

Transition de Phase Ferroélectrique-Antiferroélectrique par Inversion de l'Énergie d'Échange

P. GONNARD, L. EYRAUD, Y. FETIVEAU, ET M. TROCCAZ

Laboratoire de Genie Electrique et Ferroelectricite, Institut National des Sciences Appliquees de Lyon, Bâtiment 504, 69621 Villeurbanne, France

Received April 17, 1975

Some solid solutions are investigated with the help of a two-sublattice model proposed by Neel in ferromagnetism. We suppose, like Kittel, that the F - AF transition occurs when the interlattice coefficient of molecular field W_{ab} changes sign. The high-temperature transition is F/P or AF/P according to the sign of $v = dW_{ab}/dT$. Under hydrostatic compression the transition is $F \rightarrow AF$ in agreement with the negative sign of $\eta = dW_{ab}/dp$. In each case, the molecular field coefficient of each sublattice W_{aa} is much more important than W_{ab} .

On étudie quelques solutions solides à l'aide d'un modèle à deux sous-réseaux, proposé par Neel en ferromagnétisme. On admet, suivant Kittel, que la transition F - AF se produit lorsque le coefficient de champ moléculaire inter-réseau change de signe.

La transition haute température est F/P ou AF/P suivant le signe de $v = dW_{ab}/dT$. Sous l'action d'une compression hydrostatique la transition est $F \rightarrow AF$ par suite du signe négatif de $\eta = dW_{ab}/dp$. Dans tous les cas le coefficient de chaque sous-réseau W_{aa} est beaucoup plus grand que W_{ab} .

Introduction

La recherche des matériaux les plus performants en conversion d'énergie mécano-électrique irréversible nous a conduit à l'élaboration de solutions solides méta-électriques ou ferroélectriques présentant une transition de phase ferroélectrique-antiferroélectrique (F - AF) sous l'action d'une compression hydrostatique (1, 2).

L'étude de telles transitions de phase a été effectuée sur deux types de matériaux:

Matériaux présentant à pression atmosphérique une succession de phases $F \rightarrow AF \rightarrow PA$ en montée de température proposés par Berlincourt (3). (PA désigne la phase para-électrique.)

Matériaux présentant à pression atmosphérique une succession de phases $AF \rightarrow F \rightarrow PA$ en montée de température.

L'un des traits les plus remarquables de la transition F - AF intervenant dans ces matériaux est une grande mobilité de cette transition

se traduisant par d'importants hystérésis en température, pression, champ électrique, et par une grande sensibilité aux adjonctions d'oxydes dans la solution solide (2; Fig. 1). Cependant les phases polaires présentent une faible permittivité liée à un couplage dipolaire important.

Pour interpréter les phénomènes observés, nous avons utilisé un modèle à deux sous-réseaux avec inversion de l'énergie d'échange à la transition F - AF ; modèle analogue à celui présenté par Neel (4) en ferromagnétisme et modifié par Kittel (5).

Les études expérimentales ont été effectuées sur des solutions solides sous forme de céramiques frittées.

I. Étude Théorique du Modèle F - AF à Deux Sous-Réseaux

Le modèle est un monocristal mono-domaine dans lequel tous les phénomènes

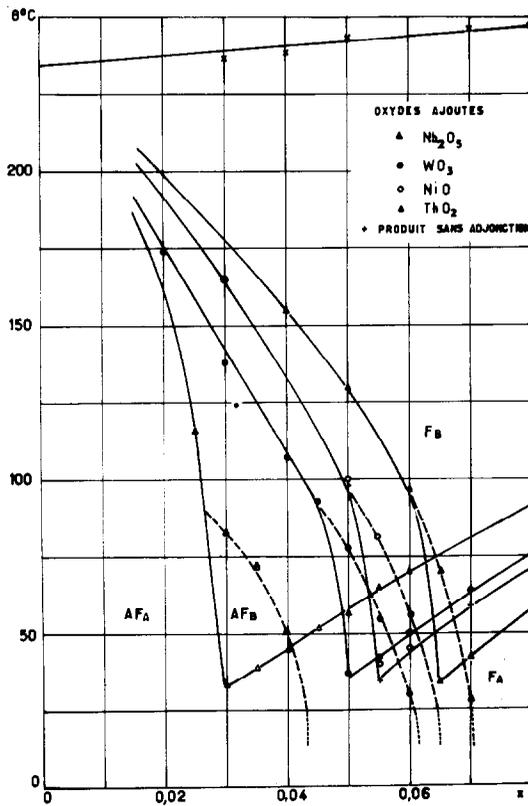


FIG. 1. Diagramme "température de transition-composition" des solutions solides $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3 + 1\%$ oxyde. (Températures croissantes.)

piézoélectriques sont négligés; il ne tient compte ni des contraintes dues à l'état polycristallin fritté ni de l'énergie d'anisotropie.

1°. *Température de Néel et de Curie, à l'approximation du champ moléculaire*

Admettons, suivant l'hypothèse de Weiss, que les fortes interactions entre les moments dipolaires d'un cristal ferroélectrique se traduisent par l'existence d'un champ électrique supplémentaire E_L agissant sur les moments dipolaires. Supposons de plus que ce champ est proportionnel à la polarisation moyenne P : $E_L = WP$ avec W = coefficient de champ moléculaire.

Considérons une structure à deux sous-réseaux antiparallèles a et b de polarisations respectives \vec{P}_a et \vec{P}_b , par unité de volume du matériau. Si ces deux sous-réseaux sont

identiques nous n'aurons à faire intervenir que deux coefficients d'interactions: $W_{ab} = W_{ba}$ = coefficient de champ moléculaire agissant sur un dipôle d'un sous-réseau et provenant de l'ensemble des dipôles de l'autre sous-réseau. $W_{aa} = W_{bb}$ = coefficient de champ moléculaire agissant sur un dipôle d'un sous-réseau et provenant de l'ensemble des dipôles de ce sous-réseau.

Les champs électriques internes agissant respectivement sur les dipôles des deux sous-réseaux sont:

$$\begin{aligned} \vec{E}'_a &= \vec{E} + W_{aa}\vec{P}_a + W_{ab}\vec{P}_b \\ \vec{E}'_b &= \vec{E} + W_{bb}\vec{P}_b + W_{ba}\vec{P}_a \end{aligned} \quad (1)$$

\vec{E} = champ électrique appliqué.

La polarisation résultante par unité de volume sera:

$$\vec{P}_S = \vec{P}_a + \vec{P}_b.$$

Introduisons l'hypothèse de Kittel selon laquelle une transition de phase ($F-AF$) apparaît à une température T_0 lorsque le couplage entre les deux sous-réseaux change de signe.

$$W_{ab} = v(T - T_0) \quad (2)$$

avec $v = dW_{ab}/dT$ à pression constante. Elargissons cette hypothèse en considérant que la transition de phase ($F-AF$) peut aussi apparaître à une pression hydrostatique p_0 telle que :

$$W_{ab} = \eta(p - p_0) \quad (3)$$

avec $\eta = dW_{ab}/dp$ à température constante.

L'interaction sera ferroélectrique si W_{ab} est positif. W_{aa} sera supposé indépendant de la température ou de la pression. En appliquant la formule de Langevin en phase paraélectrique, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \bar{P}_a &= \frac{C'}{T} \vec{E}_a' & \text{et} & \quad \vec{P}_s = \vec{P}_a + \vec{P}_b = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}. \\ \bar{P}_b &= \frac{C'}{T} \vec{E}_b' \end{aligned} \quad (4)$$

C' = constante de Curie spécifique à chaque sous-réseau. A l'aide des équations (1), (2), et (4) on retrouve la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{T - T_c}{C} \quad (5)$$

avec

$$C = \frac{2C'}{1 - C'v} = \text{constante de Curie effective}$$

$$T_c = \frac{C'(W_{aa} - T_0v)}{1 - C'v}$$

T_c = température de Curie, c'est à dire température pour laquelle la droite représentant l'équation (5) coupe l'axe des abscisses.

$$\begin{aligned} \frac{T_c}{C} &= \frac{W_{aa} + (W_{ab})_{T=0}}{2} = W_a' \\ &= \text{coefficient apparent de champ} \\ &\quad \text{moléculaire pour } T = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Remarque. Si W_{aa} varie linéairement avec la température, on obtient

$$\frac{T_c}{C} = \frac{(W_{aa})_{T=0} + (W_{ab})_{T=0}}{2} = W_a'.$$

T_c est une racine de l'équation du second degré en T , obtenue en écrivant les conditions d'existence d'une solution non nulle en P_a, P_b . L'autre racine correspond à la température de Néel (température de la transition de phase $AF-PA$).

$$T_N = \frac{C'(W_{aa} + T_0v)}{1 + C'v}$$

Si $v > 0$, $T_c < T_N$ ($C'v < 1$): La transition haute température est $F \rightarrow PA$.

Si $v < 0$, $T_c > T_N$: La transition haute température est $AF \rightarrow PA$.

Enfin une transition $F-AF$ n'apparaîtra que si on a :

$$0 < T_0 < T_c \quad \text{ou} \quad T_N.$$

2°. Thermodynamique d'une transition $F-AF$ par inversion de l'énergie d'échange

Nous admettrons que les deux phases polaires sont constituées de deux sous-réseaux a et b couplés soit parallèlement (phase ferroélectrique) soit antiparallèlement (phase antiferroélectrique). Nous poserons $|P_a| = |P_b| = P = P_s/2$, la contribution à la polarisation de chaque sous-réseau. Nous caractériserons les interactions de couplage de type dipolaire par les coefficients $W = W_{aa} = W_{bb}$ pour les interactions dans chaque sous-réseau, W_{ab} pour les interactions inter-réseaux.

L'apparition de la phase polaire fait apparaître deux contributions énergétiques dont la somme s'écrit $(F_{aa} + F_{bb} + F_{ab}) + F_{\text{élastique}}$. Le premier terme correspond au couplage dipolaire, le deuxième terme correspond à l'électrostriction en volume produite par le couplage électroélastique. Soit :

$v(p, T)$ le volume réel du solide dans l'état polaire considéré ferroélectrique ou antiferroélectrique.

$v_i(p, T)$ le volume fictif qu'aurait le solide dans les mêmes conditions de pression et de température s'il n'était pas polaire.

Nous poserons $\chi = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T$ le coefficient de compressibilité. A la variation de volume relative $\Delta v/v = (v - v_i)/v$ produite par l'apparition de la phase polaire est associée

une énergie élastique de contrainte par unité de volume

$$F_e = \frac{1}{2\chi} \left(\frac{\Delta v}{v} \right)^2$$

qu'on peut écrire en admettant que $\Delta v/v \simeq \Delta v/v_i$ et en posant $R = 1/\chi v_i^2$

$$F_e = \frac{1}{2} R (v - v_i)^2.$$

Soit F_{ab} l'énergie de couplage inter-réseaux. Nous écrivons que cette énergie s'annule et change de signe lorsque le volume réel v atteint une certaine valeur critique v_0 . On posera

$$F_{ab} = -w_0 \vec{P}_a \cdot \vec{P}_b \quad \text{avec } w_0 = \rho(v - v_0)$$

soit

$$\rho = dw_0/dv$$

où ρ est un coefficient constant indépendant de la température et de la pression.

Soit pour l'unité de volume

$$F_{ab} = -\rho(v - v_0) \vec{P}_a \cdot \vec{P}_b.$$

Soit F_{aa} et F_{bb} l'énergie électrique de chaque sous-réseau. Comme précédemment, nous écrivons que cette énergie s'annule pour une valeur critique $v = v_c$ du volume en supposant $F_{aa} = F_{bb}$. On posera $F_{aa} = F_{bb} = -\frac{1}{2} w \cdot P^2$ avec $w = \alpha(v - v_c)$, d'où pour l'unité de volume

$$F_{aa} + F_{bb} = -\alpha(v - v_c) P^2$$

avec $\alpha = dw/dv$ coefficient indépendant de la température et de la pression. L'énergie électrostatique du système dans un champ extérieur nul s'écrit :

$$F = -\alpha(v - v_c) P^2 - \rho(v - v_0) \vec{P}_a \cdot \vec{P}_b + \frac{1}{2} R (v - v_i)^2. \quad (7)$$

Elle est fonction du volume seulement. Calculons la dérivée

$$\frac{\partial F}{\partial v} = -\alpha P^2 - \rho \vec{P}_a \cdot \vec{P}_b + R(v - v_i).$$

Dans un champ électrique extérieur nul, l'équilibre du système est obtenu pour $\partial F/\partial v = 0$ correspondant au minimum de F , soit

$$-\alpha P^2 - \rho \vec{P}_a \cdot \vec{P}_b + R(v - v_i) = 0$$

$$v = v_i + \frac{\alpha P^2}{R} + \rho \frac{\vec{P}_a \cdot \vec{P}_b}{R}. \quad (8)$$

Les relations précédentes permettent d'écrire :

$$F = -\alpha(v_i - v_c) P^2 - \frac{\alpha^2 P^4}{2R} - \rho^2 \frac{(\vec{P}_a \cdot \vec{P}_b)^2}{2R} - \rho \left[v_i + \frac{\alpha P^2}{R} - v_0 \right] \vec{P}_a \cdot \vec{P}_b. \quad (9)$$

Nous poserons $v_T = v_i + (\alpha P^2/R)$, volume à l'équilibre de v dans l'état polaire lorsque \vec{P}_a est perpendiculaire à \vec{P}_b c'est à dire pour un couplage inter-réseaux nul. Les expressions de l'énergie électroélastique et du volume dans chaque phase s'écrivent alors :

Phase AF	$F_{AF} = -\frac{\alpha^2 + \rho^2}{2R} P^4$
\vec{P}_a et \vec{P}_b antiparallèles	$-\alpha(v_i - v_c) P^2$ $+ \rho P^2 (v_T - v_0)$
Phase F	$F_F = -\frac{\alpha^2 + \rho^2}{2R} P^4$
\vec{P}_a et \vec{P}_b parallèles	$-\alpha(v_i - v_c) P^2$ $- \rho P^2 (v_T - v_0)$
Phase PA	$F_{PA} = 0.$
$\vec{P}_a = \vec{P}_b = 0$	(10)

$$v_{AF} = v_i + \frac{\alpha P^2}{R} - \frac{\rho P^2}{R} = v_i + \frac{\alpha - \rho}{R} P^2$$

$$v_F = v_i + \frac{\alpha P^2}{R} + \frac{\rho P^2}{R} = v_i + \frac{\alpha + \rho}{R} P^2$$

$$v_{PA} = v_i. \quad (11)$$

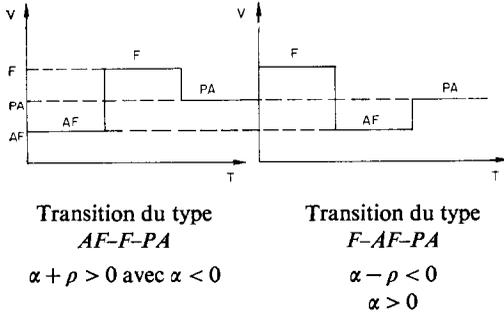
A la transition, on aura donc une variation de volume

$$\Delta v_{AF \rightarrow F} = v_F - v_{AF} = \frac{2\rho P^2}{R}.$$

Dans toutes les solutions solides *PZT* étudiées, une compression hydrostatique augmente le domaine de stabilité de l'état polaire anti-ferroélectrique. On a donc toujours

$$v_F - v_{AF} > 0 \quad \text{et} \quad \rho = dw_0/dv > 0$$

Le volume spécifique de la phase paraélectrique non polaire est intermédiaire entre celui de la phase polaire ferroélectrique et



Comme on a toujours $dP^2/dT < 0$, on peut avoir $\lambda_T < 0$ ou $v < 0$ si

$$\lambda_i < \left| \frac{\alpha}{R} \frac{dP^2}{dT} \frac{1}{v} \right|$$

avec $\alpha > 0$. Dans ce cas, si la transition existe, elle sera $F \rightarrow AF$. Une succession de phase $AF \rightarrow F$ en montée de température se produit dans tous les autres cas.

Les variations de volume et d'entropie par unité de volume à la transition $AF \rightarrow F$ sont:

$$\left(\frac{\Delta V}{V} \right)_{AF \rightarrow F} = \frac{2\rho P^2}{Rv} = -2\eta P^2$$

$$S = - \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_p = - \frac{dF}{dT}$$

$$S_F - S_{AF} = \Delta S_{AF \rightarrow F} = 2vP^2$$

$$\Delta Q_{AF \rightarrow F} = \frac{1}{2} v P_S^2 \cdot T.$$

celui de la phase non polaire antiferroélectrique.

Le calcul précédent montre que l'énergie électroélastique du système est égale dans les deux phases polaires pour $v_T = v_0 = v_i + (\alpha P^2/R)$, volume à l'équilibre, dans l'état polaire lorsque $\vec{P}_a \perp \vec{P}_b$ c'est à dire pour un couplage inter-réseaux nul. Il vient alors immédiatement à l'idée de poser

$$\begin{aligned} W_{ab} &= \rho(v_T - v_0) = v(T - T_0) \\ &= \eta(p - p_0) = w_0 \pm \frac{\rho \Delta v_{AF-F}}{2} \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{dw_0}{dv} = \frac{dW_{ab}}{dv_T} \simeq \frac{dW_{ab}}{dv} \\ v &= \rho \frac{dv_T}{dT} \quad \eta = \rho \frac{dv_T}{dp} \end{aligned}$$

v peut être positif ou négatif, par contre il semble évident d'avoir toujours $\eta < 0$. On peut écrire d'autre part:

$$\begin{aligned} v &= \rho \frac{dv_T}{dT} = \rho \left(\frac{dv_i}{dT} + \frac{\alpha}{R} \frac{dP^2}{dT} \right) \\ &= \rho \left(\lambda_i v + \frac{\alpha}{R} \frac{dP^2}{dT} \right) = \rho \lambda_T v \end{aligned}$$

d'où

$$\lambda_T = \lambda_i + \frac{\alpha}{R} \frac{dP^2}{dT} \frac{1}{v}$$

Le coefficient de dilatation apparent de la phase polaire dépend de la fonction $P(T)$. Le signe de v sera celui du coefficient de dilatation λ_T .

Les équations (10) ont été obtenues en admettant que les deux seules positions d'équilibre étaient $\vec{P}_a = \vec{P}_b$ et $\vec{P}_a = -\vec{P}_b$. En fait, pour un angle quelconque entre \vec{P}_a et \vec{P}_b l'énergie F s'écrit

$$\begin{aligned} F &= K - \frac{\rho^2}{2R} (\vec{P}_a \vec{P}_b)^2 - \rho(v_T - v_0) \vec{P}_a \vec{P}_b \\ &= K - \frac{\rho^2}{2R} P^4 \cos^2 \phi - \rho(v_T - v_0) P^2 \cos \phi. \end{aligned}$$

K regroupe tous les termes indépendants du couplage $\vec{P}_a \vec{P}_b$. La condition d'équilibre $dF/d\phi = 0$ pour un extremum a plusieurs solutions. Le minimum pour $\sin \phi = 0$ donne les deux équations (10) correspondant à l'ordre ferroélectrique ($\phi = 0$) et à l'ordre antiferroélectrique ($\phi = \pi$). Cependant le terme en $\cos^2 \phi$ dans l'expression de F agit comme une barrière de potentiel séparant les états F et AF , il est à l'origine de l'hystérésis de la transition entre la montée et la descente de température ou de pression. Le critère d'instabilité est: $d^2 F/d\phi^2 < 0$; Pour $\cos \phi = \pm 1$, l'instabilité apparaît pour:

$$v_T - v_0 = \pm \rho \frac{P^2}{R}$$

On en déduit les hystérésis en température et en pression

$$T_{om} - T_{od} = \frac{\rho \Delta v_{AF \rightarrow F}}{|v|} = \frac{\Delta v_{AF \rightarrow F}}{|dv_T/dT|}$$

$$p_{om} - p_{od} = \frac{\rho \cdot \Delta v_{AF \rightarrow F}}{|\eta|} = \frac{\Delta v_{AF \rightarrow F}}{|dv_T/dp|}$$

indice *m* pour les valeurs croissantes de *T* et *p*; indice *d* pour les valeurs décroissantes de *T* et *p*.

3°. *Thermodynamique de la transition haute température*

Cette étude se fera en admettant que la polarisation *P* est fonction de la température, donc aussi du volume *v_i*. Nous poserons: $W_{aa} = W_{bb} = W = \alpha(v_T - v_c) = (\alpha^2 P^2/R) + \alpha(v_i - v_c)$. Cette dépendance entre le coefficient de champ moléculaire *W* et la polarisation *P* montre que la transition *F* → *PA* peut devenir du premier ordre dans les hypothèses du champ moléculaire (6).

Considérons deux cas particuliers correspondant aux compositions étudiées:

(a) *Type F/AF/PA* (*v* < 0) avec $\alpha > 0$ et $v_F > v_{PA} > v_{AF}$. La variation de volume à la transition est:

$$v_{PA} - v_{AF} = \frac{\rho - \alpha}{R} P^2(v_i) \quad \text{avec } \rho > |\alpha|.$$

D'autre part on a $F_{AF} = F_{PA} = 0$ pour

$$v_i = \frac{\alpha v_c - \rho v_0}{\alpha - \rho} + \frac{(\rho - \alpha) P^2(v_i)}{2R}$$

(b) *Type AF/F/PA* (*v* > 0) avec $\alpha < 0$ et $v_F > v_{PA} > v_{AF}$. La variation de volume à la transition est:

$$v_{PA} - v_F = \frac{-\rho - \alpha}{R} P^2(v_i)$$

avec $\rho > 0$ et $\rho > |\alpha|$.

La transition apparaît pour un volume *v_i* tel que:

$$v_i = \frac{\alpha v_c + \rho v_0}{\alpha + \rho} - \frac{\alpha + \rho}{2R} P^2(v_i).$$

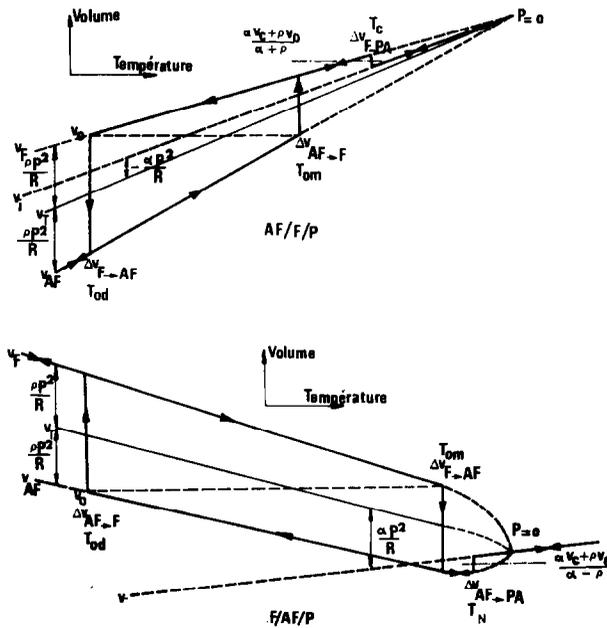


FIG. 2. Variations thermiques du volume avec le modèle théorique utilisé: Type *AF/F/P* avec $\alpha + p > 0$. $\alpha < 0$. Type *F/AF/P* avec $\rho - \alpha > 0$, $\alpha > 0$.

La Fig. 2 schématise les deux cas précédents. L'énergie libre par unité de volume en phase ferroélectrique peut encore s'écrire :

$$F_F = -(W + W_{ab})P^2 + \frac{\alpha^2 - \rho^2}{2R} P^4$$

$$= -(W + W_{ab})P^2 + \frac{1}{2}(v_F - v_{FA})(\alpha - \rho)P^2.$$

En négligeant le second terme lié aux variations de volume à la transition $F \rightarrow PA$ on obtient :

$$F_F = -\frac{1}{2}W' P_s^2(T) \quad \text{avec } W' = \frac{W + W_{ab}}{2}$$

= coefficient de champ moléculaire du modèle équivalent monoréseau.

En admettant que les variations d'énergie électroélastique au voisinage du point de Curie proviennent exclusivement des variations de la polarisation spontanée avec la température, l'expression de l'énergie libre précédente représente alors l'énergie interne de la phase polaire par rapport à la phase non polaire paraélectrique. Nous pouvons donc écrire, avec $F_{PA} = U_{PA} = 0$: $F_F = U_F = \frac{1}{2}W' P_s^2$. Si la chaleur de transition $\Delta Q_{F \rightarrow PA}$ est mesurée à partir d'une température T_1 en phase ferroélectrique, on obtient :

$$\Delta Q_{F \rightarrow PA} = \frac{1}{2}W'_1 P_{s_1}^2$$

W'_1 et P_{s_1} étant les valeurs respectives de W' et P_s pour $T = T_1$. Si les variations thermiques de W sont faibles, nous avons : $W'_1 = T_c/C = W'_a$ et on retrouve l'expression classique :

$$(\Delta Q)_{F \rightarrow PA} = \frac{T_c}{2C} P_{s_1}^2.$$

En pratique, W'_1 est souvent inférieur à W'_a et par conséquent la formule ci-dessus donne une valeur en excès de la chaleur de transition. Pour la transition $AF \rightarrow PA$, on obtient :

$$(\Delta Q)_{AF \rightarrow PA} = \frac{1}{2}W'_1 P_{s_1}^2 + \frac{1}{2}(W_{abT=T_1}) P_{s_1}^2$$

$$(\Delta Q)_{AF \rightarrow PA} \simeq \frac{T_c}{2C} P_{s_1}^2.$$

4°. *Dépendance des températures et pressions de transition (F-AF) avec le champ électrique (5)*

Les équations de Clausius-Clapeyron donnent :

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T_0}\right)_p = -vP \quad \text{et} \quad \left(\frac{\delta E}{\delta p_0}\right)_T = -\eta P.$$

Considérons le système antiferroélectrique constitué de deux sous-réseaux dont les polarisations sont placées perpendiculairement au champ électrique appliqué.

Les configurations d'équilibre stable conduisent aux résultats suivants (5) :

Champ électrique faible. La permittivité en phase AF est modifiée par rapport à celle en phase F par la légère rotation des vecteurs $\vec{P}_a \vec{P}_b$ sous l'influence d'un champ appliqué :

$$\frac{1}{\epsilon_{AF}} = \frac{1}{\epsilon_F} + \left(\frac{\rho^2 P^2}{R} - W_{ab}\right)$$

$$= \frac{1}{\epsilon_F} + v(T_{om} - T) \quad \text{pour } T \text{ croissant}$$

$$= \frac{1}{\epsilon_F} - v(T - T_{od}) \quad \text{pour } T \text{ décroissant}$$

$$= \frac{1}{\epsilon_F} + \eta(p_{om} - p) \quad \text{pour } p \text{ croissant}$$

$$= \frac{1}{\epsilon_F} - \eta(p - p_{od}) \quad \text{pour } p \text{ décroissant.}$$

Les diagrammes de la Fig. 3 schématisent cette modification de la permittivité. Notons qu'il se superposera une éventuelle variation brusque de permittivité, au passage de la transition F-AF, liée à la variation de volume (W' étant fonction du volume).

Champ électrique élevé. La transition $AF \rightarrow F$ est forcée par le champ électrique au point d'instabilité E_f ; soit de même E_a le champ

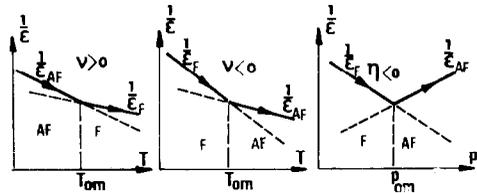


FIG. 3. Représentation théorique de $1/\epsilon_{AF}$ par rapport à $1/\epsilon_F$.

de la transition $F \rightarrow AF$, aux valeurs décroissantes du champ. Les variations de E_f et E_a sont données par les expressions suivantes :

$$\frac{dE_f}{dT} = -2\nu Px_f$$

x_f = polarisation relative au point d'instabilité.

$$\frac{dE_a}{dT} = -2\nu \cdot P$$

$x_a = 1$ au point d'instabilité.

Si les cycles sont effectués sous différentes pressions hydrostatiques, on aurait de même :

$$\frac{dE_f}{dp} = -2\eta Px_f \quad \frac{dE_a}{dp} = -2\eta P.$$

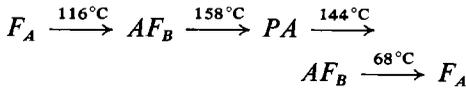
Transition forcée par la pression sous champ électrique induit par la céramique elle-même. Soit p_{om} la pression de transition ($F \rightarrow AF$) en compression définie pour $x_a = \frac{1}{2}$, on a :

$$\frac{dE}{dp_{om}} = -\eta P.$$

II. Application du Modèle Etudié à Deux Types de Compositions

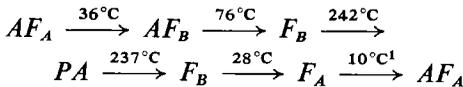
L'étude expérimentale a été effectuée sur les deux compositions suivantes présentant les successions de phase indiquées :

Type $F/AF/PA$



Type $AF/F/PA$ $Pb(Zr_{0,95}Ti_{0,05})O_3 + 1\%$

WO_3 (7)



1°. Détermination du coefficient $\nu = dW_{ab}/dT$

La variation linéaire de l'inverse de la permittivité en fonction de la température nous donne: (Figs. 4 et 5)

¹ Transition observée uniquement sur céramique non polarisée.

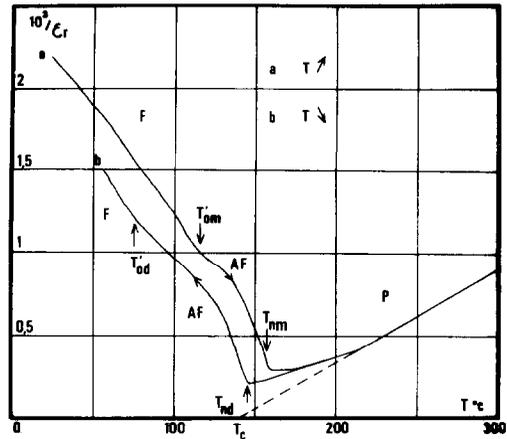


FIG. 4. Inverse de la permittivité relative en fonction de la température pour : $Pb_{0,99}Nb_{0,02}[(Zr_{0,73}Sn_{0,23})_{0,93}Ti_{0,07}]_{0,98}O_3$.

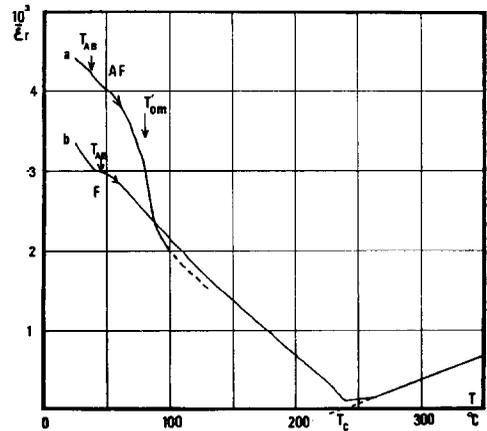


FIG. 5. Inverse de la permittivité relative en fonction de la température pour : $PbZr_{0,95}Ti_{0,05} + 1\% WO_3$.

(a) $AF_A \xrightarrow{T_{AB}} AF_B \xrightarrow{T'_{om}} F_B \xrightarrow{T_c} PA$. (b) $F_A \xrightarrow{T_{AB}} F_B \xrightarrow{T_c} PA$.

Type $F/AF/PA$ $C = 1,56 \cdot 10^{-6} (F m^{-1} \cdot ^\circ K)$ ou bien $1,76 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ K = C/\epsilon_0$. Température de Curie = $140^\circ C$.

Type $AF/F/PA$ $C = 1,45 \cdot 10^{-6} (F m^{-1} \cdot ^\circ K)$ ou $1,64 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ K = C/\epsilon_0$. Température de Curie = $237^\circ C$. A partir des cycles d'hystérésis à basse fréquence, il est possible de déterminer une valeur extrapolée de P_s (loi d'approche en $1/E$) ainsi que les valeurs des champs électriques de transition E_f et E_a définis à $P_s/2$ (Figs. 6 et 7).

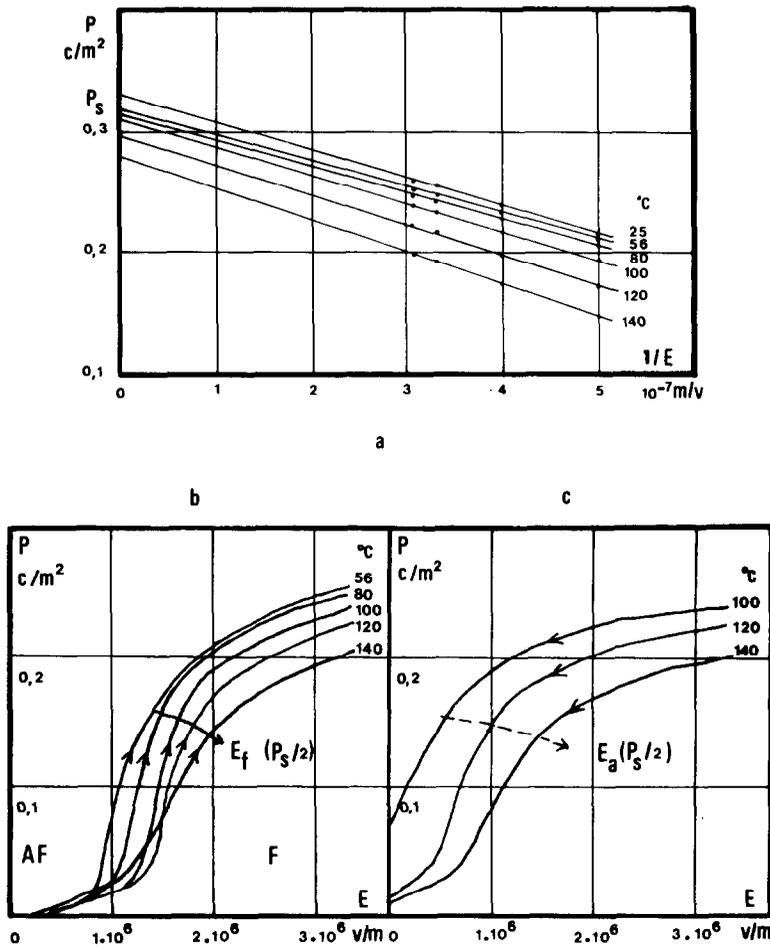


FIG. 6. $Pb_{0,99}Nb_{0,02}[(Zr_{0,73}Sn_{0,27})_{0,93}Ti_{0,07}]_{0,98}O_3$. (a) Polarisation en fonction de $1/E$ à champ croissant. (b) Courbes de première polarisation $P = f(E)$ montrant une transition $AF \rightarrow F$ forcée par le champ électrique. (c) $P = f(E)$ à champ décroissant.

Les diagrammes “champ électrique-température” donnent les valeurs suivantes (Figs. 8 et 9):

Type $F/AF/PA$

$$\frac{dE_a}{dT} = -2\nu P = 2,4 \cdot 10^4 \text{ avec } P = \frac{P_s}{2} \simeq 0,15 \text{ Cm}^{-2} \text{ à } 116^\circ\text{C}$$

$$\nu = -0,8 \cdot 10^5 \text{ m F}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$$

Valeur négative caractéristique d’un matériau $F/AF/PA$. Avec $dE_f/dT = -2\nu P x_f = 0,8 \cdot 10^4$ la valeur théorique de $x_f = P_f/P_s$ serait:

$x_f = 0,33$ valeur voisine du point d’inflexion de la courbe de première polarisation.

La Fig. 7 fait apparaître certaines modifications dues à la constitution polydomainale du matériau. Les températures effectives de la transition $AF-F$ (T'_{om} et T'_{od}) correspondent non pas à $E_f = 0$ et $E_a = 0$ mais à $E_f = E_c(P_s/2)$ et à $E_a = E_c(P_s/2) - E_c(0)$; E_c étant le champ coercitif. Il en résulte un hystérésis en température plus faible.

Type $AF/F/PA$

Ce matériau étant métaélectrique, les cycles d’hystérésis ne présentent pas de transition $F \rightarrow AF$ sur le matériau prépolarisé. La valeur

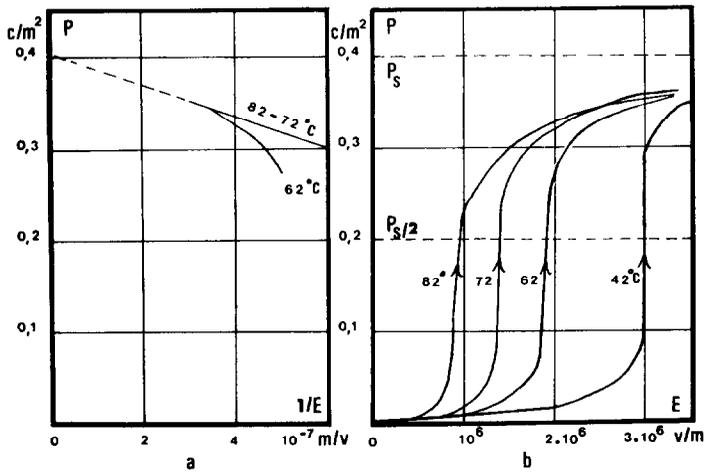


FIG. 7. $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3 + 1\% \text{WO}_3$. (a) Polarisation en fonction de $1/E$ à champ croissant. (b) Courbes de première polarisation $P = f(E)$ montrant la transition $AF \rightarrow F$ forcée par le champ électrique.

extrapolée de P_s est d'environ $0,40 \text{ C m}^{-2}$ à 70°C et le champ E_f est encore défini à $P_s/2$; d'où:

$$\frac{dE_f}{dT} = -2\nu P x_f = -5,2 \cdot 10^4 \text{ V m}^{-1} (\text{°K})^{-1}.$$

En prenant $x_f \simeq \frac{1}{2}$ (point d'inflexion des courbes de première polarisation) on obtient:

$$\nu = 2,6 \cdot 10^5 \text{ m F}^{-1} (\text{°K})^{-1}.$$

ν est positif suivant la caractéristique d'un matériau $AF/F/PA$. On note enfin (Figs. 4 et 5) que $1/\epsilon_{AF}$ et $1/\epsilon_F$ varient conformément aux prévisions de la Fig. 3.

2°. Détermination des coefficients de champ moléculaire

Type $F/AF/PA$

La température théorique T_0 serait d'environ 263°K (valeur approximative extrapolée);

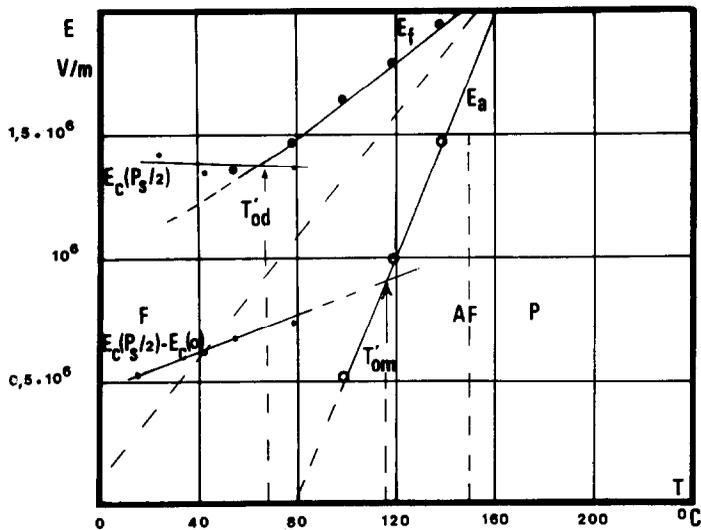


FIG. 8. Variations de E_f et E_a avec la température pour: $\text{Pb}_{0.90}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.73}\text{Sn}_{0.27})_{0.93}\text{Ti}_{0.07}]_{0.98}\text{O}_3$ (E_c = champ coercitif).

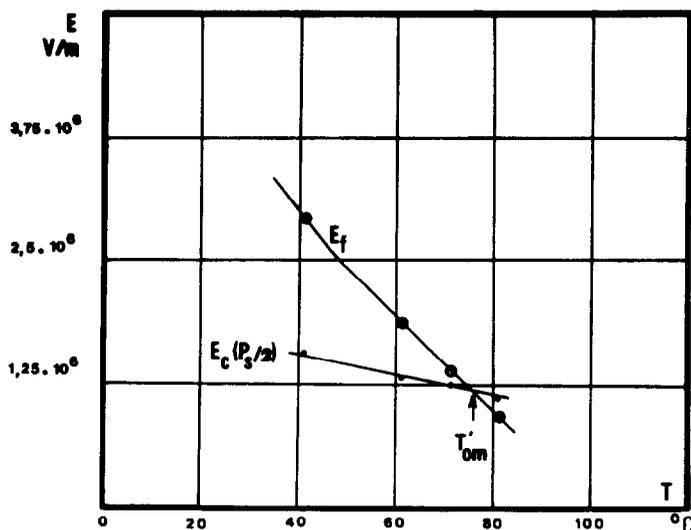


FIG. 9. Variations de E_f avec la température pour : $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3 + 1\% \text{WO}_3$ (E_c = champ coercitif).

d'où une valeur approchée de $W_{ab} = -0,8 \cdot 10^5$ ($T = 263$). La valeur de $(W)_{T=0}$ est déterminée à partir de (5)

$$T_c = \frac{C}{2}(W)_{T=0} - T_0 \quad \text{d'où} \quad W_{T=0} = 5,3 \cdot 10^8 \text{ m F}^{-1}.$$

Type AF/F/PA

En prenant $T_0 \approx 300^\circ\text{K}$ on obtient : $W_{T=0} = 7,8 \cdot 10^8 \text{ m F}^{-1}$.

A toute température le coefficient de couplage inter-réseau W_{ab} est beaucoup plus petit que $W_{T=0}$ pour les deux types de matériaux.

3°. Détermination du coefficient $\eta = dW_{ab}/dp$

Les diagrammes de phase "pression hydrostatique-champ électrique" (I) (champ électrique induit par la céramique) nous donnent à température ambiante (Figs. 10 et 11).

Type F/AF/PA:

$$p_{om} = 2800 \text{ bars}$$

$$p'_{od} = 700 \text{ bars} \quad \text{et} \quad \frac{dE}{dp_{om}} = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ C}^{-1}.$$

A 27°C $P_s \approx 0,33 \text{ C m}^{-2}$ d'où $\eta = -10,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ F}^{-1} \text{ N}^{-1}$. La pression p'_{od} est définie à $E = E_c(0)$ mais la pression théorique p_{od} de la

transition $AF \rightarrow F$ sans effet domainal serait obtenue par extrapolation de la courbe $p_{od} = f(E)$ pour $E = 0$.

Type AF/F/PA

$$\frac{dE}{dp_{om}} = 3,03 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ C}^{-1}$$

d'où

$$\eta = -12,6 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ F}^{-1} \text{ N}^{-1} \quad \text{avec} \quad P_s = 0,48 \text{ C m}^{-2}$$

à température ambiante.

4°. Détermination du signe de $\alpha = dW/dv$ à partir des variations de la permittivité au changement de phase induit par la pression hydrostatique

Les courbes des Figs. 12 et 13 montrent les variations de la permittivité en fonction de la pression hydrostatique. On observe une augmentation de ϵ_r au passage de la transition $F \rightarrow AF$ avec le matériau F/AF/PA et une diminution de ϵ_r avec le matériau AF/F/PA. Nous avons, sachant que la transition $F \rightarrow AF$ s'accompagne d'une diminution de volume:

Type F/AF/PA $(d\epsilon/dv)_{Tr} < 0$ d'où $\alpha = dW/dv > 0$ car W varie comme l'inverse de la permittivité. Cette valeur positive de α est

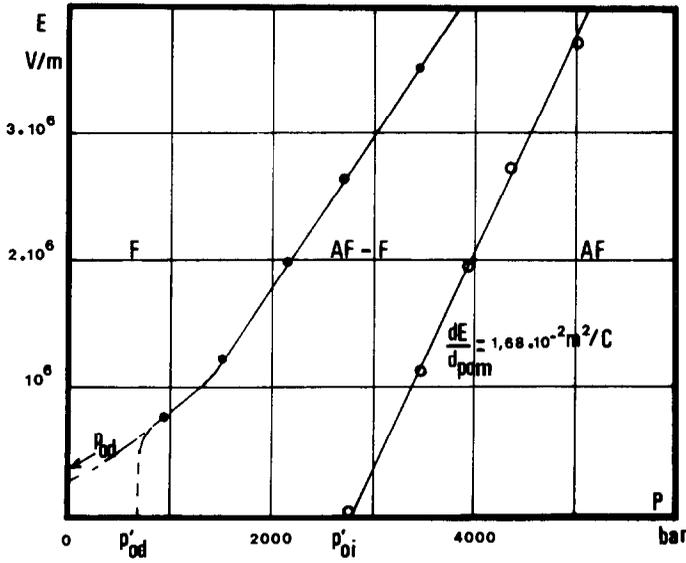


FIG. 10. Diagramme de phase “champ électrique–pression hydrostatique” à température ambiante pour: $Pb_{0,99}Nb_{0,02}[(Zr_{0,73}Sn_{0,27})_{0,93}Ti_{0,07}]_{0,98}O_3$.

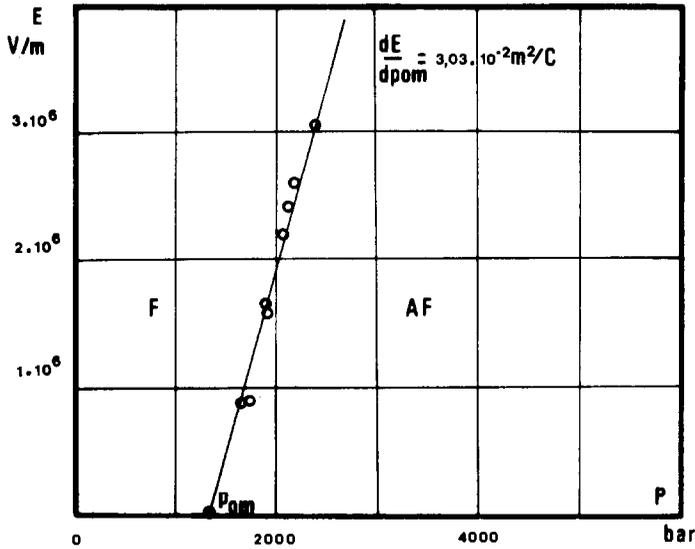


FIG. 11. Diagramme de phase “champ électrique–pression hydrostatique” à température ambiante pour: $Pb(Zr_{0,95}Ti_{0,05})O_3 + 1\% WO_3$.

compatible avec la valeur négative du coefficient ν .

Type $AF|F|PA$:

$$(d\varepsilon/d\nu) > 0 \quad \alpha = dW/d\nu < 0$$

ν est donc obligatoirement positif. Remarquons aussi que les variations de ε_{AF} par

rapport à ε_F sont en accord avec les prévisions de la Fig. 3 ($\eta < 0$). Enfin, des anomalies du coefficient de dilatation dans le matériau $F|AF|PA$ ont été confirmées récemment par un coefficient de dilatation négatif avant la transition $F \rightarrow AF$ en montée de température.

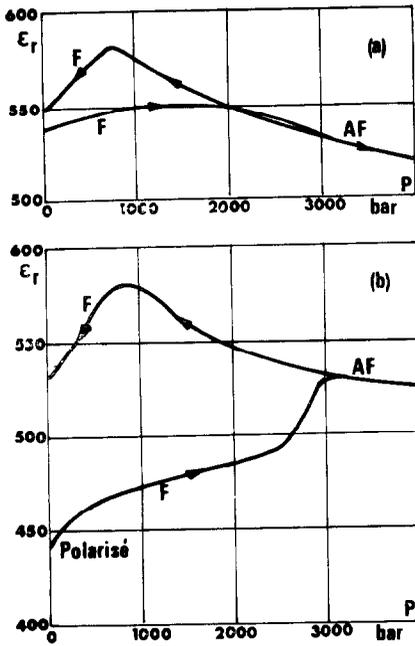


FIG. 12. Permittivité relative en fonction de la pression hydrostatique pour un matériau du type: F/AF/PA: (a) non polarisé; (b) polarisé à 4000 V/mm $\epsilon_r = C/\epsilon_0 \cdot (e/S)_{P=0}$.

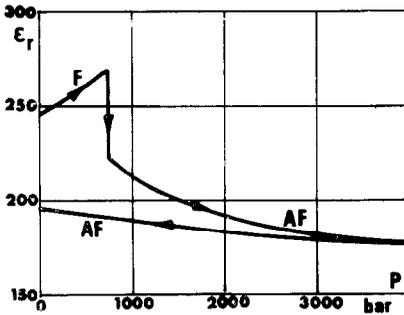


FIG. 13. Permittivité relative en fonction de la pression hydrostatique pour un matériau du type AF/F/PA polarisé à 4500 V/mm.

5°. Chaleurs de transition théoriques et expérimentales (8)

(a) Transition AF → F. Les mesures ne sont possibles que sur le matériau AF/F/PA en montée de température, les valeurs étant trop faibles dans les autres cas.

Sur une composition un peu différente de celle étudiée précédemment nous avons obtenu:

$$\Delta Q \text{ expérimental: } 0,22 \text{ cal/g}$$

$$\Delta Q \text{ théorique: } 0,28 \text{ cal/g}$$

avec $\Delta Q \text{ théorique} = \frac{1}{2} \nu P_s^2 T_{om}$ et

$$T_{om} = 80^\circ\text{C}$$

$$P_s = 0,40 \text{ C m}^{-2}$$

$$\nu = 3,2 \cdot 10^5 \text{ m F}^{-1} (\text{°K})^{-1}.$$

Les deux valeurs sont en assez bon accord.

(b) Transition haute température. La chaleur de transition théorique est calculée à partir de l'expression:

$$\Delta Q = \frac{T_c}{2C} P_{s1}^2$$

Type F/AF/PA

$$\Delta Q \text{ exp} = 0,33 \text{ cal/g}$$

$$\Delta Q \text{ théorique} = 0,37 \text{ cal/g}$$

(transition AF → P)

Type AF/F/PA

$$\Delta Q \text{ exp} = 0,54 \text{ cal/g}$$

$$\Delta Q \text{ théorique} = 0,51 \text{ cal/g}$$

(transition F → P).

Conclusion

Le modèle étudié permet une meilleure compréhension de l'influence des paramètres physiques sur une transition de phase du type (F-AF). Cependant les vérifications quantitatives sont délicates par suite des effets propres à une céramique et par la présence de transitions du type A-B, superposées ou non avec la transition (F-AF), qui correspondent à une modification de structure affectant les sous-réseaux a et b indépendamment du signe du couplage W_{ab} inter-réseau.

Dans le but d'une application en conversion irréversible d'énergie, on remarque que:

(a) Pour obtenir la plus grande énergie électrique stockée dans le matériau ($P_s^2/2\epsilon$) il faut accroître le plus possible la chaleur de la transition haute température ($\frac{1}{2} W_1' P_{s1}^2$).

(b) Pour obtenir une montée rapide du champ électrique à la transition ($F \rightarrow AF$) forcée par une pression hydrostatique, un accroissement du coefficient

$$\eta = dW_{ab}/dp$$

est souhaitable ($dE/dp = -\eta P$).

(c) De même pour favoriser une montée rapide du champ électrique, au cours d'une conversion thermoélectrique par transition ($F \rightarrow AF$) un accroissement du coefficient $\nu = dW_{ab}/dT$ est souhaitable ($dE/dT = -\nu P$).

Les coefficients η , ν , W et P sont toujours légèrement supérieurs dans le matériau ferroélectrique dur du type $AF/F/P$; de plus la transition ($F \rightarrow AF$) forcée par une pression hydrostatique s'effectue avec une diminution de la permittivité diélectrique pour ce matériau. Son comportement est donc par-

ticulièrement favorable à la conversion mécanoélectrique par pression hydrostatique.

Bibliographie

1. P. GONNARD, F. BAUER, M. TROCCAZ, Y. FETIVEAU, ET L. EYRAUD, *Appl. Phys.* **3**, 299 (1974).
2. M. TROCCAZ, L. EYRAUD, Y. FETIVEAU, P. GONNARD, ET J. PALETTO, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. B.* **276**, 547 (1973).
3. D. BERLINCOURT, H. H. A. KRUEGER, ET B. JAFFE, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 659 (1964).
4. L. NEEL, *Ann. Phys.* **3**, 137 (1948).
5. C. KITTEL, *Phys. Rev.* **120** (2) (1960).
6. A. HERPIN, "Théorie du Magnétisme," p. 278, Presses Univ. France, Paris (1968).
7. M. TROCCAZ, Thèse (1975), communication à la réunion française de Ferroélectricité. Orsay (Sept. 1973).
8. P. GONNARD, L. EYRAUD, Y. FETIVEAU, ET M. TROCCAZ, *Ferroelectrics* **7**, 147 (1974).