

Matériaux Diélectriques

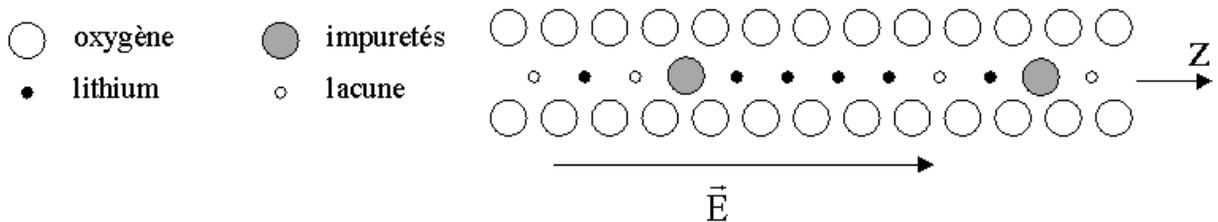
Master Matériaux

Pr. Welter, Institut Le Bel, 9^{ème} étage nord

Introduction

Matériaux diélectriques : isolant ou large diversité de matériaux non métalliques.

Trois propriétés fondamentales : Polarisation, Aimantation, et Conduction.



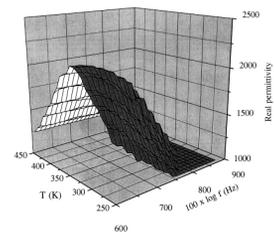
- *Diélectrique : isolants, composés ioniques*

- *Piezoélectricité*

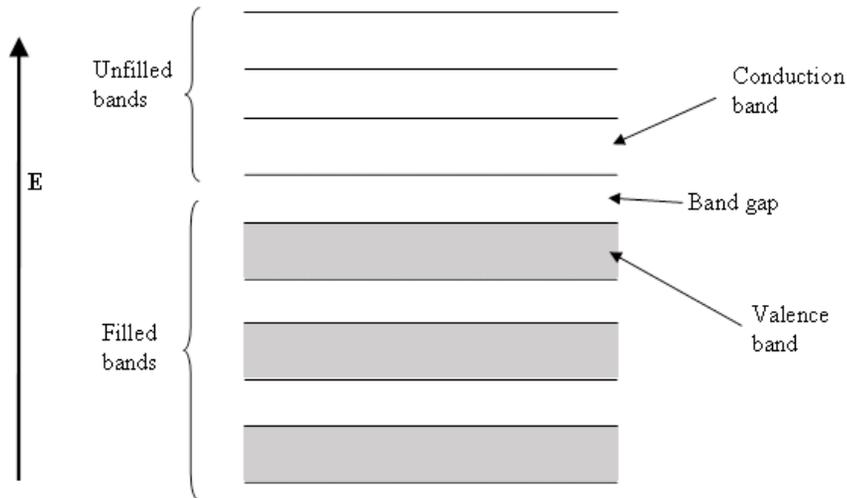
- *Pyroélectricité*

- *Ferroélectricité*

- *Rappels structuraux, cristallographie géométrique*



Un isolant possède peu de charges libres, elles y sont piégées, contrairement à un matériau conducteur où les charges sont nombreuses et libres de se déplacer sous l'action d'un champ électromagnétique.



La faculté d'un matériau à être isolant peut aussi être expliquée par la notion de bandes d'énergie. L'isolation électrique est rattachée à une grandeur physique mesurable, la résistance, qui s'exprime en ohms (symbole : Ω).

Un matériau est **diélectrique** s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois **isolant électrique**. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux plastiques.

Quelques milieux diélectriques solides usuels

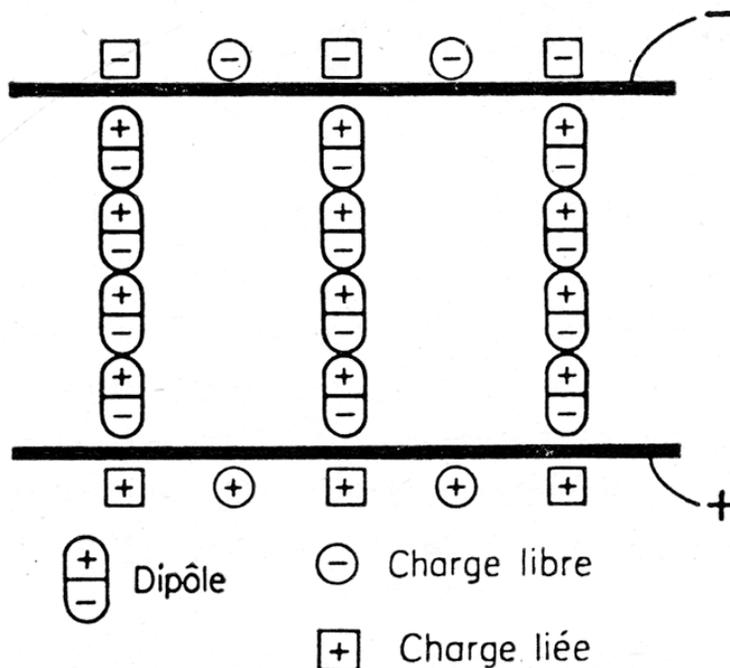
Le verre, utilisé pour faire des isolateurs de lignes haute tension

La céramique, très utilisée pour les matériels HTB des postes électriques

La plupart des plastiques

Le Polypropylène, utilisé en particulier dans les condensateurs.

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation liée à ce champ électrique, au niveau microscopique, par une polarisabilité, et au niveau macroscopique, par la susceptibilité électrique.



Représentation schématique de la polarisation diélectrique.

NB : un diélectrique accroît la capacité d'un condensateur en neutralisant les charges à la surface des armatures. Ces charges contribuent (dans le vide), à l'intensité du champ externe.

Les électrons présents dans un milieu diélectriques ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances.

Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à notre échelle, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes.

Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau : le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles).

Grandeurs caractéristiques des milieux diélectriques.

Les matériaux diélectriques sont caractérisés en particulier par :

- leur [rigidité diélectrique](#)
- leur [permittivité](#) diélectrique ϵ

Création d'une polarisation

En soumettant le matériau à un champ électrique de tels dipôles peuvent être créés. S'ils existaient déjà, cela peut avoir comme effet de tous les aligner dans le même sens. D'un point de vue microscopique, on peut relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome. Il est cependant impossible de mesurer de telles grandeurs microscopiques. On préfère utiliser une grandeur macroscopique, la polarisation, qui vaut la somme de tous les dipôles du matériau. Cette polarisation vient donc de différents effets physiques :

- la *polarisation électronique*, toujours présente, est due au déplacement et à la déformation de chaque nuage électronique,
- la *polarisation atomique* est due aux déplacements des atomes,
- la *polarisation d'orientation* existe lorsque des dipôles déjà présents sont tous alignés entre eux.

La polarisation \vec{P} est souvent proportionnelle au champ électrique \vec{E} qui l'a créée (ce cas est dit *linéaire*) :

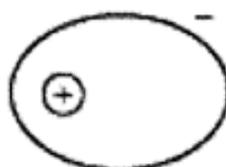
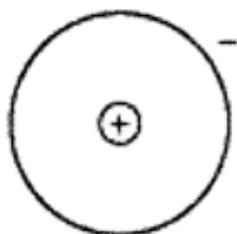
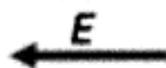
$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}$$

avec ε_0 la constante diélectrique et χ la susceptibilité électrique du matériau, qui est un nombre complexe. Dans le cas d'un diélectrique anisotrope, χ est un tenseur de rang 2.

Représentation schématique de quatre types de polarisation

Sans champ électrique

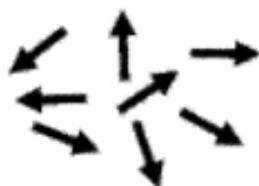
Avec champ électrique



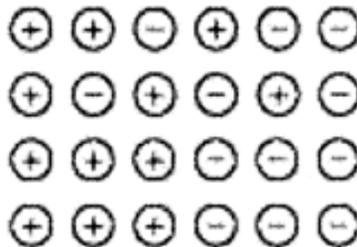
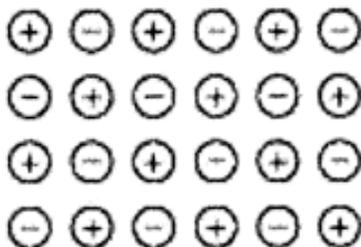
(a) électronique



(b) atomique



(c) d'orientation



(d) de charge d'espace

⊕ atome A

⊖ atome B

Susceptibilité électrique

En électromagnétisme, la susceptibilité électrique χ est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique. Ce phénomène se produit uniquement par l'intermédiaire d'un milieu matériel (souvent un matériau diélectrique), et dans de nombreux cas, l'intensité du champ électrique utilisé est suffisamment faible pour que la polarisation vérifie la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique, et où la susceptibilité électrique χ est un nombre complexe sans dimension. Ce cas est dit linéaire car il s'agit d'une relation de proportionnalité. Il permet d'interpréter le phénomène de réfraction : en effet, la susceptibilité est reliée, d'après les équations de Maxwell, à l'indice de réfraction n par la relation :

$$n = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi)}$$

où $\text{Re}(\chi)$ désigne la partie réelle de la susceptibilité électrique.

Calcul de la susceptibilité électrique

Pour calculer la susceptibilité électrique, plusieurs approches sont possibles. Il faut dans tous les cas être capable de décrire l'effet d'un champ électrique sur les constituants la matière. Les différents mécanismes possibles sont à l'origine de plusieurs types de polarisation :

- **la polarisation électronique, toujours présente, due au déplacement et à la déformation du nuage électronique,**
- **la polarisation atomique ou ionique due aux déplacements des atomes ou des ions dans la structure du matériau,**
- **la polarisation d'orientation, pour les matériaux qui sont initialement déjà polarisés de façon microscopique, mais dont les éléments n'ont pas forcément la même orientation,**
- **la polarisation macroscopique due à des déplacements de charges dans l'ensemble du matériau.**

Dans la plupart des cas, plusieurs de ces phénomènes sont présents et se cumulent. La principale difficulté du calcul réside dans le fait que le champ électrique macroscopique dans lequel est plongé le matériau est souvent différent du champ électrique local qui agit réellement sur les constituants microscopiques et donc crée la polarisation. C'est pourquoi il faut distinguer susceptibilité (grandeur macroscopique) de polarisabilité (grandeur microscopique).

Constante diélectrique

La constante diélectrique ou constante électrique, également nommée permittivité du vide ou encore permittivité diélectrique du vide, est une constante physique. Elle est notée par ϵ_0 .

Définition

La constante diélectrique se définit comme le rapport entre la permittivité ϵ du matériau considéré et la permittivité du vide.

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2}$$

où :

- μ_0 est la constante magnétique
- c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans le système d'unité SI ϵ_0 a pour valeur:

$$\epsilon_0 = 8,854187817... \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}.$$

Il ne s'agit pas à proprement parler d'une valeur approchée : les valeurs de μ_0 et c étant parfaitement déterminées, il est possible de connaître celle de ϵ_0 avec autant de chiffres significatifs que désiré.

La constante diélectrique décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle intervient dans de nombreux domaines, en particulier en optique, via l'indice de réfraction. Les lois gérant la réfraction et la réflexion de la lumière y font appel.

Au niveau microscopique, la **constante diélectrique** est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu.

La **constante diélectrique** est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre de l'orientation des axes cristallographiques du matériau), qui se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes. Elle est très généralement complexe, la partie imaginaire étant liée au phénomène d'absorption ou d'émission du champ électromagnétique par le matériau.

La **constante diélectrique** est également notée k dans le domaine des circuits intégrés et des semi-conducteurs. Les matériaux dits low- k sont des diélectriques à faible permittivité. Ils sont utilisés comme isolants entre les interconnexions métalliques pour diminuer le couplage entre celles-ci.

Interprétation physique

La **permittivité** d'un matériau est définie comme le rapport entre la norme du champ de déplacement électrique et celle du champ électrique appliqué au matériau. Pour des champs suffisamment grands, ce rapport n'est pas constant et tend vers ϵ_0 .

ϵ_0 peut être vue comme la permittivité intrinsèque du vide. Pour un matériau donné de permittivité ϵ , il est possible de définir la permittivité relative, normalisée par rapport à celle du vide

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Cette valeur ne possède pas d'unité et est toujours supérieure à 1.

Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique d'un milieu isolant représente la valeur maximum du champ électrique que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique (donc d'un court-circuit). On utilise aussi l'expression ***champ disruptif***. Pour un condensateur, quand cette valeur est dépassée, l'élément est détruit. La valeur maximale de la tension électrique appliquée aux bornes, est appelée tension de claquage du condensateur. Si le champ électrique dépasse la rigidité diélectrique du matériau, on parle de **claquage**, et le matériau peut voir ses propriétés physiques modifiées, parfois de façon réversible, et parfois de façon irréversible.

Cas particulier

Dans le cas d'un isolant gazeux, la rigidité diélectrique dépend de la pression du gaz, selon une relation non linéaire. (Loi de Paschen)

Le champ disruptif de l'air

À la base, l'air est un fort isolant. Mais sous de fortes tensions, les électrons qui composent les atomes des molécules de l'air sont littéralement arrachés à leur orbite de valence pour participer à la conduction électrique : la foudre traverse alors l'atmosphère. La valeur du champ disruptif de l'air la plus communément admise est :

$$36\ 000\ \text{V.cm}^{-1}$$

Cette interprétation étant plus connue sous le nom de « règle des 30 000 V par cm ». Cela laisse présager en outre de l'ordre de grandeur des tensions mises en jeu dans le phénomène de la foudre.

Pour un air saturé en humidité, cette valeur peut tomber à 10 000 V.

Propriétés particulières

Dans la plupart des cas, les propriétés du diélectrique sont dues à la polarisation de la substance.

Lorsque un diélectrique, en l'occurrence l'air est placé dans un champ électrique, les électrons et les protons de ses atomes se réorientent et, dans certains cas, à l'échelle moléculaire, une polarisation est induite.

Cette polarisation engendre une différence de potentiel, ou tension, entre les deux bornes du diélectrique ; celui-ci emmagasine alors de l'énergie qui devient disponible lorsque le champ électrique est supprimé.

L'efficacité d'un diélectrique est sa capacité relative à emmagasiner de l'énergie comparée à celle du vide. Elle s'exprime par la permittivité relative, déterminée par rapport à celle du vide.

La force diélectrique est la capacité d'un diélectrique à résister aux champs électriques sans perdre ses propriétés isolantes.

Un diélectrique efficace libère une grande partie de l'énergie qu'il a emmagasinée lorsque le champ électrique est inversé.

Cas des câbles

On peut également parler de champ disruptif dans le cas des câbles électriques, où le cœur (appelé également l'âme) est séparé de la gaine de masse par un isolant. Ici encore, un champ électrique radial trop élevé conduit au claquage de cet isolant, endommageant irréversiblement le câble.

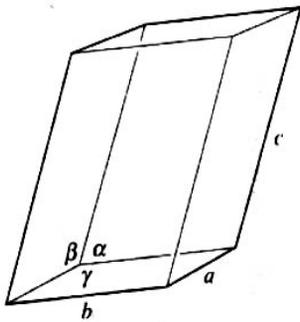
Rigidité diélectrique de quelques diélectriques usuels

Materiau	Rigidité Diélectrique (MV/m)
Air	3
Quartz	8
titanate de Strontium	8
Néoprène	12
Nylon	14
Pyrex	14
huile silicone	15
Papier	16
Bakelite	24
Polystyrene	24
Teflon	60

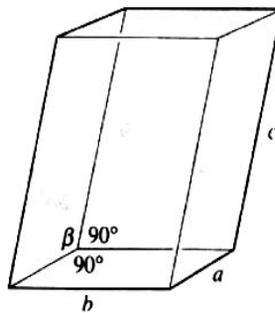
Quelques rappels de cristallographie géométrique

Réseaux tridimensionnels

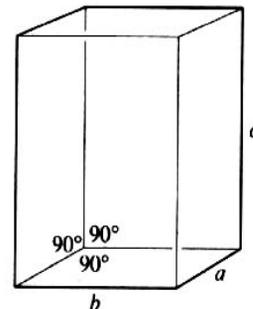
Système	Maille	Conditions minimum de symétrie
Triclinique	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Aucune
Monoclinique	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Un axe binaire ou un plan de symétrie
Orthorhombique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Toute combinaison de trois axes binaires mutuellement perpendiculaires ou de plans de symétrie
Rhomboédrique	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	Un axe ternaire
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	Un axe sénaire ou un axe impropre sénaire
Quadratique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Un axe quaternaire ou un axe impropre quaternaire
Cubique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Quatre axes ternaires orientés à $109^\circ 28'$ les uns des autres



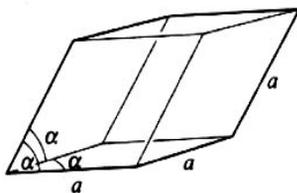
Triclinique



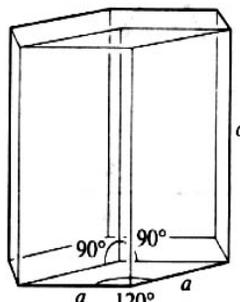
Monoclinique



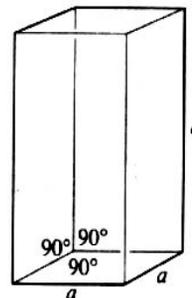
Orthorhombique



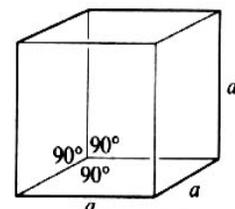
Trigonal



Hexagonal



Quadratique



Cubique

Les opérateurs de symétrie d'orientation

1- Symétrie d'orientation des cristaux

-Edifice atomique du cristal en coïncidence avec lui-même.

2- Symétrie d'orientation des réseaux

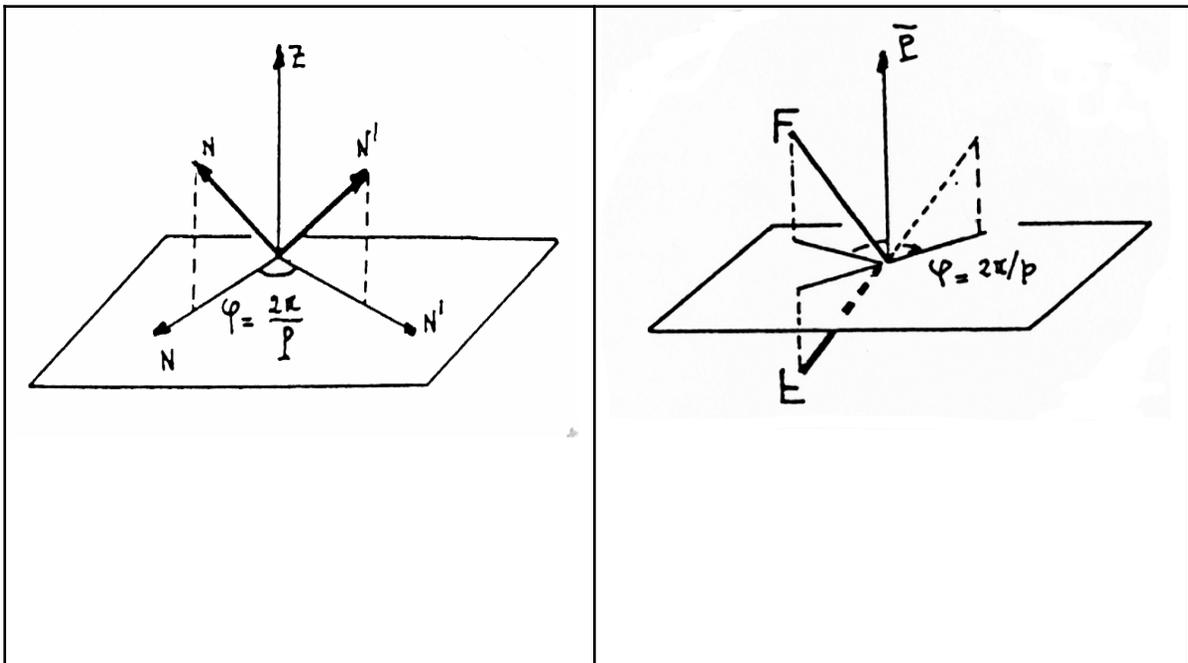
-Noeuds du réseau en coïncidence avec eux-mêmes.

Notion fondamentale : La symétrie d'orientation d'un cristal est inférieure ou égale à la symétrie d'orientation de son réseau.

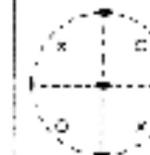
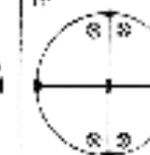
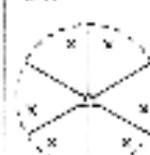
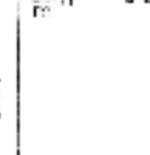
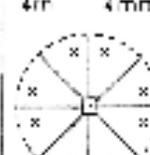
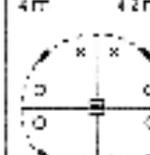
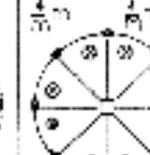
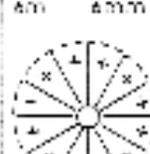
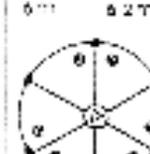
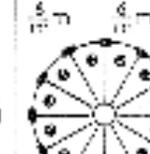
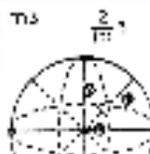
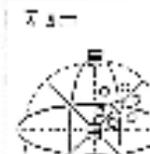
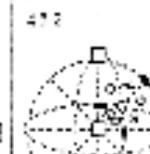
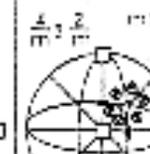
3- Opérateurs de symétrie d'orientation compatibles avec la triple périodicité des réseaux

Prop.1 : tout réseau est centrosymétrique

Prop.2 : Opérateurs compatibles : 1, 2, 3, 4, 6, -1, -2, -3, -4, -6



Les 32 groupes de symétrie ponctuelle

C_n		C_{nh}	C_{nv}	D_{nd}	D_n	D_{nh}
1  C_1	$\bar{1}$  C_i	$\frac{1}{n}$ m  C_n	$1m$ m  C_{nv}	$1m$ $\frac{2}{n}$ n^2  D_{nd}	2  D_n	$\frac{1}{n}$ m nm^2  D_{nh}
2  C_2	$\bar{2}$ m  C_2	$\frac{2}{n}$ m  C_{2n}	$2m$ nm^2  C_{2v}	$\bar{2}m$ nm^2  D_{2d}	22 222  D_2	$\frac{2}{n}$ m nm^2  D_{2h}
3  C_3	$\bar{3}$  C_3	$\frac{3}{n}$ $\bar{6}$  C_{3n}	$3m$  C_{3v}	$3m$ $32m$  D_{3d}	32  D_3	$\frac{3}{n}$ $\bar{6}2m$  D_{3h}
4  C_4	$\bar{4}$  C_4	$\frac{4}{n}$ $\bar{8}$  C_{4n}	$4m$ $4mm$  C_{4v}	$\bar{4}m$ $\bar{8}2m$  D_{4d}	42 422  D_4	$\frac{4}{n}$ $\bar{8}2m$  D_{4h}
6  C_6	$\bar{6}$ $\frac{3}{n}$  C_6	$\frac{6}{n}$ $\bar{12}$  C_{6n}	$6m$ $6mm$  C_{6v}	$\bar{6}m$ $\bar{12}2m$  D_{6d}	62 622  D_6	$\frac{6}{n}$ $\bar{12}2m$  D_{6h}
23  I_h		$m\bar{3}$ $\frac{2}{n}$  T_h		$\bar{4}32$  O_h	432  O	$\frac{6}{n}$ $\frac{2}{n}$ $m\bar{3}2m$  I_h

CLASSES HOLOEDRES ET CLASSES MERIEDRES

Définition :

Une classe de symétrie est holoèdre si sa symétrie est compatible avec la symétrie des réseaux.

C'est donc une classe centrosymétrique. Il existe 11 classes centrosymétriques. Ce sont les classes :

-1, 2/m, mmm, -3, -3m, 4/mmm, 6/m, 6/mmm, m3, m-3m.

De plus pour être compatible avec la symétrie des réseaux, si ces classes possèdent un axe de rotation d'ordre supérieur à 2, elles doivent posséder également p axes binaires et p miroirs en faisceaux réguliers, de manière à vérifier la seconde propriété des réseaux. Parmi ces 11 classes, seules $3m$, $4/m\ mm$, $6/m\ mm$ et $m\ 3m$ possèdent cette propriété.

En conséquence, seules les 7 classes :

-1, 2/m, mmm, -3m, 4/m mm, 6/m mm et m-3m

ont une symétrie compatible avec celle des réseaux.

Les 25 classes restantes sont dites méridres.

CLASSIFICATION DES 32 CLASSES EN 7 SYSTEMES

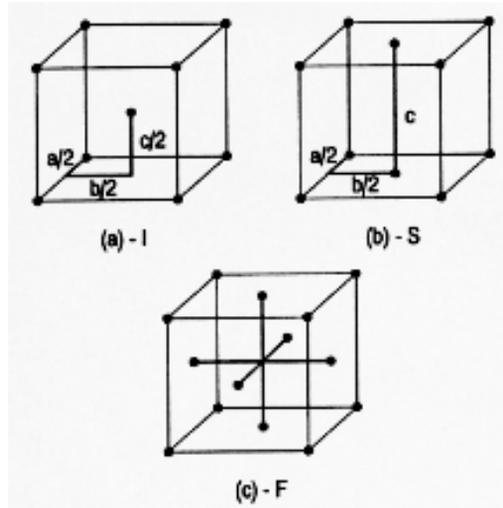
Considérons les 25 classes méridres. Les cristaux qui possèdent une telle symétrie ont nécessairement une symétrie de réseau supérieure à la symétrie du cristal. Pour obtenir la symétrie du réseau, il faut :

- ajouter un centre de symétrie, si celui-ci est absent dans la classe

- ajouter p axes binaires, ou p miroirs, ou les deux à la fois si la classe possède un axe de rotation supérieur à 2.

Les 14 modes de réseaux de Bravais

LA QUESTION : Existe-t-il des mailles multiples qui conservent les propriétés de symétrie d'un réseau donné ?



SYSTÈME	PARAMÈTRES	MODES RÉSEAU
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$	P, S
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	P, S, I, F
Rhomboédrique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	P
Quadratique	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	P, I
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2; \gamma = 2\pi/3$	P
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	P, I, F

LA SYMETRIE DE POSITION DANS LES CRISTAUX

Idée : se préoccuper du remplissage de la maille par les atomes -> symétrie du motif

Opérateurs de symétrie de position ? --> atomes 'équivalents'
Ces opérateurs : opérateurs du réseau + translation t telle que:
 $t < a, b, c$

Les opérateurs de symétrie de position

- Les **axes hélicoïdaux** sont parallèles aux rangées du réseau
- Les seules rotations possibles sont : 1, 2, 3, 4 et 6 et les translations correspondantes :

$$\vec{t} = \frac{q}{p} \vec{n}$$

p est l'ordre de l'axe
 q un nombre entier $< p$
 n vecteur paramétrique d'une rangée.

Pour $t = 0$, c'est une rotation normale. Pour $t = 1/p \dots p-1/p$, on a un opérateur nouveau : *l'axe hélicoïdal*

Association des opérateurs de symétrie de position

La combinaison des opérateurs de symétrie d'orientation -->
32 classes cristallines

**32 classes cristallines + modes de réseau + opérateurs
translatoires = 230 groupes d'espace**

III) Relation entre groupe spatial et classe de symétrie

Remplacer les éléments de symétrie de position par les
éléments de symétrie ponctuelle correspondant :

Exemples :

$P2_12_12_1$: classe : 2 2 2

$C 2/c$: classe 2/m

$Pmna$: classe mmm

IV) Groupe et mode de réseau

L'association des éléments de symétrie de position amène
à considérer des mailles multiples --> autre chemin pour
retrouver les modes de réseau.

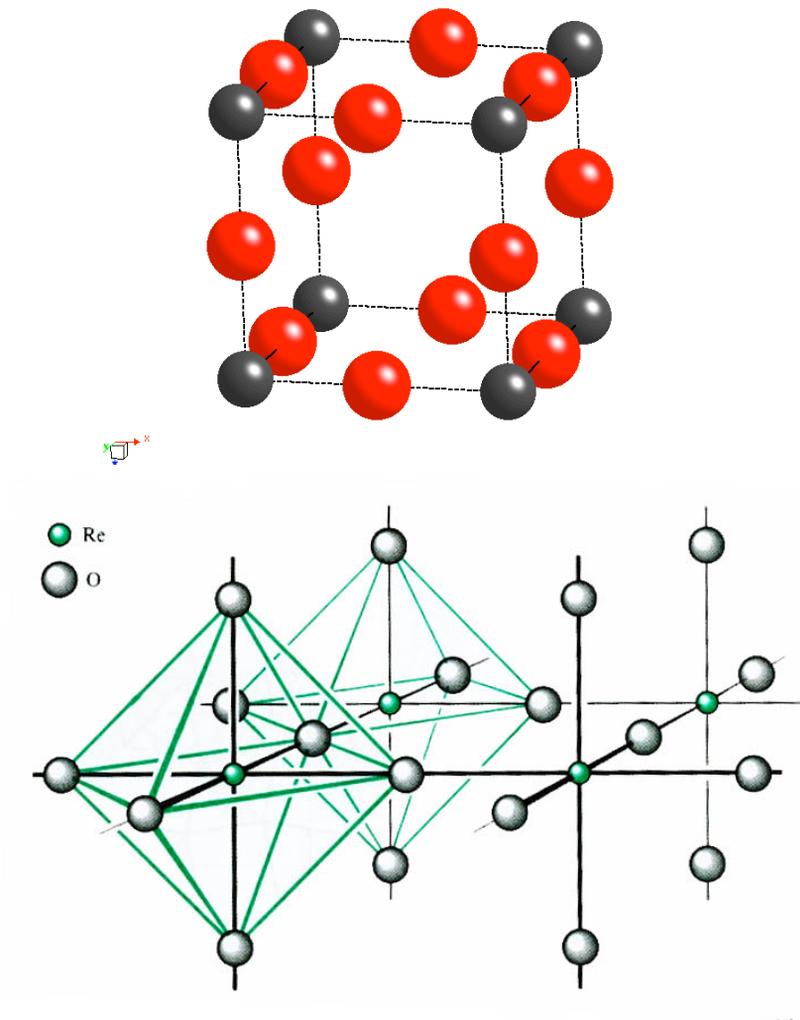
Structure de type ReO_3

Structure cubique (Re en cubique simple), les atomes d'oxygène occupent le milieu de toutes les arêtes. L'atome de rhénium se retrouve ainsi en site octa régulier d' O^{2-} .

Peut aussi être décrit comme un CFC d' O^{2-} , lacunaire à 25% en O^{2-} , et on ne remplit que 1/4 des sites octa avec l'atome Re.

Groupe d'espace : $\text{Pm } 3 \text{ m}$ (cubique)

Re en 0,0,0 et O en 0,0,1/2



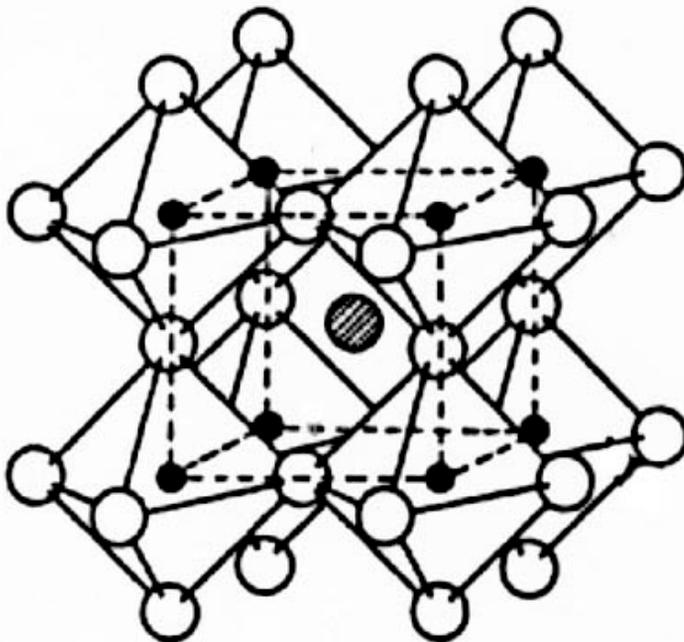
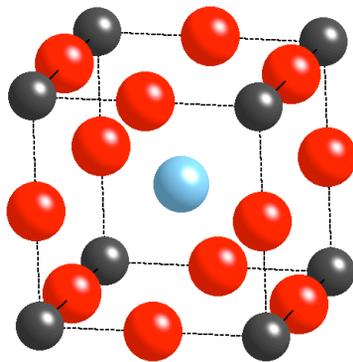
* existence d'un site vide au milieu du cube --> XReO_3 ?

Quelques structures ternaires d'oxydes

CaTiO_3 - MgAl_2O_4 (le spinelle)

CaTiO_3 (perovskite)

Dérive directement de la structure ReO_3 . Il faut que le cation central soit suffisamment gros (Ca^{2+} par exemple ou Ba^{2+}).



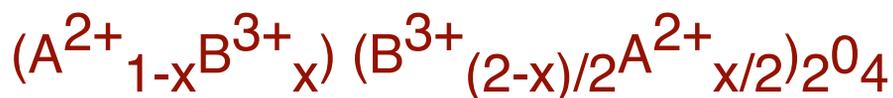
- La structure de type spinelle AB_2O_4

La structure spinelle peut se décrire, en terme d'empilement compact, comme un arrangement CFC d'anions (empilement ABC selon la direction $[111]$ de la maille spinelle : $\approx 8 \text{ \AA}$) dans lequel 50% des sites octa sont occupés par un cation et 1/8 des sites tétra par le deuxième cation.

Chaque maille contient 8 unités formulaires donc 32 anions associés à 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques.

Spinelle direct : le cation trivalent est en site octa uniquement. La formule est alors $A^{2+}B_2^{3+}O_4$.

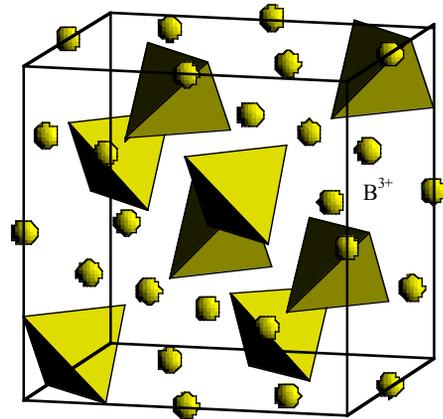
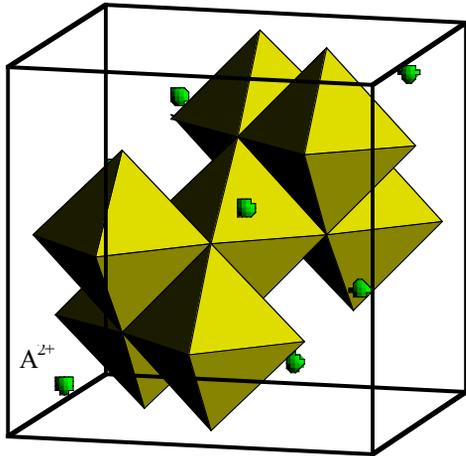
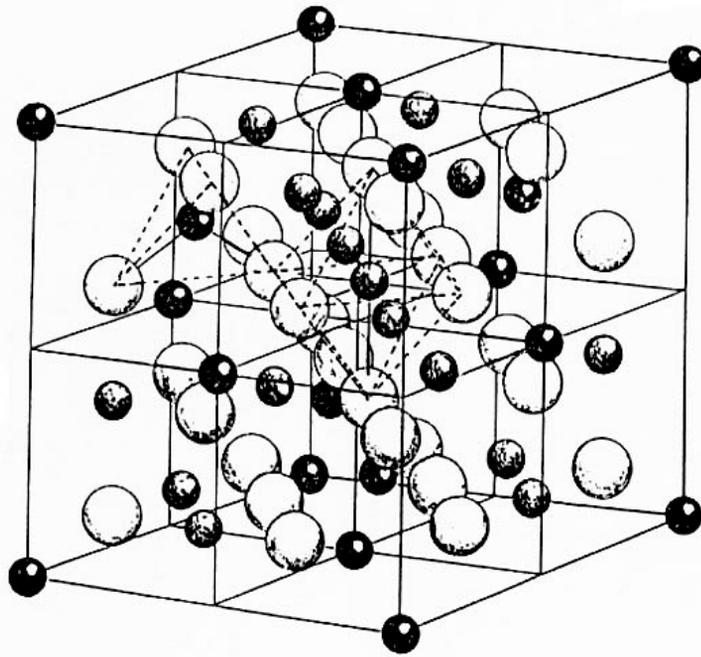
Dans de nombreux cas, la répartition des cations sur les deux sites est plus complexe. On parle alors de spinelles mixtes et l'on définit un taux d'inversion x donné par la formule générale :



Lorsque x vaut 1, le spinelle est *inverse*.

La formule chimique devient alors :





Exemples de composés cristallisants dans la structure spinelle :

	CuFe_2O_4	CuGa_2O_4	CuMn_2O_4	NiCr_2O_4	MgV_2O_4
Type	Inverse	inverse	Direct	direct	direct

La piézoélectricité

La piézoélectricité (1880, Pierre et Paul-Jacques Curie) est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse).

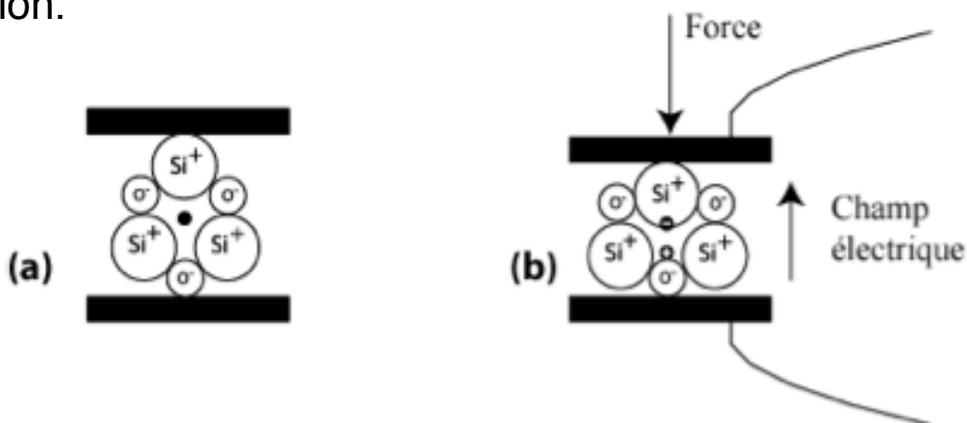
énergie électrique <---> énergie mécanique

Le découvreur de cette propriété est l'abbé René Just Haüy (1743-1822) en 1817, en étudiant le spath d'Islande.

Bien que faiblement piézoélectrique, le quartz possède de bonnes caractéristiques mécaniques qui en font un matériau utilisé dans les capteurs ainsi qu'en horlogerie.

Cette caractéristique est utilisée pour mesurer des pressions (la pression génère une contrainte mécanique sur un quartz, qui génère une charge, amplifiée par la suite).

Une autre utilisation de cet effet est la création d'horloges : le quartz soumis à une charge à une certaine fréquence vibre à la fréquence propre du cristal, qui est utilisée comme référence de pulsation.



piézoélectricité du quartz naturel à l'équilibre (a) et avec une force appliquée (b).

Exemple de matériaux piézoélectriques

- * le quartz
- * la topaze
- * la berlinite (AlPO_4)
- * l'orthophosphate de gallium (GaPO_4)
- * les cristaux d'hydroxy-apatite (formant la trame de Os)
- * l'arséniate de gallium (GaAsO_4)

- * les céramiques de structure cristalline perovskite ou de structures tungstène-bronze (BaTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , BiFeO_3 , Na_xWO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, désignés sous le nom de céramique PZT)

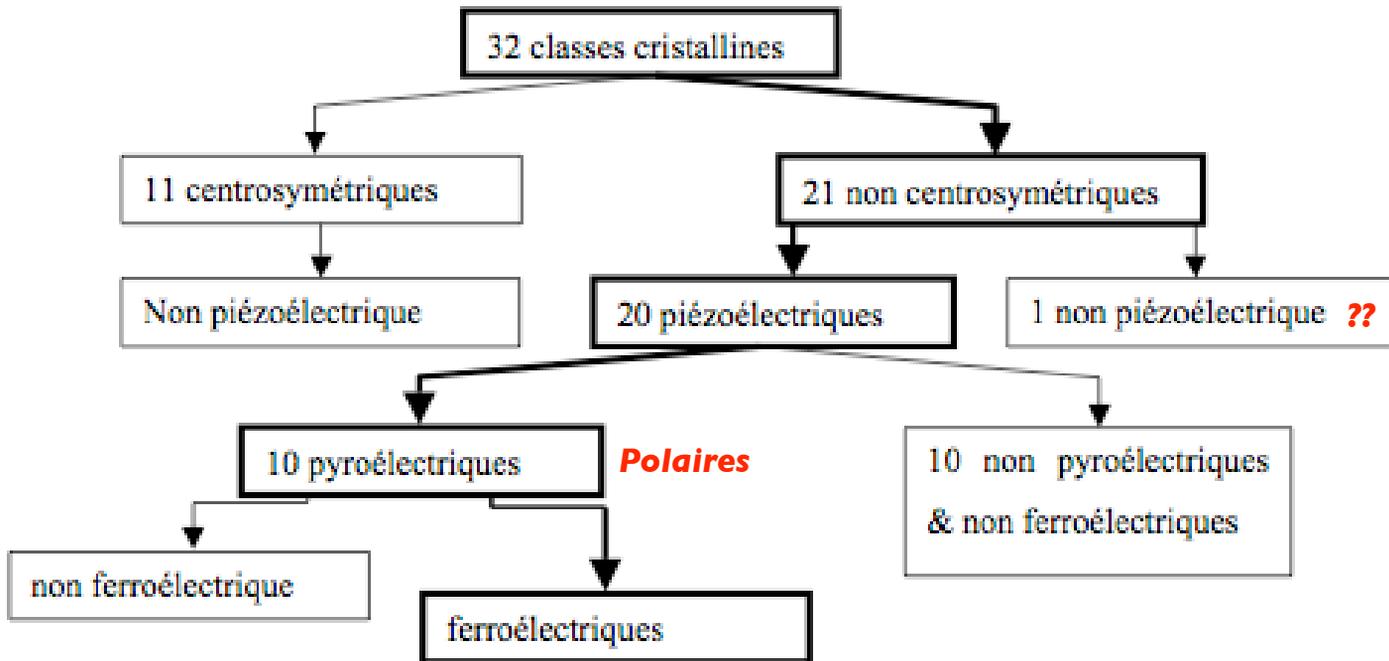
- * les polymères à base de fibres de caoutchouc, laine, cheveux, bois et soie ;

- * le polymère polyvinylidène difluorure (PVDF), $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$, a une piézoélectricité dépassant plusieurs fois celle du quartz.

	Quartz SiO_2	LiNbO_3	BaTiO_3	PVDF	PZT
Densité g.cm^{-3}	2.65	4.64	5.7	1.76	7.5
Constante diélectrique ϵ_{11}	4.5	40	1700	12	200-4000
Température de Curie en $^\circ\text{C}$	573	1210	130	180	<350

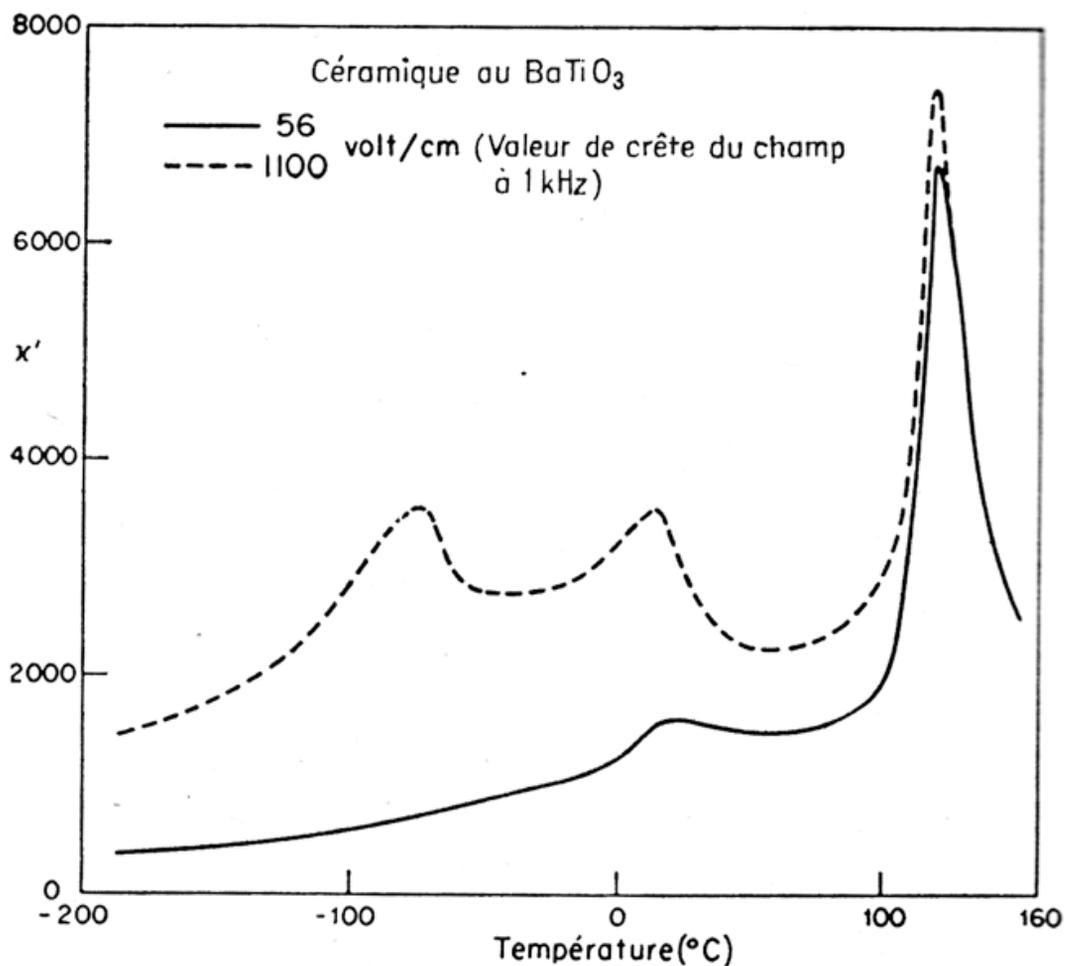
Conditions de la piézoélectricité

--> Pas de centre de symétrie



Groupes polaires pyroélectriques :

1 2 3 4 6
m mm2 3m 4m 6m



Constante diélectrique d'une céramique au titanate de baryum en fonction de la température (Mesures de W. B. WESTPHAL, laboratoire de recherches sur les isolants).

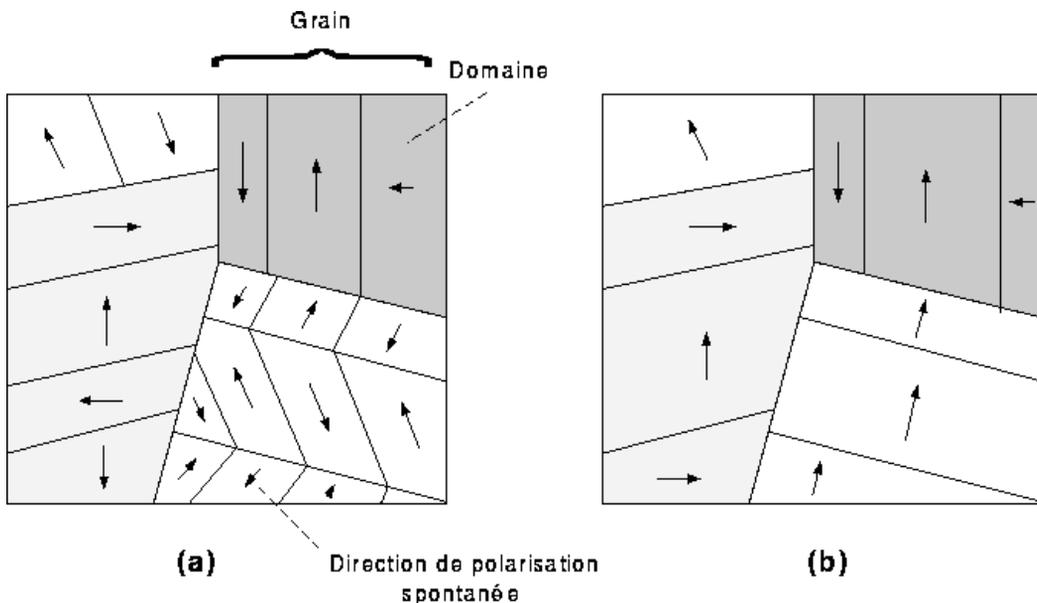
Ferroélectricité

--> Sous-groupe de la pyroélectricité

Parmi les matériaux piézo-électriques, on trouve une sous-classe formée par les matériaux pyro-électriques, qui, à la différence des précédents, possèdent une polarisation naturelle selon au moins une direction, appelée aussi polarisation spontanée. L'importance de cette polarisation dépend fortement de la température, d'où leur dénomination.

Principe :

La direction de polarisation varie en fonction de E



Angles entre domaines autorisés par la cristallographie :

71° , 90° , 109° et 180°

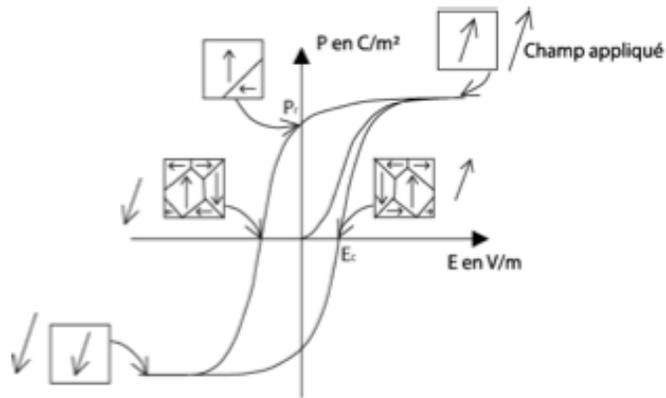
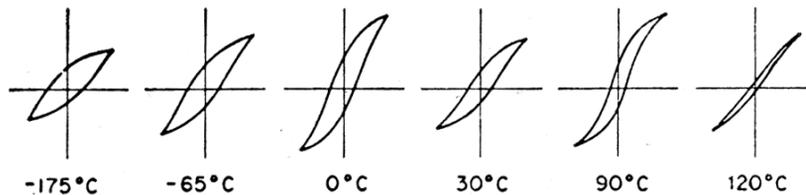
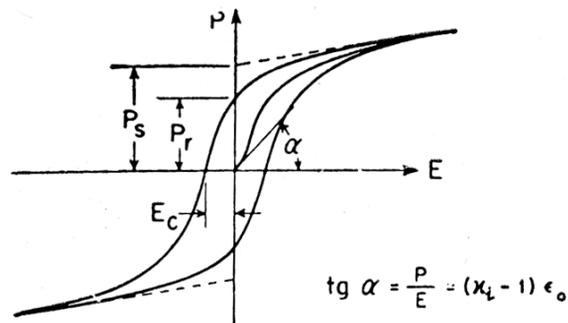


Figure I-3 - Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique



Boucle d'hystérésis ferroélectrique.

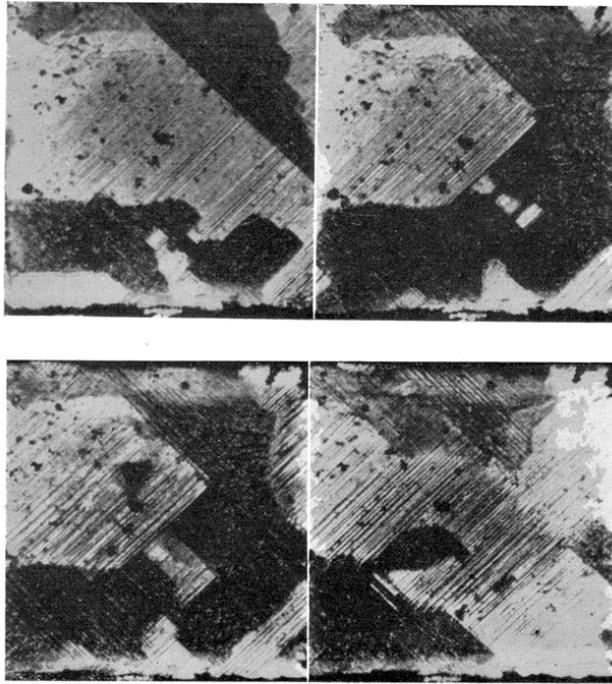
NB : Température de Curie

T au-dessus de laquelle il n'y a plus de polarisation rémanente.

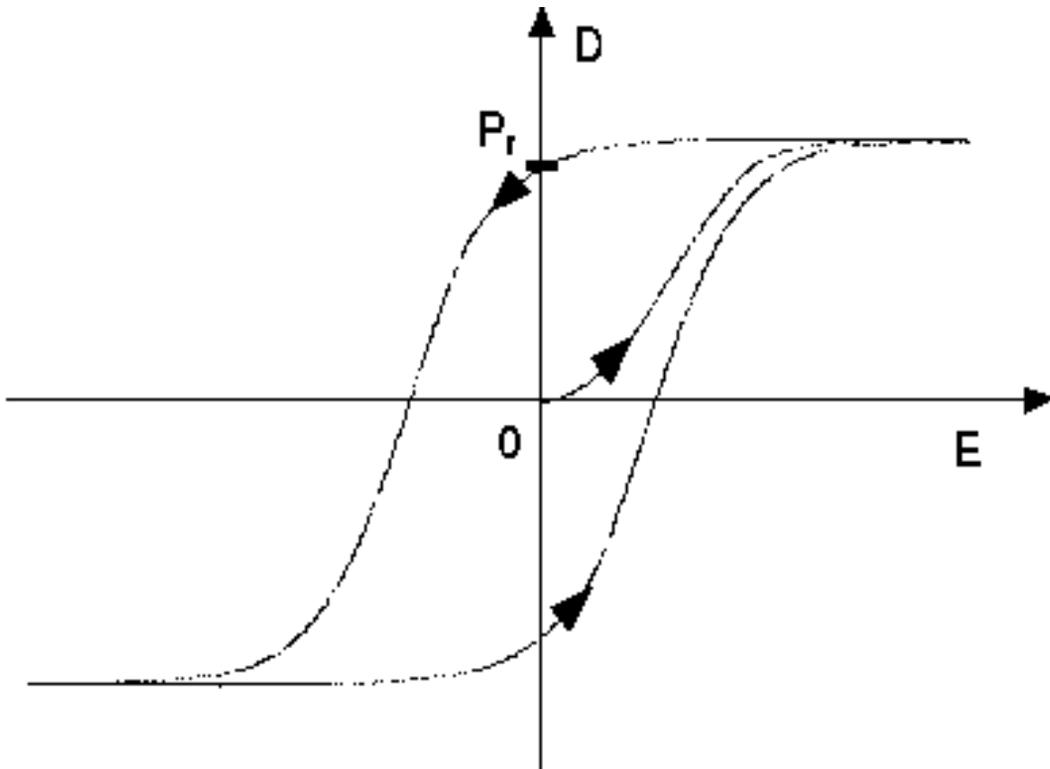
Ferroélectrique ----> paraélectrique

Cette notion existe aussi pour les piézo :

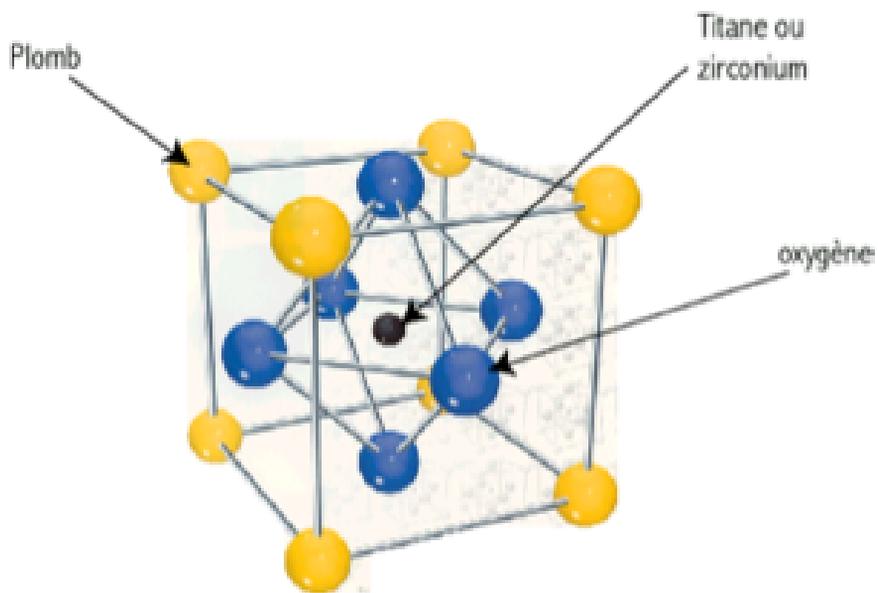
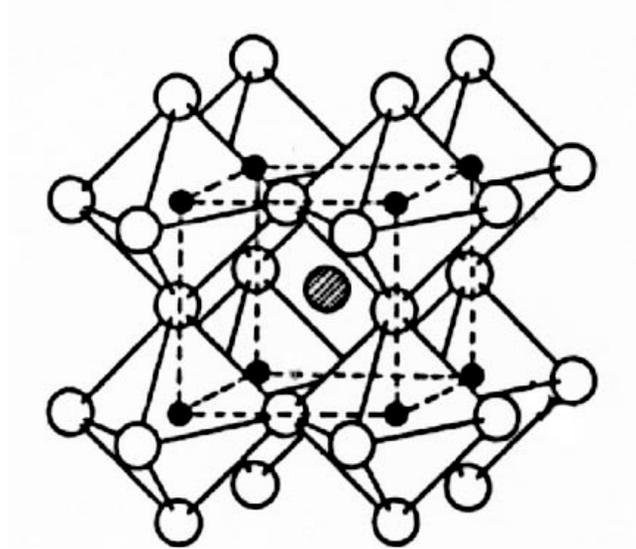
ex : transition structurale du quartz



Domaine électrique dans un cristal de BaTiO₃ et action du champ électrique



Les PZT



Les sites octa peuvent occupés par des ions de tailles différentes ---> distorsion.

Maille cubique = paraélectrique

Maille quadratique ou rhomboédrique = ferroélectrique

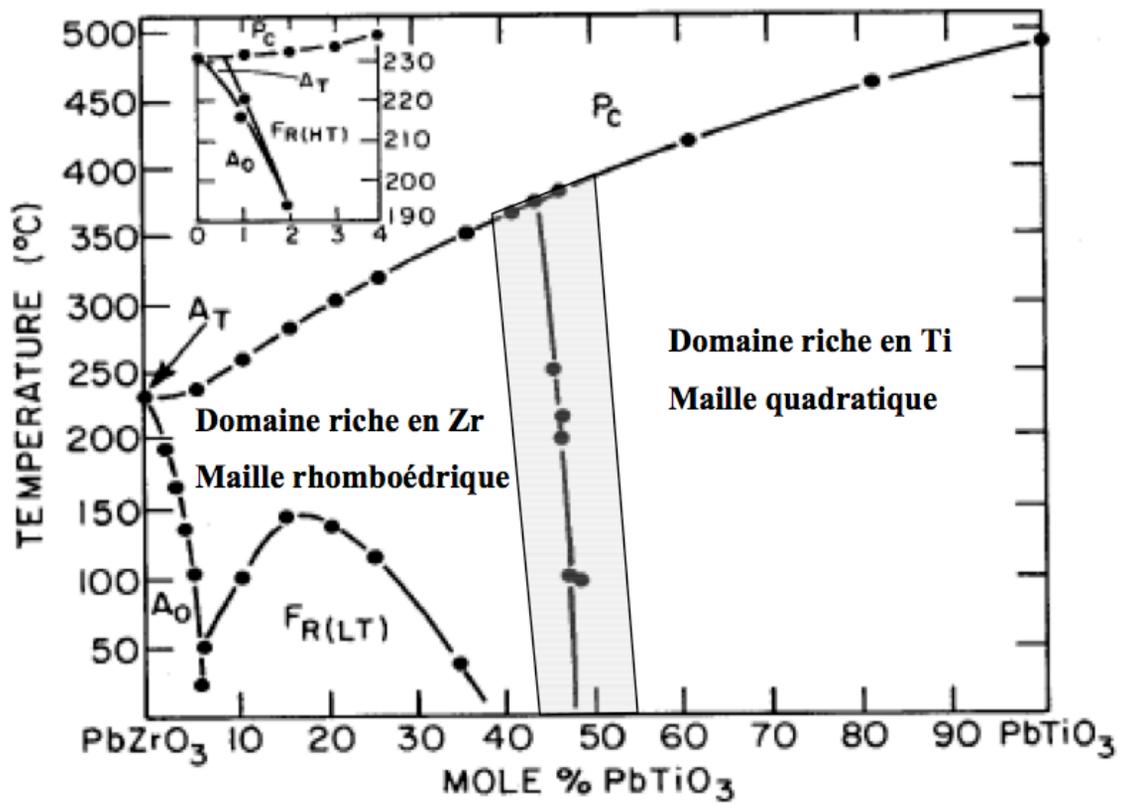
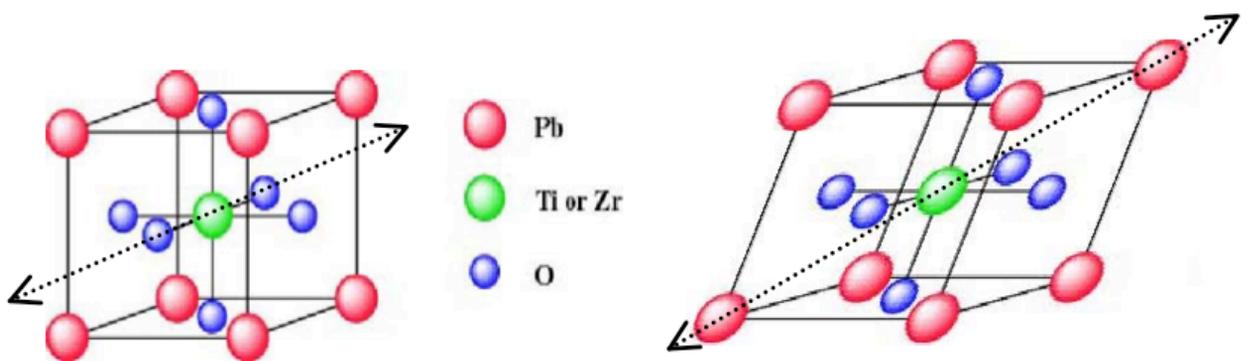


Figure I-6 - Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ tiré de Jaffe et al. ⁹
la zone grisée est la zone morphotropique



Matériaux ferroélectriques

Compléments

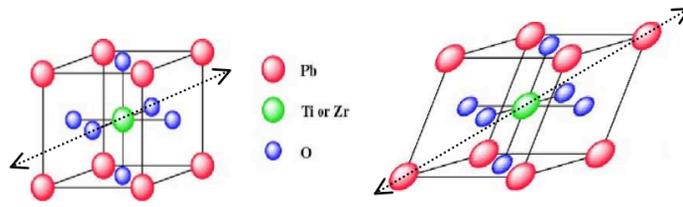
Classement selon le type de polarisation : axiale ou multiaxe.

1) Ferroélectriques uniaxes

- Sel de Rochelle $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ et tartrates équivalents
- Phosphate dihydrogéné de potassium
- Sulfate de triglycine $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$
- Sélénite de lithium $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$

2) Ferroélectriques multiaxes

- BaTiO_3 et équivalents de structure pérovskite
- Niobates de plomb $\text{Pb}(\text{NbO}_3)_2$ de structure pyrochlore.
- Sulfate de cadmium ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$.



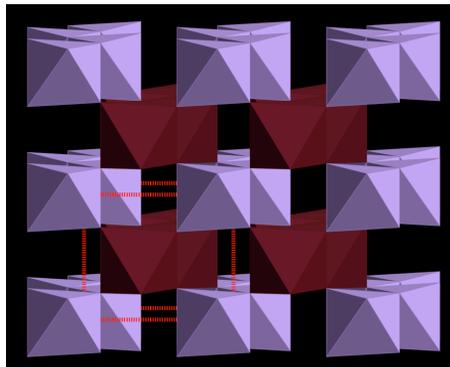
Antiferroélectricité et ferriélectricité

1) Antiferroélectricité

- Suite de l'analogie avec les matériaux magnétiques. Reconnu en premier par Kittel.
- Principe : polarisation spontanée avec des dipôles en arrangement antiparallèle.
- Exemple : PbZrO_3 . Ferro (en réalité ferri) en champ électrique fort en antiferro à champs plus faible
- Autres exemples : PbHfO_3 , WO_3 , H_3IO_6 .

2) Ferriélectriques

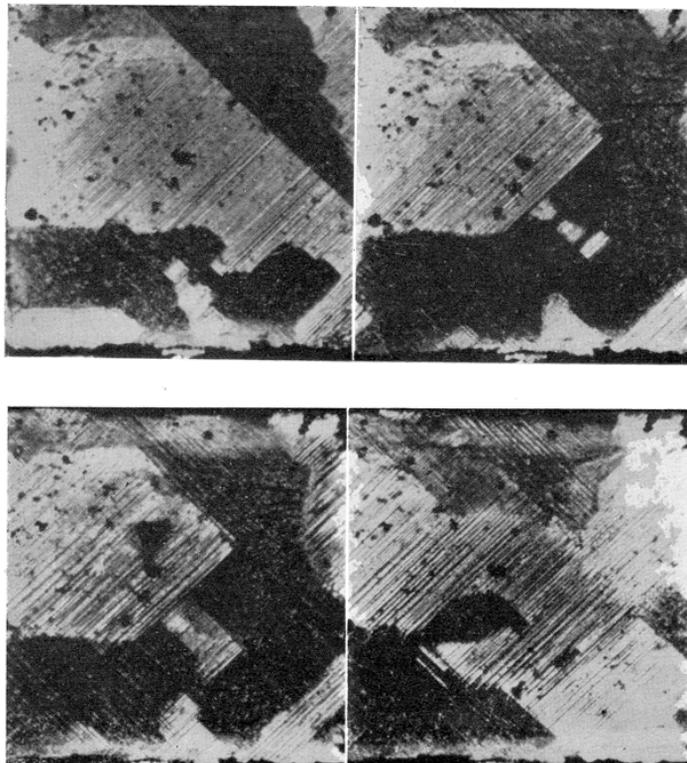
- Dans un même domaine, non compensation entre les dipôles. Peut apparaître à champs forts. Ex : NaNbO_3 .



Domaines

Principe : Dans un cristal où il y a ordre spontané des dipôles électriques, minimisation de l'énergie électrostatique par création de domaines.

- Positions relatives est une fonction des axes cristallos.
- Mise en évidence : solution colloïdale de soufre jaune dans l'hexane avec dépôt préférentiel au pôle -, et solution colloïdale de Pb_3O_4 (rouge) dans l'hexane avec dépôt préférentiel au pôle +.
- Création de cristaux monodomains par application d'un champ électrique fort au-dessus du point de Curie et descente en température.



Domaine électrique dans un cristal de $BaTiO_3$ et action du champ électrique

Mécanisme moléculaires

Principe : Distorsion des groupes moléculaires (création des dipôles) + alignement coopératif comme une fonction des interactions intermoléculaires (ou supramoléculaire).

Dans le cas des ferroélectriques multiaxes (perovskite), les dipôles apparaissent sur les octaèdres TiO_6 et l'alignement (de type Mosotti) est lié à l'existence d'un champ interne créé entre les entités ioniques.

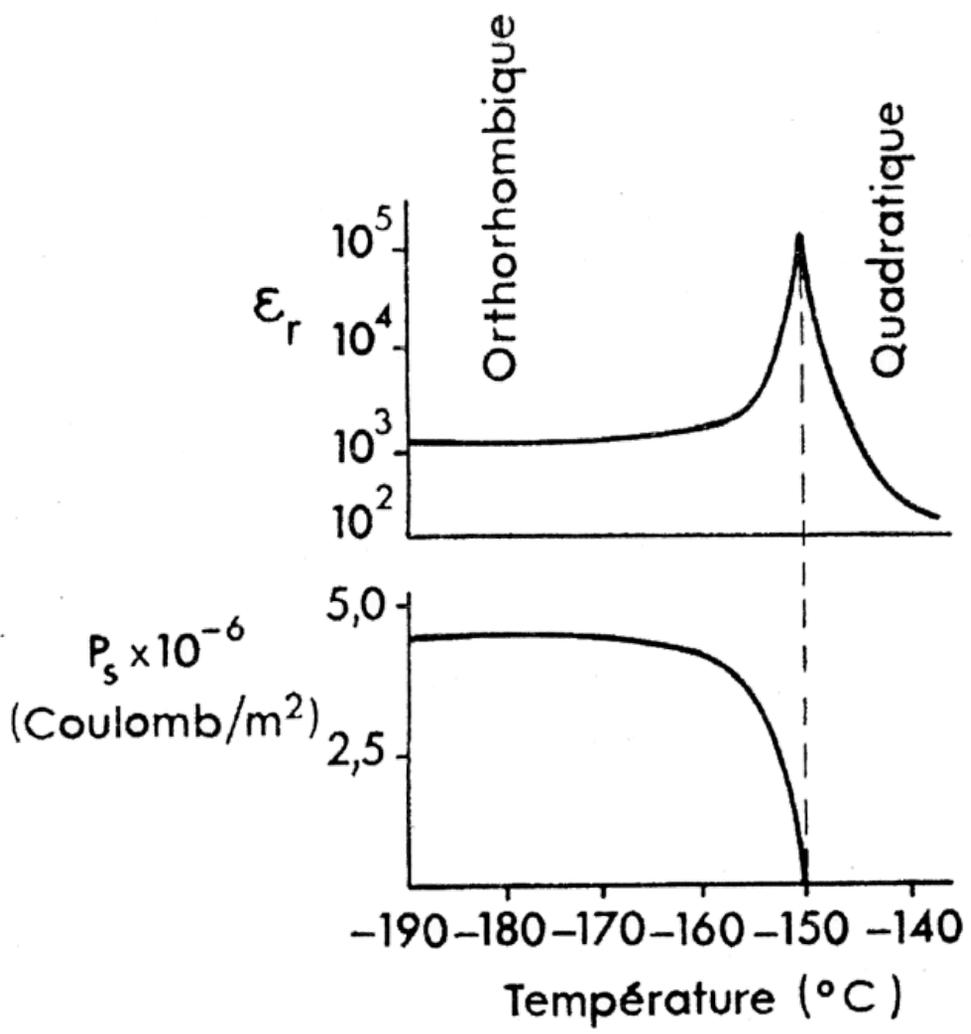
Comportement diélectrique

Principe : La permittivité totale des diélectriques normaux décroît avec la température. Pour les ferro, la permittivité et la susceptibilité croissent quand la température décroît.

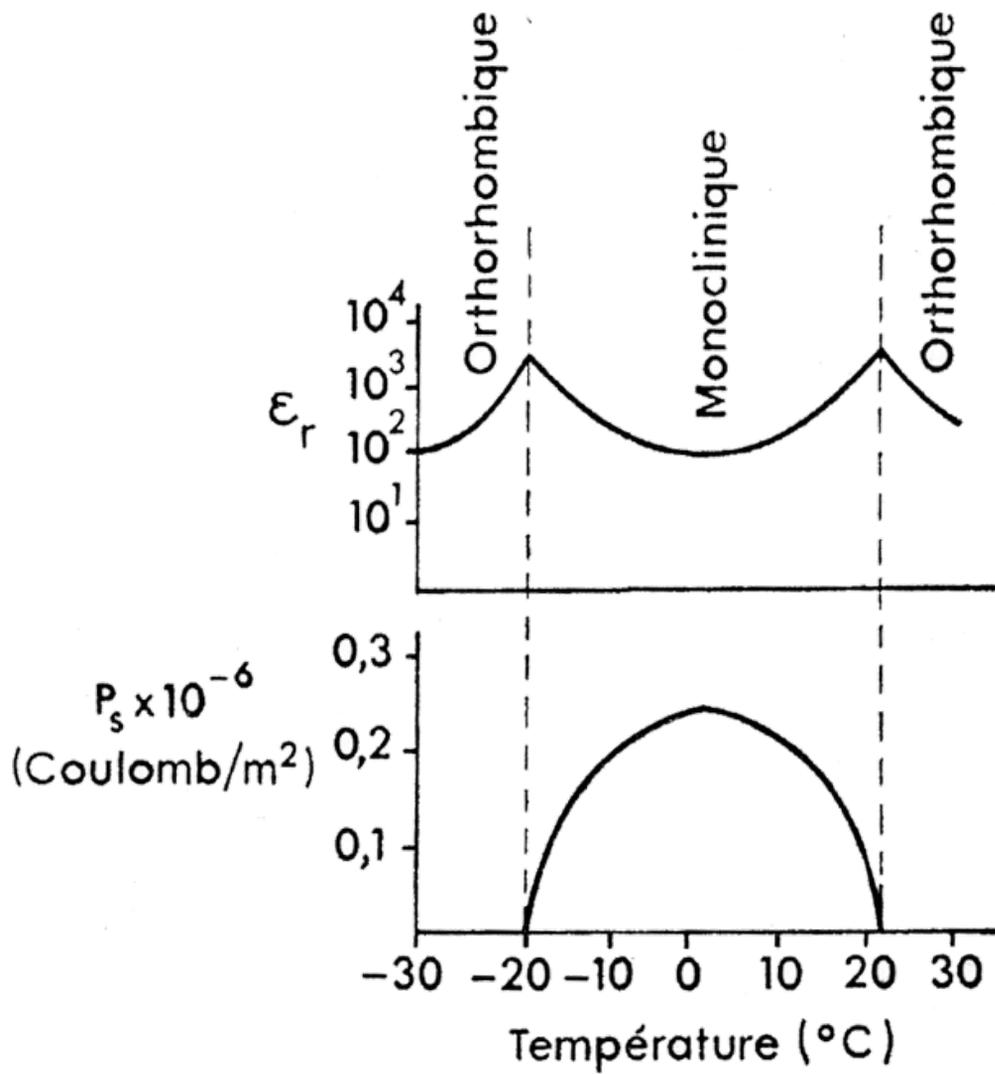
Au-dessus de T_c , la susceptibilité diélectrique suit une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi \approx \frac{C}{T - T_c}$$

Pour les ferroélectriques à liaisons H, $C \approx 100 \text{ K}$



Permittivité et polarisation du KDP.



Permittivité et polarisation du sel de Rochelle.