



Figure 1:



---

THEORIE DE LA  
FERROELECTRICITE ET  
CONCEPTION DU MODE MOU DE  
GINZBURG RENORMALISE DANS  
LES FILMS ULTRA-MINCES

Mémoire présenté en vue de l'obtention du DIPES 2 de Physique

Par

**NOUPEYI DOMGUEU Stéphane**

*Licencié en Physique*

Sous la supervision de

**MKAM TCHOUBIAP Serges Eric**

*Chargé de Cours*

©ENS 2016

---

---

# Table des matières

---

Dédicace	ii
Remerciement	iii
RESUME	iv
ABSTRACT	v
liste des abréviations	vi
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur la ferroélectricité</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Définition et historique de la ferroélectricité . . . . .	3
1.3 les matériaux ferroélectriques . . . . .	5
1.4 Ferroélectricité dans les composés de types pérovskite . . . . .	9
1.5 Transition de phase ferroélectrique . . . . .	14
1.6 Théories de la ferroélectricité . . . . .	16
1.7 Applications de la ferroélectricité . . . . .	17
1.8 Couches minces . . . . .	20
1.9 Conclusion . . . . .	22
<b>2 Détermination de l'épaisseur critique du film ultra-mince</b>	<b>23</b>
2.1 Introduction . . . . .	23
2.2 Équation de Clausius-Clapeyron . . . . .	23
2.3 Théorie de Landau sur la transition de phase . . . . .	26

2.4	Constante diélectrique relative d'un matériau ferroélectrique . . . . .	30
2.5	Conception du mode mou de Ginzburg . . . . .	32
2.6	Dispersion diélectrique de résonance dans les films ultra-minces . . . . .	32
2.7	Conclusion . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Résultats et discussions</b>	<b>38</b>
3.1	Introduction . . . . .	38
3.2	Epaisseur critique du film ultra-mince ferroélectrique avec énergie libre de Ginz- burg à l'ordre 4 . . . . .	38
3.3	Analyse numérique 1 . . . . .	41
3.4	Influence du champ de dépolarisation sur la transition de phase . . . . .	42
3.5	Analyse numérique 2 . . . . .	45
3.6	Conclusion . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Implication didactique et pédagogique</b>	<b>47</b>
4.1	Introduction . . . . .	47
4.2	Contribution du mémoire sur la didactique . . . . .	47
4.3	Conclusion . . . . .	48
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>49</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>51</b>

---

# Table des figures

---

1	. . . . .	1
1.1	Classes cristallines . . . . .	4
1.2	Structure cristalline du titanate de baryum. (a) maille cubique (état paraélectrique); (b) structure tétragonale (état ferroélectrique)[3]. . . . .	7
1.3	(a) Schéma montrant les déplacements atomiques de chaque côté d'une paroi entre deux domaines d'un matériau ferroélectrique polarisés dans les directions opposées . (b) Structure montrant des murs de domaine à $180^\circ$ . . . . .	8
1.4	Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ typique d'un matériau ferroélectrique . . . . .	9
1.5	Structure pérovskite idéale [5] . . . . .	10
1.6	Représentation d'une structure pérovskite [6];(a) : Maille $ABO_3$ avec origine en B; (b) : Maille $ABO_3$ avec origine en A . . . . .	10
1.7	Propriété du titanate de baryum en fonction de la température . . . . .	11
1.8	Représentation de la structure de BST[4] . . . . .	13
1.9	Polarisation spontanée en fonction de la température dans les matériaux ferroélectriques . . . . .	14
1.10	Courbe de variation de la polarisation en fonction de la température(b) : transition de premier ordre; (a) : transition de second ordre . . . . .	15
1.11	(a) Mémoires ferroélectriques; (b) Pot d'échappement d'un moteur diesel; (c) Muscles artificiels à nanotubes . . . . .	18
1.12	Montage de l'expérience de fabrication du film de titanate de plomb par dépôt chimique organo-métallique à haute température sur un substrat . . . . .	19
1.13	Différentes techniques de dépôt des couches minces : cas du titanate de baryum et de strontium citées plus haut . . . . .	22

---

2.1	Diagramme de phase de température prévu par le potentiel de Landau du point de vue classique(trait interrompu) et du point de vue quantique(trait fort). . . . .	29
2.2	Diagramme de phase du $KH_2PO_4$ . . . . .	30
2.3	Courbe de variation de la constante diélectrique . . . . .	31
3.1	Courbe de variation de l'épaisseur critique du film ultra-mince de titanate de baryum . . . . .	41
3.2	Courbe de variation de l'épaisseur critique du film ultra-mince en fonction de la température pour diverses valeurs de la constante diélectrique A. . . . .	45

---

---

# Liste des tableaux

---

1.1	Caractéristiques des différents matériaux ferroélectriques[2] . . . . .	6
2.1	Valeurs caractéristiques du $KH_2PO_4$ . . . . .	29

---

---

# DEDICACE

---

A toute ma famille

---

# REMERCIEMENTS

---

Ce travail à été effectué à l'école normale supérieure certes,mais nous passons des longueurs d'heures de travail dans un bureau assez particulier : Celui du professeur Aurélien KENFACK JIOTSA qui a bien voulu nous recevoir.

je remercie sincèrement monsieur le Dr MKAM TCHOUOBIAP Serges Eric qui à bien voulu assurer la direction de se mémoire, pour son soutien et ses précieux conseils. Ces remerciement vont également à l'endroit du professeur KENFACK JIOTSA Aurélien pour ses orientations et ses conseils.

Puisse monsieur NBONSOU TEGANG Hervé Nicolas et monsieur FENDZI D.E trouvés ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'apport et les interventions face aux difficultés rencontrées pendant nos recherches.

Je remercie tous les enseignants de l'école normale supérieure de Yaoundé qui m'ont assuré une formation de qualité, et aussi m'ont inculqué une discipline positive.

A toute ma famille entière ainsi qu'à tous mes amis et proches, je vous dis sincèrement merci.

---

---

# RESUME

---

Les multiples travaux menés dans le domaine de la physique consacré aux sciences des matériaux ont conduit à la découverte de l'existence de la ferroélectricité dans les monocouches ferroélectriques d'épaisseurs comprises entre 5 et 17 Å. De même les propriétés ferroélectriques sont découvertes dans les films ultra-minces ayant la structure pérovskite d'épaisseur 12 Å. D'autre part, la conception du mode mou de Ginzburg pour les ferroélectriques displacives suppose l'existence d'un mode de basse fréquence  $\omega_0$  de vibration. De se faire en exploitant simultanément le mécanisme de transition de phase ferroélectrique et le mode mou de vibration, nous trouvons l'épaisseur critique  $l_r$  du film ferroélectrique ultra-mince en considérant dans l'énergie libre de Gibbs respectivement l'expression d'ordre quatre  $\frac{B}{4}P^4$  et le champ de dépolarisation  $E_d$ ; Nous montrons également que dans ces deux cas, le mode mou n'existe pas dans les films ultra-minces ferroélectriques.

---

---

# ABSTRACT

---

The multiple studies in materials science field leads to the discovery of ferroelectricity in the layer of thickness between 5 and 17Å. Also, ferroelectric properties are discovery in ultra-thin films of perovskite structure of thickness of 12Å. On other hand, the Ginzburg description of soft mode assume the existence of low frequency vibration  $\omega_0$ . Indeed, exploiting phase transition mechanism, soft mode conception, we found the critical parameter  $l_r$  of the thickness by taking account the high order  $\frac{B}{4}P^4$  and depolarization field  $E_d$  in Gibbs free energy. In both cases, the non-existence of soft mode have been show.

---

# LISTE DES ABREVIATIONS

---

$T_c$  : température de curie ( K).

$\varepsilon_r$  : permittivité diélectrique relative.

$\varepsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide.

$\vec{P}$  : vecteur polarisation (  $C.m^{-2}$ ).

$\vec{E}$  : vecteur champ électrique.

*BST* : baryum strontium titanate (titanate de strontium et de baryum).

*DRAM* : dynamic random access memory.

*BaTiO<sub>3</sub>* : titanate de baryum.

*SrTiO<sub>3</sub>* : titanate de strontium.

$P_0$  ou  $P_s$  : polarisation spontanée.

FRAM : ferroelectric random access memory.

G : énergie libre de Landau.

K : constante de couplage entre le paramètre d'ordre et la variable externe.

$\alpha$  : coefficient de Landau-Ginzburg.

$\nu$  : coefficient d'atténuation.

$\theta_s$  : température de saturation (température de croisement entre le comportement classique et le comportement quantique du matériau).

T : température(K).

$\mu$  : masse effective.

C : célérité de la lumière.

$l$  : longueur du film ferroélectrique.

$\delta$  : facteur de corrélation.

$P_m$  : polarisation additionnelle due à l'effet d'intégration.

$\bar{P}$  : polarisation moyenne.

$\omega_r$  : fréquence de résonance du système.

$l_r$  : longueur ou épaisseur critique du film ferroélectrique.

$KH_2PO_4$  : phosphate de dihydrogène et de potassium.

TGS : sulfate de glycol.

TGFB : fluoberyllate de glycol.

---

# INTRODUCTION GENERALE

---

Depuis de nombreuses années, la ferroélectricité des matériaux d'épaisseurs très petites a fait l'objet des études académiques à la fois intenses et intéressantes du fait de la tendance à la miniaturisation et la multifonctionnalité des appareils, on peut citer entre autre les mémoires non volatil en microélectronique, les capteurs et les servocommandes en microélectronique, les micro-ondes accordables et appareils électro-optiques. Cependant récemment, l'attention qu'on accordait aux matériaux ferroélectriques d'épaisseur mince a été orienté vers les matériaux ferroélectriques ultra-minces d'épaisseur variant entre  $1nm$  et  $12nm$ . Ces matériaux ferroélectriques ultra-minces ont généralement des structures pérovskites qui sont des minéraux les plus abondants dans la nature de formule  $ABX_3$  qui ont un potentiel industriel immense de part leur propriété électrique variée (isolant, semi-conducteur, conducteur, métallique etc.). La conception du mode mou de Ginzburg suppose l'existence d'un mode de vibration de faible fréquence  $\omega_0$  avec une longueur d'onde correspondante, les transitions de phase ferroélectriques associées au mode mou de Ginzburg conduisent à l'existence d'une épaisseur critique du film ferroélectrique. Ce travail s'inscrit dans cette dernière thématique. Notre objectif dans ce travail est de trouver l'épaisseur critique du film ferroélectrique ultra-mince pour laquelle la ferroélectricité existe et de mener une réflexion sur l'existence du mode mou dans ces matériaux très minces suivant deux cas de figure :

- Considéré l'expression d'ordre 4 dans l'énergie libre de Gibbs
- Prendre en compte le champ de dépolarisation dans l'énergie libre de Gibbs

Pour atteindre nos objectifs, nous avons décomposé ce travail en quatre parties. Tout d'abord, nous consacrons le premier chapitre aux généralités sur la ferroélectricité ceci dans l'optique de la situer historiquement et connaître ses caractéristiques. Le deuxième chapitre quant à lui est réservé à la problématique ou nous y présentons les méthodes de calculs utilisées. Cela étant fait, nous utilisons ces calculs dans le chapitre trois pour atteindre nos objectifs cités un peu

plus haut. Nous terminerons par le quatrième chapitre qui est consacré à l'implication didactique et pédagogique, ceci dans l'optique de présenter l'apport didactique de notre travail.

---

# GÉNÉRALITÉS SUR LA FERROÉLECTRICITÉ

---

## 1.1 Introduction

Dans ce chapitre introductif, nous nous proposons d'apporter de la lumière sur la ferroélectricité de fond en comble ceci passera inéluctablement par sa définition et son historique, s'en suivra une étude de quelques matériaux ferroélectriques et la ferroélectricité dans les composés de type pérovskites. La suite sera consacrée à l'étude des transitions de phase ferroélectrique, les différentes théories et les applications de la ferroélectricité, les films minces et ultra-minces ainsi que leurs intérêts.

## 1.2 Définition et historique de la ferroélectricité

### 1.2.1 Définition

De façon majoritaire les cristaux rencontrés possèdent une polarisation spontanée  $P_s$  dans certains domaines de température, et cette polarisation  $P_s$  peut être inversée par l'application d'un champ électrique externe. Ces cristaux sont appelés cristaux ferroélectrique. Un matériau ferroélectrique possède un moment dipolaire permanent. C'est-à-dire que même en absence du champ électrique appliqué, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives et conduit à l'existence d'un moment dipolaire permanent, ce qui implique en particulier que le cristal ne possède pas de centre de symétrie. Du point de vue cristallographique, nous dirons qu'il existe en effet 32 classes de symétries cristallines différentes qui sont définis par des ensembles d'opérations de symétrie possibles (rotation, inversion centrale, réflexion). Parmi ces 32 classes de symétrie, on distingue plusieurs sous-groupes avec des propriétés différentes (figure 1.1) [1].il existe 11 classes cristallines centrosymétriques qui ne présentent pas des propriétés polaires. Les 21 autres classes de symétrie ne sont pas centrosymétriques et possèdent un ou plusieurs axes polaires excepté la classe cubique 432. Les 20 autres

classes de symétrie présentent des propriétés de polarisation sous contrainte mécanique, ce sont les classes cristallines piézo-électriques. 10 de ces classes de symétrie piézo-électriques présentent une polarisation qui est fonction de la température, il s'agit des classes pyroélectriques. Au sein de ce dernier ensemble de pyroélectriques, certaines classes cristallines présentent plusieurs axes polaires en absence de champ électrique. Ces solides montrent des propriétés de basculement de la polarisation selon ces différents axes polaires par application d'un champ électrique, ce sont les classes cristallines ferroélectriques.

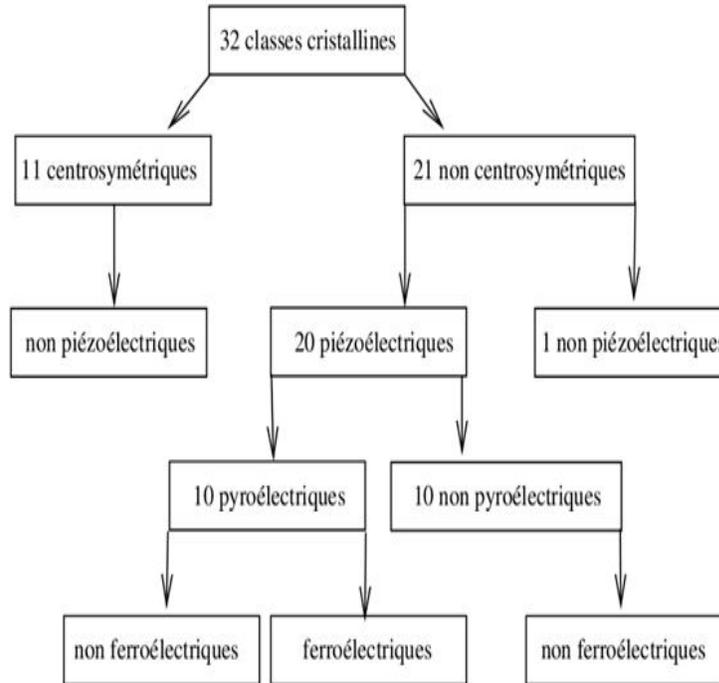


FIGURE 1.1 – Classes cristallines

Le terme ferroélectrique est dû à l'analogie entre le comportement électrique de ces matériaux et le comportement magnétique des composés ferromagnétiques en particulier des ferrites. Il existe donc des similitudes entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme, à basse température les matériaux ferromagnétiques et ferroélectriques possèdent les uns une aimantation spontanée, les autres une polarisation spontanée. Tous les deux présentent des phénomènes d'hystérésis dépendant du champ magnétique ou électrique appliqué qui disparaissent au-dessus d'une température appelée température de curie par référence au magnétisme.

### 1.2.2 Historique

Le premier composé ferroélectrique connu sous le nom de sel de Rochelle ou sel de Seignette

de formule  $NaKC_4H_4O_6 - 4H_2O$  a été fabriqué en 1655 dans une pharmacie par le Dr. Seignette pour ses purgatifs moins déplaisants que les feuilles de séné. Cependant ce n'est qu'en 1920 que Valasek a mis en évidence les propriétés ferroélectriques de ce corps. Mais alors c'est en 1935 que la ferroélectricité retrouve un second souffle par la découverte de toute la famille basée sur les dihydrogènes de phosphates de formule  $H_2PO_4$  et d'arsenates avec différents types de cations et en particulier le dihydrogène phosphate de potassium,  $KH_2PO_4$  (KDP). En outre, la structure de ces corps étant plus simple que celle du sel de Rochelle, les tous premiers modèles microscopiques sont donc développés. C'est alors que le modèle de Slater basé sur la présence de liaisons hydrogène est proposé en 1941. Ce modèle est très rapidement abandonné après la découverte du titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ) par WUL et Goldman qui montrent ainsi, que la liaison hydrogène n'est pas une condition nécessaire à l'apparition de la ferroélectricité. Cette découverte du titanate de baryum est particulièrement importante car c'est le premier composé de la famille très nombreuse des pérovskites ferroélectriques. La simplicité de la structure pérovskite a aussi permis un nouvel effort théorique pour une meilleure compréhension des mécanismes de transition de phase ferroélectriques qui peuvent être displacifs ou de type ordre-désordre. A la fin des années 50 vint s'ajouter parmi ces composés à structure pérovskite une nouvelle classe de matériaux dite à structure pérovskite complexe dont le composé modèle est  $Pb(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$  (PMN). Le PMN présente une transition de phase très diffuse, caractéristique d'une nouvelle famille de ferroélectriques nommée des relaxeurs ferroélectriques.

### 1.3 les matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux qui ont la particularité de présenter des champs électriques. Ils offrent des permittivités diélectriques relatives  $\epsilon_r$ , très élevées pouvant atteindre quelques milliers comme le montre le tableau suivant.

composés	$T_C$ (température de curie)	$\varepsilon_r$ (permittivité diélectrique relative)
$LiTaO_3$	938	46
$KTaO_3$	3	250
$SrTiO_3$	110	400
$KH_2PO_4$	123	45
$KD_2PO_4$	213	100
$TGS$	322	50
$TGFB$	348	12
$Gd_2(M_0O_4)_3$	436	10
$Pb(Zr, Ti)/PZT$	423 à 773	200 à 2500
$KNbO_3$	708	120
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	833	250
$Bi_4Ti_3O_{12}$	948	18

TABLE 1.1 – Caractéristiques des différents matériaux ferroélectriques[2]

De ce fait, ils sont très employés dans les condensateurs[2]. Leurs propriétés sont aussi étroitement dépendantes de la température et la ferroélectricité est en générale définie sur un intervalle de température. Les notions caractéristiques des matériaux ferroélectriques sont : la polarisation spontanée, les domaines ferroélectriques, les parois de domaine, le cycle d'hystérésis et la température de curie.

### ■ Polarisation spontanée

Un cristal possédant une polarisation spontanée est composé d'ions positifs et négatifs. Dans un certain intervalle de températures ces ions sont à leur position d'équilibre, c'est-à-dire pour laquelle l'énergie libre du cristal est minimale, et le centre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives(fig1.2). Les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée qui peut être définie comme étant la valeur du moment dipolaire par unité de volume ou encore la valeur de la charge par unité de surface calculée sur la surface perpendiculaire à l'axe de polarisation spontanée[3].

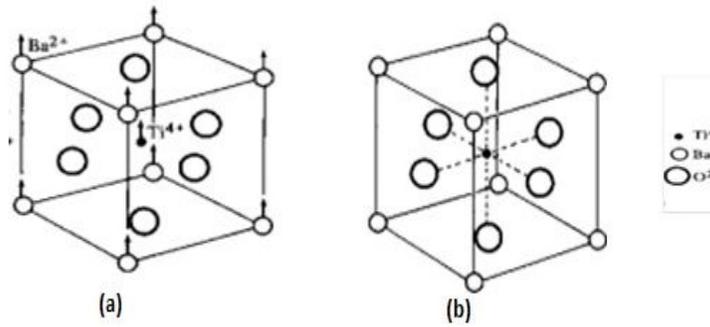


FIGURE 1.2 – Structure cristalline du titanate de baryum. (a) maille cubique (état paraélectrique); (b) structure tétragonale (état ferroélectrique)[3].

La mise en équation de cette définition est [4] :

$$\vec{\mu} = q \times \delta \times \vec{u} \quad (1.1)$$

Avec :

$\vec{\mu}$  le moment dipolaire

$\delta$  la distance entre le centre des charges

$q$  la charge élémentaire de l'électron

$\vec{u}$  le vecteur unitaire dirigé du centre des charges négatives vers le centre des charges positives

La polarisation  $P$  étant directement proportionnelle au moment dipolaire, on a :

$$\vec{p} = N \times \vec{\mu} \quad (1.2)$$

Avec :

$\vec{p}$  le vecteur polarisation

$N$  le nombre de molécule par unité de volume

Les propriétés diélectriques dépendent fortement de la structure cristalline du matériau, l'axe de polarisation spontanée est en général l'un des axes cristallographiques du matériau. Dans un matériau ferroélectrique, la densité des charges sur les axes perpendiculaires à l'axe de polarisation varie avec la température et par conséquent, la valeur de  $P$  varie elle aussi avec la température. Cela n'est pas la seule cause possible puisque la polarisation est aussi sensible au champ électrique crée dans le matériau par application d'une tension de polarisation. On a alors l'équation suivante :

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \times \chi \times \vec{E} \quad (1.3)$$

On rappelle que :

$$\chi = \varepsilon_r - 1 \quad (1.4)$$

Avec :

$\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide

$\vec{E}$  le vecteur champ électrique

$\varepsilon_r$  la permittivité diélectrique relative du matériau étudié

### ■ Domaines ferroélectriques et leurs parois [3].

Un cristal ferroélectrique est composé d'un certain nombre de dipôles électriques possédant un alignement selon la direction des régions, et selon une direction différente dans la zone voisine. Ces régions sont nommées domaines ferroélectriques et l'interface entre deux domaines est appelée parois de domaines (fig1.3).

Un cristal ferroélectrique possède donc plusieurs domaines de polarisations différentes, cependant, il peut devenir monodomaine sous l'effet d'un champ  $\vec{E}$ . En effet, un champ assez fort de direction opposée à celle de la polarisation spontanée d'un domaine peut renverser cette dernière, un nouveau domaine se forme alors dans l'ancien et le remplace progressivement par un phénomène d'accroissement. Cette évolution de la polarisation spontanée en fonction du champ  $\vec{E}$  est décrite par le cycle d'hystérésis du matériaux ferroélectrique.

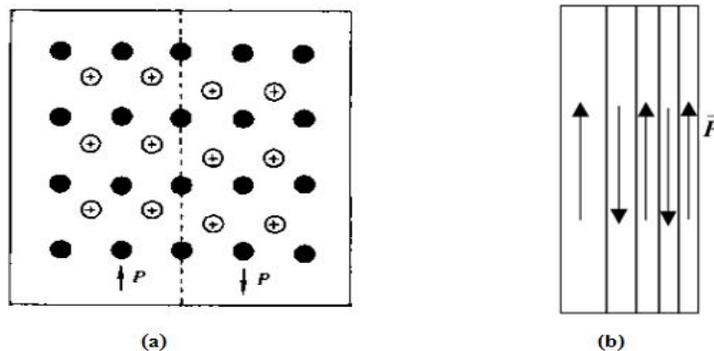


FIGURE 1.3 – (a) Schéma montrant les déplacements atomiques de chaque côté d'une paroi entre deux domaines d'un matériau ferroélectrique polarisés dans les directions opposées . (b) Structure montrant des murs de domaine à  $180^\circ$ .

### ■ Cycle d'hystérésis ferroélectrique[3]

Le cycle d'hystérésis présente la variation de la polarisation  $\vec{P}$  en fonction du champ électrique  $\vec{E}$ . Il peut être observé au moyen d'un montage de Sawyer-Tower composé d'un générateur de tension alternative d'électrodes d'un oscilloscope. Ce cycle est ainsi considéré comme étant la

signature de la ferroélectricité, Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est représenté par la figure(1.4) ci-dessous.

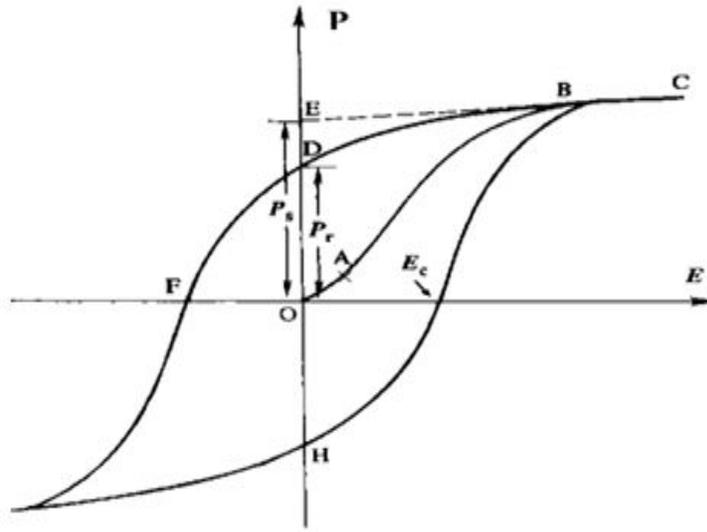


FIGURE 1.4 – Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  typique d'un matériau ferroélectrique

L'application d'un champ électrique faible entraîne une relation quasi-linéaire des deux variables  $\vec{E}$  et  $\vec{P}$  comme nous pouvons le constater sur le segment  $OA$ . Cela peut s'expliquer par le fait qu'un champ faible ne permet pas de réorienter tous les domaines ferroélectriques du cristal. Plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît (*segment AB*) jusqu'à ce que tous les domaines soient alignés avec le champ (*segment BC*) : c'est le stade de saturation pour lequel le cristal est monodomaine. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue mais ne retourne pas à zéro (*point D*) et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente  $P_r$ . La polarisation va s'annuler lorsque le champ  $\vec{E}$  appliqué dans la direction opposée, atteint une certaine valeur (*point F*) nommée champ coercitif. Comme précédemment, une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines et le cycle d'hystérésis est bouclé en renversant le champ  $\vec{E}$  une fois de plus.

## 1.4 Ferroélectricité dans les composés de types pérovskite

### 1.4.1 Composés pérovskites

Les composés à structure pérovskite ont pour formule chimique  $ABX_3$ , à symétrie cubique et

de paramètre d'ordre  $a_p$ , ce sont également une catégorie de matériaux ferroélectriques vu précédemment. Dans cette formule chimique, A et B sont des cations qui ne diffèrent que par leurs rayons, en effet le rayon de A est supérieur à celui de B. X est le plus souvent  $O^{2-}$  ou  $F^-$ . la structure pérovskite idéale présente un alignement parfait des octaèdres  $BX_6$  comme le montre la figure(1.5). Cependant dans les phases non polaires la pérovskite est cubique et peut se représenter de différentes manières selon que le cation que l'on choisit comme origine, deux types de représentation sont schématisés sur la figure(1.6) ; O représentant l'ion oxygène.

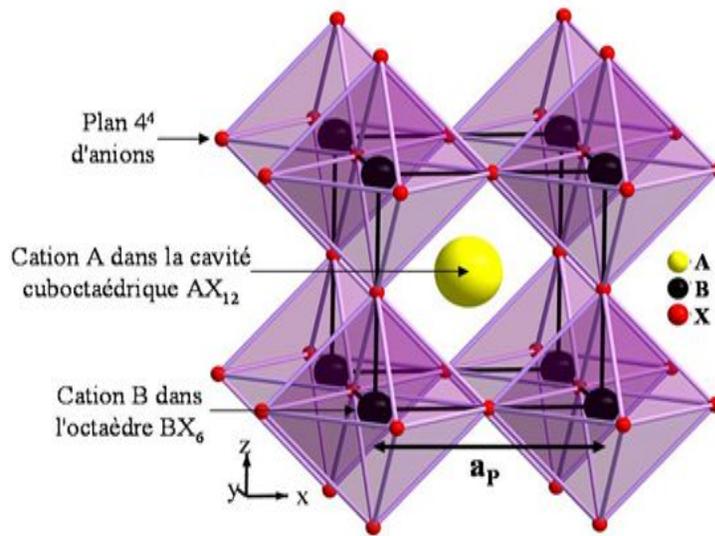


FIGURE 1.5 – Structure pérovskite idéale [5]

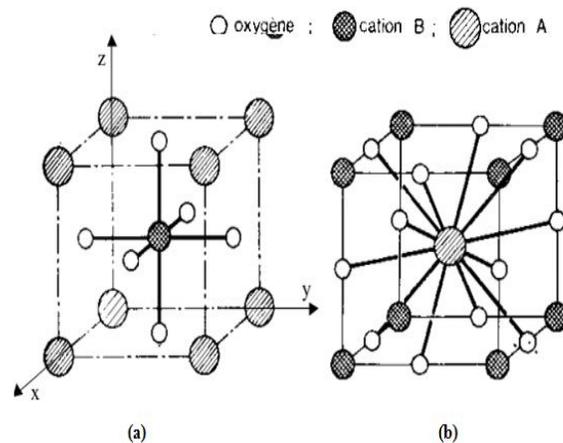


FIGURE 1.6 – Représentation d'une structure pérovskite [6]; (a) : Maille  $ABO_3$  avec origine en B; (b) : Maille  $ABO_3$  avec origine en A

### 1.4.2 Propriétés des composés ferroélectriques de type pérovskite

#### ■ Cas du titanate de baryum ( $BaTiO_3$ )

Le titanate de baryum a fait l'objet de nombreuses études depuis des dizaines d'années et ses propriétés sont parfaitement connues. Sa structure du type pérovskite est simple et il est ferroélectrique dans une gamme de température comprenant la température ambiante. Ainsi c'est un matériau qui se prête bien aux investigations expérimentales et qui entre dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques[7]. il existe sous quatre formes cristallines différentes, ce qui implique des paramètres de maille et des directions de polarisation spontanée différents en fonction de la structure considérée. Ces éléments sont regroupés dans le tableau suivant[8] :

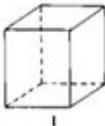
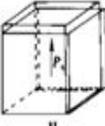
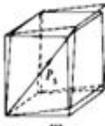
Formes cristallines	Températures d'existence (°C)	Paramètres de maille (Å)			Schémas polarisation spontanée [3]
		a	b	c	
Cubique	> 120	3,99	3,99	3,99	
Quadratique	0 < T < 120	3,995	3,995	4,034	
Orthorhombique	- 90 < T < 0	4,0185	3,968	4,016	
Rhomboédrique	T < -90	4,0024	4,0028	4,002	

FIGURE 1.7 – Propriété du titanate de baryum en fonction de la température

Le titanate de baryum possède une phase paraélectrique avec une symétrie cubique lorsque la température est supérieure à celle de curie ( $120^{\circ}C$ ). sous ses trois autres formes polaires, le titanate de baryum est ferroélectrique et l'axe polaire est dirigé suivant la direction de la

déformation, soit :

- Pour la phase quadratique : la direction de l'axe de la maille est  $[001]$  ;
- Pour la phase orthorhombique : une direction joignant le milieu de deux arêtes opposées  $[110]$  ;
- Pour la phase rhomboédrique : une direction joignant deux sommets opposés  $[111]$  ;

#### ■ Cas du titanate strontium ( $SrTiO_3$ )

Le titanate de strontium est le matériau paraélectrique par excellence. En effet, il a une structure pérovskite cubique parfaite et n'est donc pas ferroélectrique à température ambiante. L'aptitude du  $SrTiO_3$  d'être ferroélectrique à très basse température a rendu les travaux sur ce sujet assez conflictuels. Cependant certains chercheurs ont montré que la température de curie du  $SrTiO_3$  avoisine  $110K$ . il présente un paramètre de maille  $a = 0,3904nm$  et une densité  $d = 5,12$ . A une température de  $4K$  et à des fréquences inférieures à quelques centaines de gigahertz, le titanate de strontium possède une permittivité relative supérieure à  $20000$ [9]. A cela s'ajoute des pertes diélectriques faibles à ces fréquences de fonctionnement, ces caractéristiques font de lui un candidat attractif pour des applications de type déphasage et circuits accordables en fréquence [9]. Ces performances à très faible température lui permettent d'être régulièrement associé à certains supraconducteurs [10] ; cependant, cela pose un évident problème d'encombrement d'utiliser un système cryogénique pour bénéficier des avantages du  $SrTiO_3$ . Pour toutes ces raisons, la solution solide des titanates de baryum et de strontium est extrêmement utilisée et donne naissance à de nouveaux composés : le titanate de baryum et de strontium, de formule chimique  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  appelé *BST*. C'est l'une des solutions solides les plus étudiées en massif, d'une part, pour des applications capacitives, mais aussi sous forme de couches minces pour intégrer des capacités dans les dynamic Random Access memories (*DRAM*), ou encore en tant que diélectrique non linéaire dans des dispositifs microondes[11].

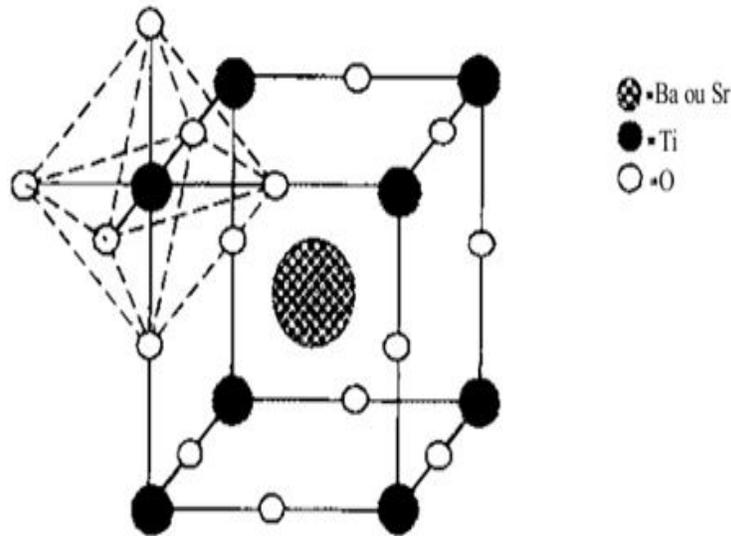


FIGURE 1.8 – Représentation de la structure de BST[4]

Le *BST* est une solution solide complète car les titanates de baryum et de strontium sont complètement miscibles. La structure du *BST* est cubique et le centre du cube est soit représenté par un atome de baryum soit par un atome de strontium (figure 1.8). cela implique que le vecteur de polarisation spontanée a le même comportement que dans le  $BaTiO_3$  et suit un des axes du cristal [100], [110], [111]. En fonction du taux de strontium (représenté par la variable  $x$  de la formule brute du *BST*) dans la solution solide, la température de curie du *BST* varie. Plus la quantité de *Sr* augmente, plus la température de curie diminue ; l'intervalle de température est borné par la température de curie de  $BaTiO_3$  (400 K) et celle de  $SrTiO_3$  (110 K)[11]. La possibilité de contrôler facilement cette température de curie en fixant le taux de strontium  $x$  permet d'optimiser les propriétés diélectriques ou optiques en fonction de l'application visée, les propriétés du matériau se verront modifiées par l'ajout de strontium et donc par la variation du paramètre de la maille. Depuis quelques années, les matériaux ferroélectriques en général et le *BST* en particulier ont connu un regain d'intérêt grâce notamment au développement des couches minces qui a permis d'utiliser certaines de leurs propriétés pour des applications récentes telles que les dispositifs microondes accordables en fréquence.

## 1.5 Transition de phase ferroélectrique

La compréhension des propriétés ferroélectriques d'un matériau passe par celle des transitions de phases qu'il présente. Un composé dit ferroélectrique ne l'est en général que dans un domaine de température et de pression donné, la plupart des ferroélectriques présentent une phase paraélectrique à suffisamment haute température. La température de transition paraélectrique-ferroélectrique est appelée température de curie  $T_c$ .

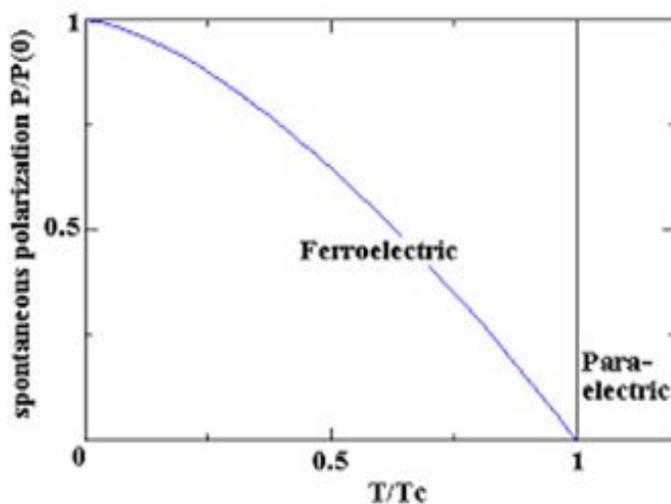


FIGURE 1.9 – Polarisation spontanée en fonction de la température dans les matériaux ferroélectriques

Une transition de phase ferroélectrique peut être étudiée expérimentalement par des mesures de constante diélectrique ou de polarisation. Habituellement on observe des anomalies des propriétés diélectriques à la température de curie  $T_c$ . la forme d'évolution de la polarisation, de la constante diélectrique, ou de toute autre grandeur physique reliée dépend des détails de la nature de la transition. Par exemple, une évolution continue de la polarisation de 0 dans la phase paraélectrique à une valeur finie dans la phase ferroélectrique est la signature d'une transition de second ordre selon la théorie de Landau. Dans une transition de premier ordre en revanche, elle peut présenter une discontinuité à la température de transition.

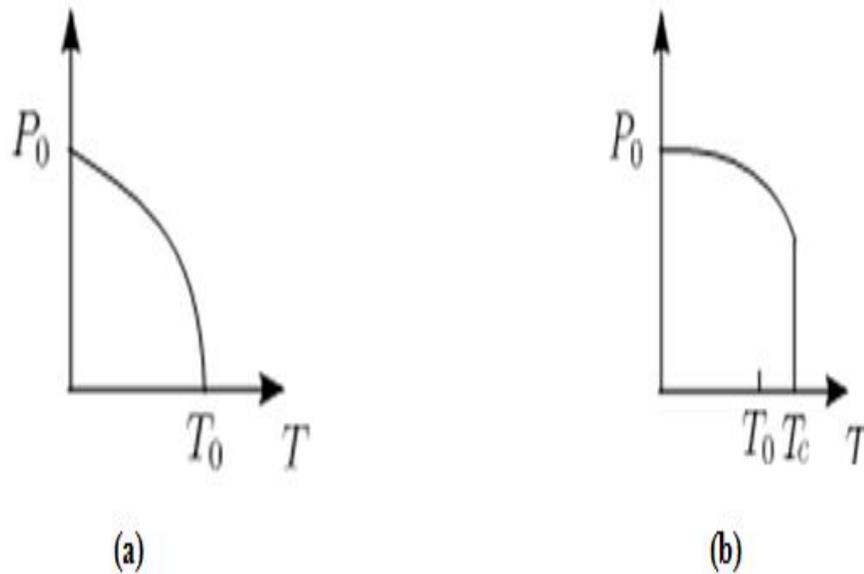


FIGURE 1.10 – Courbe de variation de la polarisation en fonction de la température (b) : transition de premier ordre ; (a) : transition de second ordre

On distingue généralement deux sortes de transitions ferroélectriques : les transitions ordre-désordre et les transitions displacives.

### 1.5.1 la transition ordre-désordre

Dans la phase paraélectrique, le composé présente une polarisation à l'échelle de la maille du cristal. Toutefois, ces dipôles permanents ne sont pas corrélés d'une maille à l'autre ; la polarisation macroscopique est donc nulle. Au contraire dans la phase ferroélectrique, les moments dipolaires des différentes mailles s'ordonnent, il y a alors apparition d'une polarisation macroscopique. Nous pouvons donc dire que, à  $T > T_c$ , la polarisation moyenne est nulle en raison de l'orientation aléatoire des groupements moléculaires polaires. A  $T < T_c$ , la réorientation de ces ions ou de ces groupements moléculaires polaires entraîne l'existence d'une polarisation spontanée. La structure cristalline est peu affectée et les effets thermiques mis en jeu sont faibles.

### 1.5.2 la transition displacive

Originaire du mot anglais displace qui veut dire déplacer, dans ce type de transition, le moment dipolaire est inexistant dans la phase paraélectrique même au point de vue microscopique, généralement pour des raisons de symétrie cristalline ; le moment dipolaire apparaît au moment de la transition car le déplacement des atomes crée des dipôles orientés selon l'axe de déplacement. Egalement dans ce type de transition, la maille cristalline se déforme spontanément à la température de transition. La structure cristalline est sensiblement affectée, les déplacements

atomiques sont très inférieurs aux distances interatomiques et les effets thermiques relativement importants. On rencontre ce type de transition de phase beaucoup plus dans les structures pérovskites. Ces deux modèles de transitions sont des modèles idéalisés. Dans un système réel, on peut trouver des transitions de phases qui présentent des caractéristiques mixtes, on a par exemple longtemps considéré que le titanate de plomb était l'exemple type d'une transition displacive, toutefois des aspects caractéristiques d'une transition ordre-désordre ont également été mis en évidence [12]. Ainsi donc ces deux mécanismes se distinguent par la nature du paramètre d'ordre de la transition, dans le cas d'une transition displacive, le paramètre d'ordre correspond à un déplacement d'un ou de plusieurs atomes par rapport aux autres alors que dans le cas d'une transition ordre-désordre, il se définit en terme de variation de la probabilité de présence d'un ion sur plusieurs sites.

## 1.6 Théories de la ferroélectricité

### 1.6.1 Théorie du mode mou

La théorie dite du mode mou est un modèle théorique de transition de phase ferroélectrique dans lequel un mode de vibration du réseau cristallin (*phonon*) joue un rôle prédominant. Le cas le plus couramment étudié et exposé est celui d'une transition de phase en fonction de la température, mais la théorie n'y est pas limitée. Par ailleurs, elle peut aussi s'appliquer aux transitions de phases ferroélastiques. On considère un cristal présentant à hautes températures une structure paraélectrique de haute symétrie et en dessous de sa température de curie  $T_c$  une structure ferroélectrique de symétrie plus basse. Le mode de vibration d'intérêt est un mode de phonon dit polaire, c'est-à-dire qui s'accompagne d'une oscillation de la polarisation électrique. Dans la phase paraélectrique à haute température, la polarisation oscille autour 0 mais reste nulle en moyenne. au fur et à mesure que l'on baisse la température, la fréquence du phonon polaire baisse, et la vibration ralentit. On parle d'amollissement du mode. A la température critique, la fréquence tombe à 0, ce qui signifie que la structure paraélectrique devient instable. Le cristal bascule alors dans la phase ferroélectrique. La théorie du mode mou permet d'expliquer le pic de la constante diélectrique qui est caractéristique d'une transition de phase ferroélectrique. En effet la fréquence du mode mou est liée à la permittivité diélectrique via la relation de Lyddane-Sachs-Teller.

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty \times \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \quad (1.5)$$

Avec :  $\omega_L$  et  $\omega_T$  les fréquences optique longitudinale et transversale du cristal.

### 1.6.2 Théorie de Landau

L'application de la théorie de Landau des transitions de phases aux ferroélectriques est souvent appelée théorie de Landau-Devonshire, en référence aux travaux fondateurs de Devonshire publiés en 1954. Comme toute application de la théorie de Landau, il s'agit d'une théorie phénoménologique issue d'une approche thermodynamique qui permet de rendre compte de manière quantitative de l'évolution des propriétés physiques d'un ferroélectrique au cours de ses transitions de phase : polarisation, constante diélectrique, etc. Dans cette approche, on développe le potentiel de Landau comme un polynôme en fonction de la polarisation qui joue le rôle de paramètre d'ordre primaire. La version la plus simple de la théorie consiste à se limiter à une seule composante de la polarisation et non trois comme dans le système simplifié, seuls des coefficients d'exposants pairs interviennent dans le potentiel pour des raisons de symétrie. Limiter le développement au terme d'ordre 6 permet de couvrir les cas les plus usuels. De plus, on fait l'approximation que le premier coefficient dépend linéairement de la température autour de la température de curie  $T_0$ . Ceci conduit à écrire :

$$L(P) = \frac{A}{2}(T - T_c)P^2 + \frac{B}{4}P^4 + \frac{C}{6}P^6 \quad (1.6)$$

L'analyse des ferroélectriques existants montre que les coefficients A et C sont positifs [13]. Le signe du coefficient B détermine l'ordre de transition :  $B < 0$  correspond à une transition du premier ordre,  $B > 0$  à une transition du second ordre. Le cas intermédiaire  $B = 0$  correspond à une transition dite tricritique.

## 1.7 Applications de la ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques intéressent tant les physiciens que les industriels. Leurs constituants de base ont des dipôles électriques spontanément alignés, ce qui crée une polarisation électrique ; il suffit d'appliquer un champ électrique d'intensité supérieure à un certain seuil pour changer la direction de cette polarisation. Les théoriciens y voient un modèle expérimental pour tester leurs recherches sur les transitions de phase. Pour les industriels, les applications potentielles des ferroélectriques sont nombreuses : stockage d'information binaire dans les mémoires numériques, capteurs, catalyseurs commutables, électronique à basse puissance etc.

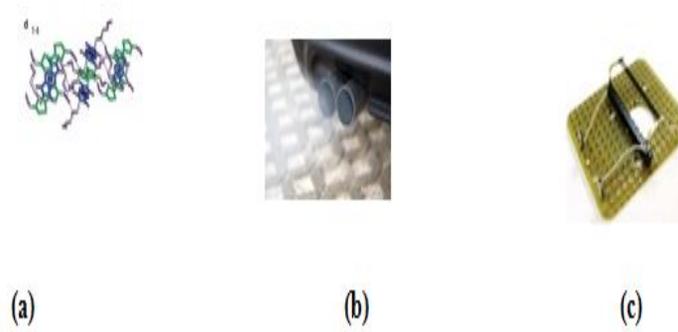


FIGURE 1.11 – (a) Mémoires ferroélectriques ; (b) Pot d'échappement d'un moteur diesel ; (c) Muscles artificiels à nanotubes

Les mémoires ferroélectriques contrôlées à température ambiante pourraient offrir une alternative plus performante aux matériaux magnétiques utilisés dans les disques durs. Les catalyseurs commutables permettent une réduction par catalyse du monoxyde de carbone dans le pot d'échappement d'un moteur diesel. A partir des nanotubes de carbone, des chercheurs américains ont réalisé des rubans ultralégers très rigides dans une direction et très élastiques dans les deux autres. Notons toutefois que ces diverses utilisations nécessitent de bien connaître le comportement des ferroélectriques lorsque le champ électrique appliqué est proche de la valeur pour lequel une nouvelle orientation de la direction de polarisation devient énergétiquement stable. En particulier, comment s'effectue le changement de polarisation ? alors que ce point fait débat depuis plus d'une dizaine d'années, une équipe du laboratoire national Argonne de l'université d'illinois du nord, et de l'université Paul Cézanne(marseille) vient d'apporter une réponse inattendue grâce à un dispositif qui lui permet d'observer avec précision l'inversion de polarisation dans un film ferroélectrique ultra fin.

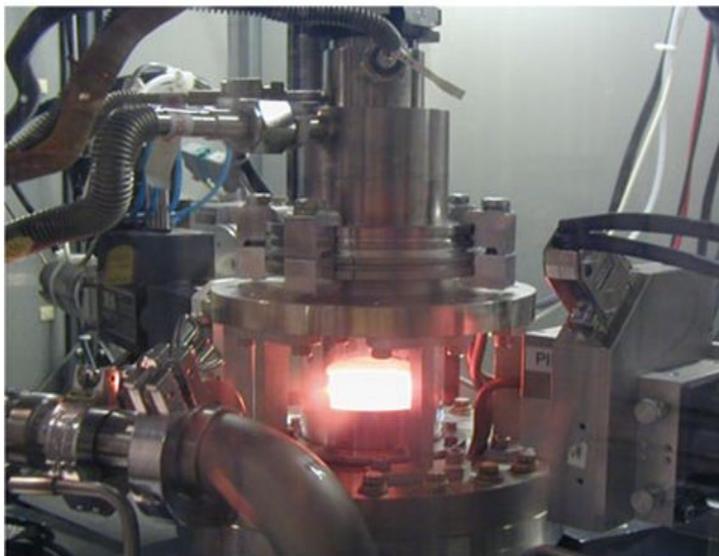


FIGURE 1.12 – Montage de l'expérience de fabrication du film de titanate de plomb par dépôt chimique organo-métallique à haute température sur un substrat

L'échantillon fabriqué est ensuite refroidi à une température entre 250 et 600°C, et l'inversion de la polarisation électrique est obtenue en jouant sur la teneur en oxygène de l'enceinte. L'échantillon est étudié avec des rayons X produits par un synchrotron ultrabrillant. Outre les applications citées plus haut, les matériaux ferroélectriques ont été utilisés pour le développement des différents types de condensateurs. Ces dispositifs sont réalisés à partir des diélectriques présentant une permittivité très élevée. Ces dernières années, de nouvelles applications des matériaux ferroélectriques sont apparues dans différents domaines. On peut rappeler les dispositifs (*PTCR*), c'est-à-dire les résistances à coefficient différents domaines, de température positif, les tenseurs pyro et piézoélectriques et les dispositifs électro-optiques. Les céramiques diélectriques font l'objet également d'études de développement important. Nous avons les résonateurs diélectriques, les substrats multicouches pour circuits rapides, la protection contre les dispositifs microondes, les absorbants hyperfréquences pour la furtivité et même le filtrage microonde. En électronique, les applications des matériaux diélectriques et ferroélectriques se trouvent généralement dans le domaine des mémoires. Les plus connus sont les mémoires non volatiles *DRAM* (Dynamic Random Access Memory) utilisant un matériau diélectrique et *FRAM* (Ferroelectric Random Access Memory) intégrant un matériau ferroélectrique pour le stockage des informations. Compte tenu de leur faible temps d'accès et de leur faible consommation, les mémoires ferroélectriques *FRAM* sont surtout développées pour les applications cartes à puces sans

contact (par de contact physique entre la carte et le lecteur). L'expansion de ces applications est si rapide qu'il est important d'optimiser la fabrication de ces matériaux et de développer des modèles permettant de mieux appréhender la dégradation de leurs propriétés, ceci afin de produire des dispositifs plus fiables.

## 1.8 Couches minces

Une couche mince (thin film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètre [14]. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés :

- Dans la fabrication de composants électroniques tels que des cellules photovoltaïques en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices ;
- Pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique.
- Pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres anti-reflets ou miroirs)[14].

Les couches minces étant des nano-objets dans une direction de l'espace, les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions. Par exemple, un matériau est isolant lorsqu'il est de dimensions macroscopique et peut devenir conducteur électrique sous forme de couche mince du fait de l'effet tunnel. Le développement des matériaux sous forme de films a contribué à une explosion des performances de l'électronique professionnelle et grand public en abaissant notamment le cout des composants par une production de masse. Ainsi depuis l'invention du transistor en 1947, on a assisté à l'intégration de plusieurs milliers de composants (tels que les composants semi-conducteurs par exemple) permettant de banaliser des appareils comme les calculatrices ou les micro-ordinateurs personnels, avec des capacités de calcul et de mémoire largement supérieures aux premiers ordinateurs. Les films peuvent être élaborés à partir d'une gamme quasi-infinie de composition si on considère les éléments de base et leurs alliages tels que les matériaux conducteurs, isolants, réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères entre autres. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs proprié-

tés physiques, électriques, magnétiques, et optiques dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt [15].

### 1.8.1 Intérêts des couches minces

L'importance grandissante des couches minces et notamment celle des matériaux ferroélectriques peut s'expliquer par plusieurs raisons. La première raison, plutôt générale, est la tendance à la miniaturisation des composants électroniques qui a conduit au développement de circuits basés sur des films représentant seulement une fraction de volume de ceux comportant des céramiques massives ou des matériaux monocristallins. Dans le même ordre d'idée les films sont beaucoup moins onéreux que les monocristaux et de plus, ils peuvent représenter des motifs différents et être déposés sur les substrats de géométries diverses. Enfin, les nouvelles technologies, employées pour les systèmes de communication sans fil notamment, nécessitent des matériaux dits intelligents qui possèdent intrinsèquement la ou les propriétés recherchées. Dans ce cas précis, l'emploi de matériaux ferroélectriques semble parfaitement adapté. Cependant, leur intégration à l'état massif est impossible d'une part à cause des tensions de polarisation énormes (1000V environ) nécessaire à la création d'un champ suffisant pour faire varier la permittivité relative du matériau ; d'autre part, à cause des pertes importantes générées par ces matériaux massifs empêchant d'avoir un facteur de qualité suffisamment grand pour travailler aux fréquences microondes[16]. L'utilisation de films, de *BST* par exemple, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, permet de réduire significativement la tension de polarisation puisque 10V sont dans ce cas suffisants pour engendrer un champ  $\vec{E}$  du même ordre de grandeur que dans le cas du massif [11].

### 1.8.2 Différentes techniques de dépôt des couches minces : cas du titanate de baryum et de strontium

Le *BST* peut être déposé en couches minces au moyen de plusieurs techniques qui ont chacune une influence différente sur la croissance du *BST* et sur ses propriétés. Nous avons entre autres :

- Les dépôts par Metal Organic Chemical Vapour Deposition (figure 1.12)
- Les dépôts par voie sol-gel [17] (figure 1.13.a)
- Les dépôts par pulvérisation cathodique magnétron [18] (figure 1.13.b)
- Les dépôts par ablation laser (figure 1.13.c)

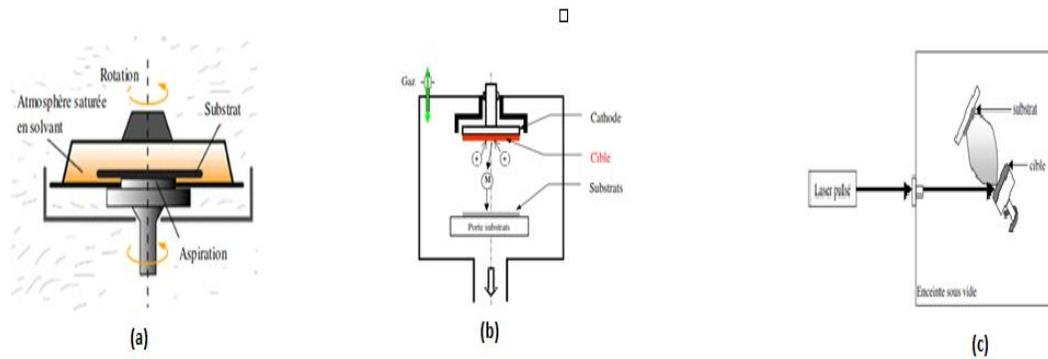


FIGURE 1.13 – Différentes techniques de dépôt des couches minces : cas du titanate de baryum et de strontium citées plus haut

### 1.8.3 Films ultra-minces

Ce sont des films dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 12 nanomètres, ces films ont aussi bien les intérêts industriels et scientifiques que les couches minces.

## 1.9 Conclusion

Au terme de ce chapitre nous pouvons constater que la ferroélectricité était et reste d'actualité car, au regard de ses multiples applications précisément en électronique et en informatique elle ne saurait faire l'objet d'un quelconque mépris. cependant il serait encore plus intéressant de l'utiliser pour d'autres fins, comme par exemple la détermination de l'épaisseur critique d'un film ferroélectrique ultra-mince.

# DÉTERMINATION DE L'ÉPAISSEUR CRITIQUE DU FILM ULTRA-MINCE

---

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous proposons de rappeler l'équation de Clausius-Clapeyron, la théorie de Landau sur la transition de phase, les équations du mouvement pour un oscillateur harmonique en mode polaire, l'énergie libre de Gibbs par unité de surface pour un film ferroélectrique uniaxial. Enfin, l'utilisation conjointe de cette théorie et de ces équations nous permettra de trouver l'épaisseur critique du film ferroélectrique.

## 2.2 Équation de Clausius-Clapeyron

La stabilité thermodynamique des matériaux pour la transition de phase à basse température nécessite une considération spéciale car la troisième loi de la thermodynamique implique que l'entropie du système change à la température 0 absolu. Pour une transition de phase structurale, cette troisième loi conduit à une saturation quantique du paramètre d'ordre. La saturation quantique affecte la variation du paramètre d'ordre avec la température uniquement, les autres variables qui contrôlent la transition de phase ne sont pas influencées. Lorsque la pression ou un champ électrique externe sont associés aux autres paramètres d'ordres, la valeur du zéro devient essentiellement arbitraire. La formule de Clapeyron ou relation de Clausius Clapeyron est une relation permettant de définir l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre au cours d'un changement d'état physique d'un corps pur. La connaissance expérimentale de cette évolution de la pression en fonction de la température d'équilibre permet la détermination de la chaleur latente  $L$  du changement d'état ou plus gé-

néralement du changement de phase.

### ■ Enoncé de la formule de Clapeyron

A température  $T$  donnée, un changement de phase d'un corps pur d'une phase notée  $\alpha$  à une autre notée  $\beta$  s'effectue à pression constante, ce que l'on représente sur un diagramme de phase. Si l'on étudie ce changement d'état sur une large plage de température, la pression de changement d'état  $P^{\alpha,\beta}$  varie en fonction de la température selon la formule de Clapeyron.

Rappelons que :

- $T$  est la température de changement d'état ;
- $P^{\alpha,\beta}$  est la pression de changement d'état à la température  $T$  ;

Il importe également de rappeler que, la formule de Clapeyron que nous allons démontrer dans la suite de notre travail n'est valable que dans le cas d'une transition de phase du premier ordre et non pas pour les transitions de deuxième ordre.

### ■ Démonstration de la formule de Clapeyron

Un changement d'état physique est une transformation de la matière, il est caractériser par la coexistence de deux phases pures d'une même espèce chimique et s'effectue généralement à température et pression constantes. Considérons le changement d'état d'un corps pur  $C$  défini par l'équation suivante , mettant en jeu les phases  $\alpha$  et  $\beta$  à pression et température constantes :



A l'équilibre des phases, les potentiels chimiques  $\mu$  du corps pur dans les deux phases sont égaux :

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad (2.2)$$

Si l'on modifie la température initiale de l'équilibre pour une autre température , tout en restant à l'équilibre des deux phases, alors la pression d'équilibre passe de  $P$  à  $P + dP$  , et les potentiels chimiques passent respectivement de  $\mu^\alpha$  à  $\mu^\alpha + d\mu^\alpha$  et de  $\mu^\beta$  à  $\mu^\beta + d\mu^\beta$  .

Les potentiels chimiques des deux phases sont toujours égaux lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre. On peut écrire pour le nouvel état d'équilibre :

$$\mu^\alpha + d\mu^\alpha = \mu^\beta + d\mu^\beta \quad (2.3)$$

D'où l'égalité des variations des deux potentiels chimiques :

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta \quad (2.4)$$

Selon la relation de Gibbs-Duhem appliquée à n moles de corps purs, la variation du potentiel chimique vaut :

$$n.d\mu = V.dP - S.dT \quad (2.5)$$

En divisant les deux membres de (2.5) par n, on obtient :

$$d\mu = \frac{V}{n}dP - \frac{S}{n}dT \quad (2.6)$$

D'où la relation suivante :

$$d\mu = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad (2.7)$$

Avec :

- $\bar{V} = \frac{V}{n}$  le volume molaire du corps pur à P et T
- $\bar{S} = \frac{S}{n}$  l'entropie molaire du corps purs à P et T

Il s'ensuit en déclinant l'expression pour chacune des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , et en considérant l'égalité des variations des potentiels chimiques(2.4)

$$\bar{V}^\beta .dP - \bar{S}^\beta .dT = \bar{V}^\alpha .dP - \bar{S}^\alpha .dT \quad (2.8)$$

En factorisant cette équation, nous obtenons :

$$\left(\bar{V}^\beta - \bar{V}^\alpha\right) .dP = \left(\bar{S}^\beta - \bar{S}^\alpha\right) .dT \quad (2.9)$$

D'où la relation :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}^\beta - \bar{S}^\alpha}{\bar{V}^\beta - \bar{V}^\alpha} \quad (2.10)$$

En introduisant la chaleur latente  $L^{\alpha,\beta}$ , l'entropie de changement d'état de n moles de corps pur vaut :

$$S^\beta - S^\alpha = n.\bar{S}^\beta - n.\bar{S}^\alpha = n. \left(\bar{S}^\beta - \bar{S}^\alpha\right) = \frac{n.L^{\alpha,\beta}}{T} \quad (2.11)$$

Or,  $\bar{S}^\beta - \bar{S}^\alpha = \frac{L^{\alpha,\beta}}{T}$

D'où :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L^{\alpha,\beta}}{T.(\bar{V}^\beta - \bar{V}^\alpha)} \quad (2.12)$$

On obtient ainsi la formule de Clapeyron suivante :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2.13)$$

Dans la limite classique,  $\Delta S$  est fréquemment proportionnelle à  $\Delta V$  , de ce fait, la transition de phase de température est une fonction linéaire de la pression. Cependant cette transition est

non linéaire à basse température  $T_c$ .

Nous pouvons de ce faire conclure que, le rapport  $\frac{\Delta S}{\Delta V}$  est fonction de la température comme le prévoit la troisième loi de la thermodynamique. Une étude de la mécanique quantique montre que la transition de température  $T_c$  dépend de l'interaction  $S$  appliquée selon les équations suivantes :

$T_C \sim (S - S_C)$  dans la limite classique.

$T_C \sim (S - S_C)^{\frac{1}{2}}$  dans la limite quantique.

S ici peut être la pression ou la composition chimique du corps. On constate donc que ces calculs montrent uniquement les deux cas limites sans toutefois expliquer le croisement entre les deux régimes. Il serait donc difficile voir impossible de l'utiliser dans un système comportant plusieurs phases d'interaction, d'où la nécessité d'introduire une autre théorie.

## 2.3 Théorie de Landau sur la transition de phase

Dans cette partie nous allons montrer comment la théorie de Landau sur les transitions de phase peut permettre de déterminer le diagramme de phase.

### 2.3.1 Énergie libre de Landau pour les transitions de second ordre

La théorie de Landau est une théorie à la fois macroscopique et thermodynamique qui décrit la dépendance de la température et de la pression des propriétés d'un matériel qui, à basse température appartient à un groupe de symétrie qui est un sous-groupe du même matériel à haute température, c'est le cas de plusieurs matériaux ferroélectriques cités au chapitre 1 ; à titre d'exemple, nous avons le titanate de baryum lors de la transition de la classe  $m3m$  à la classe  $4mm$ . Selon Landau, l'énergie libre excessive que la phase de basse température possède relativement à celle de haute température à une température quelconque  $T$  se met sous la forme :

$$G = \alpha Q + \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{3}bQ^3 + \frac{1}{4}BQ^4 + \dots \quad (2.14)$$

Avec :  $Q$  le paramètre d'ordre

$\alpha$ ,  $A$ ,  $b$ ,  $B$ , etc, les coefficients pouvant dépendre des paramètres comme : la température, la pression, les propriétés mécaniques ou électriques du matériel. Pour les matériaux ferroélectriques, le paramètre d'ordre est linéairement proportionnel à la polarisation spontanée. Le

matériau est à l'équilibre et l'énergie libre  $G$  est minimisée. nous avons alors :

$$\frac{dG}{dQ} = \alpha + AQ + bQ^2 + BQ^3 + \dots = 0 \quad (2.15)$$

$$\frac{d^2G}{dQ^2} = A + 2bQ + 3BQ^2 + \dots > 0 \quad (2.16)$$

À haute température, c'est-à-dire pour  $T > T_C$ ,  $Q = 0$ . D'après la première équation nous aurons  $\alpha = 0$ , et d'après la seconde, le coefficient  $A$  sera positif. Cependant à basse température,  $Q > 0$  et si  $b$  et  $B$  sont positifs,  $A$  doit être négatif pour que les deux équations puissent être satisfaites. Ainsi donc, pour avoir un  $A$  négatif à basse température et un  $A$  positif à haute température, Landau a posé :  $A = a(T - T_C)$  ou  $a$  est une constante positive et  $T_C$  la température critique encore appelée température de curie, on rappelle que les autres coefficients sont indépendants de la température. La nouvelle forme de l'énergie libre sera :

$$G = \frac{1}{2}a(T - T_C)Q^2 + \frac{1}{3}bQ^3 + \frac{1}{4}BQ^4 + \dots \quad (2.17)$$

Plusieurs transitions de phases inclus celles ferroélectriques sont de second ordre dans laquelle le paramètre d'ordre varie de façon continue lors de la transition, de se faire tous les termes en  $Q$  de puissance supérieure à 4 dans l'expression de l'énergie libre dite de Landau peuvent être négligées. Alors au point de transition de phase de température  $T_c$ , la première condition d'équilibre implique :

$$\frac{dG}{dQ} = 0 = a(T - T_C)Q + bQ^2 + BQ^3 \quad (2.18)$$

Pour que la condition puisse être vérifiée, on doit avoir

$$bQ^2 + BQ^3 = 0$$

Ce qui nous conduirait à avoir :

$$Q = 0 \text{ ou } Q = -\frac{b}{B}$$

Et donc pour que  $Q$  soit positif pendant la transition,  $b$  doit être nul. L'énergie libre de Landau pour une transition de second ordre se met alors sous la forme :

$$G = \frac{1}{2}a(T - T_C)Q^2 + \frac{1}{4}BQ^4 \quad (2.19)$$

Pour prendre en compte la validité de cette équation aussi bien à basse qu'à haute température, on modifie le terme quadratique [19] en posant :

$$T - T_C = \theta_S \left( \coth\left(\frac{\theta_S}{T}\right) - \coth\left(\frac{\theta_S}{T_C}\right) \right)$$

L'énergie de Landau prend alors la forme suivante :

$$G = \frac{a\theta_s}{2} \left( \coth \left( \frac{\theta_s}{T} \right) - \coth \left( \frac{\theta_s}{T_C} \right) \right) Q^2 + \frac{B}{4} Q^4 \quad (2.20)$$

$\theta_s$  Représente la température de croisement entre le comportement classique et le comportement quantique.

Typiquement, une transition se comporte de façon classique lorsque :

$$T > \frac{3\theta_s}{2}$$

### 2.3.2 Modélisation du diagramme de phase d'un matériau

Pour modéliser le diagramme de phase d'un matériel, il est important de considérer comment est-ce que les coefficients de l'équation de Landau seront affectés par le changement de la pression ou de la composition chimique. De se faire l'un des dispositifs les plus attractifs de la théorie de Landau sur les transitions de phase est l'utilisation du paramètre d'ordre. L'effet du changement de la pression est l'énergie due à l'excès de volume, cette énergie associée à la pression appliquée sera proportionnelle à  $pQ^2$  dans l'approximation harmonique. De façon similaire, l'énergie associée à une solution solide est proportionnelle à  $xQ^2$  avec x un paramètre variable de la composition. L'énergie libre totale de la transition de phase comme fonction de la température avec l'une de ces interactions x s'écrit sous la forme :

$$G = \frac{a\theta_s}{2} \left( \coth \left( \frac{\theta_s}{T} \right) - \left( \frac{\theta_s}{T_S} \right) \right) Q^2 + \frac{B}{4} Q^4 + \frac{a\theta_s}{2} x Q^2 \quad (2.21)$$

Ici, l'interaction entre Q et x ne varie pas de façon radicale avec la température, et comme nous sommes dans le cas de figure des transitions de second ordre,  $B > 0$ . Le point de transition est tel que les coefficients en  $Q^2$  s'annulent. Nous aurons donc :

$$\frac{a\theta_s}{2} \left( \coth \left( \frac{\theta_s}{T} \right) - \coth \left( \frac{\theta_s}{T_C} \right) \right) + \frac{a\theta_s k}{2} x = 0 \quad (2.22)$$

soit encore

$$\frac{a\theta_s}{2} \left( \left( \coth \left( \frac{\theta_s}{T} \right) - \coth \left( \frac{\theta_s}{T_C} \right) + kx \right) \right) = 0 \quad (2.23)$$

et enfin

$$\coth \left( \frac{\theta_s}{T} \right) - \coth \left( \frac{\theta_s}{T_C} \right) + kx = 0 \quad (2.24)$$

de cette dernière équation, nous exprimons la température sous la forme suivante :

$$T(p, x) = \frac{\theta_s}{\coth^{-1} \left( \coth \left( \frac{\theta_s}{T_C} \right) - kx \right)} \quad (2.25)$$

### ■ Différence entre la transition de phase de température classique et quantique

La figure suivante illustre la différence entre le diagramme de phase de température suivant les modèles classiques et quantiques.

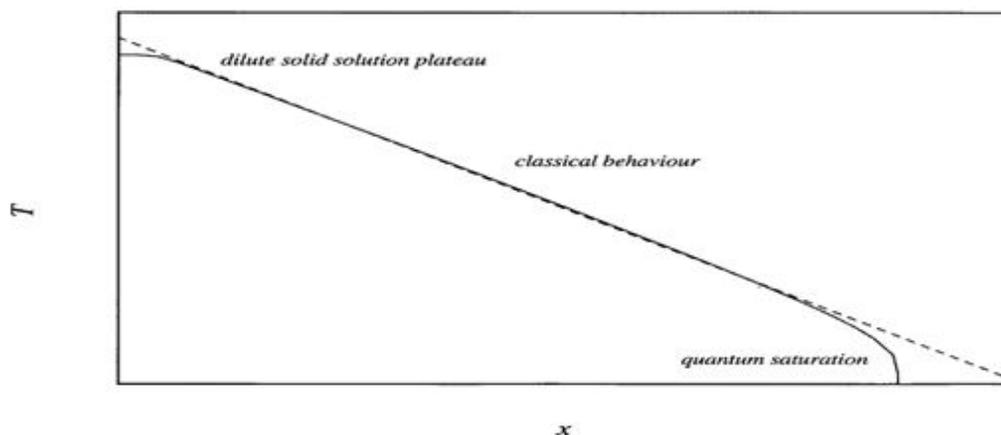


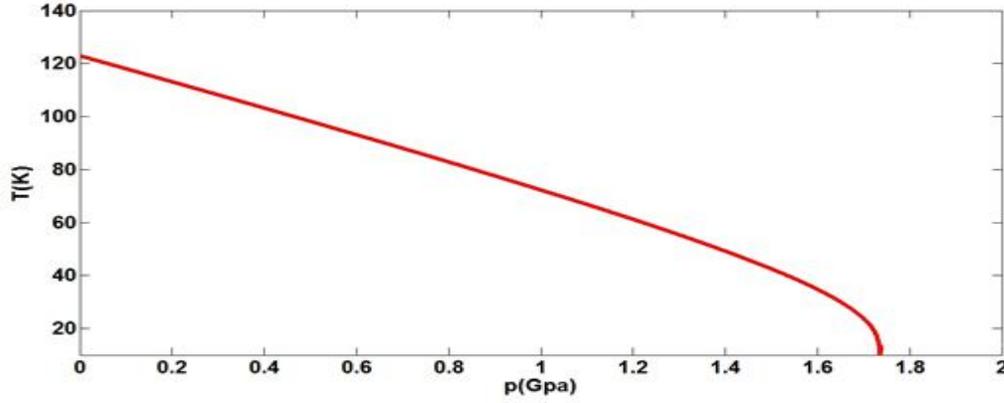
FIGURE 2.1 – Diagramme de phase de température prévu par le potentiel de Landau du point de vue classique (traits interrompus) et du point de vue quantique (traits forts).

### ■ Diagramme de phase du $KH_2PO_4$ (phosphate de dihydrogène et de potassium)

Ce composé est en effet un matériau ferroélectrique très étudié, l'exploitation de la relation (2.25) nous permet son diagramme de phase.

$T_C$ (K)	$\vartheta_s$ (K)	$K$
123	49	0.01892

TABLE 2.1 – Valeurs caractéristiques du  $KH_2PO_4$

FIGURE 2.2 – Diagramme de phase du  $KH_2PO_4$ 

La transition de phase ferroélectrique se produit autour de  $25K$ , la phase paraélectrique est stabilisée par les fluctuations quantiques.

## 2.4 Constante diélectrique relative d'un matériau ferroélectrique

En présence d'un champ électrique appliqué à un matériau ferroélectrique, un terme additionnel va s'ajouter dans l'expression de l'énergie libre de Landau. Ce terme est le produit du champ et de la polarisation, pour les raisons de simplicité, nous allons considérer le cas où le vecteur champ est parallèle au vecteur polarisation. L'énergie libre de Landau s'écrira alors sous la forme suivante :

$$G = \frac{1}{2}a(T - T_C)P^2 + \frac{1}{4}BP^4 - EP \quad (2.26)$$

D'après la première condition d'équilibre  $\frac{dG}{dP} = 0$  nous avons :

$$a(T - T_C)P + BP^3 - E = 0 \quad (2.27)$$

soit encore

$$E = a(T - T_C)P + BP^3 \quad (2.28)$$

or  $\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( \frac{dP}{dE} \right)_{P=P_S}$ , alors  $\left( \frac{dE}{dP} \right) = \frac{1}{\varepsilon_0 \chi}$ . d'après (2.28), nous avons :

$$\frac{dE}{dP} = a(T - T_C) + 3BP^2 \quad (2.29)$$

pour  $T > T_C$ , on pose  $P = 0$  et on obtient alors  $\frac{dE}{dP} = a(T - T_C)$ .

alors,  $\frac{1}{\varepsilon_0\chi} = a(T - T_C)$  et  $\chi = \frac{1}{\varepsilon_0 a(T - T_C)}$

donc :

$$\varepsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0 a(T - T_C)} \text{ pour } T > T_C \quad (2.30)$$

par contre pour  $T < T_C$ ,  $E = a(T - T_C)P + BP^3$ .

on a alors  $P[a(T - T_C) + BP^2] = 0$  soit

$P = 0$  ou bien  $a(T - T_C) + BP^2 = 0$

on tire

$$BP^2 = -a(T - T_C) = a(T_C - T) \quad (2.31)$$

nous aurons alors,

$$\frac{dE}{dP} = \frac{1}{\varepsilon_0\chi} = a(T - T_C) + 3a(T_C - T) = -a(T_C - T) + 3a(T_C - T) = 2a(T_C - T) \quad (2.32)$$

on obtient alors :

$$\varepsilon_0\chi = \frac{1}{2a(T_C - T)} \quad (2.33)$$

D'où :

$$\chi = \frac{1}{2a\varepsilon_0(T_C - T)} \quad (2.34)$$

Nous obtenons une fois de plus l'expression de la constante diélectrique sous la forme suivante :

$$\varepsilon = 1 + \frac{1}{2\varepsilon_0 a(T_C - T)} \quad (2.35)$$

L'allure de courbe caractéristique de cette constante est la suivante :

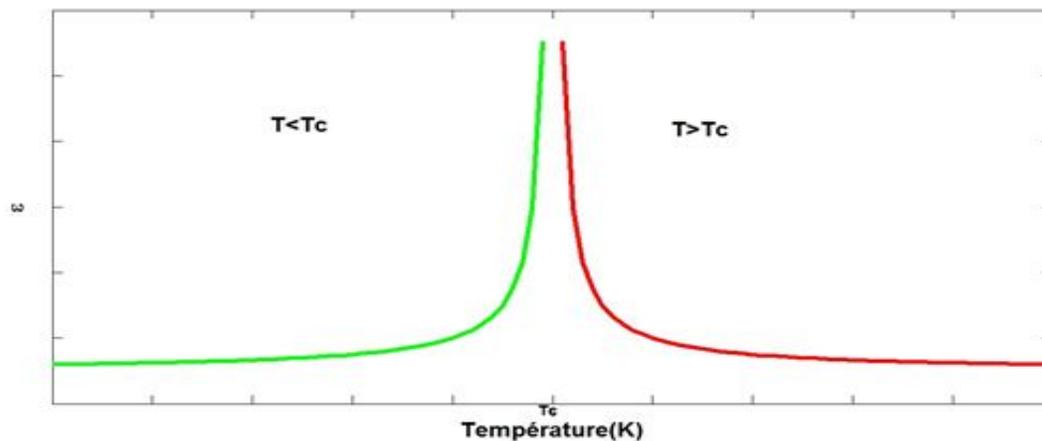


FIGURE 2.3 – Courbe de variation de la constante diélectrique

A partir de la courbe obtenue, nous constatons que la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique est maximale à sa température de curie.

## 2.5 Conception du mode mou de Ginzburg

On considère ici la polarisation spontanée dans les ferroélectriques displacives comme décalage de certaines mailles élémentaires du réseau, d'après Ginzburg l'équation du mouvement en mode polaire sous forme d'oscillateur harmonique atténué s'écrit sous la forme suivante :

$$\mu\ddot{P} + \nu\dot{P} = -\frac{\partial G}{\partial P} \quad (2.36)$$

avec :

$$G = \frac{\alpha}{2}P^2 - EP$$

En effet,  $G$  est l'énergie libre de Gibbs,  $E$  le champ électrique externe,  $\alpha = \alpha(T - T_c)$  le coefficient de Landau-Ginzburg et  $\nu$  le coefficient d'atténuation. Il importe de rappeler que ces équations sont écrites pour les faibles champs et polarisations, essayons de rappeler également l'expression de la fréquence de résonance.

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \alpha P - E \text{ et } -\frac{\partial G}{\partial P} = E - \alpha P \quad (2.37)$$

Nous aurons alors :

$$\mu\ddot{P} + \nu\dot{P} = E - \alpha P \quad (2.38)$$

soit :

$$\ddot{P} + \frac{\nu}{\mu}\dot{P} + \frac{\alpha}{\mu}P = \frac{E}{\mu} \quad (2.39)$$

La fréquence de résonance est donc :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (2.40)$$

La longueur d'onde correspondante est donnée par :

$$\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$$

## 2.6 Dispersion diélectrique de résonance dans les films ultra-minces

Considérons ici un film ferroélectrique uniaxial compris entre deux électrodes où la polarisation spontanée  $P$  est perpendiculaire à la surface du film et repérée aux positions  $z = \pm \frac{l}{2}$ .

Pour un champ électrique externe faible  $E$  appliqué au film, il y'a naissance d'une faible polarisation  $P$ . l'énergie libre de Gibbs par unité de surface s'écrit sous la forme [5, 10]

$$G = F_0 + \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} dz \left[ \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\delta}{2} \left( \frac{dP}{dz} \right)^2 - P(z) E \right] + \frac{\delta}{2l\lambda} \left\{ \left[ P \left( \frac{l}{2} \right) + P_m \right]^2 + \left[ P \left( -\frac{l}{2} + P_m \right) \right]^2 \right\} \quad (2.41)$$

En supposant que la fonction  $G$  est différentiable, nous aurons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial F_0}{\partial P} + \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} dz \left[ \frac{\partial}{\partial P} \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\partial}{\partial P} \frac{\delta}{2} \left( \frac{dP}{dz} \right) \left( \frac{dP}{dz} \right) - \frac{\partial}{\partial P} P(z) E \right] \\ + \frac{\partial}{\partial P} \frac{\delta}{2l\lambda} \left\{ \left[ P \left( \frac{l}{2} \right) + P_m \right]^2 + \left[ P \left( -\frac{l}{2} + P_m \right) \right]^2 \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.42)$$

or,

$$\frac{\partial F_0}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\delta}{2l\lambda} \left\{ \left[ P \left( \frac{l}{2} \right) + P_m \right]^2 + \left[ P \left( -\frac{l}{2} + P_m \right) \right]^2 \right\} = 0 \quad (2.43)$$

Nous obtenons alors

$$\frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} dz \left[ \frac{\partial}{\partial P} \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\partial}{\partial P} \frac{\delta}{2} \left( \frac{dP}{dz} \right) \left( \frac{dP}{dz} \right) - \frac{\partial}{\partial P} P(z) E \right] = 0 \quad (2.44)$$

D'où

$$\begin{aligned} \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} dz \left[ \alpha P + \delta \frac{d^2 P}{dz^2} - E \right] = 0 \\ \alpha P + \delta \frac{d^2 P}{dz^2} - E = 0 \\ \alpha P + \delta \frac{d^2 P}{dz^2} = E \end{aligned} \quad (2.45)$$

Cependant considérant la condition aux frontières

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \pm \frac{P}{\delta} \quad (2.46)$$

L'équation d'état en mode polaire sous la forme d'équation d'Euler-Lagrange s'écrit sous la forme suivante :

$$\alpha P - \delta \frac{d^2 P}{dz^2} = E \quad (2.47)$$

Les conditions aux frontières associées à ces équations étant les suivantes :

$$\left( P + \lambda \frac{dP}{dz} \right)_{z=\frac{l}{2}} = -P_m \text{ et } \left( P - \lambda \frac{dP}{dz} \right)_{z=-\frac{l}{2}} = -P_m$$

Avec  $P_m$  la polarisation additionnelle due à l'effet d'intégration.

$$\begin{aligned} \left( P + \lambda \frac{dP}{dz} \right)_{z=\frac{l}{2}} &= -P_m \\ P + \lambda \left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=\frac{l}{2}} &= -P_m \\ \lambda \left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=\frac{l}{2}} &= -P_m - P \end{aligned}$$

D'où

$$\left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=\frac{l}{2}} = -\frac{(P + P_m)}{\lambda} \quad (2.48)$$

De même

$$\begin{aligned} \left( P - \lambda \frac{dP}{dz} \right)_{z=-\frac{l}{2}} &= -P_m \\ -\lambda \left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=-\frac{l}{2}} &= -P_m - P \\ \left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=-\frac{l}{2}} &= \frac{P_m + P}{\lambda} \end{aligned} \quad (2.49)$$

En intégrant l'équation (2.47) membre à membre, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \alpha \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P dz - \delta \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} \frac{d^2 P}{dz^2} dz &= \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} E dz \\ \alpha \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P dz - \delta \left[ \frac{dP}{dz} \right]_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} &= E [z]_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} \\ \alpha \frac{l}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P dz - \delta \left( \left( \frac{dP}{dz} \right)_{\frac{l}{2}} - \left( \frac{dP}{dz} \right)_{-\frac{l}{2}} \right) &= El \end{aligned} \quad (2.50)$$

En remplaçant

$$\left(\frac{dP}{dz}\right)_{\frac{l}{2}} \text{ et } \left(\frac{dP}{dz}\right)_{-\frac{l}{2}}$$

par leur expressions, on obtient :

$$\begin{aligned} \alpha l \bar{P} + \delta \left( \frac{P + P_m}{\lambda} + \frac{P + P_m}{\lambda} \right) &= El \\ \alpha l \bar{P} + 2\delta \frac{(P + P_m)}{\lambda} &= El \\ \frac{\alpha}{2l} l \bar{P} + \frac{2\delta}{\lambda l} \bar{P} \frac{(P + P_m)}{\bar{P}} &= E \\ \frac{\alpha}{2l} l \bar{P} + \frac{2\delta}{\lambda l} \bar{P} \frac{(P + P_m)}{\bar{P}} &= E \end{aligned} \quad (2.51)$$

avec  $\bar{P}$  la polarisation moyenne.

En absence du champ de dépolarisation, on pose

$$\bar{P} \simeq P$$

L'équation (2.51) s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\alpha P + \alpha \frac{2\delta}{l\lambda\alpha} P \left( \frac{P + P_m}{P} \right) = E \quad (2.52)$$

Une transformation de cette équation nous permet d'obtenir

$$\begin{aligned} \alpha P \left[ 1 + \frac{2\delta}{\lambda l \alpha} P \left( \frac{P + P_m}{P} \right) \right] &= E \\ \alpha P \left[ 1 + \frac{2\delta}{\lambda l \alpha} \left( 1 + \frac{P_m}{P} \right) \right] &= E \end{aligned} \quad (2.53)$$

Cependant pour les films très minces  $P_m \gg P$  ce qui implique  $\frac{P_m}{P} \gg 1$  et  $\frac{2\delta}{\lambda l \alpha} \frac{P_m}{P} \gg 1$  L'équation (2.53) s'écrit alors sous la forme

$$\begin{aligned} \alpha P \left( 1 + \frac{2\delta}{\lambda l \alpha} \frac{P_m}{P} \right) &= E \\ \alpha P \frac{2\delta}{\lambda l} \frac{P_m}{P} &= E \\ P \frac{2\delta}{\lambda l} \frac{P_m}{P} &= E \end{aligned} \quad (2.54)$$

or,

$$G = \frac{\alpha}{2} P^2 - EP \quad (2.55)$$

En remplaçant (2.54) dans (2.55), on obtient :

$$G = \frac{\alpha}{2}P^2 - P\frac{2P\delta}{\lambda l}\frac{P_m}{P} = \frac{\alpha}{2}P^2 - P\frac{2\delta}{\lambda l}P_m \quad (2.56)$$

D'où

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \alpha P - \frac{2\delta}{\lambda l}P_m \quad (2.57)$$

Alors,

$$\begin{aligned} \mu\ddot{P} + \nu\dot{P} &= \frac{2\delta}{\lambda l}P_m - \alpha P \\ \ddot{P} + \frac{\nu}{\mu}\dot{P} &= \frac{2\delta}{\mu\lambda l}P_m - \frac{\alpha}{\mu}P = P \left( \frac{2\delta}{\mu\lambda l}\frac{P_m}{P} - \frac{\alpha}{\mu} \right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Toujours pour les films très minces,

$$\frac{2\delta}{\mu\lambda l}\frac{P_m}{P} \gg \frac{\alpha}{\mu} \quad (2.59)$$

D'où

$$\ddot{P} + \frac{\nu}{\mu}\dot{P} = \frac{2\delta}{\mu\lambda l}\frac{P_m}{P}P \quad (2.60)$$

De cette dernière équation nous déduisons la fréquence de résonance donnée par :

$$\omega_r^2 = \frac{2\delta}{\mu\lambda l}\frac{P_m}{P} \quad (2.61)$$

L'expression (2.61) n'est pas fonction de la constante  $\alpha$  qui est la signature du mode mou, de ce constat, nous pouvons donc dire que cette fréquence de résonance ne montre aucune nature du mode mou, ce qui nous conduit à conclure que pendant la transition de phase d'un ferroélectrique à volume important à un ferroélectrique ultra-mince, il y a également une transition de phase de la nature du mode.

De la formule (2.61) nous pouvons trouver l'épaisseur critique du film, en effet :

$$\frac{\omega_r^2}{\omega_0^2} \approx \frac{l_r}{l} \quad (2.62)$$

D'où

$$l_r \approx \frac{\omega_r^2}{\omega_0^2}l \quad (2.63)$$

Or

$$\omega_0^2 = \frac{\alpha}{\mu}$$

Nous obtenons alors :

$$l_r \approx \frac{2\delta}{\mu\lambda l}\frac{P_m}{P}\frac{\mu}{\alpha}l \approx \frac{2\delta P_m}{\alpha\lambda P} \quad (2.64)$$

Etant donnée

$$\alpha = \alpha' (T - T_0)$$

Alors

$$l_r \approx \frac{2\delta}{\alpha' (T - T_0)} \frac{P_m}{P} \quad (2.65)$$

## 2.7 Conclusion

En guise de conclusion de ce chapitre nous pouvons dire que le mécanisme de la transition de phase ferroélectrique ensemble avec le mode mou conduit à l'existence d'une épaisseur critique  $l_r$ , mais aussi que dans les films minces ferroélectriques, le mode mou n'existe pas.

# RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

---

## 3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous nous sommes limités à trouver l'épaisseur critique d'un film ultra-mince ferroélectrique en considérant l'énergie libre de Ginzburg à l'ordre 2. Dans le présent chapitre nous nous proposons dans un premier temps à considérer cette énergie jusqu'à l'ordre 4, mais aussi tenir compte du champ de dépolarisation pour de nouveau estimer cette épaisseur.

## 3.2 Epaisseur critique du film ultra-mince ferroélectrique avec énergie libre de Ginzburg à l'ordre 4

Dans cette section, nous supposons que l'énergie libre de Gibbs par unité de surface s'écrit plutôt sous la forme :

$$G = F_0 + \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} dz \left[ \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{B}{4} P^4 + \frac{\delta}{2} \left( \frac{dP}{dz} \right)^2 - P(z) E \right] + \frac{\delta}{2l\lambda} \left\{ \left[ P \left( \frac{l}{2} \right) + P_m \right]^2 + \left[ P \left( -\frac{l}{2} + P_m \right) \right]^2 \right\} \quad (3.1)$$

en supposant que la fonction G est une fois de plus différentiable et en appliquant la condition d'équilibre

$$\frac{dG}{dP} = 0$$

Nous obtenons l'équation suivante :

$$\delta \frac{d^2 P}{dz^2} + BP^3 + \alpha P = E \quad (3.2)$$

En considérant la condition aux frontières

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \pm \frac{P}{\delta}$$

L'équation d'état en mode polaire sous la forme d'équation d'Euler-Lagrange s'écrit sous la forme suivante :

$$\alpha P + BP^3 - \delta \frac{d^2 P}{dz^2} = E \quad (3.3)$$

Les conditions aux frontières associées à cette équation est la suivante :  $(P + \lambda \frac{dP}{dz})_{z=\frac{l}{2}} = -P_m$  et  $(P - \lambda \frac{dP}{dz})_{z=-\frac{l}{2}} = -P_m$

Comme nous l'avons vu au chapitre 2 , un simple détachement de ces conditions conduit à :

$$\begin{aligned} \left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=\frac{l}{2}} &= -\frac{(P + P_m)}{\lambda} \\ \left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=-\frac{l}{2}} &= \frac{P_m + P}{\lambda} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Une intégration membre à membre de cette équation conduit à :

$$\alpha \frac{l}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P dz + B \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P^3 dz - \delta \left( \left( \frac{dP}{dz} \right)_{\frac{l}{2}} - \left( \frac{dP}{dz} \right)_{-\frac{l}{2}} \right) = El \quad (3.5)$$

En remplaçant les expressions (3.4) dans (3.5), et en tenant compte du fait que

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P dz \\ \bar{P}^3 &= \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P^3 dz \end{aligned}$$

Nous obtenons l'équation suivante :

$$\alpha \bar{P} + B \bar{P}^3 + \alpha \frac{2\delta}{l\lambda\alpha} \bar{P} \left( \frac{P + P_m}{\bar{P}} \right) = E \quad (3.6)$$

Etant donné que nous sommes en absence du champ de dépolarisation, on pose :

$$\bar{P} \approx P$$

L'équation précédente devient alors :

$$\alpha P \left[ 1 + \frac{BP^2}{\alpha} + \frac{2\delta}{\lambda\alpha} \left( 1 + \frac{P_m}{P} \right) \right] = E \quad (3.7)$$

étant donné  $\frac{P_m}{P} \gg 1$  nous extrapolons cette condition et obtenons également la condition

$$\frac{2\delta P_m}{\lambda\alpha P} \gg 1$$

L'équation précédente se met alors sous la forme

$$BP^3 + P \frac{2\delta P_m}{\lambda l P} = E \quad (3.8)$$

Cependant, étant donné que

$$G = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{B}{4}P^4 - EP$$

On obtient en remplaçant E par son expression on obtient

$$G = \frac{\alpha}{2}P^2 - \frac{3}{4}P^4 - P \frac{2\delta}{\lambda l} P_m \quad (3.9)$$

Etant donné

$$\mu \ddot{P} + \nu \dot{P} = -\frac{\partial G}{\partial P}$$

Nous obtenons alors

$$\ddot{P} + \frac{\lambda}{\mu} \dot{P} = P \left( \frac{2\delta}{\lambda l \mu} \frac{P_m}{P} + 3B \frac{P^2}{\mu} - \frac{\alpha}{\mu} \right) \quad (3.10)$$

On pose

$$\frac{2\delta P_m}{\lambda l \mu P} \gg \frac{\alpha}{\mu}$$

D'où

$$\ddot{P} + \frac{\lambda}{\mu} \dot{P} = P \left( \frac{2\delta}{\lambda l \mu} \frac{P_m}{P} + 3B \frac{P^2}{\mu} \right) \quad (3.11)$$

De cette dernière équation nous déduisons l'expression de la fréquence de résonance qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\omega_r^2 = \frac{2\delta}{\lambda l \mu} \frac{P_m}{P} + \frac{3P^2}{\mu} \quad (3.12)$$

Puisque

$$\omega_0^2 = \frac{\alpha}{\mu}$$

On obtient la nouvelle expression de l'épaisseur critique du film ferroélectrique

$$\begin{aligned} l_r &\approx \frac{2\delta P_m}{\lambda \alpha P} + \frac{3BP^2}{\alpha} l \\ l_r &\approx \frac{1}{\alpha} \left( \frac{2\delta P_m}{\lambda P} + 3BP^2 l \right) \\ l_r &\approx \frac{1}{\alpha (T - T_C)} \left( \frac{2\delta P_m}{\lambda P} + 3BP^2 l \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

### 3.3 Analyse numérique 1

Ici nous représentons l'épaisseur critique en fonction de la température pour plusieurs valeurs de B.

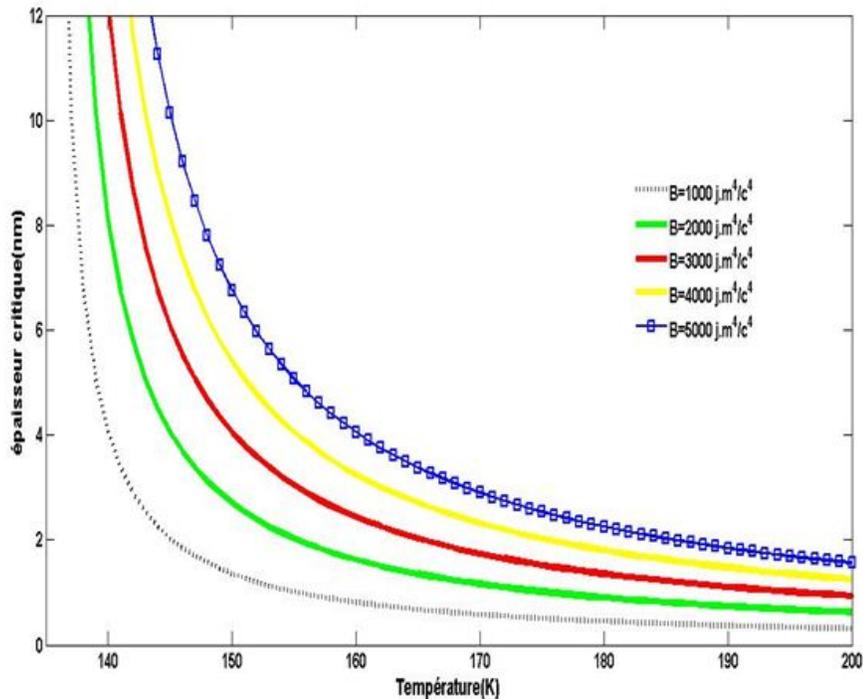


FIGURE 3.1 – Courbe de variation de l'épaisseur critique du film ultra-mince de titanate de baryum

Une analyse rigoureuse des courbes obtenues montre que :

- A la température critique du matériau, l'épaisseur critique est maximale.
- Plus la température est supérieure à la température de curie du matériau, plus l'épaisseur critique du film diminue.
- Ces résultats confirment l'expérience d'élaboration des couches minces vues au chapitre un qui a lieu à haute température.

## 3.4 Influence du champ de dépolarisation sur la transition de phase

### 3.4.1 Définition du champ de dépolarisation

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

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (3.14)$$

Où  $P$  est la polarisation volumique (en  $C.m^{-2}$ ),  $\varepsilon_0$  représente la permittivité diélectrique du vide et  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du diélectrique et  $\chi$  la susceptibilité diélectrique. La polarisation de la matière existe par l'action de phénomènes différents. Dans le cas le plus général, l'application d'un champ électrique déforme le nuage électronique des molécules et atomes constituant la matière, ce qui déplace le barycentre moyen des charges positives et négatives. A cette polarisabilité universelle peuvent se rajouter des phénomènes de déplacement ioniques de la matière et/ou de rotation des molécules ayant un moment dipolaire permanent. La vitesse de relaxation de ces phénomènes n'étant pas la même, car dépendant essentiellement de l'inertie de masse des particules responsables du déplacement des charges. A haute fréquence, fréquence du visible par exemple, la polarisabilité électronique est prépondérante, tandis qu'à basse fréquence les phénomènes ci-dessus s'additionnent et donnent lieu à une permittivité généralement plus importante. On montre qu'un échantillon uniformément polarisé, crée un champ électrique dans l'espace, rigoureusement identique à celui généré par une distribution de charges à la surface de densité :

$$\sigma_P = \vec{P} \cdot d\vec{S} \quad (3.15)$$

$d\vec{S}$  est le vecteur de surface élémentaire. Ces charges provoquent dans le matériau l'apparition d'un champ opposé au champ macroscopique externe et que l'on nomme souvent champ dépolarisant ou champ de dépolarisation. Le champ dépolarisant va donc masquer partiellement à l'intérieur du diélectrique le champ électrique externe. Ce champ de dépolarisation se note généralement  $E_d$ . Dans le cadre de notre travail nous allons l'exprimer sous la forme suivante [7] :

$$E_d = -\frac{1}{A} \left( P - \frac{\Phi}{l} \int_0^l P dz \right) \quad (3.16)$$

Avec :

- A la constante diélectrique du film ;
- $\Phi$  une constante pouvant prendre les valeurs 0 ou 1 selon que le film ferroélectrique est entre deux électrodes métalliques ou entre deux diélectriques respectivement.

L'énergie libre de Gibbs par unité de surface s'écrit sous la forme :

$$G = F_0 + \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} dz \left[ \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\delta}{2} \left( \frac{dP}{dz} \right)^2 - P(z) E - \frac{E_d}{2} P \right] + C \quad (3.17)$$

Avec

$$C = \frac{\delta}{2l\lambda} \left\{ \left[ P \left( \frac{l}{2} \right) + P_m \right]^2 + \left[ P \left( -\frac{l}{2} + P_m \right)^2 \right] \right\}$$

Dans le cadre de notre travail nous travaillons avec les films ferroélectriques qui sont compris entre deux électrodes métalliques, nous allons donc considérer par la suite  $\Phi = 0$ , le champ de dépolariation sera donc :

$$E_d = -\frac{P}{A}$$

L'énergie libre s'écrira alors :

$$G = F_0 + \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} dz \left[ \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\delta}{2} \left( \frac{dP}{dz} \right)^2 - P(z) E + \frac{P^2}{2A} \right] + C \quad (3.18)$$

La première condition d'équilibre  $\frac{dG}{dP} = 0$  conduit à :

$$\frac{d^2 P}{dz^2} + \frac{2}{\delta} \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) P - \frac{2E}{\delta} = 0$$

Soit encore

$$\frac{2}{\delta} \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) P + \frac{d^2 P}{dz^2} = \frac{2E}{\delta} \quad (3.19)$$

Etant donnée  $\frac{dP}{dz} = \pm \frac{l}{2}$ , l'équation (3.19) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{2}{\delta} \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) P - \frac{d^2 P}{dz^2} = \frac{2E}{\delta} \quad (3.20)$$

C'est-à-dire

$$\frac{2l}{\delta} \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) \bar{P} - \left[ \left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=\frac{l}{2}} - \left( \frac{dP}{dz} \right)_{z=-\frac{l}{2}} \right] = \frac{2E}{\delta} l \quad (3.21)$$

L'exploitation des conditions aux frontières (3.4) conduisent à obtenir l'équation suivante :

$$\left( \alpha + \frac{1}{A} \right) \bar{P} + \frac{\delta}{\lambda l} (P_m + P) = E \quad (3.22)$$

En supposant que le champ de dépolarisation est faible, alors, on peut poser  $\bar{P} = P$ , l'équation (3.22) s'écrira alors :

$$P \left[ \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) + \frac{\delta}{\lambda l} \frac{P_m + P}{P} \right] = E \quad (3.23)$$

soit :

$$\left[ \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) + \frac{\delta}{\lambda l} \left( \frac{P_m}{P} + 1 \right) \right] = E \quad (3.24)$$

Pour les films ultra-minces,  $\frac{P_m}{P} \gg 1$ , l'équation (3.24) devient alors :

$$P \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) + \frac{\delta}{\lambda l} P_m = E \quad (3.25)$$

or

$$G = \frac{\alpha}{2} P^2 - EP - \frac{E_d}{2} P$$

En remplaçant E et  $E_d$  par leurs expressions respectives, nous obtenons :

$$G = \frac{\alpha}{2} P^2 - P^2 \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) - P \frac{\delta}{\lambda l} P_m + \frac{P^2}{2A} \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = P \left( -\alpha - \frac{1}{A} \right) - \frac{\delta}{\lambda l} P_m$$

soit

$$-\frac{\partial G}{\partial P} = P \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) + \frac{\delta}{\lambda l} P_m$$

L'équation du mouvement va donc s'écrire

$$\mu \ddot{P} + \nu \dot{P} = P \left( \alpha + \frac{1}{A} \right) + \frac{\delta}{\lambda l} P_m$$

$$\ddot{P} + \frac{\nu}{\mu} \dot{P} = P \left[ \frac{\alpha}{\mu} + \frac{1}{A\mu} + \frac{\delta}{\lambda l \mu} \frac{P_m}{P} \right] \quad (3.27)$$

On pose  $\frac{\delta}{\lambda l \mu} \frac{P_m}{P} \gg \frac{\alpha}{\mu}$  car films ultra-minces, l'équation (3.27) devient donc :

$$\ddot{P} + \frac{\nu}{\mu} \dot{P} = P \left[ \frac{1}{A\mu} + \frac{\delta}{\lambda \mu l} \frac{P_m}{P} \right] \quad (3.28)$$

D'ici nous pouvons déduire la pulsation sous la forme :

$$\omega_r^2 \approx \frac{\delta}{\lambda \mu l} \frac{P_m}{P} + \frac{1}{A\mu} \quad (3.29)$$

L'équation (3.29) n'étant pas fonction de  $\alpha$  nous déduisons donc que le mode mou n'existe pas dans les films ultra-minces même en présence d'un champ de dépolarisation faible. Connaissant  $\omega_0^2$  nous trouvons l'expression de l'épaisseur critique sous la forme suivante :

$$l_r \approx \frac{\delta}{\lambda \alpha} \frac{P_m}{P} + \frac{l}{A\alpha}$$

$$l_r \approx \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\delta P_m}{\lambda P} + \frac{1}{A} \right)$$

$$l_r \approx \frac{1}{\alpha (T - T_C)} \left( \frac{\delta P_m}{\lambda P} + \frac{1}{A} \right) \quad (3.30)$$

### 3.5 Analyse numérique 2

Ici nous présentons la courbe de variation de l'épaisseur critique du film en fonction de la température pour plusieurs valeurs de A.

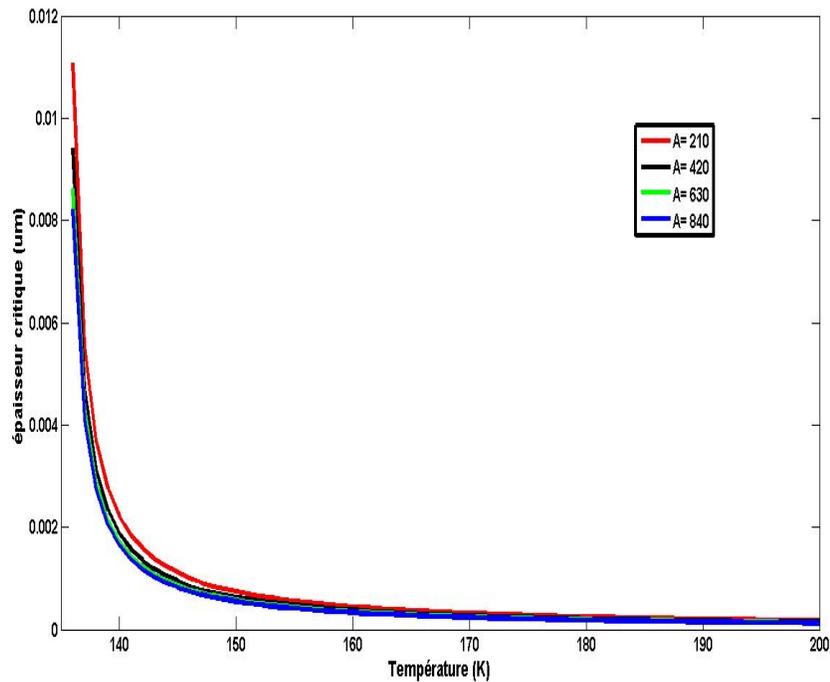


FIGURE 3.2 – Courbe de variation de l'épaisseur critique du film ultra-mince en fonction de la température pour diverses valeurs de la constante diélectrique A.

Au regard des courbes obtenues, nous constatons que :

- L'épaisseur critique diminue avec la constante diélectrique dans la marge de température  $[135; 160](K)$ .
- Au-delà de  $160K$ , l'épaisseur critique est sensiblement la même.
- A la température critique, l'épaisseur critique du film est plus grande pour le matériau ayant la plus petite constante diélectrique.

## 3.6 Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous pouvons dire que nos objectifs ont été atteints, car, nous avons trouvé l'épaisseur critique du film ferroélectrique en considérant respectivement dans l'énergie libre de Gibbs l'expression d'ordre quatre et le champ de dépolarisation, ce qui nous a permis d'en tirer des conclusions conséquentes.

# IMPLICATION DIDACTIQUE ET PÉDAGOGIQUE

---

## 4.1 Introduction

La didactique se définit en effet comme étant l'étude des questions posées par l'enseignement et l'acquisition des connaissances dans les différentes disciplines scolaires. Depuis les années 1970, la didactique des mathématiques, des sciences de la vie et de la terre, de l'éducation physique et sportive, des sciences physiques se sont développées. Etant donné que ce mémoire est avant tout un mémoire rédigé en vue de l'obtention du diplôme de professeur de l'enseignement secondaire général, bien qu'il entre également en ligne droite avant celui d'initiation à la recherche, il importe de ce fait de présenter son intérêt autant pour les enseignants ou futur enseignants que nous sommes que pour les élèves. Tel est l'objet de ce quatrième chapitre.

## 4.2 Contribution du mémoire sur la didactique

En effet parmi les multiples défis des enseignants apparaît en grande ligne celui de faire apprendre les élèves, or il se trouve que très souvent certaines élèves ne s'y engagent pas véritablement dans ce processus d'apprentissage à cause du manque d'intérêt, car elles ne trouvent pas l'implication immédiate du cours dispensé dans leur environnement proche. Si donc l'enseignant dans son introduction qui est l'une voir la partie la plus importante d'une leçon présente les importances et les applications concrètes de la leçon, cela favorisera la dynamique motivationnelle des apprenants. Dans ce mémoire, nous avons vu que les applications de la ferroélectricité par analogie au ferromagnétisme sont diverses parmi lesquelles : la fabrication des mémoires internes non volatiles plus performantes pour ordinateur et la fabrication de plusieurs composants électroniques. Ainsi donc, un enseignant de science physique qui consulte ce mémoire enrichirait de façon considérable sa culture scientifique, car nous avons aussi abordé des no-

tions et calculs très importants. Cela pourra donc l'aider à captiver l'attention de ses élèves, à susciter en eux l'envie et l'amour pour la discipline. Il importe également de rappeler que ce mémoire pourrait être utile au secondaire en classe de terminale scientifique général précisément sur le chapitre intitulé oscillateur mécanique. En effet dans ce mémoire nous avons montré comment retrouver la fréquence de vibration d'un cristal (film ferroélectrique) à partir de son équation de mouvement en mode polaire, fréquence qui aussi mise en exergue sur les oscillateurs mécaniques.

### 4.3 Conclusion

Effectivement nous pouvons constater que le travail que nous avons effectué présente un intérêt pédagogique, celui d'outil ou d'ouvrage d'accompagnement de l'enseignant des sciences physiques pour mieux enrichir sa culture scientifique et peut être ne pas faire l'objet de stigmatisation tant qu'enseignant sous informé.

---

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

L'évolution incessante de la technologie dans le monde est en effet une conséquence de l'intégration de plus en plus forte des composants d'épaisseurs très réduites dans les circuits électroniques, ce qui constitue la nanotechnologie. La recherche dans le domaine des matériaux ferroélectriques peut permettre d'envisager de nouvelles solutions technologiques. Les travaux consacrés dans ce mémoire ont été consacrés à la théorie ferroélectrique et la conception du mode mou de Ginzburg appliquées dans les couches très mince. Ce travail c'est articulé autour de quatre chapitres principaux donc le contenu va être rappelé. Dans le premier chapitre, nous avons situé notre étude en rappelant quelques généralités sur la ferroélectricité. Cela nous a permis de définir et connaître les origines de la ferroélectricité, puis les matériaux ferroélectriques ainsi que leurs différentes applications. Nous nous sommes également intéresser aux différents types de transition de phase ferroélectrique. Ce chapitre s'est poursuivi par l'étude des différentes théories ferroélectriques, des couches dites minces et très minces ainsi que leurs intérêts. Le cadre de notre étude ayant été fixé, nous avons présenté dans le deuxième chapitre les différentes méthodes de calcul utilisés tout au long de notre travail, plus précisément celles de Ginzburg et de dérivation variationnelle des fonctions différentiables pour déterminer l'épaisseur critique d'un film ferroélectrique ultra-mince. Le chapitre trois a porté principalement sur les résultats et discussions, nous avons en effet procéder à la détermination de l'épaisseur critique du film ferroélectrique ultra-mince en faisant intervenir dans l'énergie libre de Ginzburg respectivement le facteur d'ordre 4 et le champ de dépolarisation. Il en ressort que, l'épaisseur critique diminue en leur présence, et que le mode mou n'existe pas dans les films ultra-minces. Dans un futur proche, nous souhaitons que :

■ Dans l'évaluation de l'épaisseur critique du film ferroélectrique qu'on tienne compte simulta-

nément dans l'énergie libre de Gibbs le facteur d'ordre quatre et du champ de dépolarisation, c'est-à-dire prendre  $G = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{B}{4}P^4 - EP - \frac{E_d}{2}P$ .

■ Qu'on puisse travailler avec un film ferroélectrique compris entre deux diélectriques, dans ce cas,  $\Phi$  prendrait la valeur 1 et le champ de dépolarisation s'écrira alors :

$$E_d = -\frac{1}{A}P + \frac{1}{Al} \int_0^l P dz$$

■ Explorer également le cas où le champ de dépolarisation n'est pas faible.

---

---

# Bibliographie

---

- [1] F. Jona and G. Shirane. Ferroelectric crystals. Pergamon press, 1962
- [2] Technique de l'ingénieur. Vol : E1-Num : E 1870
- [3] XU- ferroelectric materials and their applications-Amsterdam : North-Holland 1991
- [4] B.A. Baumeri, L-H Chang, A.T. Matsuba, et al. A study of barium strontium titanate thin films for we use in bypass capacitors-J. Mater.res. vol : 13-No : 1- Jan 1998-pp 197-204
- [5] Jenny Teller, les phases d'aurivillius : etudes structurales et transitions de phase, université de Limoge, 2006
- [6] L. Eyraud-diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité-paris : Gauthier Vielars : 1967
- [7] Y. Yoneda, K. Sakaue and H. Terauchi- Dielectric investigation of BaTiO<sub>3</sub> thin film capacitor-jpn.J. Appl. Phys. Vol : 39-aug 2000-pp4839-4842
- [8] J.L.Rehspringer-préparation de titanate de barium pour céramiques multicouches-Th : science : Strasburg 1986
- [9] M.J.Dalberth,R.E.Stauber, J.C. price, et al.-improved low frequency and microwave dielectric response in strontium titanate thin films grown by pulsed laser ablation-appl.phys. Lett.72-jan 1998-pp507-509
- [10] A. Walkenhorst, C. Doughty, X.X. XI, et al.- Dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films used in high  $T_c$  superconducting field-effect devices-App.phys.Lett.60-apr 1992-pp1744-1746
- [11] J.S.Howitz, J.M. Pond, Tadayan, et al.  $SrBa_{(1-x)}TiO_3$  thin films for active microwawe application-Mat.Res. Symp.proc. Yol : 361-pp 515-520
- [12] Young- ham shim et al, order- disorder character of  $PbTiO_3$ . Journal of physics : condensed matter 20, 015224(2008)

- [13] A Landau primer for ferroelectrics, article d'introduction à la théorie de Landau appliquée aux transitions de phases ferroélectriques
- [14] [https://fr.wikipedia.org/wiki/couche\\_minces\\_oldid=117405404](https://fr.wikipedia.org/wiki/couche_minces_oldid=117405404)
- [15] A. Richardt et A.M. Durand- le vide : les couches minces, les couches dures-Paris : In fine : 1994
- [16] R.J. Cava Dielectric materials for applications in microwave communication-J. Matter. Chem. 11-2001-pp54-62
- [17] L. C . Klein-sol-gel technology for thin film film, fiber, preform-park ridge, new jersey : Nuyes publication : 1998
- [18] A. Richardt et A.M. Durand la pratique du vide et des dépôts de couches minces-Paris : in fine : 1995