Magistère des Sciences de la Matière **Thierry Dauxois**

Physique Statistique
T.D. N° 3

FERROELECTRICITE DU TITANATE DE BARRYUM

(Examen de Février 88)

On se propose d'étudier les propriétés électriques du cristal ferroélectrique de titanate de baryum, $BaTiO_3$. Le cristal a la symétrie cubique; la maille élémentaire est un cube ayant un ion Ba^{2+} à chaque sommet, un ion O^{2-} au centre de chaque face et un ion Ti^{4+} au centre du cube.

Les ions Ti^{4+} sont petits et ont une certaine liberté de mouvement autour de leur position d'équilibre. Lorsqu'ils s'écartent de cette position d'équilibre, ils sont soumis à une force de rappel, due aux interactions électrostatiques avec les ions voisins, qui tend à les ramener au centre du cube. Aux températures considérées (entre 0^0 et $200^0\,C$), le mouvement des ions Ti^{4+} pourra être considéré comme celui de particules **classiques**.

La force de rappel ressentie par un ion titane dérive d'un potentiel :

$$\Phi \;=\; \Phi_0 + \Phi_1 \;=\; a\,(x^2 + y^2 + z^2) \;+\; b\,(x^4 + y^4 + z^4) \tag{1}$$

où Φ_0 est la partie harmonique du potentiel et Φ_1 est une représentation simplifiée de la partie anharmonique; x, y et z sont les composantes cartésiennes du vecteur déplacement $\vec{r}$ par rapport à la position d'équilibre. Chaque ion titane est soumis au même potentiel Φ lorsqu'il s'écarte de sa position d'équilibre, indépendamment des autres ions. Tout au long du problème, les calculs sont limités au premier ordre.

1. Calculer la fonction de partition Q_0 de l'échantillon à la température T en l'absence de champ électrique ($E = 0$), et en considérant Φ_1 comme une petite perturbation par rapport au potentiel harmonique Φ_0. Cette hypothèse permettra de faire l'approximation suivante pour le facteur de Boltzmann :

$$\exp\{\,-\beta\Phi\,\} \;\simeq\; \exp\{\,-\beta\Phi_0\,\}\left[\,1 - \beta\Phi_1\,\right] \tag{2}$$

c'est-à-dire de ne retenir que les termes d'ordre 0 et 1 en b. Cette approximation est valable tant que le déplacement d'un ion titane par rapport à sa position d'équilibre est petit devant la distance inter-ionique, ce qui est toujours le cas dans un cristal. Calculer l'énergie libre F, l'énergie interne U et la chaleur spécifique C_v du cristal. Quelle loi retrouve-t-on dans la limite $b \to 0$?

2. Dans la suite on s'intéressera à la polarisation $\vec{P}$, c'est-à-dire au moment dipolaire d'un échantillon contenant N ions Ti^{4+} par unité de volume; la charge électrique de ces derniers sera désignée par q, et le moment dipolaire d'un ion qui s'écarte de $\vec{r}$ de sa position d'équilibre est $q\vec{r}$; on négligera la polarisation des deux autres espèces d'ions.

Soit $\vec{E}_0$, le champ électrique macroscopique appliqué à l'échantillon. Le champ électrique **local** $\vec{E}$ ressenti par un ion titane est la somme du champ appliqué $\vec{E}_0$ et du champ électrostatique créé par l'ensemble des ions voisins. Une analyse électrostatique simple, que l'on admettra, donne la relation suivante entre les champs $\vec{E}_0$, $\vec{E}$ et la polarisation $\vec{P}$:

$$\vec{E} \;=\; \vec{E}_0 \,+\, \frac{1}{3\varepsilon_0}\vec{P} \tag{3}$$

øù ε_0 désigne la permittivité du vide. Dans la suite on admettra partout que les trois vecteurs sont dirigés suivant Oz.

On se place d'abord dans la limite $b = 0$. Exprimer l'énergie potentielle totale d'un ion en présence d'un champ local $\vec{E}$. Calculer la fonction de partition Q_E du cristal en présence de ce champ local, supposé identique pour tous les ions et ne variant pas sur les faibles distances de déplacement d'un ion.

3. La polarisation macroscopique P est la valeur moyenne de quelle grandeur microscopique ? Montrer que P peut s'exprimer comme une dérivée de la fonction de partition Q_E; en déduire P, toujours dans la limite $b = 0$, ainsi que la susceptibilité diélectrique χ du cristal, définie par :

$$\chi \;=\; \lim_{E_0 \to 0} \frac{\partial P}{\varepsilon_0\, \partial E_0} \tag{4}$$

4. Reprendre le calcul de la fonction de partition Q_E en présence du potentiel anharmonique Φ_1, en se limitant toujours au cas où b est petit (mais non nul) de façon à ce que les contributions au-delà du terme linéaire en b soient négligeables. En déduire la polarisation P, puis la susceptibilité diélectrique χ du cristal faiblement anharmonique, en procédant comme pour la question 3.

Comparer les résultats obtenus pour P et χ à ceux obtenus à la question précédente; commenter. Montrer que la susceptibilité peut se mettre approximativement sous la forme :

$$\chi \;\simeq\; \frac{T_1}{T - T_0} \tag{5}$$

où T_0 et T_1 sont des températures caractéristiques que l'on exprimera en fonction des paramètres du problème; quelle approximation supplémentaire faut-il faire pour arriver à l'expression précédente de χ ? Commenter le résultat obtenu.

5. Sachant que $T_0 = 118$ K et $T_1 = 150000$ K et que l'arête d'un cube élémentaire du cristal est de $4\,\mathring{A}$, calculer a et b en prenant pour unité d'énergie et de longueur l'électron-volt et l'Angström.

La suite du problème est indépendante des valeurs numériques obtenues.

6. Pour $T < T_0$, la formule obtenue pour la susceptibilité χ ne s'applique manifestement plus. En fait, dans ce domaine de températures, il y a apparition d'une polarisation **spontanée**, c'est-à-dire que P peut être non nul en l'absence de champ appliqué E_0. Afin d'étudier ce comportement **ferroélectrique**, on utilise une approche purement thermodynamique. Jusqu'ici on a utilisé T et E comme variables indépendantes. Ecrire la différentielle de l'énergie libre du système en fonction de ces variables, le volume étant supposé constant.

On souhaite maintenant choisir T et la polarisation P (à la place du champ local E) comme variables thermodynamiques indépendantes. Dans ce but, on introduit le nouveau potentiel thermodynamique $A(T,P)$ défini par :

$$A \;=\; \frac{F}{V} \,+\, \vec{P}\cdot\vec{E}_0 \,+\, \frac{P^2}{6\varepsilon_0} \tag{6}$$

Calculer la différentielle de A et exprimer E_0 comme une dérivée partielle de A.

7. En utilisant les résultats obtenus dans les parties 4 et 6, calculer explicitement A en fonction des nouvelles variables T et P en se limitant systématiquement au premier ordre en b. Montrer que le résultat peut se mettre sous la forme :

$$A(T,P) \;=\; A_0(T) \,+\, \lambda\,(T - T_0)\,P^2 \,+\, \mu P^4 \tag{7}$$

Il sera inutile d'expliciter $A_0(T)$. Exprimer les coefficients λ et μ en fonction des coefficients a et b du potentiel Φ. Dans la suite du problème on admettra la forme (7) de A, même si on n'a pas réussi à la démontrer.

8. En utilisant le résultat du paragraphe 6 exprimant E_0 comme dérivée partielle de A, montrer que dans un domaine de températures que l'on précisera, il peut apparaître une **polarisation spontanée**, c'est-à-dire que P peut prendre des valeurs non nulles même si le champ appliqué E_0 est nul. C'est le phénomène de **ferroélectricité**. Exprimer la polarisation spontanée en fonction de la température, et montrer que l'état ferroélectrique correspondant est bien un état d'équilibre du système.

9. Calculer finalement la susceptibilité χ dans tous les domaines de température. Comparer le résultat à l'équation (5). Tracer schématiquement la courbe de la susceptibilité en fonction de la température.

Données :

- $\varepsilon_0 = \dfrac{10^7}{4\pi c^2}$, $c = 3 \cdot 10^8\, m \cdot s^{-1}$, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}\, C$

- Si $k_B T = 1\, eV$, $T = 11600\, K$ et la constante de Boltzmann vaut $k_B = 1.4 \cdot 10^{-23}\, J \cdot K^{-1}$

- Toutes les intégrations sur les coordonnées cartésiennes seront étendues de $-\infty$ à $+\infty$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cz^2}\, z^{2n}\, dz = \frac{(2n-1)(2n-3)...3.1}{(2c)^n} \sqrt{\frac{\pi}{c}} \quad , \quad n \geq 1$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{c}} \quad , \quad n = 0$$

Par ailleurs, il est rappelé que les intégrales du type : $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-az^2+bz}\, dz$ se calculent en complétant le carré dans l'exposant.

- Les parties 6-9 du problème sont indépendantes des résultats numériques obtenus en 5.