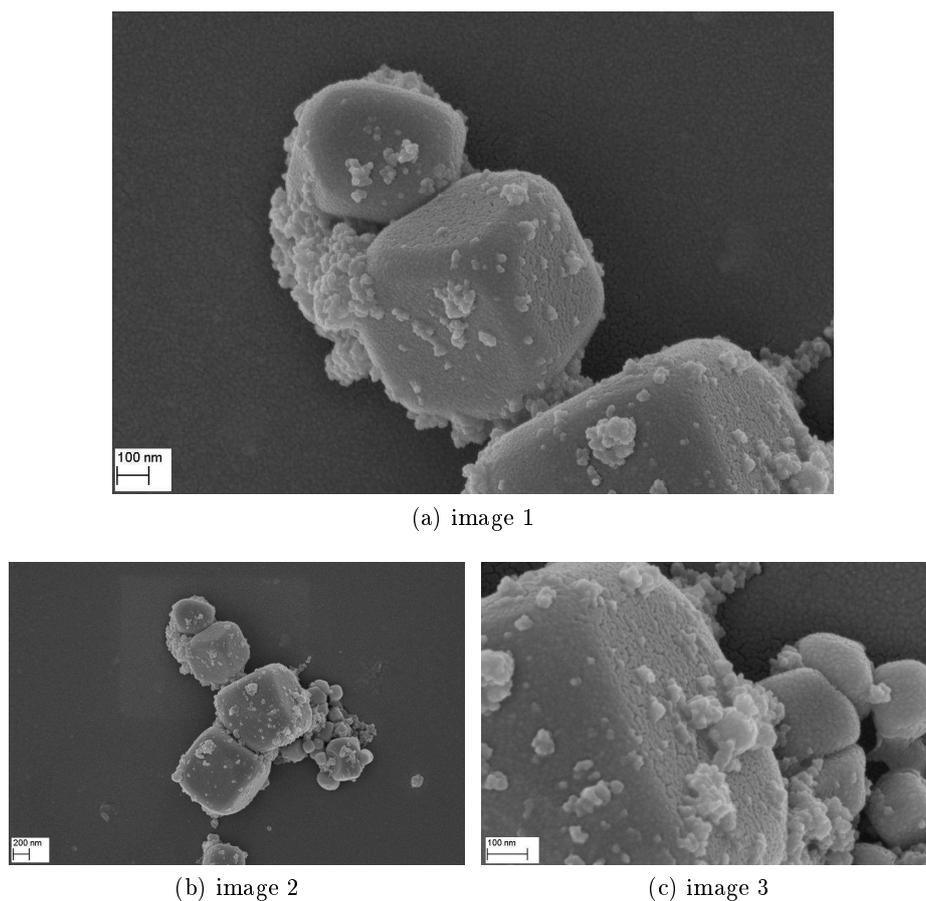


FIGURE 7.32 – Images MEB des nanocubes de BT formés par la méthode du gel sec

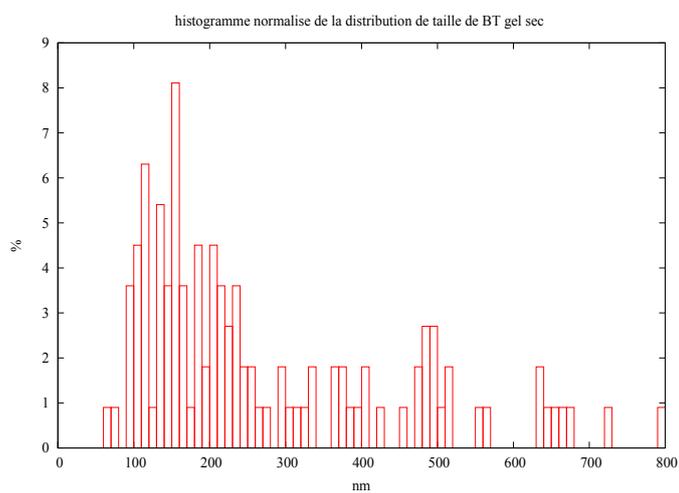


FIGURE 7.33 – Distribution de taille des nanocubes obtenus par la méthode du gel sec (longueur de l'arrête du cube à partir de 178 grains). (Le deuxième pic est probablement lié aux grains plus gros)

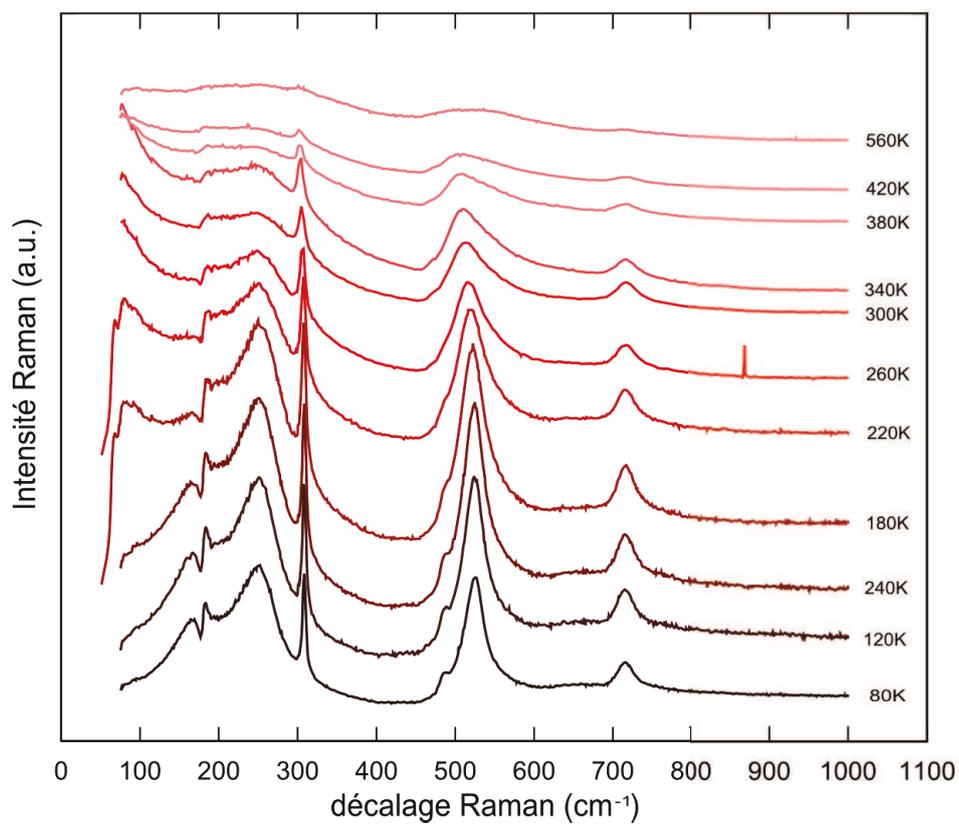
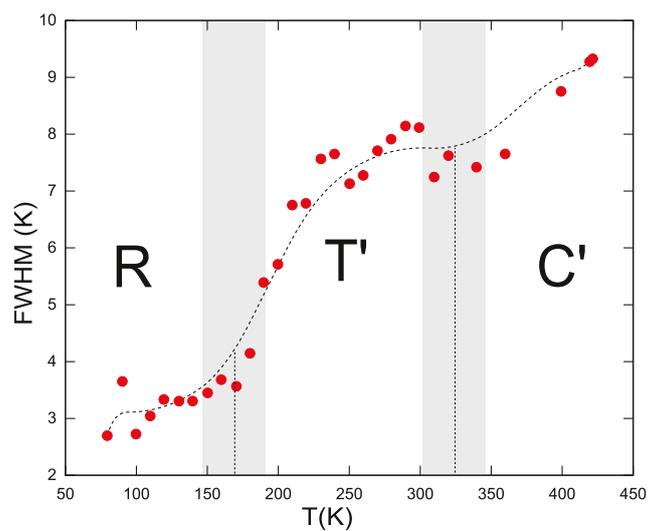
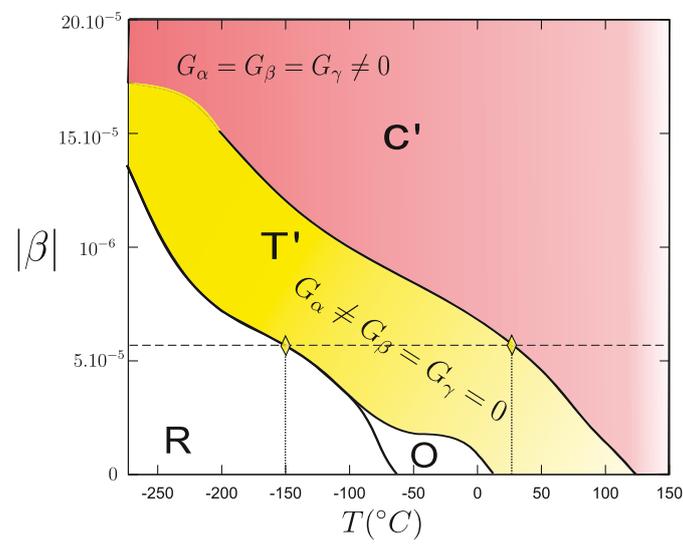


FIGURE 7.34 – Spectre Raman en température de la poudre obtenue par la méthode du gel-sec

FIGURE 7.35 – Evolution du pic Raman N °2 (306 cm^{-1}) .

FIGURE 7.36 – Diagramme de phase de polarisation en fonction du coefficient dépolarisant β

Diffraction RX

Nous avons étudié, comme dans le cas des nanocubes obtenus à partir des oxalates l'évolution en température de la largeur de la raie 200.

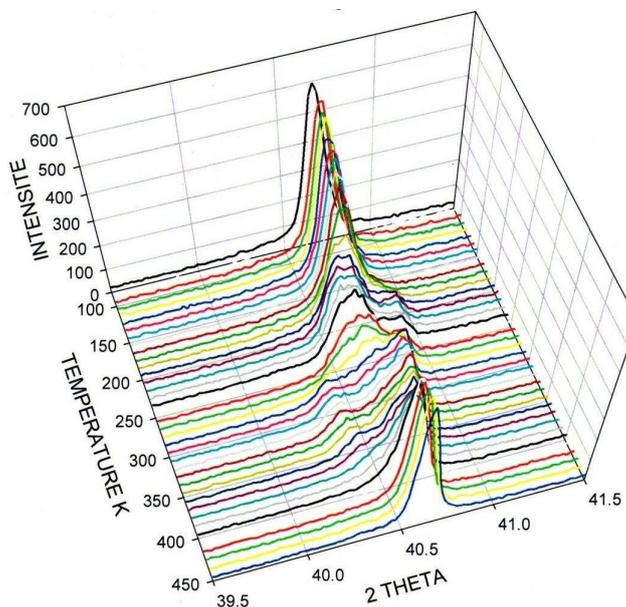


FIGURE 7.37 – Evolution en température de la raie de diffraction 200.

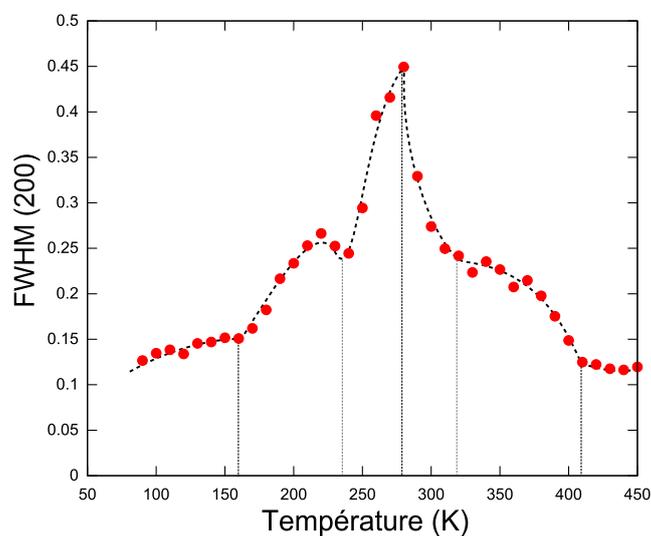


FIGURE 7.38 – Evolution de la largeur de raie 200 avec la température, mesurée sur des poudres obtenues par gel sec.

La figure 7.37 et 7.38 montre l'évolution de la largeur de la raie 200 de 80K à 450K. Une fois de plus, on note trois comportements qui peuvent être mis en parallèle avec les observations Raman :

- Un première cassure de l'évolution de la raie vers 170 K
- Le maximum de la largeur de raie est atteint pour 270 K environ

- Le minimum de largeur de raie est atteint pour 410 K environ (soit T_c environ)

Deux cassures vers 240 K et 320 K n'ont en revanche pas d'interprétations claires et sont peut-être le résultat d'une réponse provenant de la fraction des *gros* nanocubes observés dans la distribution de taille.

7.5 Méthode hydrothermale par digestion-recristallisation minérale d'anatase

Nous citons une dernière méthode qui nous a permis d'obtenir des nanocubes relativement petits (10-50 nm). Néanmoins les analyses en diffractions puis les images TEM et MEB, ont montré la présence d'une fraction non négligeable de phase amorphe. Les poudres obtenues n'ont donc pas fait l'objet d'investigations particulières. Nous mentionnons néanmoins cette méthode qui nécessite sans doute une optimisation ultérieure.

Nous avons optimisé un protocole inspiré de l'étude de Wada et al. [98]. Les différentes étapes du protocole sont décrites en annexe (D). Le diagramme 7.39 résume le protocole.

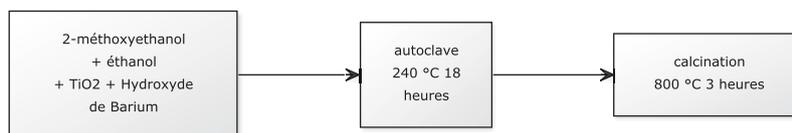


FIGURE 7.39 – Schéma du protocole utilisé

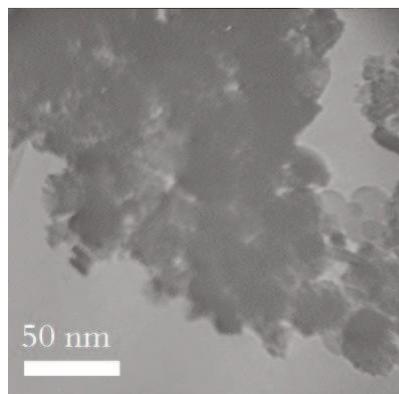


FIGURE 7.40 – Nanocube obtenue à partir de la méthode de Wada et al. [98]

Sur la figure 7.40 on peut voir une image MET des nanoparticules obtenues par la méthode de Wada et al.

7.6 Enrobage des nanocubes avec de la silice

Puisque le shell a une influence évidente sur les propriétés ferroélectriques des nanocubes, Il serait intéressant de pouvoir étudier l'effet d'un shell artificiel. Nous avons utilisé le principe de synthèse par la voie Stöber [96] pour pouvoir enrober les nanocubes avec de la silice. Nous avons décidé d'enrober les particules de forme cubique obtenues par la méthode des chlorures. En effet cette méthode nous

a permis d'obtenir des particules de formes relativement bien régulières.

Le protocole d'enrobage s'inspire directement d'une méthode utilisée pour l'enrobage de particules métalliques [64]. On peut considérer que le mécanisme en jeu fait appel à une synthèse de type sol-gel à la surface des particules d'oxyde. En effet, l'ingrédient majeur de ce protocole étant le TEOS ou TétrahydroxySilan $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, un alkoxyde de silicium relativement étudié et utilisé dans l'étude des mécanismes sol-gel (voir figure 7.41).

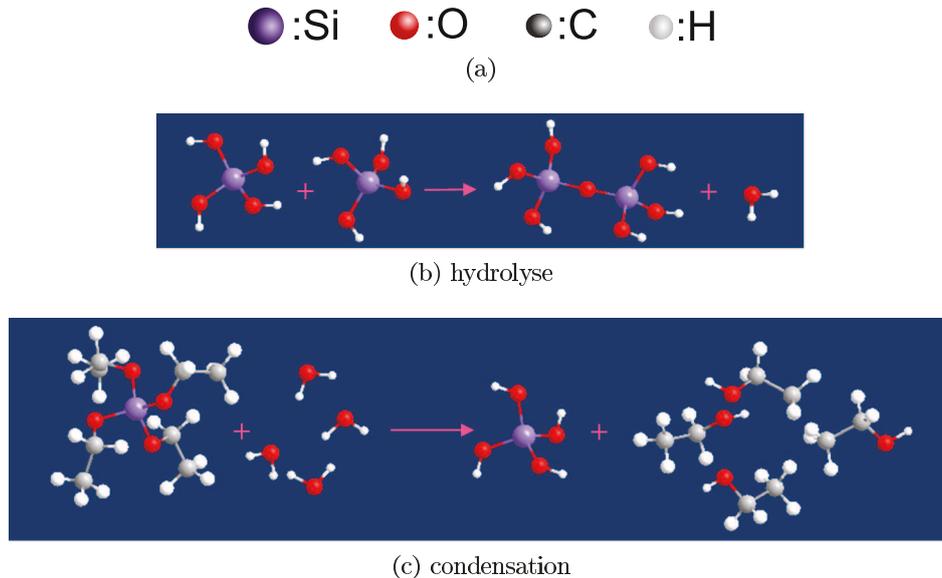


FIGURE 7.41 – (a) Atomes (b) Schéma réactionnel de l'hydrolyse du tétraéthoxysilane. (c) Schéma réactionnel de la condensation de deux groupements silanols

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système (figure 7.41). A cause des liaisons OH présentes à la surface des oxydes les groupes alkoxy se concentrent plus par affinité à la surface des grains. La réaction d'hydrolyse puis de condensation se déroule donc plus particulièrement à la surface des grains. On peut ainsi enrober des grains de BaTiO_3 avec de la silice. De la quantité de TEOS dépend directement l'épaisseur de silice. Notons que la réaction se déroule en milieu basique, ce qui permet d'une part, de mieux disperser les particules (ces dernières seront chargées et se repoussent donc mutuellement par répulsion électrostatique) et de catalyser la réaction d'hydrolyse-condensation. (Voir schéma 7.41).

Le protocole d'enrobage est décrit en annexe (D), le diagramme 7.42, résume les étapes importantes du protocole utilisé.

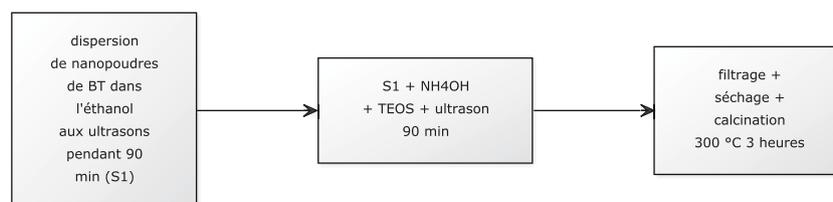


FIGURE 7.42 – Schéma du protocole d'enrobage

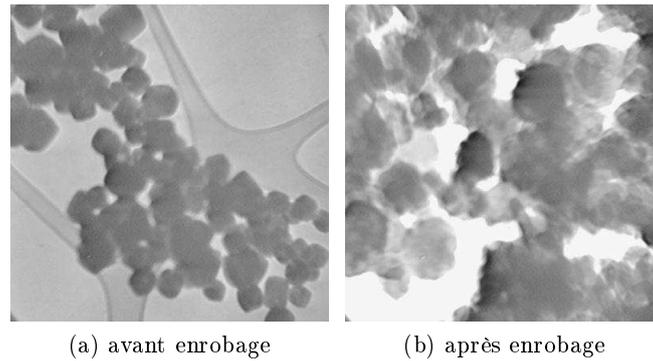


FIGURE 7.43 – Image TEM avant et après enrobage à la silice

Les images TEM 7.43 montrent la poudre avant et après enrobage. Nous constatons que les nanocubes ont été majoritairement enrobés. L'enrobage semble en revanche irrégulièrement réparti autour des grains. Nous avons testé 2 épaisseurs d'enrobages : 4 nm et 6 nm. Les 2 poudres ont été ensuite pressées uni-axialement puis à la presse isostatique afin d'obtenir des pastilles.

Les pastilles ont été frittées à 900 °C pendant 5 heures avec des vitesses de rampe de montée et de descente en température de 300 °C / heure.

La diffraction RX ne montre pas de différences notables avec la poudre de BaTiO₃ avant enrobage à la silice. Le fait que la silice n'apparaisse pas dans le diagramme indique peut-être qu'elle se trouve dans un état amorphe. Nous n'avons pas vérifié si après frittage le système grain-enrobage se présentait toujours sous la forme d'un système core-shell.

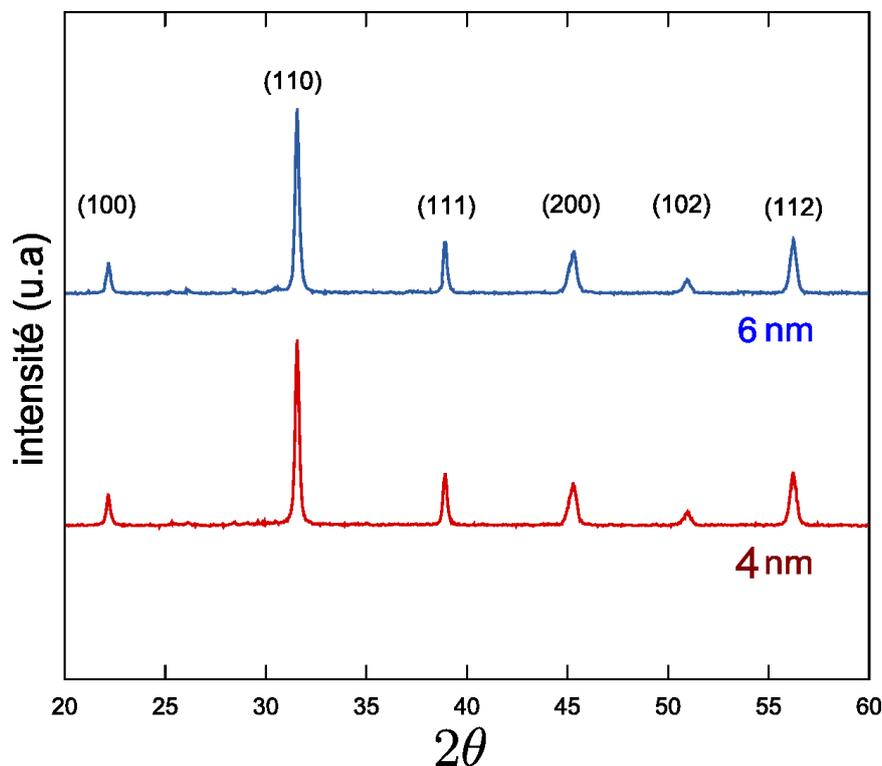


FIGURE 7.44 – Diffraction RX des pastilles frittées à 900 °C. L'épaisseur moyenne d'enrobage est notée à côté du diagramme.

7.6.1 Mesures diélectriques

Des mesures diélectriques ont été effectuées sur les pastilles des poudres enrobées (figure 7.45). La courbe diélectrique est fortement lissée, ce qui s'explique par le caractère extrêmement diffus des transitions, lui même lié à une distribution des températures de Curie très large (se reporter au chapitre précédent). La constante diélectrique présente un pic qui se rapproche de T_c ($T'_c \approx 350K$) au lieu de s'en éloigner voire de disparaître. Ce phénomène s'explique par la conductivité du $BaTiO_3$ qui associé à un enrobage très peu conducteur, provoque un effet physique de Maxwell-Wagner, qui écrante donc partiellement le champ dépolarisant du cube (se reporter au chapitre 6).

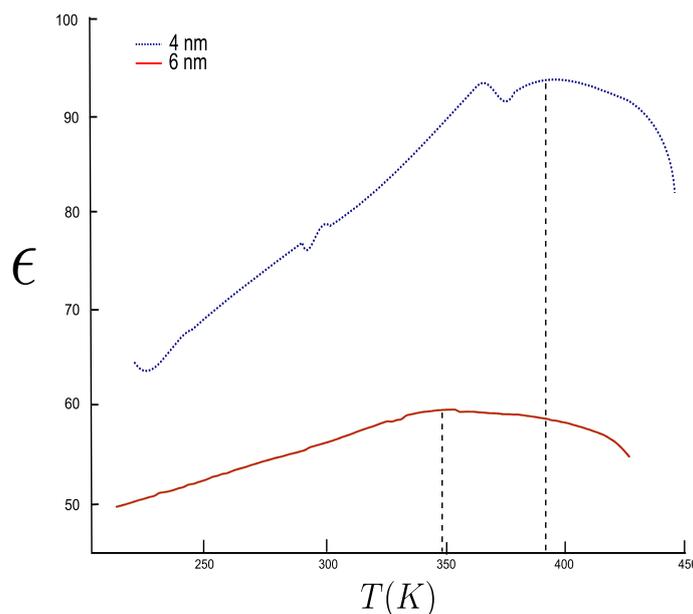


FIGURE 7.45 – Partie réelle de la constante diélectrique mesurée à 10 KHz d'une céramique frittée à 850 °C à partir d'une poudre enrobée avec deux épaisseurs d'enrobage à la silice : 4 nm et 6 nm.

7.7 Conclusion

Rappelons les points importants évoqués dans ce chapitre. Nous avons synthétisé des nanocubes de $BaTiO_3$ monocristallins et relativement homogènes en forme à l'aide de trois méthodes différentes. La méthode des chlorures et celle du gel-sec qui font appel à une synthèse hydrothermale, et la méthode des sels fondus qui utilise des oxalates. Les trois méthodes ne donnent pas des particules de même distribution de taille, et ont été étudiées individuellement. Ces trois méthodes nous ont cependant permis d'obtenir des particules de forme cubique et monocristallines.

La forme cubique très homogène dans la poudre permet plus aisément une comparaison entre l'expérience et la modélisation. Nous avons caractérisé expérimentalement les différentes poudres à l'aide de la diffusion Raman sensible à l'ordre local et à l'aide de la diffraction RX sensible à l'ordre moyen. Les deux techniques tendent à montrer que dans les trois types de particules, on décèle la présence de transitions de phase qui sont cependant extrêmement diffuses. Ainsi les mesures Raman montrent qu'il existe probablement deux transitions : une première vers 160 K et une seconde autour de 320 K. La deuxième transition peut être associée au passage ferroélectrique/paraélectrique. En effet les mesures diélectriques faites sur une des poudres montrent la présence d'un pic diélectrique autour de la même température. Dans l'hypothèse où l'on peut négliger les effets élastiques, la température de

transition ferroélectrique/paraélectrique peut permettre de remonter à l'ordre de grandeur du coefficient de dépolarisation ressenti localement par les particules.

En s'aidant du diagramme de phase théorique du dot enrobé que nous avons obtenue dans le cadre de la modélisation, on peut supposer que la première transition non identifiée est (hypothèse 2) soit liée à un passage de l'état rhomboédrique (c'est à dire $P_x = P_y = P_z$) vers un état pseudo-quadratique (c'est à dire $P_x \neq 0, P_y = P_z = 0$ et la présence d'un moment toroïdal non nul), soit (hypothèse 1) liée simplement à une transition $O - T$

Les mesures en température de la largeur de la raie de diffraction par rayon X, 200, sont compatibles avec l'interprétation développée pour expliquer les spectres Raman, sans trancher de manière univoque en faveur de cette dernière.

Les mesures Raman montrent également la persistance du mode polaire jusqu'à la température de Curie voire au delà, ce que l'on peut interpréter comme la signature de l'existence d'une organisation polaire semblable à celle que l'on trouve dans les vortex observés en modélisation.

Les nanocubes obtenus par synthèse hydrothermale ont également été frittés à trois températures différentes 850 °C, 1000 °C et 1200 °C. Les mesures diélectriques réalisées sur les céramiques sont en bon accord avec la modélisation phénoménologique développée dans les premiers chapitres.

En outre ces nanocubes ont également été enrobés avec de la silice en utilisant la méthode sol-gel puis frittés à 900 °C. Les mesures diélectriques faites sur la céramique, montrent que le pic diélectrique témoin de la transition ferroélectrique-paraélectrique se redécale vers des températures plus proche de T_c . Ce qui peut s'expliquer par la présence d'une conductivité hétérogène entre le core et le shell. En régime stationnaire, la conductivité du core va progressivement venir écranter le champ dépolarisant du grain. Les grains enrobés vont donc avoir un comportement plus proche du cristal infini.

Chapitre 8

Synthèse de nanofils de BaTiO₃

Introduction

Contrairement au cas des nanocubes, et malgré une littérature abondante, l'obtention de nanofils de BaTiO₃ se révèle extrêmement difficile. Il faut garder en tête que pour étudier (puis comparer à la modélisation) des céramiques de nanofils, il faut nécessairement partir d'une poudre de nanofils monocristallins. Nous ne sommes pas parvenus, à obtenir dans le cadre de notre étude une poudre satisfaisante pour l'étude ultérieure des propriétés diélectriques des nanofils frittés.

Nous allons néanmoins dans la suite évoquer quelques unes des méthodes de chimie utilisées et faire mention des résultats obtenues. Notons que les différentes méthodes ont également été testées pour d'autres matériaux comme PbTiO₃ et PSN, PSN-PT, KNbO₃. A l'exception de KNbO₃ (voir image MEB 8.1), les résultats sont sensiblement identiques à ceux obtenus pour BaTiO₃.

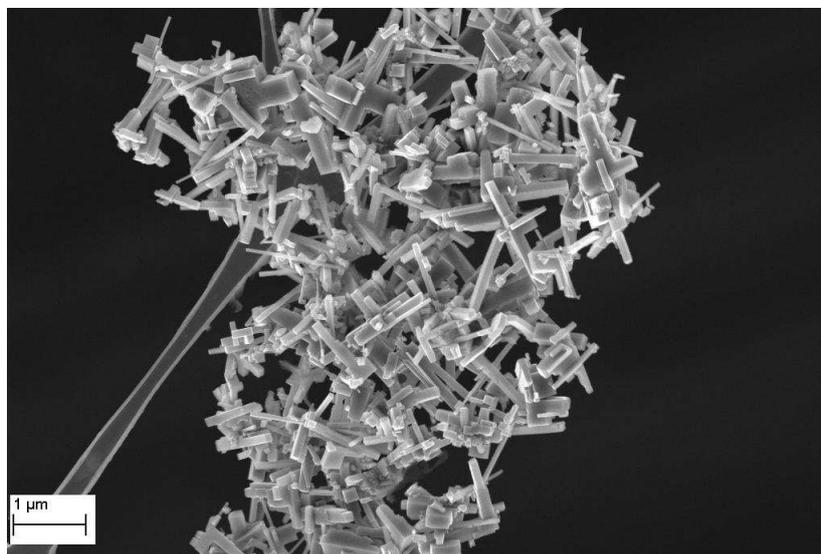


FIGURE 8.1 – Image MEB de nanofils monocristallins KNbO₃ obtenus par synthèse hydrothermale

8.1 Méthode des templates dégradables

Pour former des nanotubes et nanofils la méthode la plus directe, consiste à tremper des *template*, c'est à dire un film nano-poreux dans une solution de précurseur inorganique (voir [101, 116]). Après calcination on récupère un template contenant le matériau inorganique désiré, emprisonné dans les pores. Le template peut ensuite être dissout par attaque basique. Les particules obtenues ont épousé la forme des nano-cavités du template et forment donc dans notre cas des nanotubes et/ou nanofils. Généralement les templates sont constitués d'Alumine amorphes Al_2O_3 qui peut se dissoudre dans une solution de soude (NaOH) concentrée. Il existe également des templates organiques qui se dégradent directement pendant l'étape de calcination, comme les templates en polycarbonate. Nous avons utilisé dans notre étude les deux types de template, ce que nous détaillons dans la suite.

8.1.1 Template d'alumine nano-poreux

La structure de l'alumine anodisée utilisée comme template est connue depuis 1960. Grace aux études entreprises en 1970 et 1980 par Moskovits [95] au Canada et Masuda [76] au Japon, ce matériau a gagné en popularité comme template pour la nano-fabrication de type *bottom-up*.

Les templates d'alumine permettent d'obtenir - en principe - des nanofils ou nanotubes de tailles variées. Ainsi les techniques de conception actuelles autorisent des tailles de pores de quelques dizaines de nanomètres au minimum [38, 22]. Néanmoins à cause de la tension de surface du solvant précurseur à cette échelle, le liquide ne peut pas toujours imprégner efficacement les pores du templates. Avec la diminution de taille des pores, il est donc nécessaire de disposer d'un solvant précurseur de plus faible tension de surface.

Les templates d'alumine poreux croissent progressivement dans des solutions acides, continuellement *anodisées* sous l'action d'un champ électrique généré par deux électrodes [38, 22]. La taille des pores et la distance inter-pores dépend de l'électrolyte utilisé (Généralement de l'acide sulfurique H_2SO_4 , oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou phosphorique H_3PO_4) et de la tension d'application (entre 20 et 200 V).

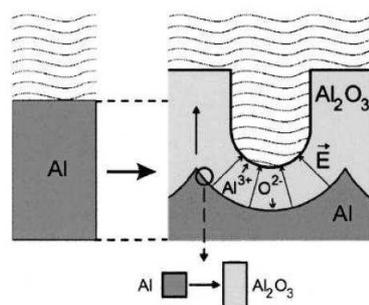
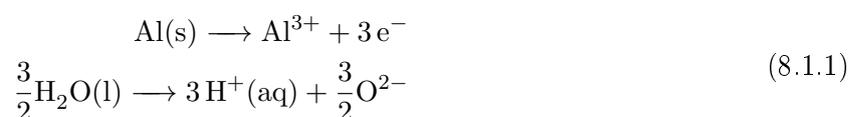


FIGURE 8.2 – Représentation schématique de la formation des templates d'alumines dans un électrolyte acide

La réaction en jeu dans la formation des templates est la suivante :



Comme le montre la figure 8.2, les ions Al^{3+} se forment à l'interface métal/oxyde et migrent à l'intérieur de la couche d'oxydation. De même la dissociation de l'eau produit des ions O^{2-} qui migrent

vers l'interface métal/oxyde grâce à l'application d'un champ électrique pour former Al_2O_3 .

Cette technique d'anodisation permet d'obtenir des templates d'alumine nano poreux bien organisés, avec une épaisseur entre 20 et 300 μm . Nous avons utilisé pour notre synthèse des templates commerciaux de marques Whatman et Synkera, avec différentes tailles de pores (200, 70 et 20 nm).

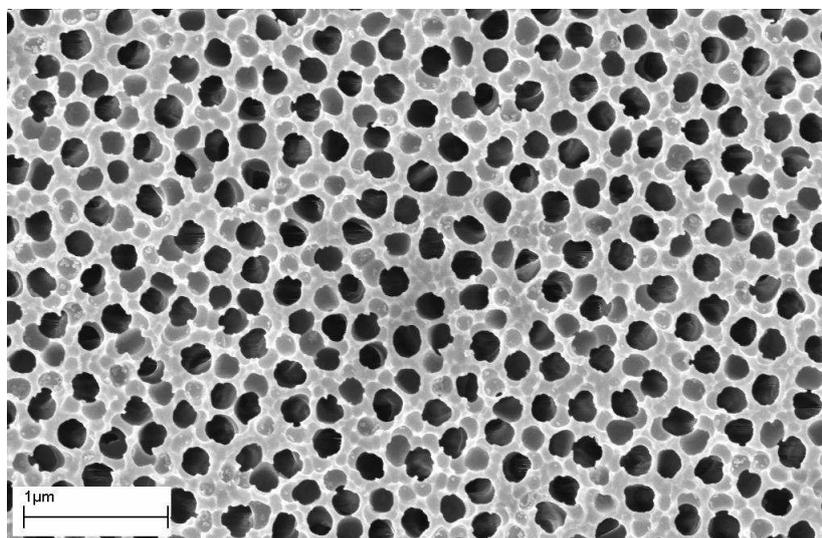


FIGURE 8.3 – Template d'alumine avant utilisation (vue du dessus)

Le protocole en annexe (D) décrit la méthode utilisée pour obtenir des nanofils de BaTiO_3 à partir des templates dégradables. Pour pouvoir obtenir des nanofils de BaTiO_3 , nous avons utilisé le protocole optimisé suivant : Le diagramme 8.4 résume les étapes importantes du protocole.

Les images 8.3 montrent un template d'alumine avant utilisation. Sur le cliché MEB 8.5 le template a été trempé dans la solution de précurseurs inorganiques puis calciné à 700 °C (on se trouve donc avant dissolution du template dans la soude concentrée). Pour les tailles de pores comme celle de l'image ($\approx 200\text{nm}$), on note que la solution s'est essentiellement déposé sur les parois des pores du templates. Aux grands diamètres on encourage donc la formation de nanotubes.

Les images 8.6 sont des cliché MEB des nanotubes obtenues pour des template alumine Whatman avec des pores d'un diamètre de l'ordre de 200 nm. Les objets obtenus correspondent essentiellement à des nanotubes d'oxydes poly-cristallins.

Les images 8.7 montrent que des templates alumines de plus faible diamètre de pores (73 nm) conduisent également à la formation de nanotubes fortement polycristallins. Nous n'avons pas réussie à obtenir avec des templates de plus faibles diamètres (Synkera 20 nm) des nanofils à cause de la trop faible tension de surface nécessaire à la pénétration de la solutions de précurseur dans les pores.

La méthode par template d'alumine souffre donc d'un défaut majeur dans notre cas : la formation de nanotubes poly-cristallins, ce qui limite l'utilité d'un tel procédé.

Nous avons également utilisé des templates en polycarbonate. Le principe et le protocole sont quasiment identiques. Il existe cependant une différence importante : il n'y a plus d'étape de dissolution dans la soude, le template étant organique il est directement détruit pendant l'étape de calcination (voir image 8.8).

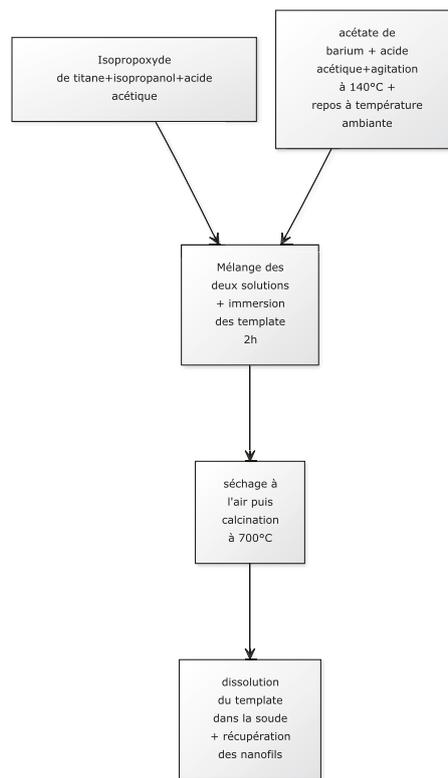


FIGURE 8.4

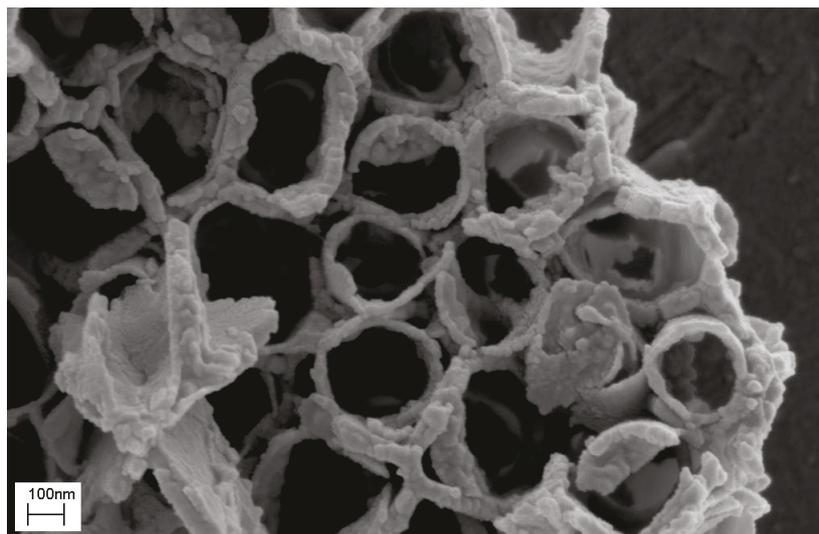
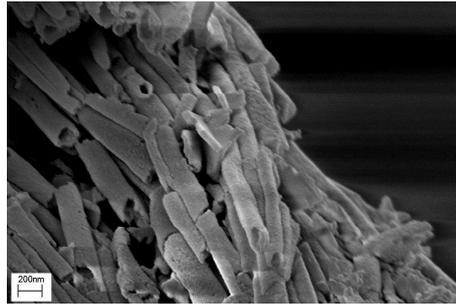
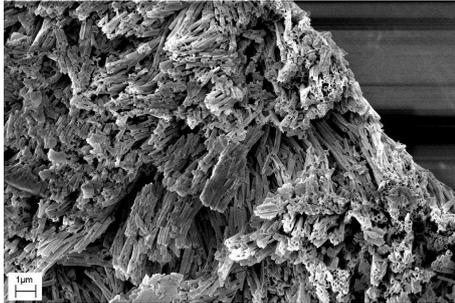


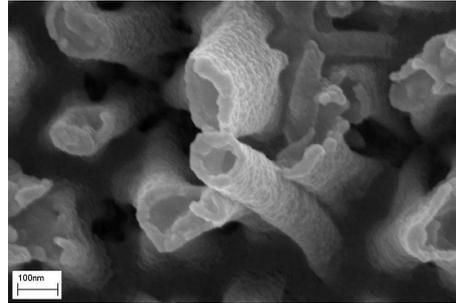
FIGURE 8.5 – Cliché MEB obtenue après trempage dans la solution mère et calcination à 700 °C



(a) Vue 1

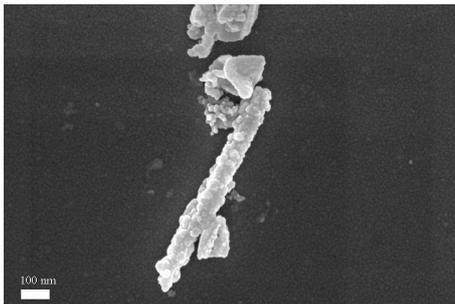


(b) Vue 2

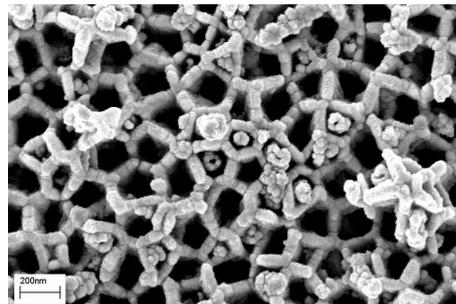


(c) Vue 3

FIGURE 8.6 – Nanotubes obtenus avec un template Whatman 200 nm



(a) Vue 1



(b) Vue 2

FIGURE 8.7 – Nanofils obtenus avec des templates alumine Synkera de diamètre de pore moyen 73 nm

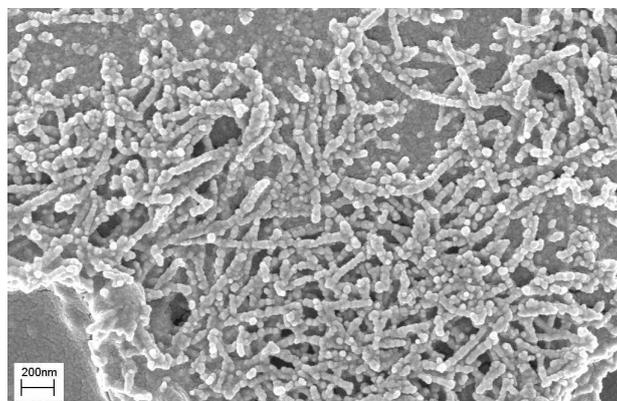


FIGURE 8.8 – Nanotubes obtenus grâce aux templates en polycarbonates 73 nm. On remarque là encore que les fils ne sont pas monocristallins mais sont formés d'un assemblage de grains.

8.2 Template de nanotubes de carbone

La méthode des templates avec des nanotubes de carbone est inspirée de l'étude de F.Teng et al. [35] Dans le cas de templates NTC (nanotubes de carbone), ils ont utilisé les nanotubes de carbone comme support pour retenir la solution de précurseur. En calcinant les NTC, la solution se minéralise en conservant la forme du support à savoir les NTC. Pour que la solution puisse "accrocher" il est nécessaire dans un premier temps de *fonctionnaliser* les nanotubes de carbones. *Fonctionnaliser* consiste grossièrement à créer des liaisons $-COOH$ et $-OH$ à la surface, de telle sorte que la solution trouve une affinité avec la surface des NTC.

Le protocole utilisé est décrit en annexe (D). Le diagramme 8.9 résume le protocole utilisé.

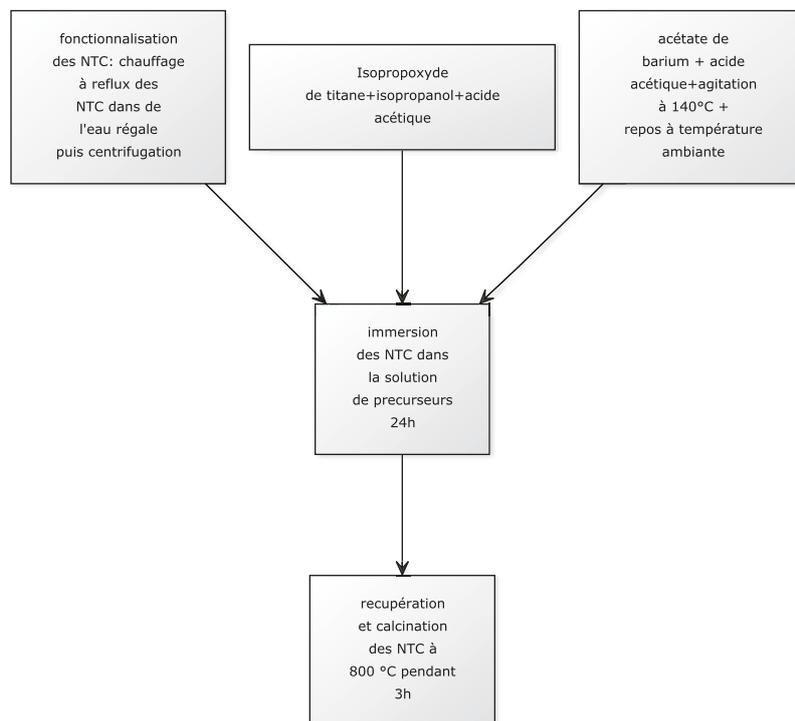


FIGURE 8.9 – Diagramme qui résume le protocole utilisé dans la méthode des templates NTC

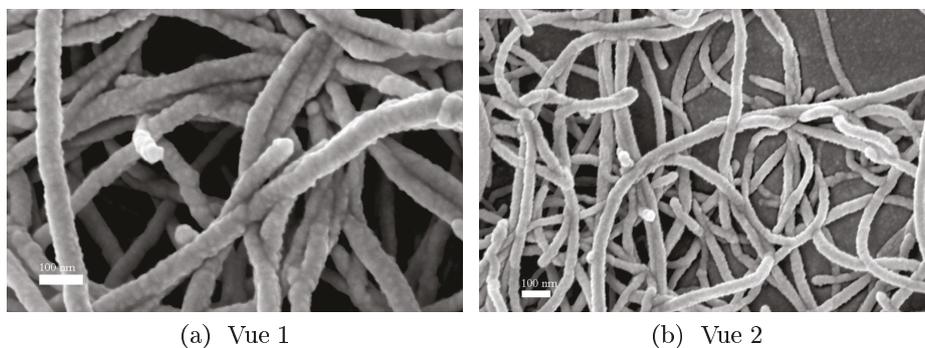


FIGURE 8.10 – Cliché MEB de NTC obtenus après fonctionnalisation et immersion dans la solution mère

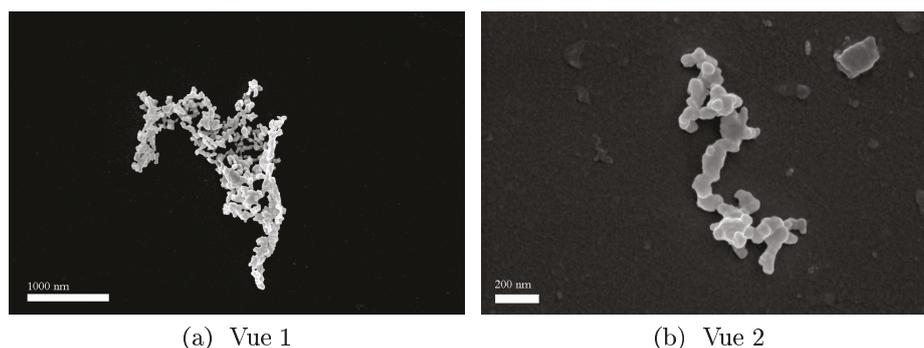


FIGURE 8.11 – Cliché MEB des particules obtenue après calcination des nanotubes de carbonnes

Les images 8.10 sont des clichés MEB des NTC après fonctionnalisation et immersion dans la solution mère. Les images 8.11 montrent le résultat obtenu après calcination des NTC. On constate que cette méthode mène à l'obtention de "grappes" de nano-grains reliés entre eux, plutôt qu'à la formation de nanofils.

8.3 Synthèse de nanofils par micelles inverses

Les micelles inverses correspondent à des gouttelettes d'eau dans un liquide organique hydrophobe, (une huile par exemple) stabilisées par un *tensioactif* ou *surfactant*. Un tensioactif est une molécule qui possède une partie polaire (hydrophile) et une partie apolaire (hydrophobe). Ces molécules stabilisent les gouttelettes d'eau dans l'huile car elles vont s'adsorber à l'interface eau-huile en abaissant ainsi la tension inter-faciale. Ainsi les micelles inverses peuvent servir de microréacteurs pour réaliser la synthèse de nanoparticules d'oxyde par exemple. En effet les collisions entre micelles permettent l'échange du cœur aqueux et donc la réalisation d'une réaction chimique [91, 90].

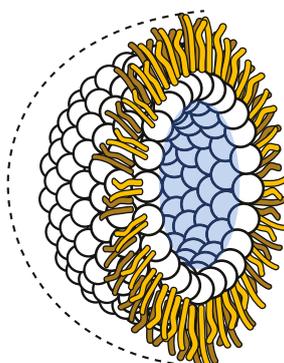


FIGURE 8.12 – Micelle inverse placée dans un liquide organique, le cœur aqueux est entouré par la tête hydrophile du surfactant. Pour plus de clarté les queues hydrophobes ne sont représentées que sur le plan de coupe de la micelle

En fonction de la nature du surfactant il peut être nécessaire (comme dans le cas du Sodium-Dodecyl Sulfate ou SDS) ou pas (comme pour Na(AOT)) de rajouter un co-surfactant pour pouvoir former des micelles inverses. Dans le cas de systèmes ternaires eau/surfactant/huile, on caractérise le milieu par un paramètre w avec :

$$w = \frac{[H_2O]}{[surfactant]} \quad (8.3.1)$$

C'est à dire par le rapport entre la concentration molaire en eau et en surfactant. Par exemple un système ternaire courant est le système eau/AOT/isooctane où AOT correspond au Na(AOT) (bis-(2-ethylhexylsulfosuccinate) de sodium). En fonction de la valeur du rapport w , les micelles peuvent adopter des morphologies complètement différentes (voir figure 8.13). Contrôler la taille par la concentration en eau et la forme grâce au rapport w permet idéalement de façonner des nanoparticules au tailles et formes désirées.

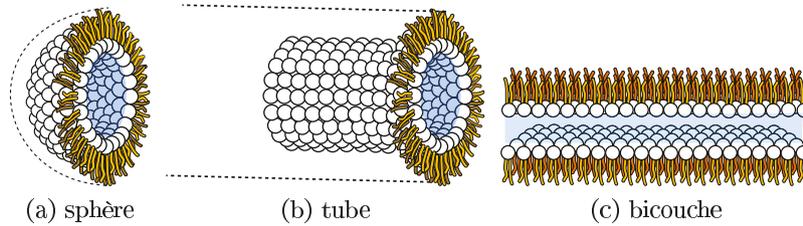


FIGURE 8.13 – Représentation schématique des différentes formes que peut adopter la micelle inverse en fonction du surfactant et du rapport w

8.3.1 Synthèse de nanofils de TiO_2

Pour notre synthèse nous nous sommes inspiré des études de S.Zhang [110] et D.P.Wang []. Le protocole de synthèse utilisé pour la fabrication de nanofils d'oxyde simple et le suivant :

Le diagramme 8.14 résume le protocole utilisé :

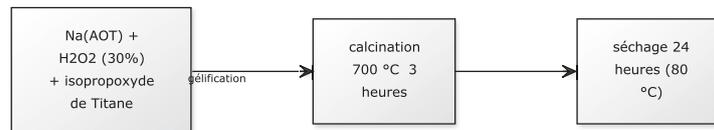


FIGURE 8.14 – Schéma du protocole utilisé pour la synthèse de fils de TiO_2 par micelles inverses

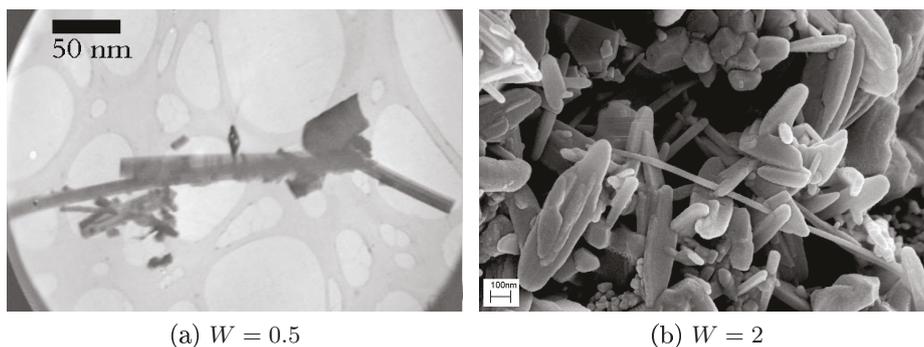


FIGURE 8.15 – Fils de TiO_2 formés par la méthode des micelles inverses en fonction du rapport W

Les différents essais nous ont permis de constater l'influence importante du rapport W sur la morphologie des particules obtenues. Comme le montrent les images MEB 8.15, pour des rapport $W = 0.5, 2$ on obtient des morphologies de particules complètement différentes. Les images MEB 8.16 permettent de voir que les fils les plus réguliers sont obtenus pour W autour de 1 où l'on obtient majoritairement de long nanofils. La diffraction RX puis électronique sur les nanofils individuels, nous a confirmé qu'il s'agissait bien de fils d'oxyde de titane cristallisé. La méthode des micelles fonctionnent

donc bien pour un oxyde simple comme le TiO_2 . L'étape suivante consiste donc à vérifier la pertinence de ce protocole pour un oxyde tel que le BaTiO_3 .

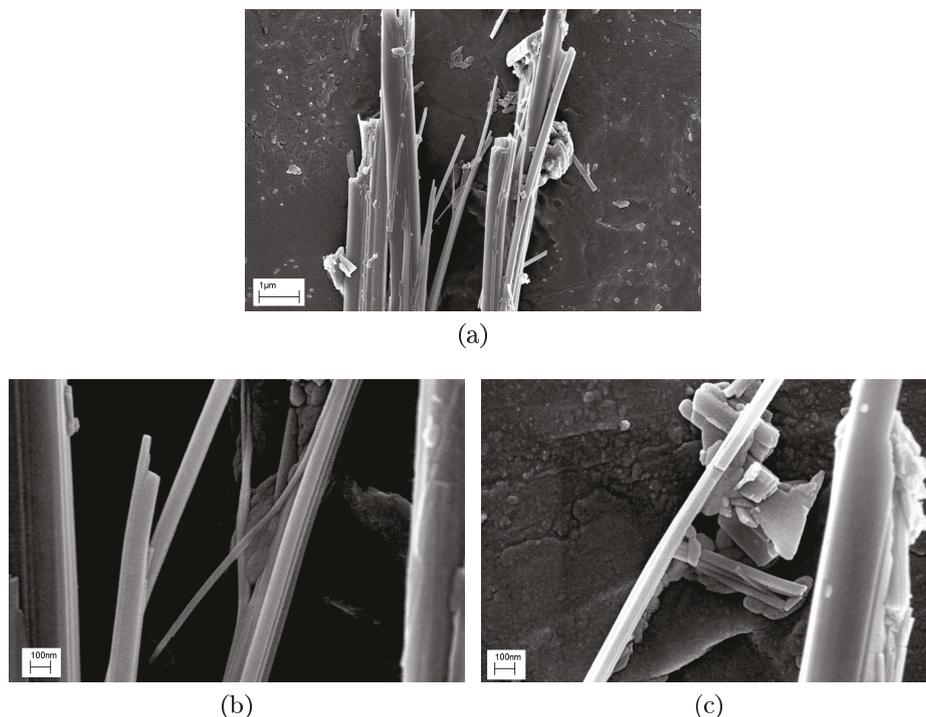


FIGURE 8.16 – Fils de TiO_2 formés par la méthode des micelles inverses ($W = 1$)

8.3.2 Micelles inverses et BaTiO_3

La méthode utilisée pour le BaTiO_3 reprend le protocole précédent où l'on rajoute en plus de l'acétate de Baryum en condition stœchiométrique afin d'avoir un rapport $\frac{Ba}{Ti} = 1.5$.

Le diagramme 8.17 résume le protocole utilisé

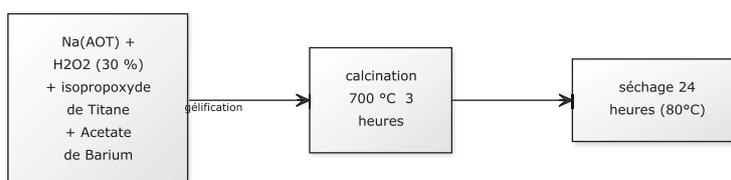


FIGURE 8.17 – Schéma du protocole utilisé pour la synthèse de fils de TiO_2 par micelles inverses

Les images MET montrent que l'on n'obtient absolument pas de nano-fils. La variation du rapport w n'apporte aucune amélioration substantielle.

8.4 Méthode par alcoxydes doubles

Cette méthode est tirée de l'étude de Jeffrey J. Urban et al. [55] Elle consiste à dissoudre des alcoxydes bimétalliques afin de préserver l'homogénéité et donc la stœchiométrie du Baryum et du titane dans la solution. Le protocole est détaillé en annexe (D). Le diagramme 8.18 résume le protocole utilisé :

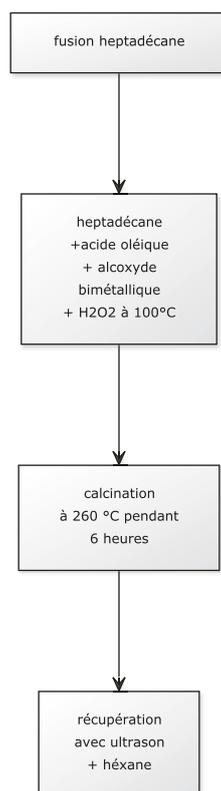


FIGURE 8.18 – diagramme résumé du protocole pour des nanofils obtenus par la méthode de l’alcoxyde double

Les images TEM montrent bien la présence de nanofils de l’ordre de 50 nm de longueur et 4-5 nm pour le diamètre de base. Néanmoins la diffraction RX puis électronique révélera qu’il s’agit essentiellement de carbonate de Baryum (BaCO_3) sans intérêt particulier dans notre cas.

8.5 Conclusion

Comme nous venons de le voir, les méthodes généralement évoquées dans la littérature concernant BaTiO_3 n’ont pas permis d’obtenir des résultats probants ou du moins suffisants pour permettre une caractérisation électrique. Ces dernières méthodes ont pourtant été optimisées et sont donc l’aboutissement de plusieurs essais. D’autres tests plus "exotiques" ont été essayés, notamment en partant directement de nanofils de TiO_2 par exemple, sans permettre la synthèse homogène de nanofils monocristallins. Néanmoins la littérature reste vaste sur le sujet et des méthodes parfaitement reproductibles pour BaTiO_3 nécessitent incontestablement de faire l’objet d’investigations futures. Notons cependant que du fait de la proximité du comportement physique entre BaTiO_3 et KNbO_3 et de la synthèse récente de nanofils de KNbO_3 , nous découvrons une voie intéressante pour des caractérisations électriques futures.

Conclusion générale

Le stockage de l'énergie, et son transport font partie des problématiques majeures de notre siècle. Alors que l'humanité repose en grande partie sur les énergies fossiles, elle a acquis la conviction que d'autres solutions doivent être envisagées pour assurer ses besoins et permettre la préservation de son environnement naturel. D'intenses recherches sont actuellement entreprises vers des solutions de stockage électrochimique de l'énergie comme dans les batteries électrochimiques et les piles à combustibles. Mais ces systèmes souffrent actuellement d'une puissance de sortie limitée et une durée de vie peu compatible avec une utilisation à grande échelle dans des applications embarquées.

A coté des systèmes de stockage électrochimique, il est physiquement envisageable de stocker de l'énergie sous forme électrique (ou électrostatique). C'est le phénomène courant à la base des condensateurs classiques. Un condensateur est en mesure de débiter des grandes puissances électriques. Malheureusement il ne peut stocker qu'une quantité ridiculement faible d'énergie. Les condensateurs et supercondensateurs électrolytiques ont précisément vocation de pallier à ce défaut du condensateur électrostatique. Mais l'utilisation d'un électrolyte à la place d'un matériau diélectrique implique l'usage de faibles tensions d'applications ce qui limite inexorablement, la densité d'énergie autorisée par de tels systèmes. L'idéal serait bien sûr de pouvoir augmenter la capacité des condensateurs électrostatiques, on cumulerait ainsi les qualités de puissance et d'autonomie tant convoitées pour concurrencer sérieusement les énergies fossiles.

Puisque l'énergie d'un condensateur est stockée dans le diélectrique, augmenter la densité d'énergie implique d'augmenter la constante diélectrique et le champ de claquage électrique du matériau diélectrique. Plusieurs études récentes ont montré que certaines nano- céramiques ferroélectriques peuvent présenter des constantes diélectriques géantes pour certaines configurations de synthèse et de frittage. En outre ces effets sont améliorés par un enrobage individuel de chaque grain par un matériau diélectrique (silice ou alumine par exemple). Il est donc intéressant de pouvoir étudier l'influence du système core-shell sur la densité d'énergie d'un ferroélectrique. Le BaTiO_3 est un ferroélectrique très étudié et utilisé il nous sert donc de matériaux école pour l'étude des phénomènes de type core-shell.

L'effet des joints de grains est depuis longtemps considéré comme prédominant dans les céramiques et en particulier dans le cas de poudres nanométriques. Et s'il est reconnu dans la littérature que les joints de grain sont constitués d'une « couche morte » paraélectrique, peu d'études ont modélisé le comportement composite du grain ferroélectrique. Si le joint de grain a une influence certaine sur l'intensité de la permittivité, son effet sur les transitions de phase est souvent éludé. D'autres effets tels que la tension de surface et les contraintes sont généralement invoqués pour interpréter les modifications structurales du ferroélectrique. Les modèles composites actuels utilisent la permittivité - une quantité certes très accessible - plutôt que la polarisation.

Cependant dans un ferroélectrique l'utilisation de la permittivité dans les modèles composites amène à faire l'impasse sur la physique propre à ce dernier. Nous avons développé à l'aide de l'approximation du champ effectif moyen, un modèle core-shell qui permet de déterminer le champ électrique local à

partir de la polarisation et de la configuration de l'enrobage. Le champ électrique local peut ensuite être injecté dans l'expression de l'énergie libre de Landau, pour obtenir une description complète d'un core-shell ferroélectrique. Dans le cas de particules sphériques de BaTiO_3 ce modèle montre clairement que le shell peut à lui seul expliquer la translation de la température de Curie et la diminution de l'intensité de la permittivité observée expérimentalement. Cela signifie, que les contraintes au sein des nanocéramiques ont un effet plus limité et indirect que ce que l'on pourrait supposer a priori. Le modèle, initialement développé pour des particules sphériques a été étendu aux ellipsoïdes de révolutions (ce qui nous permet d'étudier les effets du core-shell sur des particules en forme de disques ou de fil).

Puisque l'effet diélectrique du shell semble prédominant, nous pouvons concentrer notre étude sur les effets qu'il pourrait avoir sur la densité d'énergie du ferroélectrique. Dans le cas où nous considérons un effet purement ferroélectrique (absence de conductivité), la courbe $P(E)$ permet d'avoir accès à la densité d'énergie. La modélisation a permis de dégager plusieurs éléments intéressants :

- Les particules « enrobées » par un diélectrique (naturellement ou artificiellement) ont une densité théorique d'énergie supérieure à celle du cristal infini.
- Les particules en forme de disques ou fils peuvent permettre d'augmenter substantiellement la densité d'énergie (à condition d'être alignées)
- Les longueurs des fils ou le diamètre des disques doivent être optimisées en fonction du champ de claquage pour maximiser la densité d'énergie.

Le calcul explicite sur plusieurs ferroélectriques (BaTiO_3 , LaNbO_3 , LaTiO_3 , PbZrTiO_3 , PbTiO_3 , BiFeO_3 , KNbO_3) montre que les densités maximums théoriques sont au mieux de quelques MJ/m³ soit bien moins que ce que garantit les systèmes électrochimiques. Nous nous sommes cependant limités à des tensions de claquage réalistes de l'ordre de 10-20 MV/m, on peut donc espérer encore augmenter la densité d'énergie en améliorant significativement la tension de claquage. Ce modèle en association avec l'utilisation de l'énergie libre de Landau peut également être mis à profit pour étudier la permittivité d'une céramique core-shell et de comparer cela avec ce qui est observé. La modélisation de la permittivité sur une distribution de grains montre clairement que pour des tailles de grains nanométriques les pics de permittivité doivent nécessairement s'aplatir et s'élargir en accord avec ce qui est observé expérimentalement.

D'autres types de composites permettent d'augmenter radicalement la permittivité à champ faible d'une céramique. Nous avons étudié le cas des composites percolatifs et IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor). Les composites percolatifs sont le résultat d'un mélange entre un conducteur et un diélectrique isolant. En dessous du seuil de percolation (qui correspond à une certaine fraction volumique de conducteur) le composite reste isolant et possède une permittivité très élevée (de l'ordre de 10^5). On peut donc légitimement se demander si ce phénomène peut être mis à profit pour augmenter la densité d'énergie d'une céramique. En réalité l'application d'un modèle de sphères composite métal-isolant et dans l'approximation du champs effectif moyen, montre que des inclusions métalliques ont pour seul effet de diminuer l'épaisseur effective du composite, ce qui signifie que le champ de claquage est concrètement abaissé. La densité d'énergie d'un composite percolatif est donc théoriquement plus faible que celle de la céramique pure.

Les composites IBLC utilisent le phénomène physique de Relaxation de Maxwell-Wagner (MW). Dans de tels composites le grain semi-conducteur est entouré d'une couche isolante. L'accumulation de charges à l'interface implique une augmentation de la permittivité apparente. Plusieurs pérovskite au titane présentent des effets de MW selon la littérature récente. Des céramiques ferroélectriques comme BaTiO_3 peuvent avoir des effets de MW lors de frittages rapides (comme dans un frittage SPS). La céramique possède alors des valeurs de permittivité très importantes (de l'ordre de 10^5 -

10e6). Dans la littérature le phénomène MW est généralement appréhendé à l'aide du modèle à Réseau de condensateurs (Modèle Brick-Wall). Pour permettre une description plus réaliste et complète des systèmes de MW, nous avons étendu notre modèle analytique de la céramique core-shell au cas d'une particule ferroélectrique avec un cœur semi-conducteur et une couche isolante.

Ce modèle nous permet d'appréhender de manière plus complète le rôle respectif de la ferroélectricité et de la conductivité dans la permittivité observée dans les composite de MW. Les calculs montrent de manière univoque que la conductivité masque complètement la ferroélectricité. Expérimentalement, le spectre diélectrique des céramiques MW de BaTiO_3 présente très clairement des pics au niveau des transitions de phases ferroélectriques. Pour expliquer la présence de la ferroélectricité dans les céramique MW, nous avons considéré un modèle de céramique où une fraction des grains seulement présente une certaine conductivité. Les phénomènes percolatifs apparaissent ainsi dans la céramique MW et expliquent le spectre diélectrique observé expérimentalement.

Nous avons étendu notre modèle au cas d'une céramique avec une distribution de grains, nous obtenons ainsi des spectres de permittivité très semblables à ceux mesurés expérimentalement. Nous avons ensuite évalué la densité d'énergie que l'on devait attendre d'une céramique de MW. Tout comme dans les composites percolatifs, la permittivité apparente ne permet pas de stocker formellement plus d'énergie que dans les matériaux purs. L'essentiel de l'énergie stockée se retrouve dans la couche isolante autour du grain. Mais nous pouvons cependant tirer partie de l'augmentation spectaculaire de la tension de claquage dans des couches nanométriques. Cet effet autorise au final de stocker plus d'énergie dans les céramiques que les matériaux purs. Un calcul/exemple avec un enrobage à la silice, a permis de quantifier une augmentation par presque deux ordres de grandeur de la densité d'énergie par rapport au quartz pur.

L'enrobage a un effet certain sur la tension de claquage du matériau. Nous avons déduit analytiquement le champ électrique moyen dans "l'enrobage" d'un grain ferroélectrique. A partir de cette expression nous pouvons déterminer le claquage théorique de la céramique. Un calcul de Landau sur une céramique de BaTiO_3 enrobée à la silice à montre que le champ de claquage peut être abaissé de quelques MV/m.

Nous nous sommes tournés ensuite vers des méthodes de modélisation plus locales et moins empiriques. En effet l'utilisation de méthodes de modélisations empiriques présente certaines limites qui découlent des assumptions nécessaires à leurs utilisations. Pour déterminer de manière plus rigoureuse les phénomènes physiques qui apparaissent dans les systèmes core-shell, la modélisation ab-initio est certainement la plus indiquée. A partie de calculs DFT, un jeu de paramètres physiques est utilisé pour construire un hamiltonien effectif qui simule le BaTiO_3 . Le système modélisé en conditions périodiques infinies, est composé d'un cœur de BaTiO_3 et d'un enrobage avec une pseudo-silice qui imite le comportement diélectrique et élastique du quartz. Les systèmes que nous avons simulé sont les dots, fils, et plans infinis. Le résultat de la modélisation par Hamiltonien effectif à montré quelques résultats non prévus par les théories phénoménologiques.

Comme pour les dots complètement isolés, notre modélisation à montré que les dots enrobés ont perdu tout polarisation macroscopique. Cependant le caractère ferroélectrique de ces derniers toujours présent, se retrouve sous la forme d'un nouveau paramètre d'ordre : le moment toroïdal. Les modes locaux (dipôles) dans le dot forment des vortex de polarisation qui tendent à annuler la polarisation totale. Du fait de la déformation de chaque maille élémentaire, le moment toroïdal déforme en moyenne la maille élémentaire. Dans le cas des dots, où le moment toroïdal est équivalent selon les trois composantes de l'espace, la déformation causée est similaire à celle que l'on retrouve dans la

phase rhomboédrique du cristal de BaTiO_3 .

Dans le fil infini on note la coexistence de la polarisation et du moment toroidal selon la même composante de l'espace. Les déformations de cisaillements ont disparu mais les déformations normales dans les trois directions se maintiennent grâce au moment toroidal. Malgré l'absence de moments toroïdaux dans le plan infini, ce dernier présente une organisation particulière avec une polarisation homogène parallèlement à sa surface et la formation de pseudo-domaines à 180° dans les directions perpendiculaires à sa surface. L'influence du champ électrique a été évaluée par Hamiltonien effectif (HE) dans les trois systèmes (dot, fil et plan infini). Les résultats montrent que le moment toroidal s'oriente progressivement dans le sens du champ électrique croissant quand c'est possible.

Pour pouvoir quantifier l'influence du moment toroïdal sur le comportement du système avec un champ électrique, nous avons comparé les prédictions de l'HE avec ceux de Landau. Les deux formalismes sont en très bon accord sur les températures de transition. Ce qui indique que le moment toroïdal (pour des enrobages conséquents) n'a pas (ou plus) d'influence particulière sur les températures de transition de phase. Le comportement en champs électrique en revanche, montre que plus le moment toroïdal est important (notamment à basse température) et plus il s'oppose à la polarisation du système avec le champs électrique croissant.

Il existe une région transitoire entre le cristal et le dot ou il est intéressant d'observer le comportement prédit par H.E. Nous avons pu atteindre ce régime transitoire en augmentant la permittivité de l'enrobage. Dans ce cas, deux des composantes du moment toroïdal diminuent progressivement pour laisser la place à une polarisation et le moment toroïdal selon la même composante. Ce comportement est également observé dans une autre étude où les auteurs modifient volontairement le champ dépolarisant du dot.

A partir de quelques considérations empiriques nous avons construit un potentiel de Landau qui prenne en compte comme paramètre d'ordre supplémentaire le moment toroïdal. Ce potentiel permet de reproduire raisonnablement ce que nous avons modélisé par H.E. A partir de ce potentiel nous avons tracé un diagramme de phase complet, fonction de l'épaisseur de l'enrobage (ou du coefficient de dépolarisation β). Ce diagramme prédit la disparition de la phase orthorhombique pour une certaine épaisseur (ou de manière équivalente un β donné).

Nous avons abordé par la suite la partie expérimentale. Pour permettre des comparaisons intéressantes avec la modélisation, nous devons obtenir des nanopoudres particulièrement homogène en taille et en forme. Trois protocoles différents nous ont permis de synthétiser des nanopoudres de BaTiO_3 constituées de grains de forme cubique relativement homogènes. Les méthodes : hydrothermales et par sels fondus ne donnent pas des tailles de grains complètement identiques. Nous avons donc caractérisé les trois poudres qui semblaient les plus intéressantes. Notons que dans les nanopoudres les transitions de phases sont extrêmement diffuses et l'interprétation des mesures expérimentales reste assez délicate.

Néanmoins les mesures Ramans et RX montrent la très probable présence de (au moins) deux transitions de phase dans les nanopoudres. Une première située aux alentours de 140 K et une seconde vers 300K. La seconde transition peut être reliée à un passage ferroélectrique-paraélectrique. En effet les mesures diélectriques sur les céramiques montrent une bosse univoque dans cette zone de température. Deux hypothèses ont été invoquées pour interpréter les deux transitions de phases. Dans la seconde hypothèse (présence à l'intérieur des grains d'un moment toroidal) La première transition peut être reliée à un passage direct R-T. Dans ce cas là on peut alors faire un parallèle entre le diagramme de phase déterminé 6.54 et les données expérimentales. Dans la première hypothèse (l'absence de

moment toroidal à l'intérieur du grain), on peut considérer que la première transition correspond à un passage R-O, car cette transition est également prédite dans la bonne zone de température par le modèle core-shell classique du chapitre 2.

Nous avons également enrobé les grains avec de la silice par la méthode Stöber. De manière contre intuitive, la température de Curie de la céramique se rapproche de la température de Curie du cristal. Il est hautement probable que ce comportement provienne de la très faible conductivité de la silice (par rapport à celle de BaTiO_3), qui placée autour de grain va entraîner un faible effet de Relaxation de Maxwell-Wagner. Dans ce cas, le champ dépolarisant local est partiellement écranté et le comportement du dot se rapproche de celui du cristal.

Nous avons enfin testé plusieurs protocoles différents afin d'obtenir des nanofils monocristallins de BaTiO_3 . Nous n'avons pas obtenu de résultat satisfaisant. D'autres essais sur KNbO_3 ont néanmoins aboutit à la formations de nanofils monocristallins. Le comportement de ce dernier étant très proche de celui de BaTiO_3 , il serait très intéressant - à titre de comparaison - de travailler sur ce type de poudre. Par ailleurs KNbO_3 n'entraîne que des modifications mineures du code de l'Hamiltonien effectif (trois transitions identiques mais avec des températures décalées). Synthèse et modélisation nous permettent alors de confronter les simulations à l'expérience.

Bibliographie

- [1] N. A. Pertsev A. G. Zembilgotov and R. Waser. Phase states of nanocrystalline ferroelectric ceramics and their dielectric properties. *J. Appl. Phys*, May 2005.
- [2] M. Gardel G. Blumberg D. Li T. Vogt A. P. Ramirez, M. A. Subramanian and S. M. Shapiro. *Solid State Commun.*, 2000.
- [3] U-C.Chung C.Estournès S.Mornet I.Bykov A.Artemenko, C.Elissalde and M.Maglione. Linking hopping conductivity to giant dielectric permittivity in oxydes. *Appl. Phys. Lett.*, September 2010.
- [4] Michael Aizenman and David Barsky. Sharpness of the phase transition in percolation models. *Communications in Mathematical Physics*, 108 :489–526, 1987. 10.1007/BF01212322.
- [5] S.Hoffmann-Eifert U.Bottger A.YU.Emelyanov, N.A. Pertsev and R.Waser. Grain-boundary effect on the curie-weiss law of ferroelectric ceramics and polycrystalline thin films :calculation by the method of effective medium. *Journal of Electroceramics*, September 2002.
- [6] Robert W. Vest Aziz S. Shaikh and Geraldine M. Vest. Dielectric properties of ultrafine grained BaTiO₃. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 1989.
- [7] L. F. Liu W. Lee § I. I. Naumov A. M. Bratkovsky D. Hesse and M. Alexe B. J. Rodriguez, X. S. Gao. Unusual phase transition in ferroelectric nanodisks and nanorods. *Nano Letters*, January 2009.
- [8] A. G. Beattie and G. A. Samara. Pressure dependence of the elastic constants of sr₂tio₃. *Journal of Applied Physics*, 42(6) :2376–2381, 1971.
- [9] 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.
- [10] D.J Bergman and D.Stroud. Self-consistency aspects of dielectric mixing theories. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, July 1989.
- [11] D.J Bergman and D.Stroud. Physical properties of macroscopically inhomogeneous media. *Solid State Phy.*, 1992.
- [12] Dong Wu Yuhan Sun Bo Hou, Yao Xu. Preparation and characterization of single-crystalline barium strontium titanate nanocubes via solvothermal method. *Powder Technology*, August 2006.
- [13] C.F. Bohren and D.R Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. *New York, Willey*, 1983.
- [14] C.J.F Bottcher. Theory of electric polarization. *Rec, Trav, Chimie*, April 1945.
- [15] D.A.G Bruggerman. *Ann. der phys*, 1935.
- [16] V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorný, and J. Petzelt. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. *Journal of the European*

- Ceramic Society*, 26(14) :2889 – 2898, 2006. <ce :title>Grain Boundary Engineering of Electronic Ceramics</ce :title> <ce :subtitle>COST 525</ce :subtitle> <xocs :full-name>COST525 Working Groups</xocs :full-name>.
- [17] J.F.Bartolomé S.Lopez-Esteban C. Pecharroman, F. Esteba-Betegon and J.S.Moya. New percolative BaTiO₃ Ni composites with a high frequency-independant dielectric constant. *Advanced Materials*, October 2001.
- [18] S. Gong Chao Fang, D. Zhou. Core-shell structure and size effect in barium titanate nanoparticule. *Physica B*, January 2011.
- [19] Guohua Chen and Wei Wang. Role of freeze drying in nanotechnology. *Drying Technology*, 25(1) :29–35, 2007.
- [20] L.Q Chen. Landau free-energy coefficients. physics of ferroelectrics : A modern perspective. *p 363-371*, 2007.
- [21] Zuhuang Chen, Jiquan Huang, Qian Chen, Chenglu Song, Gaorong Han, Wenjian Weng, and Piyi Du. A percolative ferroelectric–metal composite with hybrid dielectric dependence. *Scripta Materialia*, 57(10) :921 – 924, 2007.
- [22] Anna Ivanovskaya Christof Brandli, Thomas F. Jaramillo and Eric W. McFarland. Automated synthesis and characterization of diverse libraries of macroporous alumina. *Electrochimica Acta*, July 2001.
- [23] W.W. Zhang F.Y. Li S.M. Fen C.Q. Jin X.H. Wang X.Y. Deng L.T. Li C.J. Xiao, Z.H. Chi. The phase transitions and ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics fabricated by pressure assisted sintering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, November 2006.
- [24] C.Kittel. Introduction to solid state physics. (*John Wiley and sons*) pp 386-388, seventh ed., 1996.
- [25] R. Coelho. Physics of dielectrics for the engineer. *Elsevier Scientific Pub. Co.*, 1979.
- [26] R.Waserz J.Dornseiffer F.H.Haegel C.Pithan, Y.Shiratori. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006.
- [27] D.M. Dabbs and I.A.Aksay. Self-assembled ceramics produced by complex-fluid templation. *Annual Review of Physical Chemistry*, October 2000.
- [28] F.D.Morrison D.C sinclair, T.B.Adams and A.R.West. Ccto :one-step internal barrier layer capacitor. *Appl. Phys. Lett.*, 2002.
- [29] F.D.Morrison D.C sinclair, T.B.Adams and A.R.West. Colossal dielectric permittivity of Ba-TiO₃ -based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering. *J. Electroceramic*, 2007.
- [30] A. L. Efros and B. I. Shklovskii. Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non-metal transition threshold. *physica status solidi (b)*, 76(2) :475–485, 1976.
- [31] T. Robin et B. Souillard. Electromagnetic properties of fractal aggregates. *Academic Press*, 1993.
- [32] J.A.Enterkin Y.Wang C.H.Lanier L.D.Marcks K.R.Poeppelmeier F.A.Rabuffeti, H.S.Kim and P.C.Stair. Synthesis-dependent first-order raman scattering in SrTiO₃ nanocubes at room temperature. *Chem. Mater*, June 2008.
- [33] C.Lammy A.Hammou M.Cassir F.Novel-Cattin, P.stenvens. Piles à combustible. *Techniques de l'ingénieur*.
- [34] M.N. Frey. PhD thesis, University of Illinois at Urbana- Champaign, 1996.
- [35] B.Gaugeu R.Zhong W.Yao Y.Zhu F.Teng, S.Liang. Carbon nanotubes-templated assmbly of laco₃ nanowires at low temperatures and its excellent catalytic properties for co oxidation. *Catalysis Communication*, February 2007.

- [36] D. Hennings G. Arlt and G. de With. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys*, April 1985.
- [37] M.Leoni G. Buscaglia, V. Buscaglia and P.Nanni. *Chem. Mater*, 1994.
- [38] V. Moshchalkov G. Borghs and J.-P. Celis G. D. Sulka, S. Stroobants. Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid. *Journal of The Electrochemical Society*, May 2002.
- [39] G.Arlt. *Ferroelectrics*, 1990.
- [40] J. C. Maxwell Garnett. Colours in metal glasses and in metallic films. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, June 1904.
- [41] Matthew J. Krantz Genaro A. Gelves, Zakari T. M. Murakami and Joel A. Haber. Multigram synthesis of copper nanowires using ac electrodeposition into porous aluminium oxide templates. *Journal of Materials Chemistry*, May 2006.
- [42] Z. Hashin and S.Shtrikman. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase material. *J. Appl. Phy*, 1962.
- [43] KYUNG HO CHO HEE YOUNG LEE and HYO-DUK NAM. Grain size and temperature dependence of electrical breakdown in BaTiO₃ ceramic. *Ferroelectrics*, 2006.
- [44] P Hermet, M Veithen, and Ph Ghosez. Raman scattering intensities in BaTiO₃ and PbTiO₃ prototypical ferroelectrics from density functional theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(21) :215901, 2009.
- [45] Z.L.Wang H.Lui, C.Hu. Composite-hydroxide-mediated approach for the synthesis of nanostructures of complex functional-oxides. *Nano Letters*, June 2006.
- [46] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [47] Takuya Hoshina, Satoshi Wada, Yoshihiro Kuroiwa, and Takaaki Tsurumi. Composite structure and size effect of barium titanate nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 93(19) :192914, 2008.
- [48] Marc A. Deshusses Ashok Mulchandani Heechul Choi-Nosang V. Myung Hosik Park, Perla Ayala. Electrodeposition of maghemite (gamma-fe₂o₃) nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, October 2007.
- [49] Cheng Huang and iming Zhang. Enhanced dielectric and electromechanical response in high dielectric constant all-polymer percolative composites. *Advanced Functional Materials*, May 2004.
- [50] Limin Huang, Zhuoying Chen, James D. Wilson, Sarbajit Banerjee, Richard D. Robinson, Irving P. Herman, Robert Laibowitz, and Stephen O'Brien. Barium titanate nanocrystals and nanocrystal thin films : Synthesis, ferroelectricity, and dielectric properties. *Journal of Applied Physics*, 100(3) :034316, 2006.
- [51] L.Bellaiche I.I.Naumov and Huaxiang Fu. Unusual phase transition in ferroelectric nanodisks and nanorods. *Physical Review Letters*, December 2004.
- [52] I.Rychetsky and J.Petzelt. Dielectric spectra of grainy high-permittivity materials. *Ferroelectrics*, January 2004.
- [53] J.Petzelt I.Rychetsky. On the effective permittivity of grany system. *Ferroelectric*.
- [54] Sumio Ishihara. Electronic ferroelectricity and frustration. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2010.
- [55] Qian Gu Jeffrey J. Urban, Wan Soo Yun and Hongkun Park. Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate. *Journal of the American Chemical Society*, December 2010.

- [56] Tong-Yi Zhang Yulan Li Jie Wang, Marc Kamlah and Long-Qing Chen. Size-dependent polarization distribution in ferroelectric nanostructures : Phase field simulations. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, April 2008.
- [57] W.N.Mei J.Liu, C.Duan. Dielectric properties and maxwell-wagner relaxation of compounds acto. *Journal of applied Physics*, November 2005.
- [58] Scott B. Jones and Shmulik P. Friedman. Particle shape effects on the effective permittivity of anisotropic or isotropic media consisting of aligned or randomly oriented ellipsoidal particles. *WATER RESOURCES RESEARCH*, June 2000.
- [59] S.Escribano N.Guillet L.Antoni-G.Gebel J.Pauchet, A.Morin. La pile à combustible pemfc une solution très crédible. *Clefs CEA N59*, 2010.
- [60] Terukiyo Hirose Kenji Uchino†, Eiji Sadanaga. Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, August 1989.
- [61] Chang-Hoon Kim, Kum-Jin Park, Yeo-Joo Yoon, Dong-Sook Sinn, Young-Tae Kim, and Kang-Heon Hur. Effects of milling condition on the formation of core-shell structure in BaTiO₃ grains. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(13) :2589 – 2596, 2008.
- [62] Kyoichi Kinoshita and Akihiko Yamaji. Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys*, 1976.
- [63] A.H Sihvola K.K.Karkkainen and K.I.Nikoskinen. Effective permittivity of mixtures : Numerical validation by fdtd method. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, May 2000.
- [64] Yoshio Kobayashi, Hironori Katakami, Eiichi Mine, Daisuke Nagao, Mikio Konno, and Luis M. Liz-Marzán. Silica coating of silver nanoparticles using a modified stöber method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2) :392 – 396, 2005.
- [65] J.A Kong. Electromagnetic wave theory. *Wiley interscience*, 1986.
- [66] Yun-Hi Lee and Myung-Hwan Oh. Study on the dielectric reliability of the multilayered barium titanate. *Journal of the Korean Physical Society*, February 1998.
- [67] I. N. Leontyev, O. E. Fesenko, N. G. Leontyev, and B. Dkhil. Ferroelectric BaTiO₃ single crystal under superstrong electric fields up to 55 mv/m : A comparative experimental and theoretical study. *Applied Physics Letters*, 96(14) :142904, 2010.
- [68] Ohad Levy and David Stroud. Maxwell garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions : Application to conducting polymers. *PHYSICAL REVIEW B*, May 1997.
- [69] Y. L. Li, L. E. Cross, and L. Q. Chen. A phenomenological thermodynamic potential for BaTiO₃ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 98(6) :064101, 2005.
- [70] Shan Lin, Tianquan Lü, Changqing Jin, and Xiaohui Wang. Size effect on the dielectric properties of BaTiO₃ nanoceramics in a modified ginsburg-landau-devonshire thermodynamic theory. *Phys. Rev. B*, 74 :134115, Oct 2006.
- [71] M.E Lines and A.M Glass. Principe and applications of ferroelectrics and related material. *New York Oxford University Press*, 1979.
- [72] L.Q.Chen-S.Y.Hu L.Liang, Y.L.Li and G.H.Lu. A thermodynamic free energy function for potassium niobate. *Applied Physics Letters*, February 2009.
- [73] Yuanbing Mao, Sarbajit Banerjee, and Stanislaus S. Wong. Large-scale synthesis of single-crystalline perovskite nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 125(51) :15718–15719, 2003.
- [74] N.Ogita-N.Nakajima H.Maruyama H.Kurokawa M.Aoyama, T.Hasegawa and M.Udagawa. Raman scattering study of nano-particle BaTiO₃. *Chinese Journal of Physics*, April 2011.

- [75] Norio Ogita Nobuo Nakajima Hiroshi Maruyama Haruki Kurokawa and Masayuki Udagawa Masayoshi Aoyama, Takumi Hasegawa. Raman scattering study of nano-particle BaTiO₃. *CHINESE JOURNAL OF PHYSICS*, February 2011.
- [76] Hideki Masuda and Kenji Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, June 1995.
- [77] B. Rand F.L. Riley M.C.B. Lopez, G. Fournalis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999.
- [78] D.S McLachlan. Measurement and analysis of a model dual-conductivity medium using gem theory. *J. Phy. C : Solid State Physic*, 1988.
- [79] P.Han M.H. Frey, Z. Xu and D.A.Payne. The role of interfaces on apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 1998.
- [80] Milan Ambrozic Tomac Kosmac M.Valant, A.Daksobler. Giant permittivity phenomena in layered BaTiO₃ Ni composites. *Journal of European Society*, Decemeber 2004.
- [81] R. Naik, J. J. Nazarko, C. S. Flattery, U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, M. S. Mohammed, G. W. Auner, J. V. Mantese, N. W. Schubring, A. L. Micheli, and A. B. Catalan. Temperature dependence of the raman spectra of polycrystalline ba_{1-x}si_xtio₃. *Phys. Rev. B*, 61 :11367–11372, May 2000.
- [82] R. E. Newham. Composite electroceramics. *Ferroelectrics*, January 1986.
- [83] N. Yu. Medvedeva O.G. Vendik and S.P. Zubko. Effecetive permittivity of a nanostrutured film consisting of elliptic ferroelectric grains. *Technical Physics Letters*, July 2007.
- [84] Jong-Min Oh and Song-Min Nam. Causes of high leakage currents in thin BaTiO₃ films prepared by aerosol deposition method. *Journal of the Korean Physical Society*, January 2010.
- [85] O.Wiener. Zur theorie der refraktionskontanten. July 1910.
- [86] E. T. PARK. Grain growth of BaTiO₃. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 1999.
- [87] Patnaik. P. dean’s analytical chemistry handbook, 2nd ed. ed. *McGraw-Hill*, 2004.
- [88] C. H. Perry and D. B. Hall. Temperature dependence of the raman spectrum of BaTiO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 15 :700–702, Oct 1965.
- [89] Jean-Claude PEUZIN and Damien GIGNOUX. Physique des dielectriques. *EDP Science*, 2009.
- [90] M. P. PILENI. Reverse micelles used as templates : a new understanding in nanocrystal growth. *Journal of Experimental Nanoscience*, November 2005.
- [91] Nicola Pinna. *Nanomatériaux : Etude Structurale et Propriétés Optiques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2001.
- [92] P. Polder and Van Santen. The effective permittivity of mixture of solids. *Physica*, 1946.
- [93] I. Ponomareva, I. Naumov, I. Kornev, H. Fu, and L. Bellaiche. Modelling of nanoscale ferroelectrics from atomistic simulations. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9(3) :114 – 121, 2005.
- [94] Alain PRIOU. Modélisation des matériaux composite. *Techniques de l’ingénieur*.
- [95] Dmitri Routkevitch, Terry Bigioni, Martin Moskovits, and Jing Ming Xu. Electrochemical fabrication of cds nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33) :14037–14047, 1996.
- [96] V. Hornebecq O. Bidault E. Duguet A. Brisson S. Mornet, C. Elissalde and M. Maglione. Controlled growth of silica shell on bst nanoparticles used as precursors of ferroelectric composites. *Chem. Mater*, July 2005.

- [97] Y.W. LI H. LIAO S. TRIA, O. ELKEDIM. Ball milled ni-ti powder deposited by cold spray. *Journal of alloys and Compounds*, November 2008.
- [98] M. Ohno H. Kakemoto T.Tsurumi Y. Kameshima Y.Ohba S. Wada, A. Nozawa. Preparation of barium titanate nanocube particles by solvothermal method and their characterization. *J Mater Sci*, June 2009.
- [99] I. A. Sergienko, Yu. M. Gufan, and S. Urazhdin. Phenomenological theory of phase transitions in highly piezoelectric perovskites. *Phys. Rev. B*, 65 :144104, Mar 2002.
- [100] Ping Sheng. Introduction to wave scattering, localization, and mesoscopic phenomena. *Academic Press*, 1995.
- [101] Shoso Shingubara. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. *Journal of Nanoparticle Research*, March 2003.
- [102] M.J.Jiang J.Bai S.H.Yao, Z.M.Dang. BaTiO₃ -carbon nanotube/polyvinylidene fluoride three-phase composites with high dielectric constant and low dielectric loss. *Appl. Phy. Lett.*, November 2008.
- [103] S.Patoux S.Martinet. Li-ion : une technologie de pointe pour de nouveaux accumulateurs performants et innovants. *Clefs CEA N59*, 2010.
- [104] S.B Jones S.P Friedman and D.A Robinson. Review of geometrical and interfacial factors determining the effective permittivity. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, September 2006.
- [105] Karun Mehta Srikanth Gopalan and Anil V. Virkar (1996). Synthesis of oxide perovskite solid solutions using the molten salt method. *Journal of Materials Research*, February 1996.
- [106] S.Schlag and H.F.Eicke. *Solid State Commun*, 1994.
- [107] M.Y Sushko. Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles. *Journal of physics D : Applied Physics*, July 2009.
- [108] H.Yasuno S.M.Nam H.Kakemoto T.Tsurumi S.Wada, T.Hoshina and M. Yashima. *J.KoreanPhys.Soc*, 2005.
- [109] M.Ohno H.Kakemoto T. Tsurumi Y.Kameshima Y.Ohba S.Wada, A.Noizawa. Preparation of barium titanate nanocubes particles by solvothermal method and their characterization. *Ferroelectrics*, June 2009.
- [110] G.Qu S.Zhang, F.Jiang and C.Lin. Synthesis of single-crystalline perovskite barium titanate nanorods by a combines route based on sol-gel and surfactant-templated methods. *Material Letters*, December 2007.
- [111] G. RUJIANAGUL T. TUNKASIRI. Dielectric strength of fine grained barium titanate ceramics. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 1996.
- [112] T.Ambjornsson and G.Mukhopadhyay. Dipolar response of an ellipsoidal particle with an anisotropic coating. *Journal of Physics A :Mathematical and general*, October 2003.
- [113] V.Bley M.Boulos B.Durand T.Lebay, S.Guillemet. Origin of the colossal permittivity and possible application of cct ceramics. *Electronic Components and Technology Conference*, 2005.
- [114] L. Tsang and J.A Kong. Scattering of em waves from random media with strong permittivity fluctuation. *Radio Sciences*, May-June 1981.
- [115] F. Mompioni J. Majimel S. Gomez C. Estourne S. Marinel J A. Klein F. Weill D. Michau S. Mornet U-C. Chung, C. Elissalde and M. Maglione. Interface investigation in nanostructured BaTiO₃ silica composite ceramics. *J. Am. Ceram. Soc*, 2009.
- [116] university of Bath. Report on self-ordered porous alumina template technology.

- [117] M. Viviani L. Mitoseriu P.Nanni V.Trefletti P.Piaggio I.Gregora T.Ostachuk J.Pokorny J.Petzelt V. Buscaglia, M.T. Buscaglia. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006.
- [118] J.Holc M.Kosec V.Bobnar, M.Hrovat. All-ceramic lead-free percolative composite with a colossal dielectric response. *Journal of European Society*, July 2008.
- [119] N. Setter D.Iddles V.O. Sherman, A.K. Tagantsev and T.Price. *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [120] Y. L. Wang, A. K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V. K. Yarmarkin, A. I. Sokolov, and I. A. Lukyanchuk. Landau thermodynamic potential for BaTiO₃. *Journal of Applied Physics*, 101(10) :104115, 2007.
- [121] M.S Wertheim. Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard sheres. *Physical Review Letter*, May 1963.
- [122] C.H. Woo and Yue Zheng. Depolarization in modeling nano-scale ferroelectrics using the landau free energy functional. *Applied Physics A : Materials Science Processing*, 91 :59–63, 2008. 10.1007/s00339-007-4355-4.
- [123] D.Vanderbilt W.Zhong and K.M. Rabe. Phase transition in BaTiO₃ from first principles. *Physical Review Letters*, August 1994.
- [124] Masatomo Yashima, Takuya Hoshina, Daiju Ishimura, Syuuhei Kobayashi, Wataru Nakamura, Takaaki Tsurumi, and Satoshi Wada. Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 98(1) :014313, 2005.
- [125] Jay Shieh Yin-Hua Chen, Wei-Hsing Tuan. Effect of microstructure on lifetime performance of barium titanate ceramics under dc electric field loading. *Journal of the European Ceramic Society*, January 2010.
- [126] F.Wang C.H Li L.Zheng Y.Sun Y.Liu, T.Zhou. Percolative effects and giant dielectric tunability of BaTiO₃ LuFe₂O₄ composites. *Physica B*, January 2011.
- [127] Shu-Hong Yu and Yi-Tai Qian. Soft synthesis of inorganic nanorods, nanowires, and nanotubes. In Motonari Adachi and David J. Lockwood, editors, *Self-Organized Nanoscale Materials*, Nanostructure Science and Technology, pages 101–158. Springer New York, 2006. 10.1007/0-387-27976-8₃.
- [128] Biao Wang Yue Zheng and Chung-Ho Woo. Thermodynamic modeling of nanoscale ferroelectric systems. *Acta Mechanica Solida Sinica*, December 2009.
- [129] Zhe Zhao, Vincenzo Buscaglia, Massimo Viviani, Maria Teresa Buscaglia, Liliana Mitoseriu, Andrea Testino, Mats Nygren, Mats Johnsson, and Paolo Nanni. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline bt ceramics. *Phys. Rev. B*, 70 :024107, Jul 2004.

Annexe A

Sommation de Ewald

La sommation d'Ewald (ou parfois somme d'Ewald) est une méthode de calcul des énergies d'interaction de systèmes périodiques (et particulier des cristaux), et tout particulièrement les énergies électrostatiques. La sommation d'Ewald est un cas particulier de la formule sommatoire de Poisson, avec le remplacement de la sommation des énergies d'interaction dans l'espace réel par une sommation équivalente dans un espace de Fourier. L'avantage de cette approche est la convergence rapide de la sommation dans l'espace de Fourier comparée à son équivalent dans l'espace réel lorsque les interactions se font à longue distance. Les énergies électrostatiques comprenant à la fois des termes d'interactions de courtes et de longues portées, il est très intéressant de décomposer le potentiel d'interaction en termes de courte portée - dont la sommation se fait dans l'espace réel - et de longue portée - dont la sommation se fait dans l'espace de Fourier. La méthode fut développée par Paul Peter Ewald en 1921 afin de déterminer l'énergie électrostatique (et, par là, la constante de Madelung) des cristaux ioniques.

La sommation d'Ewald fut développée comme méthode de physique théorique, bien avant la venue des ordinateurs et de l'informatique. Cependant, elle s'est très largement répandue depuis les années 1970 dans les simulations numériques de systèmes de particules, et tout particulièrement celles interagissant par des lois de forces en carré inverse, comme la gravité ou l'électrostatique. Les applications de ces simulations comprennent des objets aussi divers que les plasmas, les galaxies ou les biomolécules. Un potentiel d'interaction générique est séparé en deux termes : - un terme d'interaction à courte portée à intégration rapide dans l'espace réel est un terme d'interaction à longue portée qui s'intègre rapidement dans l'espace de Fourier. L'idée de base de la sommation sur un maillage particulier d'Ewald est de remplacer la sommation directe des énergies d'interaction entre les particules ponctuelles :

$$E_{TOT} = \sum_{i,j} \phi(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) = E_{sr} + E_{lr} \quad (\text{A.0.1})$$

avec deux sommations, une intégration directe E_{sr} du potentiel à courte portée dans l'espace réel :

$$E_{TOT} = \sum_{i,j} \phi(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) = E_{sr} + E_{lr} \quad (\text{A.0.2})$$

avec deux sommations, une intégration directe E_{sr} du potentiel à courte portée dans l'espace réel :

$$E_{sr} = \sum_{i,j} \phi_{sr}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \quad (\text{A.0.3})$$

et une intégration dans l'espace de Fourier de la partie à longue portée :

$$E_{lr} = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}_{lr}(\mathbf{k}) |\tilde{\rho}(\mathbf{k})|^2 \quad (\text{A.0.4})$$

où $\tilde{\Phi}_{lr}$ et $\tilde{\rho}(\mathbf{k})$ représentent les transformées de Fourier du potentiel électrique et la densité de charge (partie "Ewald"). En raison de leurs convergences rapides dans leurs espaces respectifs (réels et de Fourier), elles peuvent être tronquées sans perte réelle de précision et un gain important du temps de calcul requis. Afin d'évaluer efficacement la transformée de Fourier $\tilde{\rho}(\mathbf{k})$ du champ de densité de charge, on peut utiliser la transformée de Fourier rapide (FFT), qui nécessite que le champ de densité soit évaluée sur une maille discrète de l'espace (partie "maillage"). En raison du postulat de périodicité implicite de la sommation d'Ewald, son utilisation aux systèmes physiques, nécessitent d'imposer une symétrie par périodicité. Pour cette raison, la méthode est bien plus efficace pour les systèmes pouvant être simulé comme étant infinis dans l'espace (en conditions limites périodiques ou bien condition périodiques infinies).

Dans notre cas la sommation de Ewald est utilisée pour calculer l'interaction dipôle-dipôle de longue portée. La somme est terminée de telle sorte que les modes $k = 0$ (c'est à dire ceux associés à la déformation ferroélectrique élémentaire homogène) de la cellule de simulation représente physiquement les modes $TO(\Gamma)$. De cette manière pour un mode TO (autrement dit dans le cas d'une polarisation homogène), le champ dépolarisant induit est nul, ce qui revient à considérer que la cellule élémentaire est entourée par un conducteur (short-circuit condition). Avec ces conditions et en choisissant une décroissance λ des paquets de charges Gaussiens de telle sorte qu'ils soient suffisamment petits pour que la sommation dans l'espace réel soit complètement négligée, nous pouvons écrire pour l'énergie dipôle-dipôle :

$$E^{dpl} = \frac{2Z^{*2}}{\epsilon_{\infty}} \left[\frac{\pi}{\Omega_c} \sum_{G \neq 0} \frac{1}{G^2} \exp\left(\frac{-G^2}{4\lambda^2}\right) \sum_{ij} (\vec{G} \cdot \vec{u}_i)(\vec{G} \cdot \vec{u}_j) \cos(\vec{G} \cdot \vec{R}_{ij}) - \sum_i \frac{\lambda^3 u_i^2}{3\sqrt{\pi}} \right] \quad (\text{A.0.5})$$

où Ω_c est le volume de la cellule et \vec{G} le vecteur de l'espace réciproque.

Annexe B

Sommation dans l'espace direct

La sommation dans l'espace direct est une méthode que nous avons utilisée pour vérifier le champ dépolarisant des dots enrobés au deuxième chapitre. Bien que cette méthode soit moins rapide en terme de temps de calcul (notons que l'on peut utiliser certaines astuces afin de la rendre beaucoup plus rapide) que la sommation de Ewald, elle plus facile à mettre en place et reste relativement paramétrable et flexible. Cette méthode se base sur la même logique de départ que celle de la sommation de Ewald : on peut séparer les interactions physiques en interactions avec les dipôles proches et les interactions de plus longues portées. En revanche le principe repose sur un raisonnement équivalent à celui tenu par Lorentz (dans le calcul du champ local) où l'on détermine les interactions à courtes portées de manière discrète et les interactions à plus longues portées sont traitées de manière continues.

Pour en comprendre le principe focalisons-nous sur le problème spécifique du chapitre 2. Le problème qui nous intéresse ici consiste à déterminer le champ dépolarisant d'un dot enrobé (par du vide) ; pour cela il est nécessaire de calculer le champ électrique local moyen du dot en condition périodique infini. Considérons une cellule avec $N \times N \times N$ dipôles ponctuels dans un réseau quelconque (que l'on considère en condition périodique infini). Pour déterminer le champ électrique local moyen, il faut connaître le champ électrique ressenti par chacun des dipôles, autrement dit :

$$\langle \vec{E} \rangle = \frac{1}{N^3} \sum_i \vec{E}_i \quad (\text{B.0.1})$$

Le champ \vec{E}_i correspond au champ électrique ressenti aux coordonnées du dipôle i . Ce champ est généré par le champ électrique dipolaire de tous les dipôles de la cellule ainsi que de leurs images à l'infini. Si on appelle $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ les vecteurs de translation de notre cellule (qui permettent de paver notre cellule à l'infini selon les translations désirées), alors chaque dipôle génère un champ électrique qui est la somme de son propre champ et celui de ses images selon $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ à l'infini. Calculons le champ généré par le dipôle j en i . Appelons r_{ij_0} le vecteur $\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0}$ où \vec{r}_i, \vec{r}_{j_0} correspondent au vecteur coordonné du dipôle i et j respectivement. De même appelons r_{ij_n} le vecteur $\vec{r}_i - \vec{r}_{j_n}$ où j_n correspond à l'image n du dipôle j par les translations $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Dans ce cas le champ généré par le dipôle j en i vaut :

$$\vec{E}_{ji} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left(3r_{ij_n} \frac{\vec{p}_j \cdot r_{ij_n}}{r_{ij_n}^5} - \frac{\vec{p}_j}{r_{ij_n}^3} \right) \quad (\text{B.0.2})$$

Ou \vec{p}_j est le vecteur dipole j . Bien évidemment il n'est pas question de calculer ici une somme à l'infini, nous allons donc **couper** notre somme pour un rayon R donné, c'est à dire de tel sorte que $r_{ij_n} < R$. Notre calcul se contente donc de calculer les interactions dipôles-dipôles à l'intérieur d'une sphère de rayon R (qui est en somme un rayon de coupure). Au delà de ce rayon - comme dans le raisonnement de Lorentz - on peut considérer le milieu comme continu. Dans ce cas là, le

champ électrique généré sur i par les dipôles placés au delà de la sphère est le même que celui d'une cavité sphérique dans un milieu polarisé de manière homogène, comme dans la cavité le champ est homogène, au point i on peut écrire :

$$E_{ij_{r>R}}^{\vec{}} = \frac{\vec{P}_j}{3\epsilon_0} \quad (\text{B.0.3})$$

Ou P_{ij} correspond ici à la polarisation volumique moyenne générée par p_j et ses images, c'est à dire :

$$\vec{P}_j = \frac{\vec{p}_j}{V} = \frac{\vec{p}_j}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \quad (\text{B.0.4})$$

Au final le champ généré par le dipôle j sur i peut s'écrire :

$$\vec{E}_{ji} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{nr < R} \left(3r_{ij_n}^{\vec{}} \frac{\vec{p}_j \cdot r_{ij_n}^{\vec{}}}{r_{ij_n}^5} - \frac{\vec{p}_j}{r_{ij_n}^3} \right) + \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\vec{p}_j}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \quad (\text{B.0.5})$$

Pour connaître le rayon de coupure adéquat, on peut faire le calcul avec des rayons R croissants et étudier la convergence du système. Afin de déterminer le champs électrique **totale** au point i il suffit de faire la somme de tout les dipôles j de la cellule et leurs images j_n en prenant garde de rajouter aussi le champs électrique généré par les *images* du dipôle i (et seulement les images de i bien sûr). soit :

$$\begin{aligned} \vec{E}_i = \sum_j \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{nr < R} \left(3r_{ij_n}^{\vec{}} \frac{\vec{p}_j \cdot r_{ij_n}^{\vec{}}}{r_{ij_n}^5} - \frac{\vec{p}_j}{r_{ij_n}^3} \right) + \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\vec{p}_j}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \right) + \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^{nr < R} \left(3r_{ii_n}^{\vec{}} \frac{\vec{p}_i \cdot r_{ii_n}^{\vec{}}}{r_{ii_n}^5} - \frac{\vec{p}_i}{r_{ii_n}^3} \right) + \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\vec{p}_i}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \end{aligned} \quad (\text{B.0.6})$$

On répète ce calcul pour chaque dipôle de la cellule, le champ moyen s'obtient ensuite de manière trivial à l'aide de la formule (B.0.1).

Annexe C

Potentiel simple pour BaTiO₃

Le modèle qualitatif simple évoqué dans le premier chapitre pour modéliser les ferroélectriques, peut décrire à basse température, correctement, le BaTiO₃. Prenons comme point de départ l'hamiltonien effectif développé dans le chapitre 6. En effet pour le cristal infini cet hamiltonien a fait ses preuves dans une description quantitative du BaTiO₃. Nous le savons grâce aux simulations ou aux modèles phénoménologiques, le cristal à basses températures et à l'équilibre tend vers une configuration homogène. Nous nous plaçons à 0K et nous considérons donc la situation où tous les dipôles sont alignés, homogènes en intensité et direction. Cette hypothèse nous permet de grandement simplifier l'hamiltonien. Par ailleurs nous allons simplifier l'expression de l'hamiltonien effectif, pour ne laisser que les interactions qui ont un effet significatifs.

Pour rappel l'hamiltonien effectif est composé de 5 termes :¹

$$H = H_{short} + H_{self} + H_{long} + H_{elmod} + H_{el} \quad (C.0.1)$$

Les premières simulations de Zhong et al. ont permis de remarquer que les interactions de courtes portées peuvent être restreintes au plus proches voisins (Les 6 voisins directs) sans affecter l'issue de la modélisation de manière significative, nous nous restreignons donc aux proches voisins. Il en est de même pour l'énergie élastique de déformation inhomogène qui a également peu d'influence sur le système. Nous choisissons d'ignorer donc les déformations inhomogènes et leurs conséquences sur les autres interactions. Au final l'hamiltonien se simplifie drastiquement et l'on peut écrire² :

– Pour l'énergie du mode local

$$H_{self} = (uy^2 uz^2 + ux^2 uz^2 + ux^2 uy^2) \gamma + \alpha u^2 + k_2 u^2 \quad (C.0.2)$$

– Pour l'interaction de longue portée :

$$H_{long} = -\frac{4 Z_{eff}^2 u^2}{a^3} \quad (C.0.3)$$

Avec a est le paramètre de maille

– Pour l'interaction courte portée :

$$H_{short} = 2 j_2 u^2 \quad (C.0.4)$$

– Pour l'énergie de déformation élastique homogène :

$$H_{el} = \frac{1}{2} (n_6^2 + n_5^2 + n_4^2) B_{44} + 2 (n_2 n_3 + n_1 n_3 + n_1 n_2) B_{12} + (n_3^2 + n_2^2 + n_1^2) B_{11} \quad (C.0.5)$$

1. dans le cas infini

2. pour la signification des symboles se reporter à l'introduction du chapitre 6

où $n\alpha$ correspond au terme α du tenseur de déformation en notation de Voight.

– Pour l'énergie d'interaction déformation-mode-local :

$$\begin{aligned} H_{elmod} = & \frac{1}{2} B1xx (n3 uz^2 + n2 uy^2 + n1 ux^2) \\ & + \frac{1}{2} B1yy (n2 uz^2 + n1 uz^2 + n3 uy^2 + n1 uy^2 + n3 ux^2 + n2 ux^2) \\ & + B4yz (n4 uy uz + n5 ux uz + n6 ux uy) \end{aligned} \quad (C.0.6)$$

La configuration à l'équilibre à 0K se détermine grâce à la minimisation de l'hamiltonien effectif : Pour trouver le minimum il faut donc résoudre le système d'équation à 6 inconnues suivant :

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial ux} = \frac{\partial H}{\partial uy} = \frac{\partial H}{\partial uz} = 0 \\ \frac{\partial H}{\partial n1} = \frac{\partial H}{\partial n2} = \frac{\partial H}{\partial n3} = 0 \\ \frac{\partial H}{\partial n4} = \frac{\partial H}{\partial n5} = \frac{\partial H}{\partial n6} = 0 \end{aligned}$$

En utilisant les paramètres du BaTiO₃ on constate que la solution de plus basse énergie correspond – quel que soit le paramètre de maille - à une configuration tel que $u_x = u_y = u_z$ pour la polarisation, $n1 = n2 = n3$ pour la déformation, et $n4 = n5 = n6$ pour le cisaillement. Le système à l'équilibre tend donc à être rhomboédrique à 0 K.

Posons alors :

$$\begin{aligned} ux = uy = uz = \frac{1}{\sqrt{3}}u \\ n1 = n2 = n3 = n_\alpha \\ n4 = n5 = n6 = n_\beta \end{aligned}$$

L'Hamiltonien ne dépend plus que de trois variables et s'écrit :

$$\begin{aligned} H = \frac{u^4 \gamma}{3} + 3 n_\beta^2 B44 + 6 n_\alpha^2 B12 + 3 n_\alpha^2 B11 - \frac{u^2 Zeff^2}{3 a^3} + \alpha u^4 \\ + \frac{2 B4yz n_\beta u^2 + 2 n_\alpha B1yy u^2 + n_\alpha B1xx u^2}{2} + k2 u^2 + 2 j2 u^2 \end{aligned}$$

Le système à l'équilibre (et donc au minimum) impose que :

$$\frac{\partial H}{\partial n_\alpha} = \frac{\partial H}{\partial n_\beta} = 0$$

Ce qui donne immédiatement :

$$\begin{aligned} n_\alpha = - \frac{(2 B1yy + B1xx) u^2}{24 B12 + 12 B11} \\ n_\beta = - \frac{B4yz u^2}{6 B44} \end{aligned}$$

En remplaçant ces valeurs dans l'hamiltonien plus haut, on retombe sur un système entièrement unidimensionnel ou l'hamiltonien peut alors s'écrire aussi simplement que celui du modèle du premier chapitre :

$$H = \alpha u^4 + (k - Er)u^2$$

où Er représente l'énergie de dépolarisation du milieu sur la cavité. Dans le cas d'un milieu infini on peut écrire :

$$Er = \frac{Zef^2}{3a^3}$$

Annexe D

Protocoles détaillés

D.1 Synthèse des nanocubes à partir des oxalates

1. On mélange une poudre d'oxalate de Baryum (BaC_2O_4) et d'oxyde de titane (TiO_2) anatase en proportion tel que l'on obtient un ratio molaire $\frac{Ba}{Ti} = 1.5$.
2. Le mélange est ensuite lui même broyé dans un mortier en agate avec du chlorure de sodium (NaCl) en respectant le ratio molaire $\frac{NaCl}{Ti} = 10$
3. Le mélange de poudres est placé dans un creuset en Alumine
4. Ce dernier placé dans un four est soumis à une température de $850\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3h30 avec des rampes de montée et de descente de 5h
5. Le solide récupéré après traitement thermique, est ensuite partiellement dissous avec 50 ml d'eau distillée.
6. Il est complètement récupéré puis filtré avec de l'eau distillée
7. Le filtrage dure tant que le filtrat montre des traces d'ions chlorure par le test au chlorure d'argent (AgCl)
8. La poudre récupérée est ensuite placée dans de l'éthanol absolue et mise à sécher 24h à l'étuve ($80\text{ }^\circ\text{C}$)

D.2 Synthèse des nanocubes à partir des chlorures

Nous avons optimisé le protocole utilisé par Bo Hou et al. [12]. Les auteurs suggèrent d'utiliser comme solvant un mélange d'eau, d'éthanol et d'éthylène-glycol-mono méthyle-éther. Nous avons notamment remplacé ce dernier par de l'éthylène-glycol-diméthyle-éther. En reproduisant l'expérience nous avons cependant constaté que ce solvant ne permettait pas d'obtenir des résultats fortement reproductibles. Un solvant ou l'éther précédent est remplacé par de l'éthylène-glycol-diméthyle-éther permet d'obtenir des résultats beaucoup plus probants. D'autres parts, les taux de remplissage des bombes, le temps de plateau, et les températures ont également été modifiées afin d'optimiser la formation de nanoparticules de forme cubiques.

Notons par ailleurs que, comme souvent dans la littérature, les sels ne sont pas dissous en conditions stœchiométrique $\frac{Ba}{Ti} = 1$. On impose souvent un excédent molaire en Baryum $\frac{Ba}{Ti} \approx 1.6$. Il est fort probable néanmoins que les auteurs aient utilisé - sans le savoir - un sel de chlorure Baryum **mono-hydraté** et que le rapport correct soit en réalité de $\frac{Ba}{Ti} \approx 1.47$. Cette affirmation est appuyée par un constat simple : l'utilisation de sel mono-hydraté avec un rapport molaire **fictif** de $\frac{Ba}{Ti} \approx 1.6$ fonctionne parfaitement, ce qui n'est pas le cas lors de synthèse avec un rapport **réel** de 1.6 (voir figure).

La liste ci-dessous décrit les étapes du protocole optimisé pour la synthèse de nanocubes de BaTiO_3 .

1. Le TiCl_4 est mélangé dans de l'éthanol pur de volume V (solution 1).
2. Un volume $2V$ d'eau est mélangé à un volume V d'éthylène-glycol-diméthyle-éther.
3. Le chlorure de Baryum BaCl_2 est dissous dans la solution précédente (solution 2). On obtient normalement un liquide jaune limpide.
4. La solution 1 est versée très lentement dans la solution 2 (solution 3)
5. On ajoute progressivement quelques gouttes d'une solution concentrée de soude jusqu'à l'obtention d'une *boue* blanche. Le PH doit se situer autour de 11-12 (solution 4)
6. La solution 4 est alors remuée légèrement, pendants 10 min
7. La solution 4 est ensuite introduite dans une bombe hydrothermale avec un taux de remplissage de 66 % du volume de la bombe.
8. La bombe est ensuite placée à une température de 240 °C pendant 24 heures, avec une rampe de montée de 180 °C /heure.
9. La solution minéralisée et récupérée, rincée plusieurs fois à l'eau distillée puis filtrée ou centrifugée.
10. La poudre récupérée est mise à sécher pendant 24h à l'étuve (à 80 °C environ).

D.3 Protocole d'enrobage des nanocubes avec de la silice

1. La nanopoudre de BaTiO_3 est mélangée à de l'éthanol absolue dans une concentration de 1.4 $g.L^{-1}$
2. Les particules sont dispersées dans la solution à l'aide du bac à ultrasons pendant 90 min.
3. On verse ensuite un mélange de TEOS et d'ammoniac NH_4OH
4. La solution est remise de nouveaux aux ultrasons pendants 90 min
5. La solution est ensuite filtrée à l'aide de filtre Whatman 200 μm en cellulose
6. la poudre récupérée est mise à sécher à l'étuve pendant 24 heures
7. La poudre est ensuite calcinée à 300 °C pendant 1 heures (rampes de montée et de descente de 300 °/ heures)

D.4 Protocole de synthèse des nanocubes à partir de gel-sec

1. De l'acétate de Baryum, de l'isopropoxyde de titane, sont mélangés dans de l'isopropanol et de l'acide acétique. Le baryum et le titane sont mélangés en conditions stœchiométriques. Le mélange est tel que l'on a une concentration de 0.1 M pour Ba et Ti.
2. La solution est ensuite mise à sécher pendant 24 heures à l'étuve (80 °C)
3. Le gel sec est récupéré puis broyé au mortier
4. Une solution de soude à 30 % est préparée dans laquelle on verse une masse de gel sec tel que l'on aboutit à concentration de 50 $g.L^{-1}$ de gel sec dans la solution
5. La solution est placée dans une bombe hydrothermale pendant 48 heures à 150 °C (rampe de montée et de descente de 180 °/ heure, le taux de remplissage est de 66 %)
6. la solution est récupérée puis neutralisée dans un premier temps par de l'acide chlorhydrique.
7. La solution est ensuite successivement centrifugée puis diluée afin de se débarrasser de la présence de chlorure de sodium et d'atteindre un PH neutre.

8. La solution est ensuite diluée dans de l'éthanol puis mise à sécher pendant 24 heures à l'étuve (80 °C) afin de récupérer la poudre.

D.5 Protocole de synthèse des nanocubes par dissolution d'anatase

1. un volume de 2-méthoxyéthanol est mélangé avec un volume d'éthanol dans un rapport $\frac{2}{3}$
2. On verse de la nanopoudre de TiO_2 anatase (fabriqué par Nanoe, taille moyenne : 5 nm) avec une concentration massique de 1.24 g.L^{-1}
3. La solution est remuée au barreau aimanté pendant 15 minutes
4. On verse dans la solution de l'hydroxyde de Baryum en quantité stœchiométrique
5. La solution est placée dans une bombe hydrothermale à 240 °C pendant 18 heures (rampe de montée et de descente de 180 °/ heures)

D.6 Synthèse de nanofils par la méthode des templates dégradables

1. Un sel d'acétate de Baryum est dissous dans de l'acide acétique pur (de manière à obtenir une concentration de 0.3 M dans la solution de précurseurs)
2. On agite cette solution vigoureusement à 140 °C puis on laisse refroidir à température ambiante
3. On prépare en parallèle une solution d'isopropoxyde de titane, d'isopropanol et d'acide acétique (de manière à obtenir une concentration de 0.3 M dans la solution de précurseurs).
4. Les deux solutions sont mélangées, puis on trempe le ou les templates d'alumine pendant 2 heures à une température de 70 °C
5. Les templates sont ensuite séchés à l'air, à température ambiante (24 h)
6. Les templates d'alumines sont ensuite calcinés à 700 °C pendant 6 heures avec une rampe de montée de 50 °/ heure et une rampe de descente de 30 °/ heure
7. les templates en alumines sont ensuite dissous dans une solution de soude concentrée (2 M).
8. Le PH est ensuite remonté avec HCl, puis la solution est diluée et filtré par des filtres Whatman 20 μm
9. le résidu est séché à l'étuve à 80 °C

La température ainsi que l'acide acétique permettent de diminuer un peu la tension de surface (l'acide acétique permet également de stabiliser l'acétate de baryum)

D.7 Synthèse des nanofils à l'aide de nanotubes de carbone

1. Quelques mg de NTC (commercial) sont introduits dans un mélange de 75 %/25 % d'acide nitrique / sulfurique (eau régale).
2. Le mélange est chauffé à reflux à 120 °C pendant 30 min
3. Les nanotubes sont ensuite récupérés par centrifugation puis dilués dans de l'eau distillée.
4. Une fois le PH remonté à 5 on laisse sécher les nanotubes
5. Une fois séchés, les nanotubes sont trempés dans une solution de précurseurs (mélange d'acétate de Baryum et d'isopropoxyde de Titane) et passé aux ultrasons pendant 30 min
6. La solution est agitée à température ambiante pendant 24h
7. les NTCs sont récupérés, sont placés dans une nacelle en platine et calcinés à 800 °C pendant 3 heures
8. La nacelle est ensuite remplie d'éthanol pur et placée aux ultrasons pendant 30 min

D.8 Synthèse des nanofils par micelles inverses

1. On dissout du Na(AOT) dans un volume V d'eau oxygéné 30 % pour obtenir un rapport $w = \frac{H_2O}{Na(AOT)} = 1$ ¹
2. Un volume équivalent d'isopropoxyde de titane est versé dans la solution précédente
3. La solution est ensuite remuée avec un barreau aimanté
4. on doit constater le jaunissement de la solution, puis sa gélification
5. le solide obtenu est ensuite calciné à 700 °C pendant 3 heures avec une rampe de montée et de descente de 1h30.
6. le creuset utilisé est rempli d'éthanol absolu et passé aux ultrasons
7. la solution est ensuite séchée à l'étuve 24 heures (80 °C)

D.9 Synthèse des nanofils à partir d'alcoxyde double

1. Un volume V l'heptadécane est chauffé dans un bain marie jusqu'à fusion (température de fusion 22 °C)
2. On verse un volume V_2 d'acide oléique avec un rapport $\frac{V_1}{V_2} \approx 39$
3. On dissous dans la solution une quantité n moles d'alcoxyde bimétallique tel que $\frac{n_{alcoxyde}}{n_{acideoleique}} = 1000$
4. la solution est chauffée à 100 °C (le point d'ébullition est autour de 300 °C)
5. Un volume d'eau oxygéné est ensuite versé dans la solution afin obtenir un rapport $w = \frac{eau}{acide-oleique} = 100$
6. Le mélange est ensuite chauffé à 260 °C pendant 6 heures au four
7. le résidu sec récupéré est passé aux ultrasons pendant 1h dans l'hexane

1. c'est expérimentalement la rapport qui fonctionne le mieux de ceux que nous avons testé