Relaxation diélectrique et couplage entre dipôles : ferroélectricité et antiferroélectricité

Autor(en): **Lajzerowicz, J.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **14 (1961)**

Heft 10: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739596

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Relaxation diélectrique et couplage entre dipôles: ferroélectricité et antiferroélectricité

J. Lajzerowicz

Les équations phénoménologiques de Debye qui régissent les phénomènes de relaxation diélectrique traduisent un certain nombre d'hypothèses sur le mécanisme microscopique et sur les équations différentielles qui s'en déduisent. Ces hypothèses sont essentiellement au nombre de trois:

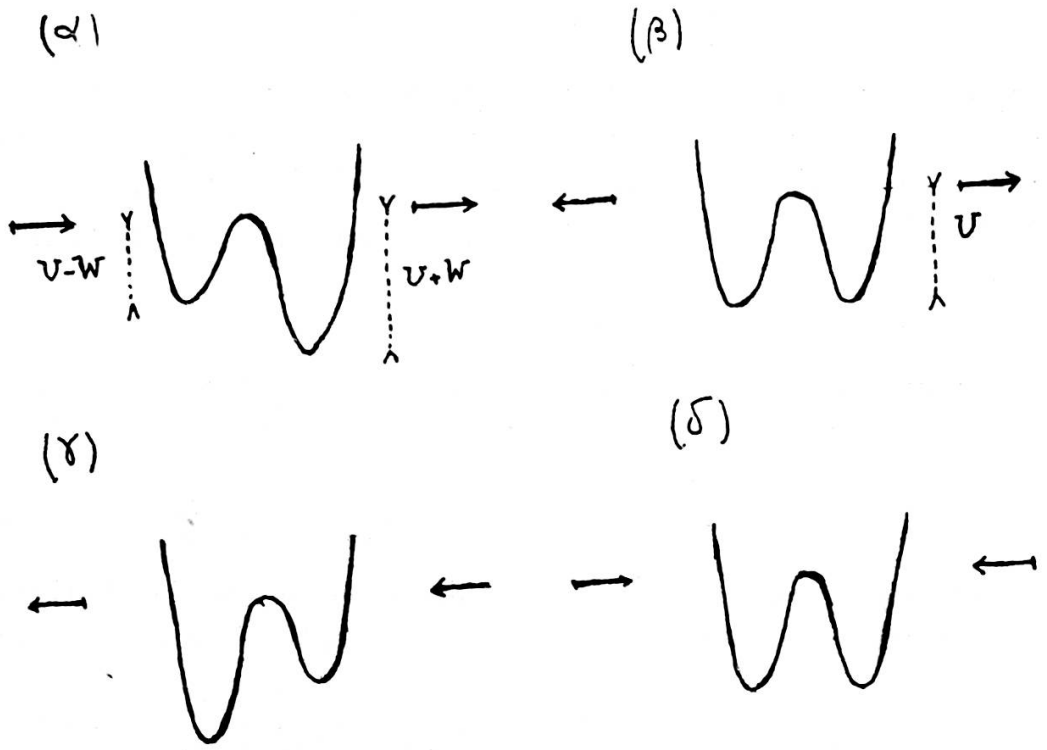
1. L'énergie électrostatique dûe
   a) à l'interaction coulombienne avec les autres dipôles (interaction à longue distance),
   b) à un champ extérieur appliqué,
   est petite devant kT (nous sommes loin de la saturation).
2. Il n'y a pas d'interaction entre les dipôles autre que l'interaction coulombienne ce qui revient à négliger les interactions à court rayon d'action.
3. Le principe de superposition est vérifié: les équations différentielles sont donc linéaires. On peut, dans ces conditions, appliquer des méthodes mathématiques extrêmement puissantes (séries et intégrales de Fourier, transformation de Laplace, etc.).

Le modèle microscopique qui traduit le plus aisément les résultats ci-dessus est celui du double puits de potentiel, symétrique par rapport à l'origine, où un ion de charge q peut prendre deux positions d'équilibre A et B séparées par une barrière de potentiel de hauteur U. Les deux positions sont équiprobables et il existe une probabilité de transition de l'une à l'autre

$$P_{A\to B} = P_{B\to A} = A e^{-\frac{U}{kT}} . \tag{1}$$

L'introduction d'un champ E perturbe ces probabilités de transition et on écrit facilement l'équation d'évolution de la polarisation.

Nous allons développer un modèle où seule reste vraie la première hypothèse et où nous introduirons une interaction entre premiers voisins. Pour cela considérons un cristal unidimensionnel constitué de dipôles ayant deux positions d'équilibre A et B, mais où la forme du double puits de potentiel dépendra des premiers voisins et ne sera plus symétrique. Comme les deux premiers voisins peuvent prendre quatre configurations possibles on est amené à considérer les quatre situations de la figure 1 où nous avons



représenté les doubles puits de potentiel ainsi que l'orientation des premiers voisins. On écrit facilement, pour chacune des quatre configurations, les probabilités de passage de B en A et inversement. Par exemple:

$$P^{\alpha}_{BA} = A e^{-\frac{U-W-\mu E}{kT}} \qquad P^{\alpha}_{AB} = A e^{-\frac{U+W+\mu E}{kT}} . \qquad (2)$$

La signification de U et W est portée sur la figure 1, l'indice α indique que cette probabilité se rattache à un dipôle en site α.

Le problème revient à évaluer le nombre de sites de chaque espèce. Pour cela nous allons admettre qu'entre deux positions n et $n+2$ il n'y a pas corrélation. Pour utiliser cette hypothèse le plus simple consiste à considérer deux sous-réseaux: soit un réseau d'indice pair et un autre d'indice impair, chacun de ces deux sous-réseaux contenant N dipoles.

A un instant t il y a n_A^1 dipôles positifs et n_B^1 dipoles négatifs sur le sous-réseau impair et n_A^2 dipoles positifs et n_B^2 dipôles négatifs sur le sous-réseau pair. L'hypothèse de non corrélation conduit pour le nombre N_α^1 de sites α en position impair à:

$$N_\alpha^1 = \frac{(n_A^2)^2}{N} \tag{3}$$

et pour les sites β, γ et δ

$$N_\beta^1 = \frac{(n_A^2)(n_B^2)}{N} \qquad N_\gamma^1 = \frac{(n_B^2)^2}{N} \qquad N_\delta^1 = N_\beta^1 . \tag{3 bis}$$

En admettant alors les n_A^1 et n_B^1 équipartis sur les différents sites existants on peut facilement écrire les équations d'évolution (4).

Ces différentes hypothèses reviennent à dire qu'il y a homogénéité statistique dans le cristal et donc on néglige l'ordre à petite distance.

$$\frac{d}{dt} n_A^1 = \frac{(n_A^2)^2}{N^2} (n_B^1 p_{BA}^\alpha - n_A^1 p_{AB}^\alpha) + \frac{(n_A^2)(n_B^2)}{N^2} (n_B^1 p_{BA}^\beta - n_A^1 p_{AB}^\beta) +$$

$$+ \frac{(n_B^2)^2}{N^2} (n_B^1 p_{BA}^\gamma - n_A^1 p_{AB}^\gamma) + \frac{(n_A^2)(n_B^2)}{N^2} (n_B^1 p_{BA}^\delta - n_A^1 p_{AB}^\delta) . \tag{4}$$

On écrit de même les équations:

$$\frac{d N_B^1}{dt} = \dots \qquad \frac{d N_A^2}{dt} = \dots \qquad \frac{d N_B^2}{dt} = \dots \tag{4 bis}$$

En admettant que $\frac{\mu E}{k T}$ est petit devant 1, et en posant:

$$\tau = \frac{2e \frac{U}{kT}}{A} ; \qquad n_A^1 - n_B^1 = Np ; \qquad n_A^2 - n_B^2 = Nq \qquad \text{et} \qquad \frac{W}{2kT} = a .$$

Les équations (4) et (4 *bis*) prennent la forme (5)

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{ch^2 a}{\tau} \left\{ (p + pq^2 th^2 a - 2qtha) - \frac{\mu E}{kT} (1 + q^2 th^2 a - 2pqtha) \right\} \tag{5}$$

et une équation analogue pour dq obtenue en interchangeant p et q. Ces équations ne sont plus linéaires si $W = 0$, $a = 0$ on retrouve l'équation de Debye.

Etude statique.

Nous allons étudier la solution du système 5 pour $\frac{dp}{dt} = \frac{dq}{dt} = 0$ et pour $E = 0$. Les équations peuvent alors se mettre sous la forme (6)

$$p = \frac{2qtha}{1+q^2\,th^2 a} \qquad q = \frac{2ptha}{1+p^2\,th^2 a}\,. \tag{6}$$

Pour résoudre ce système on peut opérer graphiquement en traçant dans le même système d'axe (p, q) les coubres (6). Leur intersection donnera alors la solution. On trouve les résultats suivants:

1. *Couplage parallèle* W > 0.

si $th\ a < \frac{1}{2}$ $\quad p = q = 0$ état paraélectrique

si $th\ a > \frac{1}{2}$ $\quad p = q \neq 0$ état ferroélectrique

Le système présente donc une transition et la température de Curie est donnée par:

$$T_c = \frac{W}{k\,log\,3}\,.$$

La polarisation spontanée est égale à $\frac{2}{th\ a}\,(2\,th\ a - 1)^{\frac{1}{2}}$.

2. *Couplage antiparallèle* W < 0.

si th a $> -\frac{1}{2}$ $\quad p = q = 0$ état paraélectrique

si $th\ a < -\frac{1}{2}$ $\quad p = -q \neq 0$ état antiferroélectrique.

Avec

$$T_c = -\frac{W}{k\,log\,3}\,.$$

Constante diélectrique statique.

Dans un champ E en statique l'équation (5) s'écrit:

$$p + pq^2\,th^2\,a - 2qtha - \frac{\mu E}{kT}\left(1 + q^2\,th^2\,a - 2pqtha\right) = 0\,. \tag{7}$$

En dérivant par rapport à E on peut déterminer la susceptibilité diélectrique dans chacune des trois phases.

α) *phase paraélectrique.*

$$\eta = \frac{2N\mu^2}{kT} \frac{1}{1-2tha}.$$

β) *phase ferroélectrique.*

$$\eta = \frac{2N\mu^2}{kT} \frac{(tha-1)^2}{tha(2tha-1)}.$$

γ) *phase antiferroélectrique.*

$$\eta = -\frac{2N\mu^2}{kT} \frac{(1+tha)^2}{tha}.$$

Etude dynamique.

Les équations ne sont plus linéaires, on peut résoudre le système si on applique un champ E constant [1]. Si le champ est alternatif il faut linéariser notre système en considérant la perturbation comme faible. On retrouve une expression analogue à celle de Debye, le temps de relaxation est alors donné par:

$$\tau_1 = \frac{e^{\frac{U}{kT}}}{A} \left(\frac{ch^2 a}{1-2tha}\right).$$

Log τ n'est plus linéaire en fonction de l'inverse de la température, et loin du point de Curie nous avons:

$$\tau_1 = \frac{e^{\frac{U}{kT}}}{A}\left(1+\frac{W}{kT}\right).$$

BIBLIOGRAPHIE

1. LAJZEROWICZ, J., *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. 253 p. 234-236 1961).