

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
LABORATOIRE DE SPECTROMETRIE PHYSIQUE

Thèse présentée par
Zdenek KVITEK

pour obtenir le titre de docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Arrêté ministériel du 5 juillet 1984

**ETUDE DE LA TRANSITION FERROELECTRIQUE-
FERROELASTIQUE DU KD_2PO_4 :**
**FORME DU FRONT DE PHASE EN FONCTION DU
GRADIENT THERMIQUE**

Date de la soutenance : 29 mai 1995

Composition du jury :

Président	Marcel VALLADE
Rapporteurs	Jean GRILHE Gérard GUENIN
Membres	Jean BORNAREL Ryszard CACH Vladimir DVORAK



TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION	6
	Structure et transition du DKDP	7
	. Structure cristalline et arrangements atomiques	7
	. structure en domaines	10
	La transition du premier ordre	13
	. Description phénoménologique	13
	. Transitions martensitiques	18
	Techniques de mesure et conditions expérimentales	19
	. Dispositif expérimental	19
	. Les échantillons de DKDP	22
	. Conditions thermiques pour l'échantillon	23
II.	FRONT ET COEXISTENCE DE PHASES	26
	Coexistence des phases du DKDP. Travaux antérieurs	27
	L'observation des domaines et du front de phase	27
	. Observation des domaines	28
	. Figure de diffraction par les domaines	28
	. Observation du front de phase	31
	Coexistence de phases PF et FP	31
	. Transition PF	31
	. Transition FP	35
	. Les thèmes d'études	39
III.	COEXISTENCE DE PHASES DANS UN GRADIENT THERMIQUE D'ORIENTATION VARIABLE	40
	. Cas \vec{G} et \vec{c} quasiment parallèles	41
	. Fronts quasiplans inclinés par rapport à (001)	44
	. Fronts de phase en zigzag pour de grandes valeurs de α	46
	. Constantes diélectriques ϵ' et de pertes ϵ'' lorsque α varie	46
IV.	COEXISTENCE DE PHASES DANS UN GRADIENT THERMIQUE D'INTENSITE VARIABLE (\vec{G} et \vec{c} PERPENDICULAIRES)	52
	Procédure expérimentale	53
	Transitions PF et FP	54
	. Description d'un cycle PF	54
	. Description d'un cycle FP	59

Evolution du front de phase en fonction du gradient thermique	59
. Echantillon coupé suivant les plans tétragonaux	59
. Echantillon coupé suivant les plans orthorhombiques	60
Conclusion	67
V. MODELES THEORIQUES DE FRONT DE PHASE	68
Orientation d'une interphase cohérente	69
Analyse dans un plan (tétragonal a)	70
Analyse à trois dimensions du front de phase plan	72
Utilisation du modèle théorique de Khachaturyan pour l'orientation du front	79
Présentation du modèle	79
Contribution de la structure en domaines	80
Etude du paramètre $B(\vec{n})$	81
Cas d'une matrice de dimension finie	83
La structure en multicouches	85
Description du front de phase par des quasidislocations	85
Front de phase en zigzag	95
Présentation générale des modèles	95
Evaluation de l'énergie chimique	96
Modélisation de l'énergie par des dipôles de quasidésinclinaisons	98
Utilisation de la théorie de Khachaturyan	100
Discussion des modèles théoriques	107
VI. DISTRIBUTION DE LA TEMPERATURE DANS LE CRISTAL	112
Conduction thermique dans l'échantillon	113
Distribution thermique dans le cas d'une boule solide immergée dans un gaz	
114	
Distribution thermique dans le cas d'une ellipsoïde solide immergée dans un gaz	115
Comparaison du modèle de l'ellipsoïde et des résultats expérimentaux	117
L'importance des coins de l'échantillon dans la distribution thermique	124
Gradient thermique moyen et face en contact avec le gaz d'échange	124
Fort gradient thermique et face en contact avec le gaz d'échange	126

Fort gradient thermique et face en contact avec le verre (échantillon coupé suivant les plans orthorhombiques)	
Quelques conclusions sur le rôle des coins dans la distribution de T	131
Conclusion	131
VII. PROPRIETES DIELECTRIQUES ET COEXISTENCE DE PHASE	132
Loi de Curie dans la phase paraélectrique et gradient thermique	133
Analyse de ϵ' pour $G = 0^\circ$, $G = 90^\circ$ sans champ électrique appliqué	134
Echantillon avec G parallèle à c	136
Echantillon avec G perpendiculaire à c	138
Contribution ϵ_f dans la réponse diélectrique	141
VIII. FRONTS DE PHASE ET DEFAUTS MECANIQUES	144
Influence des bords de l'échantillon sur la forme du front	145
Dimensions perpendiculaires au gradient thermique	145
Dimension parallèle au gradient thermique	145
Les bords de l'échantillon : conditions aux limites d'un problème d'optimisation de l'énergie.	150
Interaction du front de phase avec des zones planes de contraintes de la texture en domaines.	150
Interaction du front de phase avec des plans de fracture	159
Front de phase et fracture dans un plan tétragonal a	159
Front de phase et fracture dans le plan (001)	159
Fronts de phase et défauts de croissance	161
Conclusion	161
CONCLUSION	165
Annexe 1 - Cryostat optique axial	
Annexe 2 - Energie mécanique : (calculs dans le cadre du modèle de Khachaturyan)	
Annexe 3 - Courbe enveloppe du front de phase	
Annexe 4 - Modèles de la constante diélectrique	
Complément C1 - Front de phase et domaines	
Complément C2 - Front de phase dans de faibles gradients thermiques	
Complément C3 - Influence du champ électrique	
Complément C4 - Luminescence des domaines et du front de phase	

I. INTRODUCTION

Dans ce premier chapitre, sont brièvement décrites les caractéristiques cristallographiques du KD_2PO_4 et ses propriétés physiques les plus marquantes. Sont également rappelées les descriptions phénoménologiques classiques qui rendent compte d'une transition du premier ordre et quelques théories sur ces transitions. Enfin, les conditions expérimentales et les moyens d'investigation utilisés sont présentés (des annexes plus détaillées sont proposées au lecteur particulièrement concerné).

STRUCTURE ET TRANSITION DU DKDP

Structure cristalline et arrangements atomiques

Le KD_2PO_4 (abréviation DKDP) est ferroélectrique et ferroélastique sous 229 K (deutération maximale). Cela signifie que, sous cette température, il possède plusieurs états stables énergétiquement équivalents et une polarisation (déformation) spontanée qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur convenable (d'une contrainte mécanique). Aizu ⁽¹⁾ a déterminé les conditions cristallographiques d'existence de la ferroélectricité et a, en particulier, montré que cette propriété est parfois compatible avec la ferroélectricité.

La transition à 229 K du DKDP entre la phase paraélectrique haute température et celle ferroélectrique-ferroélastique basse température est du premier ordre. Le cristal est isomorphe avec le KH_2PO_4 (abréviation KDP) dont la transition à 121 K est faiblement du premier ordre, très proche de la situation tricritique ⁽²⁾. La variation quasi linéaire des températures de transition avec le taux de deutération est attribuée au fait que l'effet tunnel du proton dans la liaison hydrogène qui existe pour KDP, disparaît avec D ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾. Toutefois même si le DKDP fut beaucoup moins étudié que le KDP, de nombreuses propriétés des deux matériaux sont comparables.

Par exemple, dans les deux cas, la transition de phase se produit entre une phase (haute température) tétragonale (système cristallin $\bar{4}2m$) et une phase (basse température) orthorhombique (système cristallin $mm2$). La maille élémentaire (vecteurs $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{c}$) représentée sur la Figure I 1a contient quatre groupements KD_2PO_4 (ou KH_2PO_4) et ses dimensions à la température ambiante sont :

KDP (7)	$a_1 = a_2 = 7,452 \text{ \AA}$,	$c = 6,974 \text{ \AA}$
DKDP	$a_1 = a_2 = 7,469 \text{ \AA}$,	$c = 6,975 \text{ \AA}$

La structure du KDP connue dès 1930 grâce au travail de West ⁽⁶⁾ a été largement étudiée depuis comme celle des composés de la même famille. Si l'on part de la maille tétragonale ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{c}$) le changement de symétrie à la transition correspond à l'apparition d'une déformation spontanée de cisaillement u_{xy} : les vecteurs \vec{a}_1, \vec{a}_2 font alors un angle légèrement inférieur à 90° ($u_{xy} = 26'$ dans KDP ⁽³⁾, et $u_{xy} = 33'$ dans DKDP, ⁽⁷⁾ une dizaine de degrés Kelvin sous la transition). Il est également possible de décrire la structure tétragonale en choisissant une maille double de la

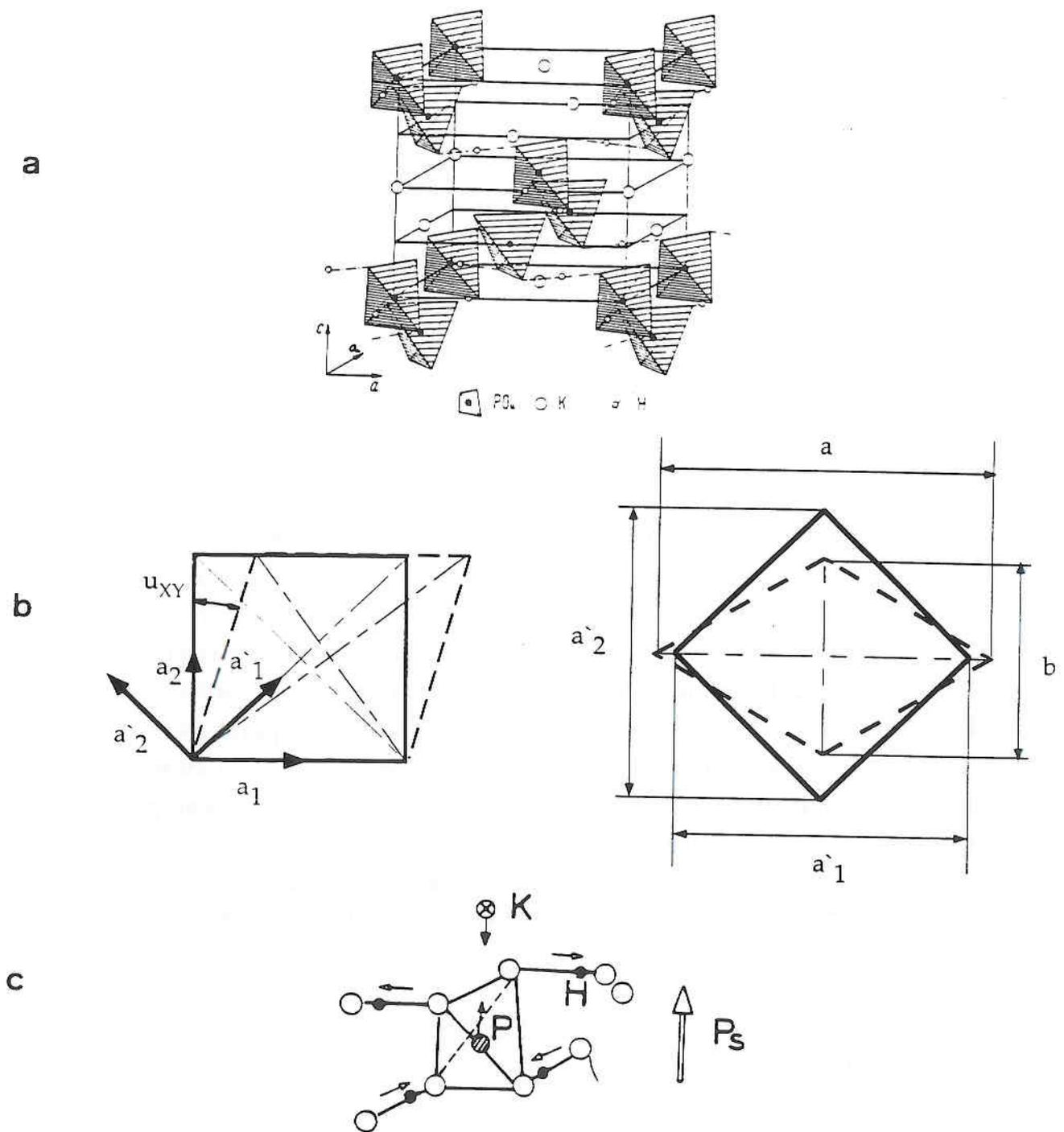


Figure I 1

- a. structure à température ambiante du KDP (DKDP). La position des hydrogènes est schématisée sur les liaisons O-H-O
- b. maille élémentaire et maille double choisie ($\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{c}$) pour décrire la phase tetragonale, leurs modifications lors de la transition orthorhombique (mailles en traits discontinus)
- c. liaison entre la polarisation suivant \vec{c} et certaines positions atomiques

précédente construite sur $(\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{c})$ avec $\vec{a}'_1 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$, et $\vec{a}'_2 = \vec{a}_2 - \vec{a}_1$. Les vecteurs \vec{a}'_1 et \vec{a}'_2 , à la transition, gardent leurs orientations mais changent de longueur pour devenir les axes orthorhombiques \vec{a}, \vec{b} (voir figure I 1b).

Les positions des atomes sont indiquées Figure I 1a sur la maille haute température et il est possible de reconnaître les atomes de potassium, les groupements PO_4 et les liaisons hydrogène O - H - O (ou O - D - O). On constate qu'une liaison hydrogène relie un oxygène supérieur d'un tétraèdre (par rapport à la direction c) à un oxygène inférieur d'un tétraèdre voisin. dans la phase paraélectrique, la position de D (ou H) est au centre de la liaison, elle même située (à quelques degrés près) non loin du plan (0, 0, 1). Dans la phase basse température, la longueur de la liaison diminue et l'hydrogène (ou le deutérium) se rapproche de l'un des deux oxygènes de la liaison. Ces déplacements respectent dans une région monodomaine du cristal, sur chaque tétraèdre, la conservation de la formule chimique comme indiqué figure I 1c où la polarisation spontanée est verticale vers le haut (c'est ce que l'on appelle le principe de Slater). Les flèches portées sur la figure I 1c indiquent les déplacements atomiques les plus importants entre les positions en phase paraélectrique et celles en phase ferroélectrique. La polarisation P_z qui est considérée comme le paramètre d'ordre appartient à la même représentation B_2 que la déformation u_{xy} ce qui en permet le couplage linéaire. De même Δn_{xy} (biréfringence pour une lumière se propageant dans la direction de l'axe ferroélectrique c) est un élément d'un tenseur du second ordre et se transforme aussi dans B_2 . Ainsi $P_z, u_{xy}, \Delta n_{xy}$ sont proportionnels entre eux comme cela fut vérifié expérimentalement (8) (9). Cette propriété est très intéressante puisqu'elle permet pour changer l'état de polarisation (déformation) du cristal, d'appliquer une contrainte σ_{xy} ou un champ électrique E_z . La mesure locale de biréfringence est aussi une mesure de déformation. La transition ne correspond pas seulement à un simple déplacement du Deutérium sur la liaison O - D - O comme indiqué figure I 1c. La spectrométrie Raman a permis d'analyser les modifications de forme du groupement PO_4 (10) (11) (12). De nombreuses autres mesures furent réalisées : la diffusion Brillouin (13) (14) qui montre le couplage entre le mode acoustique de cisaillement et le mode mou de polarisation, la spectroscopie infrarouge (15) qui complète les mesures précédentes. Citons enfin diverses études utilisant les neutrons et les rayons X (16) (17).

Structure en domaines

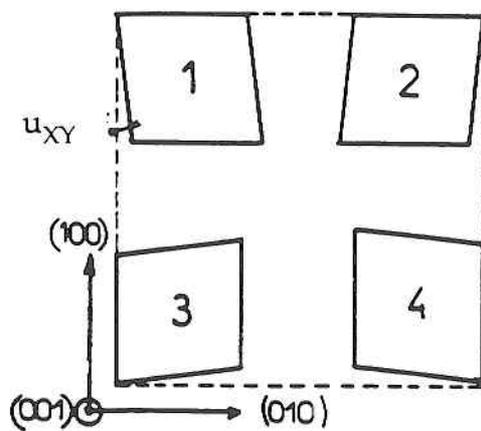
Dans la phase orthorhombique, le potentiel thermodynamique présente deux minima pour les valeurs $+P_s$ et $-P_s$ de la polarisation suivant c , P_z . A ces deux valeurs vont correspondre des domaines ferroélectriques différents. Le nombre des domaines, le nombre des parois qui les séparent et leur orientation peuvent être prévus par quelques raisonnements et calculs reposant sur la symétrie, des travaux de Curie (principe de Curie) à la fin du siècle dernier, aux travaux plus récents de Fousek et Janovec ⁽¹⁸⁾ pour les ferroélectriques : parmi les éléments de symétrie de la phase haute température, certains se conservent à la transition vers la phase basse température, d'autres sont perdus. Les éléments conservés transforment évidemment une maille en une maille identique, tandis que les éléments perdus transforment une maille d'un domaine $+$ en une maille d'une domaine $-$. Le nombre de domaines possibles est donné par :

$$n = G_P/G_F$$

G_P et G_F étant les ordres des groupes du cristal respectivement paraélectrique et ferroélectrique. On trouve ainsi quatre orientations possibles de la maille (axe $\bar{4}$ qui devient un axe 2). Les quatre mailles possibles sont représentées figure I 2a ⁽¹⁹⁾ ainsi que les polarisations liées. Deux orientations de parois sont "permises" (permissible walls ⁽¹⁸⁾), c'est-à-dire qui permettent un raccordement cohérent d'un domaine $+$ et d'un domaine $-$. Ces orientations correspondent aux plans tétraonaux $(1\ 0\ 0)$ et $(0\ 1\ 0)$ comme représenté sur la figure I 2b. Les domaines traversent habituellement tout le cristal dans la direction c sauf pour des échantillons très allongés dans cette direction ⁽²⁰⁾. J. Bornarel a montré que les domaines sont aussi des macles mécaniques avec l'existence systématique de quasi-dislocations dans les parois non parfaitement situées dans les plans $(1\ 0\ 0)$ et $(0\ 1\ 0)$, et surtout aux extrémités (figure I 3). De nombreuses propriétés particulières des cristaux de la famille du KDP furent expliquées par la théorie des dislocations : interactions à longue distance des domaines entre eux ⁽²¹⁾, des extrémités de domaines et des bords de l'échantillon ⁽²²⁾, phénomènes collectifs ⁽²³⁾, champs critiques de mise en mouvement des extrémités ⁽²²⁾ ... etc

Les problèmes encore ouverts (gel des domaines à basses températures et champ coercitif) sont compris au niveau des domaines et des dislocations, mais restent à expliquer au niveau des processus atomiques ⁽²⁴⁾.

a



b

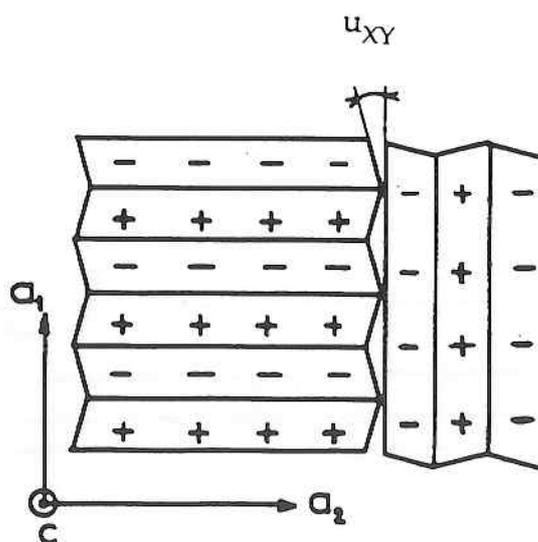
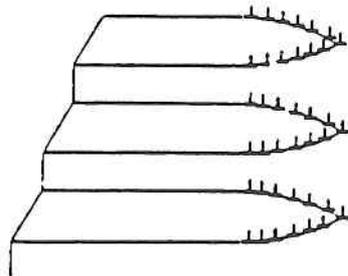


Figure I 2

a. diverses orientations possibles de la maille élémentaire dans la phase orthorhombique; les axes tétragonaux sont indiqués

b. schéma des domaines permis et des polarisations qui leur sont liées

a



b

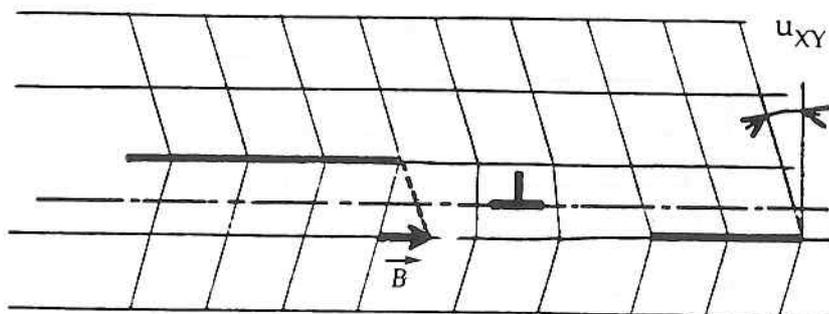


Figure I 3

a. représentation schématique d'une assemblée de quasidislocations à l'extrémité d'un domaine (section perpendiculaire à \vec{c})

b. quasidislocation élémentaire de type coin avec son vecteur de Burgers \vec{B}

Les études sur les cristaux ferroélastiques se sont beaucoup développées depuis une dizaine d'années et nous disposons ainsi de bonnes bases (25) pour une meilleure compréhension des cristaux ferroélectriques-ferroélastiques. De même, l'influence des conditions expérimentales sur les textures en domaines et les fronts de phase devient un thème traité même dans des ouvrages de synthèse, par exemple pour les cristaux multiaxes (26).

LA TRANSITION DU PREMIER ORDRE

Description phénoménologique

La description traditionnelle des transitions de phase ferroélectriques repose sur l'écriture de l'énergie libre F du cristal monodomaine, à température homogène T , sous la forme d'un développement en puissances paires de la polarisation P :

$$F = \frac{1}{2} A (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} B P^4 + \frac{1}{6} C P^6 \quad (\text{I.1})$$

où A, B, C sont dans le modèle simple constantes avec la température, mais fonction de la pression. La valeur de la polarisation à l'équilibre, c'est-à-dire la polarisation spontanée, est la valeur qui minimise F , donc qui correspond à :

$$0 = \frac{\partial F}{\partial P} = A (T - T_0) P + B P^3 + C P^5 \quad (\text{I.2})$$

$$0 < \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = A (T - T_0) + 3 B P^2 + 5 C P^4 \quad (\text{I.3})$$

Les courbes de variations de F en fonction de P représentées figure I 4 correspondent aux deux cas

Figure I 4 a et 4b : $B > 0, C > 0$

Figure I 4 c et 4d : $B < 0, C > 0$

Dans le premier cas, la transition se produit à T_c , température de Curie, sans discontinuité dans la variation de P avec la température : c'est une transition du second ordre. Dans le second cas, celui de la transition du

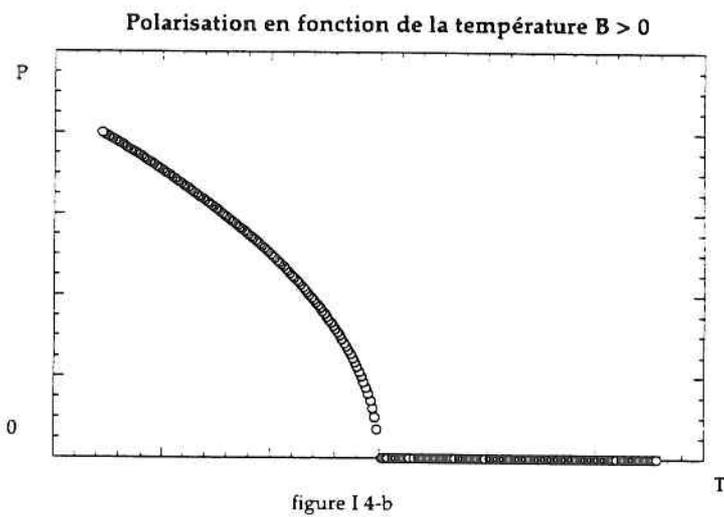
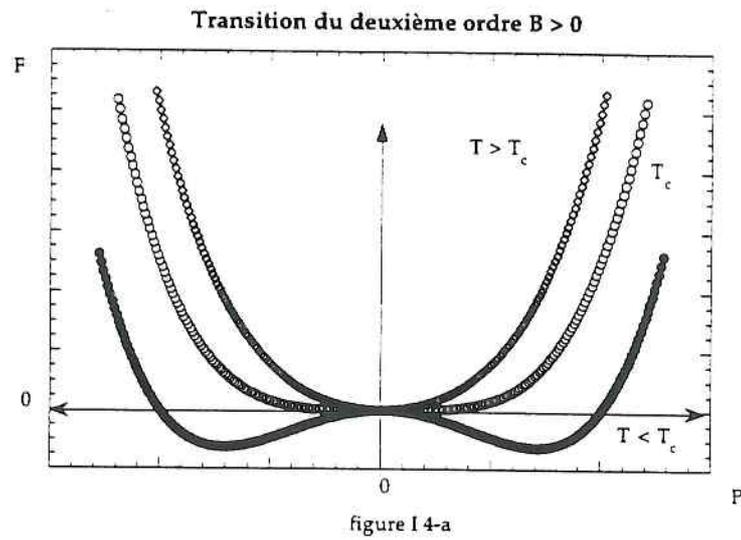


Figure I 4 transition du deuxième ordre

- a. variation de l'énergie libre pour diverses températures en fonction de la polarisation
- b. variation de la polarisation spontanée (à l'équilibre) en fonction de la température

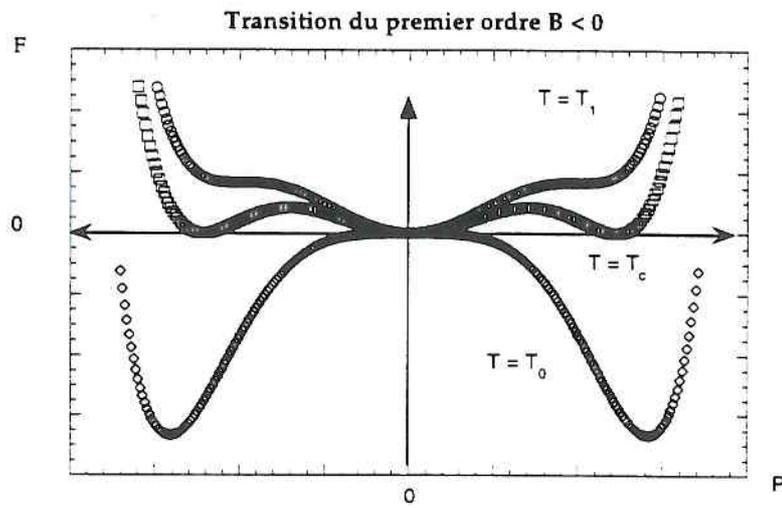


figure I 4-c

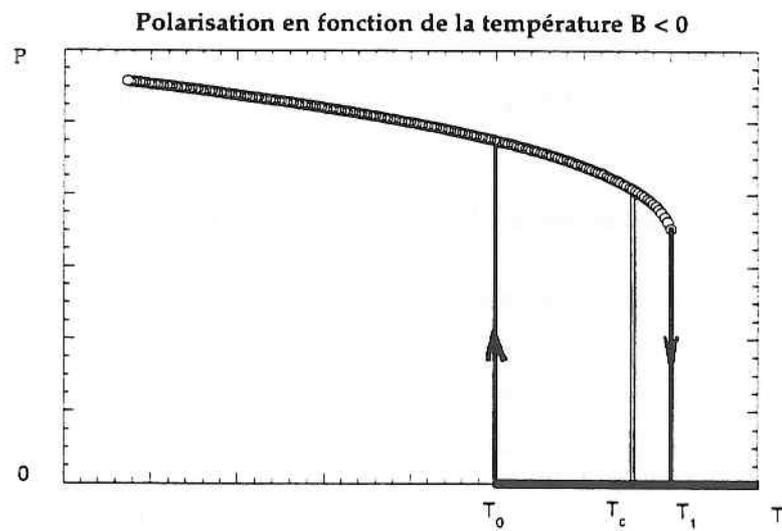


figure I 4-d

Figure I 4 transition du premier ordre

c. variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation pour divers températures

d. variation de la polarisation spontanée en fonction de la température

premier ordre, la polarisation à l'équilibre aura une variation discontinue avec T. Décrivons ce cas de façon plus détaillée :
Lorsque la température est supérieure à T_1 avec

$$T_1 = T_0 + \frac{B^2}{4CA} \quad (I.4)$$

la phase paraélectrique est stable pour $P = 0$. Un état métastable ferroélectrique apparaît dès que T est inférieur à T_1 , avec pour valeur possible de P (Figure I 4c) :

$$P_S = \pm \left[\frac{-B + [B^2 - 4AC(T - T_0)]^{1/2}}{2C} \right]^{1/2} \quad (I.5)$$

La phase paraélectrique et la phase ferroélectrique ont des énergies libres égales à la température de transition T_c :

$$T_c = T_0 + \frac{3B^2}{16AC} \quad (I.6)$$

Au-dessous de T_c , la phase paraélectrique devient métastable jusqu'à la température T_0 .

La dérivée seconde de l'énergie libre $\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}$ en $P = 0$ change de signe à $T = T_0$, et la phase paraélectrique ne peut exister sous cette température.

Les caractéristiques de la transition du premier ordre sont :

- une variation discontinue du paramètre d'ordre à la transition. Pour $T = T_c$, température où les deux phases coexistent en équilibre, le "saut" de P est égal à :

$$P_s(T_c) = \left[\frac{-3B}{4C} \right]^{1/2} \quad (I.7)$$

Dans le $KD_2 PO_4$ la valeur expérimentalement obtenue est de $4,2 \cdot 10^{-2} C/m^2$ (avec une deutération de 87 pour cent) (27).

- La chaleur latente ΔQ est dégagée ou absorbée à la transition (refroidissement ou réchauffement) et, dans le cas où la transition se produit, à température constante, à T_c , on trouve :

$$\Delta Q = \frac{A}{2} T_c P_S^2(T_c) = -\frac{3ABT_c}{8C} \quad (I.8)$$

et pour la variation d'entropie $\Delta S = \frac{A}{2} P_S^2(T_c)$ expérimentalement estimée à 4 Joules/mole.K ⁽²⁸⁾ pour un cristal deutéré à 80 %. Cette chaleur latente ΔQ , doit être, à température constante fournie pour qu'un volume de phase ferroélectrique se transforme en un volume de phase paraélectrique. Il y a donc, à la limite des deux phases, à travers le front de phase, échange de chaleur. L'absorption de chaleur par la phase paraélectrique va produire un abaissement local de la température. On comprend que, suivant la vitesse de variation de la température imposée, et suivant la conductivité thermique du cristal (1,5 à 2 W.m⁻¹.K⁻¹ dans le DKDP ⁽²⁹⁾), le déplacement du front peut être régulier, ou au contraire se produire avec des sauts successifs. Ce phénomène a été bien décrit et mis en évidence expérimentalement par Dec ⁽³⁰⁾.

- Il existe un intervalle de température ΔT à l'intérieur duquel les deux phases peuvent coexister :

$$\Delta T = T_1 - T_0 = \frac{B^2}{4AC} \quad (I.9)$$

En fait s'il est facile de passer d'une phase à l'autre, la transition se produit à T_c . Au contraire, si la transition est rendue difficile par le niveau des barrières énergétiques, la transition peut ne pas se produire à la même température lors d'un cycle paraélectrique-ferroélectrique (PF) et lors d'un cycle ferroélectrique-paraélectrique (FP). ΔT est la valeur maximale de cet hysteresis thermique qui du point de vue expérimental, dépend énormément des conditions de travail : si dans ses expériences, Strukov ⁽²⁸⁾ observe un hysteresis de 0,1 K, Zeyen ⁽³¹⁾ avec un très bon montage thermique et de très faibles vitesses de refroidissement (10⁻² à 10⁻¹K/heure) observe des hystérésis thermiques quasiment à la limite de sa précision de mesure (10⁻³K).

En fait, l'énergie devrait être développée non seulement en fonction de la polarisation, mais aussi des grandeurs qui rendent compte de l'énergie élastique, et des énergies d'interaction par exemple du terme piezoélectrique. Les divers coefficients d'un tel développement sont non nuls ou nuls suivant la symétrie. Lorsque tous ces termes sont ajoutés, il est possible d'exprimer chacun d'entre eux en fonction de P et de retrouver

un développement tel que (I.1). Mais maintenant les facteurs qui remplacent A, B, C peuvent varier en fonction de la température, de la contrainte etc....) Supposons enfin que le cristal est soumis à un champ électrique extérieur E. Il faut remplacer F(P) par l'énergie F(P) - EP. (I.2) devient :

$$E = A(T - T_0)P + BP^3 + CP^5$$

et la susceptibilité diélectrique est aisément trouvée

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial F}{\partial P} = A(T - T_0) + 3BP^2 + 5CP^4$$

qui dans la phase paraélectrique, à l'équilibre (P = 0) donne

$$\frac{1}{\chi_P} = A(T - T_0) \quad (\text{I.10})$$

et dans la phase ferroélectrique, devient, pour P = P_S :

$$\frac{1}{\chi_F} = 4A(T_1 - T) - \frac{2A^{1/2}B}{C^{1/2}}(T_1 - T)^{1/2} \quad (\text{I.11})$$

Retenons que la constante diélectrique en fonction de la température, subit une discontinuité à la transition. Les coefficients des "lois de Curie" suivies par la constante diélectrique dans la phase paraélectrique d'une part et dans la phase ferroélectrique d'autre part, changent d'un facteur 4. Nous reprendrons ces éléments ultérieurement pour l'étude d'un échantillon soumis à un gradient thermique.

Transitions martensitiques

Les transitions de phase du premier ordre pour un cristal non soumis à des actions extérieures (champ électrique, contrainte mécanique) se produisent soit par reconstruction (reconstructive), soit par déplacement (displacive). Dans le premier cas, il y a rupture de liaisons, diffusion d'ions et reconstruction de la nouvelle phase. Le mouvement d'un ion n'est pas corrélé à celui des autres et se produit sur plusieurs distances interatomiques. Ces transitions se produisent à des températures suffisamment élevées, ou alors très lentement.

Dans les transitions qui nous intéressent, par déplacements, le changement de position des ions est faible, de l'ordre du centième ou du millième d'une distance interatomique. Les déplacements sont coopératifs, la transition se produit rapidement et à n'importe quelle température. Parmi les transitions par déplacement du premier ordre, les transitions martensitiques correspondent à une déformation homogène du réseau.

Diverses descriptions de cette transition peuvent être utilisées. C'est surtout pour les transitions proches d'une transition tricritique, la réduction de la constante élastique à la transition (le "mode mou") qui se traduit par la perte de stabilité de la phase haute température ⁽³²⁾. On peut également utiliser les théories de la nucléation avec une barrière énergétique entre les deux phases. Ces théories peuvent être complétées par différents mécanismes mettant en jeu les dislocations à l'interphase ⁽³³⁾.

Nous aurons également l'occasion d'utiliser dans ce travail les descriptions qui reviennent à chercher la minimisation de l'énergie interne d'un système où un volume de phase I est créé dans une matrice de phase II avec une interface cohérente. Avec une nouvelle phase à déformation bien définie, l'interphase prend souvent la forme d'un plan (plan d'habitat).

Les théories de ce type les plus connues furent développées par Roytburd ⁽³⁴⁾ dans l'espace direct et par Khatchaturyan ⁽³⁵⁾ dans l'espace réciproque. On peut prévoir dans certains cas que la coexistence de phase puisse conduire à des couches alternées (I-II-I-II... etc) qui réduisent la contrainte et sa portée aux limites du volume hétérophasé. Ces modèles seront utilisés chapitre V.

TECHNIQUES DE MESURES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dispositif expérimental

L'étude de la coexistence de phases du DKDP a été réalisée en effectuant simultanément des observations de l'échantillon par transmission de la lumière dans trois directions orthogonales (avec parfois des mesures de diffraction) et des mesures diélectriques (constante diélectrique et constante de pertes), dans diverses conditions de température et de champ électrique appliqué.

L'ensemble expérimental est schématisé Figure I 5 : un cryostat optique triaxial (présenté en annexe 1) permet des observations à l'aide de microscopes ou de monozooms, et des prises de vue avec appareils photographiques ou caméras. Il est possible de travailler (ou non) en lumière polarisée. Les axes horizontaux peuvent également être utilisés

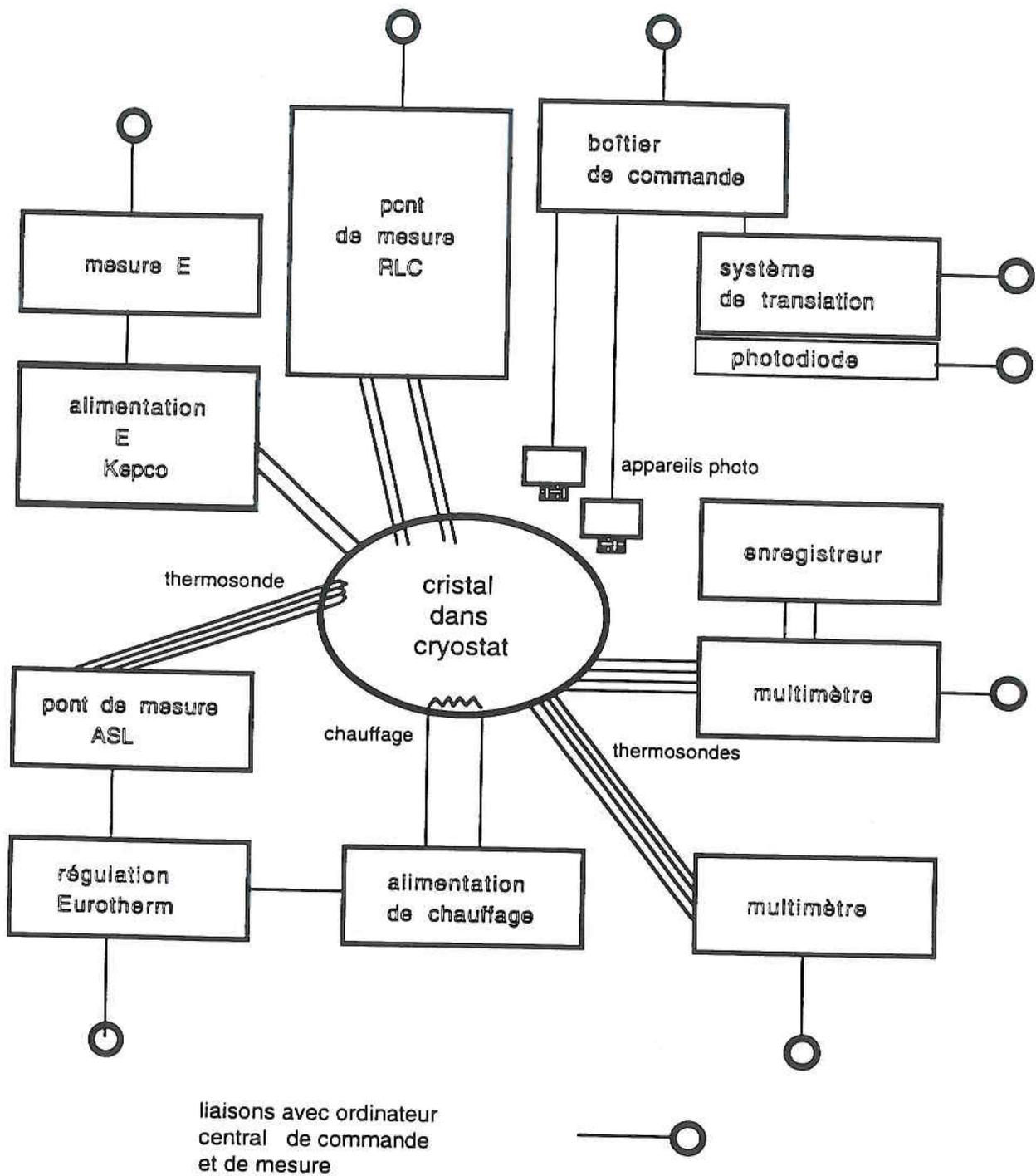


Figure I 5

schéma du dispositif expérimental

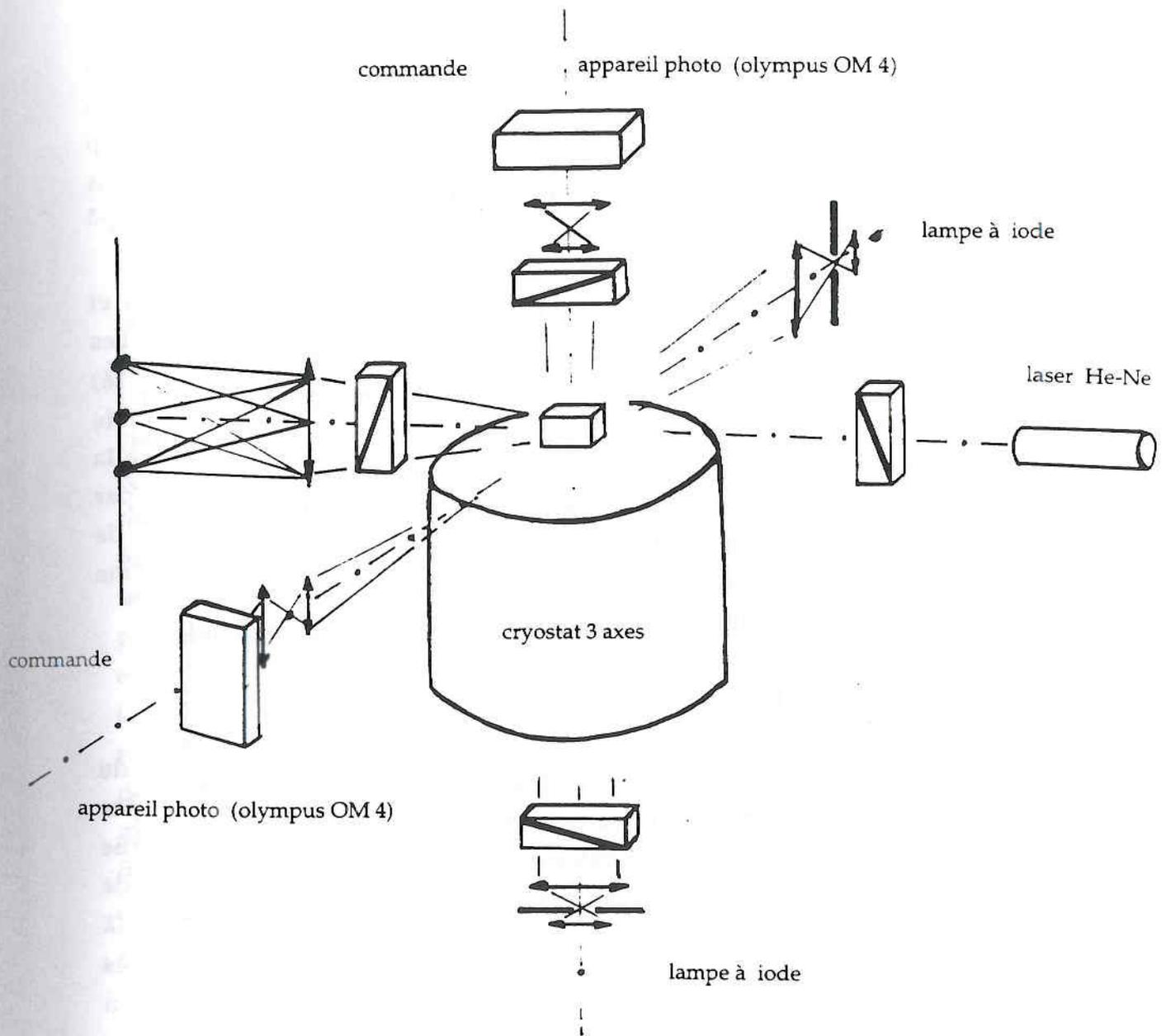


Figure I 6

représentation schématique du montage optique dans la configuration suivante:
 l'axe vertical et un axe horizontal sont utilisés pour des observations avec photographies
 commandées automatiquement, le second axe horizontal permet une mesure de la figure de
 diffraction produite par les domaines ferroélectriques

pour étudier la figure de diffraction d'un pinceau laser (He-Ne) produite par la texture en domaines (schéma figure I 6). Le grossissement dans les observations peut se situer entre 40 et 300, mais c'est souvent vers les plus faibles valeurs que le montage est utilisé pour voir tout l'échantillon.

Les mesures diélectriques sont réalisées avec un pont HP 4274 A qui permet l'éventuelle application d'une tension continue (inférieure à 200 V) et la mesure dans une gamme de fréquences de 100 Hz à 100 kHz avec un champ appliqué de 10 volts/cm. La précision des mesures dans les conditions nous concernant est de 10^{-2} pour la capacité (constante diélectrique ϵ') et de 2.10^{-3} pour les pertes (d'où la constante de pertes $\epsilon'' = \text{tg } \delta.\epsilon'$).

La température est mesurée à l'aide de thermosondes platine 100 ohms et d'un multimètre Keitley 197 A ce qui permet une mesure à 4.10^{-3} K près. Les régulateurs utilisés (Ortronix 5301 ou Eurotherm avec pont ASL F 16) permettent une stabilité de 5.10^{-3} K sur plusieurs heures. L'ensemble commandé par un ordinateur (figure I 5) permet une programmation de la température avec des rampes variant entre 10^{-4} K/min et 10^{-1} K/min par exemple. L'ensemble expérimental schématisé figure I 5 est automatisé de telle sorte que les mesures soient programmables et réalisées au même instant (mesures de T, E, de ϵ' et ϵ'' ainsi que les prises photographiques).

Les échantillons de DKDP

Tous les échantillons utilisés furent coupés dans deux monocristaux de bonne taille (plus de 50 cm^3), l'un deutéré à 83 %, l'autre à 87 %, fournis par C. Belouet et M. Monnier du laboratoire d'électronique et de physique appliquée de Paris. La préparation des échantillons nécessite beaucoup de précautions lors des orientations aux rayons X et des coupes successives (à l'aide d'une scie à fil Unipress WS.10) pour éviter la création de contraintes ou de germes de fractures. Les polissages des faces sont effectués à la main sur des supports de soie avec des abrasifs d'alumine ou de diamant de grains $1 \mu\text{m}$ ou $0,1 \mu\text{m}$. Les faces des échantillons correspondent aux plans tétraonaux à quelques dizaines de minutes d'arc près. La qualité des échantillons varie suivant la région choisie dans le monocristal ⁽³⁶⁾ (la meilleure qualité est obtenue dans la région pyramidale) et le choix est fait en fonction de l'objectif recherché (région prismatique pour observer l'interaction du front avec les germes de croissance). Des analyses au microscope polarisant, à l'ambiante, permettent de définir cette qualité. Il est très important de prendre toutes précautions lors du polissage pour ne pas favoriser l'échange en surface entre le deutérium et l'hydrogène : polissage

comme précédemment cité à l'alumine ou à la poudre de diamant, ou usage d'eau lourde. Si, par exemple, le polissage était réalisé avec un mélange d'eau et d'alcool, on pourrait avoir en surface une deutération inférieure à celle du cristal en volume, donc des températures de transition différentes. Cette remarque permet d'imaginer des expériences qui constitueraient des études en elles-mêmes.

Conditions thermiques pour l'échantillon

La répartition de température et les échanges de chaleur jouent un grand rôle pour l'échantillon lors de la coexistence de phase à la transition, et l'importance du gradient thermique sur la forme du front de phase est l'objet du chapitre VI.

Le cryostat utilisé est décrit en annexe 1. Il permet, en son centre optique où l'échantillon est placé, de disposer d'un gradient essentiellement vertical (la composante radiale est inférieure d'un ordre de grandeur) et relativement linéaire qui varie entre 10^{-2} K/mm et 3K/mm suivant les "chapeaux" et fours utilisés autour de la cellule (annexe 1). La vitesse de variation de la température R est également importante : comme indiqué figure I 7, le gradient thermique vertical G varie linéairement avec R . Il a été démontré expérimentalement que les phénomènes physiques à la transition du DKDP (apparition des domaines, variation rapide des déformations locales) nécessitaient des variations de température (refroidissement ou chauffage) à des vitesses inférieures à 10^{-2} K/min, si l'on voulait éviter les trempes et les gradients thermiques importants dans les échantillons. Dans le cas de la figure I 7a (cellule de mesure sans "chapeau", ou four), à $R = \pm 10^{-2}$ K/min correspond G d'environ 0,2 K/mm.

Il est possible dès à présent d'affirmer que le gradient thermique linéaire dans lequel est placé l'échantillon induit dans le cas simple représenté figure I 7b un gradient quasilineaire au centre de l'échantillon, ou plutôt, la position d'une isotherme dans l'échantillon repéré dans ce cas (qui sera décrit au chapitre III) par le front de phase, varie linéairement avec la température mesurée sur la face inférieure. Ce résultat est important car il nous permet d'étalonner les isothermes à l'intérieur de l'échantillon : si la température de la thermosonde extérieure change de ΔT , et si le front de phase (avec des $\frac{\partial T}{\partial t}$ suffisamment faibles) et l'isotherme qu'il suit se déplace de Δx , le gradient thermique interne peut en être déduit. C'est par ce procédé

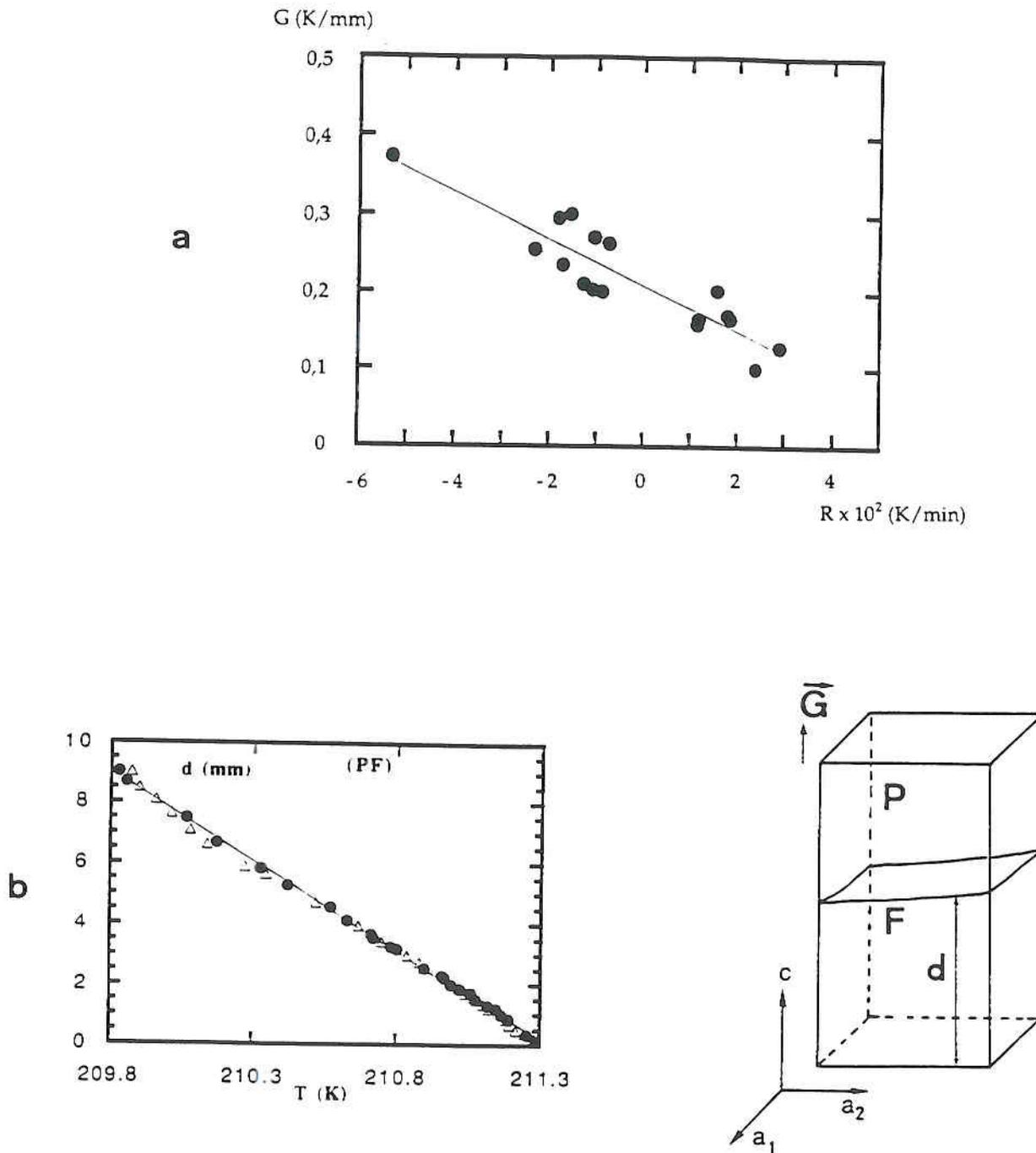


Figure I 7

- a. variation du gradient thermique vertical en fonction de $R = \frac{\partial T}{\partial t}$ (cellule sans four ni "chapeau")
- b. déplacement du front de phase linéairement avec la température mesurée à la base de l'échantillon

que furent mesurés les gradients thermiques intérieurs G_i ; très différents des gradients extérieurs G_e comme on l'expliquera au chapitre VI.

II. FRONT ET COEXISTENCE DE PHASE

Nous rappelons dans ce chapitre les travaux menés antérieurement sur la coexistence de phases, décrivons les observations qui permettent de reconstituer la forme du front de phase et les domaines. Enfin un cycle paraélectrique-ferroélectrique (PF) et un cycle ferroélectrique-paraélectrique (FP) sont décrits dans un cas typique permettant de présenter les liaisons entre les fronts, les domaines et les mesures macroscopiques (diélectriques) effectuées.

COEXISTENCE DES PHASES DU DKDP - TRAVAUX ANTERIEURS

Les premiers travaux qui apportent quelques informations sur les fronts de phase sont dus à Zeyen ⁽³⁷⁾ qui, pour interpréter ses résultats de diffraction de neutrons (dans le but de mesurer la variation de u_{zz} dans la direction de l'axe ferroélectrique), a émis l'hypothèse de couches, de lamelles alternées de phase paraélectrique et de phase ferroélectrique, perpendiculaires à l'axe c . Un raisonnement reposant strictement sur l'énergie électrostatique milite pour un front de phase parallèle à l'axe c (ce qui évite un front de phase chargé électriquement). Par contre, un calcul prenant en compte l'énergie mécanique permet de prévoir une minimisation de cette énergie par un front de phase perpendiculaire à c comme Vallade fut le premier à le montrer ⁽³⁸⁾, ⁽³⁹⁾, ⁽⁴⁰⁾. Les premières observations optiques par transmission sur des plaquettes de DKDP coupées perpendiculairement à un axe tétragonal a , ont confirmé que le front de phase était assez proche d'orientations perpendiculaires à c ⁽³⁹⁾ ⁽⁴⁰⁾. La compétition entre les énergies électrostatique et mécanique tourne d'évidence à l'avantage de cette dernière pour un échantillon sans champ électrique appliqué ⁽⁴¹⁾.

D'autres méthodes de visualisation du front de phase reposant sur la topographie de rayonnement X synchrotron confirment l'orientation générale des fronts (proche de plans perpendiculaires à c) en soulignant l'existence de lamelles ⁽⁴²⁾ ⁽⁴³⁾ ⁽⁴⁴⁾ d'une phase dans l'autre. Toutefois le principe même des topographies qui fournissent des sections, ne permet pas de trancher aisément sur la forme détaillée des fronts et sur la cinétique de la coexistence.

Les études systématiques avec observations optiques dans trois directions orthogonales, dans le but de reconstituer les formes du front de phase ont débuté dans notre groupe en 1990 ⁽⁴⁵⁾.

L'OBSERVATION DES FRONTS DE PHASE ET DES DOMAINES

Le cryostat triaxial décrit au premier chapitre et en annexe 1 permet des observations par transmission dans trois directions qui correspondent par exemples aux trois axes tétragonaux a_1 , a_2 et c (les échantillons ont une forme parallélépipédique avec des faces perpendiculaires à ces axes).

Observation des domaines

Les domaines ferroélectriques peuvent être observés par transmission suivant la direction c (46) (47). Des domaines de polarisations opposées ne sont pas optiquement équivalents mais, les intersections d'ellipsoïdes des indices dans une section (001) ont des axes principaux à angle droit (figure II 1a), et, il n'est donc pas possible d'obtenir un effet simple d'extinction entre polariseur et analyseur croisés : pour une lumière se propageant parfaitement suivant l'axe c , les domaines sont tous visibles ou tous éteints.

Par contre, supposons une lumière faisant un petit angle avec l'axe c qui arrive sur une paroi de domaine. Les deux composantes correspondant aux orientations des axes principaux sont dans des situations différentes (figure II 1b) :

- l'une subit une réflexion totale (vérifiée par Oettel pour des angles d'incidence inférieurs à 10°) car la paroi constitue un dioptre entre un milieu (onde incidence) d'indice plus élevé et un d'indice plus faible,
- l'autre onde traverse la paroi en n'étant pratiquement pas déviée (la variation relative de l'indice optique est d'environ 10^{-2})

La présence de la paroi entraîne donc une variation de l'intensité lumineuse à la sortie du cristal et des figures de contraste sur la face de sortie qui permettent de visualiser les domaines. La figure II 1c donne un exemple de l'intensité lumineuse dans un cas simple et la photographie II 1d une photographie de texture en domaines observée.

Figure de diffraction par les domaines

La texture en domaines dense correspond à des largeurs de domaines de 1 à $5\mu\text{m}$, c'est-à-dire assez proche de la longueur d'onde d'un pinceau laser He-Ne ($\lambda = 0,633\ \mu\text{m}$). Comme démontré pour la première fois par Hill et Ichiki (48) dans le KDP, la texture en domaines se comporte comme un réseau pour un pinceau laser qui la traverse. Par le même phénomène que décrit précédemment, des composantes sont réfléchies à l'intérieur d'un domaine qui joue le rôle d'un guide d'onde. La figure de diffraction transmise, à l'infini, dépend des orientations permises de parois et de la régularité de la texture (figure II 2). Cette technique permet par exemple une mesure de la largeur des domaines dans des textures denses, difficiles à

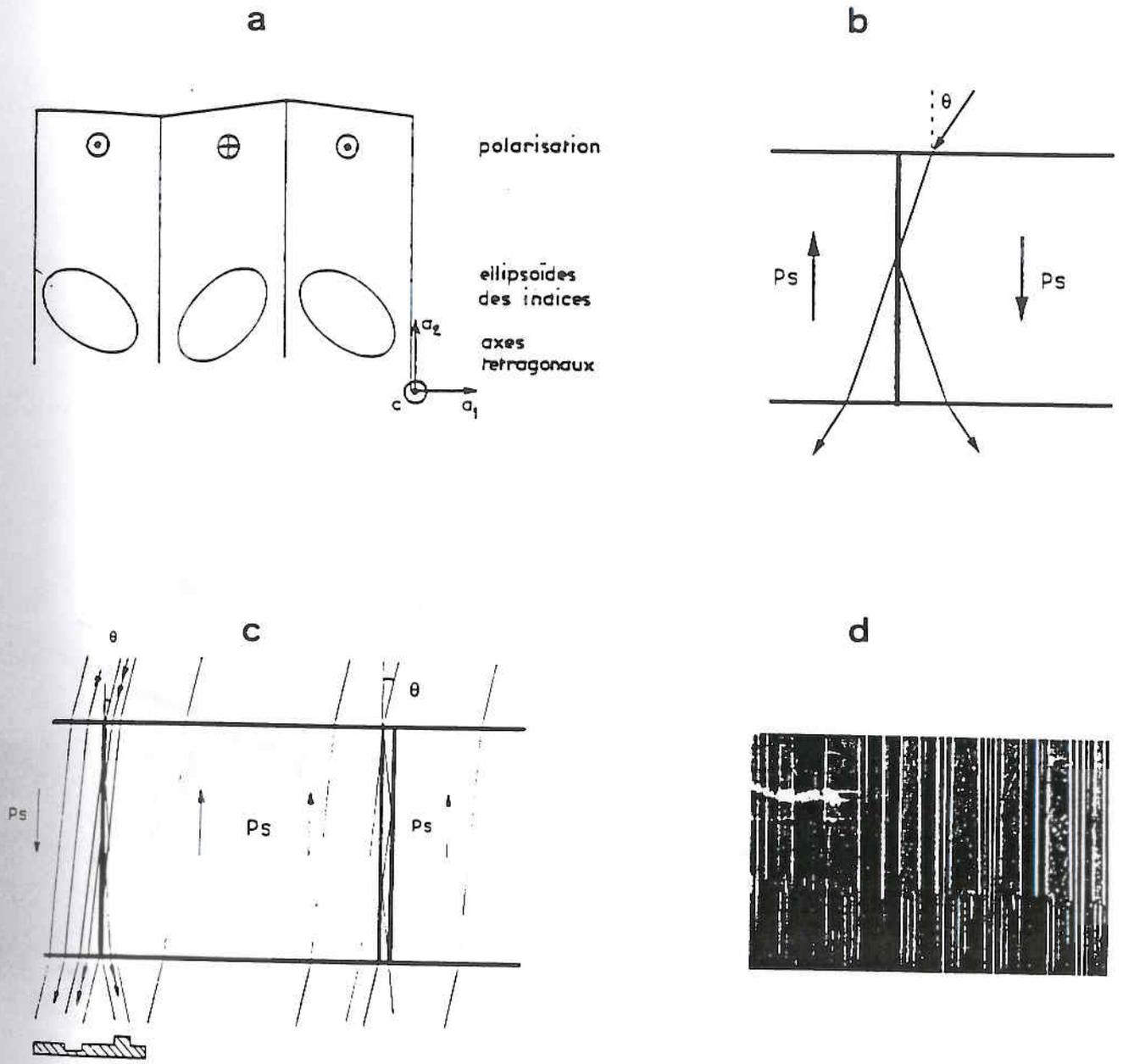


Figure II 1

- a. propriétés optiques différentes entre des domaines de polarités opposées (section perpendiculaire à \vec{c})
- b. phénomène de réflexion totale ou transmission pour les deux composantes (polarisées orthogonalement) d'une lumière incidente sur une paroi
- c. schéma expliquant la figure de contraste créée par une paroi et le phénomène de guide d'onde entre des parois de domaines
- d. photographie d'une texture en domaines

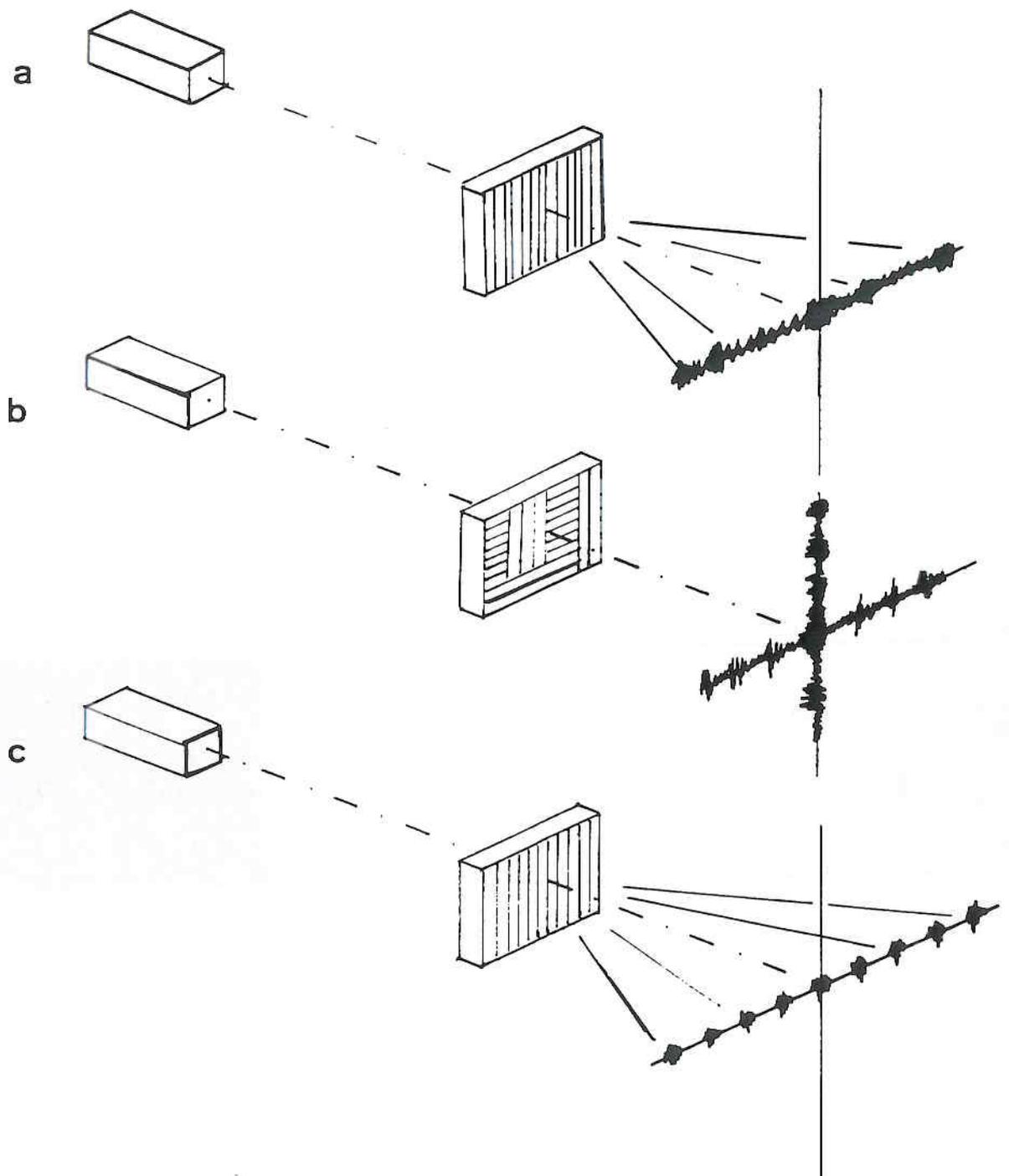


Figure II 2
diffraction d'un pinceau laser par une texture en domaines

- a. domaines aux parois parallèles entre elles et de largeurs variées
- b. texture en domaines (deux orientations permises de parois)
- c. texture très régulière (une seule orientation de paroi permise)

observer au microscope ⁽⁴⁹⁾. Dans le cadre du présent travail, nous avons utilisé cette technique lors de la coexistence de phase comme détecteur de domaines : le pinceau laser transmis sans modification dans la phase paraélectrique, se diffracte dès que des domaines apparaissent, et l'orientation de la figure de diffraction permet de connaître celle des domaines.

Observation du front de phase

L'observation du front de phase est basée sur la discontinuité des indices entre la région paraélectrique et la région ferroélectrique. Elle est possible avec des lumières transmises dans les directions tétraogonales a_1 et a_2 . Des exemples de figures de contraste sont donnés à la fin de ce document. Pour l'instant, la figure II 3 décrit ce qui permet de reconstituer les formes de front de phase : les traces du front sur les faces de l'échantillon sont observables (comme dans la section a_2 de II 3) et le contraste du front varie en fonction de son orientation par rapport à la lumière incidente (comme dans la section a_1 de la figure II 3). L'observation simultanée suivant les deux directions a_1 et a_2 permet de reconstituer la forme du front même dans le cas de dagues relativement complexes.

COEXISTENCE DE PHASES PF ET FP

Décrivons rapidement une transition paraélectrique-ferroélectrique (PF) et une transition ferroélectrique (FP) dans des conditions expérimentales assez courantes dans le but de présenter les observations et les résultats qu'il est possible d'obtenir d'une part, de dégager les phénomènes à étudier d'autre part.

Transition PF

Considérons un échantillon de dimension telle que le gradient thermique existant (0,2 K/mm dans la direction a_1) permet une coexistence de phase possible dans la totalité du cristal. La figure II 4 décrit dans un schéma (II 4a) et par des photographies prises dans la section a_1 (II 4b) un processus observé fréquemment : au début de la coexistence, des noyaux ferroélectriques sous forme de dagues apparaissent sur la surface a_1 la plus froide de l'échantillon (1, 2, 3). Ces dagues grandissent, se translatent dans l'échantillon jusqu'à en occuper environ la moitié du volume (4). Le processus se poursuit jusqu'à

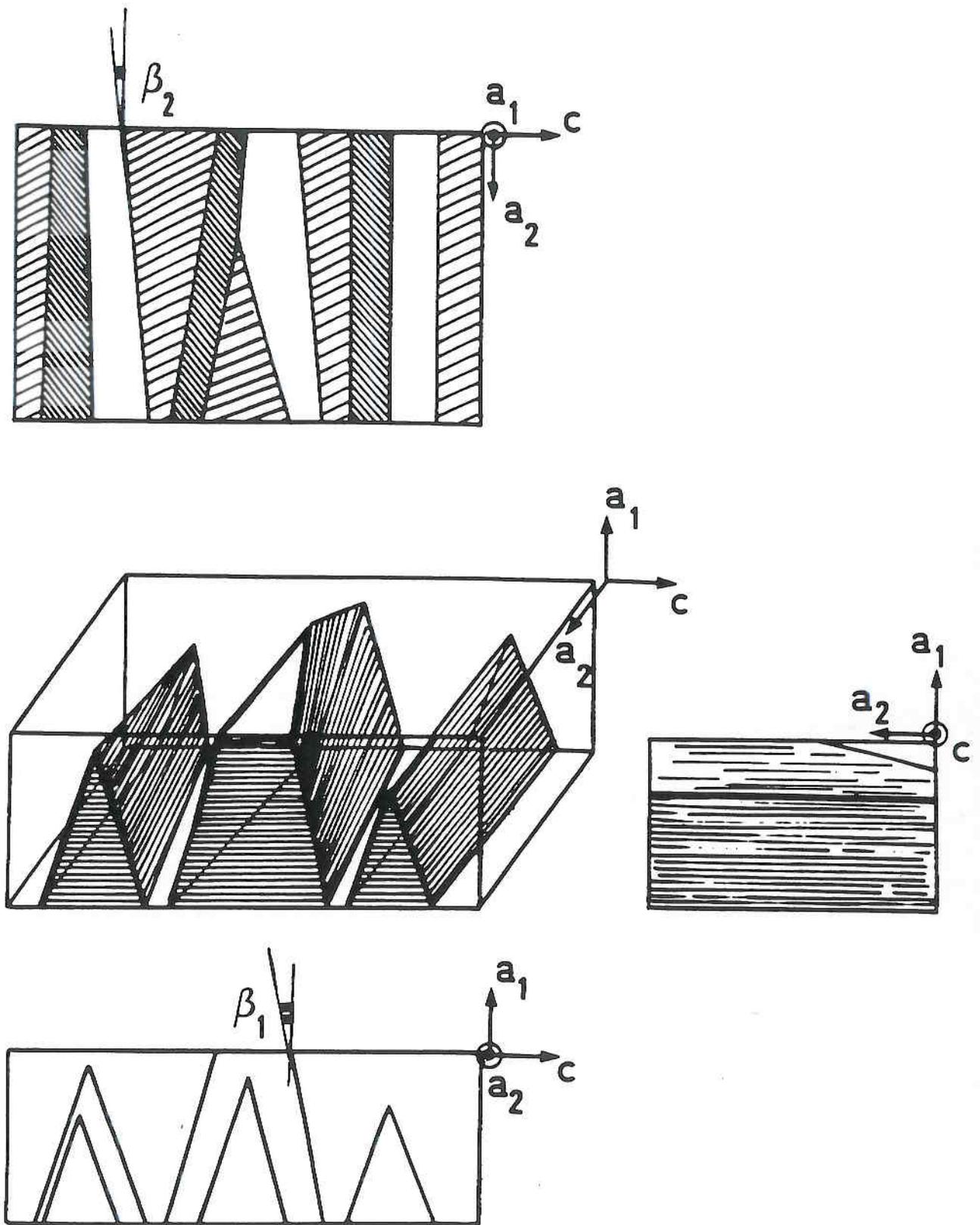


Figure II 3

représentation schématique d'un arrangement typique de front de phase et de domaines; les images observées suivant a_1 et a_2 permettent de reconstituer la forme du front et les domaines sont observés suivant c

c

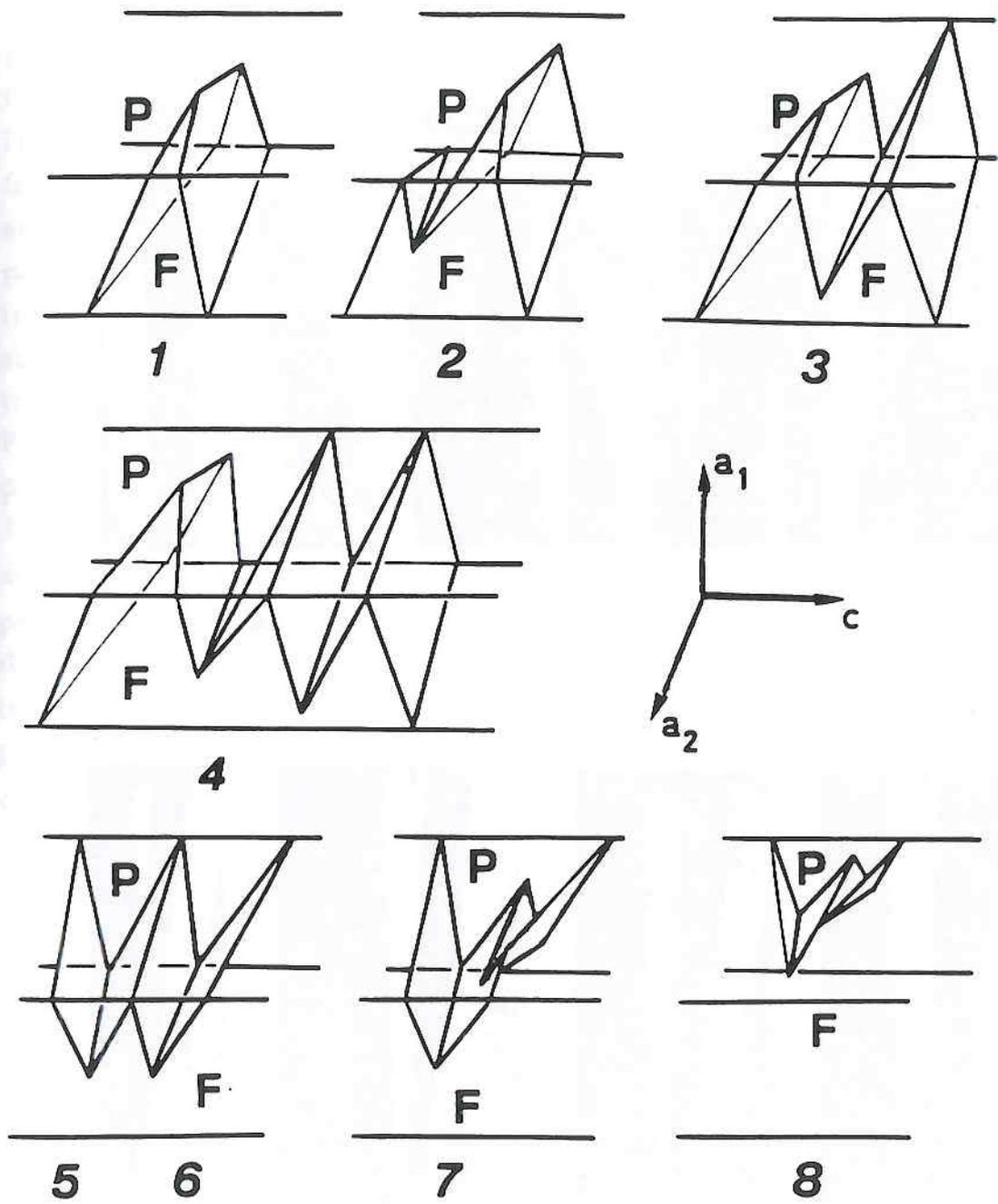
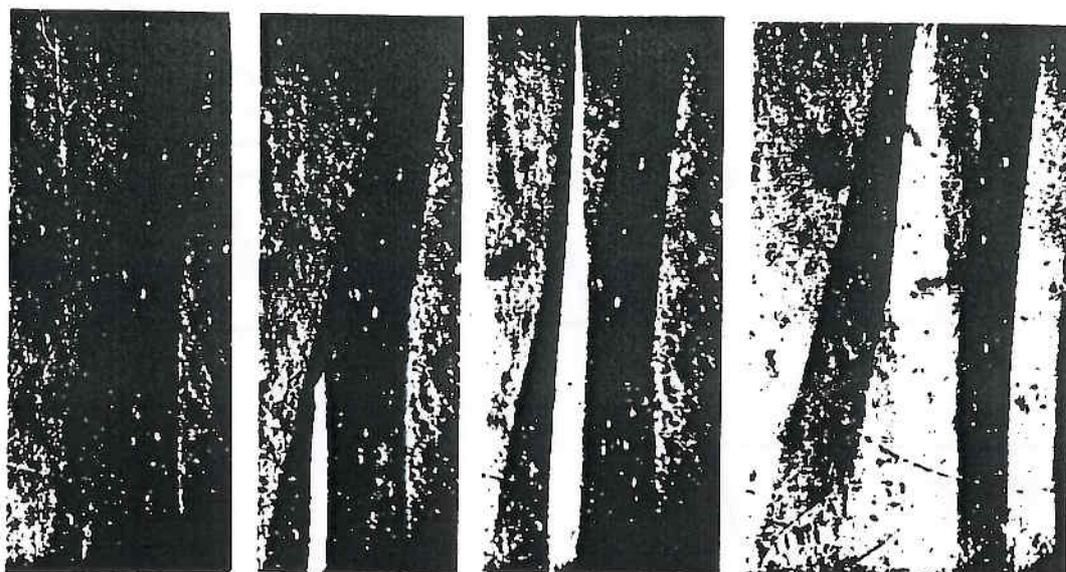


Figure II 4a

représentation schématique des fronts de phase dans une transition PF

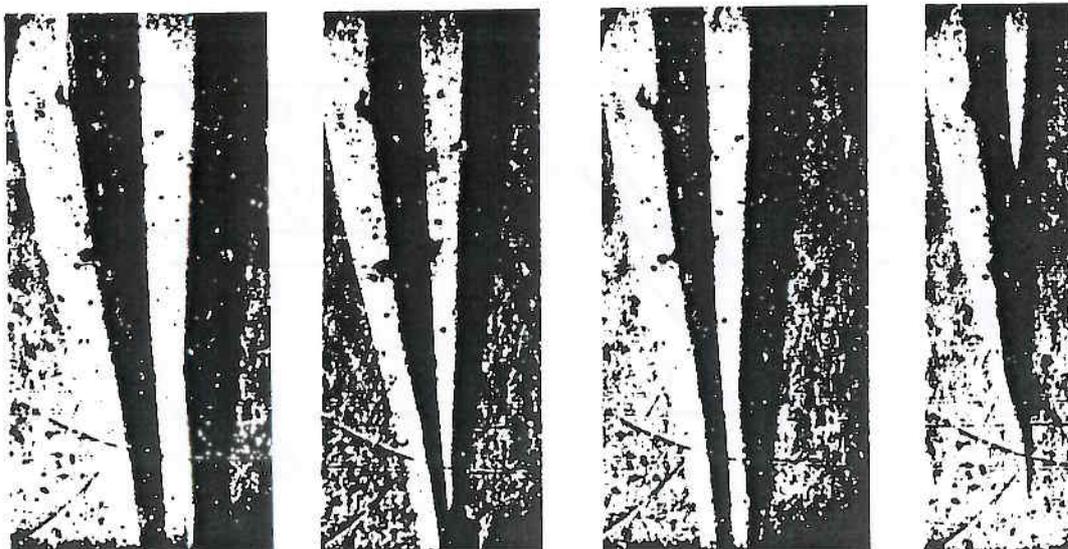


1

2

3

4



5

6

7

8

Figure II 4b

photographies correspondant à la direction a_1

ce que la région paraélectrique devenue minoritaire, diminue pour disparaître sur la surface a_1 la plus chaude de l'échantillon (6, 7, 8). Il est intéressant d'observer que pendant tout le processus, l'angle entre le front et le plan (001) n'excède jamais 22 degrés d'arc. Si le flanc d'une dague voit son angle β_1 (défini en II 3) dépasser cette valeur, de nouvelles dagues se créent sur la partie concernée (en 2 et en 7) avec pour résultat une diminution de l'angle des parties quasi planes du front avec (001). La figure II 5 décrit ce que l'observation suivant c permet de révéler pour la texture en domaines ferroélectriques : des dagues ferroélectriques qui semblent monodomaines au début du cycle PF, des textures en domaines qui généralement sont parallèles aux bases des dagues sauf lorsque celles-ci tendent à disparaître (figure II 5d) : dans ce cas, en effet, des réarrangements de textures surviennent comme cela a déjà été observé dans le KDP juste sous la transition (50).

Pendant la transition PF, la constante diélectrique ϵ'_c qui suit dans la phase paraélectrique une loi de Curie $\epsilon'_c = c/T - T_0$ avec $c = 3,5 \cdot 10^3$ K et $T_0 = 210.1 \pm 0,1$ K (échantillon deutéré à 83 %), semble poursuivre cette loi alors que les dagues ferroélectriques sont apparues (figure II 6a) et ϵ''_c subit peu de variations (figure II 6b) tant que les domaines n'apparaissent pas dans les dagues. Ensuite, les valeurs de ϵ'_c et ϵ''_c augmentent assez brutalement et à chaque déplacement brusque du front de phase, il est possible d'associer des sauts ou pics de ϵ''_c (figures II 7a et b qui donnent le détail des variations dans l'intervalle de température correspondant à la coexistence de phase).

Transition FP

Pour obtenir des résultats reproductibles pour une transition FP, il est nécessaire de réguler la température plusieurs heures à quelques degrés sous la transition avant de réchauffer. Alors, la transition FP, dans les mêmes conditions que PF (vitesse de changement de température inférieure ou égale à 10^{-2} K/min), se passe avec des modifications très régulières du front de phase et sans réarrangements de la texture en domaines, comme si celle-ci était seulement balayée par le front. Les changements de fronts de phase sont assez proches de ceux décrits dans la Figure II. 4. Cependant, il apparaît parfois des systèmes plus simples comme ceux décrits figure II 8, où le nombre de dagues est plus restreint et où la transition s'effectue essentiellement par la translation de front traversant tout l'échantillon.

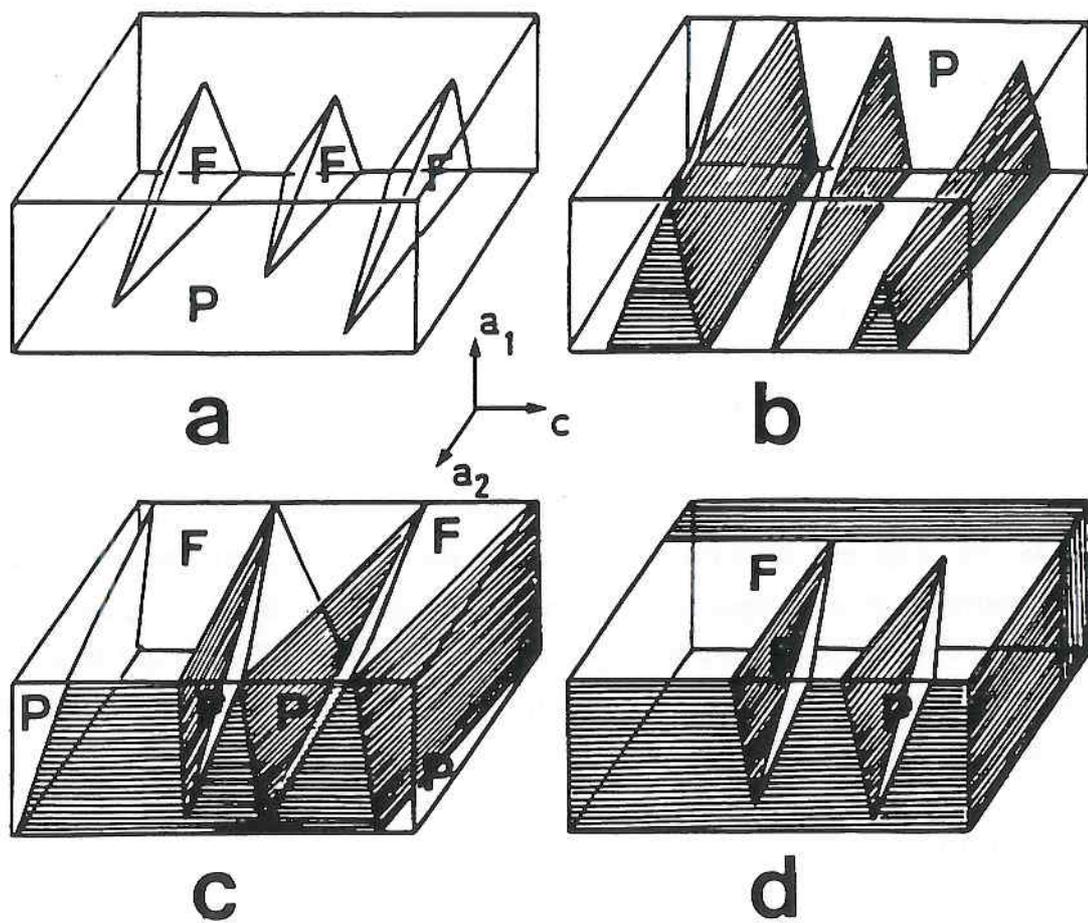
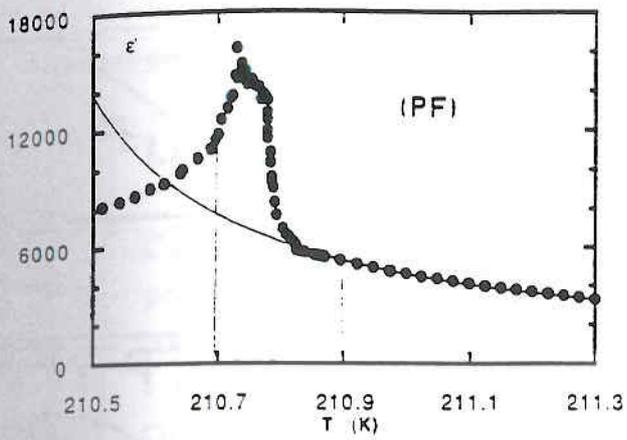
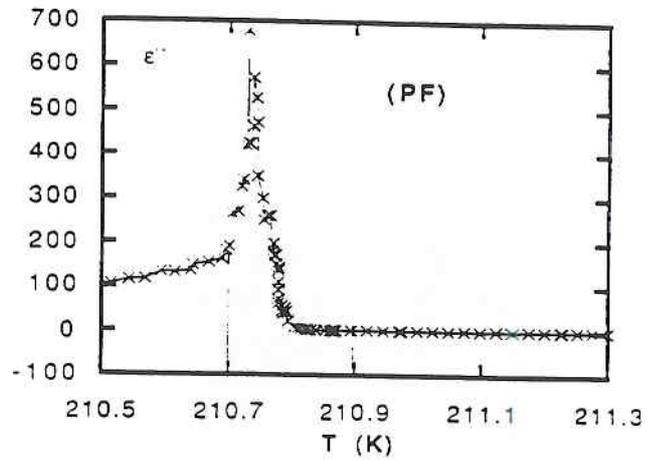


Figure II 5

représentation schématique d'une transition PF avec des fronts de phase en forme de dagues;
 les domaines sont représentés - on note deux orientations possibles de parois en d-



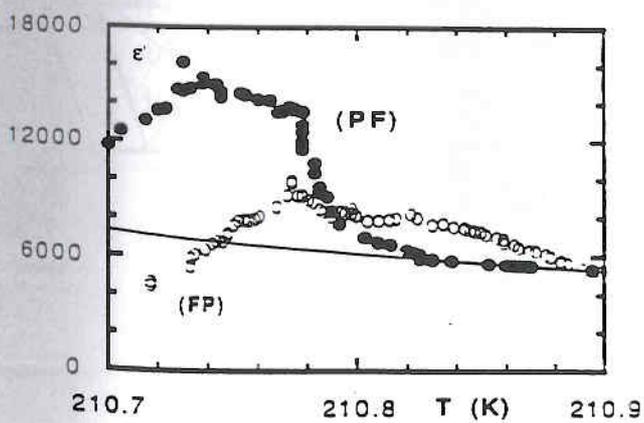
a



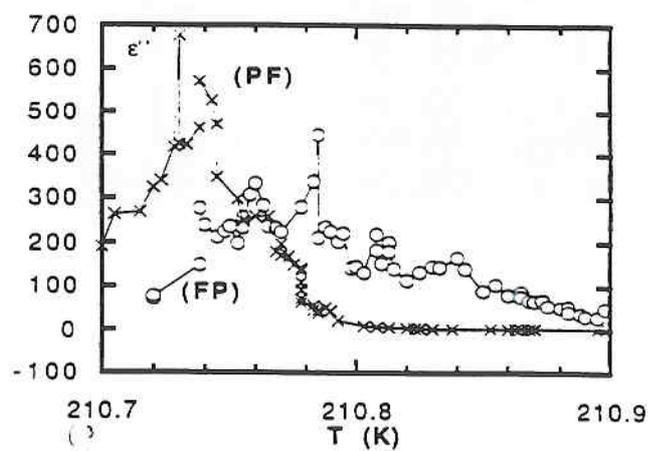
b

Figure II 6

variation de ϵ' et ϵ'' pendant une transition PF
la coexistence se produit entre 210,7 K et 210,9 K



a



b

Figure II 7

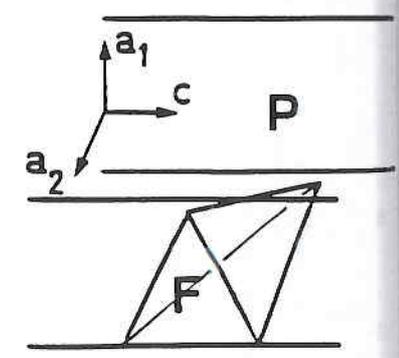
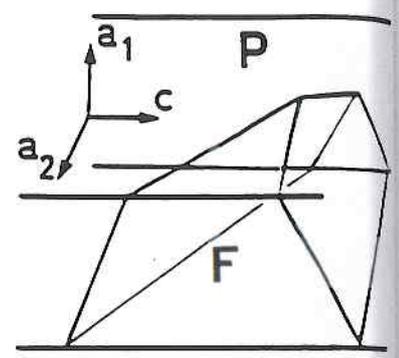
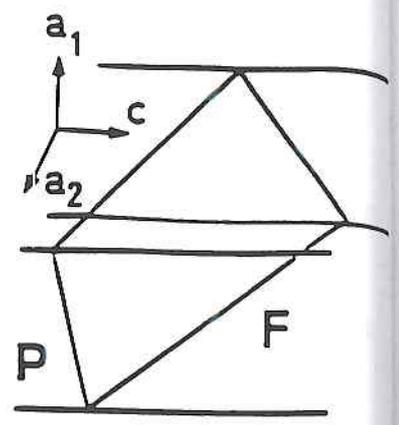
variations de ϵ' et ϵ'' pendant la coexistence de phase (transition PF et FP)



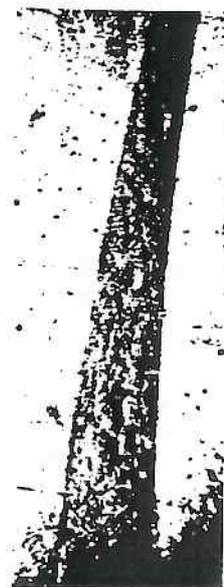
1



2



3



4



5



6

Figure II 8

représentation schématique et photographies suivant a_1 du front de phase dans une transition FP

Comme dans le cycle PF, les angles β_1 et β_2 (définis en II 3) n'excèdent pas la valeur critique de 22 degrés d'arc. On constate sur les figures II 7 que la valeur ϵ'_c est pendant une transition FP plus faible que celle observée en PF, phénomène connu dus à la stabilisation de la texture en domaines. La variation de ϵ''_c (II 7b) montre encore que ce paramètre est un très bon détecteur de variation de position du front de phase.

LES THEMES D'ETUDES

Cette description de résultats réalisés par J. Bornarel et R. Cach ⁽⁵¹⁾ permet de poser les problèmes qui sont à résoudre pour comprendre au mieux la coexistence de phase du DKDP :

- Quelle est la forme et l'orientation optimale du front de phase du DKDP ? Quel est le rôle des conditions expérimentales et notamment du gradient thermique ?
- En début de transition PF, la phase ferroélectrique est-elle monodomaine ?
- Quelles sont les interactions entre les textures en domaines et le front de phase ?
- Quelles corrélations existent entre ϵ'_c , ϵ''_c et la situation du front de phase et des domaines ? ou, existe-t-il une contribution des domaines et du front de phase dans ϵ'_c et ϵ''_c ?

Nous allons tenter dans la suite de répondre à ces questions, en consacrant la partie essentielle de ce travail à la première question : la forme et l'orientation du front de phase, et le rôle d'un gradient thermique (existant toujours de fait dans les expériences, avec des valeurs plus ou moins importantes).

III. COEXISTENCE DE PHASES DANS UN GRADIENT THERMIQUE

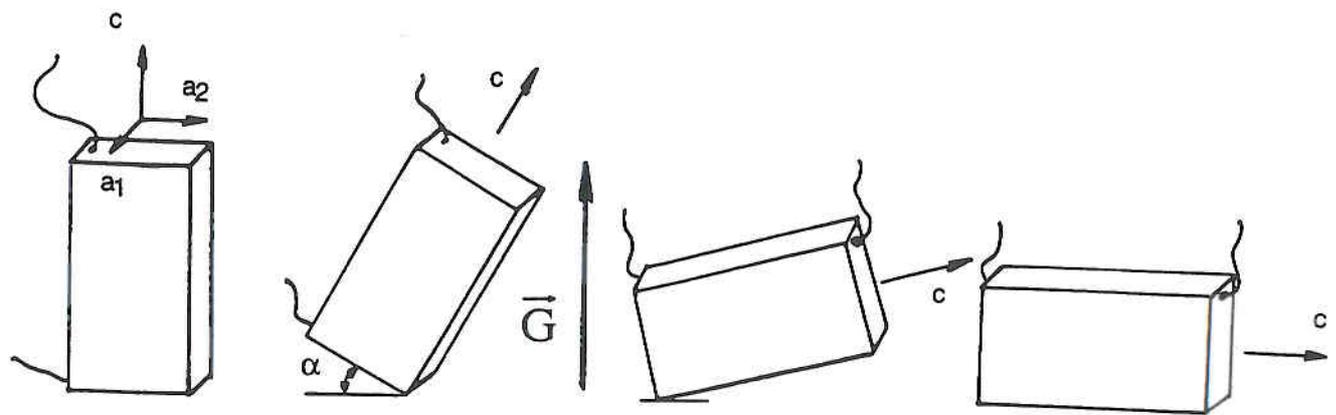
Nous nous limitons dans ce chapitre à des valeurs de gradient thermique suffisantes pour que le front de phase se déplace à l'intérieur de l'échantillon en séparant convenablement la région paraélectrique et la région ferroélectrique. Toutefois nous évitons des valeurs trop importantes du gradient thermique qui induiraient comme pour toutes autres actions extérieures ($E, \sigma \dots$), des contraintes locales : il est vérifié que le gradient peut être considéré comme quasilinéaire dans l'échantillon. Nous parlerons dans un chapitre ultérieur (VI) des problèmes créés par les bords de l'échantillon et notamment les coins. Enfin les constantes diélectriques ϵ'_c et de pertes ϵ''_c sont commentées assez rapidement puisqu'un autre chapitre aborde la liaison entre $\epsilon'_c, \epsilon''_c$ d'une part, domaines et front de phase d'autre part (chapitre VII)

\vec{G} et \vec{c} QUASIMENT PARALLELES

Tous les résultats présentés ci-après furent réalisés avec un échantillon de bonne qualité de dimensions $a_1 = 2,41$ mm, $a_2 = 4,71$ mm, $c = 9,02$ mm, dont les faces perpendiculaires à c étaient recouvertes d'électrodes d'or semitransparentes. Deux fils de cuivre de petit diamètre ($5 \cdot 10^{-2}$ mm) étaient collés par une goutte de pâte à l'argent sur chaque face (001) permettant d'une part les mesures diélectriques, et, d'autre part, de tenir l'échantillon en position (son angle avec le gradient thermique extérieur est ainsi modifié). Le module de ce gradient est toujours le même, $G = 0,2 \pm 0,01$ K/mm dans la direction verticale avec des composantes radiales inférieures à 10^{-3} K/mm. La figure III 1a montre l'échantillon positionné pour diverses valeurs de α , angle entre \vec{G} vertical et l'axe c . On constate que l'échantillon repose par un coin sur un hublot transparent sauf pour $\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 90^\circ$, positions où les faces c et a_2 respectivement sont en contact avec le hublot. Cette remarque est importante pour les analyses ultérieures de conduction thermique.

J. Bornarel et R. Cach ont analysé de façon détaillée la situation $\alpha = 0^\circ$ (52) : le front de phase a une forme quasiplane approximativement perpendiculaire à l'axe c (figure III 1b), dont la position varie linéairement avec la température que la transition soit PF ou FP (figure I 7b)). Les légères déformations du front, se reproduisent à l'identique au même endroit dans l'échantillon lors de cycles successifs ce qui prouve leur origine : les contraintes locales. Les textures en domaines observées changent suivant les divers cycles PF, preuve d'un échantillon de bonne qualité. Les constantes ϵ'_c et ϵ''_c mesurées en fonction de la température peuvent changer énormément dans la zone de coexistence lors de deux cycles PF successifs (figure III 2a). Ceci est dû aux réarrangements de domaines qui peuvent se produire continuellement ou brutalement (par exemple à la fin de la coexistence). Dans tous les cas, le début du cycle PF avec ce gradient G de 0,2 K/mm se produit avec une région ferroélectrique qui apparaît comme monodomaine, ce qu'illustre bien $\epsilon''_c(T)$ de valeur quasiment nulle pendant ce début de coexistence.

La transition lors d'un cycle FP se produit, là encore, avec un front de phase quasiplan. Comme à l'accoutumée les valeurs de $\epsilon'_c(T)$ restent inférieures à celles d'un cycle PF et (figure III 2b), la variation de $\epsilon''_c(T)$ pendant la coexistence illustre bien la disparition progressive de la phase ferroélectrique polydomaine, balayée lentement par le front de phase.



a



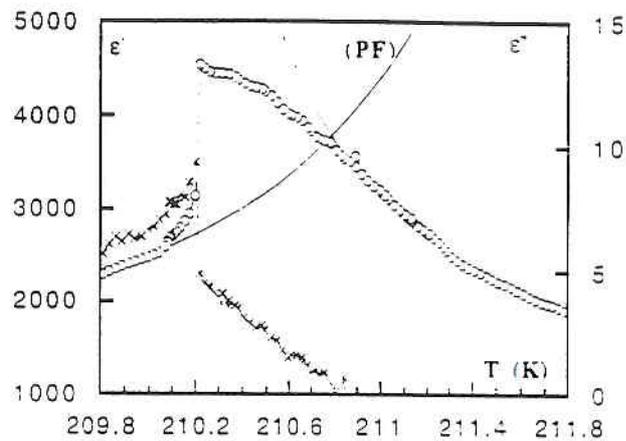
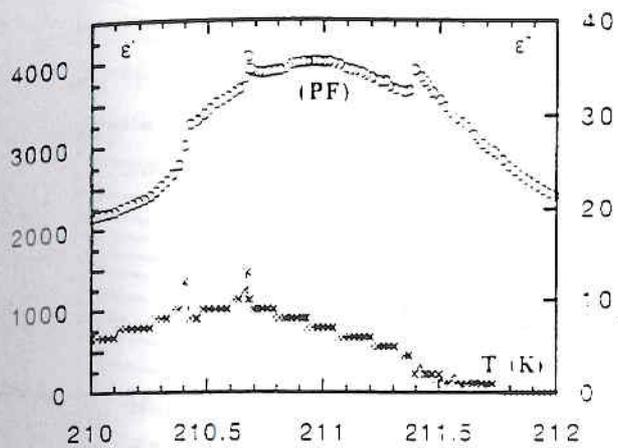
b

Figure III 1

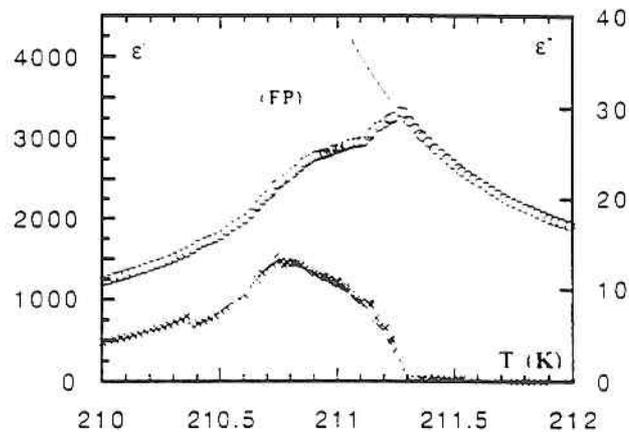
a. diverses positions de l'échantillon dans le gradient thermique vertical (définies par l'angle α);

dans les deux cas $\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 90^\circ$, une face complète de l'échantillon est en contact thermique avec le hublot sur lequel il repose

b. suite de photographies du front de phase lors d'une coexistence de phases (observation du front dans la direction a_1) dans le cas $\alpha = 0^\circ$



a



b

Figure III 2

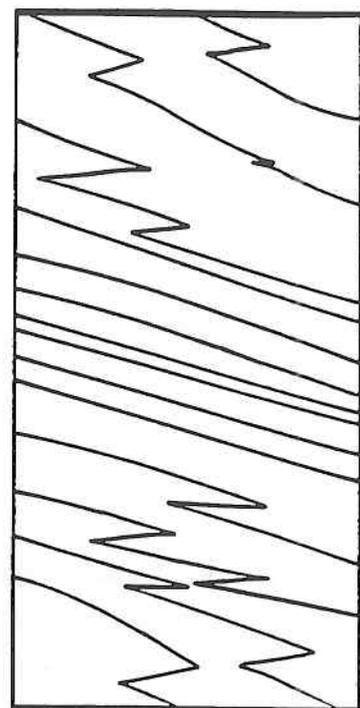
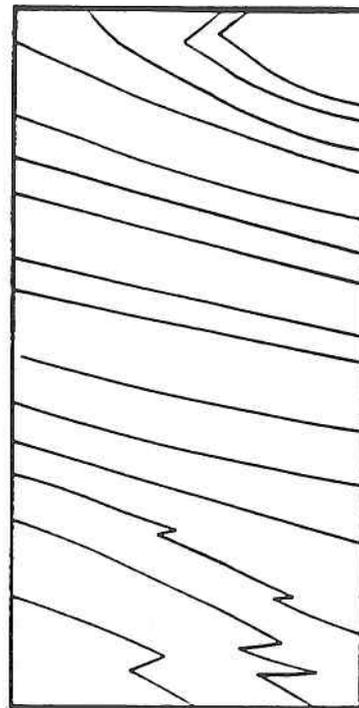
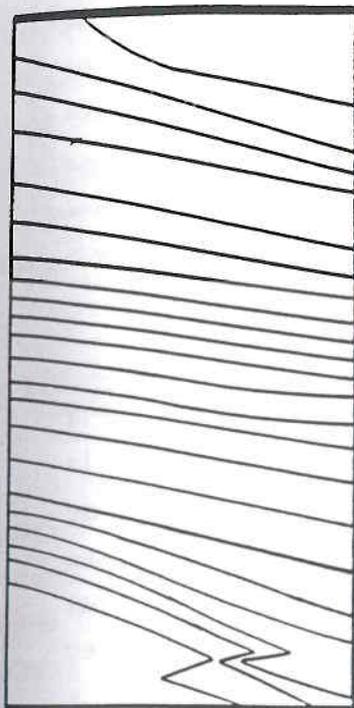
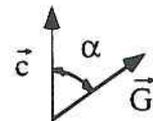
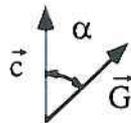
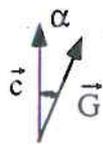
- a. variation de ϵ' et ϵ'' lors de la coexistence de phases dans deux cycles PF différents (les limites de la coexistence sont indiquées par des traits fins verticaux) cas $\alpha = 0^\circ$
- b. variation de ϵ' et ϵ'' lors de la coexistence pendant une transition FP cas $\alpha = 0^\circ$

La description antérieure, tant pour les phénomènes observés concernant les domaines et la forme quasiplane du front, approximativement perpendiculaires à c , que les variations $\varepsilon'_c(T)$ et $\varepsilon''_c(T)$, reste adaptée aux situations où l'angle α entre \vec{G} et \vec{c} n'excède pas 5° : il n'est pas possible dans les légères modifications de forme de front de dissocier l'effet de l'angle α et celui des déformations locales. Une remarque : l'absence de singularités dans ces déformations, la forme toujours harmonieuse, montrent que l'énergie de surface du front n'est pas très importante du point de vue mécanique.

FRONTS QUASIPLANS INCLINES PAR RAPPORT A (001)

Lorsque l'angle entre le gradient thermique extérieur \vec{G} et l'axe \vec{c} devient supérieur à 5° , la création et la disparition des fronts de phases dans les coins inférieurs et supérieurs de l'échantillon (en cycles PF et FP) mettent en jeu des problèmes liés d'une part aux contraintes mécaniques de ces régions, d'autre part à la répartition des isothermes (analysée plus en détail chapitre VI). Les phénomènes et mesures correspondants au cas $\alpha = 0^\circ$ ont été étudiés en détail par J. Bornarel et R. Cach et les figures III 1 et III 2 en donnent des résultats succincts. Limitons-nous dans le présent chapitre à l'aspect descriptif des phénomènes.

La figure III 3a donne quelques exemples des formes de front de phase et surtout de leur évolution pendant la coexistence : les formes avec zigzag ou assez distordues qui partent des coins, se simplifient pour devenir quasiplanes au milieu de l'échantillon. Toutefois, la mémoire des effets de bords demeure parfois pendant un temps dans l'angle même du front avec (001) (angle β) qui prend une valeur minimale au centre de l'échantillon, loin des coins. Il est clair dans la figure III 3b qui donne β en fonction de la position d du front suivant la direction c , que l'angle α joue un grand rôle : si α est petit (exemple de 23°), l'effet des bords est vite oublié et on observe une valeur de β identique pour de nombreuses positions du front (qui couvrent plus de la moitié de l'échantillon dans l'exemple 23°). A l'inverse, lorsque α augmente, le front est de plus en plus incliné par rapport à (001) et l'effet des coins existe pour de nombreuses valeurs de d . La région de l'échantillon où existe une forme quasiplane non influencée par ce phénomène est de plus en plus restreinte comme l'illustre la figure III 3a. La situation $\alpha = 61^\circ$ est la dernière où il est possible d'observer au milieu de l'échantillon un front quasi plan.



$\alpha = 23^\circ$

$\alpha = 47^\circ$

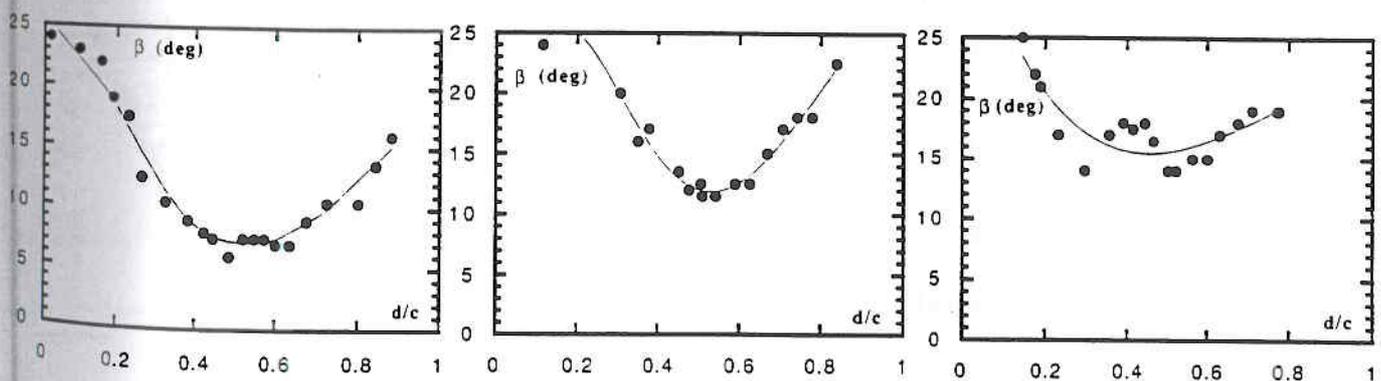
$\alpha = 55^\circ$

a

$\alpha = 23^\circ$

$\alpha = 47^\circ$

$\alpha = 55^\circ$



b

Figure III 3

a. formes successives du front de phase lors de la coexistence des phase pour diverses orientations de \vec{G} et \vec{c} ($\alpha = 23^\circ$, $\alpha = 47^\circ$, $\alpha = 55^\circ$)

b. évolution de β (angle du front de phase au milieu de l'échantillon avec (001) en fonction du déplacement d/c du front dans la direction \vec{c})

La figure III 4 illustre l'évolution des angles β observés au milieu de l'échantillon, dans les situations précédemment décrites. On constate que pour des valeurs de α supérieures à 10° , β augmente régulièrement avec α jusqu'à $\alpha = 60^\circ$ (alors β vaut environ 25°). Pour des valeurs de α supérieures, il n'est pas possible d'observer un front quasiplan traversant tout l'échantillon : les fronts observés dans la direction a_1 ont toujours des formes de zigzag.

FRONTS DE PHASE EN ZIGZAG POUR DE GRANDES VALEURS DE α

Lorsque l'angle entre le gradient \vec{G} et \vec{c} devient plus grand que 60° (pour la forme de l'échantillon utilisé, et pour $G = 0,2 \text{ K/mm}$), le front de phase a la forme d'un zigzag qui va traverser l'échantillon pendant la coexistence de phase. Si nous étudions cette forme dans la situation où les deux phases paraélectriques et ferroélectriques sont approximativement égales, il est possible de la définir d'une part par l'angle que fait son enveloppe avec (001), d'autre part par l'angle des portions du front avec ce plan. La figure III. 5a donne des exemples de ces formes de front pour diverses valeurs de α . On constate que l'orientation générale du front de phase (définie par β^*) suit globalement l'orientation du gradient thermique extérieur. Par ailleurs, une partie du front, quelle qu'elle soit, ne fait que rarement un angle supérieur à 25° avec le plan (001) et on peut constater l'importance du sens de déplacement du front pour les valeurs différentes des angles β' et β'' (Figure III 5b).

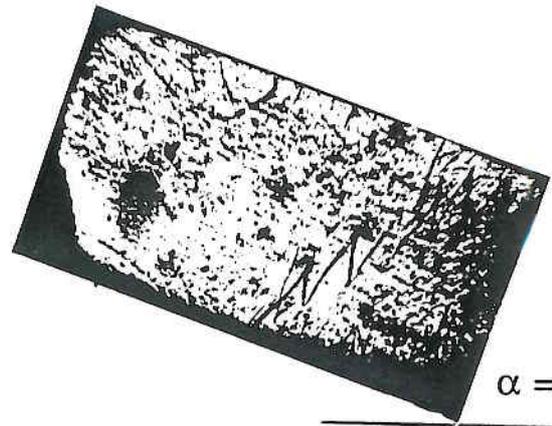
En première conclusion, l'énergie du front de phase varie avec l'angle β , et devient certainement importante pour des valeurs de β supérieure à 25° puisqu'il est pratiquement impossible de rencontrer ces situations.

CONSTANTES DIELECTRIQUES ϵ'_c ET DE PERTES ϵ''_c LORSQUE α VARIE

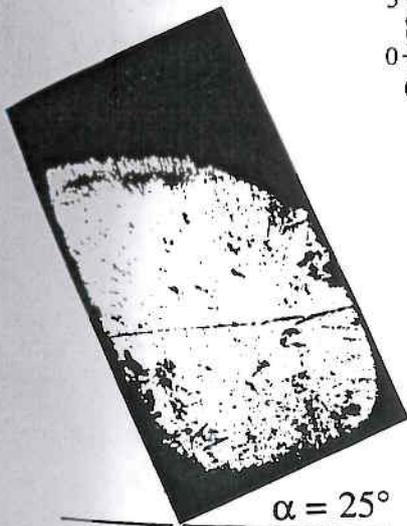
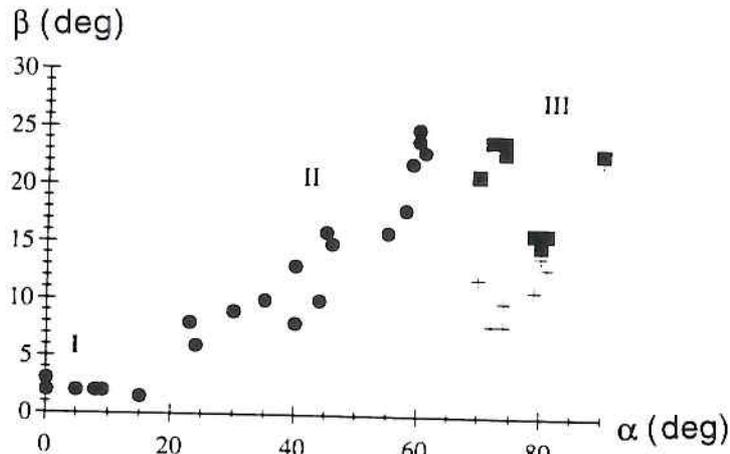
Nous ne décrivons que l'allure générale de ϵ'_c et ϵ''_c en fonction de la température. Les courbes $\epsilon'_c(T)$ et $\epsilon''_c(T)$ déjà produites avec $\alpha = 90^\circ$ (figures II 6 et II 7) d'une part, et avec $\alpha = 0^\circ$ (figures III 2) d'autre part, illustrent les modifications notables de formes et de valeurs suivant l'orientation de l'échantillon par rapport à un gradient thermique. Le rôle des domaines et du front de phase est évident et devra être analysé plus en détail. Toutefois, sont tracées figure III 6 les variations de $1/\epsilon'_c$ et de ϵ''_c avec la température.



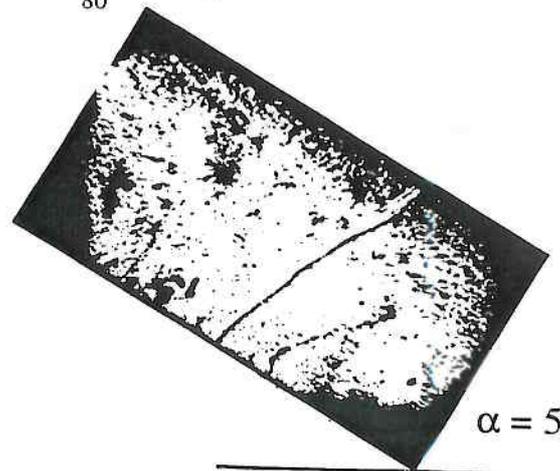
$\alpha = 0^\circ$



$\alpha = 70^\circ$



$\alpha = 25^\circ$



$\alpha = 59^\circ$

Figure III 4

évolution du front de phase en fonction de l'angle $\alpha = (\vec{G}, \vec{c})$

I $0^\circ \leq \alpha \leq 5^\circ$ le front de phase quasi plan est approximativement perpendiculaire à \vec{c}

II $5^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ$ il est possible d'obtenir au centre de l'échantillon un front de phase quasi plan dont l'angle β par rapport à (001) croît avec α

III $\alpha \geq 60^\circ$: il n'est plus possible d'observer de front de phase quasi plan; le front apparaît comme un zigzag suivant a_2

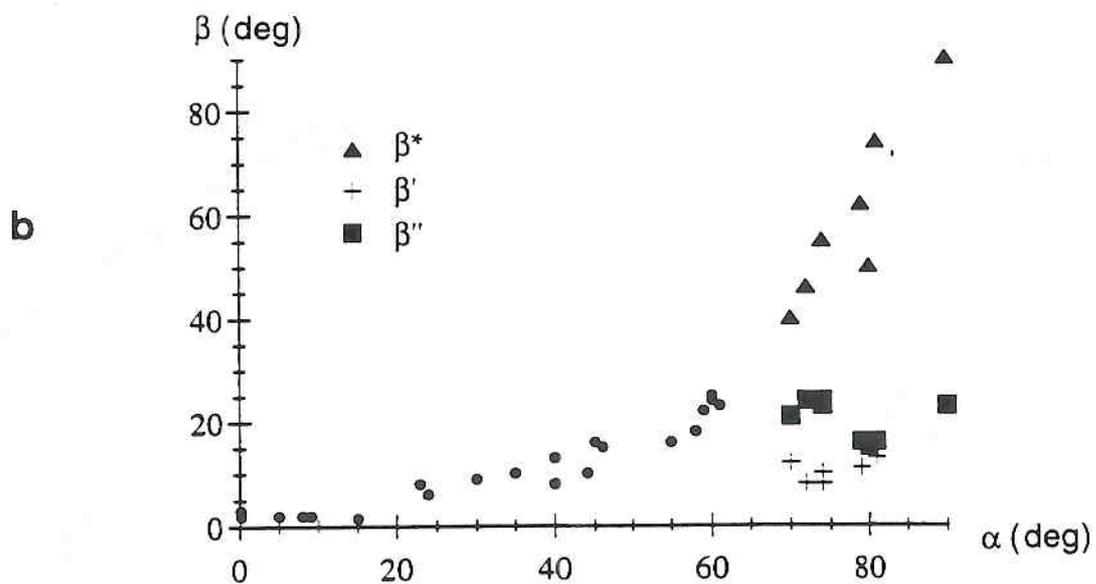
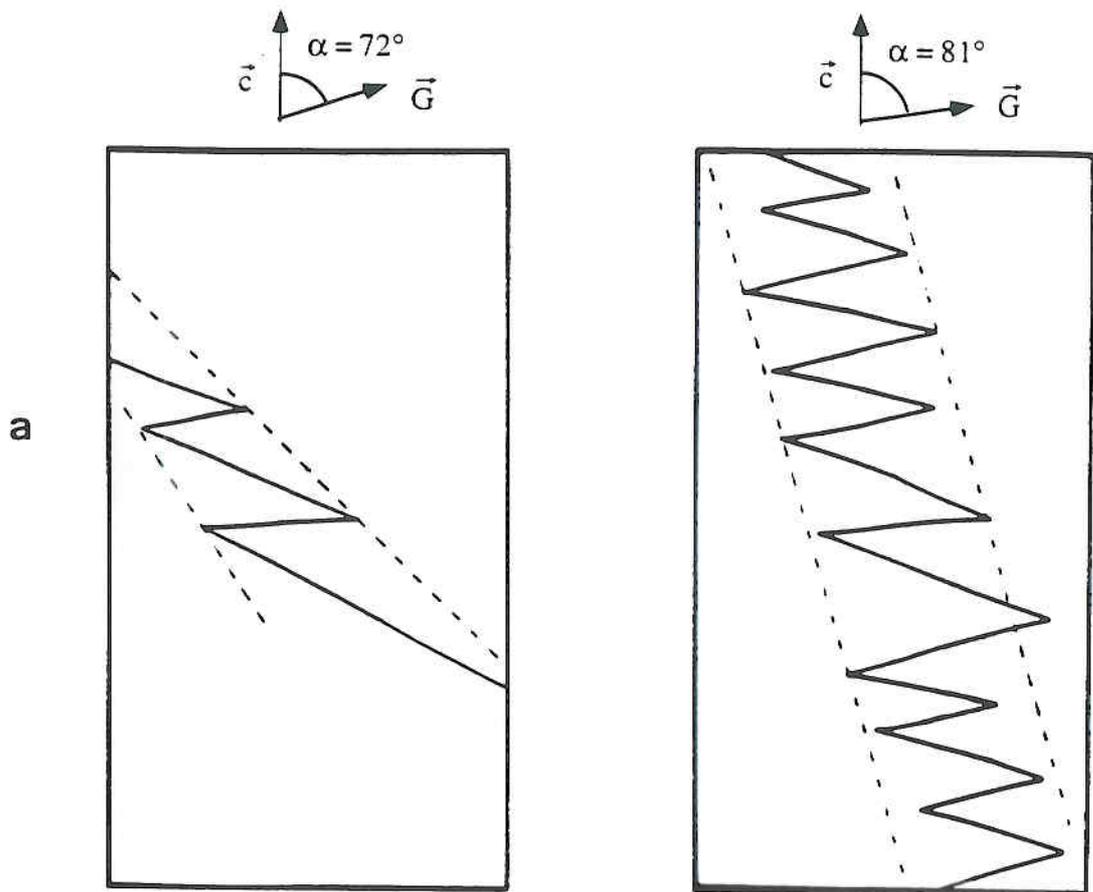


Figure III 5

a. schéma de front de phase en zigzag pour deux valeurs différentes de $\alpha = 72^\circ$ et $\alpha = 81^\circ$

b. variation avec α de β^* (angle entre l'enveloppe des dauges et le plan (001))
de β' et β'' angles des parties planes du front avec (001)

Compte-tenu de la difficulté qu'il y a à obtenir avec les thermosondes de platine situées au niveau du support (hublot) et quelques centimètres au-dessus, une bonne reproductibilité des mesures de T , ces courbes sont tracées en fonction de la température (mesurée sur la thermosonde proche de la face la plus basse de l'échantillon). L'origine des températures T^*_1 correspond (dans ce cycle PF) à la nucléation de la phase ferroélectrique dans la phase paraélectrique. La translation des lois de Curie en température est évidente. Pour l'interpréter, observons les schémas de la figure III 7a qui représentent les positions de l'échantillon observé suivant α_1 pour diverses valeurs de α . Les mesures antérieures permettent d'affirmer que le gradient thermique extérieur est, en première approximation, linéaire. L'échantillon, suivant la valeur de α , est situé entre deux isothermes (dans l'hypothèse où sa présence ne les perturberait pas) différentes : l'écart de température entre deux points de l'échantillon est maximum pour h maximum, soit comme un calcul géométrique simple le montre pour α entre 20° et 40° . Ce résultat géométrique correspond à la courbe continue de la figure III 7b. Les points placés sur le même graphe correspondent aux écarts de température mesurés sur la même thermosonde lors de l'apparition (T^*_1) et de la disparition (T^*_2) de la coexistence de phase. L'accord est relativement bon et conforte l'hypothèse d'un gradient thermique linéaire qui se translate lorsque la température décroît. Si nous prenons cette hypothèse simple, l'écart de T à l'intérieur de l'échantillon serait également de $\Delta T = T^*_2 - T^*_1$ et pourrait expliquer l'évolution des lois de Curie. On sait en effet que la loi de Curie d'un échantillon isotherme est donnée (phase paraélectrique) par :

$$\frac{1}{\epsilon'} = A (T - T_0)$$

Cette loi est modifiée par le gradient thermique existant et l'orientation de l'échantillon dans ce gradient. Les translations en température des courbes $1/\epsilon'_c(T)$ de la figure III 6a sont ainsi expliquées convenablement au chapitre VII.

Grâce aux résultats de ce chapitre, nous pouvons conclure comme suit :

- L'orientation du front de phase énergétiquement la plus favorable semble être le plan (001),
- L'action d'un gradient thermique peut modifier l'orientation du front de phase mais, il n'est jamais possible d'observer des parties planes du front faisant avec (001) un angle supérieur à 25° .

Il est nécessaire d'éclaircir les formes en zigzag notamment sur les angles observés dans le cas de gradients d'intensités différentes.

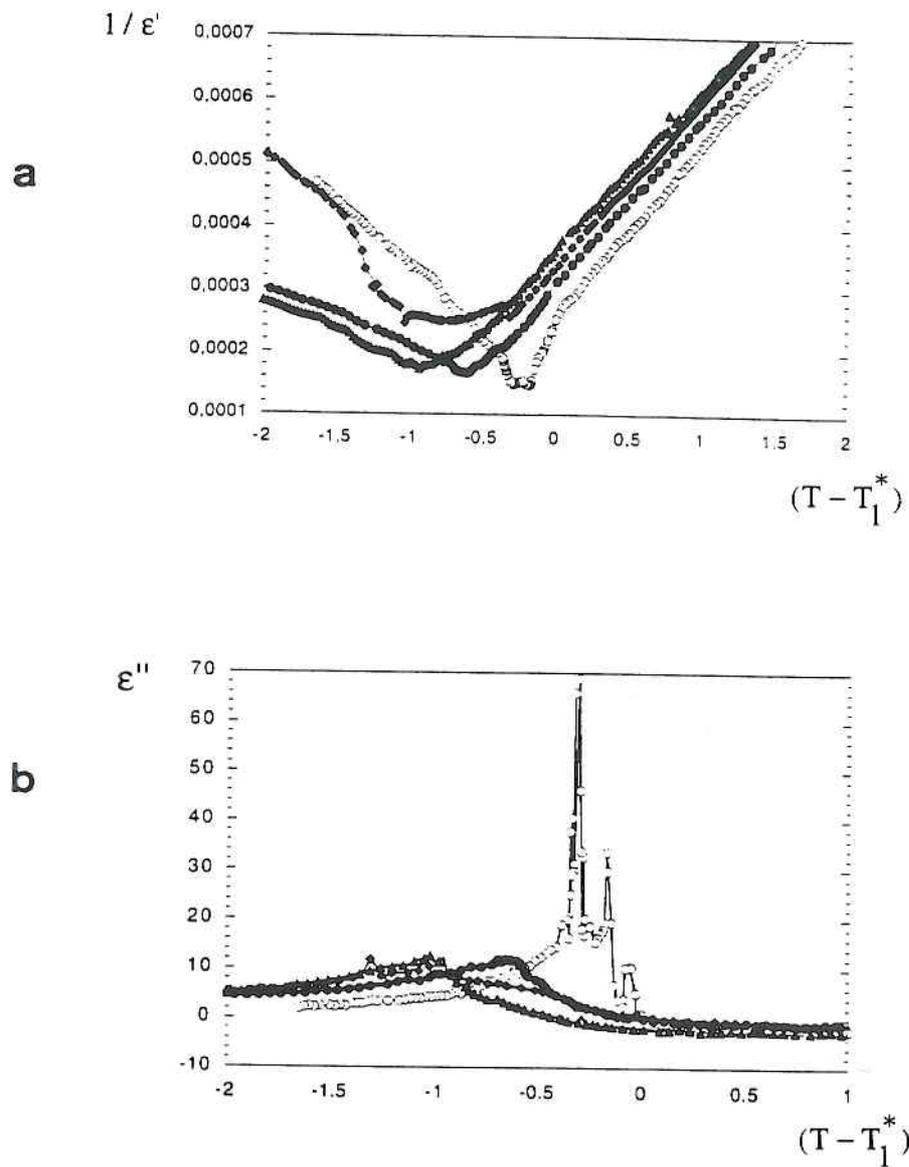


Figure III 6

a. inverse de la constante diélectrique ϵ' dans un cycle PF en fonction de $T - T_1^*$;
 T est la température mesurée et T_1^* la valeur mesurée lors de l'apparition de la phase
ferroélectrique

(l'angle $\alpha = (\vec{G}, \vec{c})$ est le paramètre: $(\diamond) = 0^\circ$, $(\triangle) = 23^\circ$, $(\bullet) = 69^\circ$, $(\circ) = 90^\circ$)

b. variation de ϵ'' dans les mêmes conditions

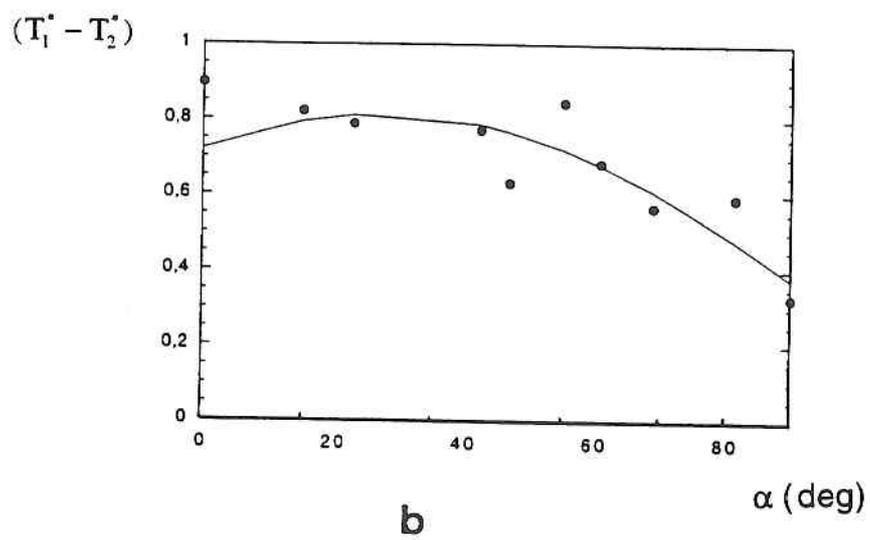
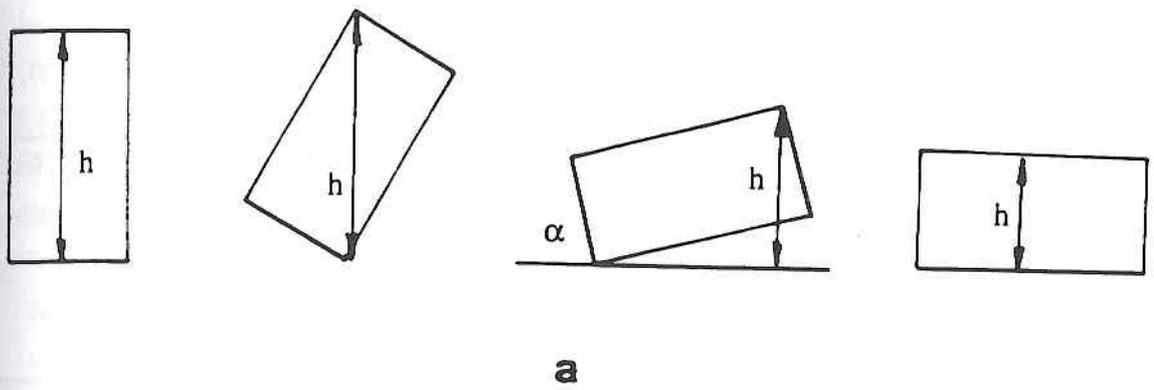


Figure III 7

- a. représentation schématique de l'échantillon pour diverses valeurs de α
- b. écart de température mesuré entre le début et la fin de la coexistence de phase (\bullet);
 courbe continue: écart calculé géométriquement, en fonction de α

IV . COEXISTENCE DE PHASES DANS UN GRADIENT THERMIQUE D'INTENSITE VARIABLE

Nous avons choisi d'étudier l'importance du module de \vec{G} sur la forme du front de phase dans le cas où \vec{G} et \vec{c} sont perpendiculaires (fronts en forme de zigzag). Les échantillons sont des parallélépipèdes dont les faces sont soit les plans tétraonaux, soit les plans orthorhombiques. Ainsi les divers paramètres qui peuvent agir sur l'orientation des parties planes du front de phase sont considérés.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le chapitre précédent nous a permis de constater l'importance de α , angle entre le gradient thermique \vec{G} et l'axe \vec{c} . Mais, pour toutes les valeurs de α , les portions planes du front de phase, font avec (001) des angles β qui restent inférieurs à 25° . C'est lorsque \vec{G} et \vec{c} sont perpendiculaires que l'on observe les valeurs de β les plus importantes. Nous travaillerons donc dans ce cas ($\alpha = 90^\circ$) en modifiant le module de \vec{G} .

La variation du gradient thermique, dans la cellule à échange gazeux est réalisée en utilisant le "four" décrit dans l'annexe 1 (cylindre avec un élément chauffant sur la partie supérieure de la cellule). Les observations seront menées simultanément suivant les axes a_1 et a_2 ce qui permet de reconstituer le front de phase. Un laser Hélium-Néon traverse l'échantillon suivant la direction c , et comme décrit antérieurement, la figure de diffraction renseigne sur l'existence des domaines ferroélectriques et leurs orientations.

Les résultats présentés ci-après correspondent à deux échantillons de très bonne qualité, démontrée par les mouvements réguliers du front de phase : le premier a la forme d'un parallélépipède dont les faces sont parallèles aux plans tétraonaux ($a_1 \times a_2 \times c = 5,5 \times 4,4 \times 7,4 \text{ mm}^3$), l'autre dont les faces sont parallèles aux plans orthorhombiques ($a'_1 \times a'_2 \times c = 9 \times 8,9 \times 6 \text{ mm}^3$). La vitesse de refroidissement (et de chauffage) est similaire pour une échantillon donné, quel que soit le module du gradient thermique : $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ K/min}$ pour l'échantillon "tétraonaux" et $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K/min}$ pour l'échantillon "orthorhombique". Le module du gradient thermique à l'extérieur de l'échantillon G_e est modifié par le courant électrique du four (annexe 1) et G_e reste constant dans la région où l'échantillon est situé comme les mesures effectuées à l'aide de thermosondes de platine le démontrent.

Par contre, la répartition des isothermes dans l'échantillon peut être beaucoup plus complexe comme les formes du front de la figure III 3 l'ont déjà illustré. Une étude est proposée chapitre VI qui tient compte de la conductivité très supérieure de l'échantillon comparée à celle de l'hélium d'une part, de la forme des échantillons d'autre part. Il est clair que les isothermes sont très influencés par la proximité des bords de l'échantillon notamment des coins. Nous n'aborderons pas ce problème dans le présent chapitre et nous nous limitons à l'observation de fronts de phases au centre de l'échantillon. Dans cette région de l'échantillon, la variation des isothermes ne correspond qu'à une translation si la vitesse du front est suffisamment lente pour que les échanges thermiques s'effectuent sans

modification importante de la température. Comme nous l'avons décrit à la fin du premier chapitre, il est possible de tracer la variation de température en un point extérieur et la variation de position du front. La dépendance est linéaire dans la partie centrale de l'échantillon (sur plusieurs millimètres) et la valeur du gradient thermique interne G_i peut donc en être déduite. De telles mesures démontrent que le gradient thermique G_i peut être considéré comme constant dans la partie centrale des échantillons. Les résultats de ce chapitre correspondent à ces conditions expérimentales, et les relations G_e (G_i) sont données dans chaque situation étudiée.

TRANSITIONS PARAELECTRIQUE-FERROELECTRIQUE (PF) ET FERROELECTRIQUE-PARAELECTRIQUE (FP)

Cycle PF

Décrivons une transition qui correspond à $G_i = 0,1$ K/mm, en commentant la série de photographies de la figure IV 1 et les courbes $\epsilon'_c(T)^{-1}$, $\epsilon''_c(T)$ de la figure IV 2. L'apparition des dagues du front de phases (A) se produit tout d'abord dans les coins inférieurs de l'échantillon (face la plus froide). C'est la face de contact de l'échantillon avec un hublot support en verre de conductivité proche de celle du DKDP. Ceci explique la création d'une dague isolée au milieu de cette face (en B). Les dagues envahissent ensuite toute la face froide a_1 . La constante diélectrique pendant ce temps augmente légèrement en quittant la loi de Curie (de A à C figure IV 2) et la constante de perte ϵ''_c n'évolue pratiquement pas. Aucune diffraction du pinceau laser se propageant suivant c n'est observée, ce qui laisse supposer des dagues ferroélectriques monodomains ou des domaines très petits par rapport à la longueur d'onde de la lumière (les derniers résultats obtenus sur ce point par R. Cach sont donnés en annexe 2).

En C, le front de phase quitte la face a_1 . Des figures de diffraction apparaissent issues des régions situées sous le front démontrant l'existence des domaines alors que les dagues continuent à rester monodomains. Dans la plupart des cas, l'orientation des domaines est perpendiculaire au gradient thermique (dans les plans a_1). Le front de phase en zigzag traverse tout l'échantillon sans modification significative de forme (de C à E) avec des valeurs fluctuantes de ϵ'_c et des valeurs importantes et variables de ϵ''_c liées à l'accroissement du volume polydomaine et aux réarrangements. En

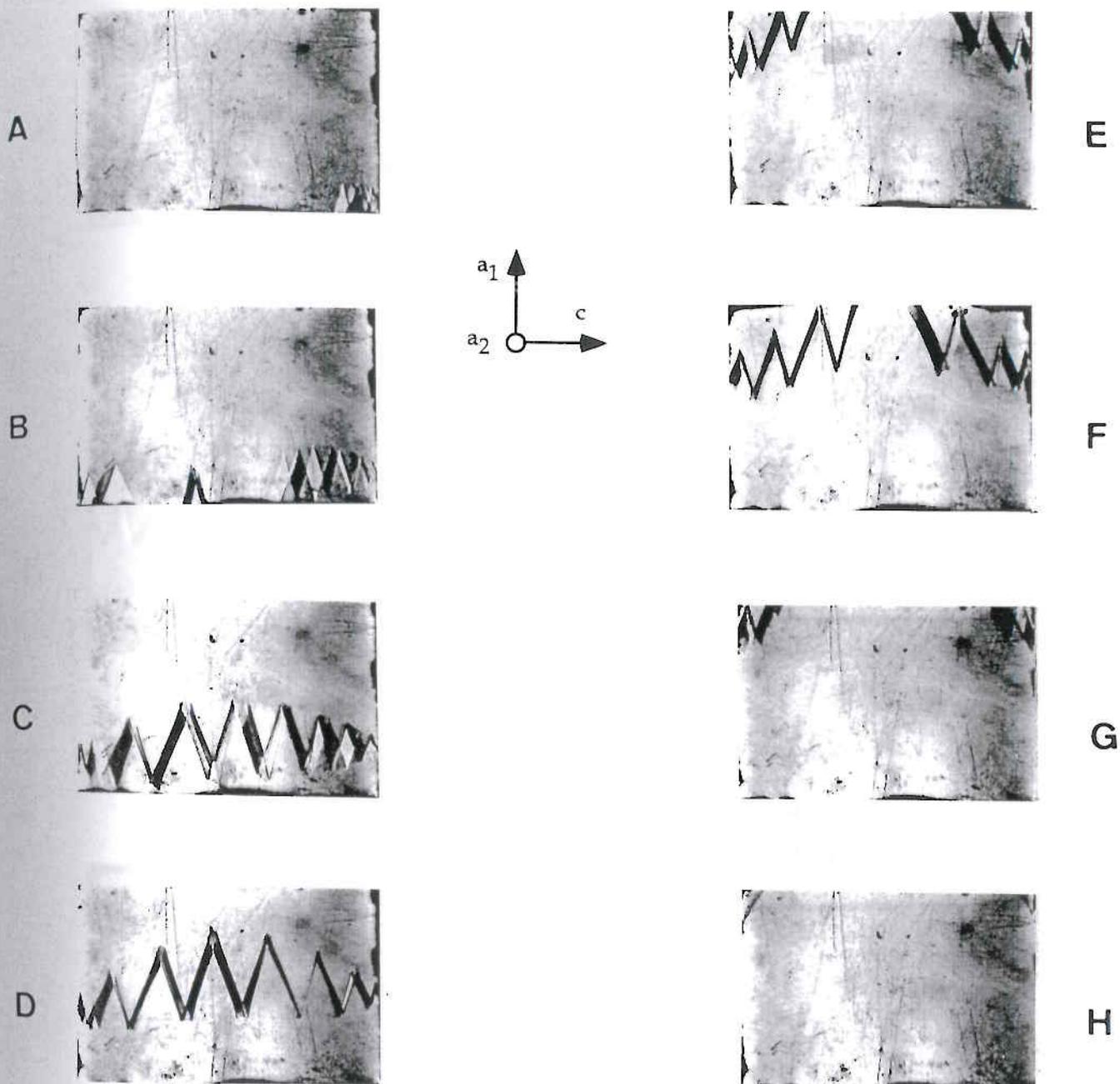
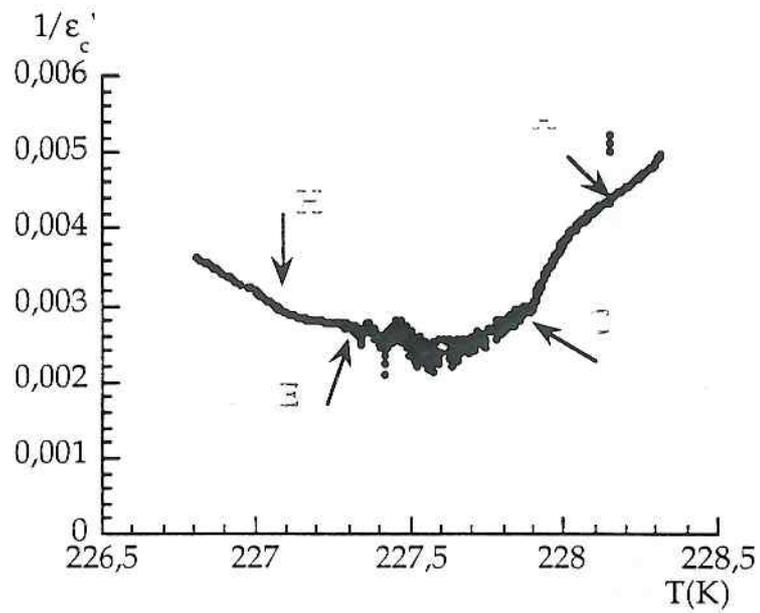


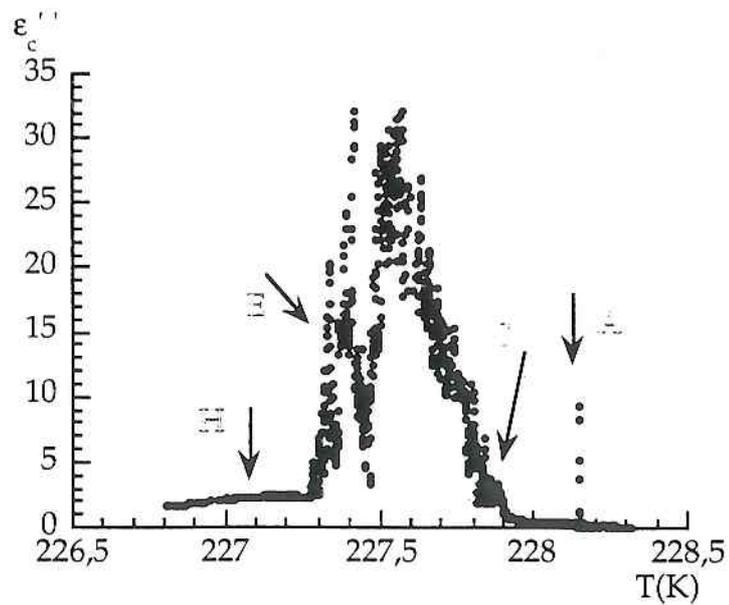
Figure IV 1

Evolution du front de phase dans une section a_2 lors d'une transition paraélectrique - ferroélectrique

les situations A,C,E,H sont indiquées sur les courbes $\epsilon'(T)^{-1}$ et $\epsilon''(T)$ de la figure IV 2



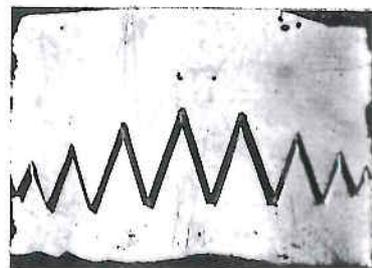
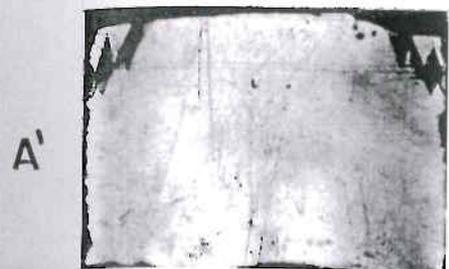
a



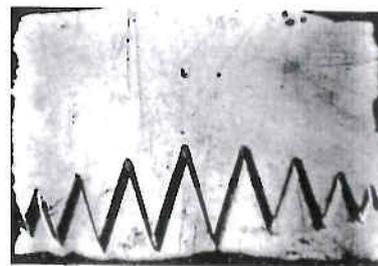
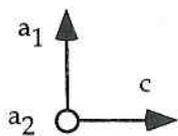
b

Figure IV 2

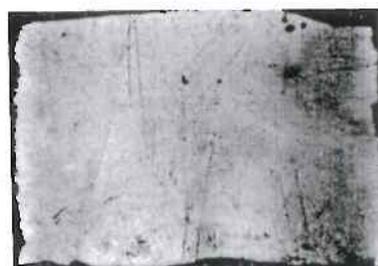
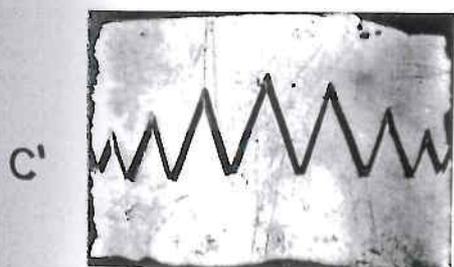
Variation de $\varepsilon'(T)^{-1}$ et $\varepsilon''(T)^{-1}$ pendant la coexistence de phase d'une transition PF; les indications A,C,E,H correspondent aux situations décrites sur la figure IV 1



D'



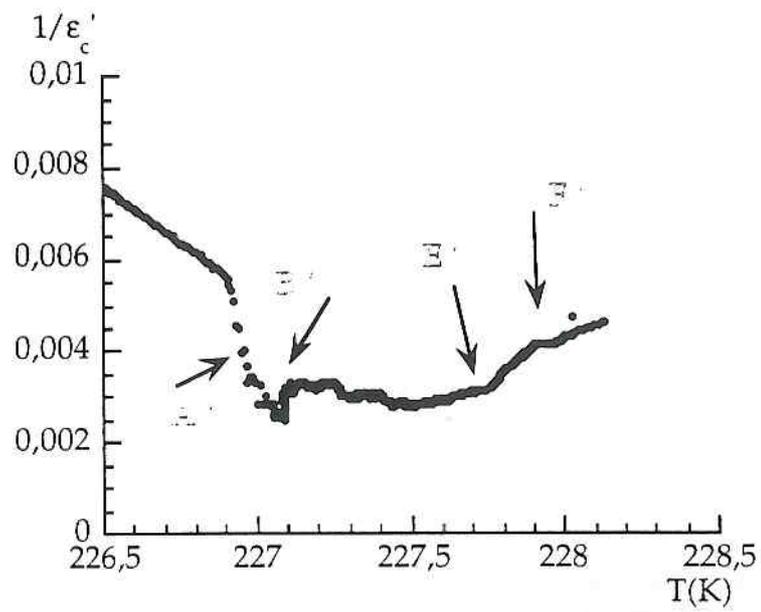
E'



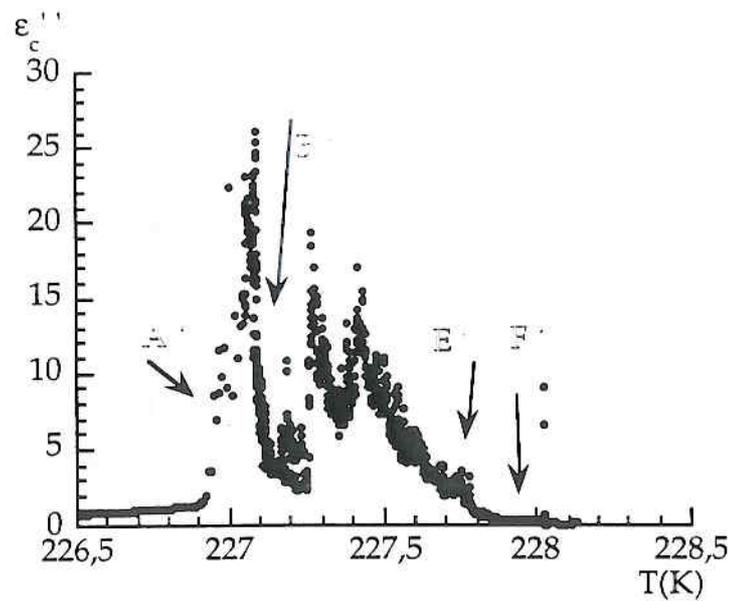
F'

Figure IV 3

Évolution du front de phase lors d'un cycle FP observé dans une section a_2



a



b

Figure IV 4

Variation de $\epsilon'(T)^{-1}$ et $\epsilon''(T)^{-1}$ pendant la coexistence d'une transition FP; les indications A, B, E, F correspondant aux situations indiquées sur la figure IV 3

E, le front de phase atteint la face a_1 supérieure de l'échantillon, face chaude en contact avec l'hélium gazeux. L'influence des coins en ce qui concerne les isothermes est évidente et l'on observe de E à H les dagues qui régressent vers les deux coins jusqu'à disparaître. Pendant cette translation des dagues suivant c , ϵ'_c et ϵ''_c n'ont pas de variations importantes. Enfin en H, l'échantillon est entièrement ferroélectrique polydomaine.

Cycle FP

Dans le cycle FP illustré par les photographies de la figure IV 3 et les courbes $\epsilon'_c(T)^{-1}$ et $\epsilon''_c(T)$ de la figure IV 4, on observe des valeurs de ϵ'_c et ϵ''_c inférieures à celles du cycle PF. Ce résultat, classique, correspond à la stabilisation de la texture en domaines (pendant douze heures quelques degrés sous la transition). On observe nettement la croissance de ϵ'_c et ϵ''_c lors de l'apparition du front de phase (en A'). Cette croissance précède d'ailleurs quelque peu l'observation du front de phase. Sans doute, il ne nous est pas possible de détecter optiquement la création de la phase ferroélectrique lorsqu'elle n'a pas atteint le volume suffisant. Lorsque le front balaye l'échantillon (de B' à E') dans la direction a_1 , ϵ'_c change peu alors que ϵ''_c subit des variations.

Enfin, le front sur la face froide a_1 de l'échantillon se sépare avec déplacement des dagues vers les deux coins. ϵ''_c reste constant et la variation de ϵ'_c est très régulière (de E' à F'). Pendant tout le cycle, la figure de diffraction créée par les domaines est lumineuse avec des taches régulières, preuve d'une texture en domaines stable et de largeurs assez constantes. Le front de phase ne fait que balayer cette texture sans la modifier dans la région ferroélectrique.

EVOLUTION DU FRONT DE PHASE EN FONCTION DU GRADIENT THERMIQUE

Echantillon coupé suivant les plans tétraonaux

Les résultats décrits ci-après correspondent à des formes de fronts de phases observées dans la partie centrale des échantillons, lorsque, comme décrit antérieurement, ils traversent d'une face a_1 à l'autre, en déplacement régulier et sans modification notable de leur forme. Nous ne commenterons

pas les mesures effectuées simultanément de ϵ'_c et ϵ''_c pour ne pas alourdir l'exposé.

Les formes du zigzag observées suivant a_2 d'une part et les photographies correspondantes prises suivant a_1 d'autre part, au milieu de l'échantillon, sont données dans les figures IV 5 et IV 6, le paramètre étant le gradient thermique extérieur G_e . La figure IV 5 correspond à des transitions PF, la figure IV 6 à des transitions FP. Il est évident qualitativement que le nombre de dagues augmente avec l'intensité de G_e et que les angles entre les diverses branches du zigzag ne se modifient pas notablement (que la transition soit PF ou FP).

Comme déjà décrit, nous évaluons le gradient intérieur G_i en suivant une partie du front (l'arête de la dague centrale) en même temps que la température mesurée hors de l'échantillon. Il est ainsi possible de tracer l'évolution de G_i en fonction de G_e . La figure IV 7 donne cette dépendance linéaire (mesures effectuées dans la région centrale de l'échantillon). La distance $2e$ donnée en IV 8 correspond à la hauteur du triangle isocèle médian du front et sa décroissance lorsque G_i croît est évidente. Enfin le front en zigzag n'est pas de hauteur constante ce qui peut-être dû soit à un effet des bords pour des raisons mécaniques, soit à une répartition des isothermes. Nous avons en ce sens, en suivant les arêtes du zigzag, évalué dans la partie centrale la largeur de la zone de coexistence en fonction de G_i (figure IV 9).

Echantillon coupé suivant les plans orthorhombiques

Les mêmes expériences d'observation du front de phase sur des échantillons où \vec{G}_e et \vec{c} sont perpendiculaires furent également réalisées avec des parallélépipèdes dont les faces correspondent aux plans orthorhombiques (figure IV 10). Le gradient thermique est alors orienté suivant $\vec{a}'_2 = \vec{a}_2 - \vec{a}_1$. Les photographies prises suivant l'axe a'_1 de la figure IV 10a, b, c, d pour diverses valeurs de G_e montrent une certaine similarité avec celles obtenues dans le cas de l'échantillon "tétraogonal". Les mêmes études conduisent à la loi linéaire entre le gradient intérieur G_i en fonction de G_e (figure IV 11), à la variation décroissante de la dimension $2e$ de la dague centrale avec G_i croissant (figure IV 12), à la variation de la région de coexistence avec G_i (figure IV 13). Les résultats sont très semblables dans le cas "orthorhombique" et dans le cas "tétraogonal" avec toutefois pour de mêmes valeurs de G_i , des hauteurs $2e$ toujours supérieures dans le cas

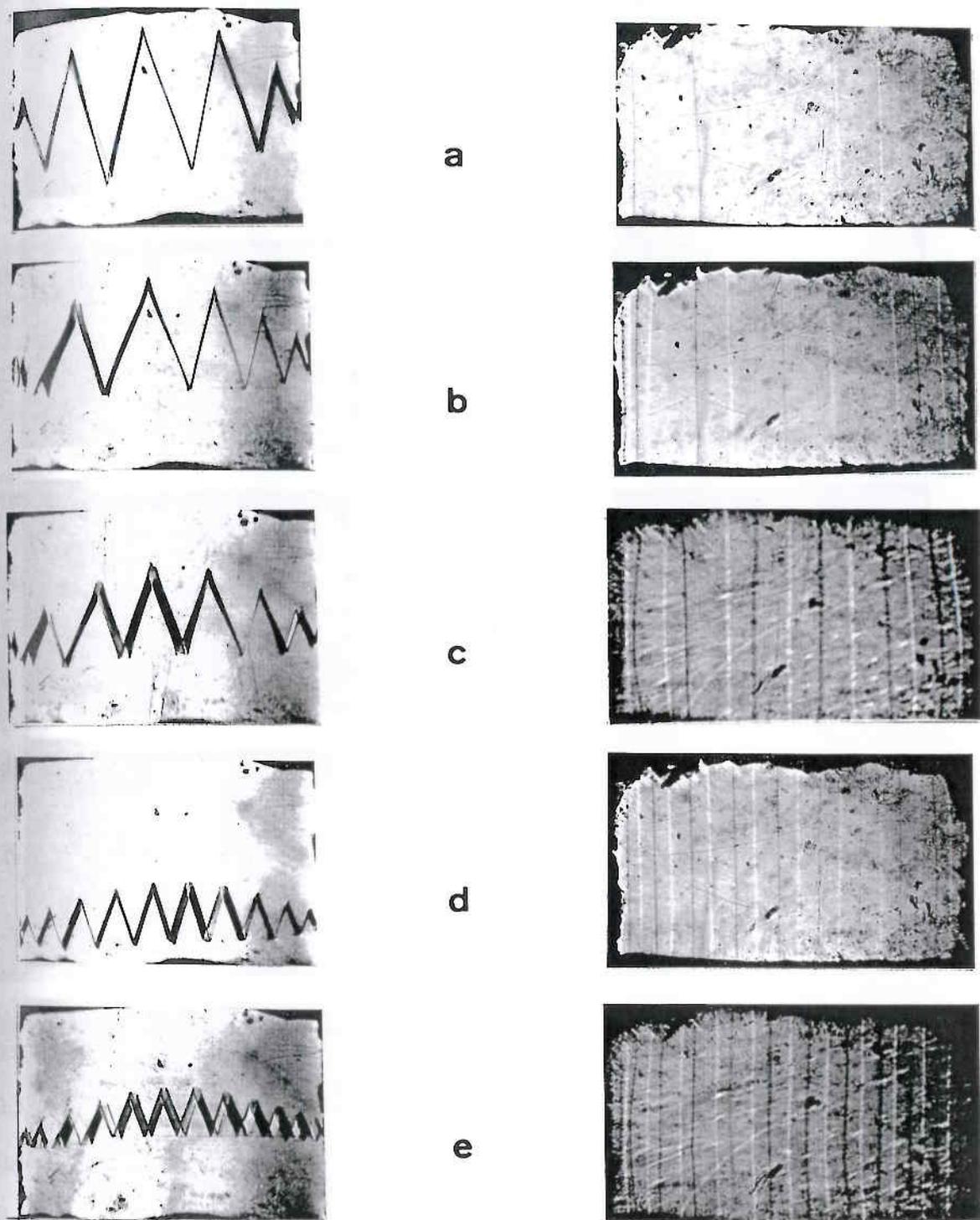


Figure IV 5

Évolution des formes du front de phases au milieu de l'échantillon lors d'une transition PF pour divers valeurs du gradient thermique extérieur G_e

- a. $G_e = 0,2 \text{ K/mm}$, b. $G_e = 0,5 \text{ K/mm}$, c. $G_e = 1 \text{ K/mm}$,
d. $G_e = 2 \text{ K/mm}$, e. $G_e = 3 \text{ K/mm}$

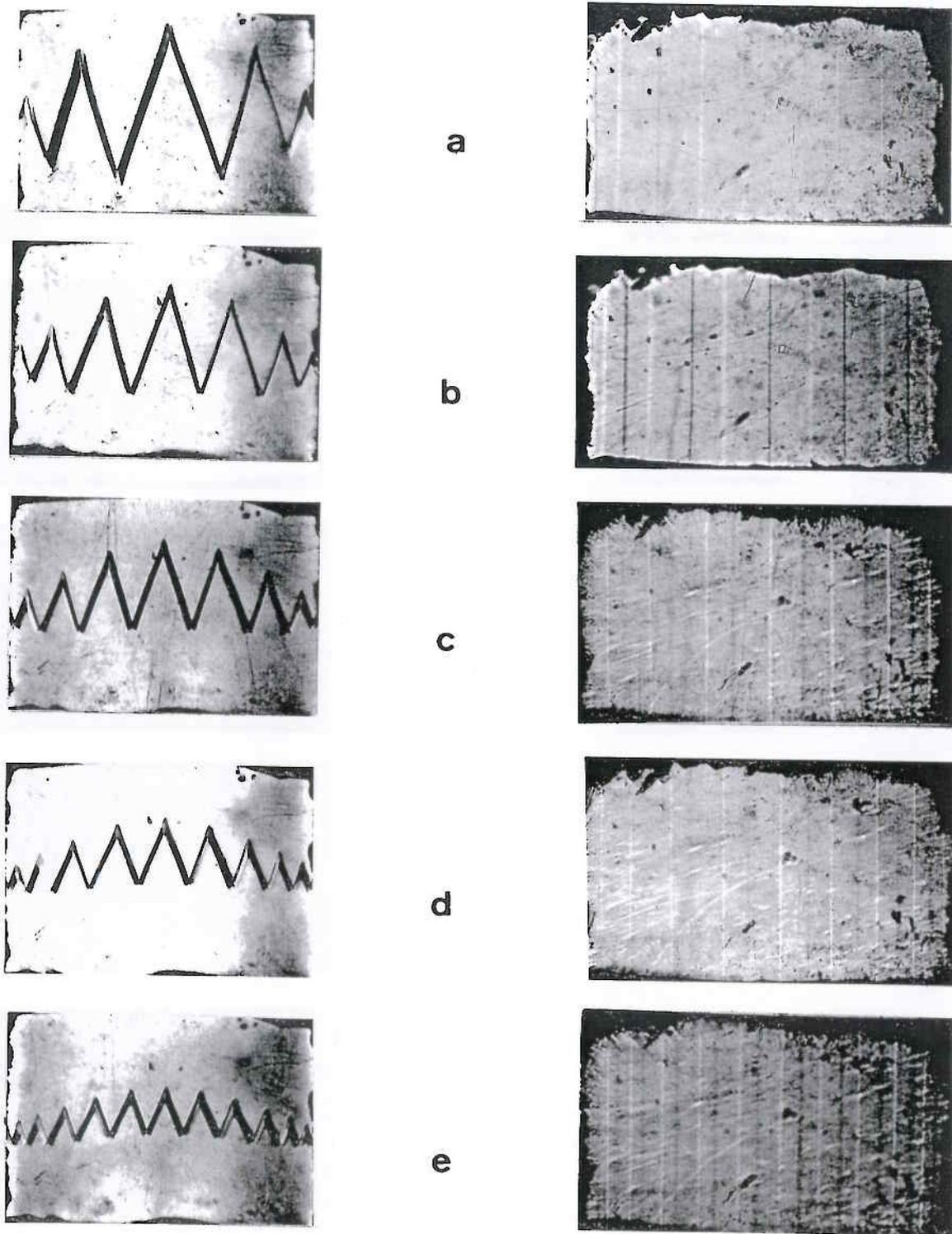


Figure IV 6

Évolution des formes du front de phases au milieu de l'échantillon lors d'une transition FP pour divers valeurs du gradient thermique extérieur G_e

a. $G_e = 0,2 \text{ K/mm}$, b. $G_e = 0,5 \text{ K/mm}$, c. $G_e = 1,2 \text{ K/mm}$,
d. $G_e = 2 \text{ K/mm}$, e. $G_e = 3 \text{ K/mm}$

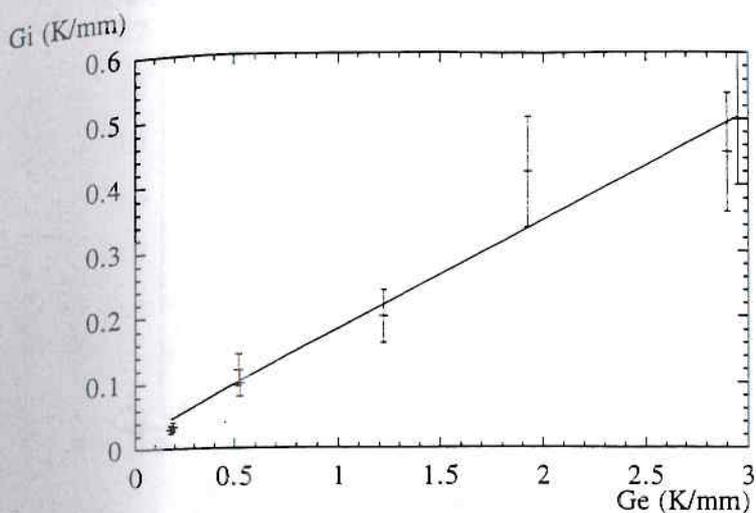


Figure IV 7

Variation du gradient thermique G_i en fonction du gradient thermique extérieur à l'échantillon G_e (cristal suivant les plans tétraonaux)

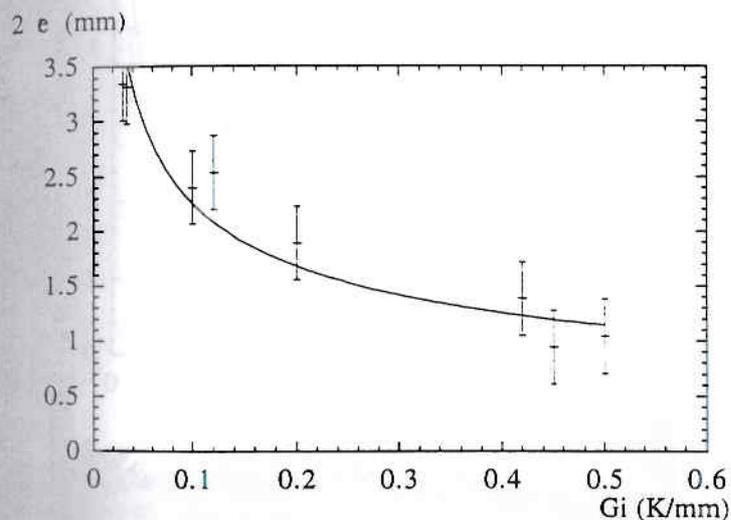


Figure IV 8

Variation de la hauteur de triangle central du front en fonction de G_i (cristal suivant les plans tétraonaux)

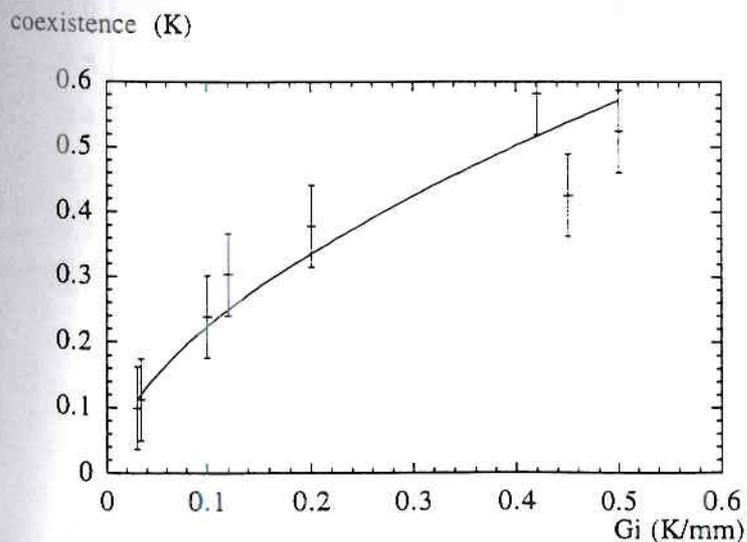


Figure IV 9

Variation au centre de l'échantillon de la région de coexistence des phases en fonction de G_i (cristal suivant les plans tétraonaux)

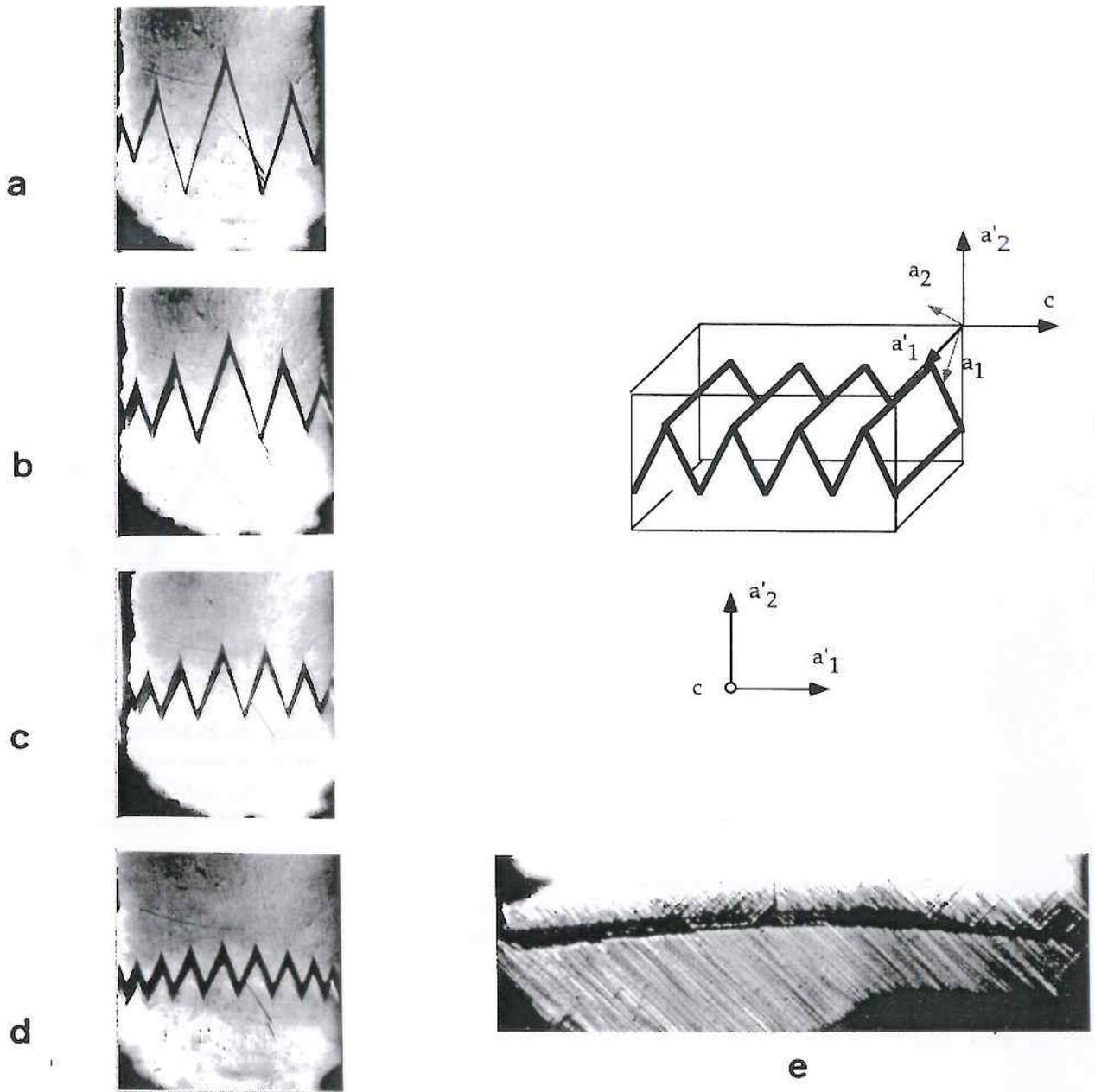


Figure IV 10

Variation de la forme du front observé dans la direction $\vec{a}'_1 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$ dans un échantillon dont les faces correspondent aux plans orthorhombiques; le paramètre est le gradient thermique extérieur

a. $G_e = 0,12 \text{ K/mm}$, b. $G_e = 0,33 \text{ K/mm}$, c. $G_e = 0,8 \text{ K/mm}$,
d. $G_e = 2,4 \text{ K/mm}$

e.

Photographie des textures en domaines (section c) avec $G_e = 2,4 \text{ K/mm}$ qui montre la forme courbée du front de phase

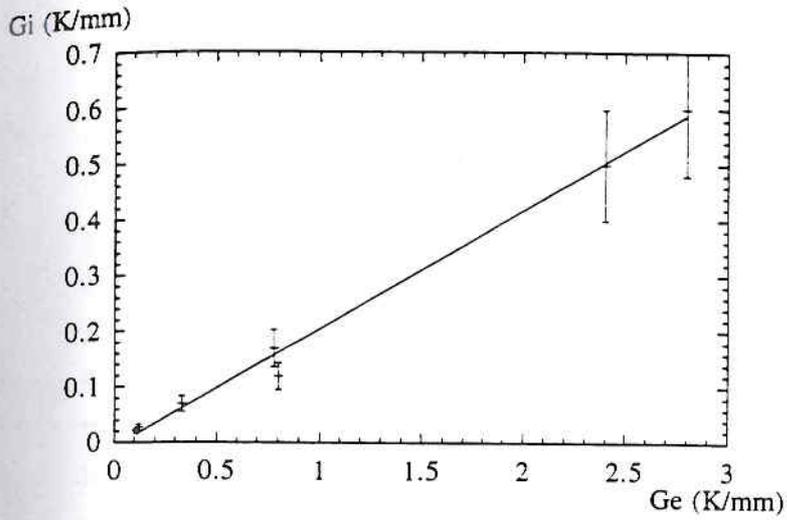


Figure IV 11

Variation du gradient thermique intérieur estimé G_i en fonction du gradient thermique extérieur à l'échantillon G_e (cristal suivant les plans orthorhombiques)

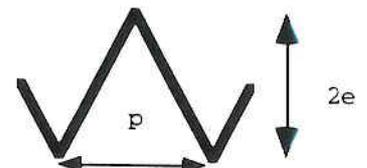
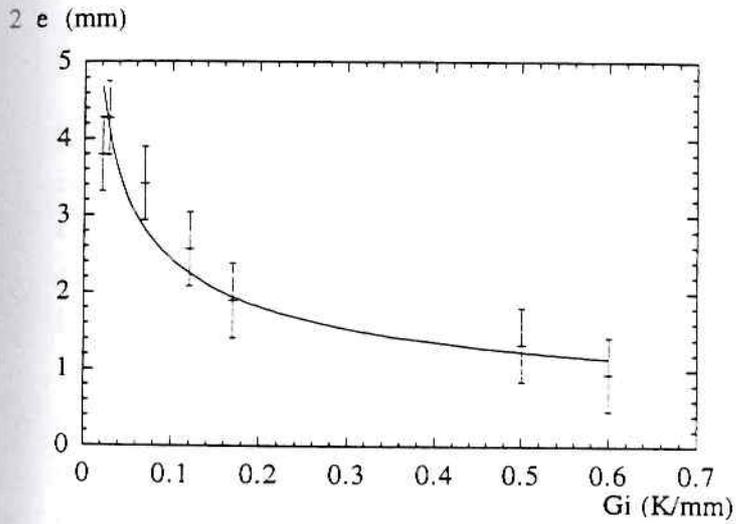


Figure IV 12

Variation de la hauteur du triangle central du zigzag avec G_i (cristal suivant les plans orthorhombiques)

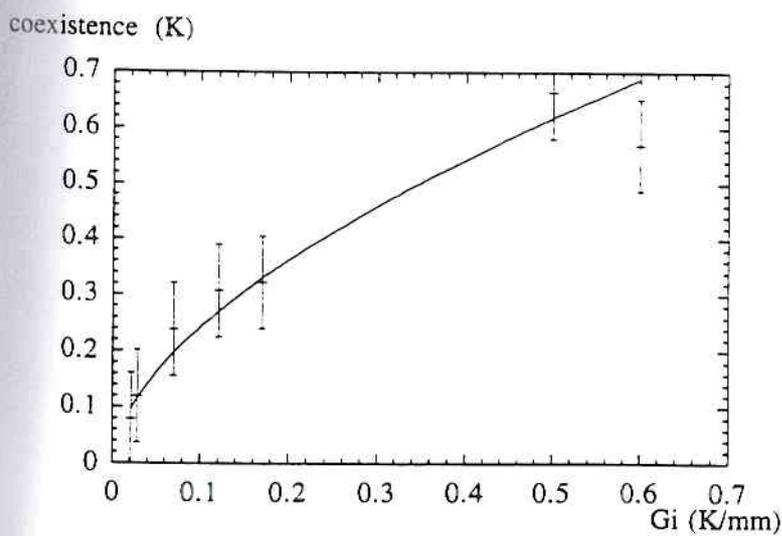


Figure IV 13

Évolution de la région de coexistence au centre de l'échantillon avec G_i (cristal suivant les plans orthorhombiques)

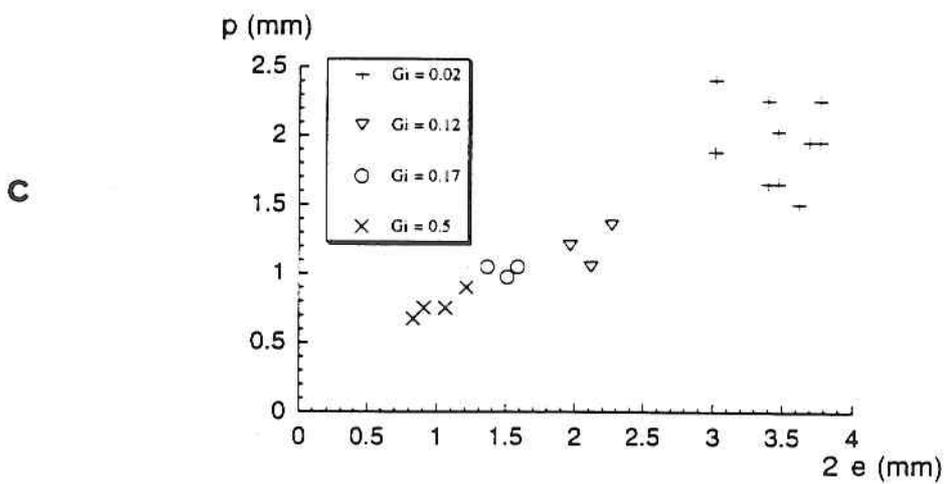
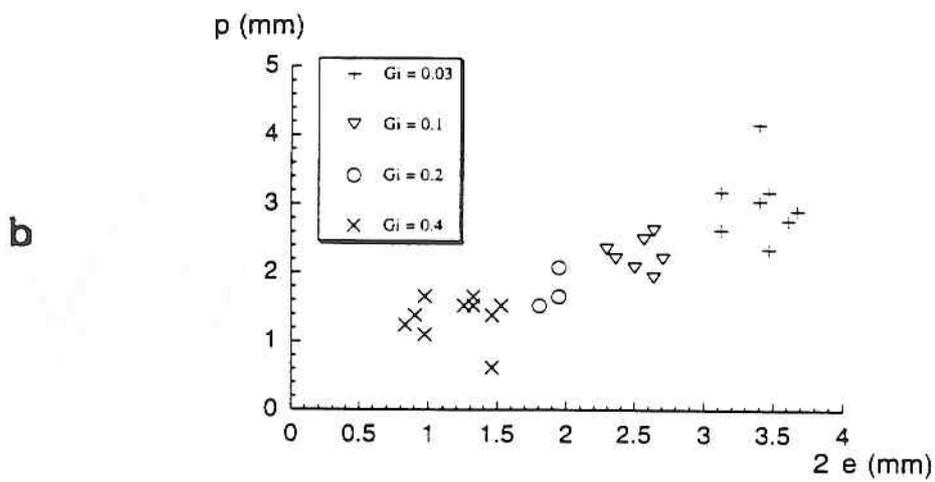
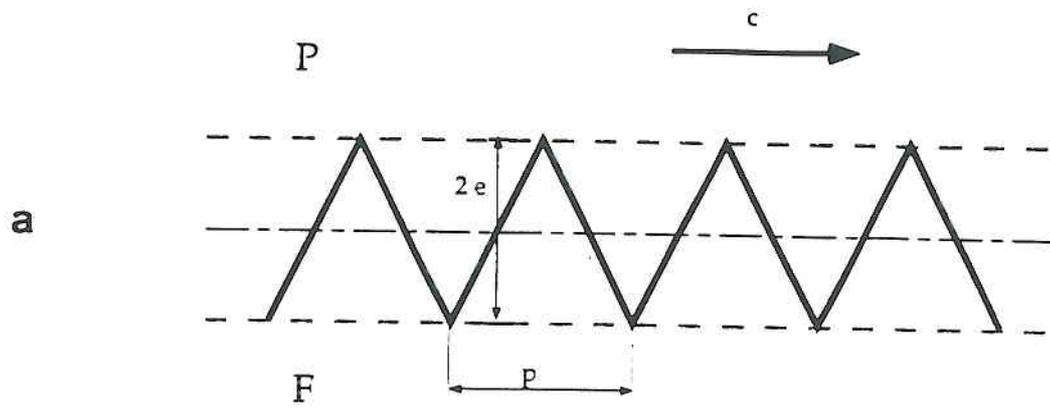


Figure IV 14

a. schéma d'un zigzag (front de phase) et définition des dimensions p et $2.e$ caractérisent la forme du front de la partie centrale

b. et c. variation de p en fonction de $2 e$ lors de divers cycles (G_e différents PF et FP) pour des échantillons "tetragonale" b. et "orthorhombique" c (l'unité G_i en K/mm)

"orthorhombique", c'est-à-dire des angles β toujours légèrement plus faibles que ceux constatés dans les cas "tétraogonal" (comparer les figures IV 8 et IV 12). Mais la précision dans l'évaluation de β est moindre : nous voyons que les zigzag observés suivant a'_1 correspondent à des traits épais et ce, d'autant plus que G_i augmente. L'explication est donnée dans la photographie de la figure IV 10e prise dans la direction c : outre la texture en domaines, on voit nettement que les arêtes des zigzag, du front de phase, ne sont pas planes mais courbes. Ceci explique que leur projection dans la section a'_1 donne ces traits épais. Du point de vue physique, ces courbures peuvent être attribuées à une répartition moins plane, homogène des isothermes, ou à des effets mécaniques différents des bords. L'allure générale des phénomènes reste néanmoins très semblable au cas "tétraogonal".

CONCLUSION

Les résultats obtenus en faisant varier l'intensité du gradient thermique dans des échantillons tels que \vec{G} et \vec{c} soient perpendiculaires, confirment ceux obtenus en modifiant l'orientation de \vec{G} par rapport à \vec{c} . Certes des effets de bords existent et leur étude ultérieure constitue un thème intéressant, mais dans une région où le gradient thermique est homogène, avec un front de phase de forme stable, l'angle entre une partie plane du front et le plan (001) varie peu en fonction des conditions expérimentales dans des échantillons où \vec{G} et \vec{c} sont perpendiculaires. Nous avons tracé figure IV 14 les largeurs et hauteurs du triangle central des zigzag pour toutes les situations possibles de gradients (G_i différents), de transitions (PF et FP). Les points indiquent une variation quasi linéaire et les angles β qui peuvent en être déduits sont :

- pour l'échantillon aux faces tétraogonales : $\beta = 25^\circ \pm 5^\circ$
- pour l'échantillon aux faces orthorhombiques : $\beta = 18^\circ \pm 4^\circ$

Les résultats expérimentaux sont maintenant suffisants pour analyser les modèles théoriques qui pourraient rendre compte convenablement de cette réalité.

V . MODELES MECANQUES DE FRONTS DE PHASE

Divers modèles sont proposés pour expliquer les orientations constatées du front de phase et ses formes. Partant de modèles purement géométriques, on aboutit à un bilan complet de l'énergie mécanique.

Les formes de fronts de phase observées dans les chapitres précédents illustrent l'action de différents types d'énergies : en volume, action des bords... etc. Mais le résultat le plus évident est la forme plane ou quasiplane du front, qui peut devenir (zigzag) un arrangement de parties planes avec des orientations particulières. C'est ce que nous allons tenter d'expliquer plutôt que de chercher à faire un bilan de toutes les énergies sur la totalité de l'échantillon. Nous simplifions notre approche comme suit.

- Le système est considéré comme étant dans un état stationnaire (non évolutif au cours du temps).
- Le gradient thermique a une importance très grande puisque son action peut être comparée à celle d'une autre grandeur vectorielle telle que le champ électrique. Toutefois nous considérerons souvent qu'il définit surtout la région de coexistence dans l'échantillon (entre les isothermes T_0 et T_1 , températures définies au chapitre I). Le volume où la métastabilité des deux phases est possible est d'autant plus limité dans l'échantillon que le gradient thermique est plus important.

Dans un premier paragraphe, nous chercherons à définir de façon purement géométrique, l'orientation du front de phase supposé plan, en considérant que les déformations des deux phases sont les mêmes dans l'interface : cette interface est supposée cohérente et d'énergie nulle.

Dans le second paragraphe, l'énergie mécanique du front est calculée et sa minimisation recherchée en fonction de l'orientation du front de phase (de l'angle β entre le front et (001)).

Est ensuite considéré le front de phase non cohérent. Partant d'un front de phase cohérent, on modélise à l'aide de quasidislocations puis de dislocations, le fait que la déformation se concentre en certains points ou certaines lignes pour optimiser la relaxation de l'énergie.

Enfin dans un dernier paragraphe, sera étudiée la forme (zigzag) d'un front de phase en faisant un bilan global de l'énergie mécanique, et ce, en présence d'un gradient thermique perpendiculaire à l'axe ferroélectrique.

ORIENTATION D'UNE INTERPHASE COHERENTE

Cherchons à définir l'orientation d'une interface cohérente entre la phase paraélectrique et la phase ferroélectrique. La déformation u_{xx} (ou u_{yy}) n'est pas très bien connue, à l'inverse de u_{zz} bien mesurée et plus importante. Dans ce qui suit, nous considérerons que toutes les autres déformations (négligeables par rapport aux premières du point de vue expérimental), sont

nulles. Cette hypothèse va nous permettre d'étudier d'abord le problème dans un plan et de le généraliser ensuite à trois dimensions.

Analyse dans un plan tétragonal a (problème plan)

Considérons dans un plan xOz (plan tétragonal a) que le cristal dans la phase haute température a une forme circulaire (voir figure V 1). Le passage à la transition déforme le cercle en ellipse dont les axes principaux sont les axes de symétrie. Nous pouvons constater sur la figure V 1 que deux situations sont possibles :

$$\begin{array}{ll} \text{Figure V 1a :} & u_{xx} < 0 \quad , \quad u_{zz} > 0 \\ \text{Figure V 1b :} & u_{xx} > 0 \quad , \quad u_{zz} > 0 \end{array}$$

Dans le premier cas, il existe des points d'intersection entre le cercle et l'ellipse. Si l'interphase passe d'une part par un de ces points, d'autre part, par l'origine du système de coordonnées, elle est cohérente et reliera sans création de contraintes les phases paraélectrique et ferroélectrique. Il n'est par contre pas possible d'obtenir ce résultat dans le second cas (V 1b) où le cercle et l'ellipse ne se coupent pas. Si nous restons dans le cas simple d'un cristal considéré comme infini, avec un seul interphase, la situation optimale correspondra à la droite $(X'X)$ pour le front de phase. Cette méthode de l'interface cohérente a déjà été utilisée pour définir l'orientation "permise" des parois de domaines ferroélectriques (18) et ferroélastiques (53), et également pour les fronts de phase (35) (54).

L'angle β' du front de phase $(X'X)$ avec l'axe Ox est donné par

$$\beta' = \text{arctg} \sqrt{\frac{|u_{xx}|}{u_{zz}}} \quad (\text{V.1})$$

et en prenant $u_{zz} = 6,5 \cdot 10^{-4}$ (37) et $u_{xx} = -1 \cdot 10^{-4}$

$$\beta' = 21,4^\circ$$

(La précision indiquée est discutable compte-tenu des incertitudes sur la valeur de u_{xx} qui n'est qu'une estimation).

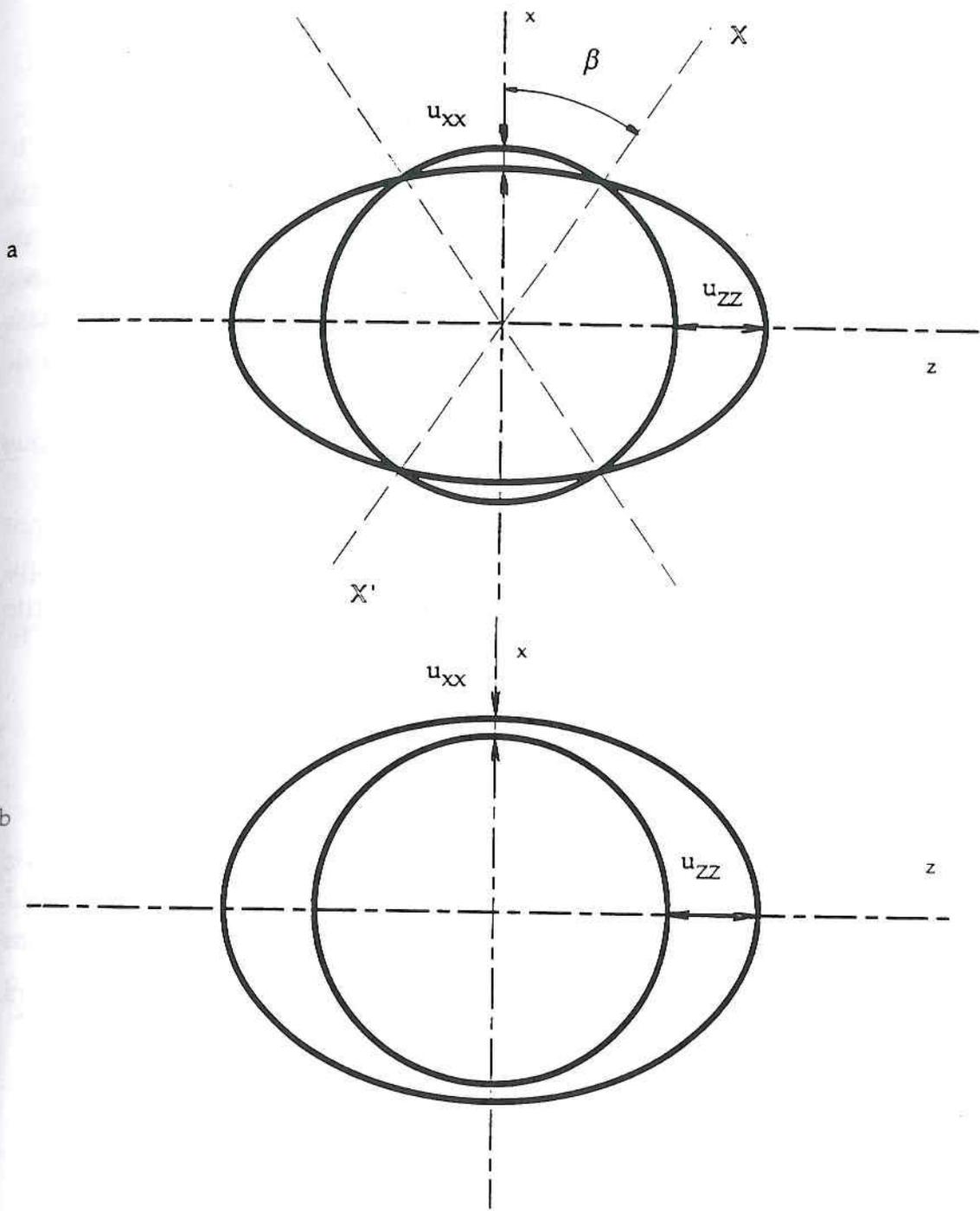


Figure V 1

Variation de la forme du cristal d'une phase à l'autre = cercle (haute température)
 et ellipse (basse température)

a. $u_{xx} < 0, u_{zz} > 0$

b. $u_{xx} > 0, u_{zz} > 0$

Analyse à trois dimensions du front de phase plan

Le problème est un peu plus compliqué à trois dimensions à cause de l'existence des domaines avec deux possibilités d'orientations possibles de paroi ((100) et (010) et de la nécessité de diminuer le cisaillement à l'échelle macroscopique. Notre objectif est de trouver l'orientation du front de phase plan en choisissant la proportion adéquate des domaines qui n'induit pas de déformation supplémentaire.

Nous devons donc évaluer la macrodéformation $\langle S \rangle$ correspondant à chaque famille de domaines.

Commençons par une famille de domaines dont les parois sont perpendiculaires à l'axe des y . La situation sera définie par le tenseur D_y qui contient la déformation et la rotation. Il s'écrit pour un domaine de polarité positive, perpendiculaire à l'axe des y :

$$D_y^+ = \begin{pmatrix} u_{xx} & u_{xy} & 0 \\ 0 & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix}$$

où u_{xx} et u_{zz} représentent la dilatation suivant l'axe des x et celui des z respectivement, et $u_{xy} = \left| \frac{\partial u_x}{\partial y} \right|$. Nous supposons que $u_{xx} \cdot u_{zz} < 0$.

Pour un domaine de polarité négative, avec les parois toujours perpendiculaires à l'axe des y , nous aurons :

$$D_y^- = \begin{pmatrix} u_{xx} & -u_{xy} & 0 \\ 0 & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix} \quad (V.2)$$

Si dans cette famille de domaines, nous appelons m la probabilité d'avoir des domaines de polarité positive et, $(1 - m)$ celle d'avoir des domaines de polarité négative, le tenseur qui exprime la situation globale prendra la forme :

$$D_y = m D_y^+ + (1 - m) D_y^- \quad (V.3)$$

$$D_y = \begin{pmatrix} u_{xx} & u_{xy}(2m - 1) & 0 \\ 0 & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix}$$

La même analyse peut être faite pour des domaines dont les parois sont perpendiculaires à l'axe des x , avec, là encore les probabilités m et $(1 - m)$ d'avoir des polarités positives et négatives. L'opération de symétrie transformant une famille de domaines + de parois perpendiculaires à l'axe des y en celle des domaines + de parois perpendiculaires à l'axe des x est une rotation de 90° autour de l'axe ferroélectrique suivie d'une inversion (voir Figure I 2) d'où :

$$\mathbf{D}_x^+ = \begin{pmatrix} u_{xx} & 0 & 0 \\ +u_{xy} & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{V.4})$$

$$\mathbf{D}_x^- = \begin{pmatrix} u_{xx} & 0 & 0 \\ -u_{xy} & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix}$$

et

$$\mathbf{D}_x = m\mathbf{D}_x^+ + (1 - m)\mathbf{D}_x^-$$

$$\mathbf{D}_x = \begin{pmatrix} u_{xx} & 0 & 0 \\ +u_{xy}(2m - 1) & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{V.5})$$

L'énergie élastique qui nous intéresse n'est que fonction de la macrodéformation qui correspond à la partie symétrique du tenseur précédent, ce qui revient à lui retirer les termes de rotation

$$\mathbf{S}_y = \begin{pmatrix} u_{xx} & u_{xy}\left(m - \frac{1}{2}\right) & 0 \\ u_{xy}\left(m - \frac{1}{2}\right) & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{V.6})$$

$$\mathbf{S}_x = \begin{pmatrix} u_{xx} & +u_{xy}\left(m - \frac{1}{2}\right) & 0 \\ +u_{xy}\left(m - \frac{1}{2}\right) & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix}$$

La macrodéformation est l'idée principale de la théorie des transformations martensitiques (34) (35). Elle correspond aux contraintes à longue portée qui demeurent par opposition à celles qui restent localisées au niveau des domaines et qui s'annulent entre elles à distances suffisantes. Elle est bien

sûr fonction de m . Dans le raisonnement sans calcul d'énergie élastique, où nous cherchons l'orientation du front de phase, il suffira comme dans le cas à deux dimensions de définir le plan de raccordement cohérent par :

$$(\vec{dr}) \cdot \langle S \rangle \cdot (\vec{dr}) = 0 \quad (V.7)$$

avec \vec{r} rayon vecteur qui correspond à un point du front de phase

\vec{dr} élément différentiel situé dans le front de phase.

L'équation précédente exprime que le vecteur de déplacement caractérisé par $\langle S \rangle \cdot \vec{dr}$ a une projection nulle dans le plan du front de phase. La solution de cette équation n'est pas triviale si ⁽⁵³⁾

$$\det \langle S \rangle = 0$$

ce qui donne pour les familles de domaines avec parois perpendiculaires aux y

$$\det \langle S_y \rangle = 0 \quad (V.8a)$$

$$u_{xx}^2 - u_{xy}^2 (m - 1/2)^2 = 0$$

et pour la famille de domaines avec parois perpendiculaires aux x

$$\det \langle S_x \rangle = 0 \quad (V.8b)$$

$$u_{xx}^2 - u_{xy}^2 (m - 1/2)^2 = 0$$

(V 8a) et (V 8b) donnent les mêmes solutions pour m :

$$m_1 = \frac{1}{2} - \frac{u_{xx}}{u_{xy}}$$

$$\langle S_x^1 \rangle = \langle S_y^1 \rangle = \begin{pmatrix} u_{xx} & -u_{xx} & 0 \\ -u_{xx} & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix}$$

(V.9a)

et

$$m_2 = \frac{1}{2} + \frac{u_{xx}}{u_{xy}}$$

$$\langle \mathbf{S}_x^2 \rangle = \langle \mathbf{S}_y^2 \rangle = \begin{pmatrix} u_{xx} & u_{xx} & 0 \\ u_{xx} & u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{V.9b})$$

Le résultat est plus visible si l'on choisit le système de coordonnées orthorhombiques (x' , y' , z') comme base du tenseur de déformation. On peut alors écrire :

$$\langle \mathbf{S}_{y'}^1 \rangle = \langle \mathbf{S}_{x'}^1 \rangle = \begin{pmatrix} 2u_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{V.10})$$

et

$$\langle \mathbf{S}_{y'}^2 \rangle = \langle \mathbf{S}_{x'}^2 \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2u_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & u_{zz} \end{pmatrix}$$

Si γ est l'angle que fait la normale du front de phase avec l'axe ferroélectrique, nous avons :

$$\gamma = \arctg \sqrt{\frac{2|u_{xx}|}{|u_{zz}|}} \cong 29^\circ$$

(avec $u_{xx} = -10^{-4}$, $u_{zz} = 6,5 \cdot 10^{-4}$)

parce que le problème à trois dimensions se réduit au problème déjà traité précédemment à deux dimensions dans un plan défini par l'axe ferroélectrique et un axe orthorhombique.

En fait, il est possible d'avoir deux orientations de la normale au front de phase dans chaque cas défini par la relation (V.10) (que cela soit pour les familles de domaines avec parois perpendiculaires aux y ou aux x). Ecrivons cela par exemple pour les domaines avec parois perpendiculaires à y dans le système des coordonnées orthorhombiques :

$$\begin{aligned}
 \text{pour } m_1 \quad & \vec{n}_{y1} = (\sqrt{2|u_{xx}|}, 0, \sqrt{u_{zz}}) \\
 \text{et} \quad & \vec{n}_{y1} = (-\sqrt{2|u_{xx}|}, 0, \sqrt{u_{zz}}) \quad (V.11) \\
 \text{pour } m_2 \quad & \vec{n}_{y2} = (0, \sqrt{2|u_{xx}|}, \sqrt{u_{zz}}) \\
 \text{et} \quad & \vec{n}_{y2} = (0, -\sqrt{2|u_{xx}|}, \sqrt{u_{zz}})
 \end{aligned}$$

Si nous représentons cela comme dans la figure V 2a en supposant la nouvelle phase créée sur la face la plus basse d'un échantillon coupé dans les plans tétraonaux, les solutions correspondent aux deux dagues. Une des dagues est polarisée globalement positivement ($m_1 = \frac{1}{2} - \frac{u_{xx}}{u_{xy}}$ avec les valeurs données) et l'autre négativement ($m_2 = \frac{1}{2} + \frac{u_{xx}}{u_{xy}}$). Les deux arêtes de ces dagues sont d'orientations différentes.

Il est par ailleurs notable qu'une dague définie en figure V 2a peut correspondre soit à des domaines avec parois perpendiculaires aux y et avec polarisation positive, soit à des domaines avec parois perpendiculaires aux x et polarisation négative.

Si l'échantillon était coupé suivant les plans orthorhombiques, les formes des inclusions de phase ferroélectrique dans la phase paraélectrique seraient telles que celles représentées figure V 2b. Cette représentation où les parois perpendiculaires à y sont indiquées soulignent le fait que seule l'énergie mécanique a été considérée, et nullement l'énergie électrostatique. Si nous supposons maintenant qu'il existe un gradient thermique vertical, on constate dans le cas V.2b qu'une des deux dagues devient peu probable et que celle dont l'arête est horizontale devrait subsister. Dans le cas de l'échantillon coupé suivant des plans tétraonaux (figure V 2c), les dagues devraient se transformer pour avoir une arête perpendiculaire au gradient donc suivant y. Il ne sera plus possible d'annuler l'énergie mécanique dans l'interphase cohérente. Nous calculerons l'énergie en fonction de l'orientation du front dans le prochain paragraphe. Toutefois on peut déjà estimer que la normale au front de phase sera une moyenne obtenue à

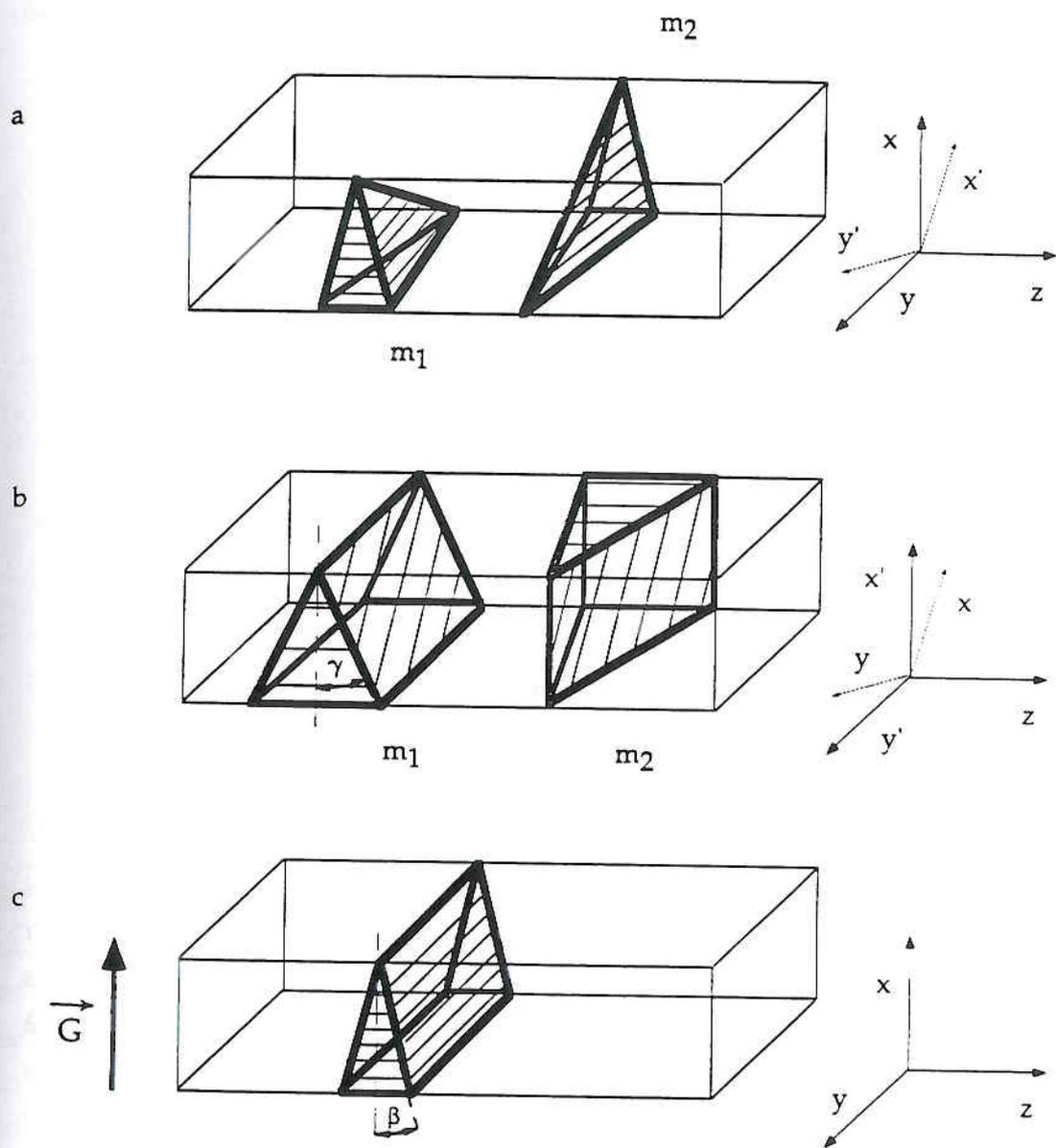


Figure V 2

Formes d'inclusions déduites des raisonnements s'appuyant sur l'interphase cohérente

partir des situations de la figure V 2a : seule restera la composante de la normale projection sur le plan contenant le gradient thermique et l'axe ferroélectrique, d'où :

$$\langle \vec{n} \rangle = (0, \sqrt{|u_{xx}|}, \sqrt{u_{zz}})$$

et

$$\langle \vec{n} \rangle = (0, -\sqrt{|u_{xx}|}, \sqrt{u_{zz}})$$

Dans le système de coordonnées tétraogonales.

Ce qui induit pour l'angle β' entre la normale au front de phase et l'axe ferroélectrique

$$\beta' = \arctg \sqrt{\frac{|u_{xx}|}{u_{zz}}} = 21,4^\circ$$

avec les valeurs déjà utilisées pour u_{xx} et u_{zz} .

Nous constatons que dans cette recherche de l'orientation du front, sans aucun calcul d'énergie, nous parvenons à des résultats qui, pour la valeur des angles (β' et γ) ne sont pas très éloignés de ceux observés expérimentalement (chapitres III et IV). Par contre $\gamma > \beta'$ ne correspond pas à ce que nous avons observé (chapitre IV) sur des échantillons de formes "orthorhombique" et "tétraogonal" avec un gradient thermique. Une analyse plus poussée de l'énergie du front semble indispensable.

Nous allons maintenant utiliser un modèle qui repose sur la minimisation de l'énergie mécanique d'un système, composé d'une inclusion de phase II placée dans une matrice de phase I. La liaison entre les deux phases sera considérée comme cohérente, donc des atomes voisins vont le rester quelle que soit la forme du front de phase. Ce modèle qui permet de trouver les formes de l'inclusion est de fait utile même pour des situations avec des déformations spontanées et des constantes élastiques très anisotropes si l'énergie de l'interphase est négligeable par rapport à l'énergie volumique. Les propriétés élastiques sont considérées comme identiques dans l'inclusion et dans la matrice. Toutefois, le modèle a pu être étendu au cas de constantes élastiques différentes pour des inclusions en forme de plaquette et d'ellipsoïde ⁽⁵⁷⁾.

Présentation du modèle

Considérons que la phase I correspondant à la matrice est de dimensions infinies. Dans un premier temps, nous évaluons l'énergie mécanique de l'inclusion de forme quelconque de la phase II dans la phase I. Ensuite la minimisation de cette énergie est recherchée en modifiant la forme de l'inclusion mais en conservant son volume constant. Ainsi la seule énergie concernée est celle qui ne dépend pas que du volume, c'est-à-dire celle qui provient de déformations inhomogènes.

L'énergie E peut être décrite sous la forme suivante ⁽⁵⁵⁾ :

$$E = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} B(\vec{n}) |\theta(\vec{k})|^2 \quad (\text{V.12})$$

avec $\vec{n} = \vec{k}/k$

$$B(\vec{n}) = \lambda_{ijkl} u_{ij}^{\circ} u_{kl}^{\circ} - n_i \sigma_{ij}^{\circ} \Omega_{jl}(\vec{n}) \sigma_{lm}^{\circ} n_m$$

où $\sigma_{ij}^{\circ} = \lambda_{ijkl} u_{kl}^{\circ}$

$$\Omega_{ij}^{\circ} = \lambda_{ijkl} n_j n_k$$

$$\tilde{\theta}(\vec{k}) = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r$$

λ_{ijkl} sont les coefficients de rigidité identiques dans les deux phases

σ^0 et u^0 sont les tenseurs des contraintes et des déformations spontanées de l'inclusion.

$\tilde{\theta}(\vec{k})$ est la transformée de Fourier de la fonction $\theta(\vec{r})$ liée à la forme de l'inclusion

$\theta(\vec{r}) = 1$ si \vec{r} appartient à la nouvelle phase II

$\theta(\vec{r}) = 0$ si \vec{r} appartient à la phase I

Toutes les informations concernant les propriétés élastiques sont contenues dans $B(\vec{n})$, alors que l'information sur la forme de l'inclusion de phase II est contenue dans $|\theta(\vec{k})|^2$. $B(\vec{n})$ est toujours positive et sa valeur ne dépend que de la direction du vecteur \vec{k} .

L'énergie prend sa valeur minimale lorsque l'intégrale des produits $B(\vec{n}) \cdot |\theta(\vec{k})|^2$ est minimale. Le résultat est obtenu si $|\theta(\vec{k})|^2$ est grand dans une certaine direction \vec{k}^0 où $B(\vec{n}^0)$ atteint son minimum. Dans le cas d'une matrice infinie de phase I, l'inclusion de phase II sera une plaquette infiniment mince ayant sa normale perpendiculaire à \vec{k}^0 .

Si l'interface entre l'inclusion et la matrice est cohérente et, cela sans contrainte, alors $B(\vec{n}^0)$ s'annule. C'est sa valeur minimale absolue (puisque $B(\vec{n})$ est positif). Ce raisonnement a été utilisé antérieurement (39) pour proposer comme orientation du front de phase en absence de champ électrique (ou de contrainte extérieure) appliqué, le plan perpendiculaire à l'axe ferroélectrique c .

Contribution de la structure en domaines.

Nous avons supposé antérieurement que la phase II était homogène et calculé l'énergie pour une inclusion avec une déformation spontanée u^0 . Il est possible de répéter cette procédure pour d'autres inclusions de phase II avec d'autres tenseurs de déformation spontanée. Cela permet en fait de décrire ce qui se passe avec une phase II polydomaine, chaque domaine étant considéré comme une inclusion dans la matrice de phase I. Le

problème est simplifié en utilisant, à la place de toutes ces inclusions de déformations spontanées différentes, une seule inclusion avec une déformation moyenne.

Nous revenons à une discussion semblable à celle abordée au premier paragraphe de ce chapitre. L'analyse détaillée peut être trouvée dans l'ouvrage de Khachaturyan ⁽⁵⁵⁾. Dans notre cas nous pouvons en première approximation omettre la texture en domaines car la déformation prépondérante est u_{zz} , identique pour tous les domaines. Toutefois si l'on désire tenir compte de la déformation dans un plan perpendiculaire à l'axe ferroélectrique, la structure en domaines interviendra. L'énergie sera alors fonction du paramètre m qui caractérise la proportion des domaines d'une déformation (polarisation) donnée et nous pourrions comme précédemment minimiser l'énergie par rapport à m .

Etude du paramètre $B(\vec{n})$

Le terme $B(\vec{n})$ caractérise les propriétés élastiques du système. Nous allons considérer la nouvelle phase sous la forme d'une plaquette infiniment fine et ferons varier son orientation. Celle-ci sera définie par l'angle entre la normale \vec{n} à la plaquette et l'axe ferroélectrique c .

Les variations de $B(\vec{n})$ permettront d'apprécier celles de l'énergie mécanique.

Pour simplifier la description du comportement $B(\vec{n})$ nous considérerons que \vec{n} reste dans un plan xOz . Les valeurs des constantes élastiques que l'on trouve dans la bibliographie au-dessus de la transition sont ⁽⁵⁶⁾ :

$$\begin{array}{lll}
 \lambda_{1111} & = \lambda_{2222} & = 7,2 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2} \\
 \lambda_{3333} & & = 5,4 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2} \\
 \lambda_{1122} & & = -1 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2} \\
 \lambda_{1212} & & = 0,25 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2} \\
 \lambda_{1313} & = \lambda_{2323} & = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2} \\
 \lambda_{1133} & = \lambda_{2233} & = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}
 \end{array}$$

Avec ces valeurs, il est possible de calculer $B(\vec{n})$ en fonction de l'orientation du front de phase définie par l'angle $\beta' = \text{arctg}\left(\frac{n_x}{n_z}\right)$. Nous supposerons que $u_{zz} = 6,5 \cdot 10^{-4}$, et prendrons comme paramètre variable $u_{xx} = u_{yy}$. La figure V 3 donne les résultats obtenus pour $u_{xx} = -1 \cdot 10^{-4}$ (figure V 3a), $u_{xx} = 0$ (figure V 3b), et $u_{xx} = 10^{-4}$ (figure V 3c). Vallade ⁽³⁹⁾ en considérant u_{xx}

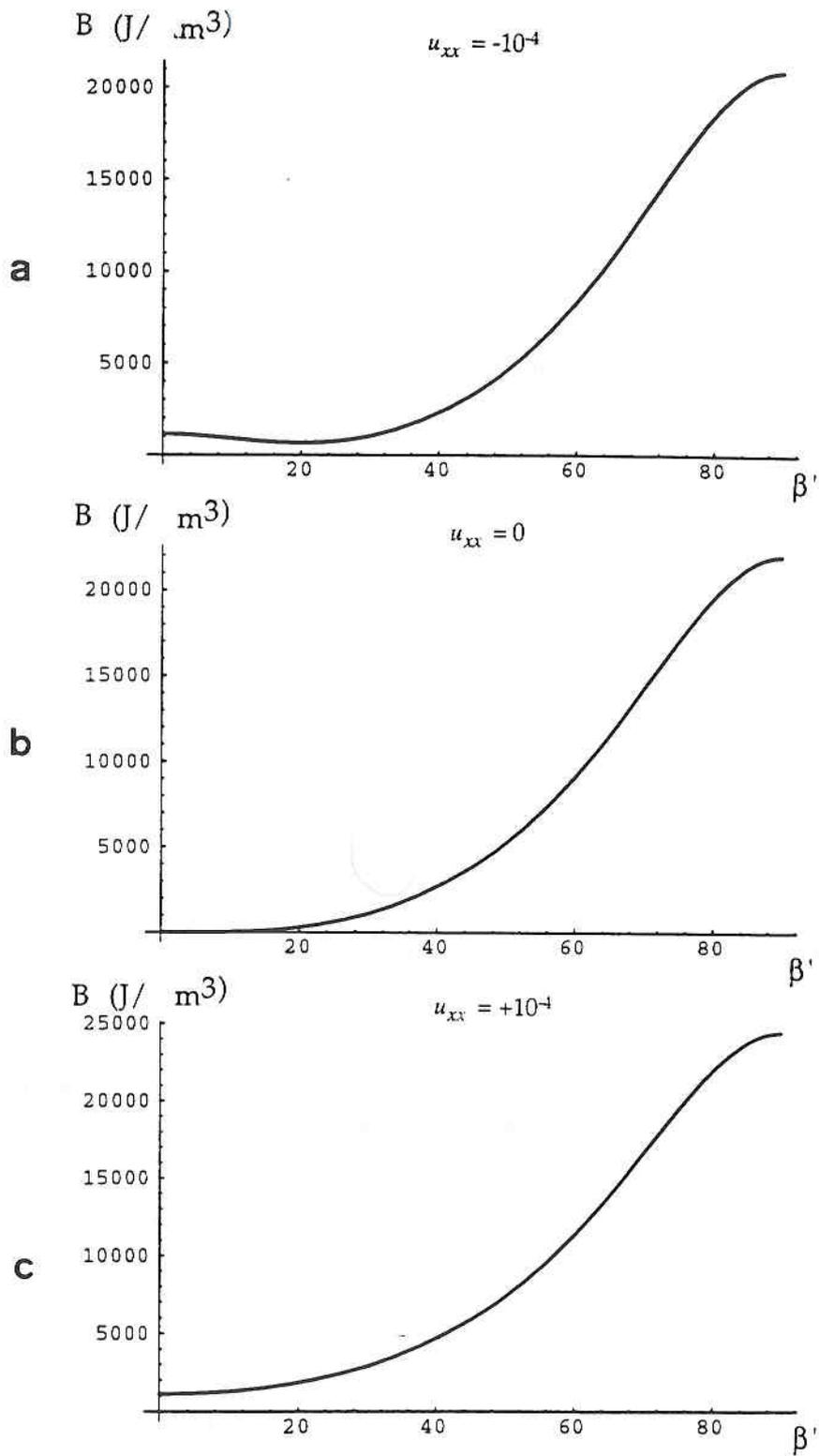


Figure V 3

Variation de B (donc de la densité de l'énergie mécanique) en fonction de l'angle β entre le front de phase et (001)

a. $u_{xx} = -10^{-4}$, b. $u_{xx} = 0$, c. $u_{xx} = +10^{-4}$

comme négligeable devant u_{zz} avait déjà démontré le cas de la figure V 3b : $B(\vec{n})$ reste proche de zéro lorsque β croit jusqu'à des valeurs de 20 à 25° où il devient de plus en plus important. La situation stable correspond à un front de phase perpendiculaire à l'axe ferroélectrique.

Lorsque $u_{xx} = -10^{-4}$ (V 3a), l'orientation du front de phase qui correspond à une énergie mécanique minimale est obtenue pour $\beta' \sim 21,4^\circ$ (avec les valeurs choisies pour u_{xx} et u_{zz}).

Enfin pour $u_{xx} = 10^{-4}$ (V 3c) l'énergie est minimale pour $\beta' = 0$, comme lorsque $u_{xx} = 0$. Mais cette fois il n'est pas possible d'obtenir une valeur de B nulle, donc une énergie mécanique nulle : l'orientation du front de phase optimale ne correspondra pas à une interphase cohérente sans déformation élastique.

Cas d'une matrice de dimension finie

Nous venons de montrer que lorsque la matrice est de dimensions infinies, l'inclusion prend la forme d'une plaquette infiniment fine dont la normale est orientée dans la direction qui rend $B(\vec{n})$ minimale. Si la matrice est de dimensions finies, la nouvelle phase correspondra à une plaquette d'épaisseur d telle que

$$d = \frac{V}{S} \quad (\text{V.13})$$

avec V volume de la nouvelle phase
 S surface de la plaquette

la matrice peut être limitée pour diverses raisons : taille de l'échantillon, défauts, interaction mutuelle entre diverses plaquettes (inclusions de la nouvelle phase). Si tel est le cas la valeur $\vec{n} = \vec{k}/k$ définie en (V.12) ne sera pas unique et si \vec{n}_0 correspond à l'orientation qui minimise $B(\vec{n})$, on pourra trouver des \vec{n} tels que

$$\vec{n} = \vec{n}_0 + \delta\vec{n}$$

avec

$$|\delta\vec{n}| \sim \frac{d}{L}$$

où $L = \sqrt{S}$ représente la dimension latérale caractéristique de l'inclusion.

Si $\delta\vec{n}$ est suffisamment petit, il est possible d'écrire $B(\vec{n})$ sous la forme :

$$B(\vec{n}) = B(\vec{n}_0) + \frac{1}{2} \Delta\phi(\vec{n}_0) \delta\vec{n} \delta\vec{n} + \dots \quad (\text{V.14})$$

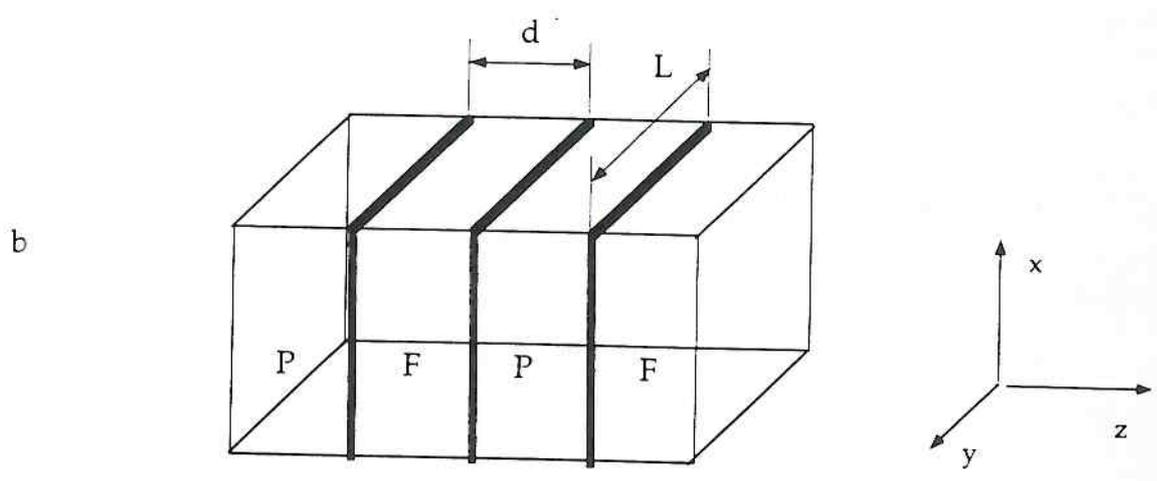
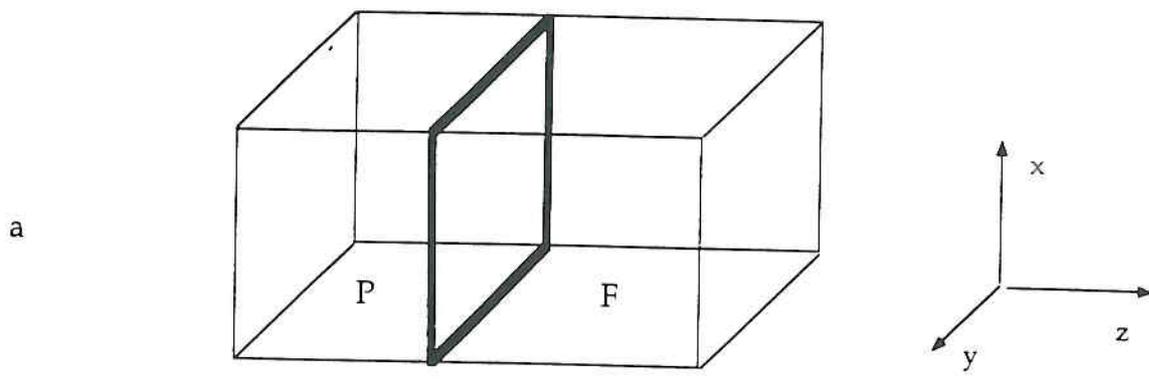


Figure V 4

Diverses situations de coexistence de phase

Si $B(\vec{n}_0)$ est non nul la partie de l'énergie (V.12) qui contient ce terme sera proportionnelle au volume de la nouvelle phase. Par contre, le second terme peut si d/L tend vers zéro, être interprété comme l'énergie des dislocations placées sur les extrémités du front de phase.

La structure en multicouches

La coexistence de phase peut être caractérisée par le volume de la nouvelle phase par rapport au volume de l'ancienne, ou par rapport au volume global de l'échantillon, puisque l'énergie chimique change proportionnellement au volume de ces phases. Nous sommes dans un cas de géométrie simple puisque le front de phase est perpendiculaire à l'axe ferroélectrique (pour que $B(\vec{n}_0)$ soit minimum). Mais le second terme de (V.14) peut prendre de l'importance lorsque les volumes des deux phases sont comparables : d peut être du même ordre de grandeur que L . Pour réduire l'influence de ce terme il peut être optimum de créer une structure multiphasée comme montré sur la figure V 4b. Le raisonnement est proche de celui qui explique la création de la structure en domaines. Pour calculer la périodicité, il faudra introduire un terme d'énergie d'interface. On trouve facilement une loi en

$$d \sim \sqrt{L} \quad (\text{V.15})$$

qui est bien connue pour les domaines ferroélectriques, le problème étant de même nature. Cette solution (V.15) fut proposée par Khachatryan⁽⁵⁵⁾ et en travaillant dans l'espace direct par Roitburd⁽⁵⁴⁾. Aleshko-Ozhevsky⁽⁴⁴⁾ a utilisé ce modèle pour interpréter ses résultats de topographies synchrotron comme une structure de multicouches paraélectriques-ferroélectriques.

DESCRIPTION DU FRONT DE PHASE PAR DES QUASIDISLOCATIONS

Nous utilisons dans ce paragraphe la théorie des dislocations pour analyser l'énergie mécanique du front de phase en fonction de son orientation. Nous concentrerons notre attention sur la stabilité du front de phase. Il est normal d'utiliser des quasidislocations puis des dislocations pour décrire une interphase qui passe de la cohérence à l'incohérence pour relâcher son énergie élastique.

Nous resterons à deux dimensions, dans le plan xOz avec l'axe des x correspondant à la direction du gradient thermique et l'axe des z à celle de

l'axe ferroélectrique. Nous supposons que les constantes élastiques sont les mêmes dans la phase paraélectrique et dans la phase ferroélectrique, et considérerons le milieu comme mécaniquement isotrope. Les déformations spontanées dans le plan perpendiculaire à l'axe ferroélectrique sont négligées et seule $u_{zz} = 6,5 \cdot 10^{-4}$ est prise en compte.

Soit un front de phase parallèle à l'axe ferroélectrique (voir figure V 5). La phase tétragonale est prise comme phase de référence et la phase orthorhombique déformée (u_{zz}). Si l'on décrit un contour fermé qui comprend à l'intérieur une longueur s du front de phase, le vecteur de déplacement élastique varie de B , vecteur de Burgers, de la quasidislocation coin placée sur l'interface avec

$$B = u_{zz} \cdot s \quad (V.16)$$

Si le contour est tracé seulement dans une des phases, B est nul. Nous utiliserons cette notion de vecteur de Burgers en considérant le front de phase comme plan de glissement de quasidislocations équidistantes. La somme de leurs vecteurs de Burgers est B .

Stabilité d'une assemblée de dislocations

Reprenons le problème traité précédemment du front de phase plan, maintenant représenté par des quasidislocations de type coin placées dans l'interface comme indiqué sur la figure V 6. Ces dislocations sont équidistantes pour rendre compte d'une contrainte également répartie dans tout le front. Appelons k et l les composantes suivant z et x du vecteur position d'une quasidislocation par rapport à sa plus proche voisine. Le vecteur de Burgers de chaque quasidislocation dans cette représentation est égale à

$$B = u_{zz} \cdot k$$

Nous allons nous intéresser à la stabilité d'un tel système plan en considérant que toutes les quasidislocations sont dans une position déterminée exceptée la quasidislocation d'essai placée au centre du système de coordonnées xOz . Un petit déplacement induira sur elle des forces qui la ramèneront en 0 si la situation est stable et l'en écarteront au contraire si la situation est instable. Cette méthode a déjà été utilisée par Chervonobrodov et Roitburd ⁽⁵⁸⁾ pour la stabilité de domaines ferroélectriques en utilisant des fils chargés à la place des dislocations, méthode dont le principe est dû à I.M. Lifschitz, dès 1948 pour la discussion de structures maclées ⁽⁵⁹⁾. L'avantage

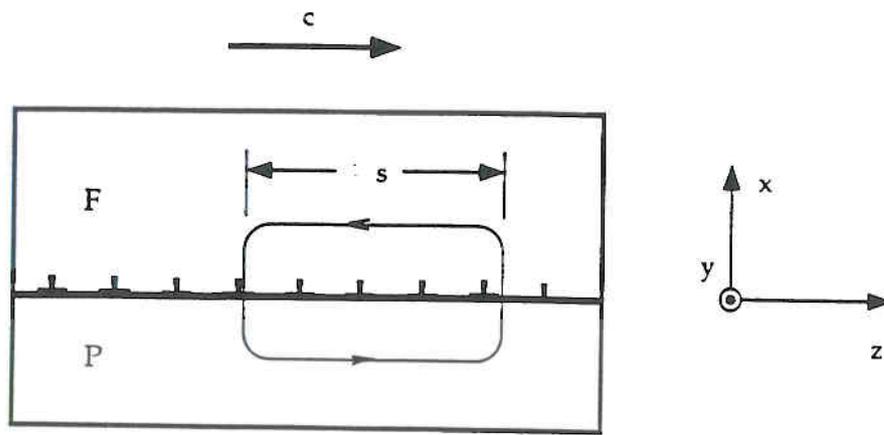


Figure V 5

Définition du vecteur Burgers des quasidislocations coins qui décrivent la contrainte produite par le front de phase plan parallèle à l'axe ferroélectrique

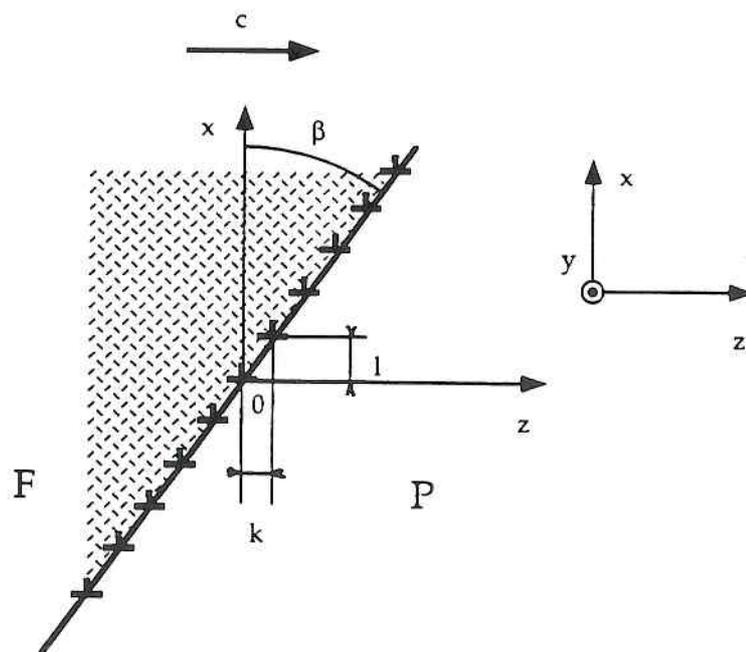


Figure V 6

Répartition de quasidislocations coins équidistantes décrivant la contrainte du front de phase, plan incliné par rapport à l'axe x

de la méthode est de ne pas étudier toutes les formes d'énergies, mais seulement la partie qui peut modifier la stabilité, ici la partie mécanique.

Dans notre hypothèse de milieu considéré comme isotrope, la force créée par une quasidislocation située en (z, x) sur la quasidislocation en $(0, 0)$ est donnée par ses composantes suivant les deux axes ⁽⁶⁰⁾.

$$F_z = \frac{-\mu B^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{z(z^2 - x^2)}{(x^2 + z^2)^2} \quad (\text{V.17})$$

$$F_x = \frac{-\mu B^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(3z^2 + x^2)}{(x^2 + z^2)^2}$$

où μ est le module de cisaillement
 ν le coefficient de Poisson

La dislocation peut se déplacer dans le plan $z0y$ (glissement) ou dans le plan $x0y$ (montée). C'est ce dernier processus que nous pouvons supposer privilégié par la création de la nouvelle phase dans la direction des x . Le potentiel de la quasidislocation coin placée en $(0, 0)$ déduit des forces (V, 17) est de la forme :

$$U \sim \frac{x^2}{x^2 + z^2} + \frac{1}{2} \ln(x^2 + z^2) \quad (\text{V.18})$$

et sa variation en fonction de x et z est représentée par les histogrammes de la figure V 7. Les directions de glissement et de montée sont les directions principales au point $(0, 0)$.

Si maintenant nous appelons n l'indice d'une quasidislocation par rapport à la quasidislocation essai ($n = 1$ pour la plus proche, $n = 2$ pour la suivante...), la quasidislocation essai est placée au point de coordonnées (z, x) et la quasidislocation n en (kn, ln) . Alors, le potentiel mécanique dans lequel est la quasidislocation essai, somme des potentiels, s'écrit :

$$U_{\text{Totale}}(z, x) = \sum_{n \neq 0} U_n(z - kn, x - ln) \quad (\text{V.19})$$

Les variations de ce potentiel en fonction de z et x sont tracées dans les histogrammes des figures V 8 en ayant pris en compte un ensemble de

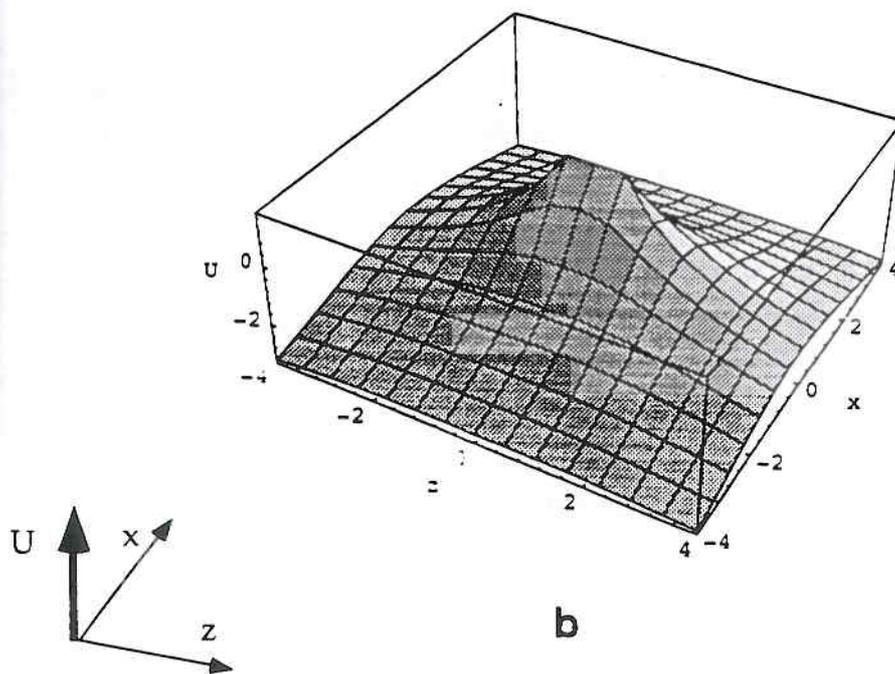
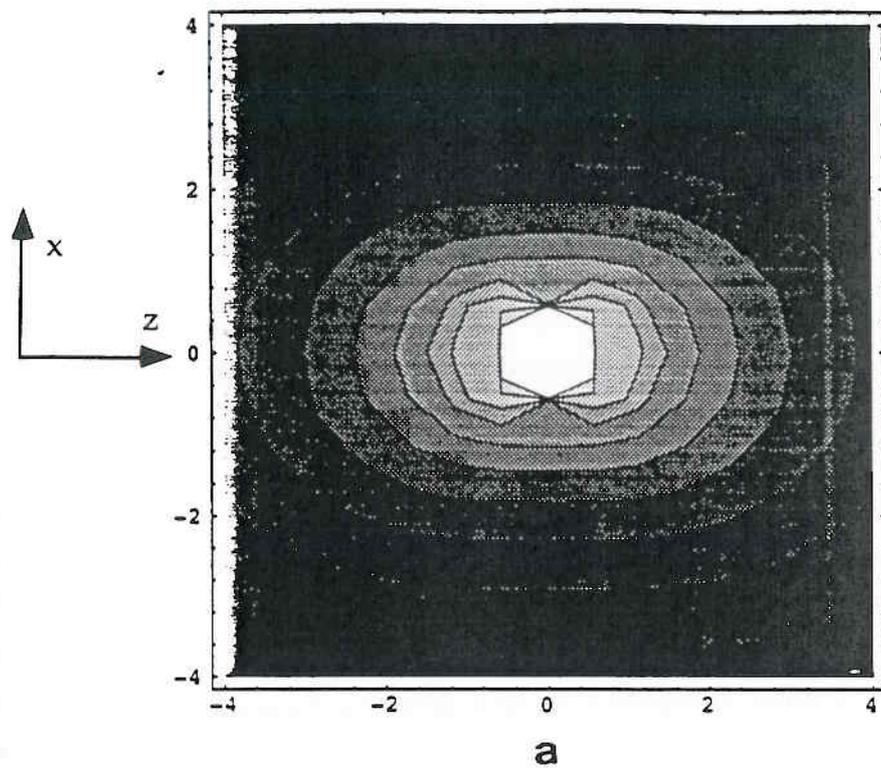


Figure V 7

Potentiel U exprimant l'influence de la quasidislocation coin placée dans la position ($x = 0, z = 0$) sur la dislocation coin d'essai avec le même vecteur de Burgers

- a. histogramme des équipotentiels dans le plan (x, z)
- b. représentation du potentiel à trois dimensions

cinquante quasidislocations. Le paramètre des histogrammes est l'angle β' du front de phase avec le plan (0, 0, 1) indiqué sur la figure V 6

$$\beta = \text{arctg} \left(\frac{k}{l} \right) \quad (\text{V.20})$$

Nous maintenons le nombre de quasidislocations constants et surtout B en maintenant k constant ($k = 1$ dans les calculs des figures V 8), et faisons varier l . C'est pour $\beta = 0$ que l'on obtient les valeurs de U_{Totale} les plus basses donc la situation la plus stable. C'est normal, on sait très bien que la situation stable correspond à un front de dislocations perpendiculaires au plan de glissement ⁽⁶¹⁾. C'est le cas de la figure V 8a où l'interface est cohérente ou quasicohérente. Lorsque β augmente, U_{Totale} se modifie et l'on constate en ce qui concerne le glissement (direction z) que le système devient instable entre la figure V 8c ($\beta = 20^\circ$) et la figure V 8d ($\beta = 25^\circ$). En ce qui concerne la montée (direction x) on observe lorsque β' augmente, une modification des lignes de niveaux équiénégétiques qui montre que la montée vers le minimum secondaire, difficile dans les situations a, b, devient naturelle dans les situations instables, évidente en g, h.

Pour apprécier quantitativement la limite de stabilité locale au point ($z = 0, x = 0$) où est placée la quasidislocation d'essai, nous calculons la dérivée seconde du potentiel U_{Totale} de (V.19) dans la direction de l'axe x (montée) et dans celle de z (glissement). La quasidislocation d'essai sera dans une situation stable si les deux dérivées secondes sont positives. Si nous analysons la deuxième dérivation suivant x et z de chaque terme $U_n(z - kn, x - ln)$ de (V.19) en ($z = 0, x = 0$), on trouve que le signe change pour une même valeur du rapport (k/l). Nous avons donc tracé les dérivées secondes pour le premier terme $U_{n=1}(z - k, x - l)$ dans la direction de x figure V 9a et z figure V 9b. Les deux dérivées secondes sont positives si l'angle β reste inférieur à la valeur β' calculée en résolvant

$$\left(\frac{\partial^2 U_{\text{Totale}}(z, x)}{\partial z^2} \right)_{z=0; x=0} = 0.$$

L'analyse détaillée a démontré que la dislocation d'essai s'échappe dans la direction proche du plan de glissement ce qui conduit à un domaine de stabilité borné par

$$3\text{tg}^8\beta' + 12\text{tg}^6\beta' + 14\text{tg}^4\beta' + 4\text{tg}^2\beta' - 1 = 0 \quad (\text{V.21})$$

dont la solution physique est $\beta' = \text{arctg} \left(\frac{k'}{l'} \right) = \text{arctg} \left(\frac{1}{\sqrt{3 + \sqrt{12}}} \right) = 21,5^\circ$. Ce résultat ne dépend pas du choix de la distance entre les quasidislocations, ce

Figure V 8

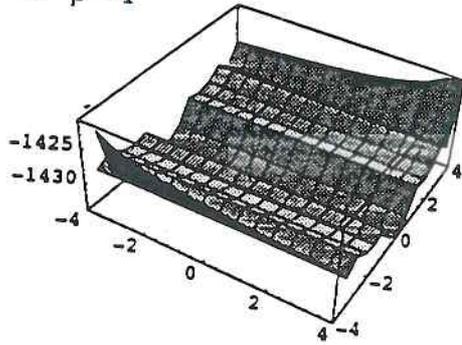
Représentation de la forme du potentiel qui agit sur la dislocation d'essai dans le plan (x, z).

On a choisi l'unité d'échelle dans la direction de l'axe x égale à l et dans la direction de l'axe z égale à k. Par conséquent les positions des autres dislocations coins sont les suivantes: (x,z) = (1, 1); (2, 2) ... etc. et (x,z) = (-1, -1); (-2, -2) ...etc.

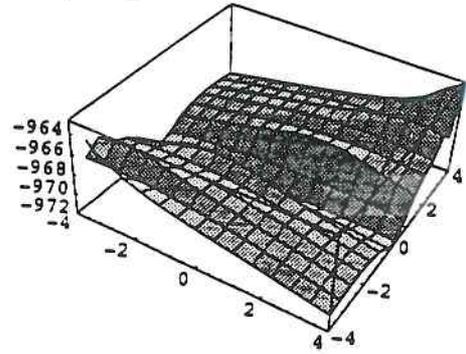
Les figures V 8₁ montrent ce potentiel en trois dimensions et les figures V 8₂ des équipotentielles correspondant en deux dimensions. Les figures sont tracées pour différents angles $\beta = \arctg(k/l)$

a. $\beta = 1^\circ$; b. $\beta = 10^\circ$; c. $\beta = 20^\circ$; d. $\beta = 25^\circ$; e. $\beta = 30^\circ$; f. $\beta = 40^\circ$; g. $\beta = 50^\circ$; h. $\beta = 60^\circ$

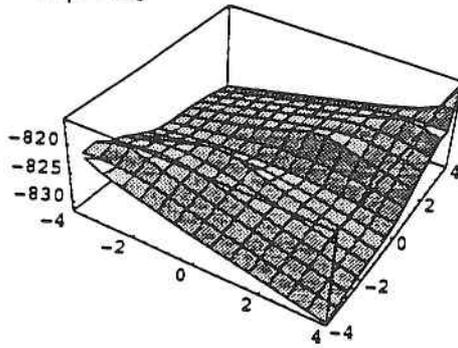
a. $\beta = 1^\circ$



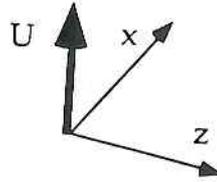
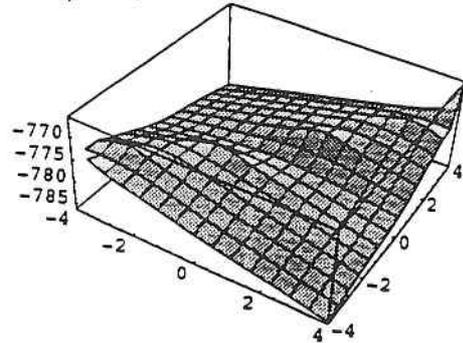
b. $\beta = 10^\circ$



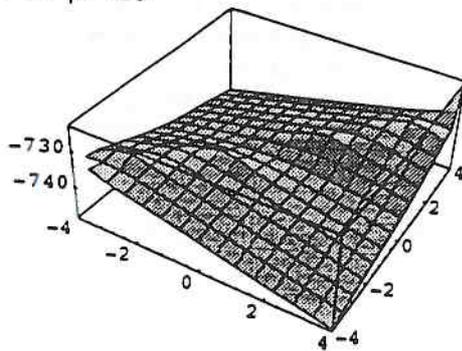
c. $\beta = 20^\circ$



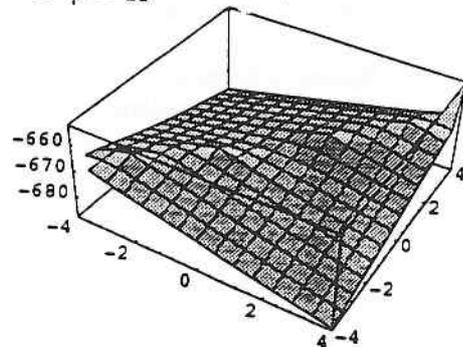
d. $\beta = 25^\circ$



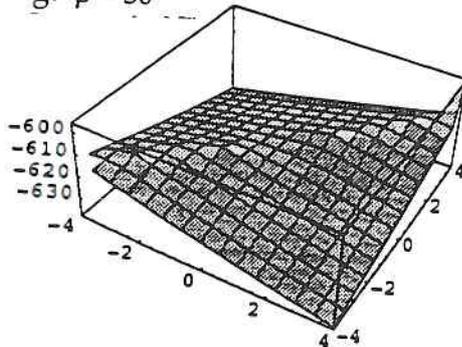
e. $\beta = 30^\circ$



f. $\beta = 40^\circ$



g. $\beta = 50^\circ$



h. $\beta = 60^\circ$

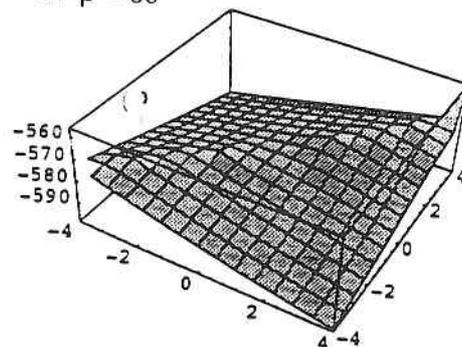


Figure V 81

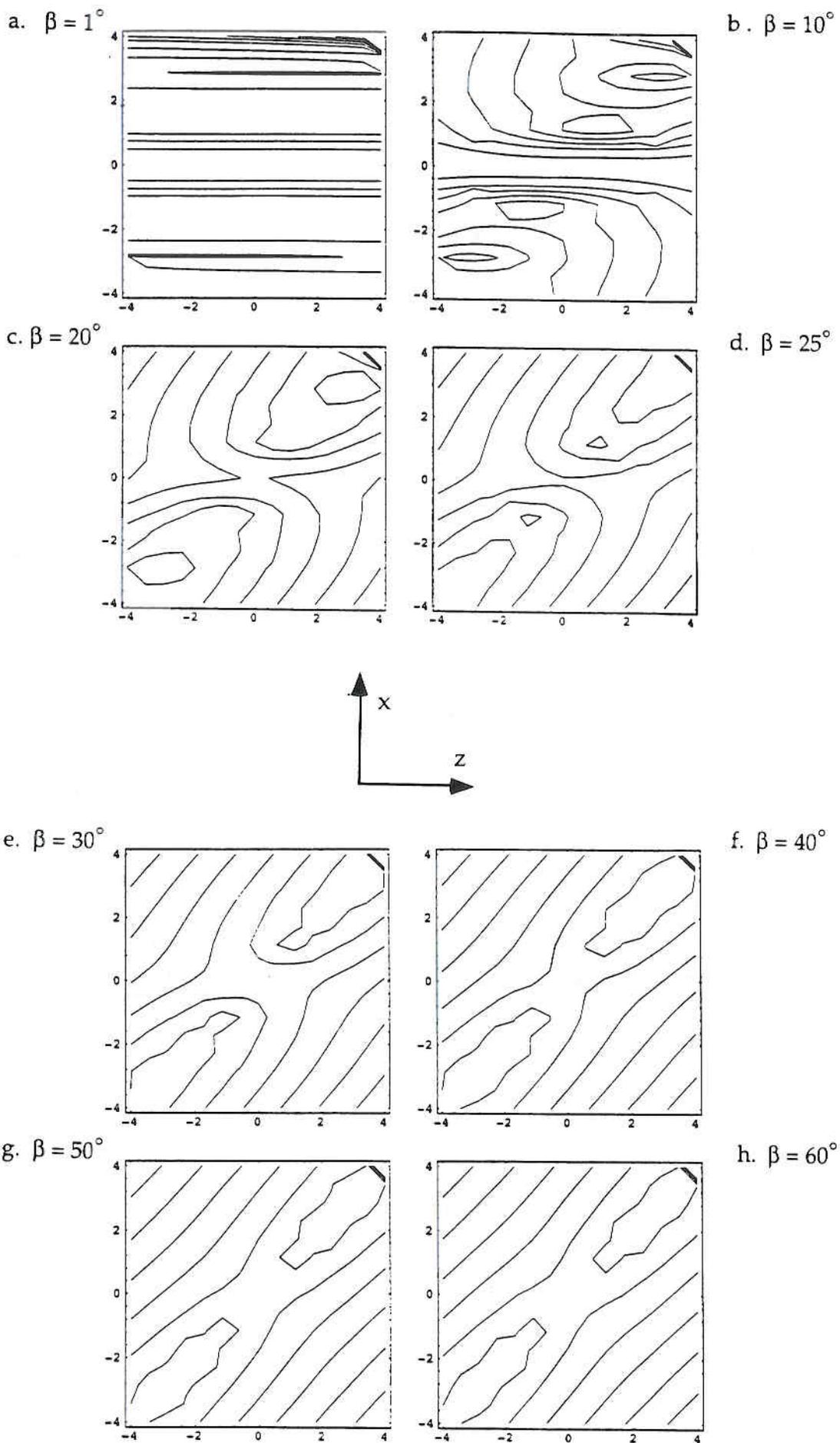


Figure V 82

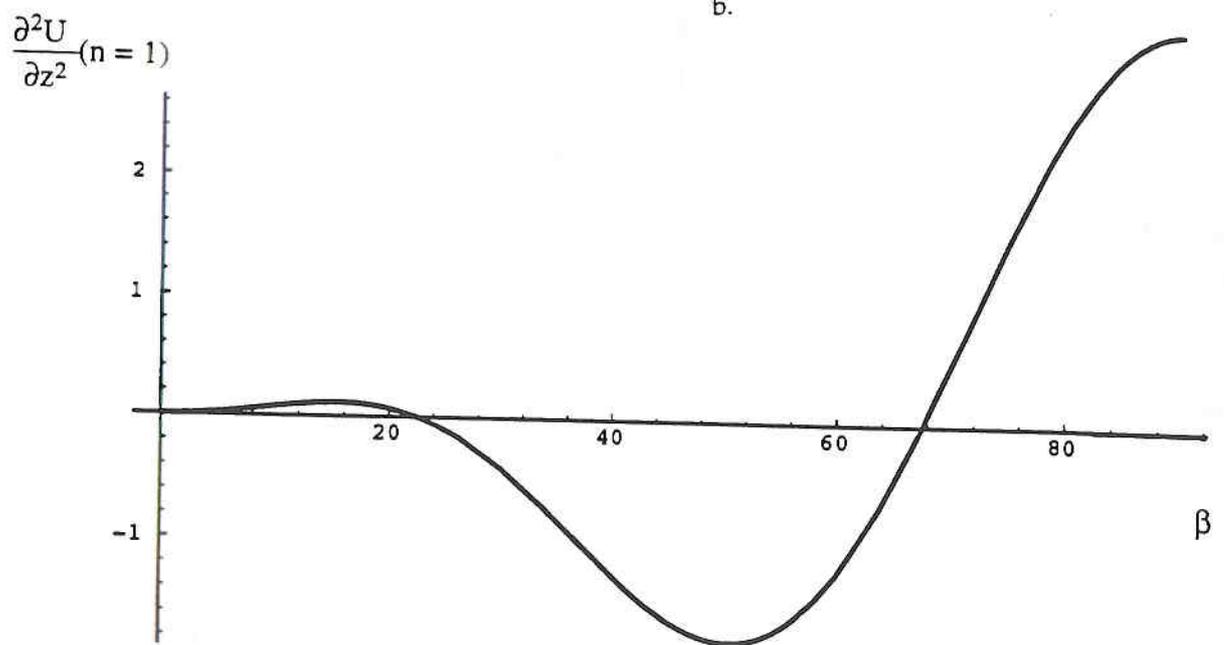
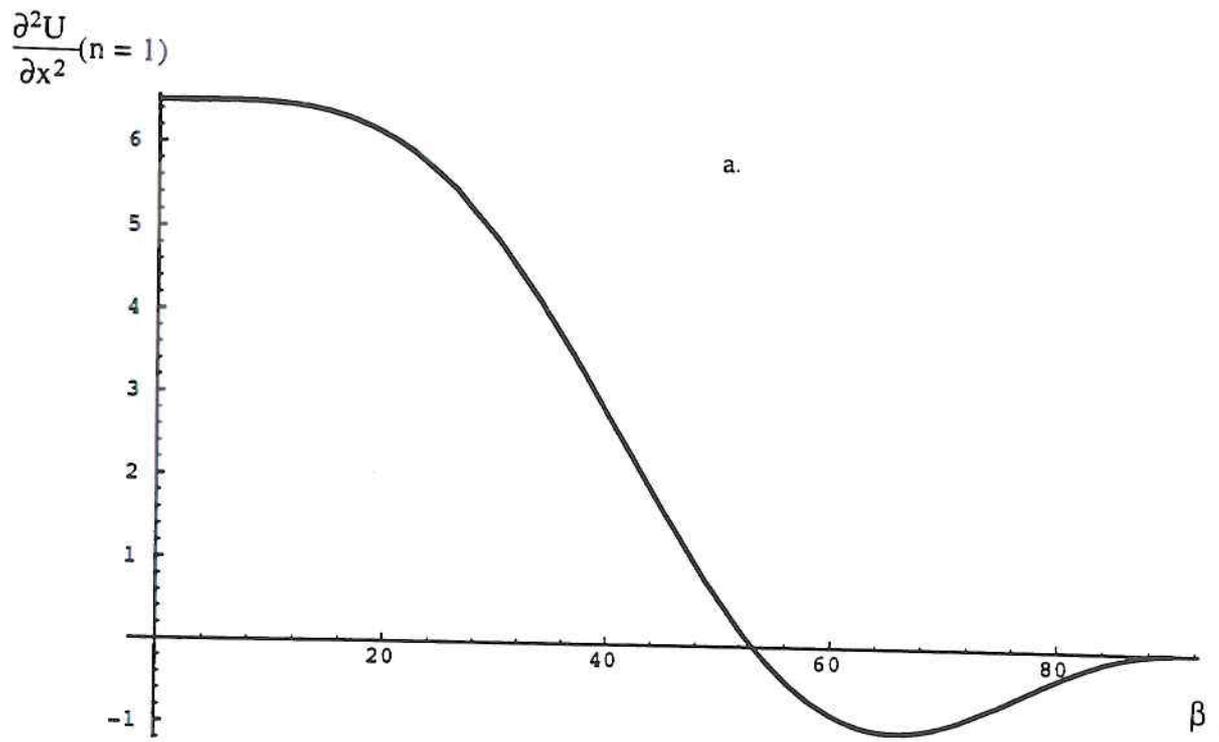


Figure V 9

Pour chercher la stabilité du système en fonction de l'orientation β du front de phase par rapport au plan (001), les dérivations secondes du potentiel en fonction de x (a) et de z (b) doivent être toutes deux positives

qui démontre la cohérence du modèle. En outre le résultat n'est pas fonction de u_{zz} . C'est donc un résultat général en ce qui concerne les dislocations coins.

Mais ce seuil de stabilité n'est relié qu'au déplacement d'une seule quasidislocation d'essai, c'est-à-dire, à une stabilité locale -si l'on désire étudier la stabilité de l'ensemble, il faut rendre compte de toutes les possibilités de déplacements relatifs de toutes les quasidislocations. Cette remarque introduit le paragraphe suivant sur la forme en zigzag du front de phase.

FRONT DE PHASE EN ZIGZAG

Présentation générale des modèles

Si nous désirons rendre compte de l'équilibre entre les deux phases, il faut calculer les énergies et variations d'énergie entre la nouvelle phase et la matrice initiale. Comme déjà montré, l'apparition de la déformation spontanée crée un supplément d'énergie mécanique. Nous avons déjà cité les travaux pour les transitions solide-solide de Roytburd (62) et Khachaturyan (35). Une formulation variationnelle fut donnée à nouveau par Roytburd en 1986 (63). Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent une description par des quasidislocations peut être utilisée pour un front de phase parallèle à l'axe ferroélectrique (60), situation qui n'est pas mécaniquement stable (comme Marchenko l'avait (64) montré). Un comportement analogue peut d'ailleurs être observé pour l'interface entre un solide et sa phase fondue (pour l'hélium par exemple (65)). Ces instabilités sont bien étudiées par la théorie de Grinfeld (66) et une solution numérique a été présentée par M. Kassner et C. Misbah (67). Mais les solutions diffèrent car le cisaillement dans la phase liquide est forcément nul ce qui n'est pas le cas dans notre transition solide-solide. Nous aborderons le problème de deux manières : tout d'abord en utilisant la théorie des quasidisinclinaisons pour l'énergie mécanique, ensuite en faisant à nouveau intervenir la théorie de Khachaturyan. Dans les deux cas l'énergie sera supposée être la somme d'une part de l'énergie chimique, d'autre part de l'énergie mécanique.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{mécanique}} + E_{\text{chimique}}$$

Nous négligeons l'énergie électrostatique. Evaluons immédiatement l'énergie chimique avant d'aborder les deux approches concernant l'énergie mécanique.

Evaluation de l'énergie chimique

Nous supposons que quelle que soit la valeur du gradient thermique utilisé dans nos expériences, la zone de métastabilité des deux phases est plus importante que la région dans laquelle nous observons le front de phase. Nous évaluerons dans cette zone la contribution de l'énergie chimique en utilisant seulement un développement linéaire en $(T - T_c)$. Le coefficient est proportionnel à la valeur absolue du saut de l'entropie $|\Delta S|$ (68). D'où la forme de $E_{ch}(T)$ variation de l'énergie chimique par unité de volume entre l'état ferroélectrique et l'état paraélectrique :

$$E_{ch}(T) = |\Delta S| (T - T_c) \quad (V.22)$$

Si nous supposons la température suffisamment bien décrite par un gradient thermique G_i constant perpendiculaire à l'axe ferroélectrique

$$T - T_c = G_i x$$

(x est la distance entre l'isotherme T et l'isotherme T_c), alors

$$E_{ch}(T) = |\Delta S| G_i x$$

Si l'interface a la forme de zigzag représentée figure V 10, fonction périodique $x'(z)$ de périodicité $4b$, la densité d'énergie par unité de longueur suivant z peut s'écrire :

$$\rho_{ch} = |\Delta S| G_i \frac{1}{4b} \int_0^{4b} dz \int_0^{x'(z)} x dx$$

$$\rho_{ch} = \frac{|\Delta S| G_i}{4b} \int_{-b}^{3b} \frac{x'^2}{2} dz$$

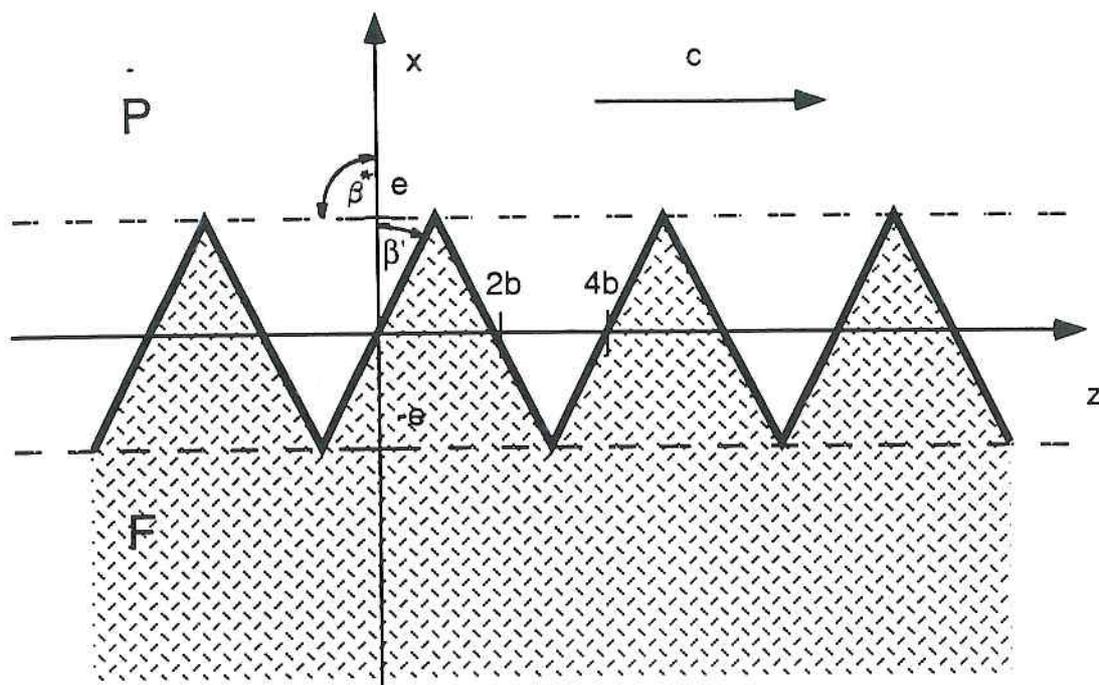


Figure V 10

Définition des paramètres caractérisant la forme de zigzag triangulaires

avec $x'(z)$ fonction égale à $\frac{e}{b}z$ dans l'intervalle $(-b, b)$ et égale à $\frac{e}{b}(2b - z)$ dans l'intervalle $(b, 3b)$. D'où le résultat pour la densité d'énergie chimique par unité de longueur suivant z :

$$\rho_{CH} = \frac{|\Delta S| G_i e^2}{6} \quad (V.23)$$

Modélisation de l'énergie par des dipôles de quasidisinclinaisons

Nous procéderons de la façon suivante : l'énergie mécanique est minimale pour un front de phase perpendiculaire à l'axe ferroélectrique (paragraphe précédent), par contre l'énergie chimique sera minimale si le front de phase est situé suivant l'isotherme $T = T_c$ qui correspond à l'équilibre énergétique entre les deux phases.

Nous supposons que le gradient thermique n'influence pas la déformation spontanée, c'est-à-dire que, dans cette transition (du premier ordre), la variation de la déformation spontanée avec la température est négligeable (dans la phase ferroélectrique) près de la transition. Cette hypothèse est assez solide pour u_{zz} . Il est plus difficile de discuter de sa pertinence dans la direction perpendiculaire à c . Mais nous resterons dans le cas très simple où les autres déformations seront négligées devant u_{zz} . Enfin nous considérerons que le gradient thermique est suivant l'axe des x et l'axe ferroélectrique suivant celui des z . Reprenons pour l'énergie mécanique le concept de quasidislocations déjà utilisé pour l'orientation du front de phase plan mais pour mieux rendre compte du front en zigzag de la figure V 10, nous utiliserons le modèle de dipôles de quasidisinclinaisons coins, comme défauts de rotations. Deux sommets successifs correspondent à des disinclinaisons d'angles de Frank opposés ⁽⁶⁹⁾. Nous avons un dipôle de disinclinaisons par période de zigzag. Evidemment une boucle autour d'une période de front de phase permettra de retrouver la quasidislocation coin de vecteur de Burgers, $B = u_{zz} \cdot 4b$. Donc, loin du front, la contrainte créée sera bien décrite par l'ensemble des quasidislocations coins placées sur la position moyenne, l'axe des z , c'est-à-dire l'isotherme T_c . Ces quasidislocations expriment bien le phénomène de longue portée alors que le dipôle de disinclinaisons est une façon de réduire l'énergie du coeur des quasidislocations. L'énergie mécanique de l'ensemble donnée par Li ⁽⁶⁹⁾ s'écrit :

$$\Delta E = \frac{-\mu B^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{2e}{R_0}\right) + \frac{4\gamma e}{\cos \beta'} \quad (V.24)$$

avec μ module de cisaillement
 ν coefficient de Poisson
 R_0 diamètre du coeur de la quasidislocation
 β' angle entre le front de phase et (001)
 $2e$ hauteur des zigzag
 γ énergie par unité de longueur qui exprime en fait l'énergie de surface dans ce modèle à deux dimensions

Nous devons dans le bilan énergétique tenir également compte de l'énergie chimique (calculée antérieurement), et si nous écrivons la densité d'énergie par unité de longueur suivant z , on trouve :

$$\rho = \frac{\Delta E}{4b} + \rho_{CH}$$

$$\rho = -\frac{\mu e \operatorname{tg} \beta' u_z^2}{\pi (1 - \nu)} \ln \left(\frac{2e}{R_0} \right) + \frac{\gamma}{\sin \beta'} + \frac{|\Delta S| G_i e^2}{6} \quad (\text{V.25})$$

Le rayon de coeur R_0 n'a pas ici le sens habituel des dislocations (de l'ordre de la maille) mais est relié à la période de la structure : la quasidislocation coin représente le dipôle de quasidisinclinaisons avec la hauteur e qui tend vers zéro. Donc

$$\ln \left(\frac{2e}{R_0} \right) = \ln \left(\frac{2e}{4b} \right) = \ln \left(\frac{1}{2 \operatorname{tg} \beta'} \right)$$

Pour chercher le minimum de ρ , il faudrait minimiser et par rapport à e , et par rapport à β' . Mais nous ne connaissons pas γ qui pourrait très bien varier avec β' , Nous allons donc nous contenter d'imposer pour β' une valeur expérimentalement observée $\beta' = 22^\circ$ et chercher le minimum de ρ par rapport à e .

$$\text{de } \left. \frac{\partial \rho}{\partial e} \right|_{\beta' = 22^\circ} = 0$$

il vient

$$(e G_i) = \frac{3\mu \operatorname{tg} \beta' u_z^2}{\pi (1 - \nu) |\Delta S|} \ln \left(\frac{1}{2 \operatorname{tg} \beta'} \right) \quad (\text{V.26})$$

qui exprime que si β est constant, le produit eG_i l'est également. Ce n'est pas rigoureusement le résultat expérimental du chapitre IV (figures IV 8 et IV 12) mais cela n'en diffère pas considérablement, ce qui est encourageant compte-tenu de la simplicité de nos hypothèses.

Testons ce résultat d'équilibre entre énergie chimique et énergie mécanique et calculons le terme du second membre en utilisant les constantes élastiques pour un milieu isotrope avec

$$\nu = 0,4, \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \text{ et } E = 5.10^{10} \text{J/m}^3 \quad (56)$$

$$\beta' = 22^\circ \text{ et } \Delta S = 17. \text{kJ/Km}^3 \quad (27, 28)$$

$$(2e G_i) = \frac{3 E \operatorname{tg} \beta' u_{zz}^2}{\pi (1 - \nu^2) |\Delta S|} \ln \left(\frac{1}{2 \operatorname{tg} \beta'} \right) = 0,17 \text{ K}$$

valeur qui est de même ordre que celle obtenue expérimentalement (qui varie entre 0,1 K et 0,6 K).

Pour conclure ce premier modèle, la forme en zigzag est relativement bien décrite. Toutefois il serait utile de tenir compte de l'anisotropie des constantes élastiques et des déformations spontanées autres que u_{zz} . C'est ce que nous présentons dans le paragraphe suivant avec l'aide de la théorie de Khachaturyan.

Utilisation de la théorie de Khachaturyan

Nous allons améliorer le modèle précédent en utilisant la théorie de Khachaturyan et en tenant compte des énergies suivantes :

$$E = E_{\text{mécanique en volume}} + E_{\text{surface}} + E_{\text{chimique}} + E_{\text{coins}} \quad (V.27)$$

Nous négligeons encore les termes de couplage nonlinéaires pour les mêmes raisons que précédemment expliquées (transition du premier ordre, déformation spontanée considérée comme invariante avec la température, constantes élastiques supposées identiques dans tout le cristal).

Le problème est toujours limité au plan $z0x$ avec $0z$ parallèle à l'axe ferroélectrique et $0x$ au gradient thermique. Comme indiqué figure V 11, $x = 0$ correspond à l'isotherme T_c d'équilibre entre les énergies.

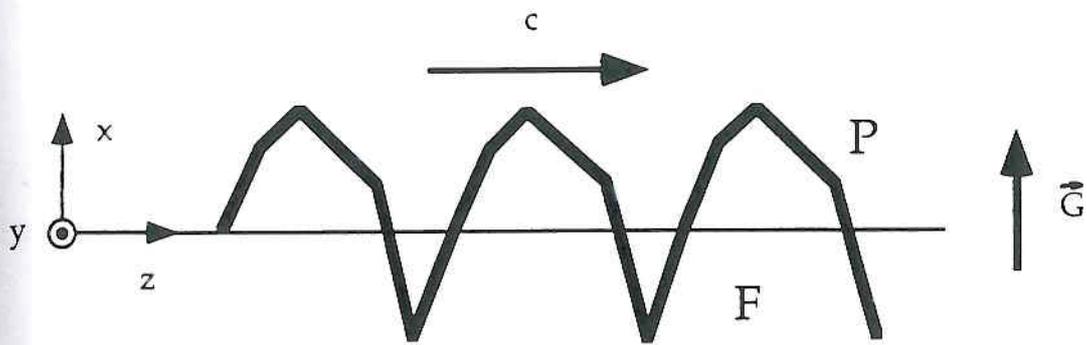


Figure V 11

Forme du front de phase infinie dans la direction de l'axe z exprimée par une fonction périodique $\dot{x}(z)$. h traduit la dimension caractéristique dans la direction de l'axe x

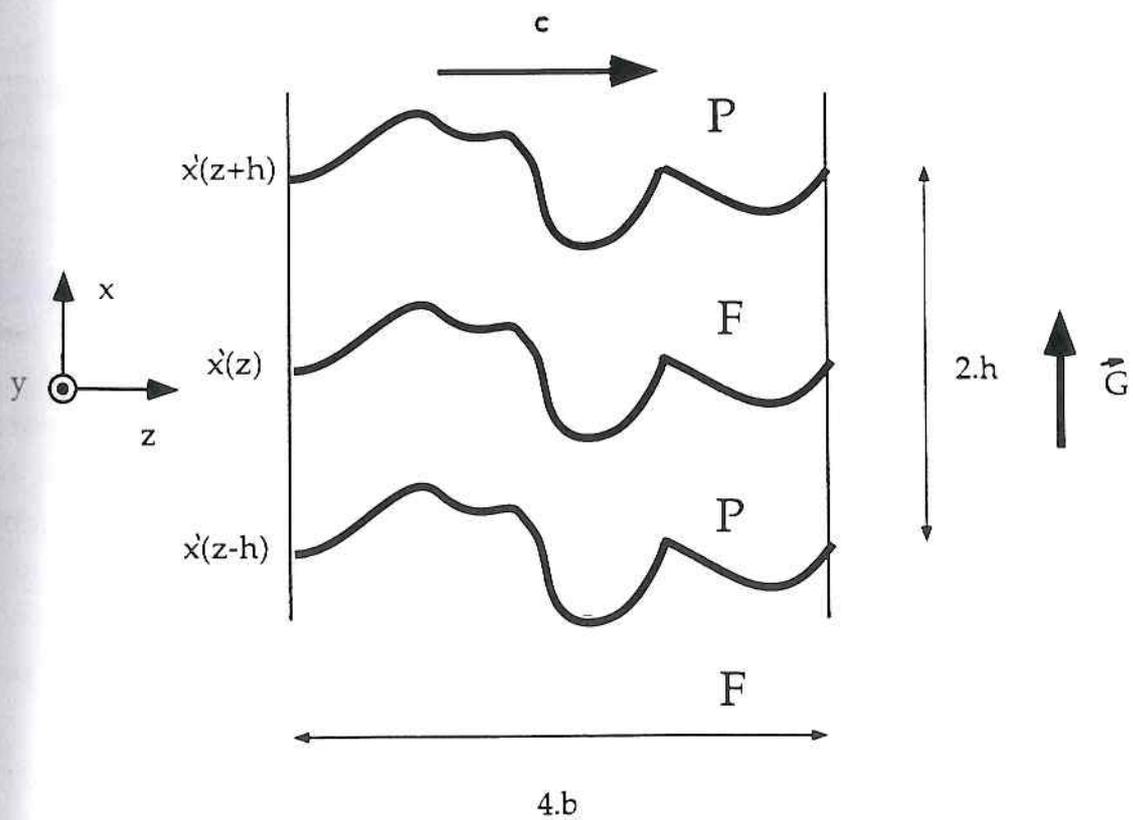


Figure V 12

Définition d'inclusions périodiques dans la direction de l'axe x qui assure la conservation du volume de l'inclusion pour h constante

L'influence des bords de l'échantillon est négligée et il est naturel de supposer la forme du front de phase convenablement décrite par une fonction $x'(z)$ périodique. Le but est de trouver la forme de $x'(z)$ de période $4b$ pour que l'énergie totale soit minimale et pour ce faire, il faut évaluer l'énergie moyenne par unité de longueur dans la direction z . Elle comprendra les termes suivants :

$$\rho_{\text{cl}} = \frac{1}{4b} \int_0^{4b} \frac{|\Delta S| G_i x'^2(z)}{2} dz \quad (\text{V.28})$$

$$\rho_{\text{surface}} = \frac{1}{4b} \int_0^{4b} \gamma \left(\frac{\partial x'(z)}{\partial z} \right) \sqrt{1 + \left(\frac{\partial x'(z)}{\partial z} \right)^2} dz \quad (\text{V.29})$$

où γ : est la densité d'énergie de surface fonction de l'orientation du front de phase
 $p = 4b$ est la période de la fonction $x'(z)$
 $\rho_{\text{mécanique}}$ densité d'énergie mécanique qui doit être calculée

Reprenons la théorie de Khachatryan pour évaluer ce dernier terme :

La fonction θ qui est telle que $\theta(\vec{r}) = 1$ ou $\theta(\vec{r}) = 0$ suivant que \vec{r} appartient à la phase orthorhombique ou à la phase paraélectrique, est d'évidence une fonction périodique en z , de période $p = 4b$ donc l'intégration dans l'espace réciproque se réduit à une sommation. Mais nous pouvons, dans la direction x considérer la fonction comme périodique de période $2h$ (h étant la dimension caractéristique en x) pour là encore, remplacer l'intégration par une sommation. La figure V 12 représente la situation pour une période unité suivant z ($4b$) et suivant x ($2h$). Soit $\tilde{\theta}(\vec{k})$ la transformée de Fourier de $\theta(\vec{r})$

$$\tilde{\theta}(\vec{k}) = \tilde{\theta} \left(k_x = \frac{\pi n}{h}, k_z = \frac{\pi m}{2b} \right) = \tilde{\theta}_{m, n}$$

$$\tilde{\theta}_{m, n} = \frac{1}{8 h b} \int_{-2b}^{2b} dz e^{-\frac{2\pi i m z}{4b}} \int_{x'(z) - h/2}^{x'(z) + h/2} e^{-\frac{2\pi i n x}{2h}} dx$$

$$\tilde{\theta}_{m, n} = \frac{1}{4b} \frac{\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{\pi n} \int_{-2b}^{2b} e^{-2\pi i \left(\frac{mz}{4b} + \frac{nx'(z)}{2h}\right)} dz$$

m et n étant des entiers

Evaluons la densité d'énergie mécanique par unité de longueur suivant z. De par le modèle choisi, nous avons deux fronts de phase par période. Mais si h devient suffisamment grand pour que l'interaction entre des fronts de phases voisins devienne négligeable, nous n'aurons plus qu'une somme et le problème se résoudra à celui représenté en figure V 11. Nous caractériserons l'énergie du front par la densité d'énergie par unité de longueur suivant z et ce pour une bande de hauteur h dans la direction des x

$$\rho_{\text{mécanique}} = \frac{h}{2} \sum_m \sum_n B\left(\frac{\vec{k}}{k}\right) |\theta_{m, n}|^2 \quad (\text{V.30})$$

En cherchant à minimiser l'énergie totale, ou plutôt la densité d'énergie totale par unité de longueur suivant z, nous pourrions faire varier la période $p = 4b$ et également la forme $x'(z)$. Nous simplifierons le problème en imposant la forme de front représentée en figure V 10 et observée expérimentalement avec

$$\begin{aligned} x'(z) &= \frac{e}{b} z && \text{pour } (-b, +b) \\ x'(z) &= \frac{e}{b} (2b - z) && \text{pour } (b, 3b) \end{aligned}$$

il devient facile de calculer le terme $\tilde{\theta}_{m, n}$

$$\tilde{\theta}_{m, n} = \frac{1}{4} \frac{\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{\left(\frac{\pi n}{2}\right)} \left\{ \frac{\sin\left(\frac{\pi m}{2} + \frac{\pi n e}{h}\right)}{\left(\frac{\pi m}{2} + \frac{\pi n e}{h}\right)} + (-1)^m \frac{\sin\left(\frac{\pi m}{2} - \frac{\pi n e}{h}\right)}{\left(\frac{\pi m}{2} - \frac{\pi n e}{h}\right)} \right\}$$

remarquons que le terme $\tilde{\theta}_{m=0, n=0} = 1/2$ non dépendant de e et b peut être supprimé, et que la solution n'existe que pour n impair. Analysons $\tilde{\theta}_{m, n}$. Deux types de termes sont obtenus :

$$\tilde{\theta}_{m=0, n \neq 0} = \frac{1}{2} \frac{\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi n e}{h}\right)}{\frac{\pi n}{2} \left(\frac{\pi n e}{h}\right)} \quad (\text{V.32})$$

avec \vec{k} perpendiculaire à l'axe ferroélectrique,

$$\tilde{\theta}_{m \neq 0, n \neq 0} = \frac{e}{h} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \frac{\sin\left(\frac{\pi m}{2} + \frac{n \pi e}{h}\right)}{\left[\left(\frac{\pi m}{2}\right)^2 - \left(\frac{n \pi e}{h}\right)^2\right]} \quad (\text{V.33})$$

dont la direction principale de \vec{k} correspond à la direction définie par β' quand le dénominateur tend vers zéro

$$\frac{n}{m} = \frac{h}{2e}$$

$$\text{d'où } \beta' = \text{arctg}\left(\frac{k_x}{k_z}\right) = \text{arctg}\left[\frac{\frac{n}{2h}}{\frac{m}{4b}}\right] = \text{arctg}\left(\frac{b}{e}\right) \quad (\text{V.34})$$

ce qui permet de conclure que dans ces termes de $\tilde{\theta}_{m,n}$ la contribution principale de \vec{k} sera suivant la normale à l'orientation des dauges caractérisée par l'angle β' .

L'énergie mécanique exprimée par la théorie de Khachatryan prend alors la forme :

$$\rho_{\text{mécanique}} = \frac{h}{2} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} B\left(\beta \text{ arctg} = \frac{2b}{h} \frac{n}{m}\right) \frac{1}{(\pi n)^2} \cdot \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi m}{2} + \frac{\pi n e}{h}\right)}{\left(\frac{\pi m}{2} + \frac{\pi n e}{h}\right)} + (-1)^m \frac{\sin\left(\frac{\pi m}{2} - \frac{\pi n e}{h}\right)}{\left(\frac{\pi m}{2} - \frac{\pi n e}{h}\right)} \right]^2 \right\} +$$

$$h \sum_{\substack{n=1 \\ m=0}}^{\infty} B(\beta^* = 90^\circ) \frac{1}{(\pi n)^2} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi n e}{h}\right)}{\left(\frac{\pi n e}{h}\right)^2}$$

β' est défini figure V 13

Nous allons simplifier l'expression (V.35) sans perdre de vue que le volume de l'inclusion doit se conserver quelle que soit la hauteur e ou la période $p = 4b$.

Ainsi, nous définissons

$\rho_1 = \rho_{\text{mécanique}}$ pour $B = 1$ qui contient l'information concernant le volume dans l'espace réciproque (sans le terme constant pour $m=n=0$)

et

$$\rho^*_{\text{mécanique}} = \rho_{\text{mécanique}} - \rho_1 =$$

$$= \frac{h}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ B \left(\beta = \arctg \frac{2b}{h} \cdot \frac{n}{m} \right) - B \left(\beta^* = 90^\circ \right) \right\} \cdot \frac{1}{\pi^2 n^2} \left[\frac{\sin \left(\frac{\pi m}{2} + \frac{\pi n e}{h} \right)}{\left(\frac{\pi m}{2} + \frac{\pi n e}{h} \right)} + (-1)^m \frac{\sin \left(\frac{\pi m}{2} - \frac{\pi n e}{h} \right)}{\left(\frac{\pi m}{2} - \frac{\pi n e}{h} \right)} \right]^2 \quad (V.36)$$

avec n impair

ρ^* mécanique ne diffère de ρ mécanique qu'à une constante près. Le second membre de (V.36) est le produit de deux termes :

$$- \text{Le premier } \left\{ B(\beta) - B(\beta^* = 90^\circ) \right\} = A \quad (V.37)$$

fonction des propriétés du cristal (déformation spontanée et propriétés élastiques).

- Le second que nous appelons "porteur" rend compte de la forme de l'inclusion et du spectre du vecteur \vec{n} de l'espace réciproque caractérisé dans (V.37) par l'angle β .

Nous avons dans le cas de la figure V 10 une enveloppe du front de phase du zigzag, telle que $\beta^* = 90^\circ$ dans tout le cristal. La forme du front de phase ne dépend donc que du zigzag.

La contribution principale du "porteur" sur l'expression (V.37) se produira lorsque le rapport $\frac{n}{m}$ tend à annuler le dénominateur du porteur. Dans ce cas, β est égal à l'angle β' (voir Figure V 10) qui caractérise l'orientation d'une partie plane du zigzag. Si le porteur est suffisamment "pointu" par rapport à la fonction $B(\beta)$ (ce qui est le cas lorsque la dimension de la dague est suffisamment grande), il est possible de considérer que la valeur moyenne de B pour β proche de β' comme égale à la valeur en β'

$$\langle B_{\text{dague}} \rangle \approx B(\beta')$$

Ce qui permet de sortir $A = \langle B_{\text{dague}} \rangle - B(90^\circ)$ de la sommation. Ensuite, il est possible d'évaluer la double sommation en m et n , en la réduisant à une sommation sur n . Comme présenté dans l'annexe 3, en plaçant une seule inclusion de hauteur h de même forme que celle de la solution périodique, dans une période, on peut trouver une solution analytique pour la densité d'énergie mécanique par unité de longueur suivant z :

$$\rho_{\text{mécanique}}^{**} = \frac{1}{2} A (2e) \quad (\text{V.38})$$

cette relation est valable si $2e < h$ et

$$A = \langle B_{\text{dague}} \rangle - B(\beta^* = 90^\circ)$$

Le terme $B(\beta^* = 90^\circ)$ est beaucoup plus grand que le premier terme proche de $B(\beta')$ puisque β' est inférieur ou égal à 25° et que la fonction B croît fortement au-dessus de cette valeur. A est donc du signe négatif ce qui explique l'instabilité mécanique et le besoin de faire intervenir d'autres énergies stabilisant la forme des dagues.

Nous pouvons tout d'abord utiliser cette nouvelle valeur de la densité d'énergie mécanique avec la seule contribution d'énergie chimique pour reprendre le calcul du paragraphe précédent concernant $G_i 2e$:

$$\rho_{\text{mécanique}}^{**} + \rho_{\text{CH}} = \frac{1}{6} G_i |\Delta S e^2| + \frac{1}{12} A (2e) \quad (\text{V.39})$$

nous savons que ces énergies conduiront à une situation stable seulement pour $\beta' = 0$, mais nous pouvons calculer à nouveau

$$G_i 2e = \frac{|A|}{|\Delta S|} = 1,1 \text{ K}$$

avec $A = -19000 \text{ J/m}^3$ et $|\Delta S| = 17000 \text{ J K}^{-1} \text{m}^{-3}$

Valeur supérieure à celles des valeurs expérimentales (0,1 à 0,6 K) et à celle calculée par le modèle des quasidislocations, sans toutefois être aberrante en ordre de grandeur.

Mais pour parvenir à décrire le front en zigzag, nous devons introduire des énergies qui tendent à limiter le nombre de dagues (ou augmenter l'angle β') et comme indiqué dans la relation (V.27), il peut s'agir d'énergie de surface ou d'énergie des coins. Nous n'avons pas d'informations sur ces deux types d'énergie et introduisons l'énergie des coins $\rho_{\text{coin}} = \frac{e_c}{2e \text{ tg } \beta'}$ avec e_c

caractérisant l'énergie d'un coin. La densité d'énergie totale devient donc (par unité de longueur suivant z)

$$\rho_{\text{mécanique}}^{**} + \rho_{\text{CH}} + \rho_{\text{coin}} \quad (\text{V.40})$$

Il est possible de déterminer e_c pour le minimum de (V.40) corresponde aux valeurs expérimentalement constatées de e et β'). Par exemple pour $2e = 3\text{mm}$ et $\beta' = 22^\circ$, on trouve $e_c = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ J}$. Il est ensuite possible de tracer des réseaux d'équipotentiels (iso énergie) en utilisant cette valeur de e_c en fonction de β' et $2e$. Les résultats sont donnés sur la figure V 13 pour divers gradients thermiques. On observe nettement sur les histogrammes de la figure V 13 les minima d'énergie au centre des équipotentiels.

Les représentations de la figure V 13 montrent que l'angle β' de la dague, dans ces "équilibres", croît si la hauteur de la dague se réduit, ce qui correspond aux résultats observés expérimentalement. Il est clair que nous avons dans cette simulation volontairement omis la contribution de surface.

$$\rho_{\text{surface}}^{**} = \frac{\gamma(\beta')}{\sin \beta'}$$

qui aurait introduit une inconnue supplémentaire $\gamma(\beta')$. Cette contribution aurait évité l'élargissement des puits de potentiel observé pour les grandes valeurs du gradient thermique.

La figure V 14 représente les résultats théoriques pour le cristal infini. Les résultats sont comparables aux résultats expérimentaux Figure IV 8,9 et Figure IV 12, 13. La différence des courbes théoriques et expérimentales est due à la relaxation de la contrainte sur des bords d'un échantillon et à la redistribution plus compliquée de la température proche des coins ce qui est expliqué dans le chapitre VIII.

DISCUSSION DES MODELES THEORIQUES

Rappelons tout d'abord que l'énergie électrostatique fut négligée pendant tout ce chapitre parce que les résultats expérimentaux le suggéraient. Il est possible maintenant en reprenant les résultats de la figure V 3 d'apprécier la densité d'énergie mécanique (entre 1 et 10 kJ/m³) et de la comparer à la densité d'énergie électrostatique (de 10⁻¹ à 1) kJ/m³ pour $P_s = 4,25 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ (27) et ϵ' entre (10³ et 10⁴). L'hypothèse de prédominance de l'énergie mécanique est globalement confirmée, dans le cas où aucun champ électrique extérieur n'est appliqué.

Concernant les études de l'énergie mécanique à deux puis à trois dimensions, nous avons pu constater le rôle primordial de u_{zz} et aussi

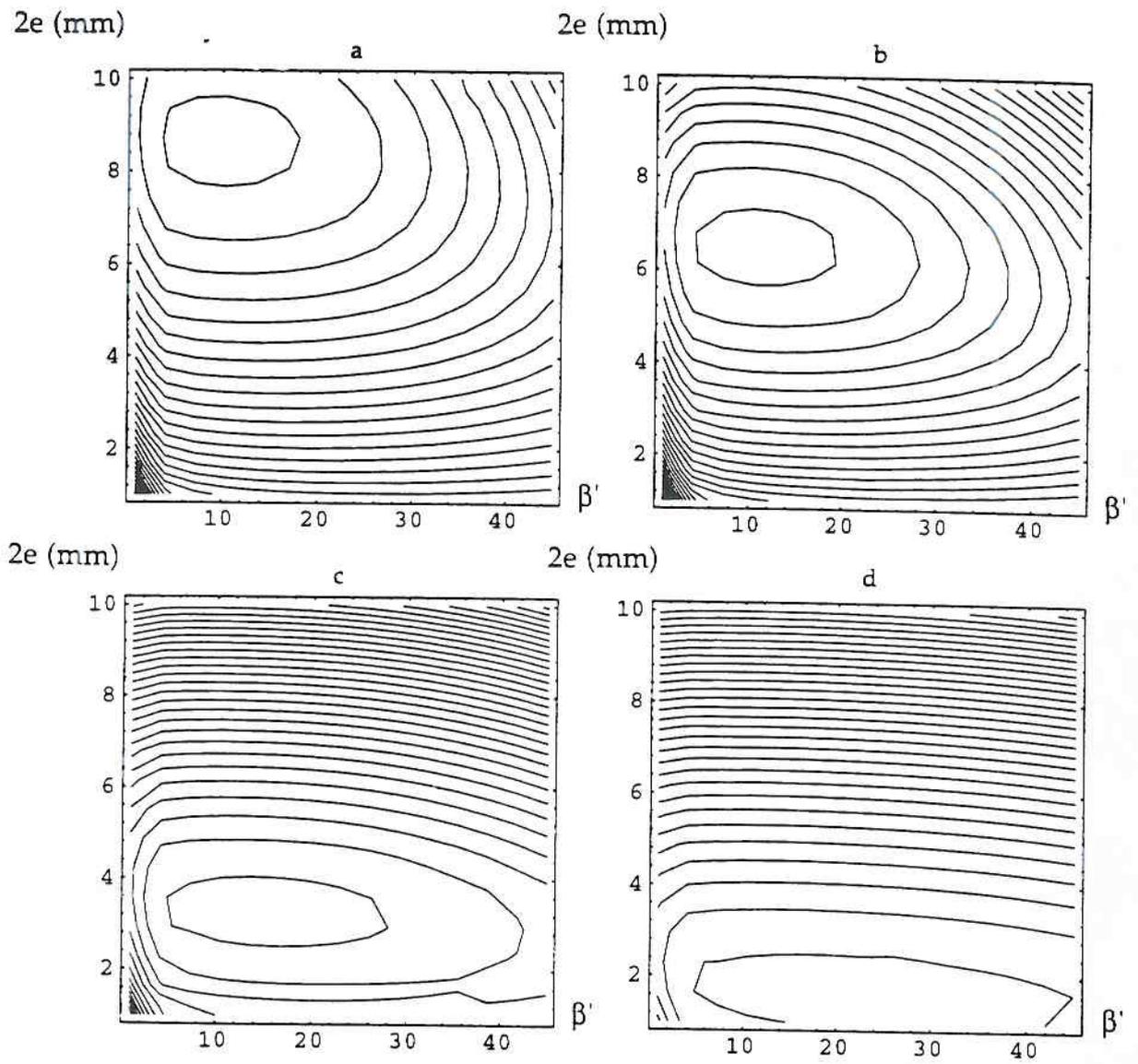


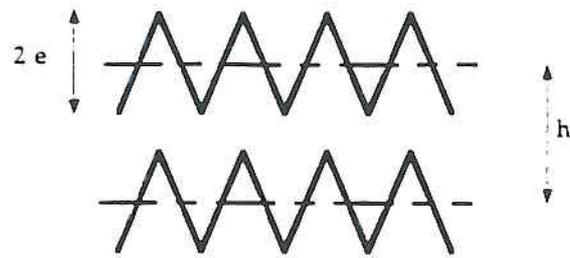
Figure V 13

Représentation des équipotentiels du terme V.40 dans le plan $(\beta', 2e)$ pour $e_c = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ J}$.

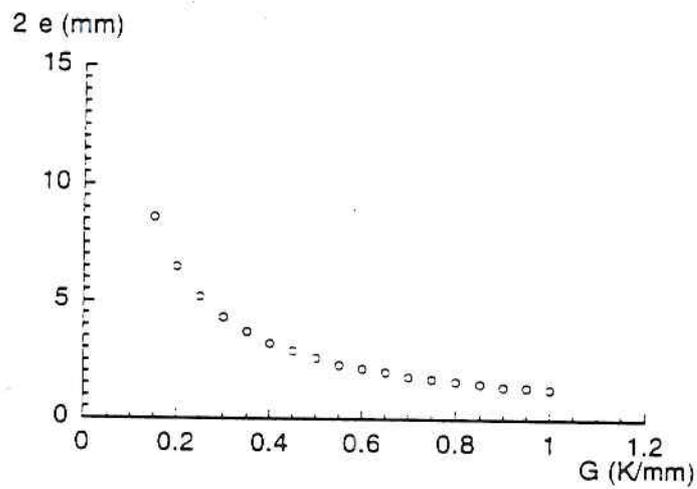
a $G_j = 0.075 \text{ K/mm}$ b $G_j = 0.1 \text{ K/mm}$

c $G_j = 0.2 \text{ K/mm}$ d $G_j = 0.4 \text{ K/mm}$

a



b



c

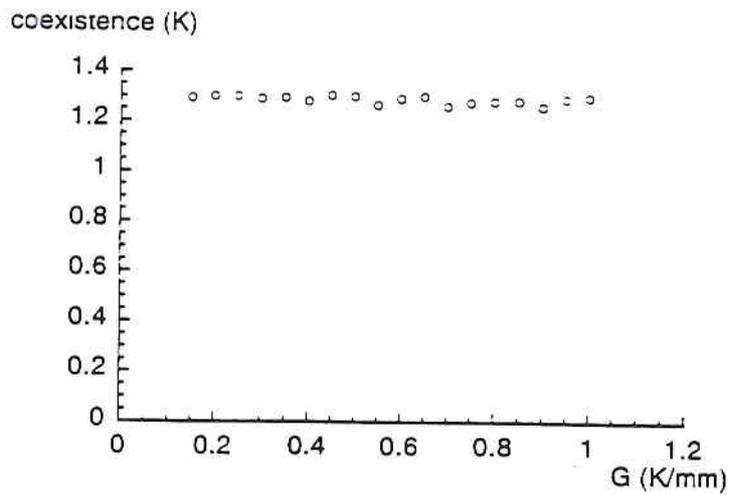


Figure V 14

a. Représentation du cas $h > 2e$ lorsque la distance moyenne entre les fronts des phases de la forme de dagues h est supérieure à la hauteur des dagues $2e$

b. et c. comportement de la hauteur de dagues $2e$ (b). et plage thermique de (c). en fonction du gradient thermique. La distance moyenne h a été prise égale $h = 10$ mm.

combien le signe de u_{xx} change le minimum d'énergie mécanique : le minimum se produit pour une valeur non nulle de β' si u_{xx} est négatif, et pour $\beta' = 0$ (front perpendiculaire à l'axe ferroélectrique) si u_{xx} est positif. Il est possible de trancher maintenant entre les deux alternatives ($u_{xx} > 0$ ou < 0). En effet si u_{xx} était négatif l'angle des fronts de phase par rapport au plan (001) serait plus grand avec un gradient thermique orienté suivant un axe orthorhombique que suivant un axe tétragonal a . C'est l'inverse qui est observé expérimentalement (chapitre IV) et nous pouvons donc conclure que u_{xx} , qui reste à mesurer expérimentalement avec précision est positif. On constate donc que le comportement du front de phase diffère par rapport au prédiction de la théorie martensitique décrivant le front de phase cohérente sans la contribution de l'énergie élastique. Concernant les modèles proposés pour expliquer l'existence d'une orientation B' critique des parties planes du front de phase, plusieurs sont utilisables.

- Le premier modèle étudie la stabilité locale d'une quasidislocation d'essai placée dans la série des quasidislocations décrivant la contrainte due au front de phase. La position de cette dislocation d'essai devient localement instable pour un angle β' supérieur à $21,5^\circ$. Cet angle ne dépend pas des paramètres de la structure du cristal et constitue un résultat général pour les dislocations coins.

- Le deuxième modèle basé sur des études énergétiques prenant en compte l'énergie mécanique et l'énergie chimique permet d'expliquer l'angle critique. La raison principale provient du fait que la densité d'énergie mécanique (calculée par la théorie de Khachaturyan) croit considérablement pour des angles β supérieurs à l'angle critique β' .

Le front de phase prendra une forme en zigzag dans le cristal si les dimensions du cristal sont suffisamment grandes pour que la dague correspondant au minimum énergétique puisse être créée. Dans le cas contraire, le front de phase reste quasiplan avec une position proche de l'isotherme.

La situation est décrite en détail dans le cas du zigzag symétrique induit par un gradient thermique appliqué perpendiculairement à l'axe piézoélectrique. Le rôle de l'énergie mécanique qui tend à croître le nombre de coins rentre en concurrence avec les énergies de surface de front de phase et d'énergies localisées aux coins.

Des mesures expérimentales sont nécessaires pour pousser l'analyse plus par exemple que celle de la déformation spontanée en fonction du gradient

thermique surtout dans la direction perpendiculaire à l'axe ferroélectrique pour estimer le couplage nonlinéaire entre cette déformation et G_i .

VI. DISTRIBUTION DE LA TEMPERATURE DANS LE CRISTAL

La distribution de la température est considérée comme un simple problème de conduction. Assimiler la forme parallélépipédique des échantillons à une ellipsoïde permet d'expliquer de nombreux résultats obtenus et de démontrer que l'hypothèse d'un gradient thermique intérieur \vec{G}_i constant est valide en première approximation. Le rôle des coins est démontré comme régions thermiques singulières

Nous avons décrit dans le premier chapitre et dans l'annexe 1 les conditions expérimentales pour les échantillons étudiés (du point de vue thermique). Ils sont placés sur des supports de verre (de conductivité assez proche de celle de l'échantillon), dans une cellule à échange gazeux (gaz Hélium de conductivité faible par rapport à celle du cristal). Il est démontré expérimentalement que les effets de rayonnement et de convection peuvent être négligés dans la partie centrale de la cellule où est placée l'échantillon. La construction du cryostat permet de disposer en configuration classique d'un gradient essentiellement vertical avec la température la plus élevée dans le haut de la cellule ce qui réduit la convection naturelle du gaz. La composante radiale (horizontale) du gradient thermique est toujours d'un ordre de grandeur inférieur à la composante verticale. La distribution de la température dans l'échantillon sera donc considérée comme un simple problème de conduction thermique.

CONDUCTION THERMIQUE DANS L'ECHANTILLON

La loi classique de la conduction exprime le débit de chaleur \vec{j} en fonction du gradient thermique $\vec{\nabla}T$ par la relation :

$$\vec{j} = \sigma \cdot (\vec{\nabla}T) \quad (\text{VI.1})$$

où σ exprime la conductivité du milieu anisotrope (tenseur symétrique du deuxième ordre).

En absence de sources de chaleur dans le milieu et en considérant la régime permanent, nous aboutissons à l'équation de Laplace généralisée.

$$0 = \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \vec{\nabla} \cdot (\sigma \cdot \vec{\nabla}T) \quad (\text{VI.2})$$

qui traduit la conservation de la chaleur. Nous pouvons supposer ces conditions remplies si nous travaillons avec des vitesses de refroidissement (ou de chauffage) suffisamment lentes pour que les échanges thermiques proches du front de phase aient le temps de se réaliser. Si de plus, constatant la faible anisotropie de σ dans le DKDP, nous considérons le milieu comme thermiquement isotrope, nous retrouvons la classique équation de Laplace :

$$\Delta T = 0 \quad \text{avec} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (\text{VI.3})$$

La résolution de cette équation est bien connue en électrostatique et le problème est identique si l'on utilise comme grandeurs :

T	la température à la place du potentiel électrique
$\vec{\nabla}T$	le gradient thermique à la place du champ électrique
\vec{j}	le débit de chaleur équivalente de \vec{D}
σ	la conductivité à la place de la permittivité diélectrique ϵ

Nous utiliserons donc les travaux antérieurs (29) connus en posant que σ_i , conductivité du cristal est la même tant dans la phase paraélectrique que dans la phase ferroélectrique, et définie par un scalaire. Le rôle du front de phase est estimé comme négligeable par rapport à celui du volume des deux phases. Dans les deux paragraphes suivants nous étudierons la distribution thermique dans le cas d'une sphère, puis d'une ellipsoïde comme approximation du parallélépipède. Il sera pris comme hypothèses dans les calculs que la température dans l'échantillon est finie et que sa distribution à l'infini correspond à un gradient thermique homogène \vec{G}_e . Enfin, sur les bords de l'échantillon sont satisfaites la continuité de la température et la conservation du flux de chaleur.

DISTRIBUTION THERMIQUE DANS LE CAS D'UNE BOULE SOLIDE IMMERGEE DANS UN GAZ

Rappelons rapidement le résultat connu d'une boule de conductivité isotrope σ_i placée dans un gaz de conductivité σ_e . Le gradient thermique extérieur est maintenu constant $(\vec{\nabla}T)_e = \vec{G}_e$. La solution donnant $T(\vec{r})$ (\vec{r} définissant un point de l'espace) peut être trouvée dans les ouvrages de mécanique des fluides (71) ou d'électrostatique (72)(73). La solution de (VI.3) s'écrit :

$$T_i(\vec{r}) = c_1 \cdot \vec{G}_e \cdot \vec{r} \quad (\text{VI.4})$$

$$T_e(\vec{r}) = \vec{G}_e \cdot \vec{r} + c_2 \cdot \frac{\vec{G}_e \cdot \vec{r}}{r^3} \quad (\text{VI.5})$$

c_1 et c_2 étant des constantes.

Il faut assurer à la surface de la boule les conditions suivantes :

$$T_i = T_e \quad (\text{VI.6})$$

(égalité des températures internes et extérieures)

$$\sigma_i \frac{\partial T_i}{\partial r} = \sigma_e \frac{\partial T_e}{\partial r}$$

(conservation du flux thermique aux limites de l'échantillon).

Finalement, on trouve

$$T_i(\vec{r}) = \frac{3\sigma_e}{\sigma_i + 2\sigma_e} (\vec{\nabla} T_e) \cdot \vec{r} = (\vec{\nabla} T_i) \cdot \vec{r} \quad (\text{VI.7})$$

On constate que la température à l'intérieur est parfaitement définie par le gradient thermique intérieur, lui-même proportionnel au gradient thermique extérieur. Le coefficient de proportionnalité est uniquement fonction des conductivités $p = \sigma_i / \sigma_e$. La distribution ne dépend pas du volume de la boule. Nous présentons figure VI 1 un exemple d'isothermes et de lignes de flux thermique dans le cas de la boule pour p supérieur à 1.

DISTRIBUTION THERMIQUE DANS LE CAS D'UNE ELLIPSOÏDE SOLIDE IMMERGÉE DANS UN GAZ

Les échantillons étudiés ont des formes parallélépipédiques et leur orientation par rapport au gradient thermique extérieur est modifié (résultats de chapitre III) comme indiqué figure VI 2. Nous allons assimiler ces parallélépipèdes à des ellipsoïdes puisque la relation entre les gradients intérieur et extérieur est simple et connue (72).

$$\vec{\nabla} T_i = \kappa \cdot \vec{\nabla} T_e \quad (\text{VI.8})$$

avec κ tenseur symétrique du deuxième ordre qui dépend de la forme de l'ellipsoïde et du rapport des conductivité $p = \sigma_i / \sigma_e$.

Choisissons comme système de coordonnées celui défini par les axes principaux de l'ellipsoïde (A, B, C) avec A, B et C des nombres sans dimension proportionnels aux paramètres de l'ellipsoïde. L'équation (VI.8) s'écrit suivant chaque axe comme suit :

$$(\vec{\nabla} T_i)_A = \kappa_A (\vec{\nabla} T_e)_A \quad (\text{VI.9})$$

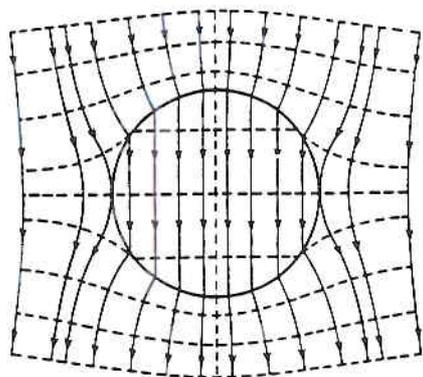


Figure VI 1

Représentation de la température dans le cas d'une boule ($p > 1$). Cette répartition est décrite par un jeu d'isothermes et des lignes de flux thermique.

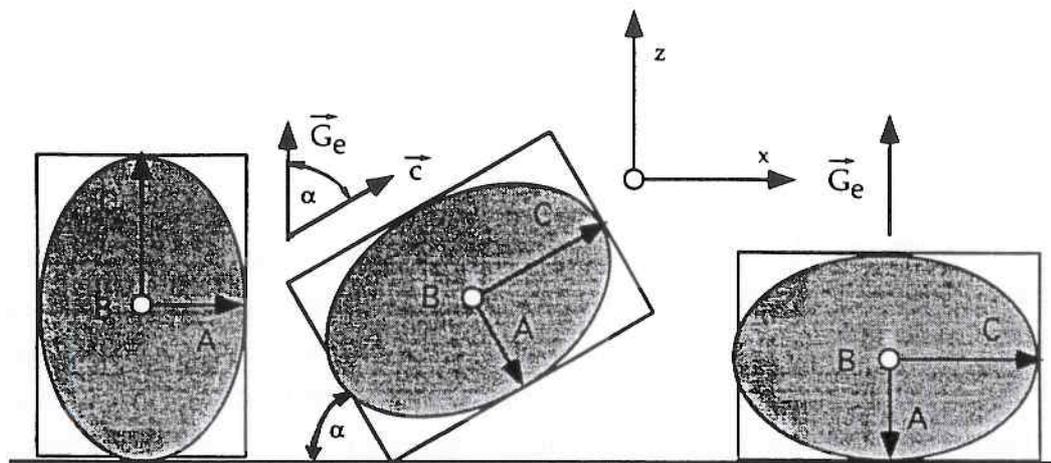


Figure VI 2

Variations du gradient thermique par rapport à l'orientation d'un cristal de forme parallélépipédique. Dans le calcul nous avons supposé que le cristal était un ellipsoïde inscrit au parallélépipède.

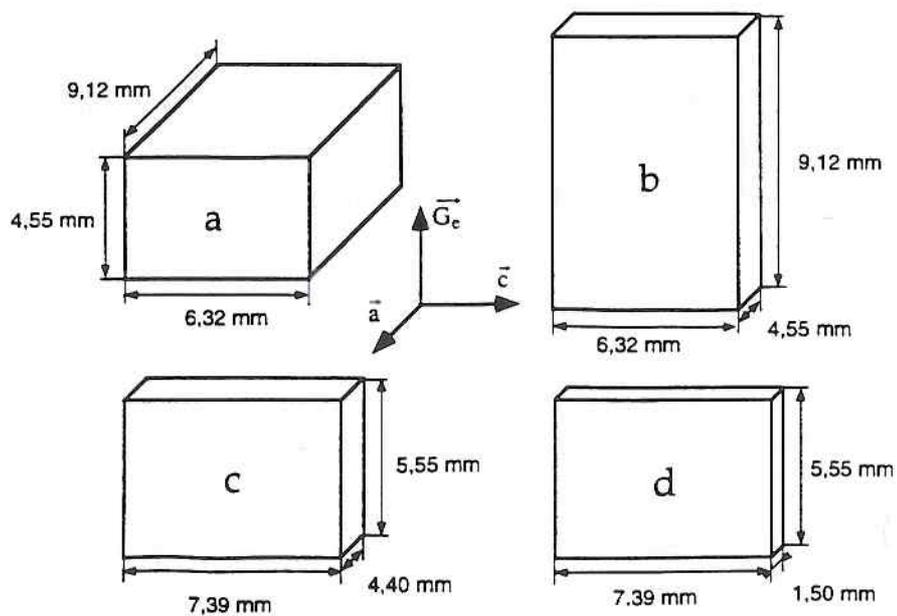


Figure VI 3

Formes différentes des cristaux par rapport à l'orientation du gradient thermique et l'axe ferroélectrique c.

avec

$$\kappa_A = \frac{1}{1 + (p-1) n_A}$$

$$n_A = \frac{ABC}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s + A^2)R} \quad \text{et} \quad R = \sqrt{(s + A^2)(s + B^2)(s + C^2)}$$

et des relations comparables suivant B et C. Il est important de constater que seuls les rapports entre les paramètres A, B, C importent, et non le volume de l'ellipsoïde.

On voit que les κ_A , κ_B et κ_C étant généralement différents, le gradient thermique intérieur n'a pas lieu d'être parallèle au gradient thermique extérieur. Regardons cela plus en détail en restant proche du cas expérimental, c'est-à-dire considérons comme sur la figure VI 2 que l'échantillon tourne de l'angle $\alpha = (\vec{G}_e, \vec{c})$ en conservant ces faces B dans le plan xz. Le problème peut être considéré comme plan avec

$$(\vec{\nabla}T_i) = \vec{G}_i = ((\vec{\nabla}T_i)_A, (\vec{\nabla}T_i)_C) = (G_i \sin \beta, G_i \cos \beta)$$

β étant l'angle entre le gradient thermique \vec{G}_i et l'axe \vec{c} . De même :

$$(\vec{\nabla}T_e) = \vec{G}_e = ((\vec{\nabla}T_e)_A, (\vec{\nabla}T_e)_C) = (G_e \sin \alpha, G_e \cos \alpha)$$

Des relations (VI.9), il est possible d'obtenir :

$$\beta = \text{arctg} \left[\frac{\kappa_A}{\kappa_C} \text{tg } \alpha \right] \quad (\text{VI.10})$$

et

$$\frac{G_i}{G_e} = \sqrt{(\kappa_C \cos \alpha)^2 + (\kappa_A \sin \alpha)^2} \quad (\text{VI.11})$$

COMPARAISON DU MODELE DE L'ELLIPSOÏDE ET DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le modèle de l'ellipsoïde, le gradient thermique intérieur \vec{G}_i est le même en tout point du cristal si le gradient thermique extérieur \vec{G}_e est constant à l'infini. Cela signifie que les isothermes à l'intérieur seront parallèles entre elles. Vérifions la validité de ce résultat sur nos échantillons parallélépipédiques. Soient quatre échantillons de formes différentes. L'axe

ferroélectrique c est horizontal et le gradient thermique \vec{G}_e est vertical. La figure VI 3 schématise les diverses situations et formes des échantillons. Les photographies prises suivant les axes a_1 et a_2 de la figure VI 4 montrent les formes de zigzag assez semblables observées dans les quatre cas. Nous avons, dans chaque cas, étudié la variation de position et de forme du front de phase dans un gradient extérieur \vec{G}_e constant de 0,2 K/mm avec des variations de température au cours du temps inférieures à 10^{-2} K/min (cycles PF). Sont tracés sur les graphes de la figure VI 5 le déplacement avec la température d'un coin haut et d'un coin bas du front au centre de l'échantillon, ainsi que celui d'un coin proche du bord. Les variations sont quasi linéaires et si l'hypothèse d'un front dont les enveloppes suivent les isothermes est retenue, la répartition régulière d'isothermes parallèles entre elles est démontrée sur une grande partie de l'échantillon. Les variations linéaires sont pratiquement obtenues dès que le front en zigzag est déconnecté du bord que cela soit sur la face haute ou basse de l'échantillon (dans la direction de \vec{G}_e). Les pentes des graphes ne changent pas énormément. Le gradient intérieur semble légèrement plus grand au bord de l'échantillon qu'en son centre, mais la variation reste de l'ordre de nos incertitudes d'appréciation de G_i (soit 20 %). Nous concluons de ce qui précède que les isothermes sont relativement bien parallèles et équidistantes excepté près des bords, ce qui permet d'utiliser les résultats d'une ellipsoïde pour les échantillons parallélépipédiques.

Le second commentaire sur les résultats de la figure VI 6 concerne l'allure générale de la courbe théorique $\beta(\alpha)$ et celle des points correspondants à l'orientation du front quasiplan puis des enveloppes du front en zigzag. L'allure générale est la même sans qu'il y ait adéquation. Tout d'abord l'impact sur le graphe $\beta(\alpha)$ des valeurs de p est assez faible comme le montre la courbe VI 8 et une courbe $\beta(\alpha)$ qui suivrait les points expérimentaux nécessiterait (figure VI 9) un rapport κ_C/κ_B de 0,25 qui nécessiterait des valeurs de conductivités très éloignées de celles expérimentalement connues. La raison de cette non adéquation est plus simple et bien physique : lorsque α s'éloigne de la valeur zéro, le front est plan. L'énergie chimique tend à favoriser l'orientation définie par l'isotherme (la courbe $\beta(\alpha)$) mais l'énergie mécanique tend comme démontré au chapitre V à la maintenir dans le plan (001), c'est-à-dire avec $\beta = 0$. Il est bien normal pour un échantillon réel avec des dimensions finies que l'équilibre entre ces énergies concurrentes conduise à une orientation intermédiaire.

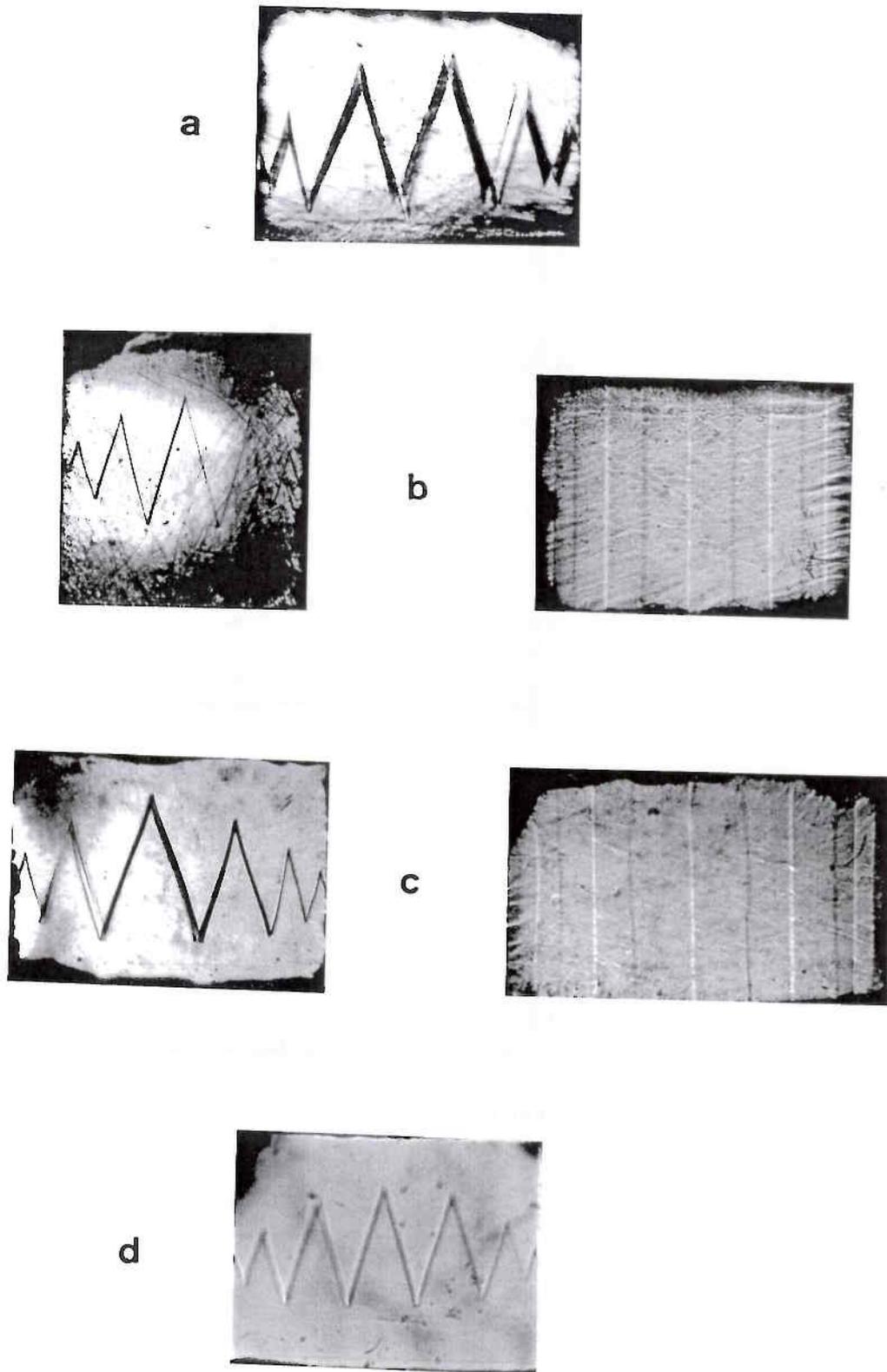


Figure VI 4

Observations du front de phase suivant les directions \bar{a}_2 (gauche) et \bar{a}_1 (droite) dans les quatre situations d'échantillons décrites dans la Figure VI 3 ($G_e = 0,2 \text{ K/mm}$)

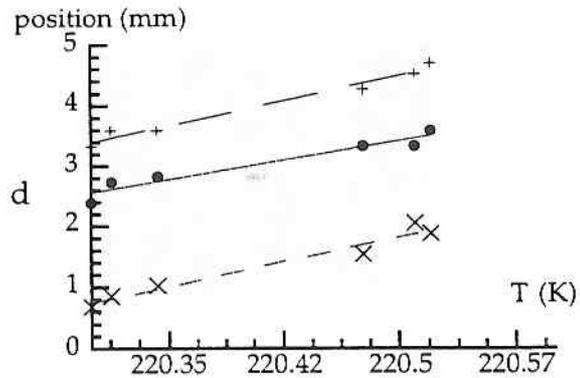
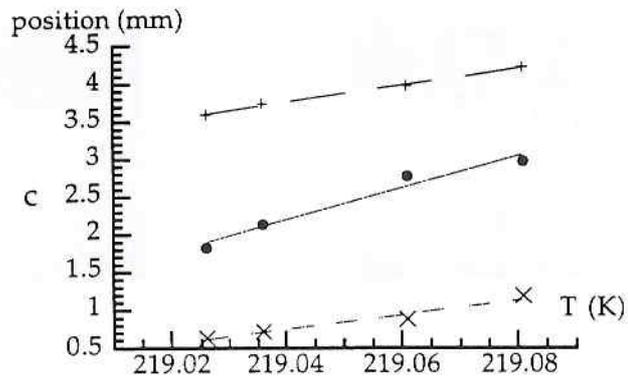
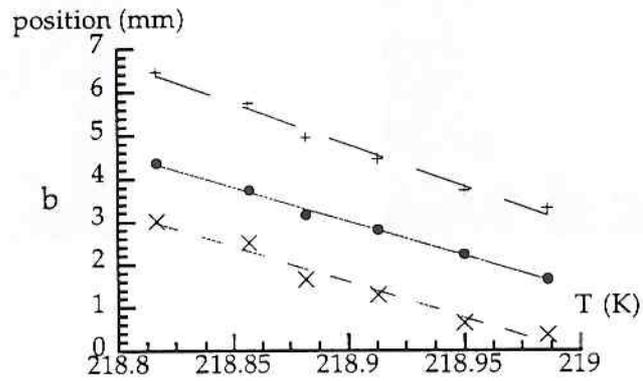
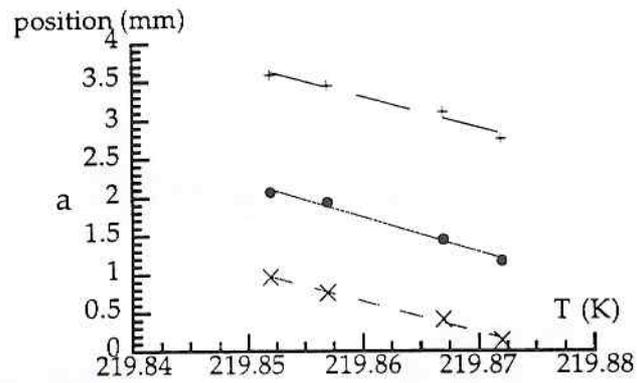


Figure VI 5

Variation de positions repère du front de phase avec la température pendant un cycle PF
 (+) coin supérieur et (x) coin inférieur au milieu de l'échantillon,
 (•) coin supérieur le plus proche du bord.

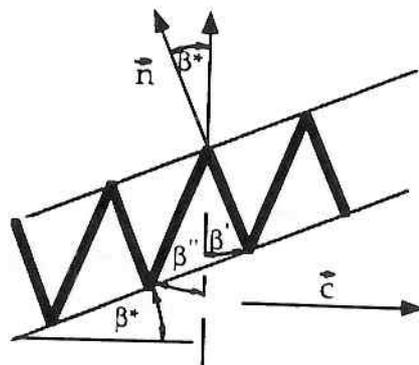
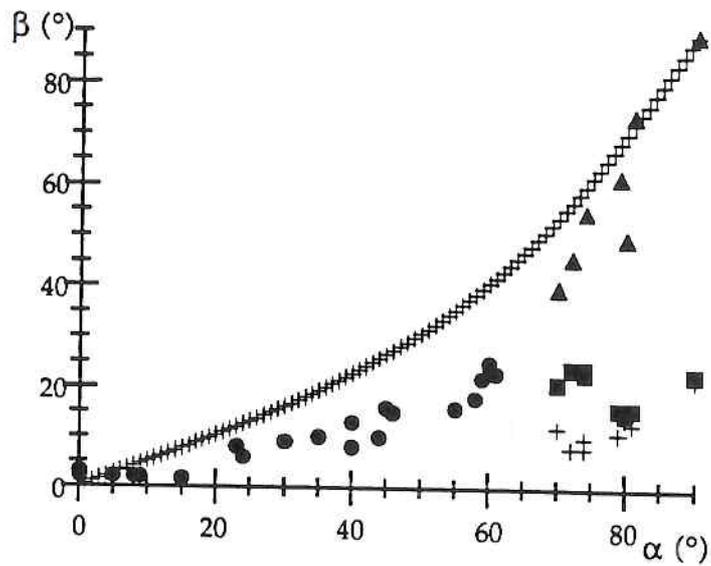


Figure VI 6

Sont tracés sur le graphe $\beta(\alpha)$ en trait continu la relation théorique (VI.10) pour

$$\frac{\kappa_A}{\kappa_C} = 1/2 \quad (p = 20);$$

Sont également portés les points expérimentaux correspondant à l'orientation du front plan (●) pour α inférieur à 60° , et aux angles β^* (▲), β' (✦) et β'' (■) définis ci-dessus pour α supérieur à 60°

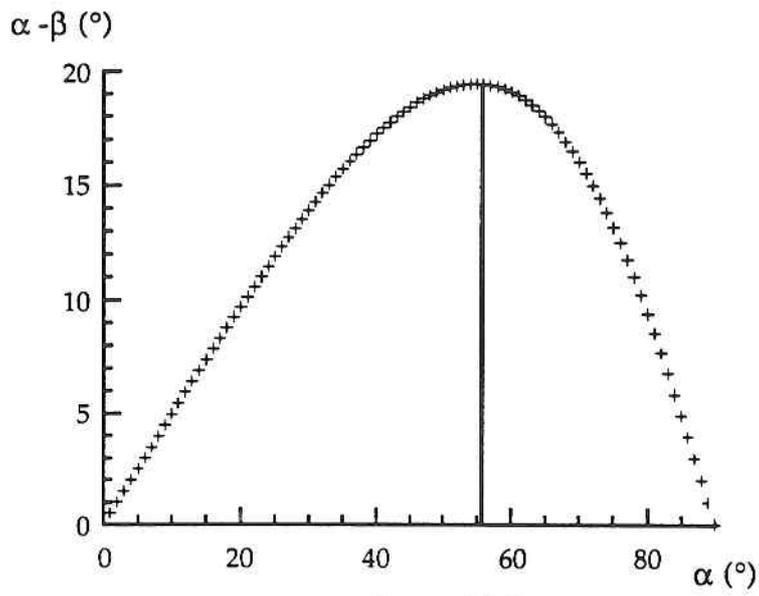


Figure VI 7

Variation $\alpha - \beta$ de l'écart entre les orientations de \vec{G}_e et \vec{G}_i en fonction de α
(modèle de l'ellipsoïde)

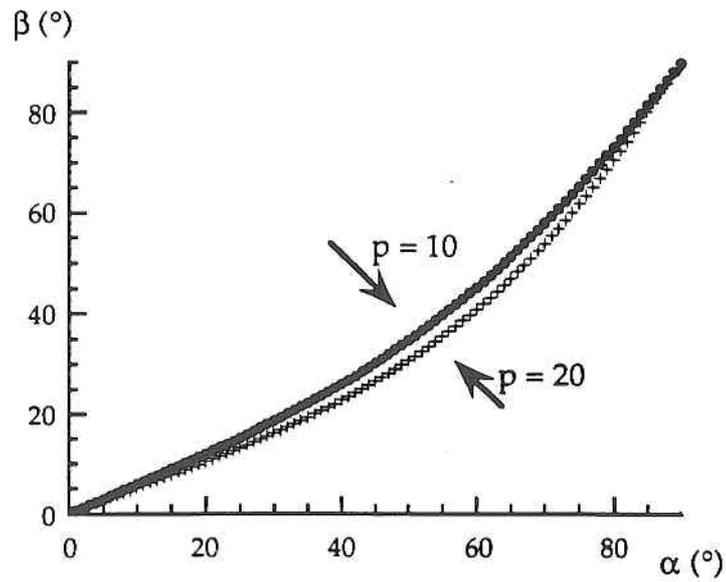


Figure VI 8

Courbe $\beta(\alpha)$ théorique avec $p = 10$ (○) et $p = 20$ (×)

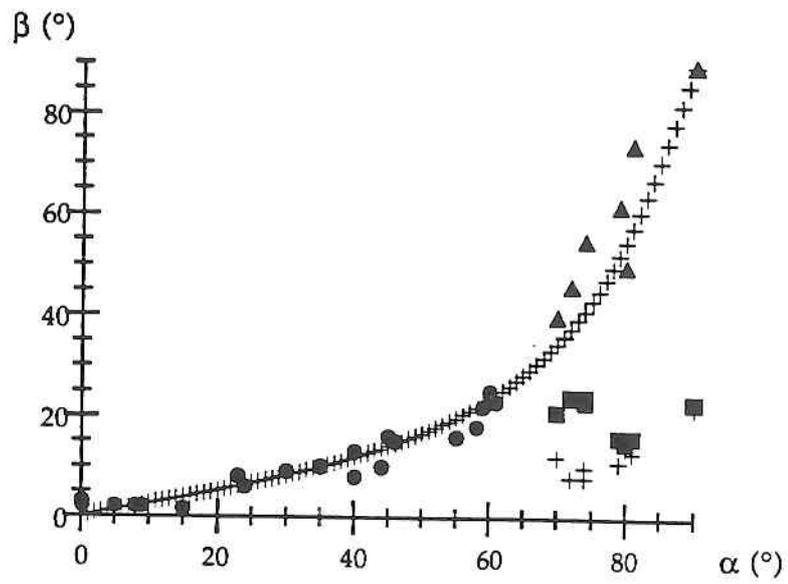


Figure VI 9

La courbe $\beta(\alpha)$ qui rend compte des points expérimentaux nécessiterait une valeur de κ_A/κ_C de 0,25 peu réaliste

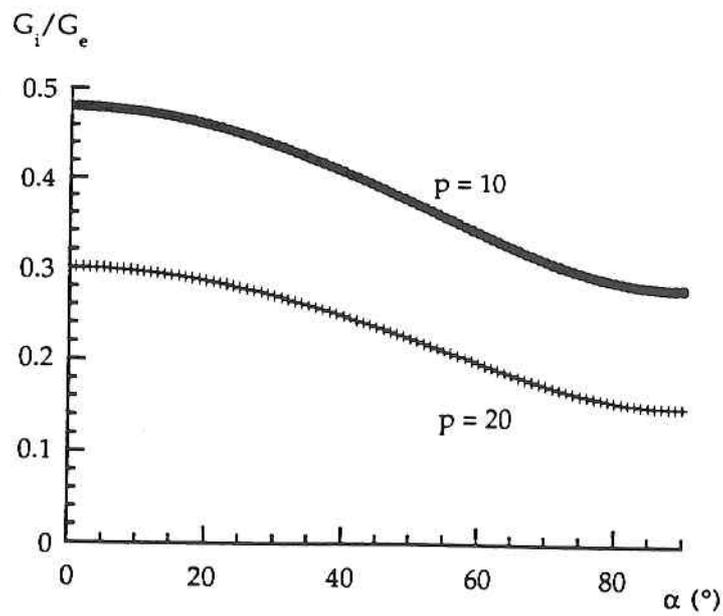


Figure VI 10

Variation du rapport des modules des gradients G_i et G_e en fonction de l'angle $\alpha = (\vec{G}_e, \vec{c})$

Cette analyse des distributions thermiques permet également de tracer le rapport G_i/G_e donné par la formule (VI.11) en fonction de l'angle α . Le résultat est donné figure VI 10 pour deux valeurs de p (10 et 20). G_i/G_e diminue lorsque l'angle α augmente et l'on constate que la valeur du paramètre p change notablement la forme de la courbe. Nous retiendrons le fait que pour un même gradient extérieur G_e le simple changement de position de l'échantillon (de $\alpha = 0^\circ$ à $\alpha = 90^\circ$) peut changer le gradient intérieur d'un facteur 2 ce qui peut expliquer aisément certaines dispersions de résultats par exemple de variations $\varepsilon'_c(T)$ observées dans la littérature.

L'IMPORTANCE DES COINS DE L'ECHANTILLON DANS LA DISTRIBUTION THERMIQUE

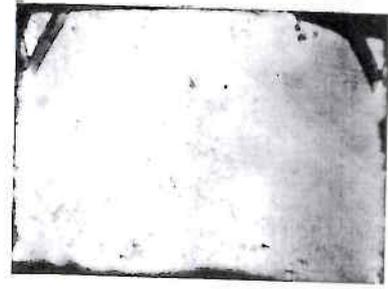
Nous venons de modéliser la distribution thermique dans un échantillon de forme parallélépipédique par un modèle utilisant une ellipsoïde. Il nous faut montrer les limites de ce modèle. Pour ce faire, nous décrivons divers résultats obtenus avec des échantillons posés sur un hublot de verre (conductivité thermique 0,8 à 1,4 W/m⁻¹ K⁻¹) de conductivité comparable à celle du DKDP, dans diverses conditions de gradients thermiques et lors de cycles PF ou FP.

Gradient thermique moyen et face en contact avec le gaz d'échange

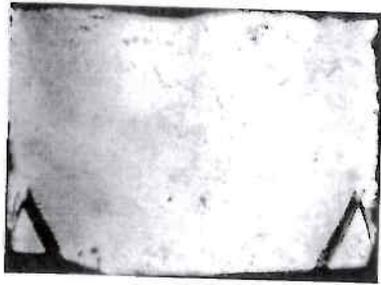
Les photographies de la figure VI 11 correspondent à un début de cycle FP sur un échantillon ($a_1 \times a_2 \times c$) = (5,55 mm x 4,4 mm x 7,39 mm) placé dans un gradient extérieur de 0,5 K/mm vertical et perpendiculaire à l'axe ferroélectrique. Les photographies suivant a_1 et suivant a_2 doivent être simultanément observées pour constater ce qui suit :

La ligne d'intersection (photos a_1) du front avec la face supérieure est courbée et ce d'autant plus que l'on est proche des coins (plus en a, b qu'en c et d). Par contre les lignes observées sur les photos a_1 qui correspondent aux arêtes des zigzag situées à l'intérieur de l'échantillon sont très rectilignes, preuve d'une répartition thermique homogène.

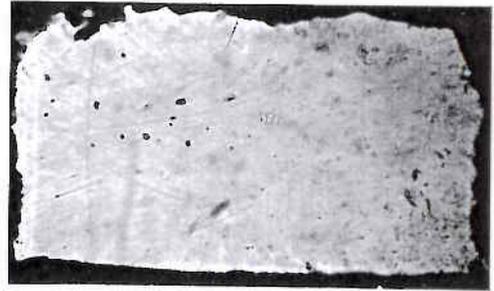
La conclusion de ce premier exemple est la suivante : la répartition thermique sur la face a_1 en contact avec l'hélium ne correspond pas au gradient homogène et ce, surtout dans les régions proches des coins. Par contre, à l'intérieur de l'échantillon, pour une profondeur d'un millimètre par exemple, l'hypothèse d'un gradient homogène semble sérieuse.



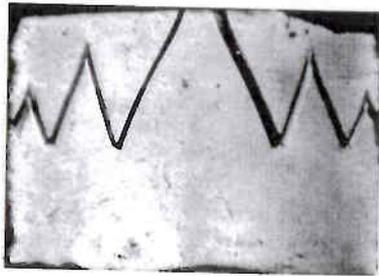
a



b



c



d



Figure VI 11

Pendant un cycle FP, photographies du front de phase prises dans la direction a_1 (droite) et a_2 (gauche). Le front est proche de la face a_1 supérieure de l'échantillon en contact avec le gaz d'échange (Hélium) $G_e = 0,5 \text{ K/mm}$.

Fort gradient thermique et face en contact avec le gaz d'échange

La figure VI 12 décrit une situation comparable du début d'un cycle FP mais avec un gradient thermique plus intense : $G_e = 2,5 \text{ K/mm}$. La hauteur des dagues, du zigzag est plus faible que dans le cas précédent. On peut constater là encore que les arêtes à l'intérieur de l'échantillon (à une profondeur de 0,5 mm environ) sont droites donc le gradient thermique G_i est rapidement homogène. Par contre l'intersection du front avec le bord de l'échantillon est beaucoup plus courbé que dans le cas précédent, et le reste même au milieu de la face (photographies d et e).

En conclusion, le gradient plus important étend la région perturbée, non seulement à la région proche des coins, mais à toute la surface a_1 . Par contre, la région perturbée reste très fine (inférieure au millimètre). A l'intérieur l'hypothèse du gradient homogène semble valide.

Fort gradient thermique et face en contact avec du verre

La figure VI 13 représente la fin du cycle FP avec le même gradient $G_e = 2,5 \text{ K/mm}$. On observe des dagues sur toute la surface sans courbures particulières. La quasicontinuité thermique assurée par le contact avec le hublot explique et cette absence de courbure, et le fait que les dagues ne disparaissent pas uniquement dans les coins. La température est donc beaucoup plus homogène en surface.

Fort gradient thermique et face en contact avec le verre pour un échantillon coupé suivant les plans orthorhombiques

La figure VI 14 montre un résultat obtenu par Ryszard Cach avec un échantillon coupé suivant les plans orthorhombiques ($a'_1 \times a'_2 \times c$) = (8,86 mm x 9,0 mm x 6,04 mm) en début du cycle PF avec un fort gradient $G_e = 2,8 \text{ K/mm}$. Les dagues sont créées sur la face a_1 en contact avec le verre qui explique l'absence de courbure systématique (la température ne montre pas une réelle discontinuité à la surface). Par contre, le refroidissement se produit de façon radiale et l'on peut apprécier la progression de la phase F dans la phase P sur la figure. C'est le résultat de notre cellule dont le gradient radial ne peut être négligé devant le gradient vertical pour ces valeurs de G_e .

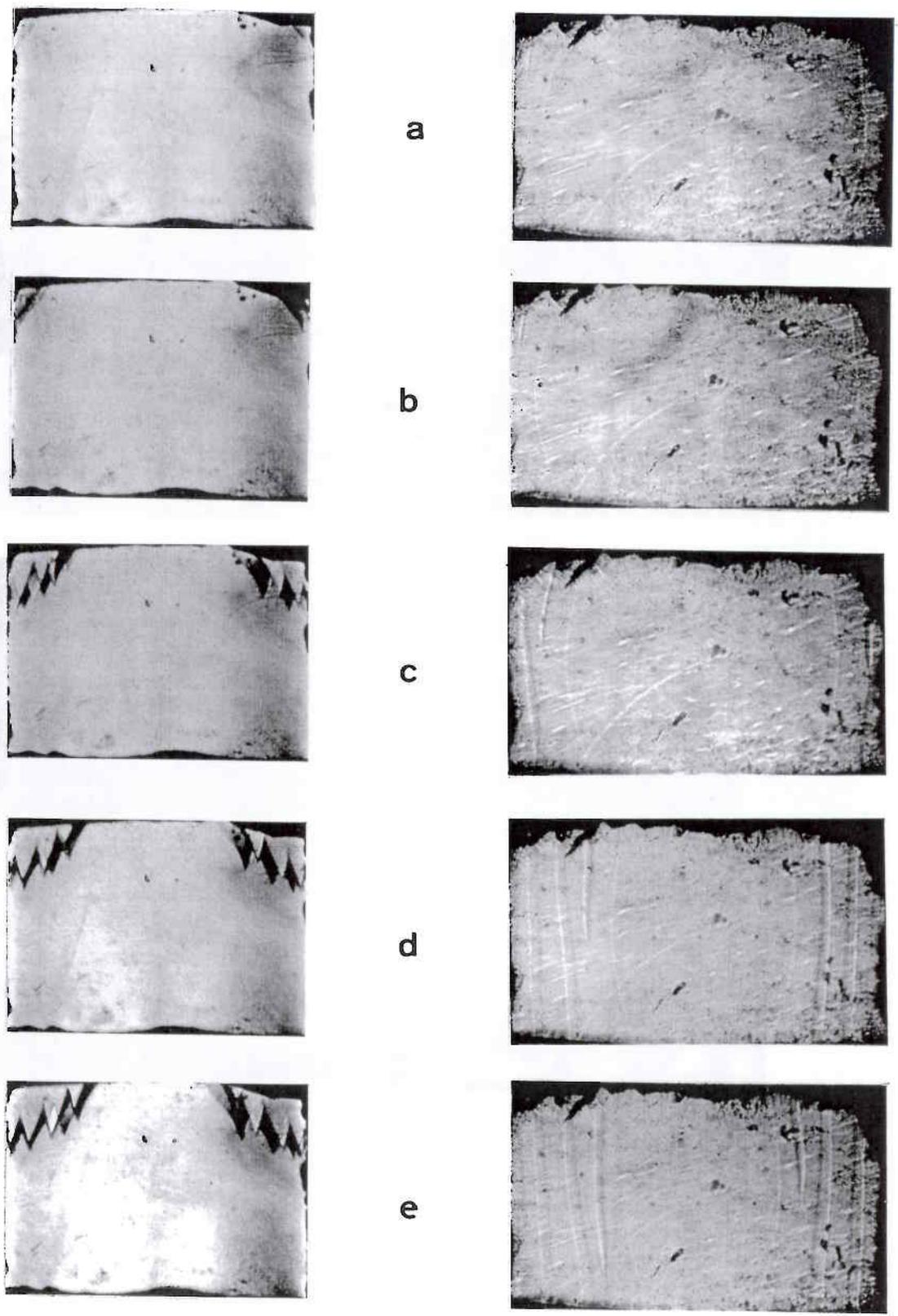
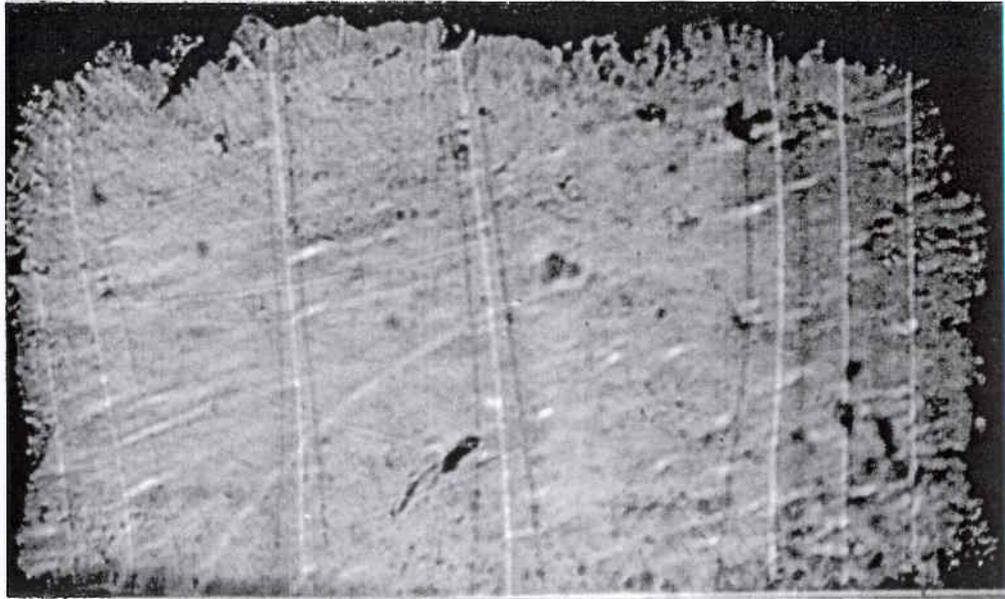


Figure VI 12

Photographies du front de phase suivant a₁ (droite) et a₂ (gauche) pendant un cycle FP. Le front est proche de la face a₁ supérieure en contact avec le gaz d'échange $G_e = 2,5 \text{ K/mm}$.

a



b

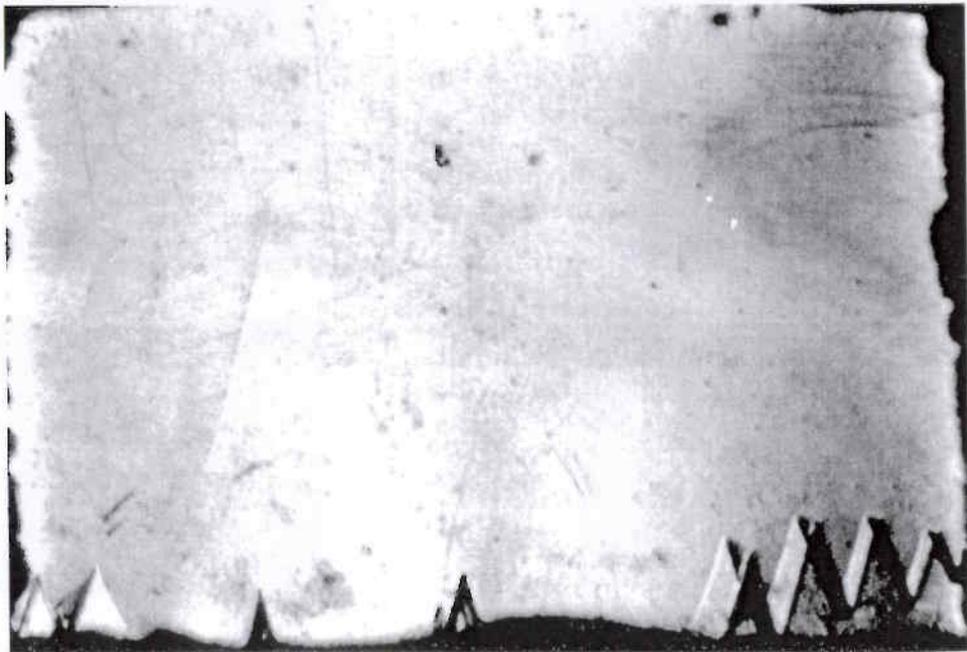
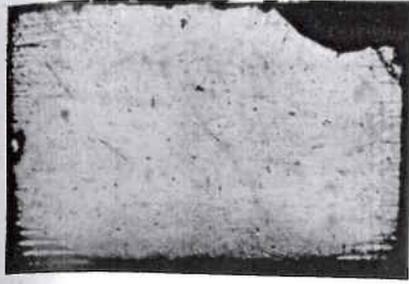
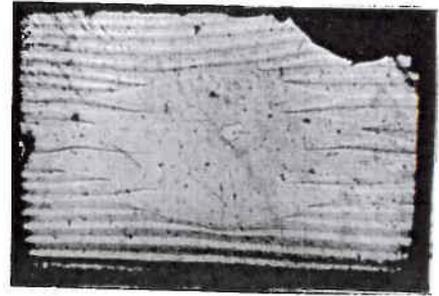


Figure VI 13

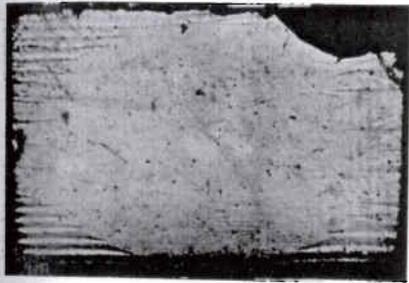
Photographies du front de phase lors de la fin d'un cycle FP, effectuées suivant a_1 (a) et a_2 (b). Le front de phase disparaît sur la face inférieure a_1 de l'échantillon $G_e = 2,5 \text{ K/mm}$.



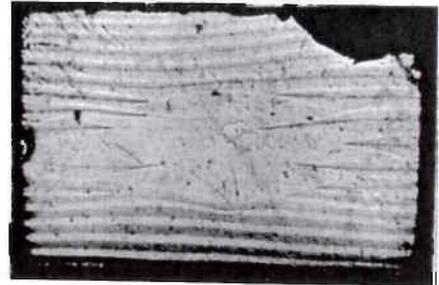
a



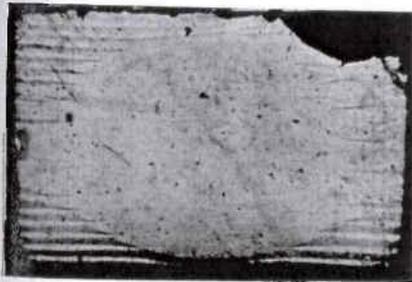
d



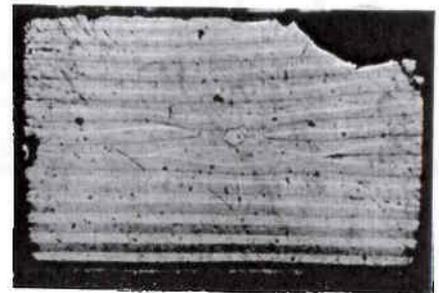
b



e



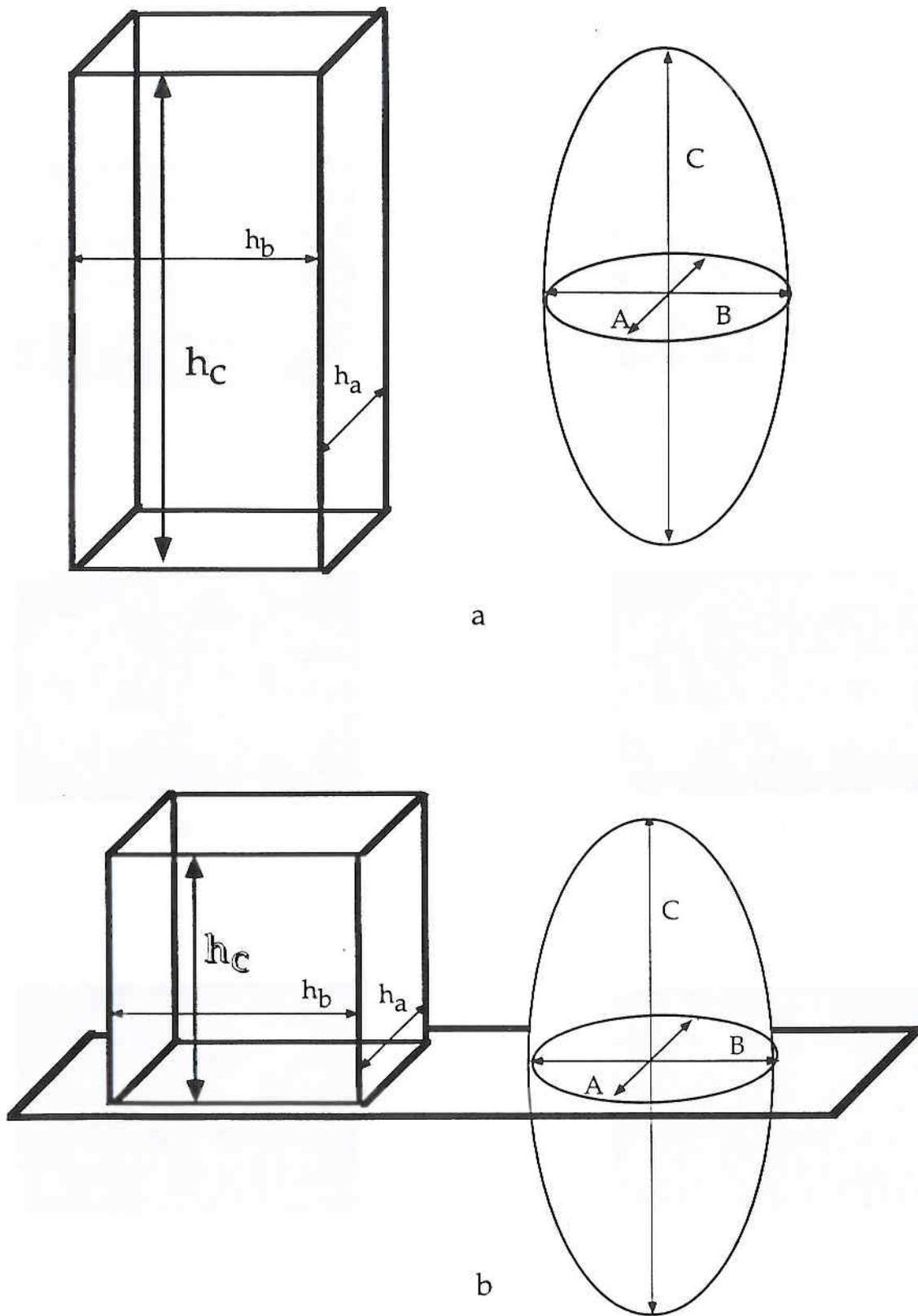
c



f

Figure VI 14

Photographies suivant a1 du début d'un cycle PF pour un échantillon posé sur un hublot de verre avec $G_e = 2,8 \text{ K/mm}$.



a

b

Figure VI 15

Le gradient thermique interne, cristal a entièrement placé dans un milieu de conductivité homogène, est le même que celui dans le cristal b posé sur un hublot de température quasiment constante. La hauteur de l'échantillon b est la moitié de celle de a

Quelques conclusions sur le rôle des coins dans la distribution de T

L'importance des coins est évidente dans les exemples proposés et ce d'autant plus que les gradients thermiques sont importants. Par ailleurs les conditions thermiques en surface sont totalement différentes si la face de l'échantillon est en contact avec un milieu de conductivité comparable (un hublot), ou très différente (un gaz d'échange).

La première remarque est de noter l'intérêt que ces expériences peuvent avoir si elles sont couplées avec des études mathématiques puisqu'il s'agit de la résolution de l'équation de Laplace autour de points singuliers. Il est possible de trouver des solutions analytiques si on se limite au problème à deux dimensions ⁽⁷⁵⁾. Par contre, seules des méthodes numériques peuvent être utilisées à trois dimensions. Nos expériences permettant de révéler les isothermes dans des situations où les conditions aux limites peuvent être changées à la demande, peuvent être intéressantes dans de telles recherches. La seconde remarque concerne le modèle utilisé antérieurement où l'échantillon parallélépipédique est décrit par une ellipsoïde : ce modèle est relativement adapté si l'échantillon est entièrement placé dans un milieu de conductivité homogène (les paramètres A, B et C de l'ellipsoïde sont proportionnels aux dimensions h_A , h_B , h_C de l'échantillon). Par contre lorsque l'échantillon a une face en contact avec un hublot de même conductivité, donc de température quasi constante, il est plus pertinent de modéliser par une ellipsoïde dont le plan médian est cette surface de contact. Cela revient à choisir les paramètres A, B, C proportionnels à h_A , h_B et $2h_C$ (voir figure VI 15). Dans un tel cas, le gradient G_i sera plus petit que dans le cas de l'échantillon entièrement entouré de gaz, parce que $p = \sigma_i / \sigma_e$ est supérieur à 1.

CONCLUSION

La distribution de la température dans l'échantillon est relativement bien décrite par un modèle simple où le parallélépipède est assimilé à une ellipsoïde. Lorsque le gradient thermique G_e reste limité (inférieur au K/mm comme ordre de grandeur) le gradient thermique G_i peut être considéré comme constant dans le volume de l'échantillon. Cette conclusion ne s'applique pas aux coins et ce d'autant plus que le milieu dans lequel l'échantillon est placé est de conductivité différente. Des expériences couplées à des résolutions numériques de l'équation de Laplace seraient intéressantes à mener en changeant les conditions aux limites thermiques sur les faces de l'échantillon.

VII PROPRIETES DIELECTRIQUES ET COEXISTENCE DE PHASE

Les mesures de constantes diélectrique et de pertes effectuées simultanément aux observations optiques sont analysées. Les contributions des domaines d'une part, du front de phase d'autre part, sont recherchées.

Parmi les expériences menées avec des gradients thermiques et avec (ou sans) champ électrique appliqué, sont choisies et commentées celles qui permettent de dissocier dans les constantes ϵ' et ϵ'' mesurées les diverses contributions, l'action des divers paramètres, dans l'objectif de connaître la contribution des domaines et l'éventuelle contribution du front de phase pendant la coexistence.

LOI DE CURIE DANS LA PHASE PARAELECTRIQUE ET GRADIENT THERMIQUE

Compte tenu du rôle important joué par le gradient thermique, il n'est pas inutile de rappeler son action sur les lois $\epsilon'(T)$ dans la phase paraélectrique. La constante diélectrique d'un cristal isotherme est donnée dans la phase paraélectrique par (I.10), concernant sa variation avec T :

$$\frac{1}{\epsilon_p} = A (T - T_0)$$

Il est trivial de démontrer que dans le cas d'un gradient thermique linéaire, parallèle à l'axe ferroélectrique, cette variation prend la forme :

$$\frac{1}{\epsilon_p} = A (T' - T_0)$$

(VII.1)

où T' est la température moyenne de l'échantillon. Ainsi dans les résultats expérimentalement mesurés se référant usuellement à la température T^* d'une thermosonde de platine ou d'un thermocouple, une translation en température est observée si le paramètre choisi est la température mesurée T^* . Dans le cas où cette température est celle de la face basse de l'échantillon, on mesure :

$$\frac{1}{\epsilon'_p} = A \left(T^* + \frac{\Delta T}{2} - T_0 \right) \quad \text{(VII.2)}$$

où ΔT est la différence de température entre les deux faces c qui sont les électrodes.

Ces translations de lois de Curie souvent observées dans la littérature sont ainsi explicables dans certains cas par l'existence de gradients thermiques ou aussi dans d'autres par celui de la contrainte et de la pression (68).

Dans le cas général où le gradient thermique G fait un angle quelconque α avec l'axe ferroélectrique, la variation $\epsilon'_p(T)$ ne correspond pas vraiment à une loi de Curie comme démontré dans l'annexe 4 :

$$\epsilon'_p(T^*) = \frac{1}{AG \sin \alpha h_x} \ln \left[1 + \frac{G \sin \alpha h_x}{T^* - T_0 + \frac{G \cos \alpha h_z}{2}} \right] \quad (\text{A4.15})$$

loi de variation qui dépend des dimensions de l'échantillon h_x, h_z également.

Nous avons utilisé la relation (A4.15) et les valeurs qui correspondent aux résultats du chapitre III : A, h_x, h_z pour tracer la figure VII 1 la variation théorique de $\epsilon'_p(T^*)$. La valeur de A a été ajustée sur la courbe expérimentale correspondant à $\alpha = 90^\circ$. Il est clair que la courbe théorique (VII 1) rend bien compte de la forme des résultats pour divers angles α de la figure III 6 et de ceux dans la phase paraélectrique de la figure III 7.

Nous garderons en mémoire dans la suite de ce chapitre les résultats ci-dessus, chaque fois qu'un calcul théorique contient l'exploitation d'une loi de Curie de la phase paraélectrique.

ANALYSE DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES POUR $G = 0^\circ$ ou $= 90^\circ$, SANS CHAMP ELECTRIQUE APPLIQUE

Nous avons noté dans le chapitre II combien pendant la coexistence de phase il était possible de corrélérer certaines variations rapides de ϵ' et de ϵ'' avec la situation du front de phase et des domaines. L'objectif, dans ce paragraphe, est de rendre compte des diverses contributions dans ϵ' en écrivant :

$$\epsilon' = \epsilon'_p + \epsilon'_F + \epsilon'_f + \epsilon'_D \quad (\text{VII.3})$$

ϵ'_p est la contribution de la région paraélectrique de l'échantillon,

ϵ'_F est la contribution de la région ferroélectrique considérée comme monodomaine,

ϵ'_D est la contribution des domaines,

ϵ'_f est la contribution résiduelle qui pourrait éventuellement être due au front de phase.

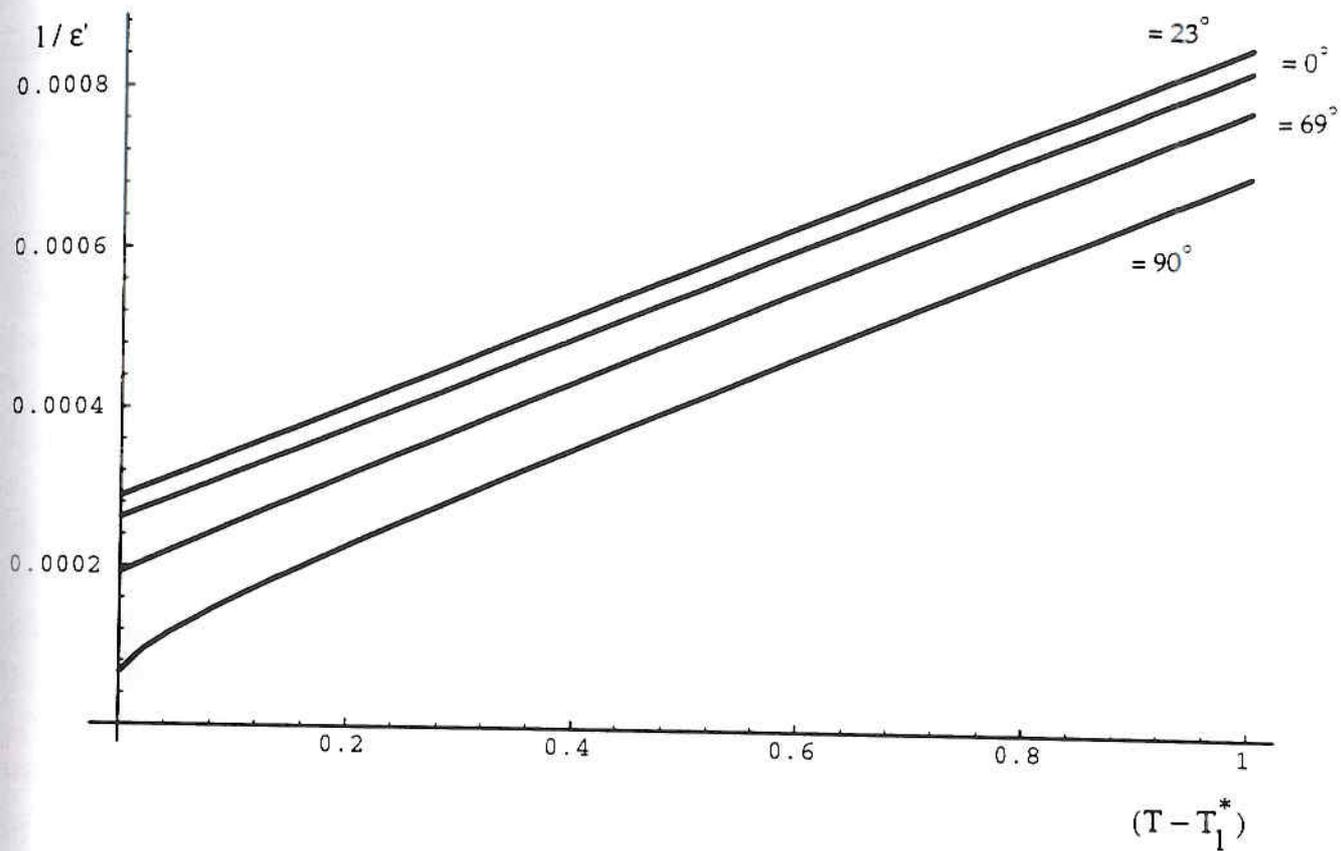


Figure VII 1

Variation théorique de $\frac{1}{\epsilon'}$ (dans la phase paraélectrique) pour diverses valeurs de α . Le paramètre est la température sur la partie basse de l'échantillon. Les valeurs choisies correspondent à celles de la figure III 6.

Il est évident que (VII.3) repose sur une description phénoménologique très simple. Nous l'utiliserons tout d'abord dans le cas $\alpha = 0^\circ$, ensuite dans le cas $\alpha = 90^\circ$.

Echantillon dans un gradient parallèle à l'axe ferroélectrique

Nous nous attachons aux résultats présentés au chapitre III avec un échantillon deutéré à 83 % ($a_1 \times a_2 \times c = 2,41 \times 4,71 \times 9,02 \text{ mm}^3$) placé dans un gradient de 0,2 K/mm. La description des phénomènes est faite chapitre III et dans le complément C₁ concernant les domaines. Nous retiendrons pour ce qui nous concerne ici :

- que les textures en domaines ne sont pas stabilisées dans les cycles PF et stabilisées dans les cycles FP, ce qui explique une plus grande contribution ϵ'_D dans le premier cas,
- que le front de phase est de forme quasi plan perpendiculaire à c pendant toute l'expérience.

Un modèle théorique (voir annexe 4) simple reposant sur l'existence d'un gradient thermique homogène et de régions monodomaines (F et P) a été publié par J. Bornarel et R. Cach⁽⁵²⁾. Il permet de tracer sur la figure VII 2a la contribution calculée $\epsilon'_P + \epsilon'_F$ (courbe continue) et de la comparer aux résultats expérimentaux. La différence entre les résultats mesurés et la valeur théorique $\epsilon'_P + \epsilon'_F = \epsilon'_{\text{mono}}$ est tracée pour divers cycles PF (figure VII 2b) et divers cycles FP (figure VII 2c). Ces résultats ne permettent pas de conclure sur une éventuelle contribution ϵ'_f du front de phase puisque celui-ci garde la même forme pendant toutes les coexistences.

Par contre, les valeurs plus fortes dans les cycles PF que dans les cycles FP confirment les valeurs plus grandes de ϵ'_D dans une texture en domaines instables. Les sauts et variations en figure VII 2b sont tout à fait corrélées à des réarrangements importants des textures.

Ces résultats ne permettent pas d'expliquer la montée rapide de $\epsilon' - \epsilon'_{\text{mono}}$ au début de la coexistence PF alors qu'aucun domaine n'est observé. Les compléments apportés en C₁ ne permettent pas de trancher entre l'existence d'éventuels domaines de très petites dimensions ou une polarisabilité accrue à cause d'une répartition de contraintes dans les dagues à leur création.

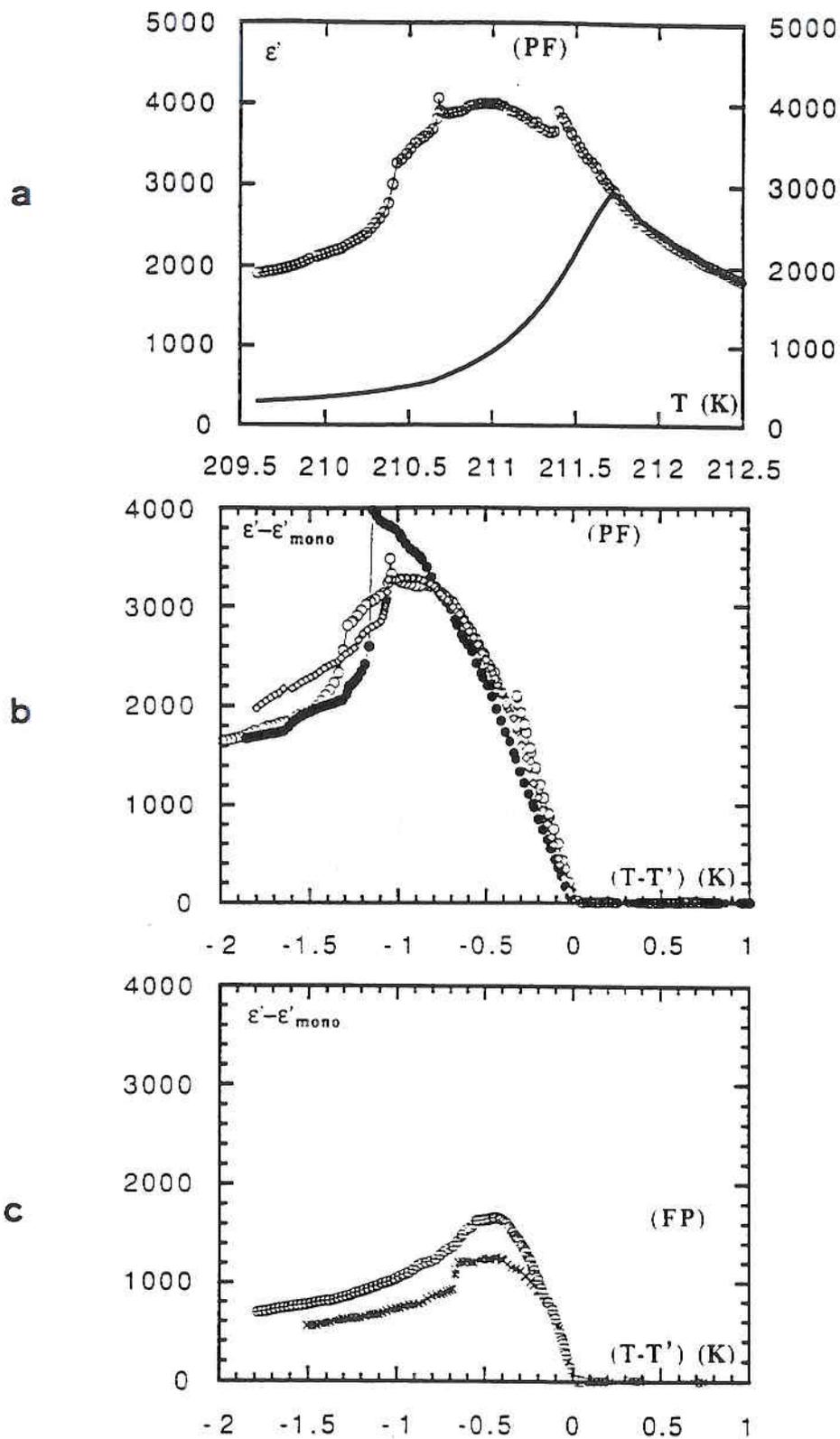


Figure VII 2

- a Variation de $\epsilon'(T)$ mesurée expérimentalement ($^{\circ}$). La courbe continue correspond au calcul dans le cas de régions monodomaines (P et F) de l'annexe 4.
- b c différence entre la valeur mesurée de ϵ' et la valeur calculée ϵ'_{mono} dans l'annexe 4 en fonction de la température lors de cycles PF (b) et de cycles FP (c) l'origine des températures correspond à l'apparition du front de phase dans l'échantillon (PF) ou sa disparition (FP)

Echantillon dans un gradient perpendiculaire à l'axe ferroélectrique

Considérons maintenant les résultats présentés dans les chapitres II et IV sans revenir sur les commentaires descriptifs de ces chapitres et du complément C1. Nous pouvons à nouveau partir de la relation (VII 3) et analyser les diverses contributions dans ϵ' .

Un modèle est proposé en annexe 4 pour rendre compte des contributions $\epsilon'_F + \epsilon'_P$ pendant la coexistence avec un front de phase en zigzag, en supposant l'existence d'un gradient G et la région ferroélectrique monodomaine. Il est ainsi possible de calculer $\epsilon'_{\text{mono}} = \epsilon'_F + \epsilon'_P$ et de le comparer aux valeurs expérimentales mesurées. La figure VII,3a permet cette comparaison sur l'échantillon décrit au chapitre II (cycle PF). Comme nous l'avons fait dans le paragraphe antérieur, il est aisé de faire la différence entre ϵ' mesurée et ϵ'_{mono} et de la tracer en fonction de la température (figure VII 3b). Le problème de montée rapide au début du cycle PF reste entier et $\epsilon' - \epsilon'_{\text{mono}}$ rend compte de la contribution des domaines et de l'existence du front de phase pendant la coexistence. Il est possible d'aller plus avant si l'on constate que la loi de Curie dans la phase paraélectrique peut comme à l'ordinaire s'écrire sous la forme :

$$\epsilon'_P(T) = \frac{M}{(T - 210,41)} \quad \text{avec } M = 3673 \text{ K} \quad (\text{VII.4})$$

mais également, que dans la phase ferroélectrique polydomaine, il est possible de représenter ϵ'_F par une relation du type

$$\epsilon'_F(T) = \frac{M'}{(211,85 - T)} \quad \text{avec } M' = 4372 \text{ K} \quad (\text{VII. 5})$$

Si l'on utilise cette dépendance en l'extrapolant dans la zone de coexistence pour la région ferroélectrique polydomaine, on peut tracer comme sur la figure VII 4a (courbe continue) la variation induite par le modèle de l'annexe 4 d'une part et la relation expérimentale VII.5 d'autre part. Les points expérimentaux sont en bon accord dans les zones de température où l'échantillon est totalement paraélectrique, ou, ferroélectrique. Un excédent de constante diélectrique est observé pendant la coexistence et tracé sur la figure VII 4b. Cette variation importante de $\epsilon' - \epsilon'_{\text{calculé}}$ pendant la coexistence de phase ne permet pas de conclure simplement, par exemple ϵ'_F ainsi évalué n'a pas de raison d'être l'effet du front de phase seul. L'effet

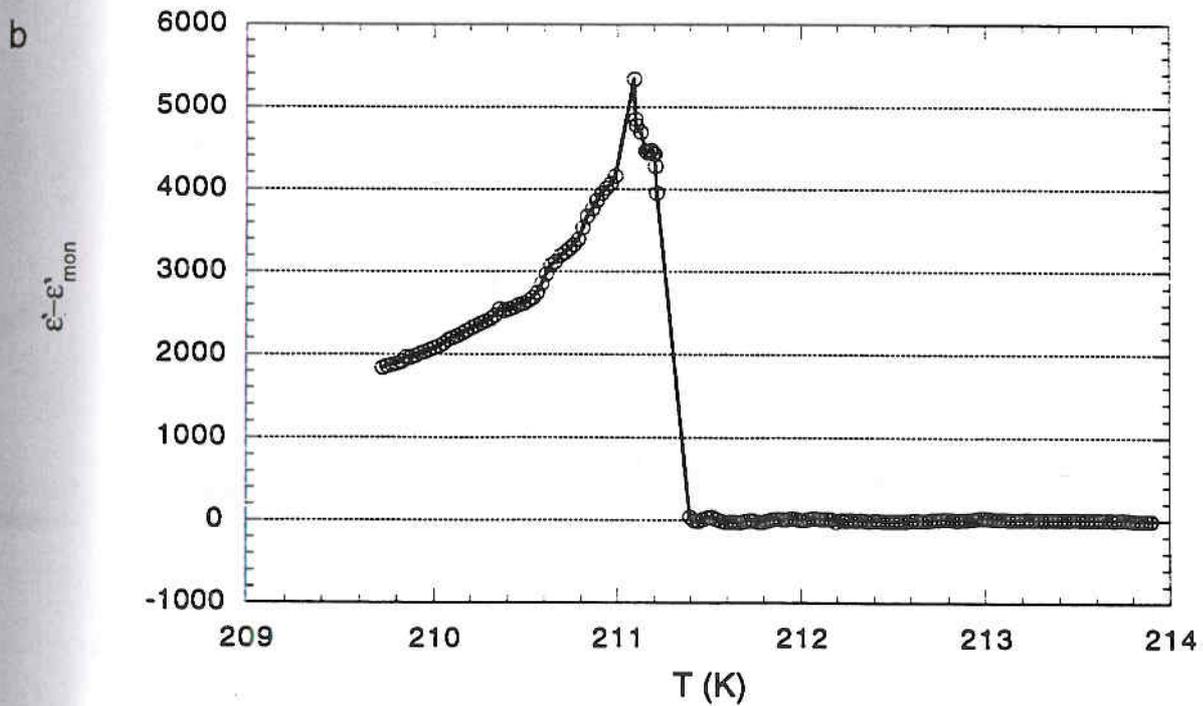
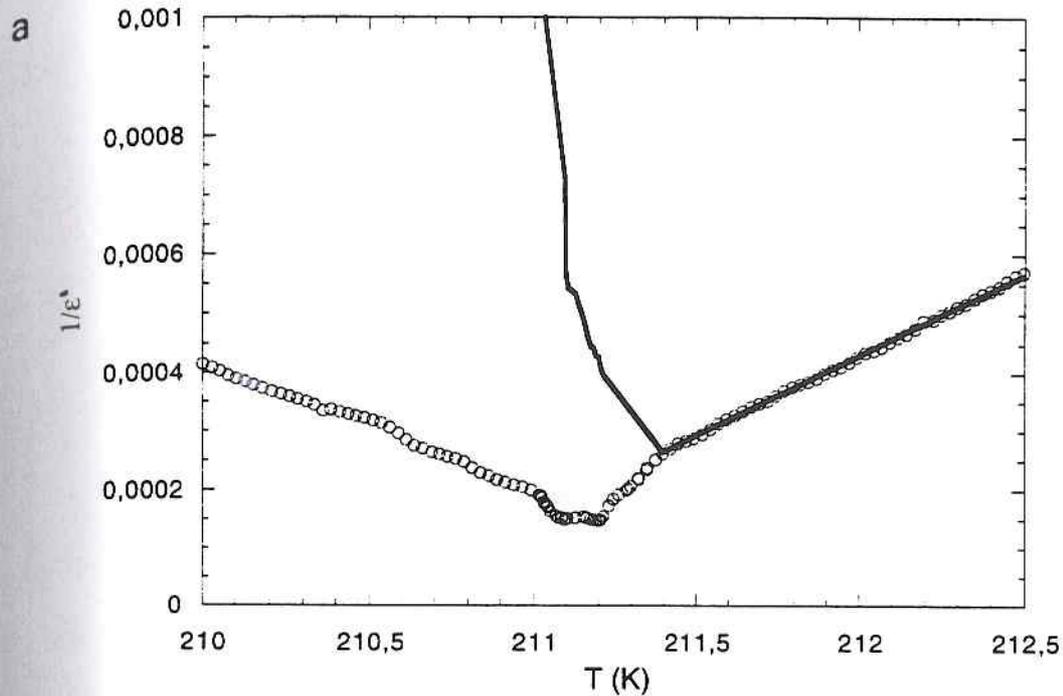


Figure VII 3

a Inverse de la constante diélectrique mesurée (°) pendant un cycle PF pour un échantillon soumis à un gradient thermique perpendiculaire à \vec{c} . La courbe continue correspond à la contribution calculée en supposant un front en zigzag et une région ferroélectrique monodomaine.

b Différence entre les valeurs mesurées et calculées en annexe 4, présentées dans a .

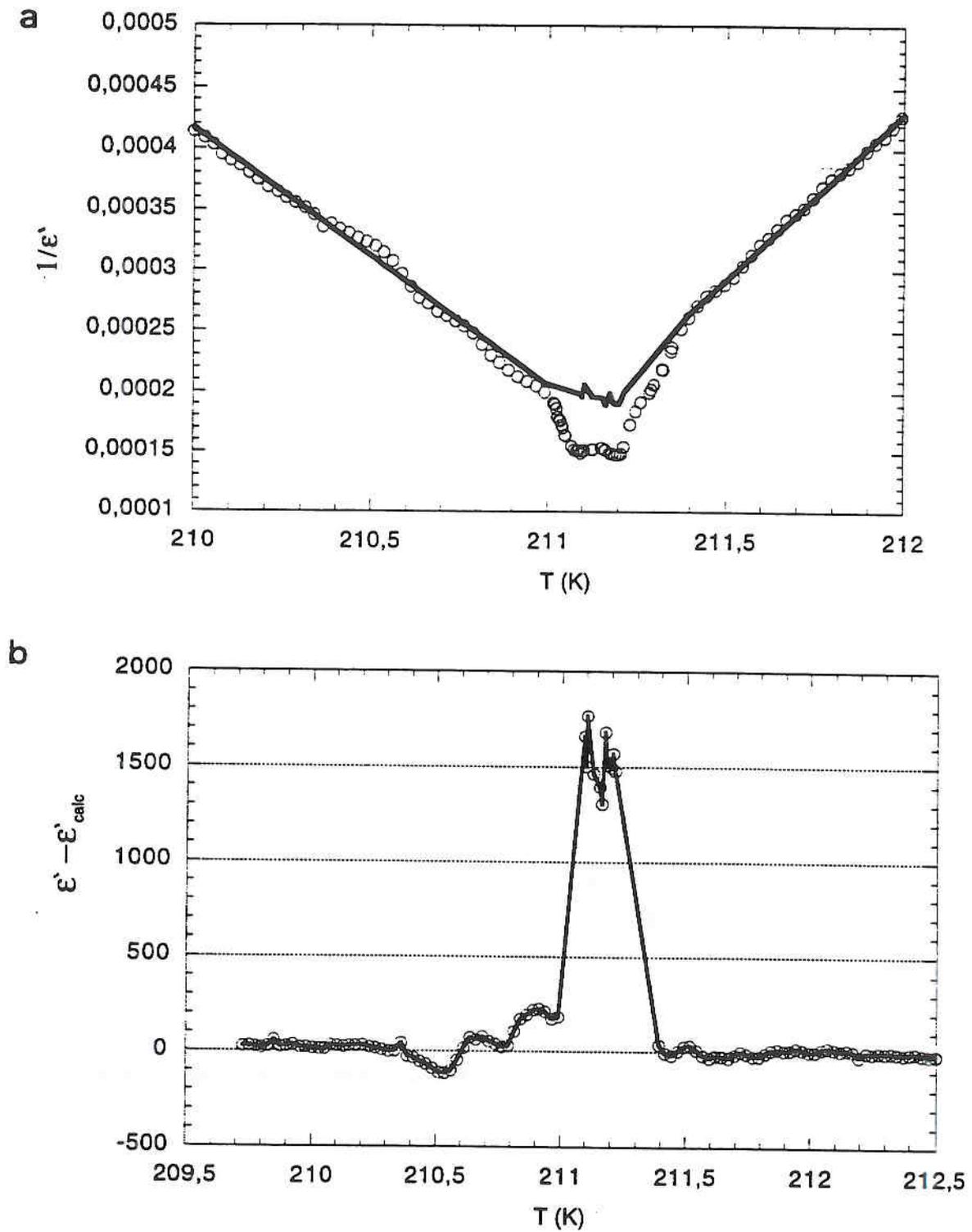


Figure VII 4

a variation de la constante diélectrique inverse dans un échantillon soumis à un gradient \vec{G} perpendiculaire à c en fonction de la température. La courbe continue correspond au modèle de l'annexe 4 pour lequel est utilisée dans la région ferroélectrique la "loi de Curie" expérimentalement constatée.

b différence entre les mesures ϵ' et les valeurs calculées (courbe de la figure a) en fonction de la température

peut être le résultat de plusieurs phénomènes, mais la croissance ϵ'_f est suffisamment notable pour que des études plus approfondies soient entreprises.

CONTRIBUTION ϵ'_f DANS LA REPONSE DIELECTRIQUE

La corrélation entre le front de phase, sa forme et les propriétés diélectriques de l'échantillon n'a pas été un des thèmes approfondis dans le présent travail. Notre objectif se limite donc à montrer que ce sujet est intéressant et pourrait par exemple donner des informations sur le front de phase lui-même.

Nous avons analysé les volumes des phases, et la surface du front de phase dans les deux cas déjà bien décrit : celui d'un échantillon avec $\alpha = 0$, et d'un autre avec $\alpha = 90^\circ$.

La figure VII 5 correspond à une échantillon avec $\alpha = 0$, sans champ électrique extérieur (et $dT/dt = 6 \cdot 10^{-3}$ K/min ce qui correspond à une valeur de G_c de 0,2 K/mm environ). La variation de la constante diélectrique ϵ' mesurée est tracée en fonction du rapport entre le volume de la phase ferroélectrique et celui de l'échantillon. On constate la variation très linéaire (cycle PF). L'évolution sur le même graphe des pertes ϵ'' montre la grande sensibilité de ce paramètre aux incidents. Il est intéressant de constater que sa valeur reste quasiment constante dans la première partie du cycle PF (absence de domaines visibles).

Le second résultat proposé pour le même échantillon mais en situation où $\alpha = 90^\circ$ permet de bien dissocier trois périodes du cycle PF (figure VII 6)

- L'apparition du front et la constitution du zigzag
- La translation du zigzag
- La disparition du front

La variation de ϵ' en fonction du volume relatif occupé par la phase ferroélectrique (figure VII 6a) est déjà très intéressante, mais la variation de ϵ' en fonction de la surface du front l'est encore plus (figure VII 6b). Il semble prématuré de conclure à une contribution dans la constante diélectrique du front de phase proportionnelle à sa surface car les expériences et analyses d'images doivent être systématisées. Toutefois ces premiers résultats démontrent l'intérêt de poursuivre dans cette direction.

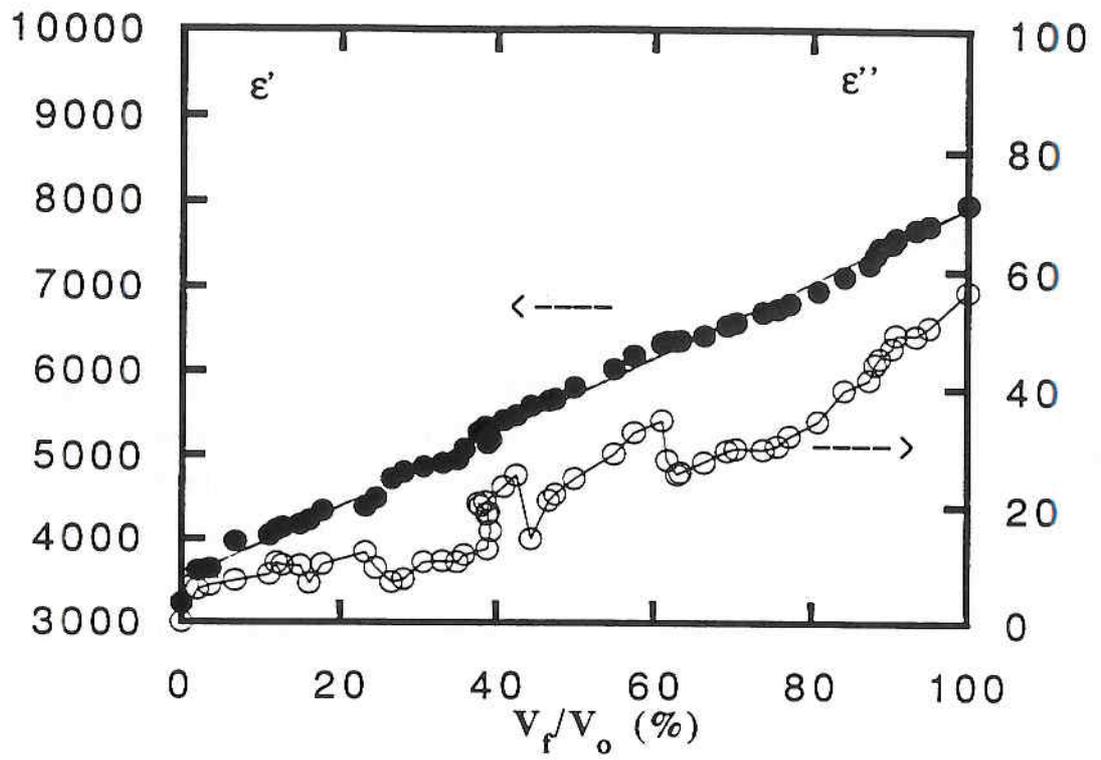
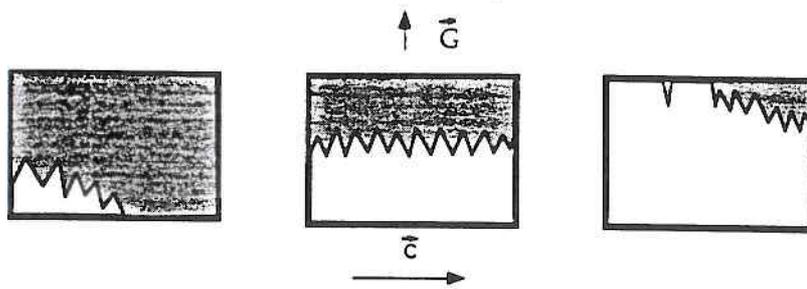
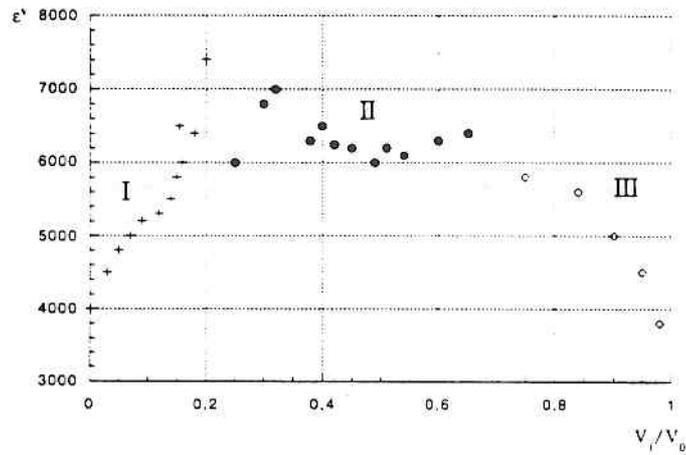


Figure VII 5

Variation de la constante diélectrique ϵ' mesurée et des pertes en fonction du rapport entre le volume de la phase ferroélectrique et celui de l'échantillon.



a



b

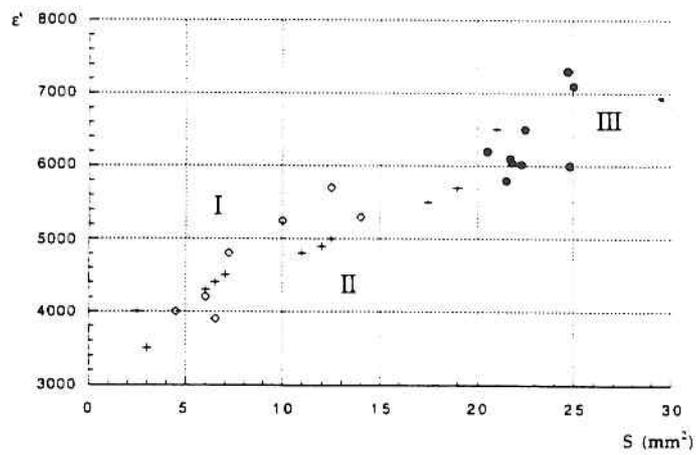


Figure VII 6

Variation de la constante diélectrique ϵ' pendant la coexistence des phases.
Nous pouvons séparer le cycle au trois parties

- I l'apparition du zigzag
- II la translation du zigzag
- III la disparition du front

a ϵ' en fonction du volume relatif occupé par la phase ferroélectrique

b ϵ' en fonction de la surface du front de phase

VIII *FRONTS DE PHASES ET DEFAUTS MECANIQUES*

Nous décrivons dans ce chapitre les modifications induites par des défauts mécaniques sur la forme du front de phase. Seront considérés aussi bien les effets des bords de l'échantillon, "défauts" difficiles à éviter que ceux de cassures, ou zones de contraintes plus rares dans un bon cristal

INFLUENCE DES BORDS DE L'ECHANTILLON SUR LA FORME DU FRONT DE PHASE

Dimensions perpendiculaires au gradient thermique

Les bords de l'échantillon constituent un "défaut" mécanique difficile à éviter et dont l'importance est apparue dès le chapitre IV par la forme de l'enveloppe des dagues (Figures IV 5 et IV 6). Mais il est possible de s'interroger sur l'origine de la courbure observée : répartition des contraintes dues à une relaxation sur les bords, ou, distribution de la température dans l'échantillon (voir chapitre VI).

Nous savons que la conductivité thermique est pratiquement isotrope dans le cristal. Par contre, les propriétés mécaniques, elles ne le sont pas. Il suffit donc de comparer les courbures des enveloppes en observant le front suivant diverses directions comme indiqué figure VIII 1 : directions a_2 et c pour un échantillon aux faces situées dans les plans tétragonaux, directions a'_2 et c pour un échantillon dont les faces sont situées dans les plans orthorhombiques. La courbure la plus importante est celle de la Figure VIII 1 suivant l'axe ferroélectrique c et l'aspect assez systématique de ce résultat milite pour une relaxation de la contrainte importante sur les bords de l'échantillon.

Dimension de l'échantillon parallèle au gradient thermique ⁽⁷⁸⁾

Considérons un échantillon qui a une forme de plaquette ($a_1 \times a_2 \times c = 1,8 \text{ mm} \times 2,6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$) placé dans un gradient thermique $G_c = 0,2 \text{ K/mm}$ normal à la grande face de la plaquette. Les valeurs de G_c et de l'épaisseur de la plaquette sont telles que les extrémités du front en zigzag touches les faces.

Lors d'un cycle PF le front de phase est créé dans un coin de l'échantillon et le processus est très proche de celui décrit au chapitre II et surtout au chapitre IV (Figure IV 1) : dague qui traverse l'échantillon suivant la direction a_2 , augmentation de l'angle β d'un des flancs de dagues avec (001) et création sur ce flanc d'une nouvelle dague (Figure VIII 2c) pour diminuer l'angle β qui n'excède que très rarement 22 degrés. Ce processus peut débiter au même moment sur les deux faces a_2 comme on le voit dans les photographies 5 et 6 de la figure VIII 2d. La disparition des dagues se produit à l'aide d'un processus similaire et il en est de même lors d'un cycle FP. La

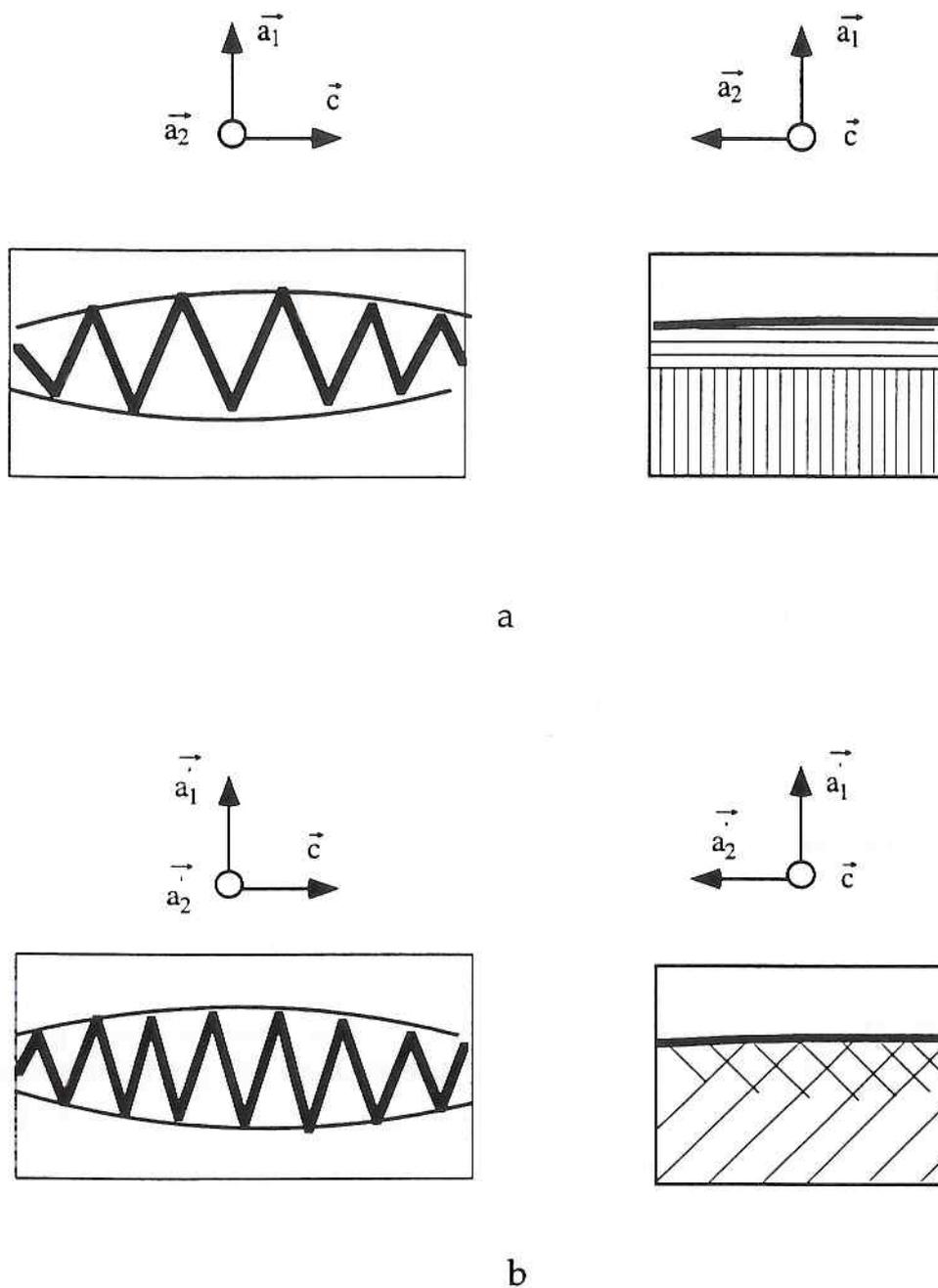


Figure VIII 1

Schémas de front de phase observés suivant diverses directions = on remarque la courbure très différente de l'enveloppe du front de phase dans la direction de l'axe c dans le cas du cristal orienté suivant les axes tetragonaux a et orthorhombiques b

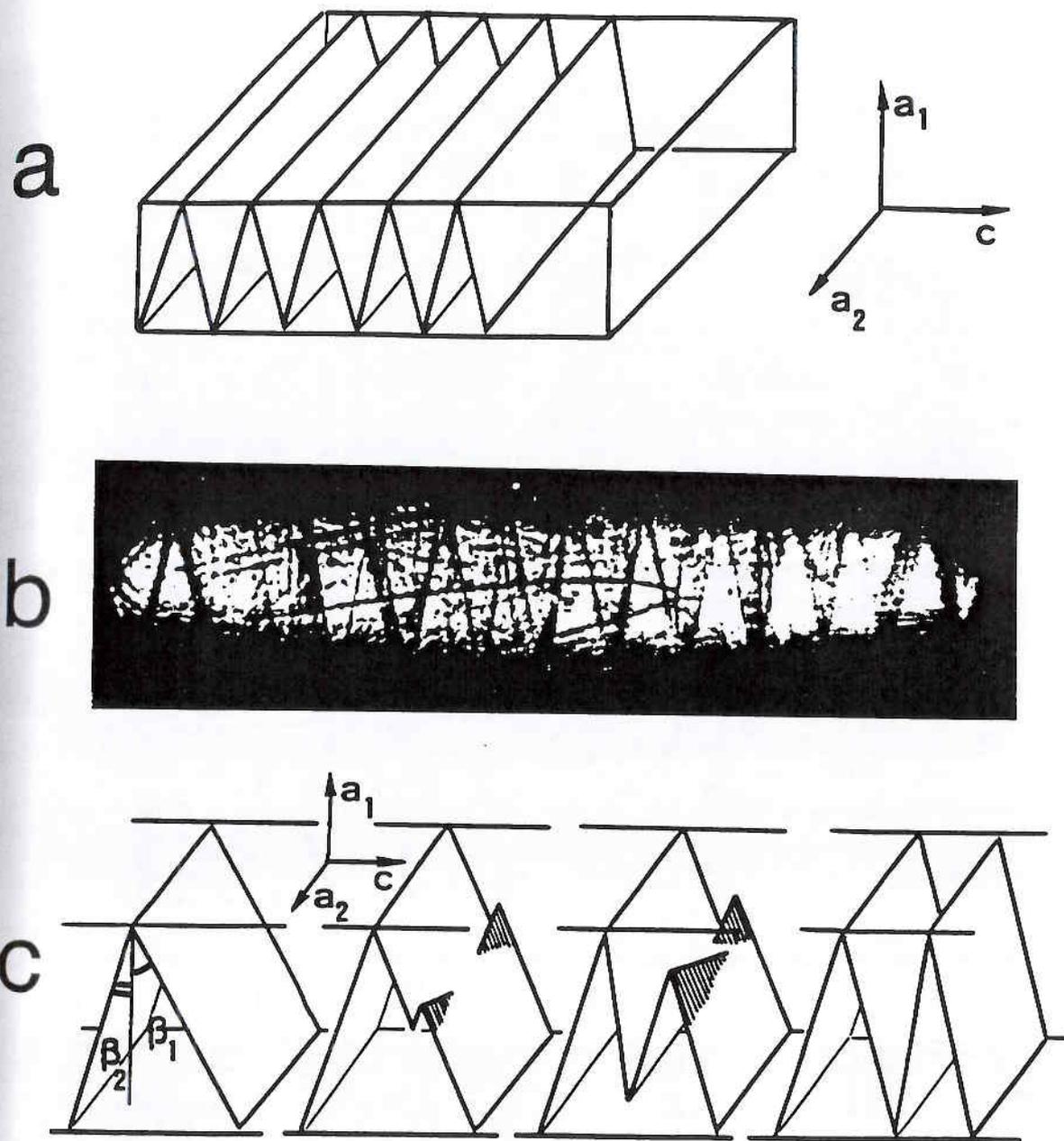
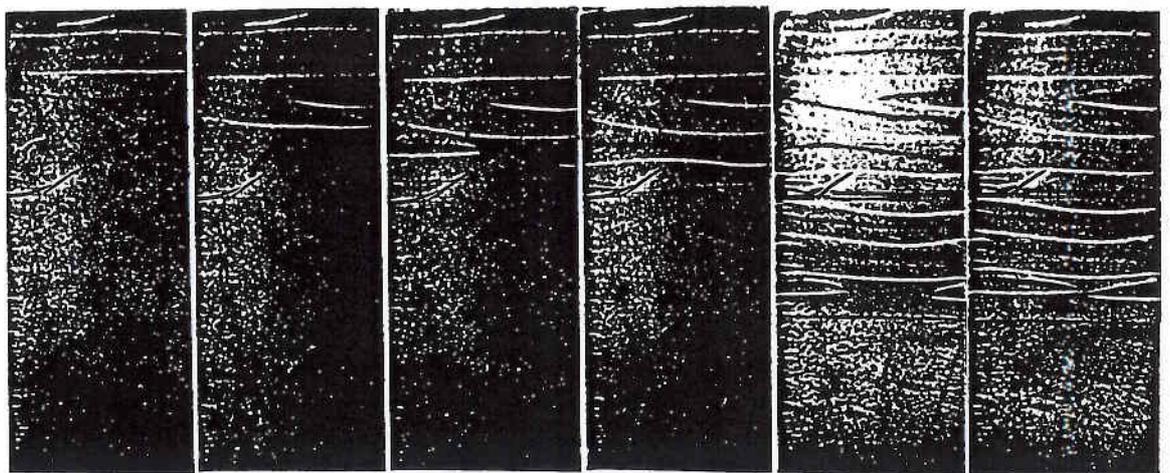


Figure VIII 2

Coexistence des phases pendant un cycle PF dans le cas où la hauteur des dagues égale l'épaisseur de l'échantillon

- a. représentation schématique du cristal et du front de phase
- b. photographie perpendiculaire à l'axe a_2 qui correspond à la photographie 10 de la figure 2d.
- c. représentation schématique: création d'une nouvelle dague sur le flanc d'une dague .
Les angles β_1 et β_2 s'échangent suivant le sens de déplacement des dagues
- d. série de photographies représentant le front de phase en projection suivant l'axe a_1 . Les photographies 5 et 6 démontrent le processus décrit en c.



1

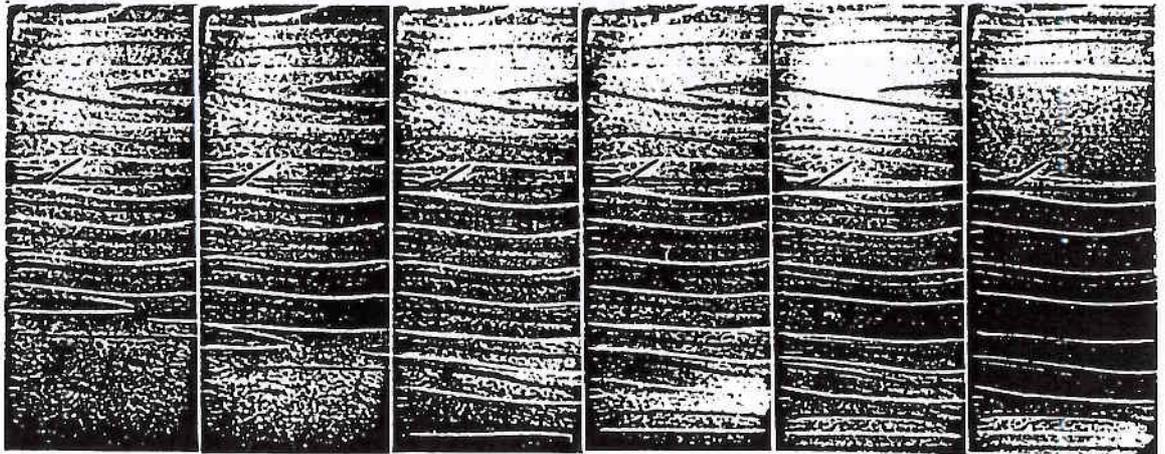
2

3

4

5

6



7

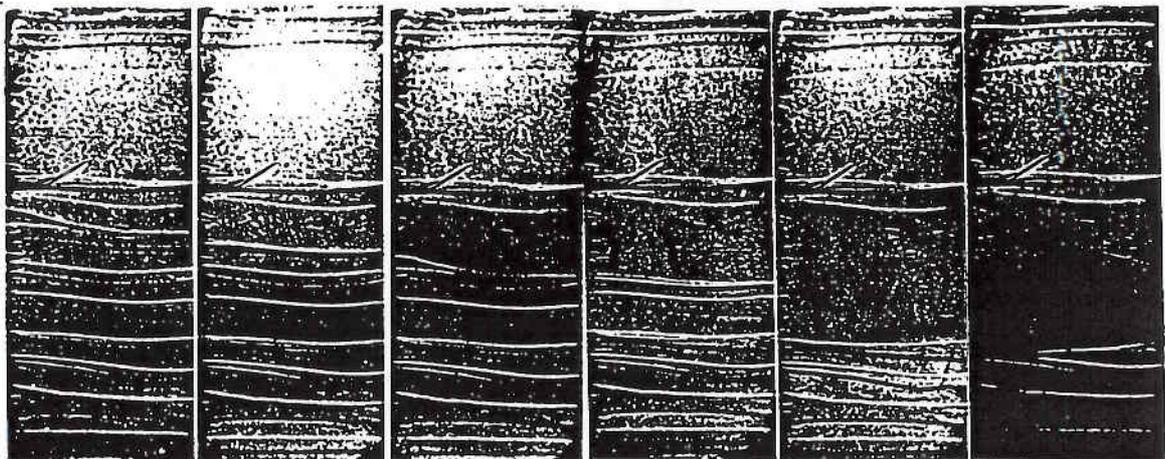
8

9

10

11

12



13

14

15

16

17

18

d

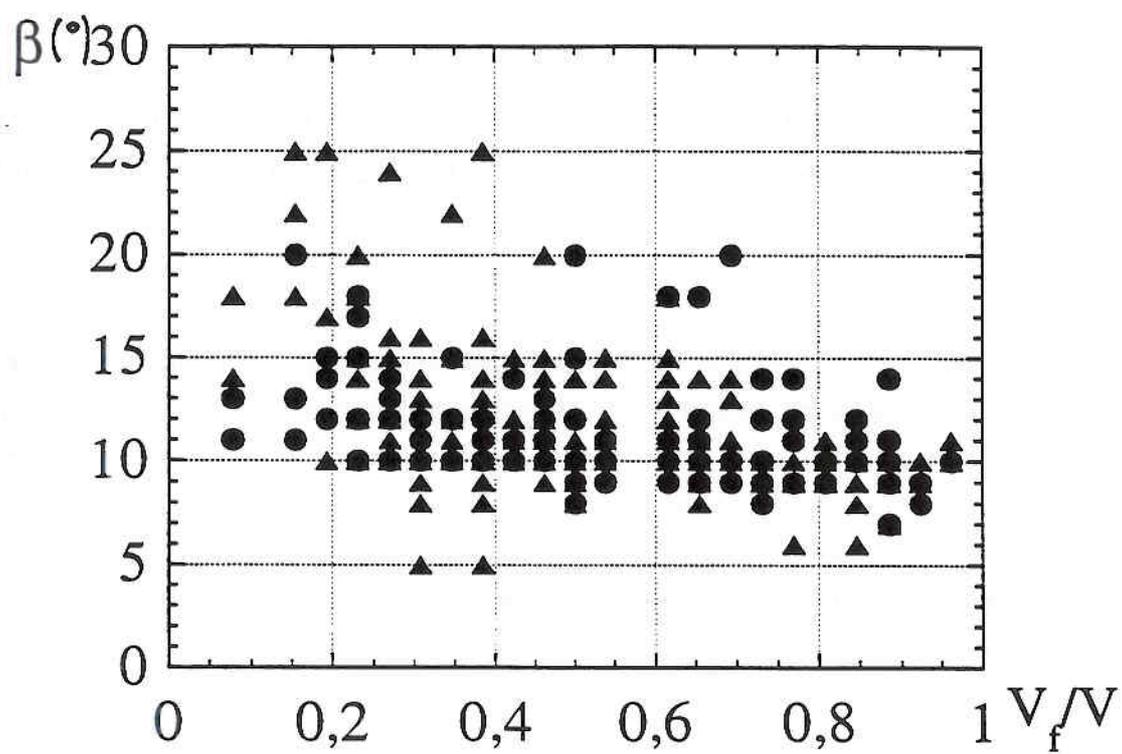


Figure VIII 3

Variation des angles β_1 (\blacktriangle) et β_2 (\bullet) en fonction du rapport V_f/V pendant le cycle PF (V_f et V correspondent au volume de la phase ferroélectrique et à celui du cristal)

figure VIII 3 donne les angles β observés dans l'échantillon en fonction du pourcentage de volume occupé par la phase ferroélectrique. Les grandes valeurs de β correspondent aux situations de flancs de dagues précédant la création d'une nouvelle dague sur ce même flanc. On peut constater que la valeur moyenne de β observée se situe entre 10 et 15 degrés. Cette valeur est inférieure à celle observée dans un zigzag situé au milieu d'un échantillon plus épais, avec un même gradient thermique (Figure IV 1 par exemple). L'explication la plus plausible est que l'énergie des coins de zigzag est relaxée à la surface de l'échantillon ce qui permet donc un accroissement du nombre de coins à l'équilibre énergétique (chapitre V), donc des angles β plus petits. Toutefois l'influence de la variation de la température à la surface de l'échantillon (chapitre VI) peut également jouer un rôle dans l'obtention de fronts tels que celui observé sur la figure VIII 2b.

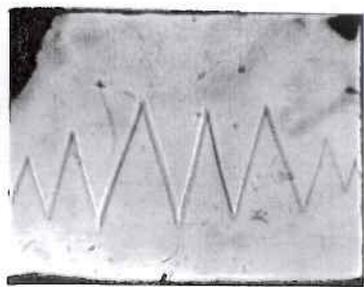
LES BORDS DE L'ECHANTILLON : CONDITIONS AUX LIMITES D'UN PROBLEME D'OPTIMISATION DE L'ENERGIE

Le nombre de dagues est conditionné pour un échantillon placé dans un gradient thermique perpendiculaire à c par l'intensité de ce gradient (voir chapitre IV). Le chapitre V nous a permis de calculer la forme optimale d'un front en zigzag en minimisant l'énergie somme de diverses contributions. Le modèle théorique considérait la dimension de l'échantillon comme infinie suivant c . La présence des bords ajoute des conditions aux limites dont les effets sont illustrés figure VIII 4.

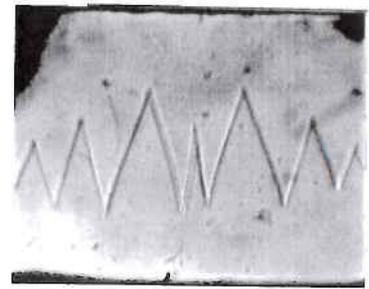
Nous observons sur la figure VIII 4, l'évolution de forme d'un front en zigzag observé suivant a_2 pour un échantillon ($a_1 \times a_2 \times c = 5,5 \text{ mm} \times 1,50 \text{ mm} \times 7,39 \text{ mm}$) avec un gradient thermique $G_c = 0,2 \text{ K/mm}$ pendant un cycle PF. La cinétique de la transition conduit à l'obtention d'angles β plus petits que d'ordinaire (photographies 1, 2). On constate alors la disparition progressive d'une dague (photographies de 2 à 5) pour aboutir à un zigzag plus proche des angles d'équilibre β habituellement observés (photographie 6). Cette situation correspond d'évidence à une meilleure minimisation de l'énergie.

INTERACTION DU FRONT DE PHASE AVEC DES ZONES PLANES DE CONTRAINTES DE LA TEXTURE EN DOMAINES

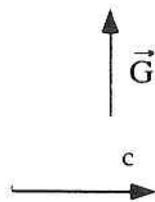
L'apparition de zones de contraintes dans la phase ferroélectrique est le plus fréquemment liée à la configuration de la texture en domaines. Cette



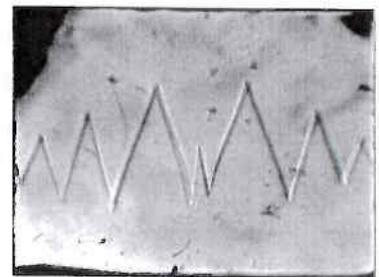
a



d



b



e



c



f

Figure VIII 4

Disparition d'une dague du front de phase pendant un cycle PF

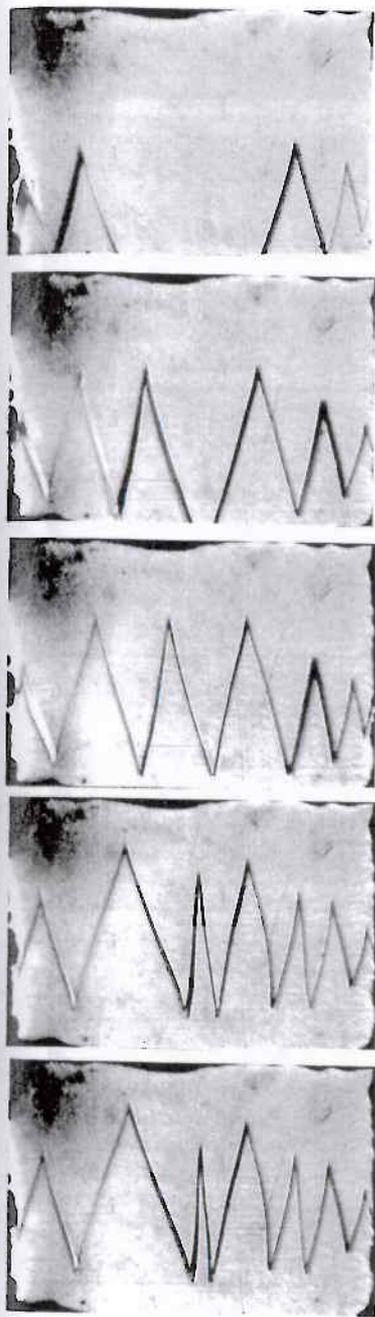
dernière peut être le résultat de défauts mécaniques, ou dans un bon échantillon d'un refroidissement trop rapide (trempe). Même dans de très bonnes conditions expérimentales, les zones de contraintes incontournables sont les limites entre régions d'orientation de parois différentes qui sont des plans de macles incohérentes. Toutes les études antérieures montrent que ces zones deviennent de plus en plus contraintes avec les cycles thermiques successifs et l'application de champs électriques.

Les figures VIII 5 et VIII 6 montrent l'effet que de telles zones peuvent avoir sur la forme d'un front de phase qui les traverse.

L'échantillon de forme ($a_1 \times a_2 \times c = 5,55 \text{ mm} \times 4,4 \text{ mm} \times 7,39 \text{ mm}$) est placé dans un gradient thermique de $0,2 \text{ K/mm}$ perpendiculaire à c . Les photographies de la figure VIII 5 illustrent les observations effectuées pendant un cycle PF dans la direction a_2 (photographies a) et dans la direction a_1 (photographies b). On observe les plans de contraintes sous forme de barres parallèles à c dès les premières photographies a, dans la région ferroélectrique (bas des photographies). Une dague contient de très nombreuses barres. L'observabilité de ces barres peut être modifiée en changeant l'incidence de la lumière et sa polarisation (voir complément 5). On constate dans ce cycle PF de nombreux incidents tels que des disparitions de dagues et on voit sur la photographie 12 qu'un plan de contrainte reste observable dans la phase ferroélectrique après que le front de phase se soit retiré.

Après stabilisation de la texture en domaines pendant plusieurs heures à basses températures le cycle FP débute de façon comparable aux descriptions des chapitres II et IV (figure VIII 6) jusqu'à ce que le front de phase rencontre le plan de contrainte très visible dans la phase ferroélectrique (photographies a numéro 3). Ce plan empêche le déplacement du front de phase, ce qui induit la création d'autres dagues pour que la phase paraélectrique poursuive sa croissance (photographies a de 4 à 8). Enfin les dagues traversent brusquement le front (photographie a 9) pour être à nouveau freinées par une nouvelle zone plane de contraintes (a 11 et 12). Ensuite le front en zigzag se déplace normalement et il est possible d'observer les barres planes dans les dagues ferroélectriques, interrompues dans les zones paraélectriques ce qui prouve leur relation directe avec la texture en domaine (photographies a de 14 à 19). Il est possible sur ce cycle FP d'observer la disparition du front avec une dague isolée au centre (18, 19), cas relativement rare.

Après plusieurs cycles, la zone de contrainte de la phase ferroélectrique, peut devenir permanente, la texture se reproduisant à l'identique. Dans ce cas la



a

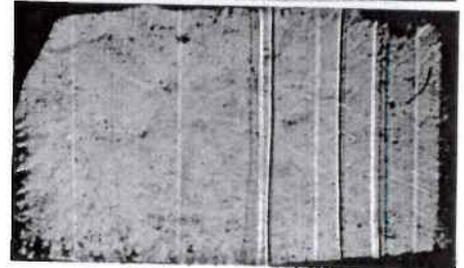
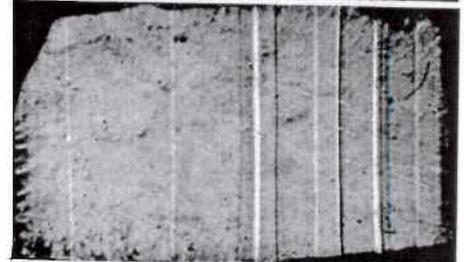
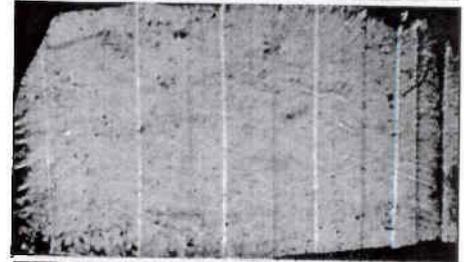
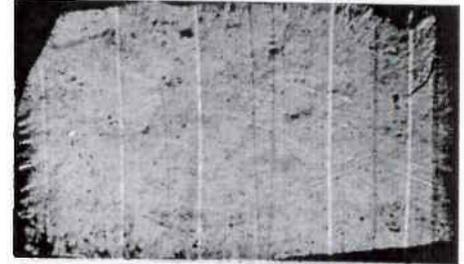
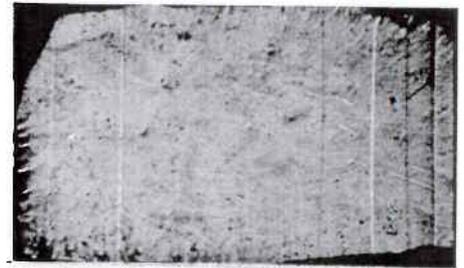
1

2

3

4

5



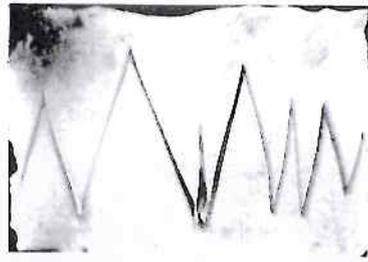
b

Figure VIII 5

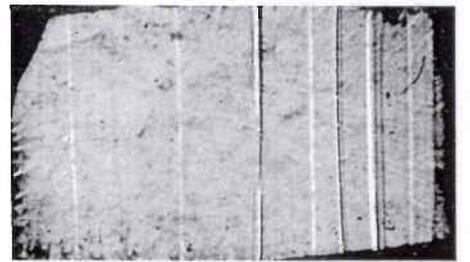
Evolution du front de phase pendant le cycle PF et interaction avec des plans de contrainte de la phase ferroélectrique

a. projection a_2

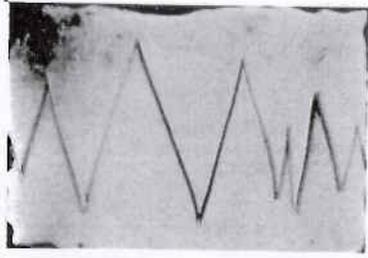
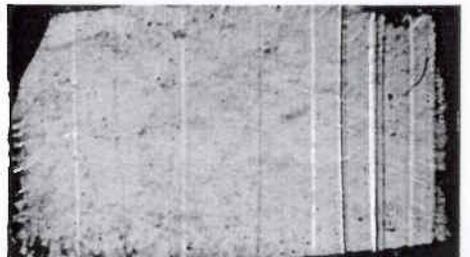
b. projection a_1 - direction du gradient thermique



6



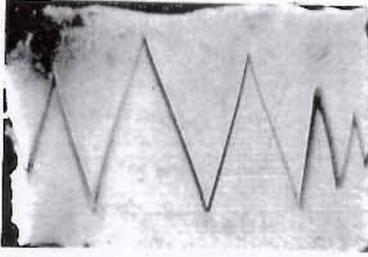
7



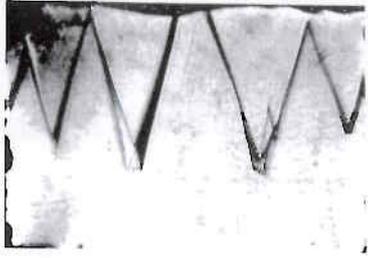
8



9



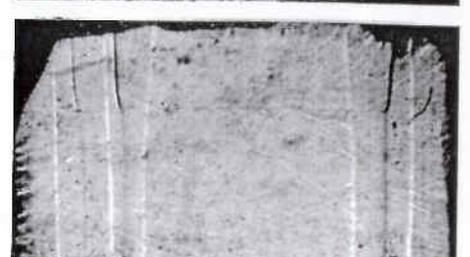
10



11



12



a

b

Figure VIII 5

la suite

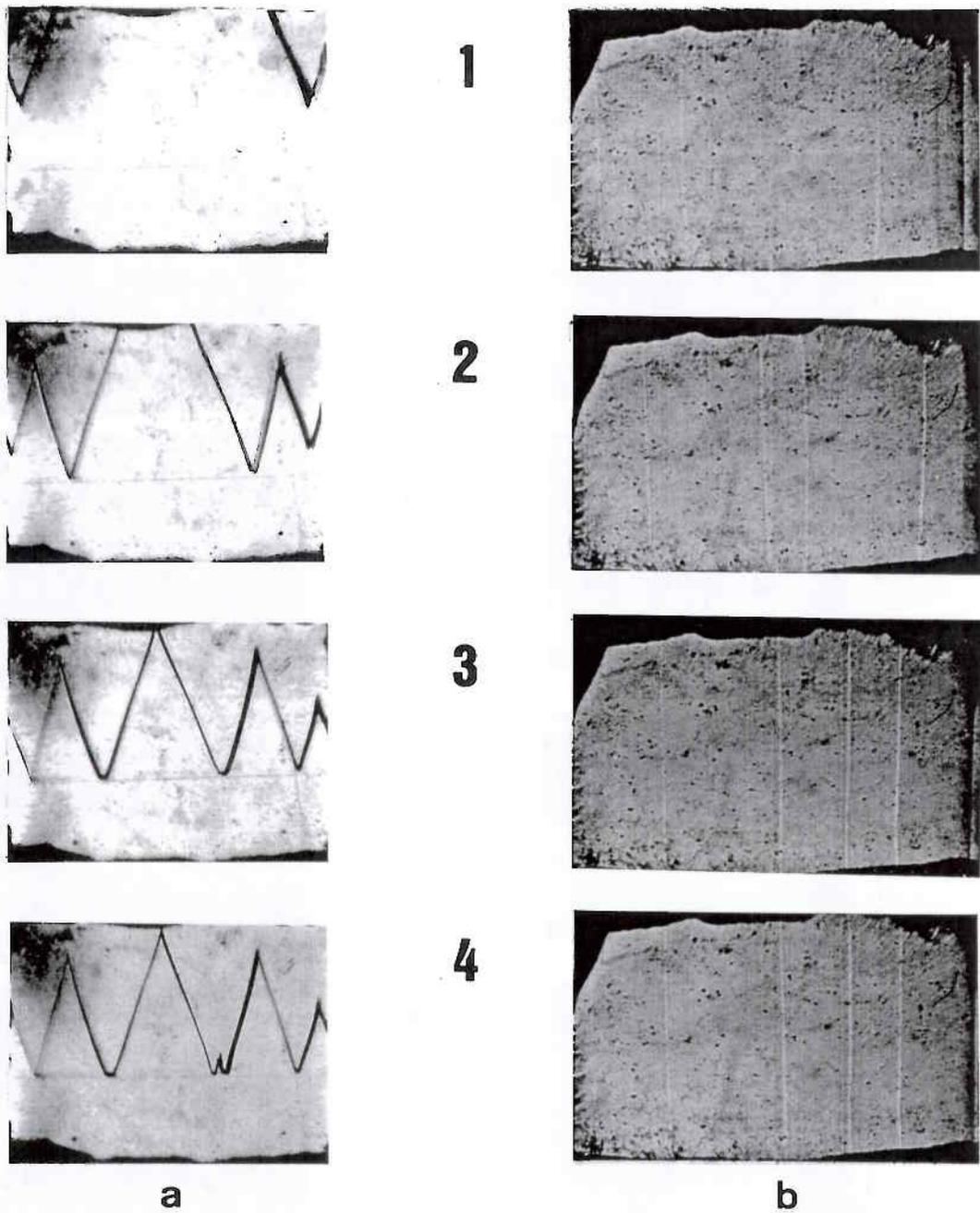
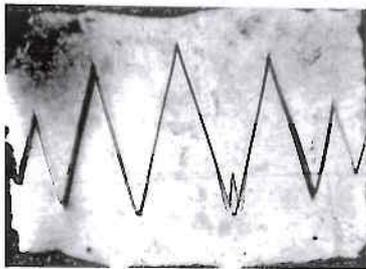
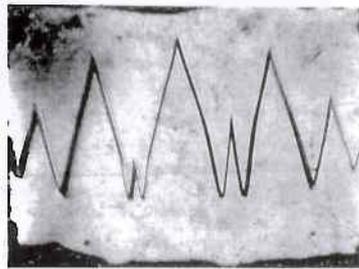
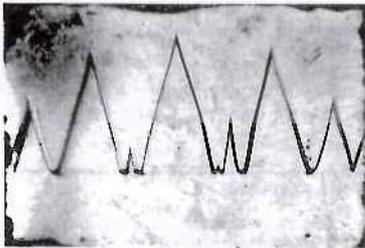
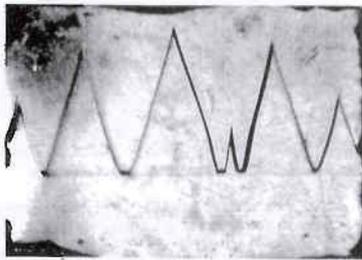
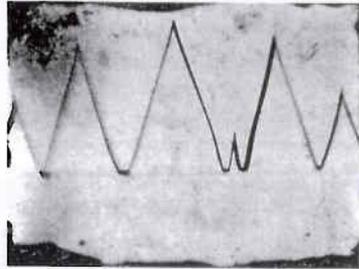
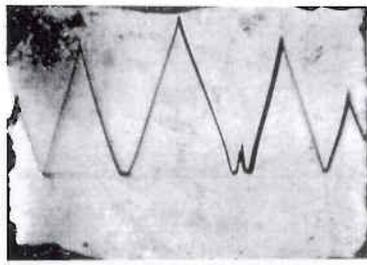


Figure VIII 6

Evolution du front de phase pendant le cycle FP et interaction avec des plans de contrainte de la phase ferroélectrique

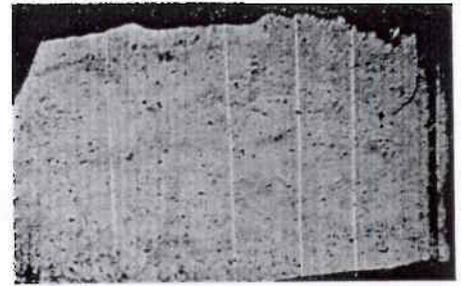
a. projection a_2

b. projection a_1 - direction du gradient thermique

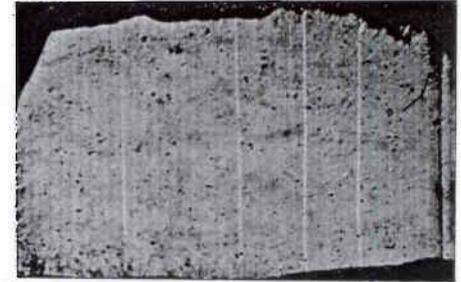


a

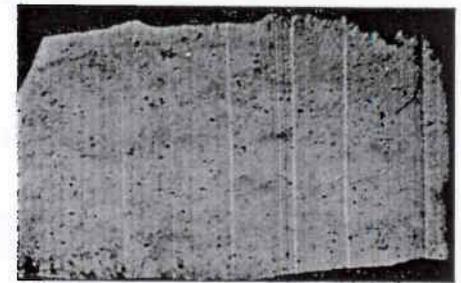
5



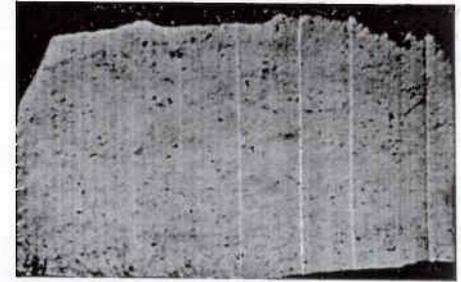
6



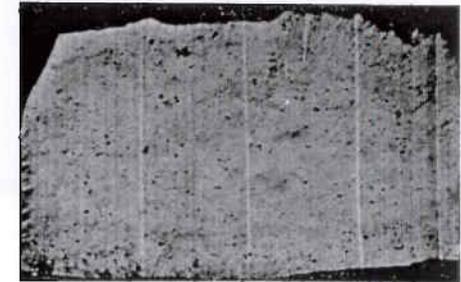
7



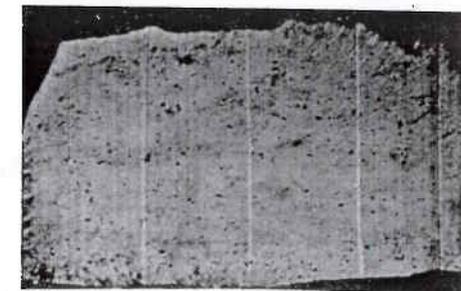
8



9



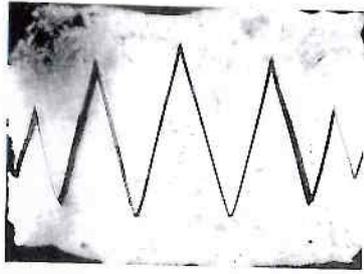
10



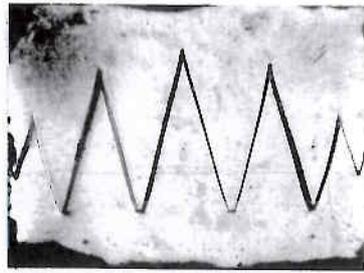
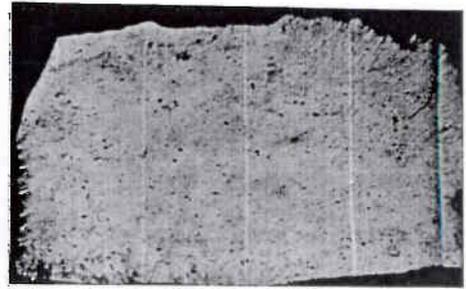
b

Figure VIII 6

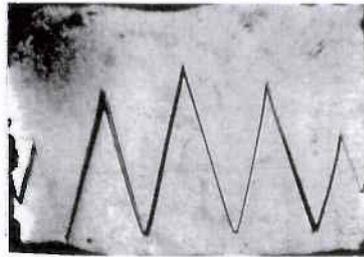
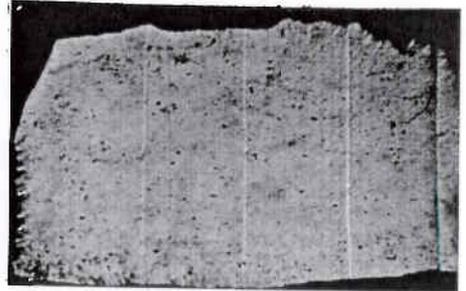
la suite



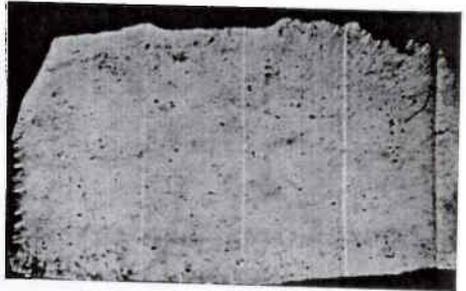
11



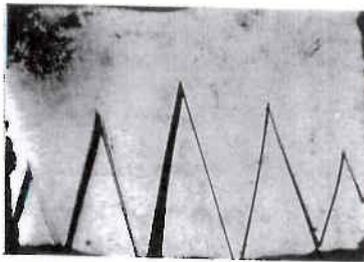
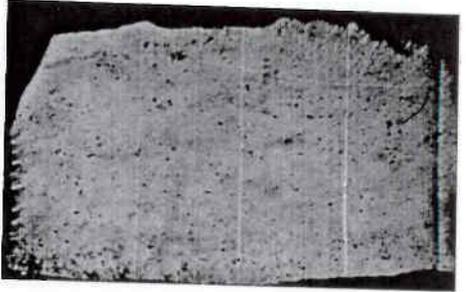
12



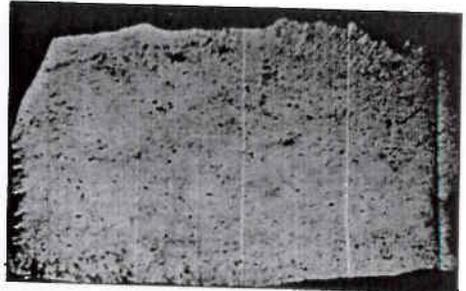
13



14



15

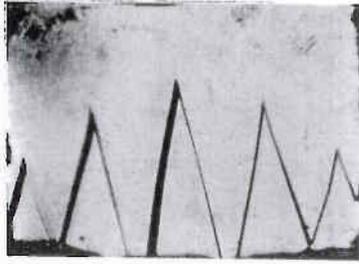


a

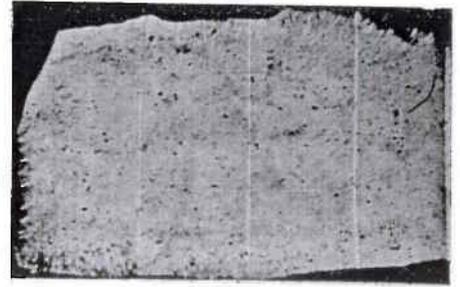
b

Figure VIII 6

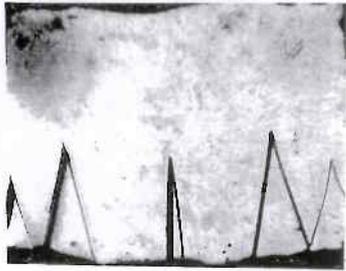
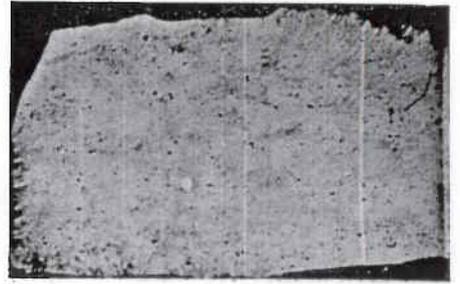
la suite



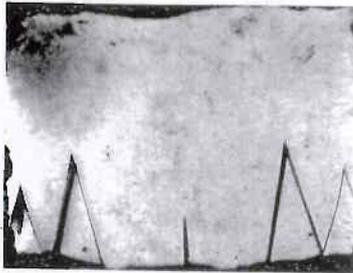
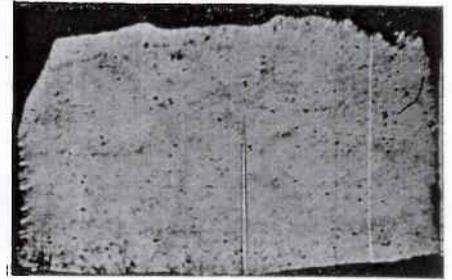
16



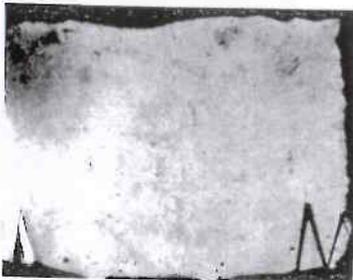
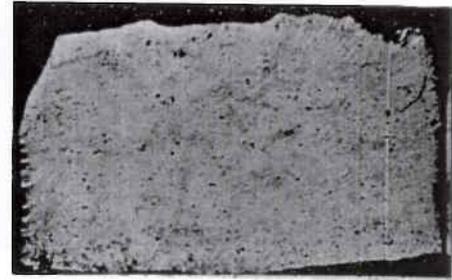
17



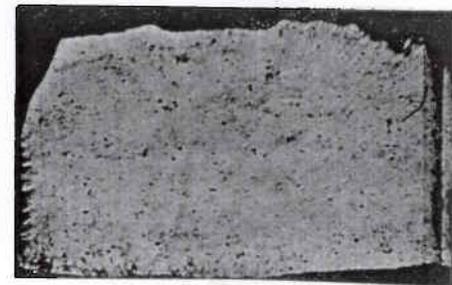
18



19



20



a

b

Figure VIII 6

la suite

trace de contrainte peut rester visible, quoiqu'atténuée, dans la phase paraélectrique (20). Ces cycles thermiques peuvent créer des embryons de fracture.

INTERACTION DU FRONT DE PHASE AVEC DES PLANS DE FRACTURE

Des plans de fracture peuvent être créés dans des plans tétraonaux comme on le voit avec l'exemple précédent par vieillissement après plusieurs cycles thermiques, ou aussi par l'application de champs électriques continus ou alternatifs. Une telle fracture peut maintenir une continuité thermique ou électrique dans l'échantillon dans certains cas. Elle relâche par contre toujours les contraintes mécaniques. Les fractures sont habituellement le résultat des cisaillements et correspondent aux plans a_1 et a_2 . Toutefois il est possible de voir apparaître des fractures perpendiculairement à l'axe ferroélectrique, surtout pour des échantillons allongés suivant c ou de forme trapézoïdale.

Front de phase et fracture dans un plan tétraonal a

Considérons une fracture dans un plan tétraonal a , située au milieu d'un échantillon ($a_1 \times a_2 \times c = 2,4 \text{ mm} \times 4,7 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$) placé dans un gradient $G_e = 0,2/\text{mm}$ perpendiculaire à c et soumis à un champ électrique suivant c de 200 V/cm .

Le front de phase est caractéristique de cette situation décrite dans le complément 3 avec des parties de front parallèles à c au bord de la phase ferroélectrique monodomaine et des dagues polydomaines. La figure VIII 7 illustre pendant un cycle FP l'interaction du front de phase avec la fracture plane qui ne traverse pas tout l'échantillon. Le front de phase se déplace régulièrement jusqu'à ce qu'il rencontre la fracture : on voit que la hauteur des dagues sur la fracture est réduite, en comparaison de celles situées dans la zone non fracturée de l'échantillon (photographie e). Ensuite, le front de phase peut reprendre une forme comparable sur tout l'échantillon lorsqu'il est suffisamment loin (plus loin que la hauteur des dagues) de la fracture.

Front de phase et fracture dans le plan (001)

Des fractures dans un plan (001) apparaissent après plusieurs cycles thermiques sur des échantillons de formes particulières comme celui de la

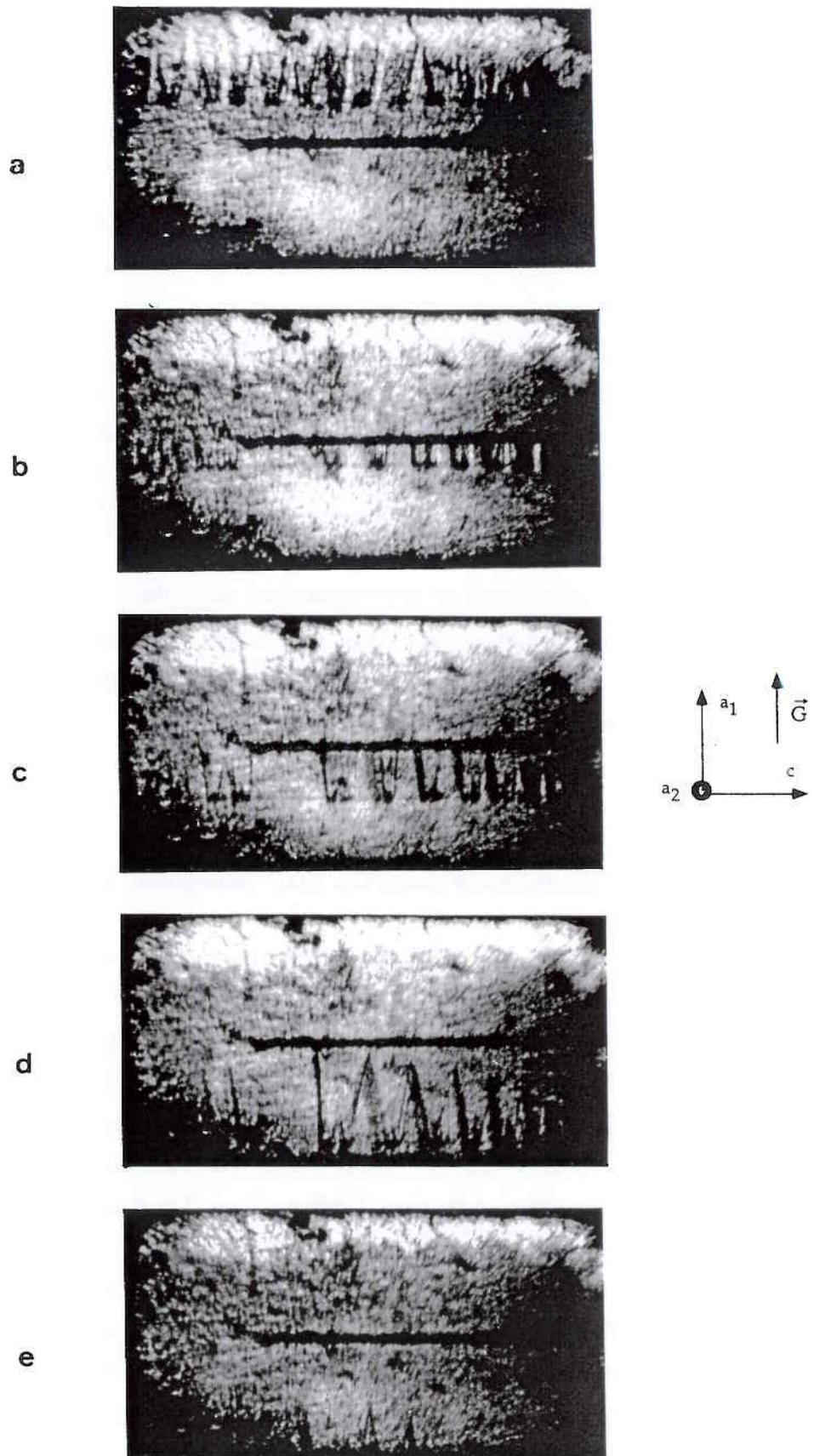


Figure VIII 7

L'interaction du front de phase avec la fracture pendant un cycle FP pour un gradient thermique perpendiculaire à l'axe ferroélectrique c ($G_e = 0,2 \text{ K/mm}$ et un champ électrique appliqué suivant c de $E = 200\text{V/cm}$)

Figure VIII 8a : plaquette en forme de trapèze. On observe les deux fractures sur la photographie 1 de la figure VIII 8b prise dans la phase paraélectrique: une s'arrête dans le cristal, l'autre traverse tout l'échantillon.

Lors d'un cycle FP, la phase paraélectrique se crée sur les fractures (photographie 2) et se développe ensuite par simples déplacements dans la direction c des fronts de phase créés sur les fractures donc parallèles à (001) (photographies 3 et 4). L'existence des fractures, plans de grande qualité cristallographique suivant (001) favorise d'évidence la nucléation de la phase paraélectrique dans la phase ferroélectrique.

FRONTS DE PHASE ET DEFAUTS DE CROISSANCE

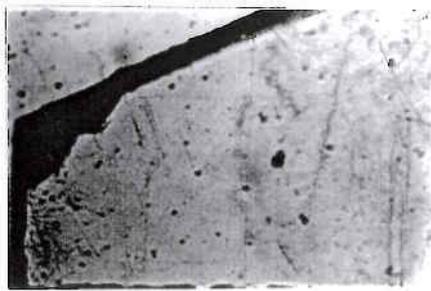
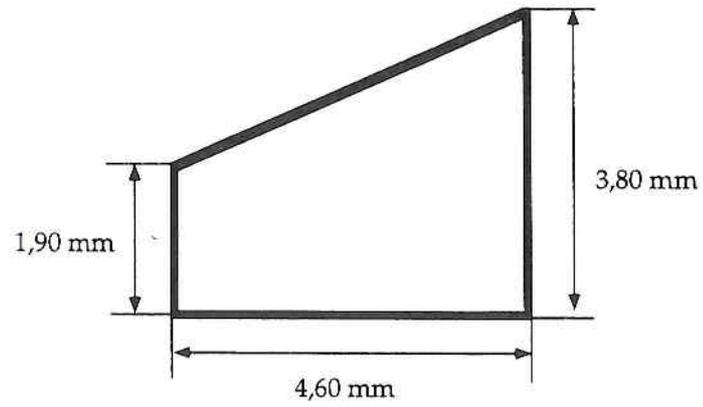
Les défauts de croissance dans le DKDP peuvent être proches de plans (110) compte-tenu de la forme du cristal obtenu par lent refroidissement de solution à l'eau lourde, ou avec des formes plus perturbées si l'on se situe plus près du germe. L'interaction d'un front de phase avec ces deux types de défauts est présentée.

Dans le cas de la Figure VIII 9, on observe un échantillon placé dans un gradient thermique faible ($G_c = 0,01$ K/mm) dans la direction tétragonale a_2 . Lorsque le front est éloigné du défaut de croissance, son angle β avec (001) est d'environ 22 degrés. Lorsque le front se déplace et interagit avec le défaut plan, il prend son orientation (angle de 40° environ avec (001)). Puis le déplacement se poursuit et le front reprend son orientation initiale (22°).

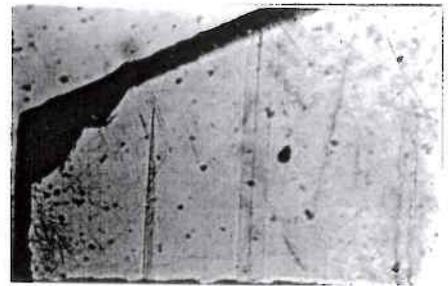
Dans le cas de la Figure VIII 10, on observe des défauts de croissance proche du germe, de formes très distordues. On constate que le front de phase prend assez facilement la forme des défauts localement ce qui milite pour une faible énergie de surface du front de phase.

CONCLUSION

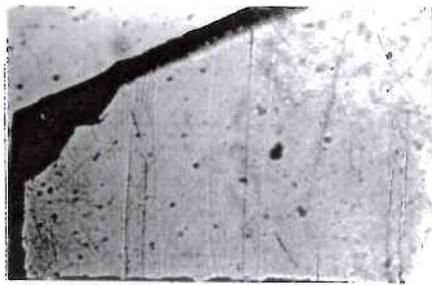
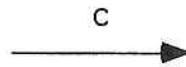
Les interactions entre les fronts de phase et les défauts mécaniques que cela soit les bords ou les défauts de croissance illustrent bien le fait que le front de phase ne semble pas avoir une énergie de surface très importante puisqu'il peut épouser la forme locale d'un défaut. La forme générale est le résultat d'équilibre énergétique globaux avec des termes à longue portée qui expliquent les enveloppes observées et la modification au cours du temps de certains zigzag vers une forme plus stable.



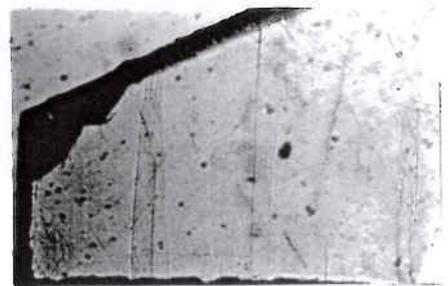
a



b



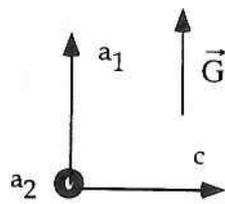
c



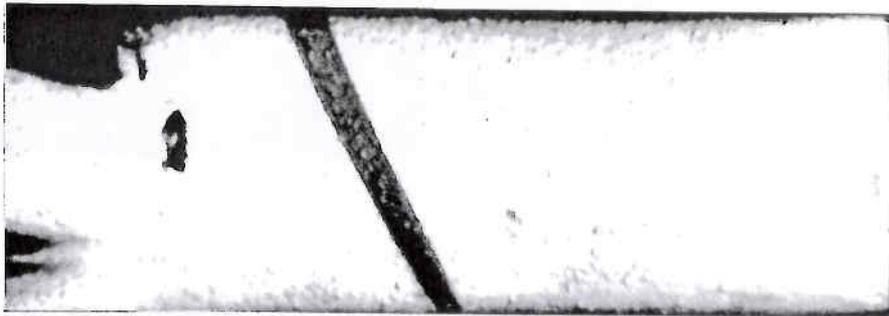
d

Figure VIII 8

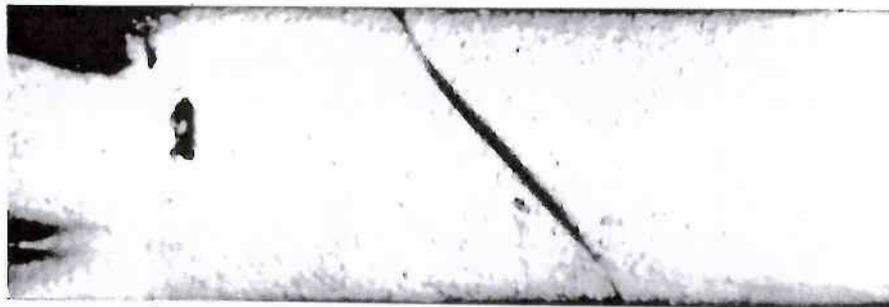
La figure démontre l'interaction du front de phase avec des fractures perpendiculaires à l'axe c. Le gradient thermique $G_e = 0,2 \text{ K/mm}$ est orienté perpendiculairement à la grande face du cristal



a



b



c

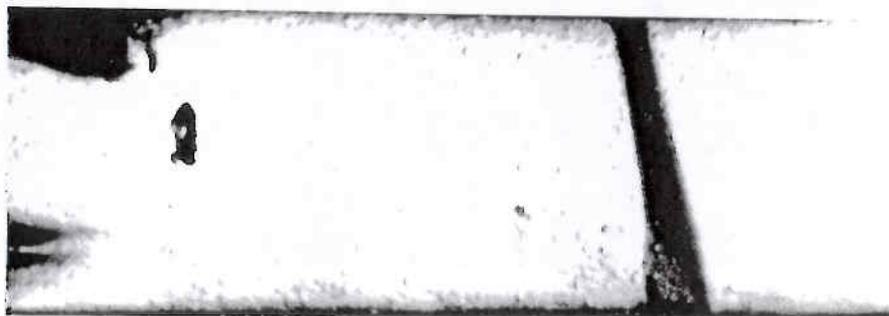
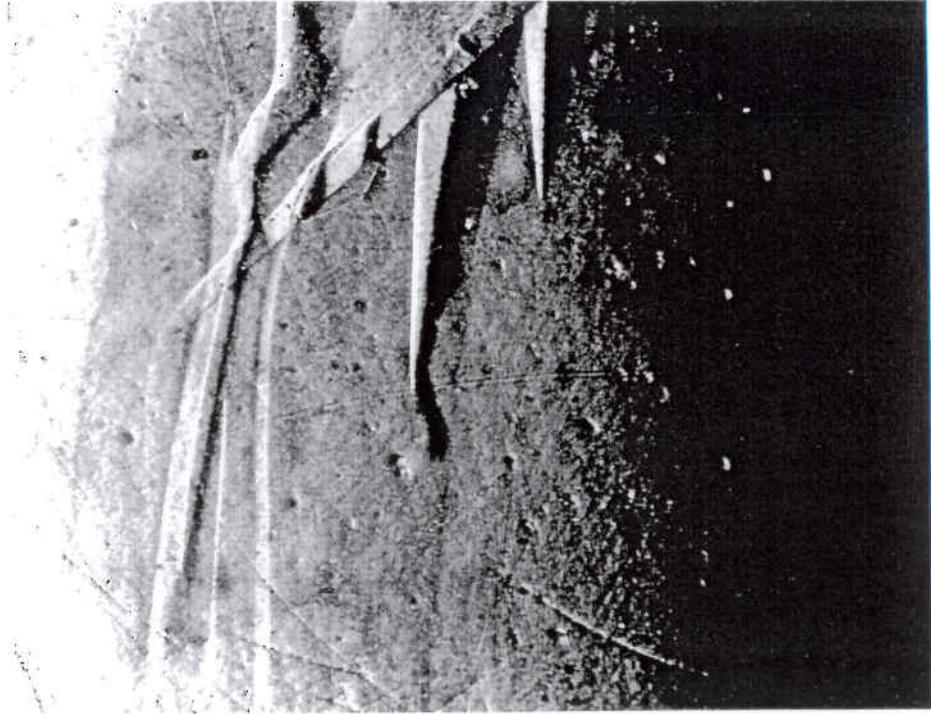


Figure VIII 9

a. c. orientation du front de phase dans une région éloignée du défaut, b. interaction avec le défaut situé dans un plan (101). Le module du gradient thermique est faible $G_e = 0,01$ K/mm.

a



b

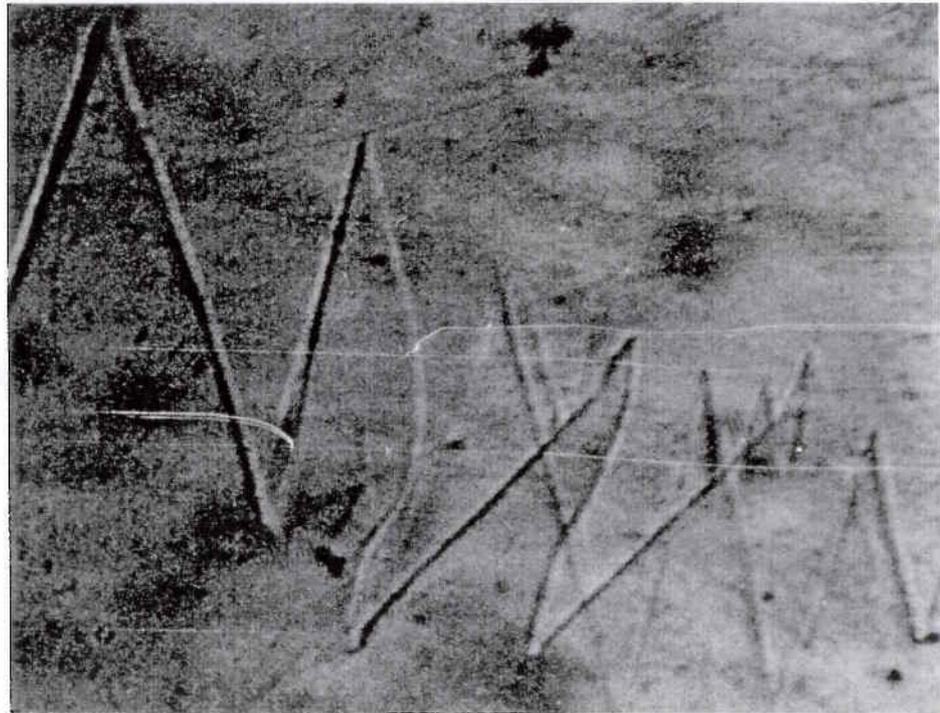


Figure VIII 10

Forme du front de phase distordue par des défauts de croissance. Le gradient thermique du module $G_e = 0,2 \text{ K/mm}$ est perpendiculaire à l'axe ferroélectrique.

Conclusion

La transition tétragonale-orthorhombique du KD_2PO_4 a été étudiée essentiellement du point de vue de la coexistence des deux phases et plus particulièrement des formes du front de phase, en fonction du gradient thermique. Les résultats les plus importants de l'étude sont les suivants :

- tout d'abord, il est possible d'observer le front de phase par transmission, dans les directions perpendiculaires à l'axe c . Ces observations permettent de reconstituer la forme du front de phase à trois dimensions. Comme, par ailleurs, les domaines ferroélectriques sont observables suivant l'axe c , de nombreuses corrélations avec des mesures macroscopiques telles que celles de constantes diélectriques sont possibles et peuvent être développées.
- Lorsque le gradient thermique dans l'échantillon est faible (inférieur à 10^{-2}K/mm), le front de phase est quasiplan **ne faisant jamais un angle supérieur à 22 degrés avec le plan (001)**. Il serait intéressant de poursuivre les observations avec des gradients quasineuls (inférieurs à 10^{-3} K/mm) pour tenter de trouver, peut être, des structures de phase en multicouches.
- L'orientation d'un gradient thermique notable (10^{-1} K/mm) joue un grand rôle sur la forme du front de phase :
- Le front est quasiment toujours dans un plan (001) lorsque le gradient thermique est parallèle à c .
- Lorsque l'angle entre le gradient thermique et c s'accroît, **le front quasiplan tourne dans l'échantillon**. Mais lorsque l'angle devient environ de 22 degrés, les dagues apparaissent et **le front prend une forme de toit d'usine (de zigzag en coupe)**.

- La forme du front a été particulièrement étudiée dans un plan contenant le gradient thermique et c , lorsque ces deux directions sont perpendiculaires. Les zigzag observés ont des hauteurs qui diminuent lorsque l'intensité du gradient thermique s'accroît. C'est l'angle entre les parties planes du front et le plan (001) qui reste conservé.

L'analyse des résultats expérimentaux démontre que les énergies les plus importantes sont l'énergie mécanique et l'énergie chimique. L'énergie chimique est directement liée à la distribution de la température dans le cristal. L'énergie mécanique est essentiellement due au saut de la déformation spontanée (importante dans la direction de l'axe ferroélectrique). L'utilisation de la théorie de Khachatryan a donné de bons résultats pour interpréter les formes en zigzag et l'angle critique observé.

La redistribution de la température peut varier considérablement avec les conditions thermiques imposées aux bords de l'échantillon. Il est possible de vérifier expérimentalement ce qu'un modèle simple permet de prévoir. Par exemple, un gradient thermique constant peut être obtenu dans un volume notable au centre de l'échantillon (excepté dans les coins pour un échantillon parallélépipédique).

De très nombreux thèmes d'études restent à traiter et apparaissent comme très prometteurs :

La création d'un nouveau cryostat triaxial, et l'expérience acquise, permettent de poursuivre des expériences pour lesquelles la maîtrise des gradients thermiques est nécessaire notamment la faculté d'en obtenir de très faibles. Ainsi la recherche de coexistences de phase en structure multicouches para-ferro en se rapprochant des conditions obtenues par Zeyen ⁽³⁷⁾ semble possible. Il est de même intéressant de mieux comprendre la redistribution de la température dans les coins des échantillons, en fonction des formes d'échantillons, des conditions thermiques aux limites. Ce travail mené en collaboration avec des mathématiciens pourrait faire progresser le problème de la résolution du laplacien à trois dimensions. L'influence du gradient thermique sur la polarisation spontanée, déjà décrit théoriquement ⁽⁸⁰⁾, pourrait induire des phénomènes importants dans le plan perpendiculaire à c puisque le saut de la déformation spontanée est faible dans ce plan.

Nous n'avons fait qu'aborder la corrélation entre mesures macroscopiques (diélectriques) et coexistence de phase (chapitre VIII). Des études systématiques avec des formes d'échantillons et des gradients thermiques adaptés apporteront d'autres informations sur les contributions des domaines et du front de phase.

En fait chaque thème traité dans les "compléments" comme dans certaines annexes est à poursuivre :

- Les corrélations entre textures en domaines et fronts de phase, l'influence du champ électrique qui permet autant des études pour lier les propriétés macroscopiques à la coexistence de phase que des analyses de formes de front par la théorie des désinclinaisons et dislocations,
- l'observabilité ou plutôt la réflectivité et transmission du front de phase, - les formes d'équilibre du front en tenant compte des enveloppes des zigzag etc..

Pour conclure, ce travail a permis de progresser en comprenant mieux le rôle des distributions thermiques dans un échantillon. La forme des fronts de phase est globalement expliquée par la compétition des énergies (mécanique, chimique ...) mais le raffinement de ces premiers résultats comme les études sur les thèmes précédemment cités devraient permettre des compréhensions encore plus importantes des phénomènes lors d'une coexistence de phase du type tétragonal-orthorhombique de cristaux ferroélectriques et ferroélastiques.

ANNEXE 1

CRYOSTAT OPTIQUE TRIAXIAL (AZOTE)

Ce cryostat a été réalisé dans notre laboratoire il y a une dizaine d'années et un nouveau prototype a été réalisé plus récemment (Figures A1 1 et A1 2 respectivement). Les expériences rapportées dans ce travail furent conduites à l'aide de l'ancien cryostat aux caractéristiques bien connues. L'originalité du cryostat s'observe Figure A1 1 : le conduit vertical est constitué d'un cylindre en inox et à son intérieur, d'un cylindre de cuivre massif en contact avec le bain d'azote en sa partie basse ce qui permet l'apport de frigories. Cet ensemble, avec les hublots nécessaires, est rempli d'hélium gazeux. Plusieurs parties supérieures du cryostat existent : l'une permet l'utilisation d'un seul axe optique vertical, une autre avec cinq hublots, représentée en Figure A1 1, l'utilisation des trois axes optiques.

Le réservoir d'azote liquide d'une capacité de 10 litres environ, est isolé thermiquement par un vide dynamique de 10^{-5} à 10^{-6} Torr. L'autonomie est d'environ huit heures, toutefois un remplissage toutes les trois heures correspond aux meilleures conditions de stabilité thermique dans la cellule (faibles variations du niveau d'azote liquide). L'apport des frigories dans la cellule elle-même située dans la partie haute est régulé au niveau d'un cylindre de cuivre avec enroulement chauffant qui contient la thermosonde platine de régulation. Un échangeur sépare l'enroulement chauffant de la cellule elle-même. Tout a été fait pour éviter la convection, diminuer le rayonnement, et favoriser le contrôle de la température dans la cellule par conduction (aluminium réfléchissant, filtres anticalorifiques ... etc). Il est expérimentalement démontré que les pinceaux lumineux n'entraînent pas de modification notable de la répartition de T. Par contre, l'utilisation de divers "chapeaux" de cuivre permet de modifier les gradients thermiques dans la région où est localisé l'échantillon (centre optique, intersection de l'axe optique vertical et des axes optiques horizontaux). Les mesures de température effectuées à l'aide de thermosondes de platine positionnées à divers niveaux dans la cellule permettent d'affirmer que le gradient thermique est essentiellement vertical, toujours d'un ordre de grandeur supérieur au gradient radial, du moins dans la région où est placée l'échantillon. la valeur du gradient thermique vertical, change en fonction de :

- "chapeau" de cuivre massif permettant une conduction des frigories vers le haut de la cellule et une protection supplémentaire au rayonnement :

$$G_c = 10^{-2} \text{ K/mm} \quad \text{qui constitue la limite de mesure de notre gradient}$$

- Situation sans aucun "chapeau" à l'intérieur de la cellule :

$$G_c = 0,2 \text{ K/mm}$$

- utilisation du chapeau avec bobinage chauffant sur le disque supérieur. Avec une résistance de bobinage de 6 Ohms et un courant de 0 ampères :

$$G_c = 0,1 \text{ K/mm}$$

- utilisation du chapeau précédent avec un courant de 1 ampère :

$$G_c = 3 \text{ K/mm}$$

CRYOSTAT

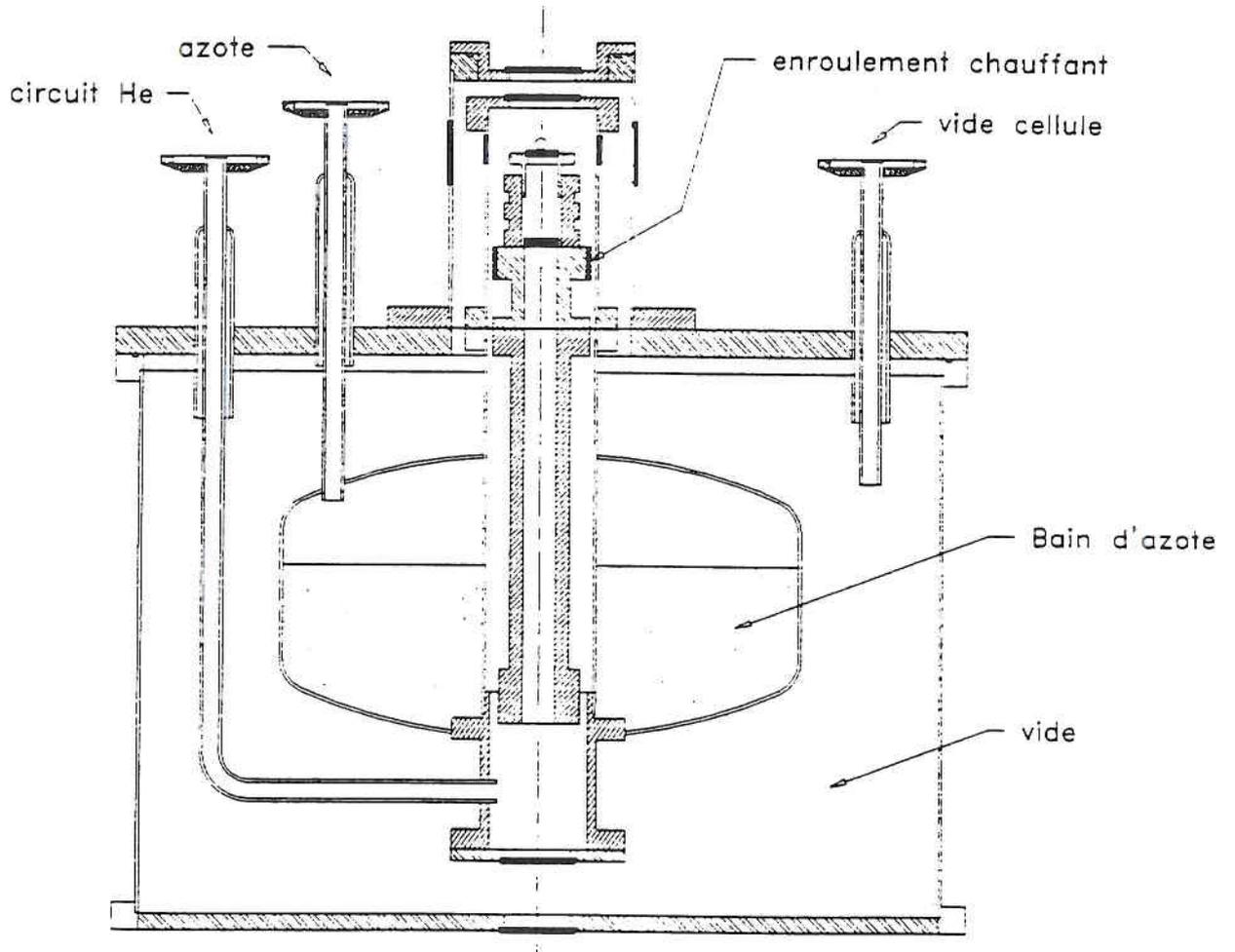


Figure A1 1

Cryostat actuel à trois axes optiques

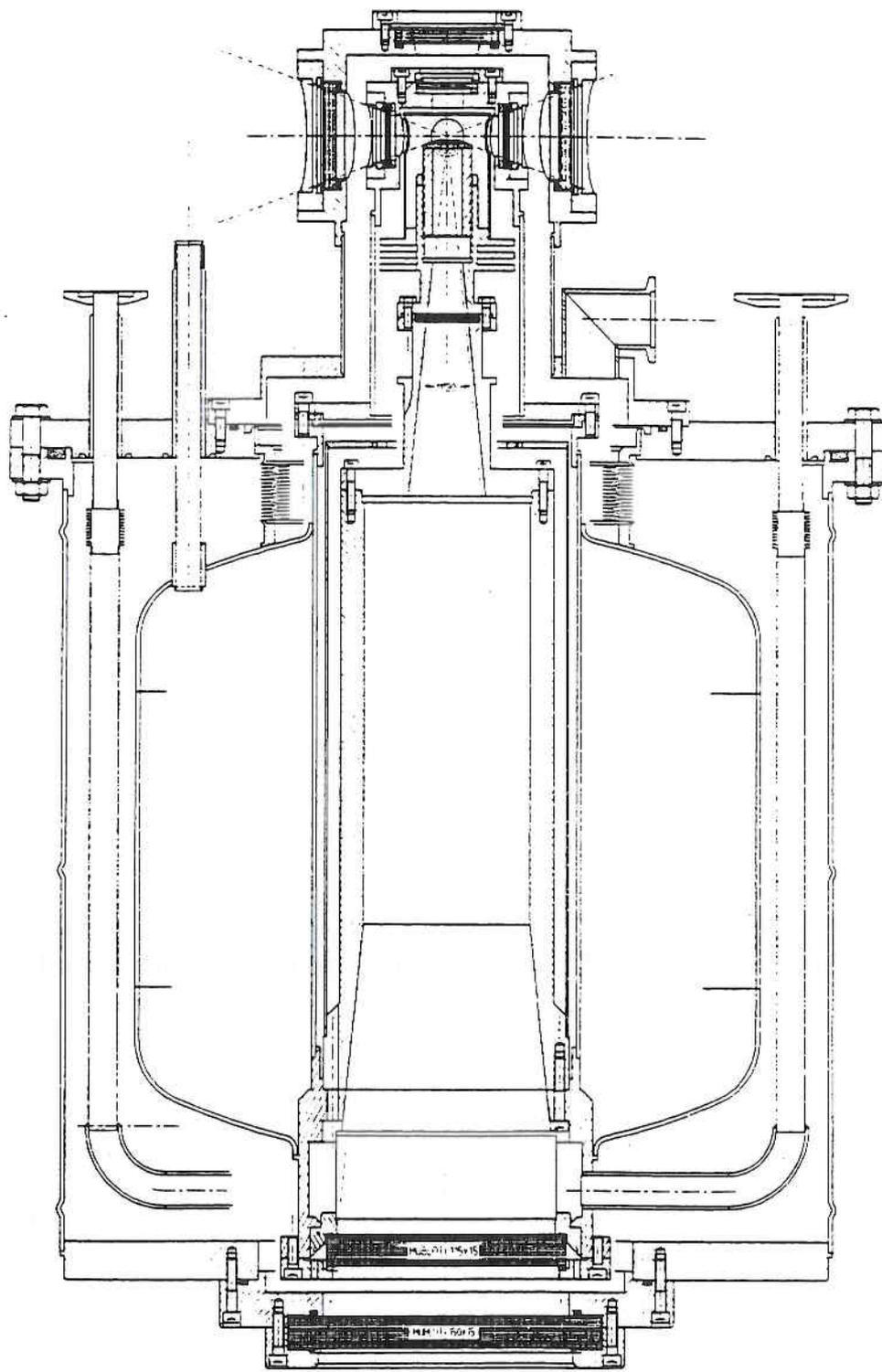


Figure A1 2

Nouveau prototype du cryostat à trois axes

ANNEXE 2

ENERGIE MECANIQUE : CALCULS DANS LE CADRE DU MODELE DE KHACHATURYAN

Dans cette annexe est démontrée la relation (V.38) donnée au chapitre V :

$$\rho_{\text{mécanique}}^{**} = \frac{1}{12} A (2e)$$

où

$$A = \langle B_{\text{dague}} \rangle - B (\beta^* = 90^\circ)$$

$$\text{et } \langle B_{\text{dague}} \rangle = B (\beta')$$

β' est l'angle d'une partie plane du front
de phase en zigzag

β^* l'angle définissant l'orientation de l'enveloppe
du zigzag (voir figure III 1)

Une solution analytique est possible en étudiant le problème à deux dimensions. La figure A2 1 nous décrit la forme de l'inclusion. La forme de l'inclusion est définie par :

$$\begin{aligned} x'(z) &= \frac{e}{b} z && \text{pour } (-b, +b) \\ x'(z) &= \frac{e}{b} (2b - z) && \text{pour } (b, 3b) \end{aligned}$$

Nous noterons $\tilde{\theta}(\vec{k})$ la transformée de Fourier de $\theta(\vec{r})$ d'où :

$$\tilde{\theta}(\vec{k}) = \tilde{\theta}(k_x, k_z = \frac{\pi m}{2b}) = \tilde{\theta}_m(k_x) \tag{A2.1}$$

$$\tilde{\theta}_m(k_x) = \frac{1}{4b} \int_{-b}^{3b} dz e^{-\frac{2\pi i m z}{4b}} \int_{x(z) - b/2}^{x(z) + b/2} e^{-ik_x x} dx =$$

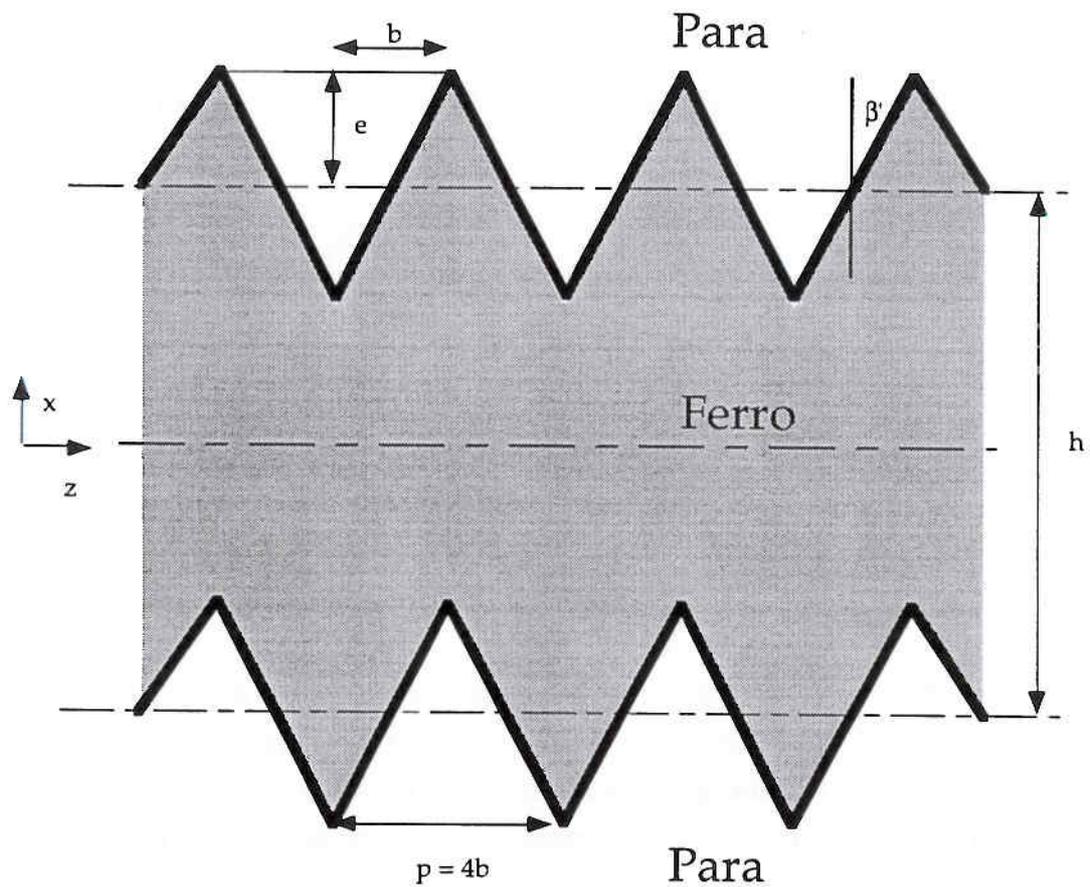


Figure A2 1

Présentation d'une inclusion (phase ferroélectrique) décrite par $\theta(\vec{r}) = 1$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4b} \frac{\sin\left(\frac{k_x h}{2}\right)}{\frac{k_x}{2}} \int_{-b}^{3b} e^{-\pi i \left(\frac{mz}{2b} + \frac{k_x x'(z)}{\pi}\right)} dz \\
&= 1/2 \frac{\sin\left(\frac{k_x h}{2}\right)}{\frac{k_x}{2}} \left\{ \frac{\sin\left(\frac{\pi m}{2} + k_x e\right)}{\left(\frac{\pi m}{2} + k_x e\right)} + (-1)^m \frac{\sin\left(\frac{\pi m}{2} - k_x e\right)}{\left(\frac{\pi m}{2} - k_x e\right)} \right\}
\end{aligned} \tag{A.2.2}$$

Il est possible de dissocier dans (A.2.2) le cas $m = 0$ et $m \neq 0$

$$\tilde{\theta}_{m=0}(k_x) = h \frac{\sin\left(\frac{k_x h}{2}\right)}{\frac{k_x h}{2}} \frac{\sin(k_x e)}{k_x e} \tag{A.2.3}$$

$$\tilde{\theta}_{m \neq 0}(k_x) = 2e \sin\left(\frac{k_x h}{2}\right) \frac{\sin\left(k_x e + \frac{\pi m}{2}\right)}{\left((k_x e)^2 - \left(\frac{\pi m}{2}\right)^2\right)} \tag{A.2.4}$$

L'objectif est de calculer l'énergie mécanique d'un front de phase en fonction de la hauteur $2e$ de la dague et de l'angle $\beta' = \arctg(b/e)$. Nous prenons donc l'énergie mécanique de l'inclusion de la phase ferroélectrique dans la matrice de phase paraélectrique et la diviserons par deux puisqu'elle est limitée par deux fronts de phase. D'où

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{mécanique}} &= \frac{1}{2} \sum_m \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} B\left(\beta = \arctg\left(\frac{k_x}{k_z}\right)\right) \left| \tilde{\theta}_m(k_x) \right|^2 = \\
&= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} \left\{ B(\beta^* = 90^\circ) \left| \tilde{\theta}_{m=0}(k_x) \right|^2 + \sum_{m \neq 0} B\left(\beta = \arctg\left(\frac{k_x}{k_z}\right)\right) \left| \tilde{\theta}_m(k_x) \right|^2 \right\}
\end{aligned} \tag{A.2.5}$$

Le second terme de (A.2.5) qui correspond à une sommation sur $m \neq 0$, est grand quand \vec{k} est pratiquement parallèle à la normale \vec{n} de la dague comme

(A2.4) permet de le constater. Nous prendrons $B(\beta)$ avec $\beta = \beta'$ et (A2.5) s'écrit en première approximation :

$$\rho_{\text{mécanique}} = \left\{ B(\beta^* = 90^\circ) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} |\tilde{\theta}_{m=0}(k_x)|^2 + B(\beta = \beta') \sum_{m \neq 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} |\tilde{\theta}_m(k_x)|^2 \right\} \quad (\text{A2.6})$$

Il est possible de remplacer l'intégrale et la sommation combinées par une intégrale en remarquant que la fonction dans la parenthèse exprime le volume de l'inclusion pour $B = 1$. Ce "volume" à deux dimensions, par unité de longueur suivant z est égal à h , indépendant de la forme de la dague.

$$h = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} |\tilde{\theta}_{m=0}(k_x)|^2 + \sum_{m \neq 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} |\tilde{\theta}_m(k_x)|^2 \right\} \quad (\text{A2.7})$$

et

$$\begin{aligned} \rho_{\text{mécanique}} &= \frac{1}{4} \left\{ [B(\beta^* = 90^\circ) - B(\beta = \beta')] \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} |\tilde{\theta}_{m=0}(k_x)|^2 + B(\beta = \beta') h \right\} = \\ &= + \frac{1}{4} \left\{ -A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} \left[h \frac{\sin\left(\frac{k_x h}{2}\right)}{\frac{k_x h}{2}} \frac{\sin(k_x e)}{k_x e} \right]^2 + B(\beta = \beta') h \right\} = \end{aligned} \quad (\text{A2.8})$$

En utilisant un tableau d'intégrales (I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, Table of integrals series and products 1965, Academic Press, p 451)

$$\rho_{\text{mécanique}} = \frac{1}{4} \left\{ A \left(\frac{2e}{3} - h \right) + B(\beta = \beta') h \right\}$$

si $2e < h$

$$\text{où} \quad A = B(\beta = \beta') - B(\beta^* = 90^\circ)$$

$$\rho_{\text{mécanique}} = \frac{1}{12} A (2e) + \frac{1}{4} B(\beta^* = 90^\circ) h \quad (\text{A2.9})$$

Seul le premier terme concerne la création de la structure des dagues, d'où la partie d'énergie par unité de longueur suivant z utilisée au chapitre V :

$$\rho_{\text{m\u00e9canique}}^{**} = \frac{1}{12} A (2e) \quad (\text{A2.10})$$



COURBE ENVELOPPE DU FRONT DE PHASE

Les résultats expérimentaux du chapitre IV montrent clairement que lorsque G_i est perpendiculaire à c (axe ferroélectrique) le front en zigzag n'est pas de même hauteur dans tout l'échantillon (plus large au centre que près des bords). Il est possible d'envisager divers modèles exprimant la relaxation des contraintes sur les bords par exemple en utilisant les forces images des quasidislocations liées au front de phase. C'est une piste intéressante. Nous ne donnerons ici que quelques remarques dans le cas où le modèle de Khachaturyan serait utilisé. Ces remarques ne furent pas insérées au chapitre V pour ne pas alourdir sa lecture.

Lorsque l'enveloppe est plane (comme au chapitre V) un seul vecteur $\vec{n} = \vec{k}/k$ caractérise l'orientation de l'enveloppe. Si l'enveloppe devient courbe, il ne faudra plus se contenter de la valeur B ($\beta^* = 90^\circ$) (relations (V.35), (V.36), (V.37)... et la remplacer par une valeur moyenne telle que

$$\langle B \rangle_{\beta^*} = \frac{1}{\Delta\beta} \int_{\beta^* - \frac{\Delta\beta}{2}}^{\beta^* + \frac{\Delta\beta}{2}} B(\beta) d\beta$$

où $\Delta\beta^*$ est une fonction croissante avec le rapport h_x/h_z (h_z dimension de l'échantillon dans la direction z , et h_x de l'échantillon ou de l'inclusion dans la direction x).

Si l'on considère que l'enveloppe est circulaire, il est très facile d'estimer $\Delta\beta^*$ à partir des observations expérimentales.

On remarque que $\langle B \rangle_{\beta^*}$ sera plus petit que B ($\beta^* = 90^\circ$) à cause de la variation croissante de B avec β (figure V 3). Le terme dans l'énergie, lié à la forme de l'enveloppe sera donc réduit (la valeur absolue de A dans la relation V.37. Cela réduira également la valeur de la zone de coexistence ($2e.G_i$) ce qui rapproche les résultats théoriques des observations expérimentales.

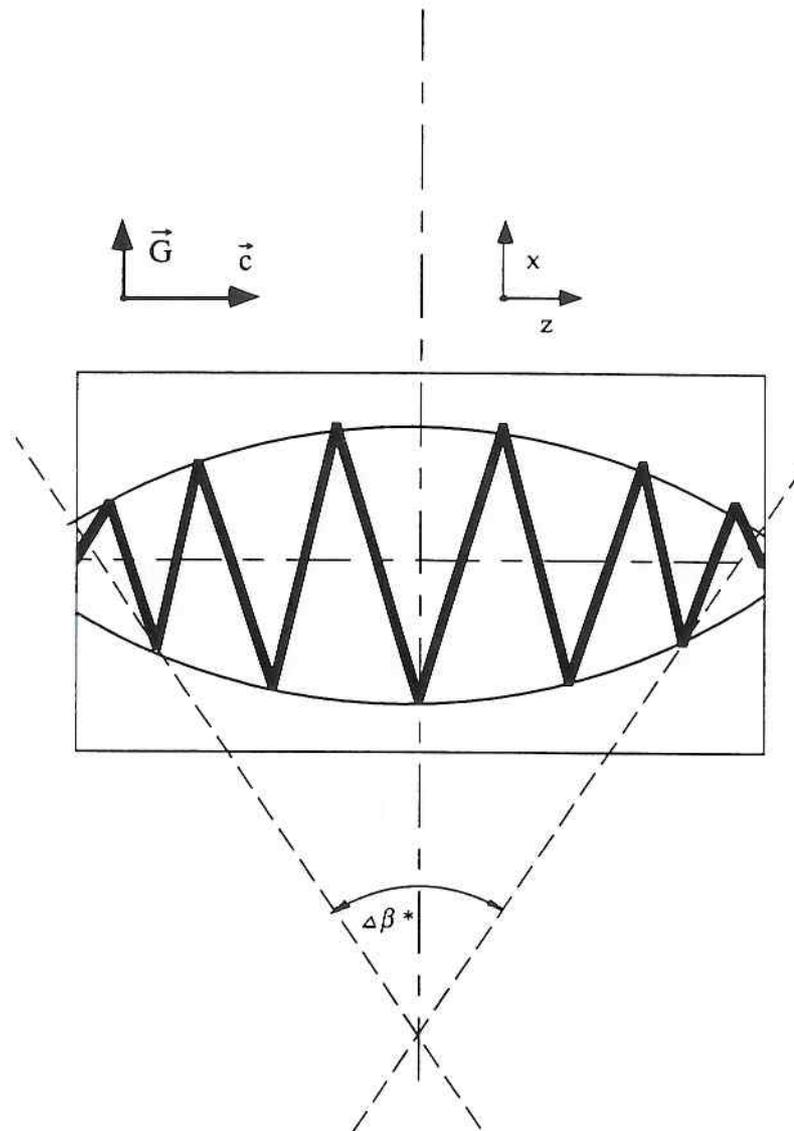


Figure A3 1 (c)

Représentation du front de phase courbé par l'enveloppe circulaire

MODELES DE CALCUL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

Dans la présente annexe, des calculs de constante diélectrique, ou plutôt de réponse diélectrique sont proposés dans le cadre des hypothèses simplificatrices suivantes :

- la constante diélectrique relative est supposée très supérieure à 1, d'où l'usage indifférencié de la susceptibilité diélectrique et de la constante diélectrique.
- les échantillons sont des parallélépipèdes dont les faces correspondent aux plans cristallographiques tétragonaux
- les gradients thermiques sont supposés constants dans l'échantillon (le rôle des coins est négligé).
- seules les contributions monodomains sont considérées. Dans la phase paraélectrique, il ne peut en être autrement, mais la phase ferroélectrique est aussi supposée monodomaine.

Trois situations sont considérées :

- . Echantillon avec $\alpha = (\vec{G}, \vec{c}) = 0^\circ$ (calcul de ϵ' en phase ferroélectrique, dans la zone de coexistence, en phase paraélectrique)
- . Echantillon avec $\alpha = (\vec{G}, \vec{c}) = 90^\circ$ (calcul de ϵ' en phase ferroélectrique, dans la zone de coexistence, en phase paraélectrique).
- . Echantillon avec α quelconque (calcul de ϵ' dans la phase paraélectrique).

Rappelons enfin les relations du chapitre I issues d'une description classique de Landau donnant l'inverse de ϵ' (prise proportionnelle à la susceptibilité) en fonction de la température T dans le cas d'un volume de diélectrique sans gradient thermique :

dans la phase paraélectrique

$$\frac{1}{\epsilon_p} = A (T - T_0) \quad (\text{I.10})$$

dans la phase ferroélectrique

$$\frac{1}{\epsilon_f} = 4 A (T_1 - T) - 2 \frac{A^{1/2} B}{C^{1/2}} (T_1 - T)^{1/2} \quad (\text{I.11})$$

les constantes A, B, C et T_0 , T_1 sont définies au chapitre I

ECHANTILLON avec \vec{G} et \vec{c} parallèles

Ce calcul fut publié par J. Bornarel et R. Cach (52)

L'échantillon est dans la situation représentée sur la figure A4 1. La capacité mesurée entre les deux électrodes évaporées sur la face c est celle d'un ensemble de capacités élémentaires d'épaisseur dz (la température peut être considérée comme constante dans chaque capacité élémentaire), capacités placées en série.

$$\frac{1}{C} = \int_0^{h_z} \frac{dz}{\epsilon_0 \epsilon'(z) S} \quad (\text{A4.1})$$

h_z est la dimension de l'échantillon suivant l'axe z (l'axe ferroélectrique)

S la surface des faces perpendiculaires à \vec{c}

$\epsilon'(z)$ la constante diélectrique dans la tranche dz de température T(z) avec

$$T(z) = (T' - \Delta T/2) + \frac{z}{h_z} \Delta T \quad (\text{A4.2})$$

T' est la température moyenne de l'échantillon

ΔT la différence de température entre les faces c

Le front de hase est supposé parfaitement plan et perpendiculaire à \vec{c} . Sa contribution diélectrique n'est pas considérée. Si la constante diélectrique (relative) calculée à partir de la mesure macroscopique de la capacité est ϵ' , nous pouvons écrire

$$\frac{h_z}{\epsilon'} = \int_0^v \frac{dz}{\epsilon_F(z)} + \int_v^{h_z} \frac{dz}{\epsilon_P(z)} \quad (\text{A4.3})$$

v définissant la position du front de phase

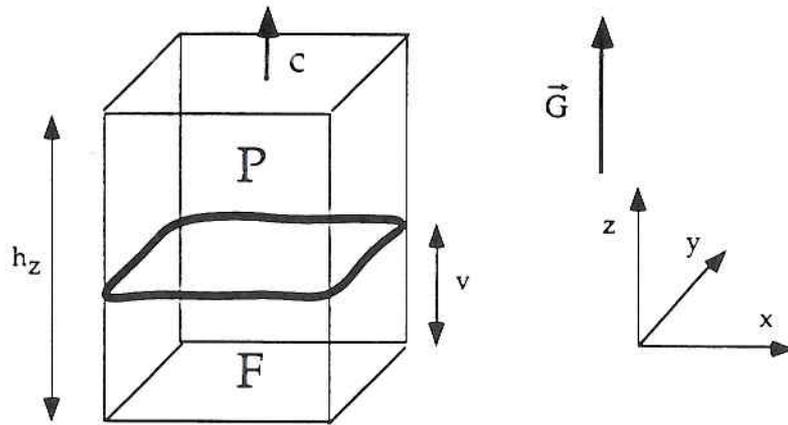


Figure A4 1

Schéma d'un échantillon avec \vec{G} et \vec{c} parallèles et un front de phase plan perpendiculaire à \vec{c}

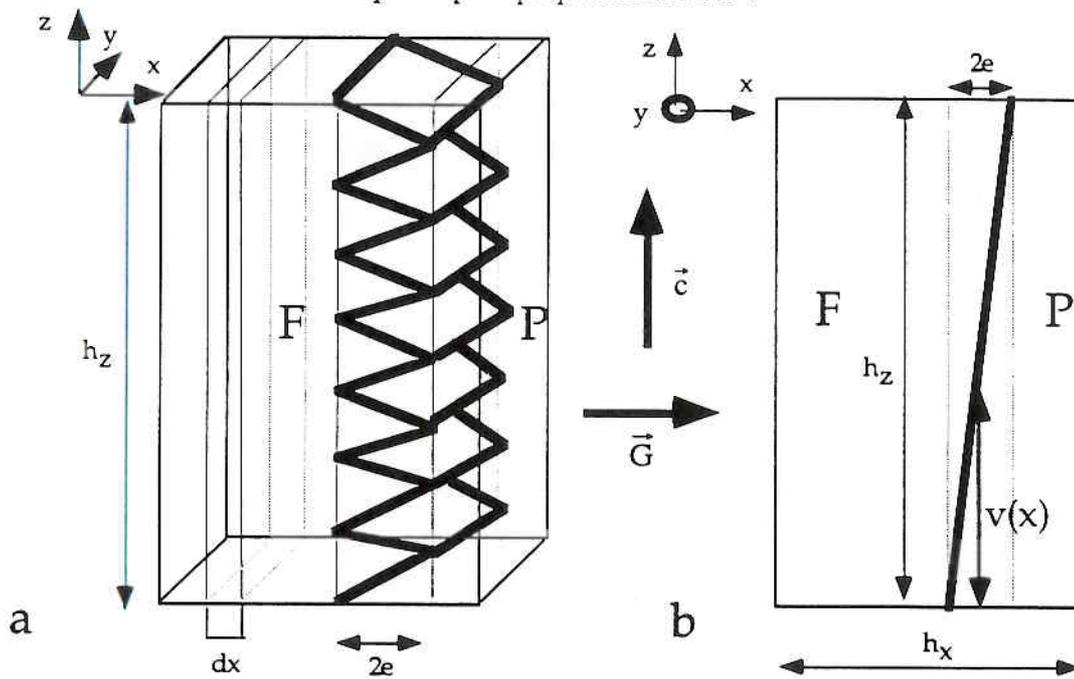


Figure A4 2

Schéma d'un échantillon avec \vec{G} et \vec{c} perpendiculaires et un front de phase en zigzag (a); front de phase fictif donnant une capacité macroscopique équivalente (b)

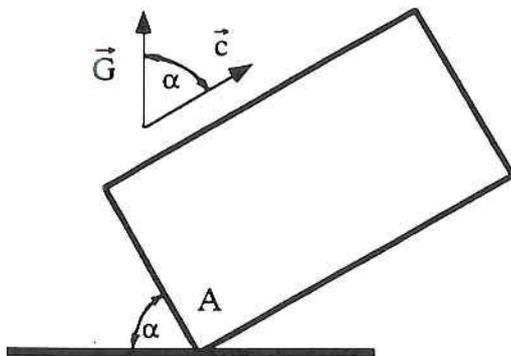


Figure A4 3

Echantillon paraélectrique dans un gradient thermique homogène \vec{G}

en utilisant les relations (I.10) et (I.11) du cristal isotherme, on trouve les formules suivantes donnant ϵ' :

pour un échantillon complètement paraélectrique

$$\frac{1}{\epsilon_p} = A (T' - T_0) \quad (\text{A4.4})$$

pour un échantillon complètement ferroélectrique:

$$\frac{1}{\epsilon_F} = 4 A (T_1 - T') - \frac{B}{6AC^2 \Delta T} \left[(4AC)^{3/2} + \left(T_1 - \left(T' - \frac{\Delta T}{2} \right) \right)^{3/2} - \left(T_1 - \left(T' + \frac{\Delta T}{2} \right) \right)^{3/2} \right], \quad (\text{A4.5})$$

pour un échantillon où coexistent les deux phases, en prenant comme hypothèse que la température du front de phase est la température de Curie T_C :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon'} = \frac{1}{\Delta T} & \left\{ \frac{B^4}{48 A C^2} + \frac{A}{2} \left(T_C - \left(T' + \frac{\Delta T}{2} \right) \right)^2 - \frac{3}{16} \frac{B^2}{C} \left(T_C - \left(T' + \frac{\Delta T}{2} \right) \right) + 2A \left(T_C - \left(T' - \frac{\Delta T}{2} \right) \right)^2 \right\} \\ & + \frac{1}{\Delta T} \left\{ \frac{B^2}{4C} \left(T_C - \left(T' - \frac{\Delta T}{2} \right) \right) - \frac{B}{6AC^2} \left(\frac{B^2}{4} + 4AC \left(T_C - \left(T' - \frac{\Delta T}{2} \right) \right) \right)^{3/2} \right\} \quad (\text{A4.6}) \end{aligned}$$

L'utilisation de la valeur précédente évaluée de la constante B (76) et de nos valeurs expérimentalement obtenues de $T_C, T_0, \Delta T$ permet de tracer $\frac{1}{\epsilon}(T)$ comme la courbe continue de la figure VII 1 l'illustre. Rappelons que ce résultat correspond à la contribution monodomaine de la phase ferroélectrique d'où l'appellation de ϵ' mono du chapitre VII.

Echantillon avec \vec{G} et \vec{c} perpendiculaires

ce calcul est l'objet d'une publication réalisée avec J. Bornarel et R. Cach

Considérons un échantillon tel que $\alpha = (\vec{G}, \vec{c}) = 90^\circ$, c'est à dire dans lequel le front de phase a une forme de zigzag comme représentée sur la figure A4 2a. Compte tenu de l'orientation du gradient thermique, il est possible de

considérer des plaquettes dx, dy, dz comme des régions isothermes de température

$$T(x) = (T' - \Delta T/2) + \frac{x}{h_x} \Delta T \quad (\text{A4.7})$$

T' est la température moyenne de l'échantillon

ΔT la différence de température entre les deux faces x

La capacité mesurée entre les électrodes déposées sur les faces c sera la capacité équivalente aux capacités en parallèle des plaquettes dx, dy, dz

$$C = \int_0^{hx} C(x) dx$$

Le calcul de $C(x)$, contenue dans C ne pose pas de problème lorsque tout l'échantillon est soit paraélectrique, soit ferroélectrique. On trouve aisément dans ces deux cas =

pour un échantillon complètement paraélectrique:

$$\epsilon_p = \frac{1}{A \Delta T} \log \left[\frac{T' + \frac{\Delta T}{2} - T_0}{T' - \frac{\Delta T}{2} - T_0} \right] \quad (\text{A4.8})$$

T' est la température moyenne de l'échantillon

ΔT l'écart de température entre les deux faces x

Si au contraire l'échantillon est complètement ferroélectrique, la constante diélectrique est donnée par:

$$\epsilon_F = \frac{1}{2A \Delta T} \log \left[\frac{B + \left(\frac{B^2}{4} + 4AC \left(T_C + \frac{\Delta T}{2} - T \right) \right)^{1/2}}{B + \left(\frac{B^2}{4} + 4AC \left(T_C - \frac{\Delta T}{2} - T \right) \right)^{1/2}} \right] \quad (\text{A4.9})$$

Dans le cas où l'échantillon comprend une région ferroélectrique, une région de coexistence des phase et une région paraélectrique comme schématisée sur la figure A4 2a, C peut s'écrire :

$$C = \varepsilon_0 \frac{h_y}{h_z} \left[\int_0^{x_1} \varepsilon_F(x) dx + \int_{x_1}^{x_1+2e} \varepsilon_{FP}(x) dx + \int_{x_1+2e}^{h_x} \varepsilon_P(x) dx \right]$$

comme x et T varie linéairement on a =

$$\varepsilon'(T) = \frac{1}{\Delta T} \left[\int_{T(x=0)}^{T(x_1)} \varepsilon_F(T) dT + \int_{T(x_1)}^{T(x_1+2e)} \varepsilon_{FP}(T) dT + \int_{T(x_1+2e)}^{T(h_x)} \varepsilon_P(T) dT \right] \quad (A4.10)$$

le premier et le troisième terme ne posent aucun problème en connaissant les relations (A4.8), (A4.9) d'une part, les températures aux bornes d'autre part. Pour le second terme on peut constater que la contribution de la région en zigzag sera la même que celle de la région de même volume avec le front de phase plan inclinée schématisé figure A4 2b.

ε_{FP} s'en déduit:

$$\frac{h_z}{\varepsilon_{FP}(x)} = \int_0^{v(x)} \frac{dz}{\varepsilon_F(x)} + \int_{v(x)}^{h_z} \frac{dz}{\varepsilon_P(x)} = \frac{v(x)}{\varepsilon_F(x)} + \frac{h_z - v(x)}{\varepsilon_P(x)}$$

et
$$\varepsilon_{FP} = \frac{1}{2e} \int_{x_1}^{x_1+2e} \varepsilon_{FP}(x) dx \quad (A4.11)$$

il est également possible d'exprimer $\varepsilon_{FP}(x)$ en fonction de T à cause de (A4.7) pour retrouver des relations telles que (A4.8) ou (A4.9) . Ainsi le terme à l'intérieur de l'intégrale A4.11 s'écrit en fonction de T :

$$\frac{1}{\varepsilon_{FP}(T)} = \frac{3 B^2}{16 C} + A(T-T_C) + \frac{T(x_1+2e) - T}{T(x_1+2e) - T(2e)} \left[\frac{B^2}{16 C} - 5A(T-T_C) + \frac{B}{C} \left(\frac{B^2}{4} - 4AC(T-T_C) \right)^{1/2} \right] \quad (A4.12)$$

Nous considérons que l'isotherme T_C est situé dans le milieu de la zone de coexistence. En utilisant les valeurs connues de B (76), celles tirées de nos

expériences pour T_0 et T_c et en utilisant les photographies pendant la coexistence, il est possible de calculer $\epsilon'(T)$ en fonction de la température moyenne numériquement. C'est ce résultat qui correspond à la courbe continue tracée sur la figure VII 3.

Echantillon dans un gradient d'orientation variable

Considérons enfin un échantillon paraélectrique placé dans un gradient thermique \vec{G} comme indiqué sur la figure A4 3. La distribution de la température dans ce problème plan peut être écrite sous la forme :

$$T(z,x) = \vec{G} \cdot \vec{r} + T^* = G (z \cos \alpha + x \sin \alpha) + T^* \quad (\text{A4.13})$$

G étant le module du gradient thermique.

La constante diélectrique issue de la mesure macroscopique est obtenue en considérant que la capacité entre deux électrodes perpendiculaires à \vec{c} peut être calculée comme la combinaison de capacités en parallèle, elles mêmes combinaison de capacités en série. D'où les relations:

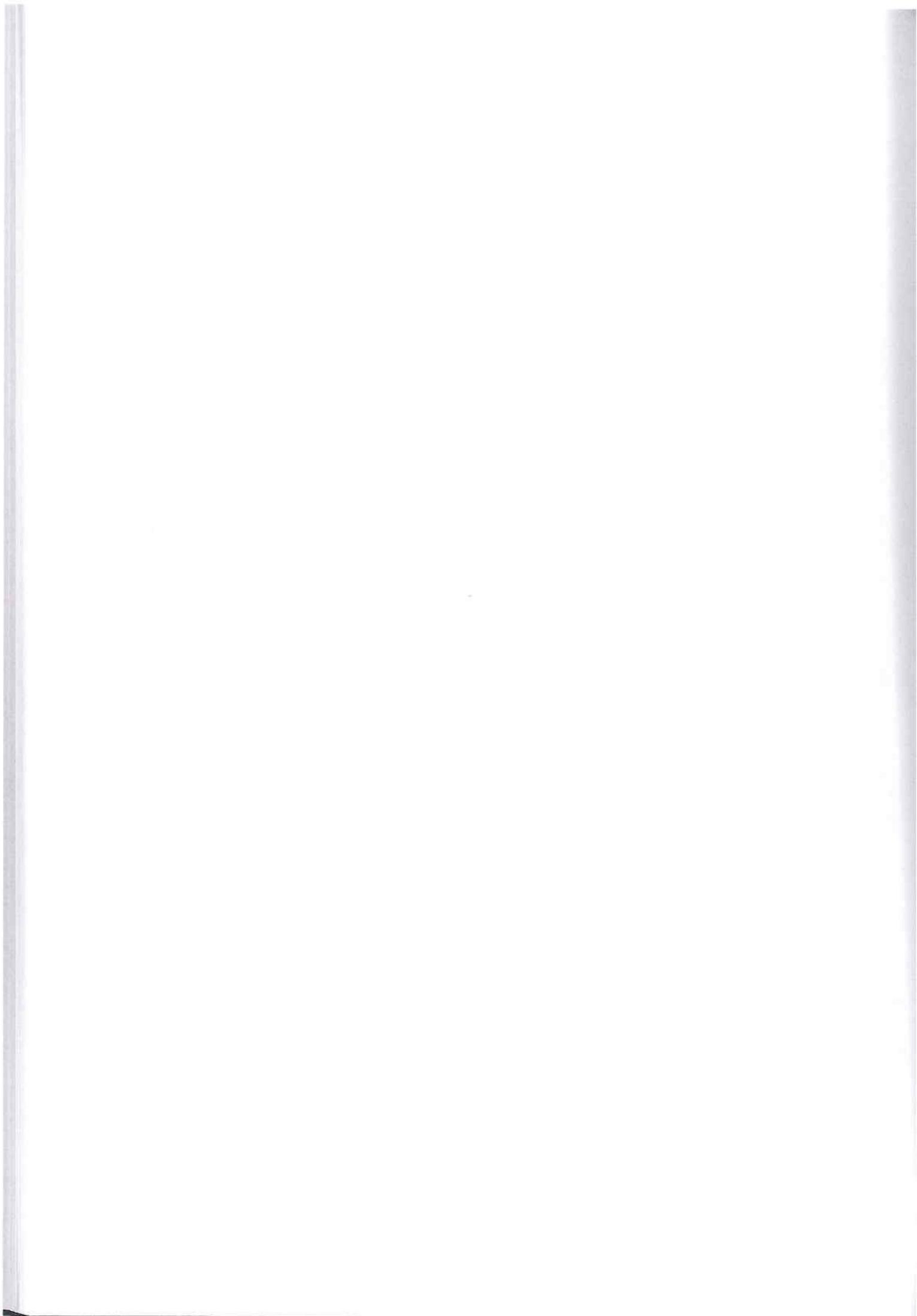
$$\epsilon'_p = \frac{1}{h_x} \int_0^{h_x} \epsilon'_p(x) dx \quad \text{avec} \quad \frac{h_z}{\epsilon'_p(x)} = \int_0^{h_z} \frac{1}{\epsilon'_p(z,x)} dz \quad (\text{A4.14})$$

Il suffit d'utiliser la relation (I.10) $\frac{1}{\epsilon_p} = A (T - T_0)$ pour obtenir la relation

$$\epsilon'_p(T^*) = \frac{1}{AG \sin \alpha h_x} \log \left[1 + \frac{G \sin \alpha h_x}{T^* - T_0 + \frac{G \cos \alpha h_z}{2}} \right] \quad (\text{A4.15})$$

où T^* est mesurée à la base du cristal (en A)

Cette relation est utile dans l'interprétation des résultats présentées au chapitre III et au chapitre VII.



Complément C1

FRONT DE PHASE ET DOMAINE

L'étude des domaines ne fut pas l'objet essentiel de ce travail. Nous avons seulement décrit leur existence dans les chapitres II, III et leur corrélation avec les propriétés électriques au chapitre VII. Décrivons rapidement dans ce complément ce qui est compris, le champ à étudier restant très important.

Dès les premiers travaux publiés par J. Bornarel et R. Cach (45) (51) (52), plusieurs questions furent posées :

- Dans le début du cycle PF, la région ferroélectrique est-elle monodomaine ou polydomaine ?
- Quelle différence existe pour la texture en domaines entre un cycle PF et un cycle FP ?
- Les domaines conditionnent-ils la forme du front de phase ?
- Le front de phase conditionne-t-il la texture en domaines ?

commentons les observations effectuées lors d'expériences déjà citées pour certaines dans le présent document.

Pendant les cycles PF et FP décrits au chapitre III, l'observation effectuée sur un échantillon avec $G_e = 0,2 \text{ K/mm}$ montre :

- qu'au début du cycle PF, la région ferroélectrique semble monodomaine
- le front de phase quasi-plan perpendiculaire à c ne semble pas interagir avec la texture en domaines.
- Lors des cycles PF successifs, les domaines apparaissent lorsque la région ferroélectrique est suffisante (quelques mm^3), avec des réarrangements lorsque la température décroît. Ces arrangements diffèrent d'un cycle à l'autre. Pendant les cycles FP, la texture en domaines stabilisée à basse température reste inchangée, seulement balayée par le front de phase (52). Ces phénomènes sont très semblables à ceux observés dans le KDP ou le RbDP.

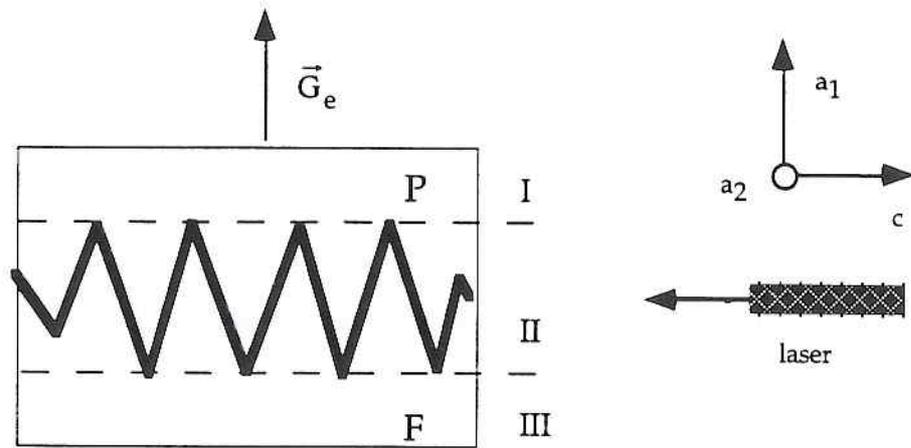


Figure C1 1

Schéma d'un échantillon utilisé pour l'analyse de la diffraction de la lumière (laser Hélium - Néon) dans les trois régions I,II,III.

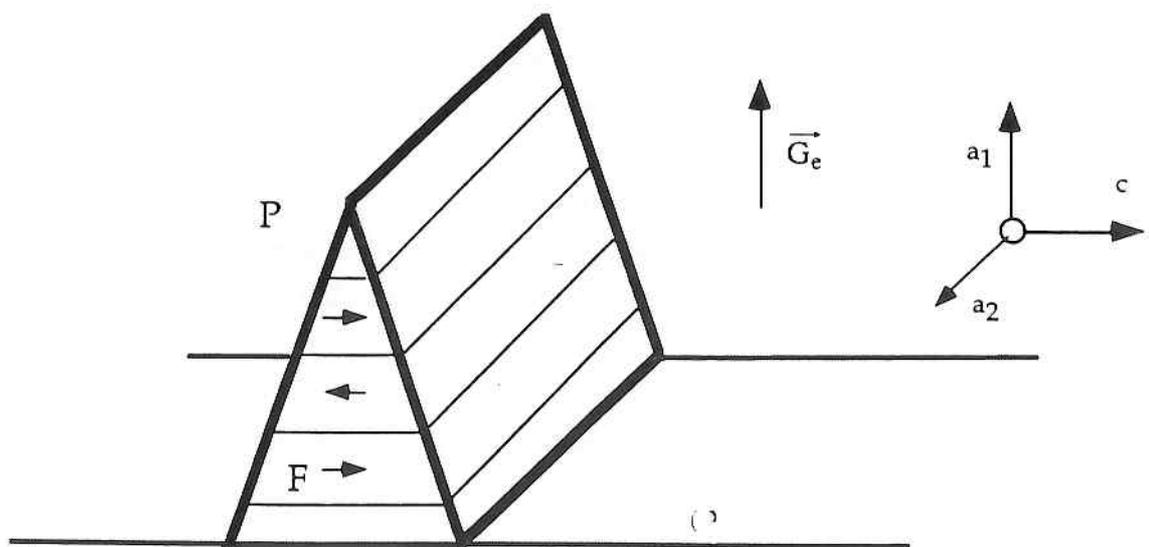


Figure C1 2

Orientation préférentielle des domaines dans une dague

Cycles PF et FP avec $\alpha = 90^\circ$. Observations et diffraction

(travaux réalisés en collaboration avec A. PETIT (77))

Nous sommes dans le contexte expérimental décrit au chapitre IV avec un front de phase en zigzag. Il est possible de balayer l'échantillon avec un fin pinceau laser dirigé suivant l'axe ferroélectrique et qui permet de révéler l'absence ou la présence des domaines (figure II 2 du chapitre II).

Les figures de diffraction furent étudiées pendant plusieurs cycles pour un échantillon dans un gradient $G_c = 0,2 \text{ K/mm}$) et suivant la région traversée par le pinceau (régions I, II ou III indiquées sur la figure C1 1).

Que le cycle soit PF ou FP, le pinceau traverse la région paraélectrique (I) sans diffraction.

Au début d'un cycle PF, aucune diffraction n'est observée dans la région des dagues (II). Puis la diffraction apparaît dans cette région lorsque ces dagues ont une hauteur plus importante, mais reste floue. Le spectre de diffraction indique que sauf cas exceptionnel les parois de domaines sont perpendiculaires au gradient thermique (parallèles à la base des dagues) comme représenté sur la figure C1 2. Par contre, dans la région ferroélectrique (III) les parois n'ont pas d'orientation préférentielle, le spectre typique en croix est souvent observé. Il est large et net, indiquant une bonne périodicité des domaines. La texture est nettement plus régulière après quelques heures en phase ferroélectrique et le spectre avec des taches plus clairement dissociées. Pendant le cycle FP, les parois de domaines au début peuvent demeurer inchangées dans la région des dagues. Mais on observe souvent des réorientations qui conduisent à ne conserver qu'une orientation des parois perpendiculaires au gradient thermique. Lorsque le gradient G_c augmente, le spectre de diffraction devient de plus en plus flou dans la région des dagues (II), et inchangé dans la région ferroélectrique.

Cycles PF avec $\alpha = 90^\circ$ - Observations en lumière polarisée

Ryszard CACH a observé la région II dans la direction de l'axe c en lumière polarisée entre polariseurs croisés. Ses photographies sont présentées Figure C1 3. Elles correspondent à un cycle PF.

Avec un gradient thermique assez faible qui entraîne une région II assez haute, il est possible de voir se créer des fins domaines dans la région, des dagues, perpendiculaires au gradient (figure C1 3a). Mais de très fins domaines parallèles au gradient peuvent également être observés (figure

C1 3b). La particularité de ces fins domaines situés à l'intérieur des dagues est leur extrême mobilité, voire instabilité.

Enfin la figure C1 3c présente le cas d'un cycle PF avec un fort gradient (de l'ordre du K/mm) : aucun domaine n'est observé dans les dagues mais les zones de contraintes apparaissent clairement, notamment une barre nette au niveau des crêtes des dagues.

Conclusion

Le fait que la phase ferroélectrique est monodomaine ou constituée de domaines non visibles avec la lumière, au début d'un cycle PF est confirmé. Des études restent à mener pour voir l'importance du gradient, l'existence éventuelle d'un volume critique ... etc.

Nos observations démontrent que le front de phase n'est pas conditionné dans sa forme par les domaines. C'est un résultat cohérent avec le reste du travail : l'orientation du front est essentiellement définie par l'importante déformation spontanée dans la direction de l'axe c, identique pour tous les domaines. La texture en domaines ne peut que réduire des déformations macroscopiques dans le plan perpendiculaire à c.

Par contre, on constate que l'orientation du front de phase semblerait conditionner celle des parois de domaines. Mais l'existence du gradient thermique peut être également la cause de cette orientation préférentielle des parois. Des expériences avec de très faibles gradients thermiques et diverses orientations de front restent à réaliser. Ce champ d'étude est ouvert.

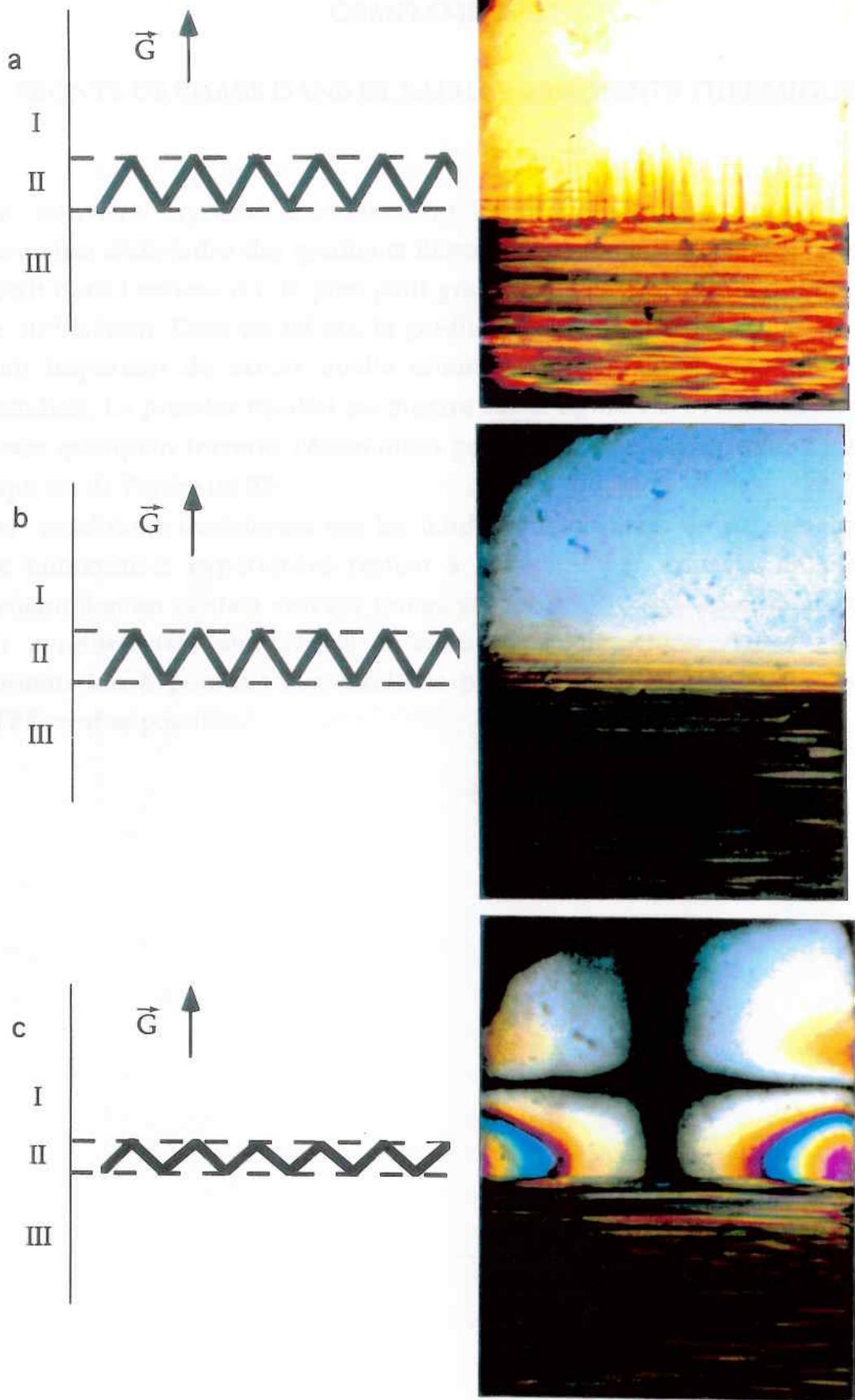


Figure C1 3

Observation de la structure des domaines dans les dagues pour différents gradients thermiques suivant l'axe ferroélectrique

- a b faible gradient thermique $G_e = 0,2 \text{ K/mm}$
 c fort gradient thermique $G_e = 2,5 \text{ K/mm}$



COMPLEMENT C2

FRONTS DE PHASE DANS DE FAIBLES GRADIENTS THERMIQUES

Un nouveau cryostat dernièrement construit au laboratoire devrait permettre d'atteindre des gradients thermiques très faibles. Avec le montage décrit dans l'annexe A1, le plus petit gradient qu'il fut possible d'obtenir est de 10^{-2} K/mm. Dans un tel cas, le gradient étant perpendiculaire à l'axe c, il était important de savoir quelle orientation et forme le front de phase prendrait. Le premier résultat est montré sur la figure C2 1 : un seul front de phase quasiplan traverse l'échantillon pendant la coexistence avec un angle β qui est de l'ordre de 22° .

Les conditions thermiques sur les bords peuvent jouer un rôle important. De nombreuses expériences restent à réaliser : par exemple en plaçant l'échantillon en contact suivant toutes ces faces avec une enceinte de verre de conductivité comparable à celle de l'échantillon. Dans ce cas, l'orientation β pourrait être modifiée peut-être et la texture multicouches PFPF rendue possible.

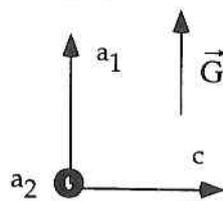
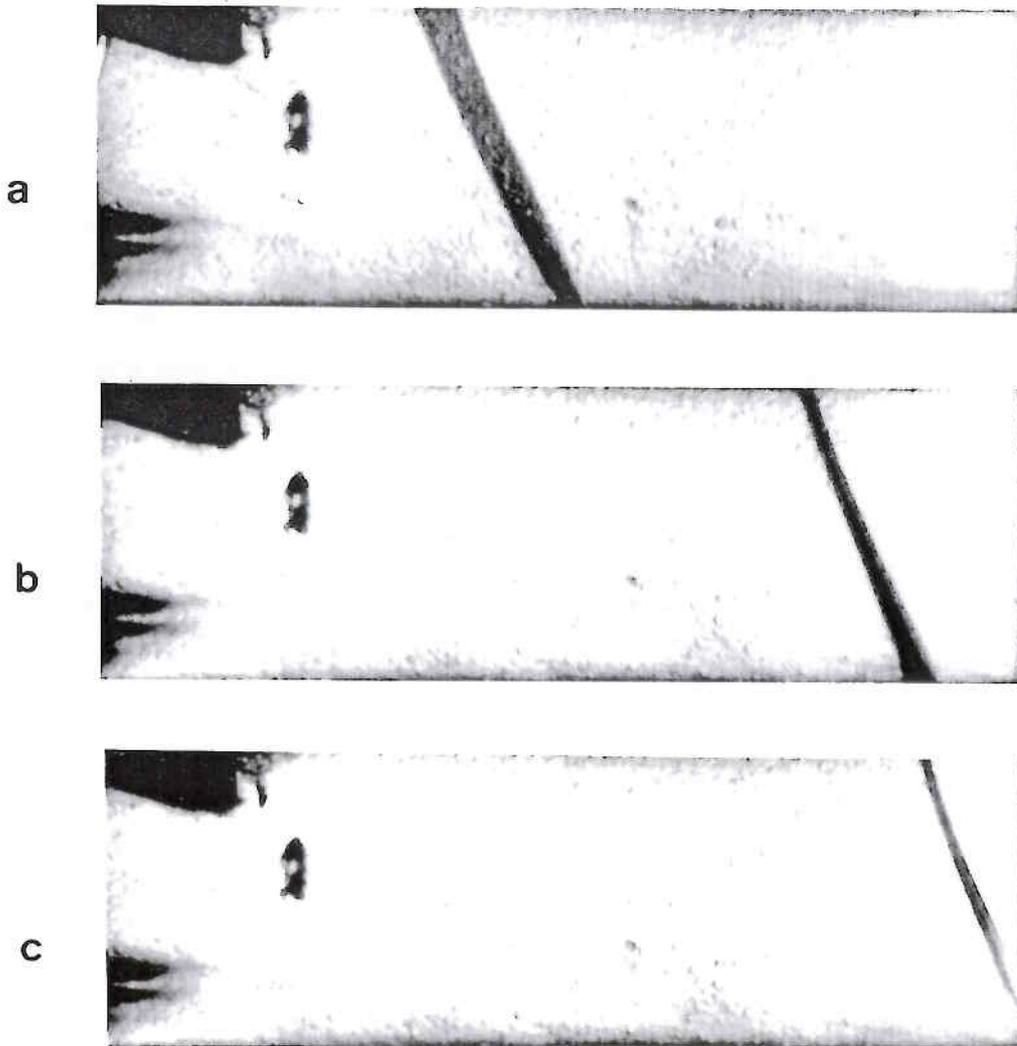


Figure C2 1

Front de phase quasiplan pour un échantillon avec $\alpha = 90^\circ$ et G_e égal à 10^{-2} K/mm.

COMPLEMENT C3

INFLUENCE DU CHAMP ELECTRIQUE

La coexistence de phase sous champ électrique est un sujet extrêmement vaste. Nous ne donnons ici que quelques résultats et réflexions qui ouvrent le champ de l'étude.

Des expériences préliminaires avaient déjà été réalisées dans le groupe de recherche (39)(40). Décrivons seulement des observations optiques effectuées simultanément à des mesures diélectriques dans de bonnes conditions thermiques (gradient thermique de 10^{-2} K/mm perpendiculaire à c , vitesse de refroidissement ou chauffage inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ K/min). Les mesures diélectriques sont présentées sur les figures C3 1 : ϵ' (a), ϵ'' (b) et ϵ'^{-1} (c) avec un champ de mesure de 1V/cm et 4KHz, sous des champs continus appliqués de (0, 150, et 400) V/cm.

Commentons les courbes en décrivant les observations du front de phase et des domaines. Les variations des cycles PF et FP sont très semblables pour 0 V/cm et 150V/cm : un seul front de phase faisant un angle d'environ 22° avec (001) traverse l'échantillon dans la direction c avec une variation quasilineaire en temps et température. Les flèches indiquées sur les courbes $\epsilon'(T)$ correspondent au début et à la fin de la coexistence de phase.

Lorsque le champ appliqué devient égal ou supérieur à 300 V/cm, le cycle PF reste encore similaire à ceux précédemment décrits, par contre les cycles FP changent. En effet le champ est suffisant pour rendre monodomaine l'échantillon dans la phase ferroélectrique. Le processus est décrit dans la suite de photographies de la Figure C3 2. Le début de la coexistence du cycle FP est soudaine : une structure feuilletée apparaît comme indiquée sur les photographies 1 avec une région ferroélectrique polydomaines. La structure du front de phase se déplace vite au départ, est également finement feuilletée. Ensuite la structure devient moins dense et le front de phase se déplace plus lentement (la partie parallèle à c qui délimite la région ferroélectrique monodomaine). Au début, la structure est stratifiée par des plans perpendiculaires à c , qui avec la simplification prennent des angles de 10 à 20° avec apparition de dagues aux formes un peu irrégulières. Le cycle FP se termine avec la disparition de ces dagues ferroélectriques polydomaines.

Cet exemple est intéressant car typique des phénomènes observés sous champ électrique : si le début d'un cycle PF se produit souvent avec la phase ferroélectrique monodomaine (chapitres II, III, IV), il est habituel de

Figure C3 1

Sont présentées les mesures diélectriques en fonction de la température pour les cycles PF et FP

- a la constante diélectrique ϵ'
- b la constante des pertes ϵ''
- c l'inverse de la constante diélectrique ϵ'

et pour les valeurs du champ électrique extérieur indiquées ci-dessous

- C3 1.1 E = 0 V/cm
- C3 1.2 E = 150 V/cm
- C3 1.3 E = 400 V/cm
- C3 1.4 E = 400 V/cm

l'intervalle borné par des flèches correspondant à la zone de coexistence des phases

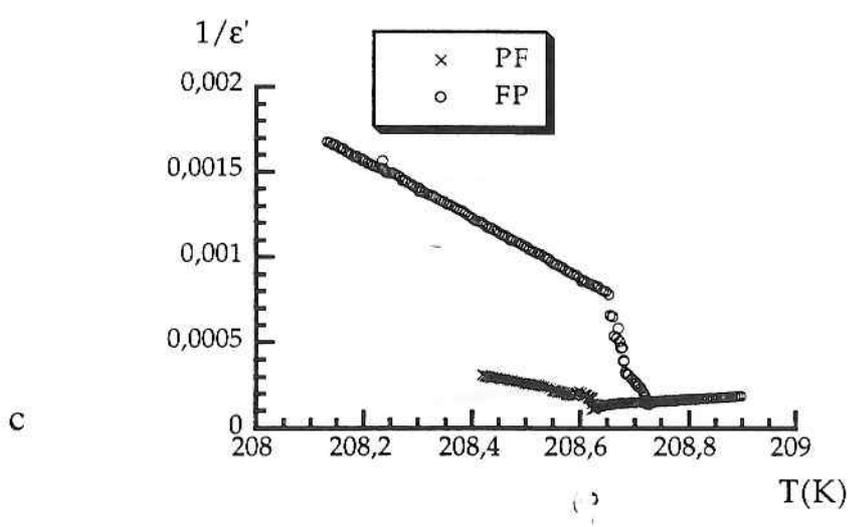
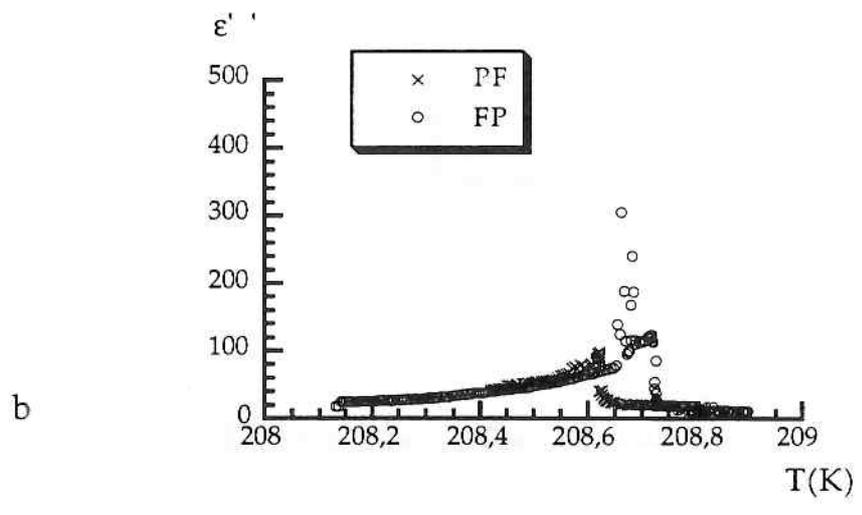
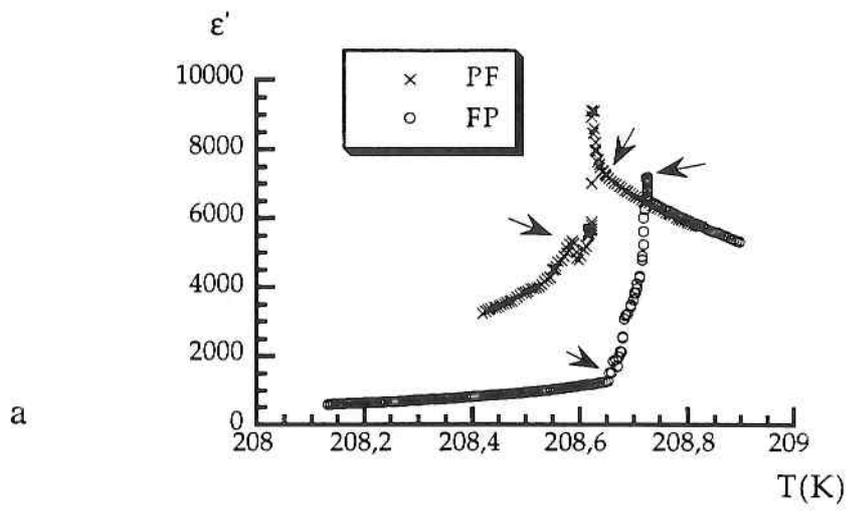


Figure C3 1.1

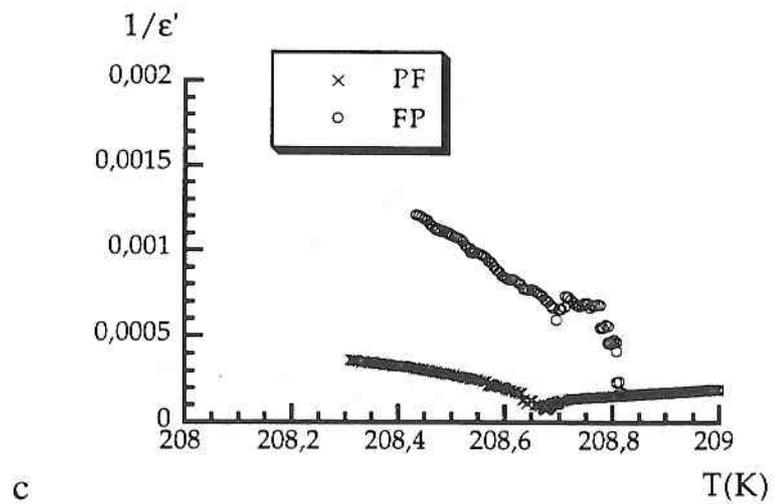
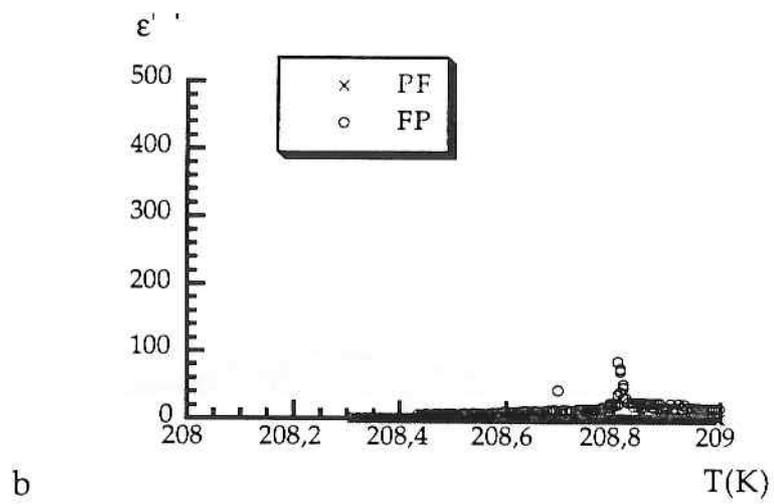
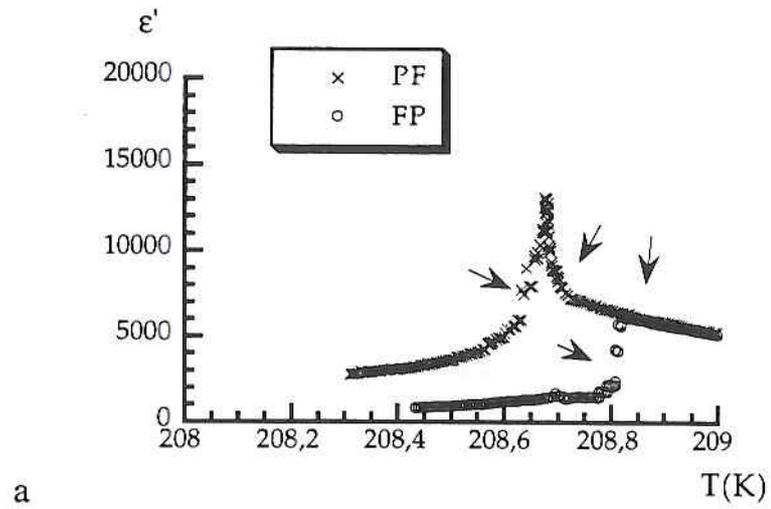
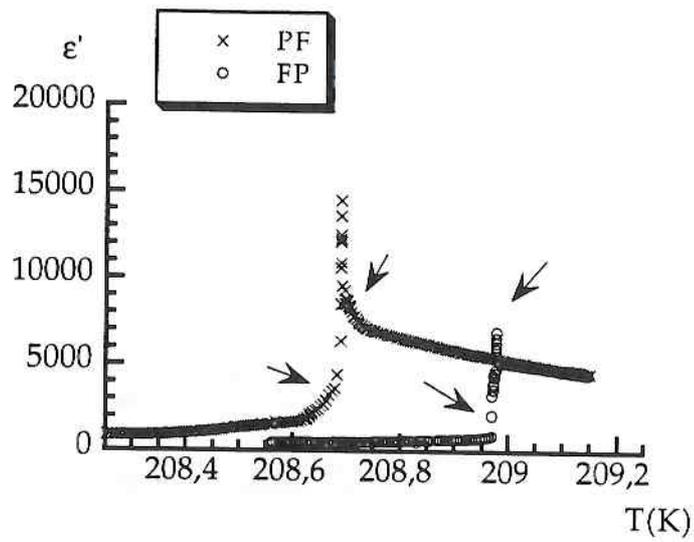
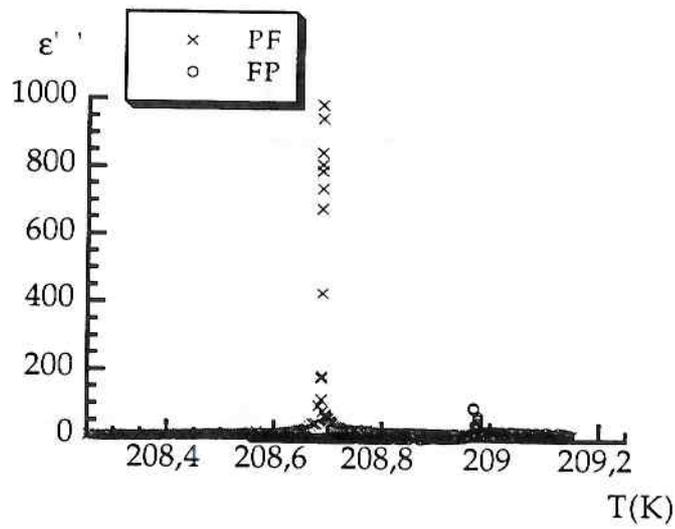


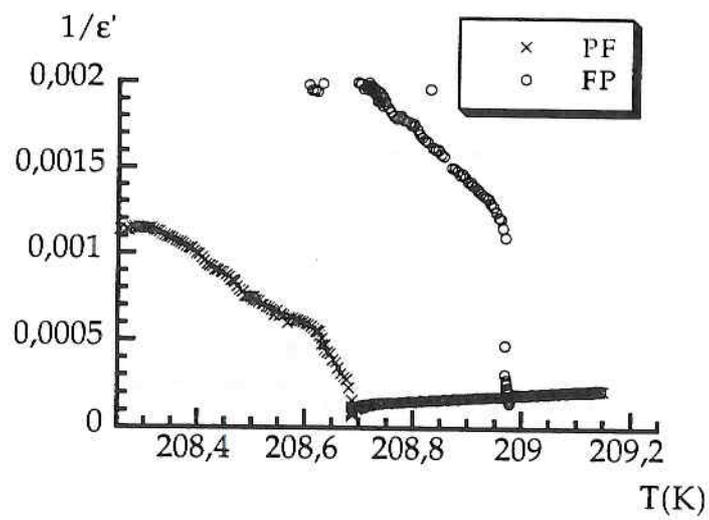
Figure C3 1.2



a

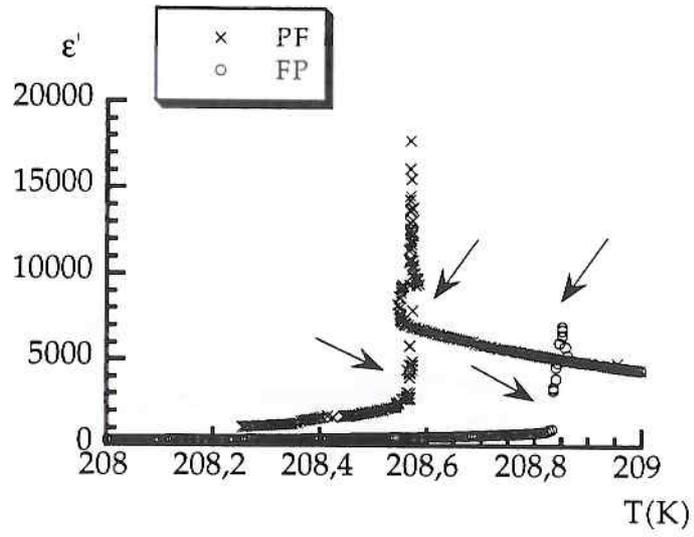


b

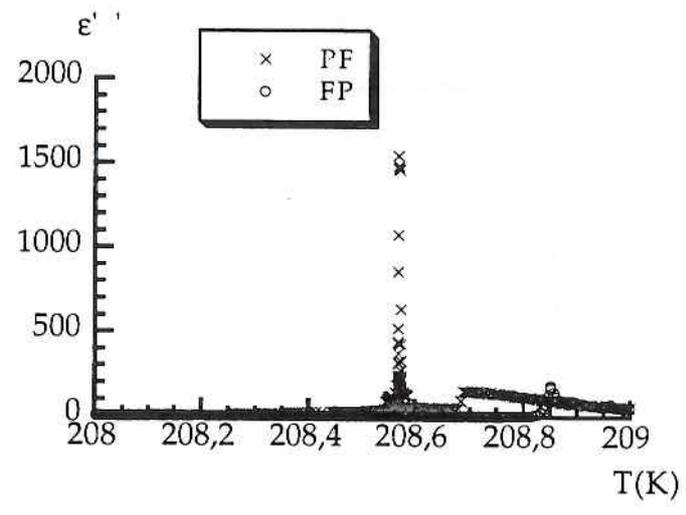


c

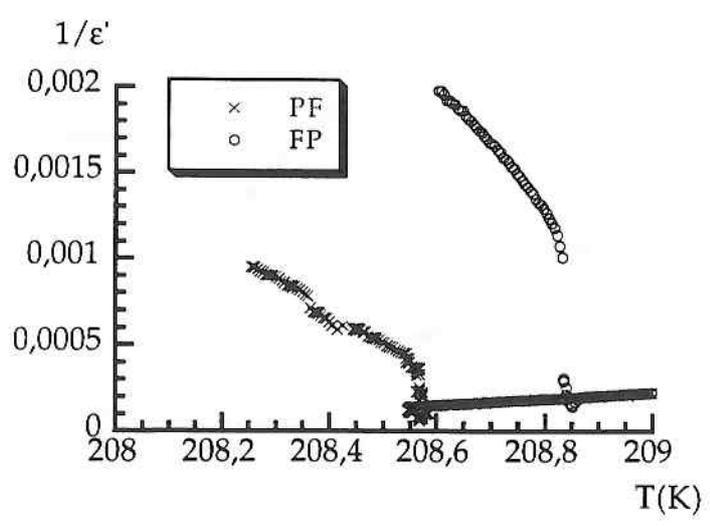
Figure C3 1.3



a



b



c

Figure C3 1.4

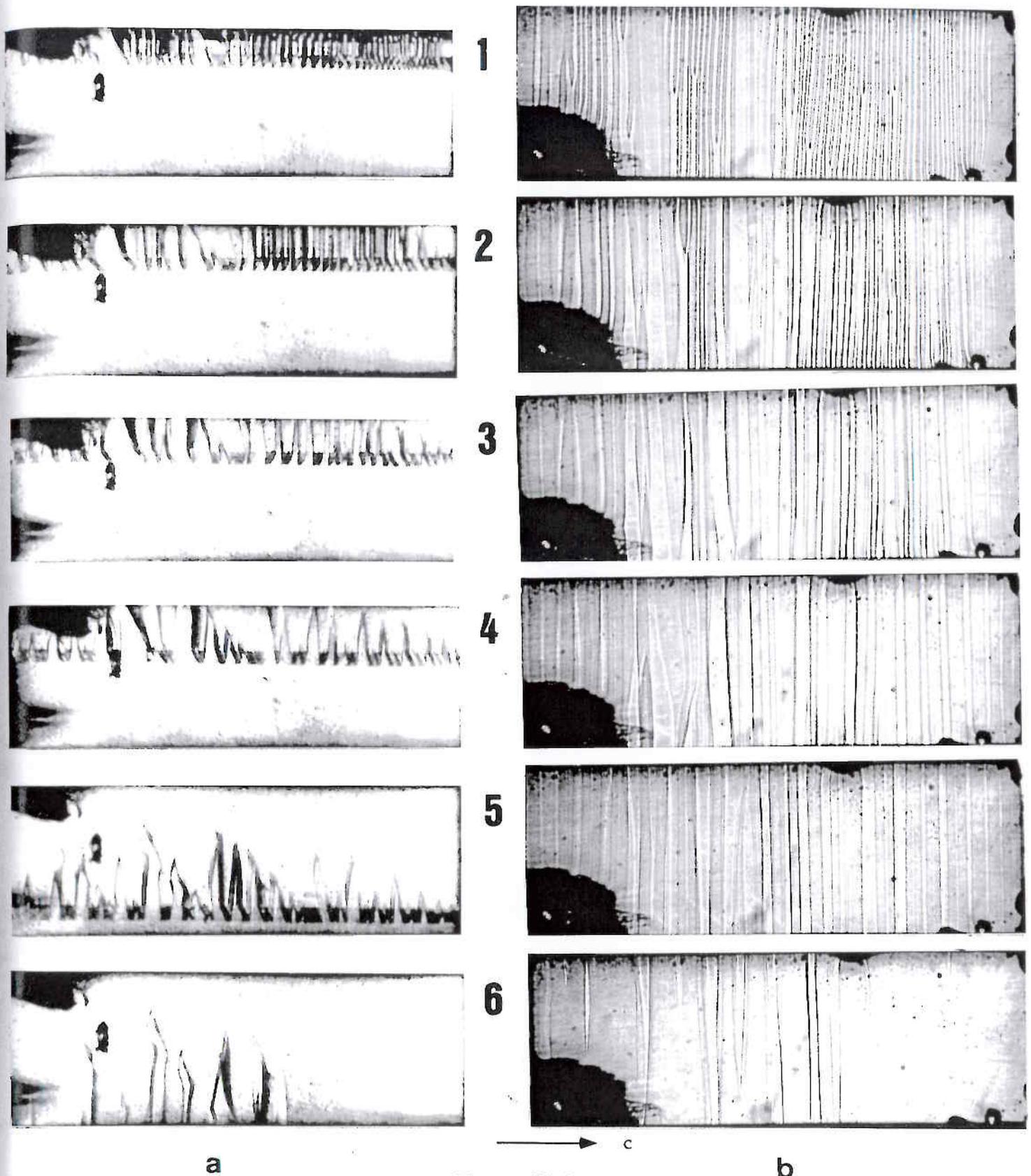


Figure C3 2

Evolution du front de phase pendant le cycle FP pour un faible gradient thermique
 $G_e = 0,02\text{K/mm}$ et un champ électrique appliqué de $E = 400\text{V/cm}$

a Projection du front de phase sur le plan constitué par le gradient thermique et l'axe ferroélectrique

b présente la projection du front de phase sur le plan perpendiculaire au gradient thermique

valeur de l'hystéresis thermique (K)

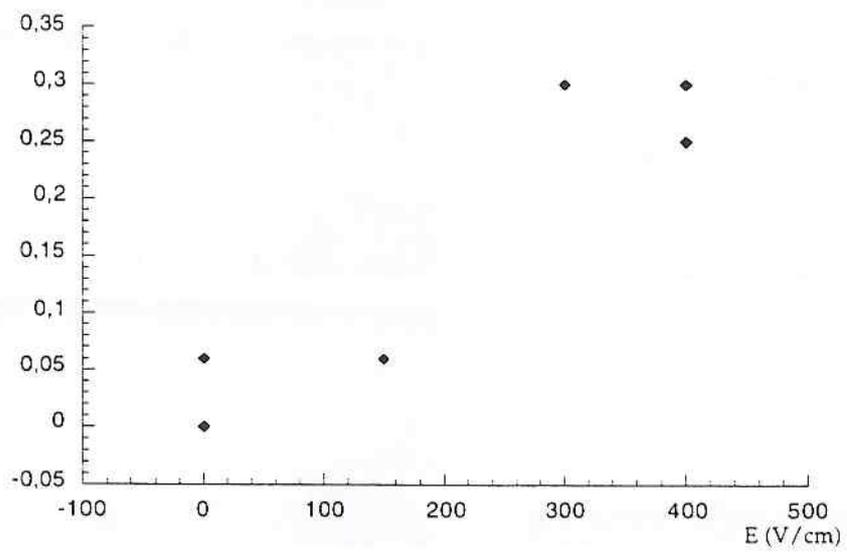
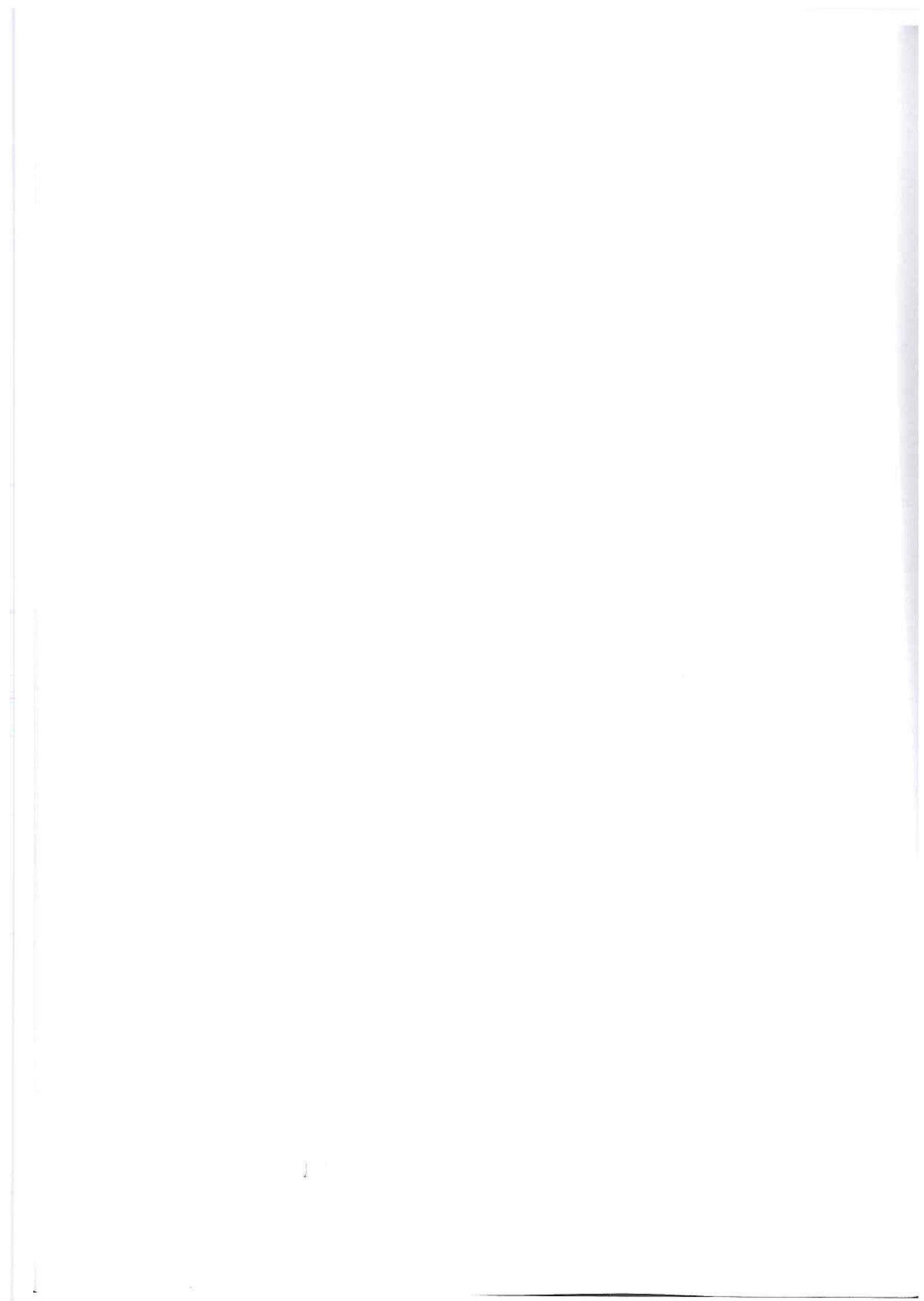


Figure C3 3

Valeur de l'hystéresis thermique en fonction du champ électrique appliqué

rencontrer dans un cycle FP un front de phase parallèle à c qui délimite la région ferroélectrique monodomaine (à cause de E) et des dagues polydomaines. L'explication peut être double : les parois des dagues quasiperpendiculaires à c diminuent ainsi leur énergie électrostatique et la macrodéformation de cisaillement induite par chaque dague est également diminuée.

Si nous analysons enfin les variations de $\epsilon'(T)$ sur la figure C3 1,4, il est possible d'observer sur la courbe avec un champ de 400 V/cm une variation en "dent" caractéristique d'un effet de chaleur latente lors du déplacement du front de phase : l'échange de chaleur lors d'un déplacement brusque du front induit une variation brusque de la température. Par ailleurs les variations de $\epsilon'(T)$ pendant les cycles PF et FP mettent en évidence un hystérésis thermique dont la valeur n'est pas facile à définir avec précision puisque la coexistence (pour 0 et 150 V/cm) se produit sur un intervalle notable de température. Néanmoins cet hystérésis thermique, pour ces faibles valeurs du champ électrique appliqué, croît avec le champ comme l'illustre la figure C3 3. Cela est contraire à la variation prévisible par la théorie de Landau : l'application du champ tend à transformer la transition du premier ordre en transition du second ordre. Nous avons là un phénomène intéressant donc l'étude nécessitera la prise en compte des processus de nucléation et cinétique du front de phase et des domaines. L'étude de la coexistence de phase sous champ électrique appliqué est certainement un thème ouvert avec des observations spectaculaires.



COMPLEMENT C4

LUMINESCENCE DES DOMAINES ET DU FRONT DE PHASE

Compte-tenu des orientations du front de phase quasiperpendiculaires à l'axe ferroélectrique, il est possible de penser que le front de phase est chargé. Les champs électriques locaux pourraient être très importants et des effets de luminescence pyroélectrique furent recherchés.

En fait ils ne furent pas observés soit à cause de la texture en domaines qui diminuerait l'effet soit par l'existence de charges d'écran.

L'application de champs électriques alternatifs permet d'observer la luminescence dans le DKDP comme dans le KDP ⁽⁷⁹⁾ en fonction de la température et de l'amplitude du champ électrique. Mais l'effet important à la transition est grandement dû au renversement des domaines, sujet intéressant en soi. Il est très difficile à ce jour d'affirmer qu'il existe une contribution intrinsèque du front de phase. Elle doit néanmoins exister mais le problème est délicat puisque l'action du champ électrique modifie la forme du front en le rendant parallèle à l'axe ferroélectrique. Ce moyen d'investigation reste donc possible mais l'effet des domaines doit être bien compris si l'on veut analyser l'effet éventuel du front de phase.

LIGHT EMISSION IN KDP FERROELECTRIC SAMPLE

JEAN BORNAREL and ZDENEK KVITEK

Laboratoire de Spectrométrie Physique (UA CNRS n° 8)

Université Joseph Fourier, B. P. 87 - 38402 Saint-Martin-d'Hères (France)

Abstract - Measurements of light emission from KDP (KH_2PO_4) single crystals during continuous repolarization by an alternating voltage have been performed. Simultaneous switching current measurements or optical observations of the domain texture in various experimental conditions allow to correlate the light emission and the domain motion. This light emission seems to be the result of an electron exoemission out of the sample faces followed by an excitation of the Helium gas surrounding the sample.

INTRODUCTION

Many authors report on light emission (LE) or electron emission (EE) stimulated by a temperature change or the polarization switching in ferroelectrics. The thermally stimulated light emission issued by ferroelectrics has been compared with the one from linear pyroelectric materials¹. The crystals which are ferroelectric at room temperature have been well studied, as for example TGS. The luminescence due to polarization reversal^{2, 3}, the electron emission in similar conditions⁴, and the relation between them⁵ are described in many papers. The low temperature of the ferroelectric-paraelectric KDP transition (122 K) can explain the smaller number of publications on this crystal. Electron emission with applied alternating voltage from KDP samples with⁶ or without⁷ pressure are reported. The purpose of the present paper using the experience of our group on KDP domain textures properties⁸ is to study the light emission stimulated by the temperature change and the switching polarization, to correlate them to the domain texture modifications and to advance in the understanding of the phenomenon.

EXPERIMENTAL

The samples were cut out of a large KDP crystal. The orientations of sample faces are the tetragonal planes verified with X-rays Bragg diffraction. Each face was polished on a wet cloth with an alcohol and water solution. On the *c* faces, electrodes of various qualities were deposited : Aluminium-gold evaporated with a weak conductivity, thick

silver paste painting, or semitransparent gold evaporated electrodes with strong adherence and good conductivity. The employed cryostat allows to change the gas of the exchange chamber in which the sample is placed : Helium gas at atmospheric pressure, or vacuum of about 10^{-2} Torr. It is also possible in this cryostat to alternate optical observations and light emission detection with a photomultiplier simultaneously performed with switching current or dielectric measurements. The temperature can be regulated with an accuracy of 10^{-2} K in the range 80 K - 160 K, or changed with a cooling (or heating) rate equal 10^{-2} K/min. The photomultiplier allows a detection in the wavelength range $0,2\mu\text{m} - 0,8\mu\text{m}$ and the light emission reported here is situated in the ultraviolet range. The photomultiplier characteristic time equals 220 ms.

RESULTS

In a first experiment, the temperature of the sample was increased from 80 K to 160 K without electric field application. No thermally stimulated light emission (LE) is detected in the KDP samples. On the other hand, a LE signal is detected when an alternating field

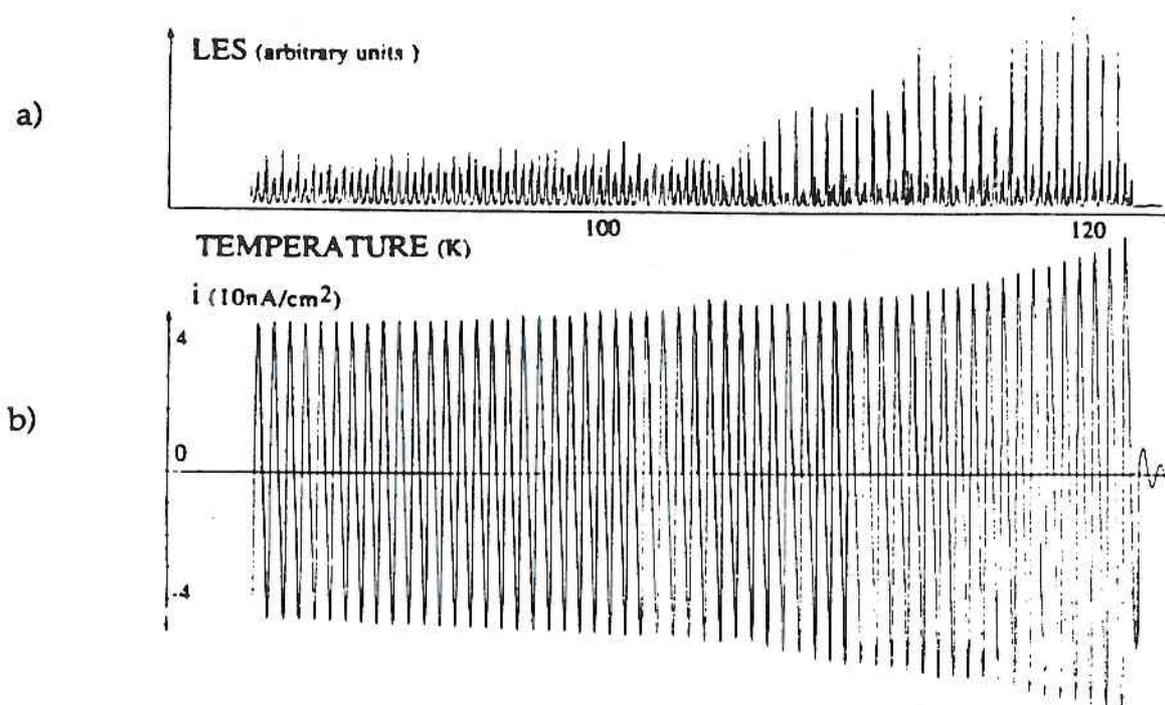


FIGURE 1 a) Light emission signal LES (in arbitrary units) and b) switching current i versus the temperature T for a KDP sample continuously stimulated by an alternating sinusoidal field (500 V/cm, frequency 10^{-2} Hz)

LIGHT EMISSION IN KDP FERROELECTRIC SAMPLE

is applied to a good KDP sample with gold evaporated electrodes surrounded by Helium gas as illustrated in Figure 1 : the sample ($a_1 = 7$ mm, $a_2 = 5$ mm, $c = 4$ mm) was continuously repolarized by an alternating electric field (500 V/cm in amplitude and 10^{-2} cycles per second in frequency) during a cooling cycle. The LE signal and the switching current i are drawn versus the temperature T in Figures 1a and 1b respectively. The LE signal has not been detected in the paraelectric phase, it appears at the transition, crosses a maximum value near 120 K and then diminishes regularly with decreasing temperature. The $i(T)$ variation is similar. These results can be easily explained with the help of the variation of the spontaneous polarization versus T near the transition and the increase of the coercitive field with decreasing temperature⁹. The results presented in Figure 2 confirm this fact : The LE signal (LES) and the switching current are drawn versus the applied electric field at a given temperature in the ferroelectric phase (the maximum value of the field is 1 kV/cm and the frequency 2.10^{-3} Hz). The $i(E)$ curve is drawn during several electric cycles, and simultaneously either the LES (E) curve is drawn or an optical observation is performed. The results are the following : firstly, the coercitive field which corresponds to the maximum of the $i(E)$ curve, decreases with increasing T , as well as the electric field corresponding of the LES (E) curve maximum. Secondly, when the applied field reaches its maximum value (polarity minus for example), the sample is more or less monodomain (with minus polarity) near the transition. During the decreasing of E amplitude, a few needle shaped domains appear and lengthen⁸. The longitudinal displacements of these domain tips can be detected in the $i(E)$ and LES (E) curves by very small peaks. Then, the needles increase in length until crossing all the sample when the texture is very dense and the macroscopic polarization equals zero. The applied field is then the coercitive one, there are small lateral displacements of the domain walls. Then with increasing field (of + polarity) other needles (of -polarity) are created, the new needles of opposite polarity shorten until they disappear when the sample becomes monodomain (with + polarity). The simultaneous observation of the domain texture demonstrates that the maximum of $i(E)$ curve corresponds to the lateral displacements of the domain walls. The great peaks in LES (E) curve are correlated to those lateral displacements, and the longitudinal needle's motions induce only small LES variations.

The global correlation between the LES and the domain walls motions seems clear, but what is the physical meaning of LES ? To answer this question, samples of different qualities have been used : when the density of dislocations is high, the applied electric field (1 kV/cm, 2.10^{-3} Hz) is not sufficient to switch the polarization, and in this case the LES is negligible. The quality of the electrodes has been changed too : no LES effect is observed with Al-Au electrodes. With thick electrodes painted with silver paste, $i(E)$

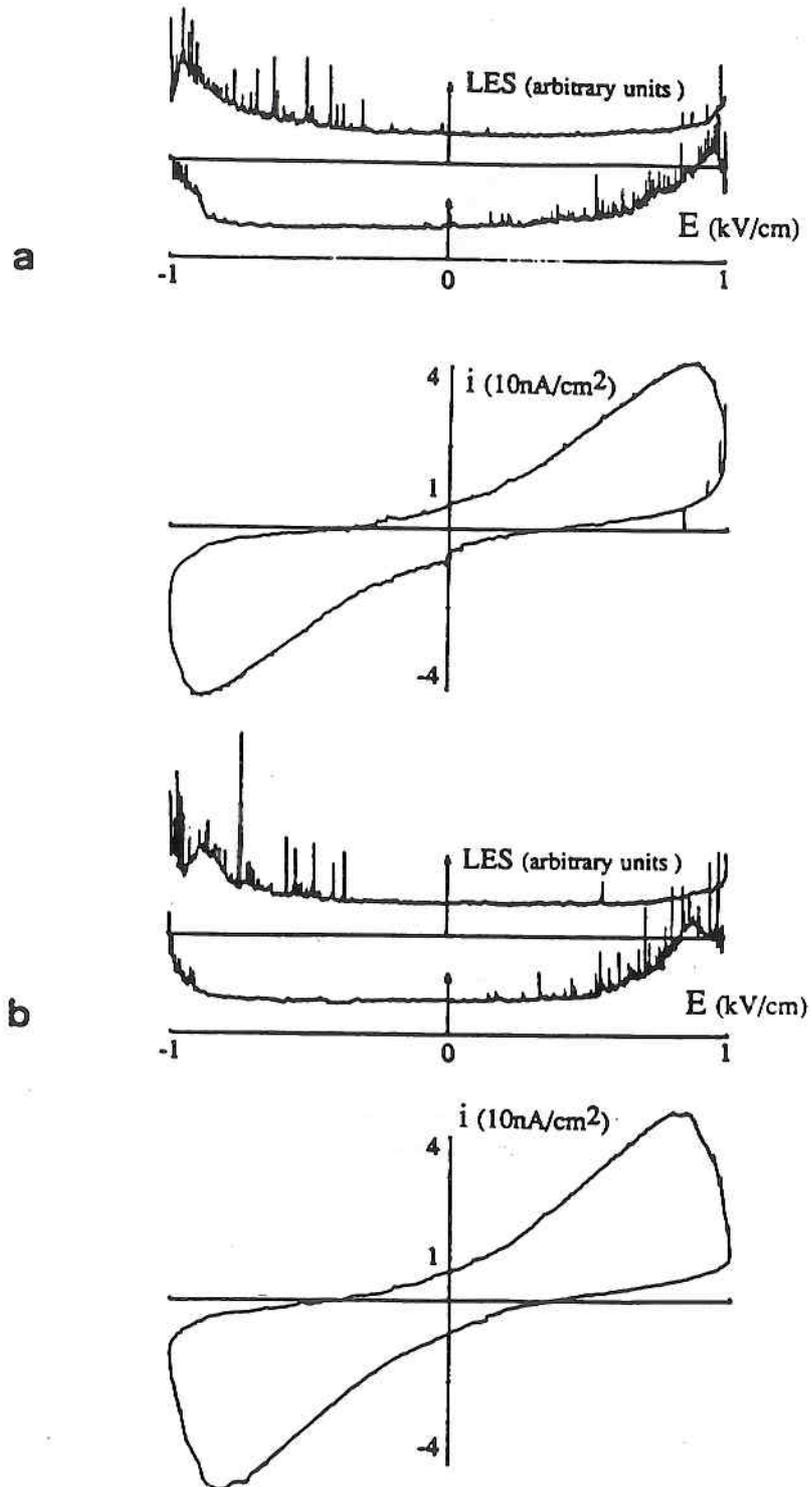
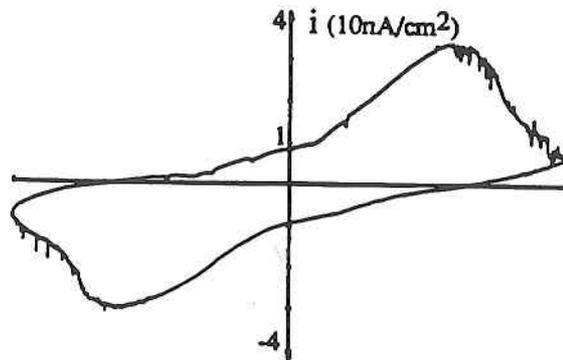
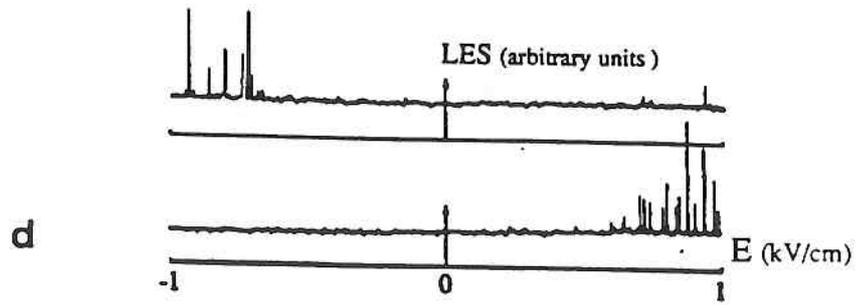
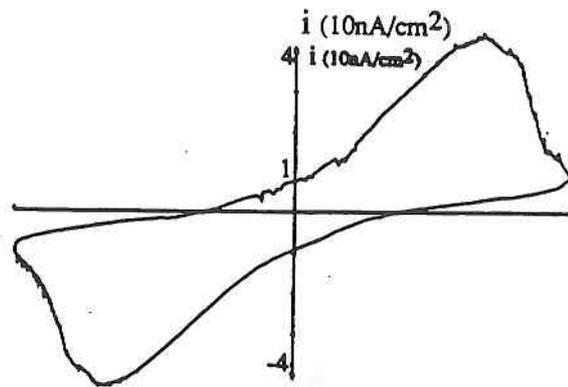
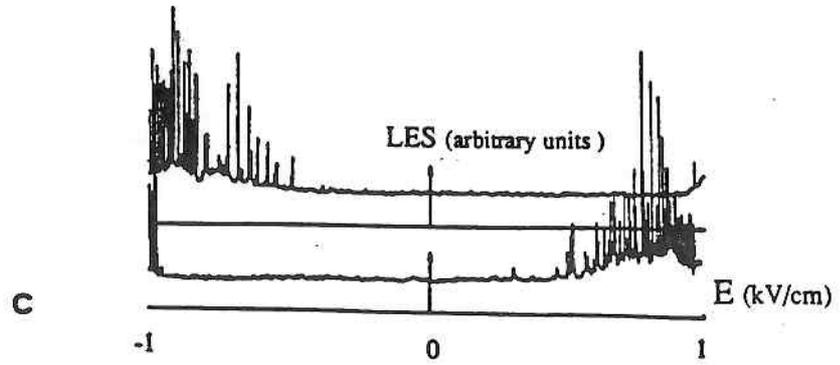


FIGURE 2 Light emission signal LES in arbitrary units and switching current i versus the amplitude of the applied alternating sinusoidal field (maximum value : 1 kV/cm, frequency : $2 \cdot 10^{-3}$ Hz) for different temperatures in the ferroelectric region.

a) $T = 100$ K, b) $T = 112$ K, c) $T = 121$ K, d) $T = 122$ K. The upper LES (E) curves correspond to the switching from the positive polarity of E to the negative one, the upper LES (E) curves from the negative to the positive polarity.

LIGHT EMISSION IN KDP FERROELECTRIC SAMPLE



curves similar to those in Figure 2 are obtained, but the LES remains very small. Finally, significant results on LES are obtained with thin gold semitransparent electrodes of good electric quality. Furthermore, all the previous results are obtained with samples surrounded by a Helium atmosphere. If the sample is in a vacuum of 10^{-1} or 10^{-2} Torr, the LES nearly disappears.

In conclusion, the LES in KDP stimulated by an alternating voltage is clearly correlated to the lateral displacements of the domain walls and the domain walls modifications which exist near the coercitive field in an hysteresis cycle. The experiments must be performed to correlated LES, switching current and domain texture better and explain the different electric field values of the maxima observed in the LES (E) and the $i(E)$ curves, as already done for TGS³. The explanation for LES with the present results which seems to us the most probable, supposes electron emission during the switching process, accross the thin semitransparent gold electrodes (impossible with thick silver ones), followed by the excitation of the Helium gas by the electrons.

It is now necessary to study the spectroscopy of the detected light and also to localize the origin of the emission (on the sample faces or in the sample bulk).

REFERENCES

1. R. Poprawski and A. Kolarz, J. Phys. Chem. Solids, **50**, 7, 693 (1989)
2. L. Montoto and F. Jaque, Ferroelectrics, **20**, 267 (1978)
3. T.R. Volk, N.G. Maksimova, S.A. Popov, S.A. Flerova and N.V. Shpak, Sov. Phys. Crystallogr., **30** (4), 420 (1985)
4. K. Biedrzycki, Ferroelectrics, **119**, 33 (1991)
5. K. Biedrzycki and H.W. Janus, Ferroelectrics, **81**, 143 (1988)
6. K. Biedrzycki Acta Phys. pol. A **65**, 343 (1985)
7. B. Sujak and K. Biedrzycki, Japan. J. Appl. Phys., **24**, Suppl. 24-4, 81 (1985)
8. J. Bornarel, Ferroelectrics **71**, 255 (1987) and references included
9. P.Guyon and J. Lajzerowicz, Phys. stat. Solid, **16**, 525 (1966)

COMPLEMENT C5

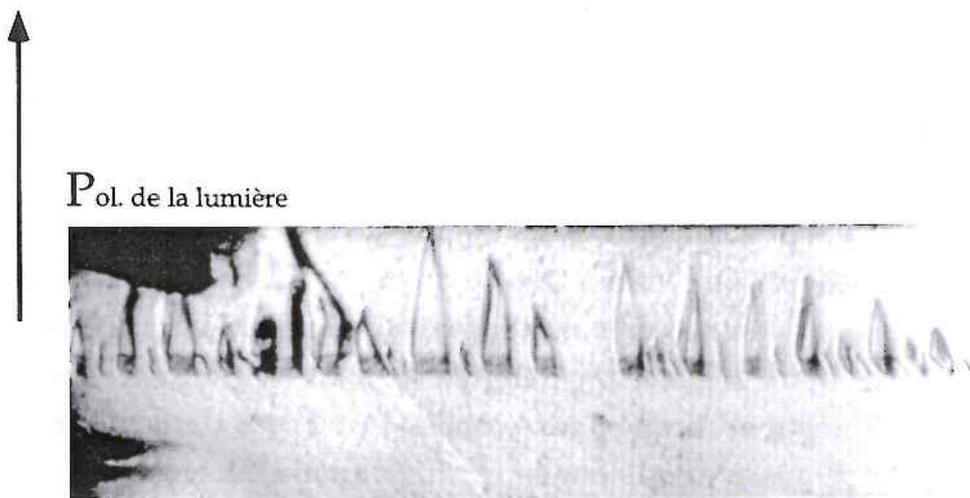
OBSERVABILITE DU FRONT DE PHASE

L'observabilité du front de phase change en fonction de l'orientation de la lumière transmise par rapport au front de phase d'une part et de la polarisation de cette lumière d'autre part.

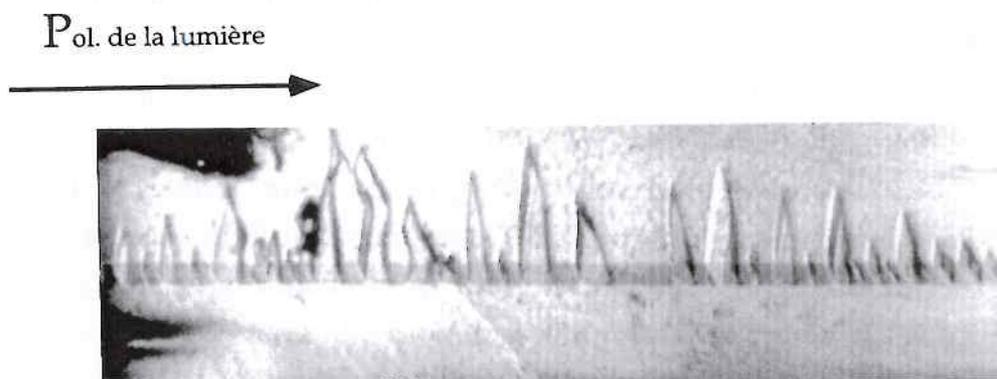
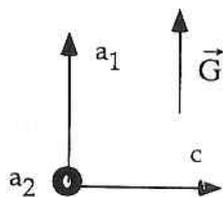
Le phénomène repose comme cela a été démontré au chapitre I pour les domaines, sur de très petites variations d'indices lumineux. Comme le front de phase délimite deux régions de déformations très différentes, il est naturel d'imaginer une modification comparable du tenseur de la constante diélectrique qui est aussi du deuxième ordre comme le tenseur de la déformation. La variation des constantes diélectriques d'une phase par rapport à l'autre se traduit par un saut d'indices sur le front de phase qui explique les phénomènes de réflexions, transmissions variables avec l'angle d'incidence et la polarisation de la lumière. En outre, la déformation supplémentaire et la redistribution des charges dans la région proche du front de phase causent des variations supplémentaires d'indices. Des photographies telles que celles des figures VIII 4 montrent combien le contraste varie en fonction de l'incidence de la lumière sur le front. Les expériences qualitatives que nous avons rapidement effectuées démontrent une grande variation avec l'incidence de la transparence d'un front (non observabilité) à des faibles transmissions (front très sombre).

Par ailleurs nous avons une illustration simple du rôle joué par la polarisation de la lumière sur la figure C5 1. Dans un échantillon soumis à un gradient thermique (de 10^{-2} K/mm et un champ électrique appliqué de 400 V/cm le front est pour partie parallèle à c , pour partie avec des dagues (polydomaines). La rotation de la polarisation de la lumière incidence modifie totalement la visibilité du front.

Ce champ d'étude est ouvert et peut apporter des informations intéressantes sur le front lui-même et les propriétés des deux phases.



a



b

Figure C5 1

Observabilité différente d'un front de phase pour deux orientations orthogonales de polarisation de la lumière incidente

Bibliographie

1. K.Aizu , J.Phys . Soc . Japan , 27, 2 , 387(1969)
2. A.B. Western , A.G. Baker , C. R. Bacon , V . H. Schmidt , Phys.Rev. B, 17, 11,4461(1978)
3. B.J. Isherwood, J.A.James, J. Physique ,33, C2 - 91 (1972)
4. G.M.Loiacono, J.F.Balascio, W. Osborne, Appl. Phys. Lett. , 24 ,10,455 (1974)
5. I.P. Kaminov, Phys. Rev.,138, 5A,A 1539 (1965)
6. J. West, Z. Krist. , 74 , 306 (1930)
7. R.J. Nelmes, Z. Tun, W.F. Kuhs, Ferroelectrics, 71 , 125 (1987)
8. P. Bastie, J. Bornarel, J. Lajzerowicz, M. Vallade, J.R. Schneider, Phys.Rev. B , 12, 11, 5 112 (1975)
9. P. Bastie, J. Lajzerowicz, J. R. Schneider, J. Phys. C : Solid State Phys., 11, 1203(1978)
10. Y. Tominaga, M. Kasahara, Solid State Commun., 47 , 835(1983)
11. Y. Tominaga, H. Urabe, Solid State Commun. ,48, 265(1983)
12. M. Tokunaga, T Matsubara, Ferroelectrics, 72, 175 (1987)
13. R.L. Reese, I.J. Fritz, H.Z. Cummins, Solid State Commun., 9, 327(1971)
14. T. P. Dougherty, Ferroelectrics, 135, 197 (1992)
15. P. Simon, Ferroelectrics, 135 , 169 (1992)
16. J.E. Tibballs, R.J. Nelmes, G.J. Mc Intyre, J. Phys. C, 15, 37 (1982)
17. S.R. Andrews , R.A. Cowley, J. Phys.C: Solid State Phys. 19, 615(1986)
18. J. Fousek, V. Janovec, J.Appl. Phys., 40, 1, 135(1969)

19. A.R. Ubbelohde and I. Woodward, Proc. Roy.Soc. ,A188,358(1947)
20. J. Bornarel, B. Torche, Ferroelectrics, 132, 1-4, 273(1992)
21. J. Bornarel, J. Lajzerowicz, J. Appl. Phys. ,39,9,4339(1968)
22. J. Bornarel, J. Appl. Phys. ,43, 3, 845(1972)
23. J. Bornarel, Ferroelectrics, 9, 197(1975)
24. J. Bornarel, Ferroelectrics,71, 255(1987)
25. E.K.H. Salje, Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals,Cambridge University Press (1990)
26. E. G. Fesenko, V.G. Gavrilacenko, A. F. Semencev,
La structure des domaines dans des cristaux ferroelectriques
multiaxiau,
Izdatelstvo Rostovskovo Universiteta (1990)
27. B.A. Strukov, A. Baddur, I.A. Velichko, Sov.Phys.Solid.State,13,
2085(1972)
28. B.A. Strukov, A. Baddur,V.A. Koptsik I.A. Velichko,
Sov.Phys.Solid.State, 14,885(1972)

W. Reese, Phys.Rev., 181, 2, 905(1969)
29. B.A. Strukov, A.A. Belov, Ferroelectrics,126, 299(1992)

A.F. Begunkova, I.F. Shubin, Sov.J.opt.Technol. 50, 4, 219(1983)
30. J. Dec, Phase Transitions, 45, 35(1993)
31. C.M.E. Zeyen, Thèse, Munich (1975)
32. W. Cochran. Advances in Phys.,18,157 (1969)
- 33 G.B. Olson, M. Cohen, Metal.Trans., 7A,1897(1976)
34. A.L.Roytburd, Phase Transition,45,1(1993)
35. A.G. Khachaturyan, Sov.Phys.-Solid State, 8, 9, 2163(1967)
36. C. Belouet,E. Dunia, J.F.Petroff, J. of Crys. Growth, 23,243(1974)
37. C.M.E. Zeyen, H. Meister, W. Kley, Solid St. Commun. 18,5, 621(1976)

38. M. Vallade, G. Dolino, J. de Phys. C4, 12, 43, 401(1982)
39. P.Bastie, J.Bornarel, G.Dolino, M. Vallade, Ferroelectrics, 26, 789(1980)
40. J. P. Bachheimer, P. Bastie, J. Bornarel, G. Dolino, M. Vallade
Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transform. Metall. Soc. AIME,
Z,1533(1981)
41. J. Bornarel, Phase Transitions, 34, 147(1991)
42. O.P. Aleshko - Ozhevskij, JETP Lett., 35,3,144(1982)
43. O.P. Aleshko - Ozhevskij, Ferroelectrics, 48, 157(1983)
44. O.P. Aleshko - Ozhevskij, Sov. Phys. Solid State, 34,3,499(1992)
45. J. Bornarel, R. Cach, Ferroelectrics, 124, 345(1991)
46. R.E. Oettel, M.S. thesis, University of Washington, Seattle,
Washington,USA,1965
47. J. Bornarel, A. Fouskova, P. Guyon, J. Lajzerowicz, PIMF 81,
Prague (1966)
48. R.M. Hill, S.K. Ichiki, Phys. Rev., 135, 6A 1640(1964)
49. D.H. Ha, J.J. Kim, Japan. J. of Appl.Phys.,Supple. 24, 556(1985)
50. J. Bornarel, Ferroelectrics, 54, 585(1984)
51. J. Bornarel, R. Cach, J.Phys: Condens. Matter ,5,2977(1993)
52. J. Bornarel, R. Cach, J.Phys: Condens. Matter ,6,1663(1994)
53. J.Sapriel, Phys.Rev. B,12, 11, 5128(1975)
54. A.L. Roytburd, Sov.Phys-Usp., 17,3,326(1974)
55. A.G. Khachaturyan. Theory of Structural transformations in Solids,
Wiley-Interscience(1993)
56. Landolt-Börnstein - Ferroelectrics III . Springer-Verlag(1981)
57. J.K. Lee, D.M. Barnett, H.J. Aaronson, Metal.Trans.(A),8,963(1977)
58. S.P.Chervonobrodov et A.L. Roitburd,Ferroelectrics,83,109(1988)

59. I.M. Lifchitz, *Zn. Eksp., Teor. Fiz.*, 18, 1134(1948)
60. J. Friedel. *Dislocations*-Pergamonpress 1964
61. S. Amelinckx et W. Dekeyser,
The structure and properties of grain boundaries.
Solid State. Phys. Academic press. inc New York V.8. (1959)
62. A.L. Roytburd, *Soviet Phys. Doklady*, 16, 4, 305(1971)
63. A.L. Roytburd, *Soviet Phys. Solid State*, 28, 10(1986)
64. V.I. Marchenko, *JETP lett.*, 33, 8, 381(1981)
65. S. Balibar, D.O. Edwards, W.F. Saam, *J. Low. Temp. phys.*, 82, 119(1991)
66. P. Nozières dans "Solids far from equilibrium" C. Godrèche,
Cambridge Univ. Press (1991)

P. Nozières, *J. Phys. I* . 3, 3, 681(1993)
67. M. Kassner et C. Misbah, *Europhys. Lett.*, 28, 4, 245(1994)
68. G.A. Smolenskii, *Ferroelectrics and related materials*, volume 3,
Gordon and Breach science publishers
69. J. C.M. Li *Surface Science*, 31, 12(1972)

R. R. de Witt , *J. of Research of the national bureau of Standards*,
77A, 1(1973)

M. Kléman, M. Schlenker. *J. Appl. Phys.* 43, 7, 3184(1972)
70. A.L. Roytburd, *JETP Lett.*, 47, 3, 171(1988)
71. L. Landau, E. Lifchitz, *Mécanique des fluides*, 6, Mir(1989)
72. L. Landau, E. Lifchitz, *Électrodynamique des milieux continus*, 8, Mir
(1990)
73. E. Durand, *Électrostatique Tome 3.*,
Méthodes de calculs diélectriques, Masson(1966)
74. V.J. Johnson, *Properties of materials at low temperature*
Pergamon Press(1961)
75. V. Parton, P. Perline, *Méthodes de la théorie mathématique*

de l'élasticité, Mir(1984)

76. V.V. Gladkii , E.V. Sidnenko, Sov.Phys.Solid State,13, 10,2592(1972)
77. A. Petit, Rapport de stage de maitrise, Grenoble(1993)
78. Z.Kvitek, J.Bornarel à paraître dans Ferroelectrics (1994)
79. J.Bornarel,Z.Kvitek, Ferroelectrics,141,113(1993)
80. M.Marvan,Czech J.Phys.B,19,1240(1969)
A.K.Tagantsev,Phase Transitions,35,119(1991)

