

**ETUDE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE
À TRANSMISSION À HAUTE RÉOLUTION
DE L'ÉLARGISSEMENT THERMIQUE DES PAROIS
DE DOMAINES FERROÉLECTRIQUES DANS UN SYSTÈME
DE PREMIER ORDRE**

THÈSE N° 2096 (2000)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Alain SFERA

Ingénieur physicien diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire de Genève (GE)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. P.-A. Buffat, directeur de thèse
Prof. J. Chatelain, rapporteur
Dr M. Hÿtch, rapporteur
Dr M. Maglione, rapporteur
Dr D. Rytz, rapporteur

Lausanne, EPFL
2000

à mes Parents...

Table des matières

Summary	xiii
Version abrégée	xv
1 Introduction	1
2 Ferroélectriques	5
2.1 Définition	5
2.2 Le titanate de plomb (PbTiO_3)	6
2.2.1 Structure du PbTiO_3	7
2.2.2 Domaines et parois de domaines dans le PbTiO_3	8
3 La microscopie électronique à transmission	11
3.1 Principe de fonctionnement d'un TEM	12
3.1.1 Microscopie conventionnelle	12
3.1.2 Microscopie électronique à transmission à haute résolution	14
3.2 Formation de l'image HRTEM	14
3.3 Diffusion des électrons	15
3.3.1 Equation de Schrödinger de la diffusion	15
3.3.2 La théorie multicouches	16
3.4 Théorie du transfert	20
3.4.1 Propriétés du système optique	20
3.4.2 Fonction de transfert en illumination cohérente	21
3.4.3 Fonction de transfert en illumination partiellement cohérente	21
3.4.4 Influences de la fonction de transfert sur les images HRTEM	22
4 Théories phénoménologiques des transitions de phases	27
4.1 Théorie de Landau	27
4.1.1 Ferroélectrique homogène non contraint	27
4.2 Parois de domaines et théorie de Ginzburg-Landau	30
4.2.1 Parois de domaines à 180°	31
4.3 Théorie phénoménologique des perovskites ferroélectriques	33
4.3.1 Système homogène	36
4.3.2 Parois de domaines à 90°	36

5	Théorie phénoménologique appliquée au PbTiO₃	41
5.1	Détermination des coefficients de $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$	41
5.1.1	Relations entre les coefficients des potentiels thermodynamiques $G(P_i, X_i)$ et $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$	42
5.1.2	Valeurs numériques des coefficients de $G(P_i, X_i)$ et de $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ pour le PbTiO ₃	42
5.2	Nouvelle simplification du modèle	44
6	Simulations d'images HRTEM	49
6.1	Simulations d'images de monocristaux	49
6.1.1	Limite de l'interprétation directe	51
6.1.2	Détermination du sens de la polarisation	54
6.1.3	Inclinaison du cristal par rapport au faisceau	56
6.2	Simulations de parois de domaines ferroélectriques à 90°	59
6.2.1	Construction de la supercellule	59
6.2.2	Positions des atomes dans la supercellule	60
6.2.3	Exemples de simulations de parois de domaines à 90°	63
7	Analyse des images HRTEM	69
7.1	La méthode peak finding	69
7.1.1	Détermination de l'épaisseur de la paroi	71
7.1.2	Tests de la méthode peak finding sur des images simulées	72
7.2	Méthode de la phase géométrique	75
7.2.1	Définition de la phase géométrique	75
7.2.2	Calcul de l'image de la phase géométrique	76
7.2.3	Aspect de la phase géométrique d'une image de paroi de domaines ferroélectriques	77
7.2.4	Tests de la méthode de la phase géométrique sur des simulations	79
7.3	Sources d'erreurs expérimentales	84
8	Résultats expérimentaux	87
8.1	Préparation des lames de PbTiO ₃ pour l'observation TEM	87
8.2	Etude des parois à température ambiante	88
8.2.1	Observations des parois de domaines à 90° par microscopie électronique conventionnelle	88
8.2.2	Observations HRTEM des parois de domaines à 90°	89
8.3	Mesure de l'épaisseur des parois à température ambiante	90
8.3.1	Résultats de la méthode peak finding	90
8.3.2	Résultats de la méthode de la phase géométrique	93
8.4	Résultats à haute température	101
8.4.1	Mesure de la température	101
8.4.2	Configuration des domaines après un cycle de chauffage	102

8.4.3	Observations HRTEM des parois de domaines à 90° à haute température	104
8.4.4	Mesure de l'épaisseur des parois de domaines à haute température	105
8.5	Discussion des résultats	107
9	Conclusion	117
	Remerciements	125
	Curriculum Vitae	127

Table des figures

2.1	Cycle d'hystérèse d'un cristal ferroélectrique	6
2.2	Maille élémentaire du PbTiO_3	7
2.3	Schémas des différents types de parois de domaines dans PbTiO_3	9
3.1	Principe de fonctionnement d'un TEM	13
3.2	Principe de fonctionnement de la lentille objectif	13
3.3	Principe de la méthode multicouches	17
3.4	Graphiques de la fonction de transfert	23
4.1	Profil de l'énergie libre et de la polarisation spontanée dans un système du deuxième ordre	29
4.2	Profil de l'énergie libre et de la polarisation spontanée dans un système du premier ordre	30
4.3	Polarisation et largeur des parois de domaines dans un système du deuxième ordre	32
4.4	Polarisation et largeur des parois de domaines dans un système du premier ordre	34
4.5	Changement de repère $(x_1, x_2, x_3) \rightarrow (s, r, x_3)$	37
4.6	Profils théoriques de la polarisation à travers une paroi de domaines à 90°	39
4.7	Déformation du réseau autour d'une paroi de domaines à 90°	40
5.1	Dépendance théorique en température de l'épaisseur d'une paroi de domaines à 90° dans PbTiO_3	45
5.2	Profils théoriques des composantes du tenseur des déformations dans une paroi de domaines à 90° dans PbTiO_3	46
6.1	Mosaïque de simulations d'images HRTEM dans PbTiO_3	52
6.2	Seconde mosaïque de simulations d'images HRTEM dans PbTiO_3	53
6.3	Images simulées de fines lames de PbTiO_3 à Scherzer.	54
6.4	Simulations d'images d'échantillons inclinés par rapport à la direction du faisceau incident ($\Delta f = -50$ nm, épaisseur 7.8 nm)	55
6.5	Simulations d'échantillons épais inclinés par rapport à la direction du faisceau incident ($\Delta f = -50$ nm, épaisseur 19.5 nm)	57
6.6	Schéma simplifié d'une supercellule comprenant une paroi de domaines.	60

6.7	Transformation du réseau carré vers le réseau quadratique	62
6.8	Répartition des atomes dans le réseau carré.	64
6.9	Répartition des atomes dans la supercellule.	65
6.10	Première série d'images HRTEM simulées des parois de domaines à 90° ($l_{90} = 0.5$ nm) selon les différentes répartitions des atomes légers.	67
6.11	Seconde série d'images HRTEM simulées des parois de domaines à 90° selon les différentes répartitions des atomes légers.	68
7.1	Schéma de la détermination du centre de masse	70
7.2	Image HRTEM simulée pour tester la méthode peak finding	70
7.3	Variation des paramètres de maille locaux	73
7.4	Positions des colonnes d'atomes superposées à l'image simulée	74
7.5	Variation des paramètres de maille locaux (interface de faible épaisseur)	75
7.6	Principe du calcul de la phase géométrique	78
7.7	Définition des fréquences spatiales de référence pour les tests de la méthode de la phase géométrique	80
7.8	Résultats des mesures de la phase géométrique sur la première image simulée	81
7.9	Image simulée (paramètres du CM300 $\Delta f = 40$ nm, épaisseur d'échantillon 19.5 nm)	82
7.10	Images simulées avec l'axe de zone du cristal incliné par rapport au faisceau	83
8.1	Image champ clair et figure de diffraction de domaines à 90° dans le PbTiO_3	88
8.2	Image HRTEM (microscope EM430 ST) d'une paroi de domaines ferroélectriques à 90°	89
8.3	Image HRTEM (microscope CM300 UT) d'une paroi de domaines ferroélectriques à 90°	91
8.4	Mesures de la variation des paramètres du réseau au travers de la paroi de la figure 8.2	92
8.5	Mesures de la variation des paramètres du réseau au travers de la paroi de la figure 8.3	93
8.6	Images des phases géométriques du cliché 8.2	94
8.7	Images des phases géométriques du cliché 8.3	95
8.8	Profils des phases géométriques $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}(s)$ et $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}(s)$ de la figure 8.6	97
8.9	Profils de la phase géométrique $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}(s)$ de la figure 8.7e	98
8.10	Profils de la phase géométrique $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}(s)$ de la figure 8.7f	99
8.11	Mesure du rapport c/a en fonction de la température	102
8.12	Configuration des domaines ferroélectriques après un cycle de chauffage.	103
8.13	Observations HRTEM d'une paroi de domaines ferroélectriques à différentes températures	109
8.14	Suite de la figure 8.13.	110

8.15 Profils expérimentaux de la phase géométrique à différentes températures.	111
8.16 Suite de la figure 8.15.	112
8.17 Suite des figures 8.15 et 8.16.	113
8.18 Suite des figures 8.15, 8.16 et 8.17.	114
8.19 Dépendance expérimentale en température de la largeur L des parois de domaines ferroélectriques à 90° dans PbTiO_3	115
8.20 Dépendance en température de la largeur L des parois de domaines après un décalage en température.	116

Summary

The macroscopic properties of ferroelectric materials depend directly on the domain configuration and the structure of the domain boundaries. For this reason, their study is of great scientific and technological interest.

Several models have been developed to describe the properties of domain walls (structure, thickness, stress at the interface, mobility, ...). However, few quantitative experimental observations of ferroelectric domain walls at an atomic scale have been reported, and even less results exist at higher temperatures. The ferroelectric domain-wall thickness is an important parameter whose behavior as a function of temperature is directly related to the order of the phase transition. In a second-order system, the temperature dependence of the domain-wall thickness follows a power law $L \sim (T_c - T)^{-\omega}$ where ω is the critical exponent characterizing the divergence of L near the critical temperature T_c . The predictions concerning the numerical value of ω are different depending on the theoretical model considered. Nevertheless, the majority of ferroelectric materials are known to undergo a first-order transition. In these systems the domain-wall thickness increases when the transition temperature is approached, but without diverging as for a second-order phase transition. The major objective of this work was to measure this broadening predicted by the theory for the first time at the approach of the phase transition temperature. We have shown that high resolution transmission electron microscopy is a powerful technique for the study of ferroelectric domain walls not only at room temperature but also at higher temperatures. This method allows a direct and local observation of interfaces at an atomic scale which is a considerable advantage over diffraction techniques (X-ray, neutron, electron) and most of the other electron microscopy methods. However, the requirements of this method concerning the performance of the optical system of the microscope, the quality of the specimen and its stability in the column are very high, and today high resolution microscopy at high temperature remains a major challenge.

The domain-wall thickness is obtained from the measurement of the crystal lattice distortion near the interface using two different numerical techniques of image analysis. The first method is based on the accurate determination of the center of bright peaks which appear on high resolution images for a judicious choice of the experimental parameters (defocalization and crystal thickness) and which represent the crystal lattice nodes. The second technique consists in selecting a circular region of the power spectrum around a reflection peak, centering the Fourier space on

this reflection and performing the inverse Fourier transform. The information about the local displacement of atomic planes corresponding to the selected reflection is extracted from the phase component of the obtained complex image.

Both techniques have been successfully applied to the measurement of the thickness of the 90° ferroelectric domain walls in PbTiO_3 single crystals. This perovskite presents a first order phase transition at $T_c = 492.2^\circ\text{C}$ which corresponds to the transformation of the crystal from the high-temperature paraelectric cubic phase to the low-temperature ferroelectric tetragonal phase. For the first time, the thermal broadening of domain walls has been measured quantitatively using HRTEM. The results are compared with the predictions made by phenomenological theories. We find that the domain wall thickness increases continuously from 0.7 nm at room temperature up to 5.5 nm near the transition temperature. Our results are consistent with those obtained by other authors at room temperature and those of a very recent study performed at higher temperatures using weak-beam microscopy.

The measured domain-wall broadening is greater than the one predicted by a three-dimensional Ginzburg-Landau model where the polarization which is the primary order parameter is coupled to the elastic strain which plays the role of secondary order parameter. Our results are better described by a one-dimensional Ginzburg-Landau model without secondary order parameter. In this case the gradient coupling coefficient κ of the Ginzburg-Landau free energy is found to be $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3\text{F}^{-1}$.

The methods developed for the measurement of the domain-wall thickness can be applied not only to other first-order ferroelectric crystals but also to ferroelectric systems presenting a second-order phase transition thus allowing the determination of the critical exponent ω . Characteristics only present in 2-D systems could also be detected by studying very thin specimens. Moreover, the same techniques can be adapted to the study of domain walls in purely ferroelastic materials.

Version abrégée

Les propriétés macroscopiques (permittivité, constante piézoélectrique, etc.) des matériaux ferroélectriques dépendent directement de la configuration des domaines ferroélectriques et de la structure des parois de domaines; c'est pourquoi leur étude présente à la fois un intérêt scientifique et technologique.

Nombre de modèles ont été développés pour décrire les propriétés des parois de domaines (structure, épaisseur, contraintes à l'interface, mobilité, etc.). Cependant il existe peu d'observations expérimentales de ces dernières à l'échelle atomique et encore moins en fonction de la température. Le comportement de la largeur des parois de domaines ferroélectriques en fonction de la température est directement lié à l'ordre de la transition de phase. Dans un système du deuxième ordre la dépendance en température de la largeur des parois de domaines suit une loi de puissance $L \sim (T_c - T)^{-\omega}$ où ω est l'exposant critique qui caractérise la divergence de L près de la température critique T_c . Les prévisions concernant la valeur de ω sont différentes selon le modèle théorique considéré. Cependant la plupart des ferroélectriques connus sont du premier ordre. Dans ces systèmes la largeur des parois de domaines s'accroît lorsque l'on s'approche de la température critique sans toutefois diverger. L'objectif majeur de ce travail a été de mesurer près de la température critique cet élargissement prévu par la théorie mais qui n'avait pas encore été observé expérimentalement.

Nous avons montré que la microscopie électronique à transmission à haute résolution est un outil efficace pour l'étude de la structure des parois de domaines ferroélectriques non seulement à température ambiante mais aussi à haute température. Cette méthode permet une observation directe et locale des interfaces à l'échelle atomique ce qui représente un avantage indéniable par rapport aux techniques de diffraction (rayons X, neutrons et électrons) et à la plupart des autres méthodes de microscopie. Néanmoins, les exigences concernant les performances du système optique du microscope, la qualité de l'échantillon et sa stabilité dans la colonne sont très élevées: l'utilisation de la haute résolution à haute température constitue encore actuellement un défi.

La détermination de la largeur des parois se fait à partir des mesures de la distorsion du réseau cristallin autour du centre de l'interface grâce à deux méthodes d'analyse numériques des images. La première méthode se base sur le calcul précis des centres des taches intenses qui apparaissent sur les images haute résolution pour un choix judicieux des paramètres expérimentaux (l'épaisseur du cristal et la mise

au point), et qui représentent les noeuds du réseau cristallin. La seconde technique consiste à sélectionner une portion circulaire du spectre de puissance autour d'une réflexion intense, à recentrer l'espace de Fourier sur cette dernière et à effectuer la transformation de Fourier inverse. L'information relative aux déplacements locaux des plans cristallins correspondant à la réflexion choisie est extraite de la phase de l'image complexe obtenue.

Ces techniques ont été appliquées avec succès à la mesure de la largeur des parois de domaines ferroélectriques à 90° dans des monocristaux de PbTiO_3 . Cette perovskite présente une transition de phase du premier ordre à $T_c = 492.2^\circ\text{C}$ qui correspond au passage de la phase haute température paraélectrique cubique à la phase basse température ferroélectrique quadratique. L'élargissement thermique des parois de domaines a pu être mesuré, pour la première fois par HRTEM, et les résultats ont été comparés aux prédictions des théories phénoménologiques. Nous avons montré que la largeur des parois croît régulièrement de 0.7 nm à température ambiante jusqu'à 5.5 nm près de la température critique. Nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par d'autres auteurs à température ambiante et que ceux d'une très récente étude effectuée à haute température par microscopie en faisceau faible.

L'élargissement mesuré est nettement supérieur à celui prévu par un modèle tridimensionnel de Ginzburg-Landau où la polarisation, qui sert de paramètre d'ordre primaire, est couplée à la déformation élastique qui joue le rôle de paramètre d'ordre secondaire. Nos résultats sont mieux décrits par un modèle de Ginzburg-Landau unidimensionnel développé en P^6 sans paramètre d'ordre secondaire. Dans ce cas, nous avons déterminé que le coefficient de couplage du gradient est égal à $\kappa = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3\text{F}^{-1}$.

Les méthodes développées pour la mesure de la largeur des parois de domaines peuvent être appliquées non seulement à d'autres cristaux ferroélectriques du premier ordre mais aussi à des systèmes ferroélectriques présentant une transition du deuxième ordre permettant ainsi de déterminer l'exposant critique ω . Des effets propres aux systèmes 2-D pourraient être mis en évidence en étudiant des échantillons très minces. De plus, les mêmes techniques peuvent être adaptées à l'étude des parois de domaines purement ferroélastiques.

Chapitre 1

Introduction

Les propriétés macroscopiques (permittivité, constante piézoélectrique, etc.) des matériaux ferroélectriques dépendent directement de la configuration des domaines ferroélectriques et de la structure des parois de domaines. C'est pourquoi leur étude présente à la fois un intérêt scientifique et technologique.

L'intérêt des ferroélectriques en vue de leurs applications réside dans leurs propriétés électriques et optiques [Hac91] ainsi que dans la possibilité de les faire croître en couches pour les intégrer dans des circuits [SS90, JD96]. Les propriétés intéressantes de ces cristaux incluent la réversibilité de la polarisation [SKP⁺88], les constantes diélectriques élevées, la pyroélectricité, la piézoélectricité et les propriétés optiques non linéaires [LG77]. Parmi les applications possibles mentionnons les mémoires non volatiles, les mémoires vives dynamiques (DRAM), les condensateurs en couches minces, les détecteurs pyroélectriques, les guides d'ondes optiques, les mémoires optiques, les micromoteurs, les affichages optiques et les doubleurs de fréquence pour les diodes laser [SW91]. L'efficacité et la longévité de ces dispositifs dépendent fortement de la qualité des cristaux utilisés, de la structure des domaines et de la mobilité des parois de domaines.

A côté de l'aspect industriel, les ferroélectriques offrent aussi un intérêt plus fondamental dans le domaine des transitions de phase. Beaucoup de modèles ont été avancés pour décrire les propriétés (structure, épaisseur, contraintes à l'interface, etc.) des parois de domaines. Cependant il existe encore peu d'observations expérimentales de ces dernières à l'échelle atomique [SIS⁺92, TC93, SSER94] et encore moins en fonction de la température. La largeur des interfaces entre domaines est un paramètre important dont le comportement en fonction de la température est directement lié à l'ordre de la transition de phase. Dans un système du second ordre la dépendance en température de la largeur des parois de domaines suit une loi de puissance $L \sim (T_c - T)^{-\omega}$ où ω est l'exposant critique qui caractérise la divergence de L près de la température critique T_c . Les prévisions concernant la valeur de ω sont différentes selon le modèle théorique considéré [vdW94, FW69, BLS65, Rob84]. La plupart des ferroélectriques connus sont néanmoins du premier ordre. Dans un système ayant une transition de phase du premier ordre, la taille de la paroi de

domaine devrait également augmenter lorsque l'on s'approche de la température critique sans toutefois diverger comme dans le cas d'une transition du second ordre. Cet élargissement prévu par la théorie n'a toujours pas été mesuré expérimentalement près de la température critique. Le principal objectif de ce travail est de mettre en évidence cet élargissement thermique par microscopie électronique à transmission, de le mesurer et de le comparer avec les prédictions théoriques [Ish89, CC91].

Le matériau choisi dans ce travail de thèse est le titanate de plomb (PbTiO_3) qui présente une transition de phase du premier ordre vers 492°C correspondant au passage de la phase paraélectrique cubique ($T > T_c$) à la phase ferroélectrique quadratique ($T < T_c$) avec l'avantage d'un rapport des axes quadratiques élevé en comparaison des autres perovskites ferroélectriques telles que BaTiO_3 ou $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$.

Dans ce travail, l'étude des parois de domaines et leur élargissement est faite principalement par microscopie électronique à transmission à haute résolution. Cette technique permet une observation directe et locale de la structure des parois à l'échelle atomique, ce qui représente un avantage indéniable non seulement par rapport aux techniques de diffraction de rayons X ou de neutrons mais aussi par rapport à la majorité des autres techniques de microscopie électronique. Néanmoins les exigences concernant les performances du système optique du microscope, la qualité d'échantillon et sa stabilité dans la colonne sont très élevées et l'utilisation de la haute résolution à haute température constitue encore actuellement un défi. De plus, l'interprétation complète des images en terme de colonnes d'atomes ne peut être réalisée que par comparaison avec des simulations d'images numériques et s'avère lourde.

La détermination de la largeur des parois est faite à partir des mesures de la distorsion du réseau cristallin autour du centre de l'interface grâce à deux méthodes d'analyse numériques des images HRTEM. La première méthode [WSS84, JTF94] est basée sur le calcul précis des centres des taches intenses apparaissant sur les images HRTEM, pour un choix judicieux des paramètres expérimentaux (l'épaisseur du cristal et la mise au point) et qui représentent les noeuds du réseau. La seconde technique [HSK98] consiste à sélectionner une portion circulaire du spectre du puissance autour d'une réflexion intense, à recentrer l'espace de Fourier sur cette dernière et à effectuer la transformation de Fourier inverse. L'information concernant les déplacements locaux des plans cristallins correspondant à la réflexion choisie est extraite de la phase de l'image complexe obtenue.

Nous commençons par décrire au chapitre 2 les propriétés générales des matériaux ferroélectriques ainsi que les caractéristiques du PbTiO_3 . La structure de ce cristal ainsi que ses modifications lors de la transition phase sont présentées en détails. Les configurations possibles des domaines ferroélectriques et les différents types de parois les séparant sont également exposés en mettant l'accent sur les parois de domaines à 90° non chargées. Le chapitre 3 présente les principes de la microscopie électronique à transmission (TEM), en insistant sur la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) qui constitue notre principal outil expérimental. La théorie de la diffusion des électrons dans la matière de même

que la théorie de la formation de l'image nécessaire à l'interprétation des clichés et aux calculs d'images simulées sont résumées dans ce chapitre. Le chapitre 4 traite des différentes théories phénoménologiques des transitions de phases adaptées aux ferroélectriques. Plusieurs modèles utilisant le formalisme de Landau-Devonshire ou de Ginzburg-Landau sont étudiés. Le modèle de Cao et Cross [CC91] fait l'objet d'une étude plus approfondie. L'application de ce modèle au cas particulier du PbTiO_3 constitue le thème principal du chapitre 5. Le chapitre 6 décrit la procédure suivie pour simuler des images de cristaux parfaits de PbTiO_3 ou de parois de domaines. Une attention particulière est portée à la modélisation de l'interface lors des simulations. Les effets des paramètres telles que la défocalisation, l'épaisseur du cristal ainsi que son orientation par rapport au faisceau sont mis en évidence. Les deux méthodes permettant l'analyse numérique des images HRTEM expérimentales des parois de domaines et la détermination quantitative de leur largeur sont exposées au chapitre 7. Leurs champs d'application, leurs avantages et leurs inconvénients respectifs sont également discutés sur la base des résultats de tests de ces techniques sur des images simulées. Le chapitre 8 commence par l'observation des parois de domaines à 90° par microscopie conventionnelle à température ambiante. L'étude par HRTEM qui suit permet de préciser la configuration des vecteurs de polarisation confirmant que ces interfaces sont non chargées. La largeur des parois à température ambiante est également extraite. Finalement l'élargissement en fonction de la température de ces dernières est observé et mesuré par HRTEM lors d'expériences de chauffage in-situ. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs [SSER94, RKS⁺97, Foe99, ZJAN94] et par des méthodes différentes. Les conclusions de ce travail et les perspectives futures sont discutées lors du dernier chapitre (9).

Chapitre 2

Ferroélectriques

2.1 Définition

Les ferroélectriques appartiennent à la classe des cristaux pyroélectriques. Ces cristaux ont la particularité de présenter un moment dipolaire électrique (polarisation spontanée) en l'absence d'un champ électrique extérieur; en d'autres termes les centres de gravité des charges positives et négatives de ces composés ne coïncident pas. Le terme "pyroélectrique" provient du fait que cette polarisation varie avec la température. Un cristal est appelé ferroélectrique lorsqu'il présente au moins deux états polarisés en l'absence d'un champ électrique externe et qu'il peut passer de l'un de ces états à un autre sous l'effet d'un champ électrique. Ceci peut être montré en mesurant l'évolution de la polarisation dans un champ électrique alternatif, l'apparition de boucle d'hystérèse dans la représentation graphique de la polarisation en fonction du champ appliqué est alors typique d'un état ferroélectrique: une telle boucle est représentée sur la figure 2.1. La pyroélectricité et la réversibilité de la polarisation sous un champ électrique sont les propriétés essentielles des ferroélectriques, mais ils présentent généralement d'autres propriétés qui selon les auteurs peuvent aussi servir de critères dans la définition d'un ferroélectrique¹. Une de ces propriétés est que la ferroélectricité disparaît, généralement au dessus d'une certaine température T_c appelée température critique, le cristal devient alors paraélectrique (non polarisé). Cette transition de phase peut être du premier ordre ou du second ordre. Dans le cas d'une transition de phase du premier ordre, la polarisation s'annule subitement et de façon discontinue lors de la transition; tandis que dans le cas d'une transition du second ordre la polarisation tend continûment vers zéro pour s'annuler à la température critique. Outre l'ordre de la transition, il est d'usage de classer les transitions de phase ferroélectrique/paraélectrique en deux catégories, à savoir les transitions displacives et les transitions ordre-désordre. Si la transition est displacive

1. La définition que nous avons donnée d'un cristal ferroélectrique n'est en effet pas la seule mentionnée dans la littérature et certains cristaux peuvent selon la définition appartenir ou non à la classe des ferroélectriques. Cette ambiguïté ne se produit que pour un nombre restreint de composés.

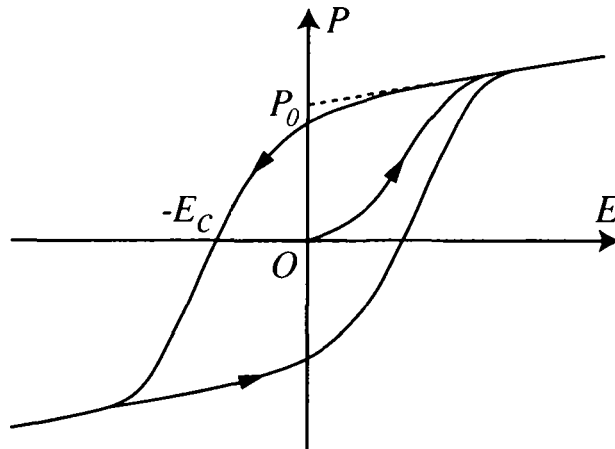


FIG. 2.1 – Cycle d'hystérèse d'un ferroélectrique. P_0 est la polarisation spontanée c'est-à-dire la polarisation en champ nul du cristal monodomaine. E_c est appelé champ coercitif et correspond au champ qu'il est nécessaire d'appliquer au cristal préalablement polarisé afin d'annuler la polarisation; si un champ supérieur à E_c est appliqué, il est alors possible de renverser le sens de la polarisation.

le centre de gravité des charges positives et négatives de la maille coïncident à haute température et ce sont de petits déplacements des atomes hors des sites de haute symétrie qui, lors de la transition, créent l'état ferroélectrique. Dans une transition ordre-désordre la maille élémentaire du cristal peut être "polaire" même dans la phase paraélectrique mais avec plusieurs sites possibles pour les différents types d'atomes, de sorte que macroscopiquement, à l'équilibre thermique, la polarisation du cristal soit nulle. L'état ferroélectrique à plus basse température apparaît grâce à une plus forte corrélation entre les taux d'occupation des sites atomiques des mailles voisines produisant une mise en ordre à longue distance dans le cristal et un état polarisé macroscopique. Le caractère ordre-désordre ou displacif d'une transition n'est pas toujours univoque; de ce fait un nombre important de composés présentent des transitions "mixtes" dans lesquelles des caractéristiques propres aux deux types de transitions apparaissent [LG77].

2.2 Le titanate de plomb (PbTiO_3)

Le titanate de plomb est une perovskite ferroélectrique qui subit une transition de phase displacive du premier ordre aux alentours de $T_c = 492$ °C correspondant au passage d'une phase haute température paraélectrique cubique à une phase basse température quadratique ferroélectrique. Il est remarquable de constater que nombre de perovskites de type ABO_3 (BaTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 , SrTiO_3 , LaAlO_3 , etc.), présentent elles-aussi des transitions structurales displacives ou ordre-désordre qui

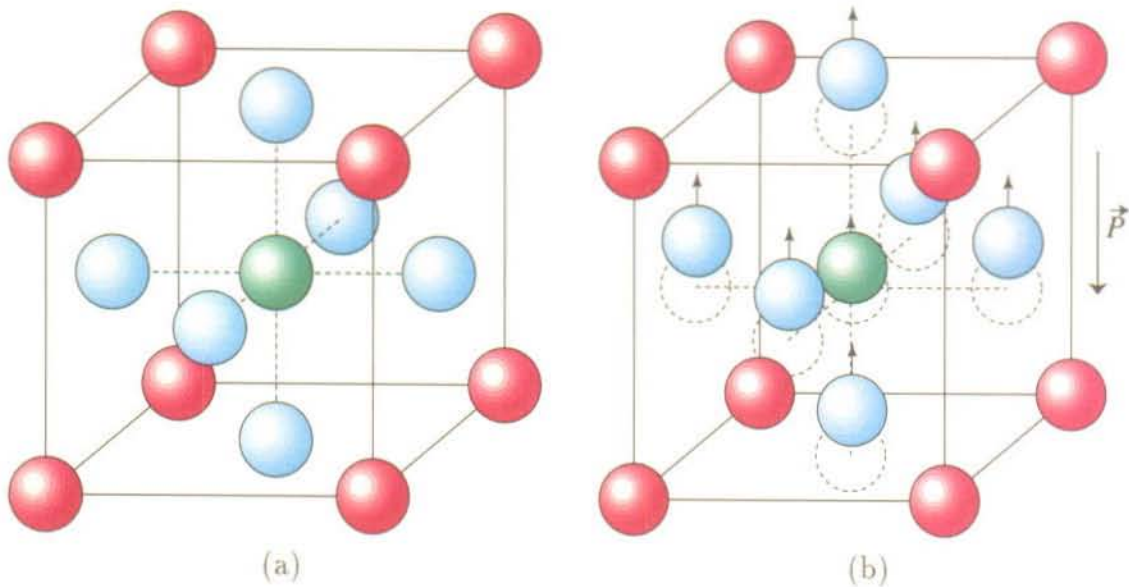


FIG. 2.2 – Structure du PbTiO_3 dans sa phase paraélectrique cubique (a) et dans sa phase ferroélectrique quadratique (b).

peuvent aboutir ou non à des structures ferroélectriques [JS62, Dér66]. Le choix du PbTiO_3 pour l'étude des parois de domaines ferroélectriques est motivé par le fait que sa structure est simple et qu'elle présente par rapport aux autres perovskites ferroélectriques une grande distorsion de la maille facilitant son observation par microscopie électronique (le rapport des paramètres de maille c/a est supérieur à 1.06 à température ambiante et est encore de l'ordre de 1.02 à la transition). La transition de phase du PbTiO_3 fut longtemps considérée comme un exemple idéal de transition displacive, cependant des études relativement récentes [NPK⁺90, FIW90, KWSR86] ont conclu que la transition possède aussi un léger caractère ordre-désordre.

2.2.1 Structure du PbTiO_3

Dans sa phase paraélectrique, le PbTiO_3 possède la structure perovskite idéale. Cette structure, illustrée sur la figure 2.2a, se caractérise par une maille cubique simple (groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, O_h^1) où les atomes de plomb et de titane occupent respectivement les sommets et le centre du cube tandis que les atomes d'oxygène sont situés sur les centres des faces du cube formant ainsi un octaèdre. Lors de la transition, l'octaèdre d'oxygène ainsi que le cation de titane subissent un léger déplacement et quittent les sites de haute symétrie de la maille qui subit elle-même une légère distorsion (figure 2.2). La structure devient alors quadratique (groupe d'espace $\text{P}4\text{mm}$, C_{4v}^1) avec la polarisation parallèle à l'axe quadratique. À température ambiante les données cristallographiques du PbTiO_3 d'après Nelmes et Kuhs sont [NK85]:

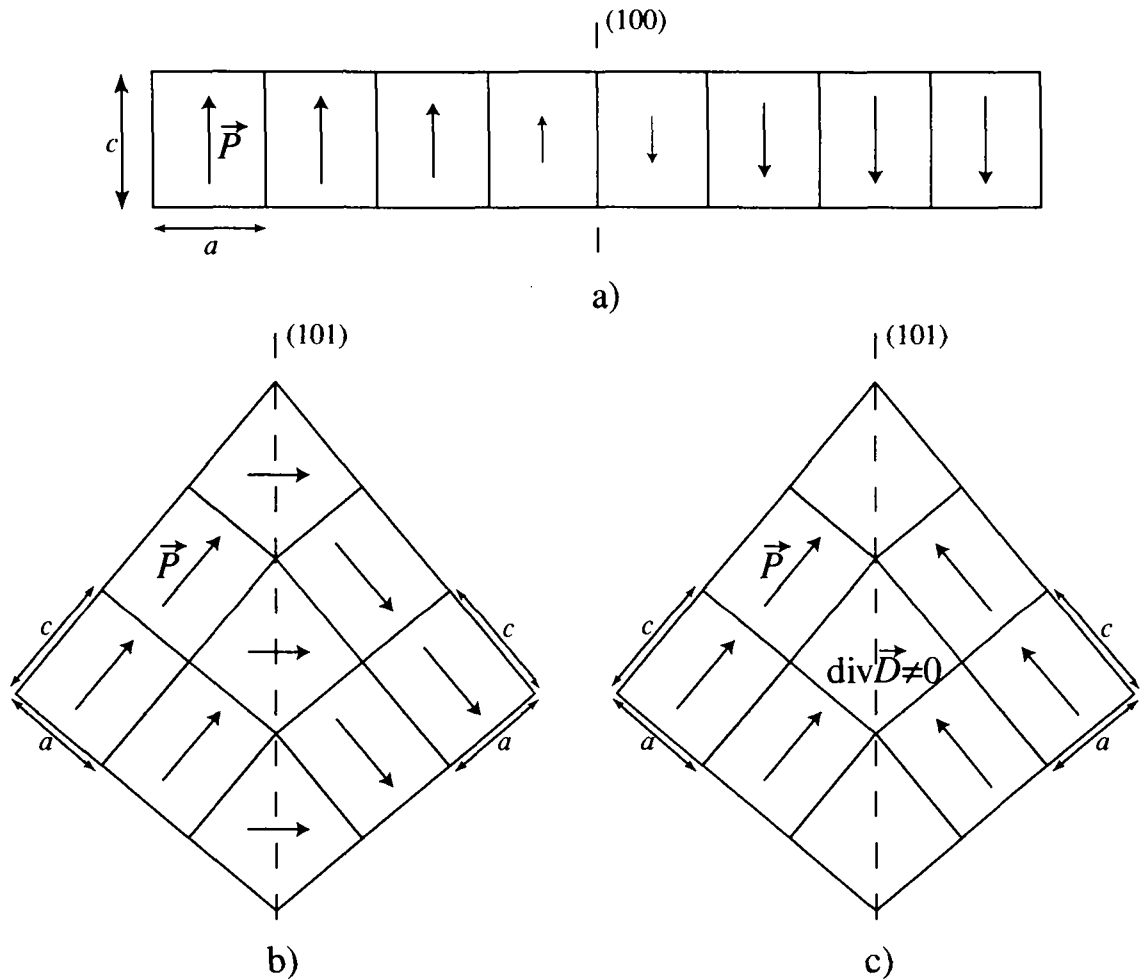


FIG. 2.3 – Schémas des divers types de parois de domaines possibles dans le PbTiO_3 . a) Paroi à 180° . b) Paroi à 90° non chargée. c) Paroi à 90° chargée avec une configuration des vecteurs de polarisation de type tête-à-tête.

dans la suite du texte pour désigner une paroi de domaines non chargée. Le terme 90° est quelque peu abusif car l'angle réel γ entre les deux vecteurs de polarisation diffère de l'angle droit, sa valeur dépend du rapport des paramètres de maille du cristal par la relation :

$$\gamma = 2 \arctan \left(\frac{a}{c} \right) \quad (2.1)$$

Pour le PbTiO_3 , cet angle vaut 86.4° à température ambiante ($\gamma = 88.2^\circ$ à $T = 700 \text{ K}$, et $\gamma \approx 89^\circ$ à T_c). La structure de ces parois sera plus détaillée au cours des chapitres 4, 5 et 6.

Chapitre 3

La microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission cherche à tirer avantage de la faible longueur d'onde des électrons et de la nature particulière de leur interaction avec la matière. En effet, en microscopie optique la résolution (pouvoir séparateur) est limitée par le phénomène de diffraction. Le critère de Rayleigh stipule que la plus petite distance ρ pouvant être résolue dépend de la longueur d'onde λ selon la relation :

$$\rho = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.1)$$

où n est l'indice de réfraction et α le demi-angle d'ouverture du faisceau (généralement limité par les aberrations du système optique). Le spectre optique visible s'étendant sur des longueurs d'onde variant de 410 nm (violet) à 660 nm (rouge), la résolution d'un microscope optique ne peut dépasser 200 nm environ. Un TEM utilise, pour former une image, des électrons dont l'énergie est généralement comprise entre 100 et 1000 keV, ce qui implique des longueurs d'onde de l'ordre du picomètre. Bien que, pratiquement, la résolution d'un TEM n'atteigne pas la valeur donnée par la relation de Rayleigh, à cause principalement des aberrations des lentilles et de l'absence de lentilles divergentes de symétrie de révolution, un bon instrument permet d'atteindre une résolution atomique. D'autres techniques utilisant elles-aussi des particules de faibles longueurs d'onde peuvent être appliquées pour obtenir des informations à l'échelle atomique comme la diffraction aux rayons X ou aux neutrons mais elles ne permettent pas de former des images parce qu'il n'existe pas de lentilles suffisamment performantes pour ce type de radiations. Ainsi le microscope électronique à transmission, et en particulier la haute résolution, est un outil très puissant dans l'étude de certains défauts cristallins qui ne peuvent être accessibles par les techniques de diffraction sur des cristaux massifs. L'information locale que fournit la HRTEM sur l'espace réel constitue l'un de ses principaux avantages.

3.1 Principe de fonctionnement d'un TEM

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission (illustré sur la figure 3.1) est le suivant : un canon à électrons émet un faisceau électronique soit par effet thermoionique soit par émission de champ. Ces électrons sont ensuite accélérés grâce à une différence de potentiel qui selon les microscopes peut varier de 100'000 Volts à quelques millions de Volts. Le faisceau traverse ensuite un système, composé généralement de deux lentilles appelées condenseurs et d'un diaphragme, qui permet de le focaliser sur l'échantillon. L'interaction des électrons avec l'échantillon est une interaction forte qui peut théoriquement être décrite grâce à la mécanique quantique. On distingue plusieurs types d'interactions telles que l'absorption, la diffusion élastique et inélastique ou la diffraction. En microscopie électronique, lorsque l'échantillon est cristallin, c'est généralement la diffraction (diffusion élastique cohérente) qui domine le contraste des images. A la sortie de l'échantillon, les électrons traversent la lentille objectif du microscope qui permet de former un diagramme de diffraction dans son plan focal image et une image agrandie dans son plan image (figure 3.2). L'image de l'objet ou la figure de diffraction peut être projetée de façon très agrandie sur un écran ou un autre système d'observation (plaques photographiques, caméra CCD, filtre en énergie, etc . . .) grâce à une ou plusieurs lentilles intermédiaires et une lentille projecteur. Il est ainsi possible d'observer avec un TEM l'espace direct (mode image) ou l'espace réciproque (mode diffraction).

3.1.1 Microscopie conventionnelle

En microscopie électronique conventionnelle, les deux modes principaux d'imagerie sont les modes champ clair et champ sombre. Les contrastes observés sur les images prises dans ces deux modes sont principalement liés aux phénomènes de diffraction. Le mode champ clair consiste à former une image en n'utilisant que les électrons du faisceau direct, c'est-à-dire les électrons qui n'ont pas interagi ainsi que ceux qui après diffraction multiple, ont la même direction de propagation que s'ils n'avaient pas interagi. Dans ce but, un diaphragme, appelé diaphragme objectif, est inséré dans le plan focal image de la lentille objectif et stoppe tous les faisceaux diffractés et diffusés (3.1a). Dans ce mode les zones de l'échantillon hors conditions de diffraction apparaissent claires, alors que les régions diffractant beaucoup apparaissent généralement plus sombres. De façon similaire, le diaphragme objectif peut servir à sélectionner un faisceau d'électrons diffractés, ce mode d'observation se nomme champ sombre. Le contraste des images en champ clair ou en champ sombre est issu de la variation de l'amplitude du faisceau direct ou diffracté et provient du fait que des régions de l'objet diffractent de manière différente. C'est pourquoi ce contraste est appelé contraste de diffraction (diffraction-absorption si l'absorption est significative) ou contraste d'amplitude.

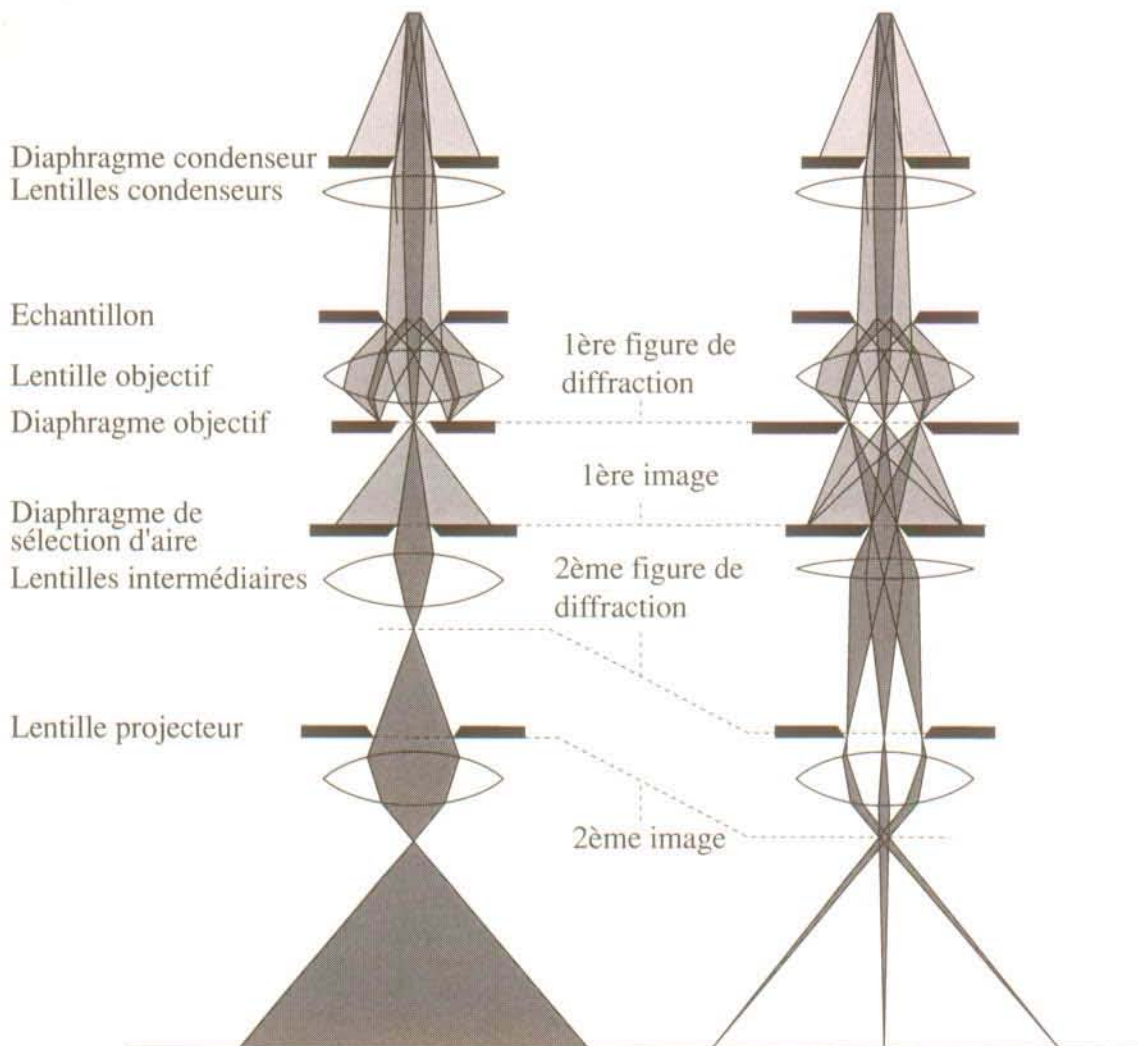


FIG. 3.1 - Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à transmission pour les modes image et diffraction.

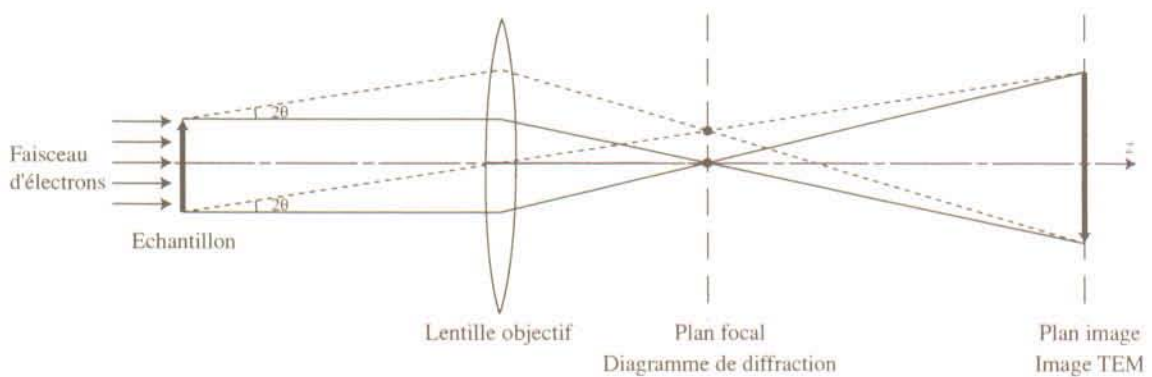


FIG. 3.2 - Principe de fonctionnement de la lentille objectif d'un TEM.

3.1.2 Microscopie électronique à transmission à haute résolution

Le principe de la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) consiste à former une image non pas avec un seul faisceau comme c'est le cas en microscopie conventionnelle, mais avec plusieurs faisceaux interférant entre eux. Les contrastes observés dans ce mode sont par conséquent principalement dus aux différences de phase de ces faisceaux, et l'on parle de contraste de phase. Un des intérêts de la haute résolution est que lorsque l'épaisseur de l'objet est très faible, le contraste observé est directement relié au potentiel projeté du cristal. Toutefois dans la majorité des situations, la relation entre la structure atomique de l'échantillon et son image HRTEM n'est pas aussi directe. Par conséquent, l'étude du mécanisme de la formation des images haute résolution est nécessaire afin de mieux comprendre la corrélation existant entre l'arrangement atomique à l'intérieur de l'échantillon et les images obtenues.

3.2 Formation de l'image HRTEM

On distingue plusieurs étapes successives dans la formation d'une image HRTEM :

- Formation du faisceau incident d'électrons. Il s'agit dans cette première étape de modéliser la source d'électrons (extension spatiale, dispersion en énergie etc. . .) et le système de focalisation (lentilles condenseurs et diaphragme) des électrons issus de cette source sur l'échantillon. En pratique, il est d'usage de considérer, dans un premier temps, la source comme étant ponctuelle et émettant des électrons de même énergie. De cette façon, le faisceau incident peut être traité comme une onde plane monochromatique. Dans un second temps, on introduit dans la fonction de transfert du microscope (voir ci-dessous) les effets provenant des imperfections de la source réelle sur les images HRTEM. Ainsi, bien que cette étape soit physiquement la première dans le processus de la formation de l'image son influence n'est traitée par la théorie que dans la dernière étape.
- Interaction du faisceau incident avec l'échantillon. Cette étape consiste à décrire comment la fonction d'onde des électrons est modifiée par la présence de l'objet. En théorie, le calcul de cette interaction avec l'échantillon revient à résoudre l'équation de Schrödinger d'un électron dans le potentiel électrostatique local $V(\vec{r})$ de l'objet avec les conditions de bord adéquates. Malheureusement, il n'est, dans le cas général, pas possible de trouver une solution analytique à cette équation. Toutefois, plusieurs approches ont été développées permettant de calculer numériquement des approximations de la fonction d'onde de l'électron à la sortie de l'objet.

- Interaction entre le faisceau et le système optique post-échantillon du microscope. Cette dernière étape a pour objectif de déterminer comment les divers éléments du microscope (principalement les lentilles) modifient la fonction d'onde des électrons afin de former l'image HRTEM. C'est le rôle de la théorie du transfert. Cette théorie permet aussi de traiter les effets dus aux imperfections de la source d'électrons comme mentionné précédemment.

La première et la dernière étape étant toutes deux prises en compte par la théorie du transfert, seules deux étapes sont nécessaires d'un point de vue mathématique pour décrire la formation des images HRTEM. Elles sont traitées séparément dans les deux prochaines sections.

3.3 Diffusion des électrons

3.3.1 Equation de Schrödinger de la diffusion

Les électrons du faisceau d'un TEM étant des particules quantiques relativistes, la description rigoureuse de leur diffusion devrait se faire à l'aide de l'équation de Dirac. Toutefois, l'approche plus simple consistant à négliger le spin des électrons et à utiliser l'équation de Schrödinger non relativiste stationnaire constitue une excellente approximation pourvu que soient effectuées les corrections relativistes sur les valeurs de la masse et de la longueur d'onde de l'électron [Fuj61, FHS86a, FHS86b]. On suppose que les électrons du faisceau interagissent avec l'échantillon sans perdre d'énergie (interactions élastiques) et qu'ils n'interagissent pas entre eux. Avec ces hypothèses, le front d'onde décrivant le mouvement d'un électron du faisceau satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante :

$$\nabla^2 \Psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2 m \epsilon}{h^2} [E + V(x, y, z)] \Psi(x, y, z) = 0 \quad (3.2)$$

où E est la tension d'accélération, $V(x, y, z)$ le potentiel électrostatique du cristal, ϵ la valeur absolue de la charge de l'électron et m la masse relativiste de l'électron donnée par :

$$m = m_0 \left(1 + \frac{\epsilon E}{m_0 c^2} \right) \quad (3.3)$$

où m_0 est la masse au repos de l'électron et c la vitesse de la lumière dans le vide.

En l'absence du potentiel $V(x, y, z)$, nous obtenons la solution de l'électron libre qui prend la forme d'une onde plane.

$$\Psi(x, y, z) = \exp[2\pi i(k_x x + k_y y + k_z z)] \quad (3.4)$$

où $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ est le vecteur d'onde de l'électron, avec

$$\|\vec{k}\| = \frac{1}{\lambda} = \frac{\sqrt{2m\epsilon E}}{h} = \frac{\sqrt{eE(2m_0 c^2 + eE)}}{hc} \quad (3.5)$$

λ est la longueur d'onde de De Broglie de l'électron. L'onde plane de l'équation 3.4 sert à décrire l'onde incidente dans la suite de la théorie.

Approximation des hautes énergies

Dans un microscope électronique l'énergie cinétique des électrons incidents eE est très supérieure à l'énergie supplémentaire $eV(x,y,z)$ qu'ils gagnent (ou qu'ils perdent) à l'intérieur de l'échantillon. Par conséquent le déplacement d'un électron se déroule de façon prédominante dans la direction z (parallèle à l'axe optique du microscope), l'échantillon ne produisant qu'une perturbation relativement mineure sur le mouvement de l'électron. Cette constatation nous conduit à considérer différemment le déplacement rapide de l'électron selon z et les petites modifications du mouvement due à l'objet. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane se propageant le long de la direction z et d'une fonction $\psi(x,y,z)$ représentant la partie de l'onde variant peu avec la position z .

$$\Psi(x,y,z) = \psi(x,y,z) \exp\left(\frac{2\pi iz}{\lambda}\right) \quad (3.6)$$

En insérant 3.6 dans l'équation 3.2 et en simplifiant le facteur $\exp\left(\frac{2\pi iz}{\lambda}\right)$ on obtient :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\nabla_{xy}^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{4\pi i}{\lambda} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{8\pi^2 m e V(x,y,z)}{h^2} \right] \psi(x,y,z) = 0 \quad (3.7)$$

où $\nabla_{xy}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$. L'hypothèse de la faible variation de $\psi(x,y,z)$ en fonction de z associé au fait que λ est très faible entraîne que le terme $\frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(x,y,z)$ devient négligeable comparé à $\frac{4\pi i}{\lambda} \frac{\partial}{\partial z} \psi(x,y,z)$ et peut être supprimé. L'équation 3.7 ainsi simplifiée est appelée approximation des hautes énergies de l'équation de Schrödinger et s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial z} \psi(x,y,z) = \left[\frac{i\lambda}{4\pi} \nabla_{xy}^2 + \frac{2\pi m e i \lambda}{h^2} V(x,y,z) \right] \psi(x,y,z) \quad (3.8)$$

Cette approximation paraxiale de l'équation de Schrödinger est parfois aussi appelée "approximation vers l'avant" car elle néglige les électrons rétrodiffusés ce qui est acceptable pour les électrons de hautes énergies [HB68, LM72]. Il a été montré par van Dyck [vD85] que les deux termes de droite de l'équation 3.8 représentent deux phénomènes physiques différents. L'opérateur $\frac{i\lambda}{4\pi} \nabla_{xy}^2$ est responsable de la propagation de l'onde tandis que le terme $\frac{2\pi m e i \lambda}{h^2} V(x,y,z)$ engendre un déphasage de la fonction d'onde.

3.3.2 La théorie multicouches

Le formalisme multicouches (en Anglais "multislice") développé, à l'origine, de manière presque intuitive à partir des principes optiques par J. M. Cowley et A. F. Moodie, [CM57] s'est révélé être particulièrement bien adapté à la simulation

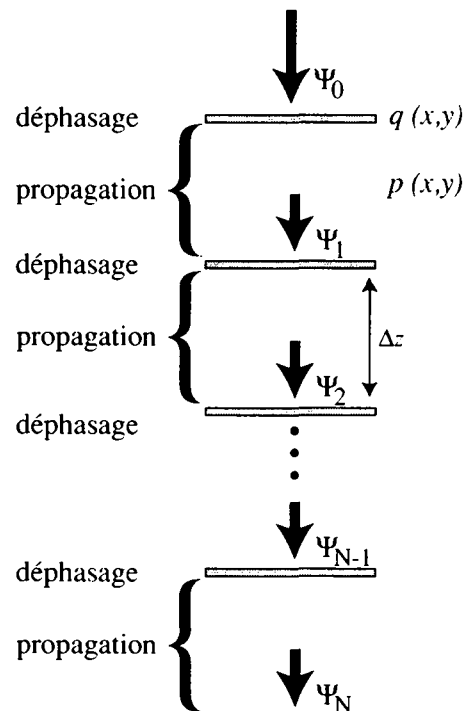


FIG. 3.3 – Schéma du principe de l'itération multicouches. L'onde à la sortie du cristal ψ_N est déterminée de proche en proche au travers de l'ensemble des couches de l'échantillon (toutes identiques dans cet exemple). Pour chaque itération l'onde est déphasée à l'entrée de la lame et propagée ensuite jusqu'à la suivante.

numérique d'images HRTEM, en particulier pour les structures aperiodiques telles que les défauts cristallins. Il fut démontré, par la suite, de façon rigoureuse que la méthode multicouches est équivalente à résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons de hautes énergies [IU77].

Le principe de la méthode multicouches consiste à découper le cristal en fines lames normales à la direction de propagation. L'effet de chacune de ces couches sur le faisceau incident est ensuite considéré séparément. Le calcul de la modification de l'onde incidente au travers de chaque couche est séparé en deux étapes. Dans un premier temps, on calcule l'effet sur l'onde incidente de la diffusion des électrons par le potentiel électrostatique de la lame, en appliquant une fonction de transmission à cette onde. Ensuite, afin de tenir compte de l'épaisseur de la lame, l'onde résultante est propagée dans le vide sur une distance égale à cette épaisseur. Dans la réalité, la diffusion et la propagation de l'onde ont lieu simultanément, ainsi l'hypothèse principale de la théorie multicouches réside dans la possibilité de séparer ces deux phénomènes en les appliquant successivement. Cette approximation devient exacte dans la limite où l'épaisseur des couches tend vers zéro.

Diffusion: approximation de l'objet de phase

La faible épaisseur de chaque couche permet dans un premier temps de négliger les phénomènes d'absorption et de traiter la lame comme un objet de phase. Un objet de phase se caractérise par le fait qu'il ne modifie de manière significative que la phase de l'onde le traversant, l'amplitude de cette dernière restant constante.

A partir des expressions $\lambda = h[2mcE]^{-\frac{1}{2}}$ et $\lambda' = h\{2mc[E + V(x,y,z)]\}^{-\frac{1}{2}}$ correspondant respectivement à la longueur d'onde de l'électron dans le vide et dans le potentiel $V(x,y,z)$, le déphasage $d\phi$ subi par un électron traversant une épaisseur arbitrairement faible dz de matière prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} d\phi &= 2\pi\left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda}\right)dz \\ &= \frac{2\pi dz}{\lambda} \left[\sqrt{\frac{E + V(x,y,z)}{E}} - 1 \right] \\ &= \frac{2\pi dz}{\lambda} \left[\sqrt{1 + \frac{V(x,y,z)}{E}} - 1 \right] \\ &\simeq \frac{\pi}{\lambda E} V(x,y,z) dz \quad \text{car } E \gg V(x,y,z) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Sur l'ensemble de l'épaisseur Δz de la couche le déphase devient :

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\pi}{\lambda E} \int_z^{z+\Delta z} V(x,y,z) dz \\ &= \sigma V_p(x,y) \end{aligned} \quad (3.10)$$

On appelle $V_p(x,y) = \int_z^{z+\Delta z} V(x,y,z) dz$ le potentiel projeté du cristal et $\sigma = \frac{\pi}{\lambda E}$ la constante d'interaction. L'effet de la couche sur l'onde incidente ψ_0 est alors obtenu simplement en multipliant cette fonction d'onde par la fonction de transmission bidimensionnelle $q(x,y)$:

$$\psi_s(x,y) = q(x,y)\psi_0(x,y) \quad (3.11)$$

où $\psi_s(x,y)$ est l'onde à la sortie de la couche. La fonction de transmission $q(x,y)$ est donnée par :

$$q(x,y) = \exp(-i\phi) = \exp[-i\sigma V_p(x,y)] \quad (3.12)$$

Si la lame est extrêmement fine et contient surtout des atomes légers, il est aussi possible de développer au premier ordre l'exponentielle apparaissant dans l'expression de $q(x,y)$.

$$q(x,y) \simeq 1 - i\sigma V_p(x,y) \quad (3.13)$$

Cette approximation porte le nom d'objet de phase faible.

Notons que l'expression la fonction de transmission de l'équation 3.12 peut être directement obtenue en négligeant le terme de propagation (∇_{xy}^2) dans l'équation de diffusion des hautes énergies 3.8.

Propagation

Dans le cadre de l'approche multicouches, l'onde émergente à la proximité immédiate de la couche satisfait les conditions dites de Fresnel [HB62]. La propagation de l'onde dans l'approximation de Fresnel se calcule en convoluant la fonction d'onde obtenue après la diffusion avec le propagateur de Fresnel :

$$p(x,y) = \frac{\exp(-2\pi ik\Delta z)}{i\lambda\Delta z} \exp\left[-\frac{i\pi}{\Delta z\lambda}(x^2 + y^2)\right] \quad (3.14)$$

Lors de l'implémentation de la méthode multicouches, ce propagateur est souvent exprimé dans l'espace de Fourier :

$$\tilde{p}(u,v) = \exp(-2\pi ik\Delta z) \exp\left[i\pi\Delta z\lambda(u^2 + v^2)\right] \quad (3.15)$$

où u et v sont les fréquences spatiales conjuguées à x et y .

Itération

En appliquant successivement la fonction de transmission et le propagateur de Fresnel, l'onde à la sortie d'une couche se déduit de celle issue de la couche précédente grâce à la relation :

$$\psi_{n+1}(x,y) = [\psi_n(x,y) \cdot q_n(x,y)] \otimes p_{n \rightarrow n+1}(x,y) \quad (3.16)$$

Le symbole \otimes exprime un produit de convolution. L'onde à la sortie du cristal est déterminée en itérant la formule 3.16 au travers de la totalité des lames. L'évaluation numérique du produit de convolution est une opération assez lente. C'est pourquoi il peut être préférable de travailler dans l'espace de Fourier :

$$\tilde{\psi}_{n+1}(u,v) = [\tilde{\psi}_n(u,v) \otimes \tilde{q}_n(u,v)] \cdot \tilde{p}_{n \rightarrow n+1}(u,v) \quad (3.17)$$

L'avantage de travailler dans l'espace réciproque provient du fait que si $q(x,y)$ est périodique (échantillon parfaitement cristallin dans le plan (x,y)) ou est considérée comme tel alors $\tilde{q}(u,v)$ est non nul seulement pour un nombre discret de points (les noeuds du réseau réciproque) facilitant ainsi l'évaluation du produit de convolution. Cependant, il est encore plus rapide d'évaluer $\psi(x,y)_n \cdot q(x,y)_n$ dans l'espace direct puis de passer dans l'espace de Fourier à l'aide de l'algorithme de la transformée de Fourier rapide afin d'effectuer la multiplication avec le propagateur de Fresnel pour ensuite revenir à l'espace réel :

$$\psi_{n+1}(x,y) = \mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F} [\psi_n(x,y) \cdot q_n(x,y)] \cdot \tilde{p}_{n \rightarrow n+1}(u,v) \} \quad (3.18)$$

où \mathcal{F} symbolise la transformée de Fourier.

De façon générale, chaque couche peut avoir un contenu et une épaisseur différente. En pratique, les structures étudiées sont souvent périodiques selon la

direction de propagation, de sorte que les mêmes fonctions de transmission et de propagation apparaissent plusieurs fois dans l'itération. Si cette période est suffisamment faible, il devient alors justifié de prendre des couches identiques ayant toutes une épaisseur égale à cette période; dans ce cas il est nécessaire de ne calculer qu'une seule fonction de transmission et un seul propagateur quelle que soit l'épaisseur totale du cristal. Cela revient à négliger les contributions des zones de Laue d'ordres supérieurs dans les calculs. Néanmoins pour des mailles inférieures à 0.5 nm ces contributions sont négligeables ($\approx 5\%$).

Absorption

L'itération multicouches telle que présentée précédemment ne comporte aucun terme d'absorption. Celle-ci jouant un rôle non négligeable dans le contraste des images d'échantillons épais, il est souhaitable de pouvoir l'inclure dans la procédure multicouches. Une des méthodes possibles consiste à ajouter un terme imaginaire au potentiel électrostatique apparaissant dans l'équation 3.12.

3.4 Théorie du transfert

Dans la section précédente, nous avons vu comment calculer la fonction d'onde à la sortie de l'échantillon. Il s'agit maintenant d'examiner comment cette fonction est transformée par le système optique du microscope afin de former l'image.

3.4.1 Propriétés du système optique

Le système optique du microscope peut être vu comme une boîte noire transformant la fonction d'onde ψ_e issue du cristal en une fonction onde image ψ_i :

$$\psi_i(\vec{r}) = S[\psi_e(\vec{r})] \quad (3.19)$$

On suppose que le système optique est linéaire [Rou89] :

$$S[c_1\psi_{e,1}(\vec{r}) + c_2\psi_{e,2}(\vec{r})] = c_1S[\psi_{e,1}(\vec{r})] + c_2S[\psi_{e,2}(\vec{r})] = c_1\psi_{i,1}(\vec{r}) + c_2\psi_{i,2}(\vec{r}) \quad (3.20)$$

La fonction d'onde initiale peut alors être décomposée en sources ponctuelles sur lesquelles l'effet du système optique est appliqué séparément :

$$\begin{aligned} \psi_i(\vec{r}) &= S[\psi_e(\vec{r})] = S\left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi_e(\vec{u})\delta(\vec{r}-\vec{u})d\vec{u}\right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_e(\vec{u})S[\delta(\vec{r}-\vec{u})]d\vec{u} \end{aligned} \quad (3.21)$$

On définit $T(\vec{r},\vec{u}) = S[\delta(\vec{r}-\vec{u})]$ comme la réponse impulsionnelle du système optique. Comme le suggère la définition de $T(\vec{r},\vec{u})$, cette fonction possède aussi la propriété d'invariance d'espace, c'est-à-dire $T(\vec{r},\vec{u}) = T(\vec{r}-\vec{u})$. Avec ces deux propriétés,

linéarité et invariance d'espace, la fonction d'onde image s'exprime directement en convoluant la fonction d'onde à la sortie du cristal avec $T(\vec{r})$.

$$\psi_i(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_e(\vec{u})T(\vec{r} - \vec{u})d\vec{u} = \psi_e(\vec{r}) \otimes T(\vec{r}) \quad (3.22)$$

$$\tilde{\psi}_i(\vec{h}) = \tilde{\psi}_e(\vec{h}) \cdot \hat{T}(\vec{h}) \quad (3.23)$$

La fonction $\hat{T}(\vec{h})$ (notée simplement $T(\vec{h})$ dans la suite du texte) est appelée fonction de transfert. Elle a pour effet d'étaler et de mélanger l'information de l'objet.

3.4.2 Fonction de transfert en illumination cohérente

La fonction de transfert $T(\vec{h})$ d'un microscope en illumination cohérente pour une onde monochromatique et sans astigmatisme est donnée par [Sch49]:

$$T(\vec{h}) = a(\vec{h}) \exp[2\pi i \chi(\vec{h})] \quad (3.24)$$

$$\chi(\vec{h}) = \frac{1}{4}C_s\lambda^3 h^4 + \frac{1}{2}\Delta f \lambda h^2 \quad (3.25)$$

où $a(\vec{h})$ est une fonction représentant un éventuel diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif coupant les fréquences spatiales au dessus d'un certain seuil d :

$$a(\vec{h}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \|\vec{h}\| \leq d \\ 0 & \text{si } \|\vec{h}\| > d \end{cases} \quad (3.26)$$

C_s est le coefficient d'aberration de sphéricité de la lentille objectif. Remarquons que l'on ne tient compte que de l'aberration de la lentille objectif bien que le système optique réel d'un TEM comporte plusieurs lentilles intermédiaires en plus de l'objectif. Cela se justifie par le fait que cette lentille introduit un grossissement de l'ordre de 40x de sorte que l'approximation paraxiale est déjà presque réalisée pour les lentilles suivantes et que leurs aberrations deviennent négligeables. Δf est la défocalisation de la lentille objectif, elle correspond à la distance entre la face arrière de l'objet et le plan conjugué du plan image

3.4.3 Fonction de transfert en illumination partiellement cohérente

Dans la pratique, la cohérence aussi bien spatiale que temporelle du faisceau d'électrons n'est que partielle. Ceci provient de plusieurs facteurs différents, tels que l'angle d'ouverture du faisceau, les fluctuations de la haute tension ou celles du courant des lentilles. Ces phénomènes peuvent fortement influencer les contrastes observés sur les images, ils ont pour conséquence en particulier de faire tendre vers zéro la fonction de transfert pour les grandes fréquences spatiales (même si aucun diaphragme objectif n'est inséré dans le microscope). Le formalisme permettant

d'évaluer précisément l'effet de la cohérence partielle des électrons est lourd à mettre en oeuvre. Néanmoins, J. Frank et R.N. Wade [Fra73, WF77] ont traité ce problème dans le cas de l'approximation de l'objet de phase faible en prenant des fluctuations suivant une distribution gaussienne. Ils ont obtenu une formulation simple pour la fonction de transfert. Dans cette approximation la cohérence partielle temporelle se traduit par des fluctuations de la défocalisation autour de la valeur Δf provenant de l'instabilité des courants des lentilles et de l'étalement en énergie des électrons incidents. La distribution de ces fluctuations est considérée comme gaussienne avec une demi-largeur σ définie à partir des distributions des fluctuations de la haute tension $\frac{\Delta V}{V}$, du courant dans la lentille objectif $\frac{\Delta I}{I}$ et de l'énergie du faisceau incident $\frac{\Delta E}{E}$.

$$\sigma = C_c \sqrt{\frac{\Delta V}{V} + 2 \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta E}{E}} \quad (3.27)$$

où C_c est le coefficient d'aberration chromatique de la lentille objectif. La cohérence spatiale partielle due à l'ouverture du faisceau est quant à elle modélisée en considérant la source d'électrons comme étant de dimension finie. Chaque point de cette dernière se comporte comme une source ponctuelle indépendante émettant une onde plane. L'ouverture du faisceau suit elle-aussi une distribution gaussienne normalisée caractérisée par un angle α égal à la demi-largeur de la courbe de la distribution spatiale des électrons.

Avec ces hypothèses la fonction de transfert $t(\vec{h})$ sous illumination partiellement cohérente prend la forme :

$$\begin{aligned} t(\vec{h}) &= a(\vec{h}) \exp[2\pi i \chi(\vec{h})] E_s^o(\vec{h}) E_z^o(\vec{h}) \\ &= T(\vec{h}) E_s^o(\vec{h}) E_z^o(\vec{h}) \end{aligned} \quad (3.28)$$

où $E_s^o(\vec{h})$ et $E_z^o(\vec{h})$ représentent respectivement l'ouverture de la source et les fluctuations de focalisation. Les expressions de ces deux fonctions enveloppe sont données par :

$$E_s^o(\vec{h}) = \exp \left[-\pi^2 \alpha^2 \lambda^2 \vec{h}^2 (C_s \lambda^2 \vec{h}^2 + \Delta f)^2 \right] \quad (3.29)$$

$$E_z^o(\vec{h}) = \exp \left[-\frac{\pi^2 \sigma^2 \lambda^2}{4} \vec{h}^4 \right] \quad (3.30)$$

3.4.4 Influences de la fonction de transfert sur les images HRTEM

L'interprétation du contraste des images HRTEM en terme de structure atomique exige le plus souvent de comparer les images expérimentales avec des simulations numériques. Néanmoins le contraste peut, sous certaines conditions de focalisation et d'épaisseur d'échantillon, être directement relié au potentiel projeté de l'échantillon

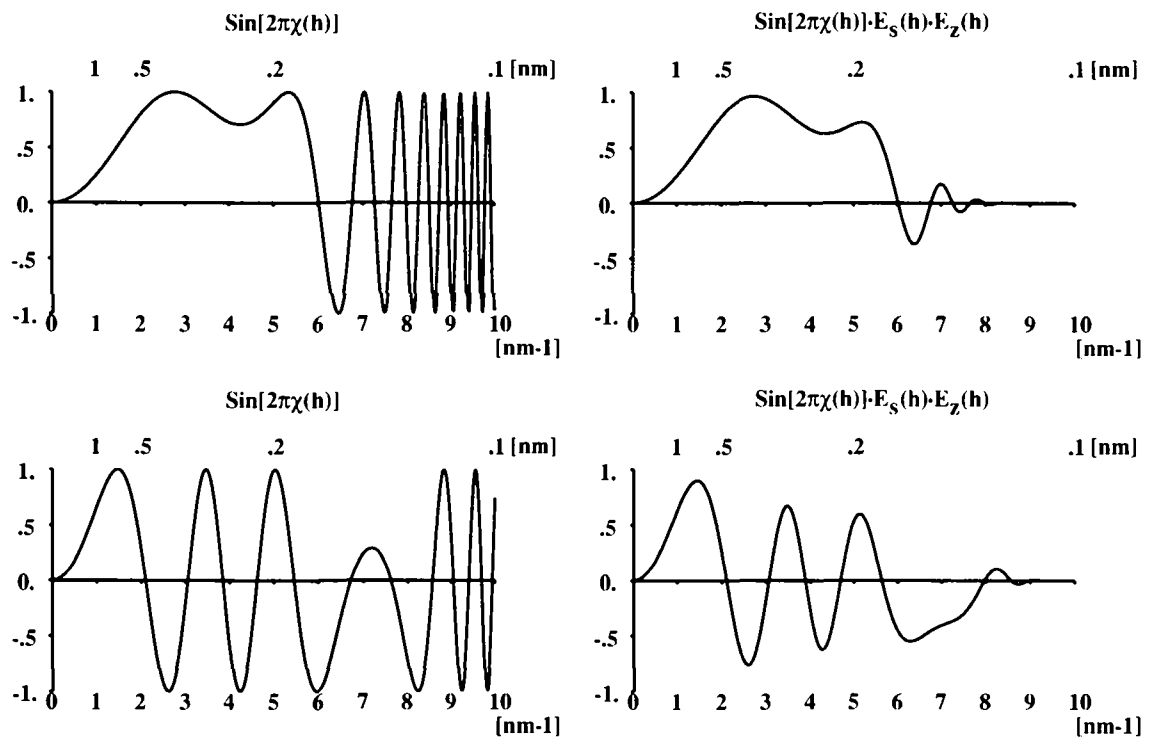


FIG. 3.4 - Parties imaginaires de la fonction de transfert en illumination cohérente (à gauche) et en illumination partiellement cohérente (à droite, l'étalement de la focalisation est de 6 nm et le demi-angle de convergence vaut 0.6 mrad.) pour une tension d'accélération $E = 300$ kV et $C_s = 0.6$ mm. Les deux courbes du haut correspondent à la défocalisation de Scherzer $\Delta f = -42$ nm tandis que les deux du bas sont calculées avec une défocalisation plus importante $\Delta f = -120$ nm.

si celui-ci se comporte comme un objet de phase faible. La fonction d'onde image d'un tel objet s'écrit :

$$\tilde{\psi}_i(\vec{h}) = \tilde{\psi}_e(\vec{h})T(\vec{h}) = [\delta(\vec{h}) - i\sigma\tilde{V}_p(\vec{h})] \exp[2\pi i\chi(\vec{h})] \quad (3.31)$$

où les fonctions diaphragme et enveloppe n'ont pas été prises en compte et où $\tilde{\psi}_e(\vec{h})$ est la transformée de Fourier de la fonction de transmission de l'objet de phase faible de l'équation 3.13. En admettant qu'il soit possible de régler la focalisation de sorte que $\sin[2\pi\chi(\vec{h})] = -1$ et $\cos[2\pi\chi(\vec{h})] = 0$ pour l'ensemble des réflexions \vec{h} intenses (excepté $\vec{h} = 0$ bien entendu), la fonction d'onde de l'image devient :

$$\tilde{\psi}_i(\vec{h}) = \delta(\vec{h}) - \sigma\tilde{V}_p(\vec{h}) \quad (3.32)$$

$$\psi_i(\vec{r}) = 1 - \sigma V_p(\vec{r}) \quad (3.33)$$

L'intensité de l'image s'exprime alors :

$$I(\vec{r}) = \psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r}) = [1 - \sigma V_p(\vec{r})]^2 \simeq 1 - 2\sigma V_p(\vec{r}) \quad (3.34)$$

Le contraste de l'image dépend linéairement du potentiel projeté $V_p(\vec{r})$. L'interprétation directe en terme de colonne atomique est réalisée en sachant que chaque colonne apparaît sombre sur l'image.

focalisation de Scherzer

L'exemple précédent montre clairement l'intérêt d'obtenir une fonction de transfert telle que sa partie imaginaire soit proche de -1 pour l'ensemble des réflexions \vec{h} . Cependant, la fonction de transfert du microscope n'a pas ce comportement idéal; en effet la figure 3.4 montre que la partie imaginaire est une fonction oscillante incluant plusieurs zéros et changements de signe. Il découle de la présence de zéros dans la fonction de transfert une perte totale de l'information dans le domaine des fréquences spatiales proches de ces zéros. Scherzer a déterminé la défocalisation optimale Δf_{Sch} [Sch49] pour que la partie imaginaire de la fonction de transfert $\sin[2\pi\chi(\vec{h})]$ reste approximativement constante et proche de -1 pour la plus grande gamme de fréquences spatiales possible avant le premier zéro.

$$\Delta f_{Sch} = -\left(\frac{4}{3}C_s\lambda\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.35)$$

Δf_{Sch} s'appelle défocalisation de Scherzer. Le premier zéro h_{Sch} de $\sin[2\pi\chi(\vec{h})]$ fixe la limite de Scherzer ρ (mesurée dans l'espace directe) au delà de laquelle l'interprétation directe des images HRTEM en terme de projection de la structure atomique n'est plus possible.

$$h_{Sch} = 1.51C_s^{-\frac{1}{4}}\lambda^{-\frac{3}{4}} \quad (3.36)$$

$$\rho = (h_{Sch})^{-1} = 0.66C_s^{\frac{1}{4}}\lambda^{\frac{3}{4}} \quad (3.37)$$

ρ s'appelle aussi "résolution ponctuelle" ou résolution "point-à-point".

Limite d'information

La figure 3.4 montre que certaines fréquences peuvent être transmises au delà du premier zéro de la fonction de transfert. De l'information est alors obtenue au delà de la limite de Scherzer. Cette information supplémentaire ne peut cependant pas être interprétée directement, d'où la nécessité de comparer les images expérimentales avec des images simulées. Ce gain d'information n'est toutefois pas infini car les fonctions enveloppe présentées plus haut (équations 3.29 et 3.30) finissent par atténuer suffisamment les fréquences spatiales élevées pour qu'il ne soit plus possible de les distinguer du bruit. On définit alors la limite d'information du microscope qui correspond à la plus grande fréquence spatiale qu'il soit possible de résoudre. Signalons que les incertitudes sur C_s et Δf ne permettent plus, pour des fréquences spatiales supérieures à un certain seuil, de modéliser la fonction de transfert avec suffisamment de précision pour que les contrastes puissent être interprétés. Cette "limite d'interprétation" peut être plus restrictive que la limite d'information, en particulier pour les canons à émission de champ.

Chapitre 4

Théories phénoménologiques des transitions de phases

4.1 Théorie de Landau

La théorie phénoménologique de Landau [Lan37] est basée sur l'hypothèse que l'énergie libre du système peut être développée près de la température critique T_c en série de Taylor en fonction du paramètre d'ordre et d'autres variables thermodynamiques. Plusieurs choix de variables indépendantes sont possibles. Un choix usuel est de prendre l'énergie libre élastique de Gibbs G_1 comme potentiel thermodynamique avec la polarisation P_i (paramètre d'ordre), le tenseur des contraintes x_i et la température comme variables indépendantes :

$$dG_1 = -SdT - X_i dx_i + E_i dP_i \quad (4.1)$$

Certains auteurs [LG77] préfèrent utiliser comme paramètre d'ordre le champ de déplacement électrique D_i au lieu de la polarisation P_i , toutefois, la grande majorité des modèles phénoménologiques décrivant des ferroélectriques avec le formalisme de Landau ou de Ginzburg-Landau ont été développés en fonction de P_i et non de D_i . Pour cette raison, c'est la polarisation qui sera systématiquement utilisée par la suite comme variable indépendante.

4.1.1 Ferroélectrique homogène non contraint

L'application la plus simple de la théorie de Landau aux ferroélectriques est obtenue en considérant qu'il n'y a ni contrainte ni champ électrique externe et que la polarisation est parallèle à un axe de symétrie du cristal de sorte que le paramètre d'ordre soit unidimensionnel. Dans ce cas, le développement en série de l'énergie libre devient :

$$G_1 = G_{10} + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 \quad (4.2)$$

Seuls les termes d'ordre pair sont présents dans l'équation 4.2 car l'énergie libre doit rester invariante sous les opérations de symétrie de la phase parente qui est centrosymétrique. Cela traduit aussi le fait qu'à basse température un renversement de la polarisation ne doit pas changer l'énergie libre. Dans l'équation 4.2 le développement en série a été effectué jusqu'au sixième degré ce qui est en général suffisant pour décrire une transition du premier ordre ou du deuxième ordre (pour cette dernière un développement au quatrième degré est déjà suffisant). En toute généralité, les coefficients α , β et γ varient avec la température mais il est d'usage de considérer β et γ comme indépendants de la température et de développer la dépendance en température de α au premier ordre [Dev49] :

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (4.3)$$

où α_0 est une constante positive. T_0 est appelée la température de Curie-Weiss. Il est évident que γ doit être positif pour des raisons de stabilité. Par contre β peut être positif ou négatif selon l'ordre de la transition.

Transition du deuxième ordre

Si β est positif le terme de sixième degré de l'équation 4.2 n'ajoute rien et peut être négligé :

$$G_1 = G_{10} + \frac{\alpha_0(T - T_0)}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 \quad (4.4)$$

Les états stables du système minimisent l'énergie libre et doivent satisfaire les conditions suivantes :

$$\frac{dG_1}{dP} = P [\alpha_0(T - T_0) + \beta P^2] = 0 \quad (4.5)$$

$$\frac{d^2G_1}{dP^2} = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2 > 0 \quad (4.6)$$

Pour $T \geq T_0$, l'énergie libre est minimale lorsque $P = 0$ et l'état stable est non polarisé. Par contre si $T < T_0$ l'énergie libre possède deux minima correspondant à deux états possédant une polarisation spontanée $\pm P_0$ donnée par :

$$P_0^2 = \frac{\alpha_0(T_0 - T)}{\beta} \quad (4.7)$$

Dans ce cas, la température critique T_c (température de transition) et la température de Curie-Weiss T_0 sont égales. La polarisation spontanée tend vers zéro lorsque la température tend vers T_c , de sorte qu'il n'y a aucune discontinuité du paramètre d'ordre à la transition, ce qui est caractéristique d'une transition du deuxième ordre.

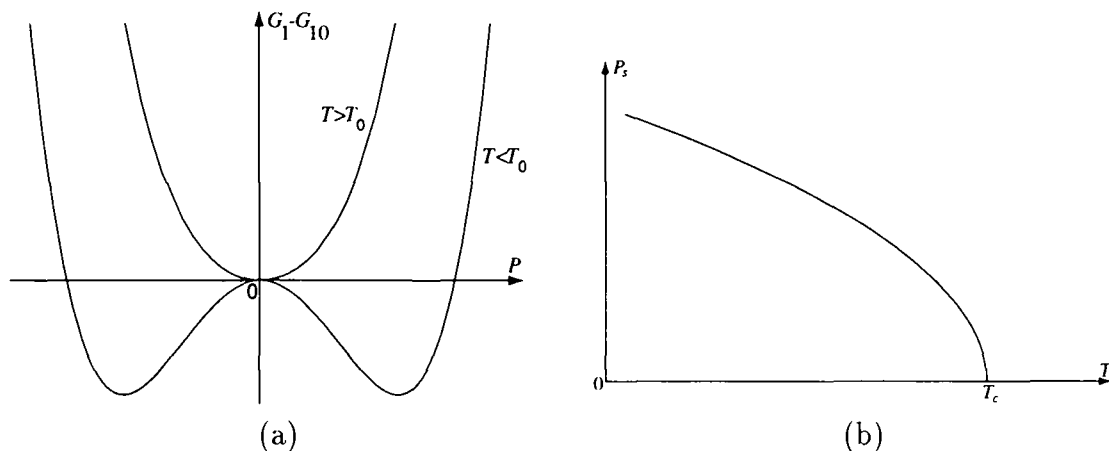


FIG. 4.1 - (a) Profil de l'énergie libre en fonction de la polarisation pour un système présentant une transition de phase du second ordre. (b) Polarisation spontanée en fonction de la température.

Transition du premier ordre

Etudions le cas où $\beta < 0$ et $\gamma > 0$ qui correspond à un système du premier ordre. De nouveau, il s'agit de trouver les états stables en cherchant les minima de l'énergie libre :

$$\frac{dG_1}{dP} = P [\alpha_0(T - T_0) + \beta P^2 + \gamma P^4] = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{d^2G_1}{dP^2} = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 > 0 \quad (4.9)$$

Le système précédent a pour solution $P = 0$ si $T > T_0$ et $P = \pm P_0$ si $T < T_1$ avec :

$$P_0^2 = -\frac{\beta}{\gamma} \left[\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\alpha_0\gamma}{\beta^2}(T - T_0)} \right] \quad (4.10)$$

et

$$T_1 = T_0 + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\gamma} \quad (4.11)$$

On constate qu'entre T_0 et T_1 il apparaît des états métastables correspondant à des minima locaux de l'énergie libre. Ainsi, les états ferroélectriques et paraélectriques peuvent coexister dans le même cristal. La température critique est alors définie comme la température à laquelle les états polarisé et non polarisé ont la même énergie libre à savoir G_0 :

$$G_1 - G_{10} = P_0^2 \left[\frac{\alpha_0(T_c - T_0)}{2} + \frac{\beta}{4}P_0^2 + \frac{\gamma}{6}P_0^4 \right] = 0 \quad (4.12)$$

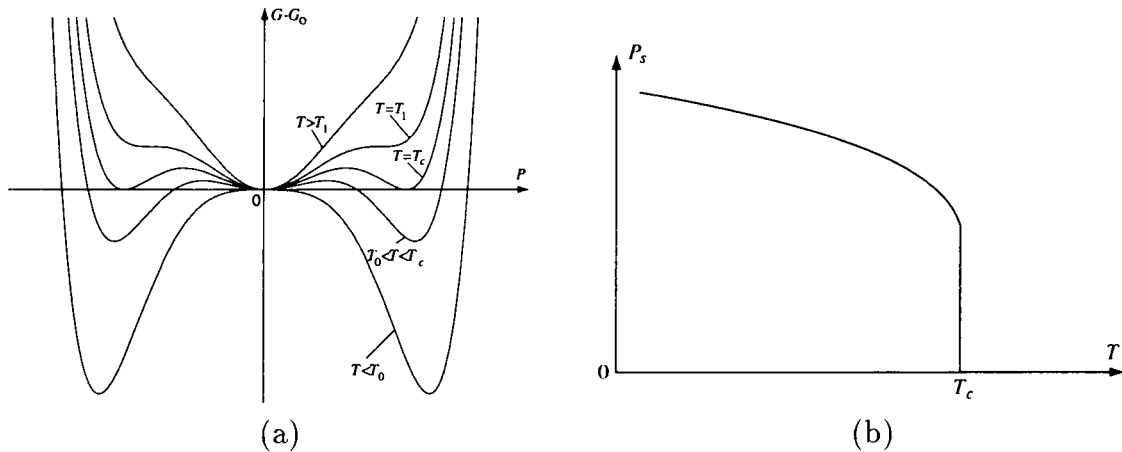


FIG. 4.2 - (a) Dépendance en température du profil de l'énergie libre en fonction de la polarisation pour un système présentant une transition de phase du premier ordre. (b) Polarisation spontanée en fonction de la température.

La température critique s'obtient en annulant le discriminant de l'expression bicarrée du membre de droite de l'équation 4.12.

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma} \quad (4.13)$$

Dans ce cas T_c et T_0 sont différents et on distingue plusieurs plages de températures. En dessous de T_0 le cristal est uniquement ferroélectrique. Entre T_0 et T_c l'état polarisé est toujours le plus stable mais le non-polarisé devient métastable. Entre T_c et T_1 c'est l'état polarisé qui devient métastable tandis que le non-polarisé devient stable. Au dessus de T_1 , le cristal ne peut être que paraélectrique. La transition peut ainsi avoir lieu à une température différente de T_c . De plus, comme attendu, le paramètre d'ordre présente une discontinuité lors de la transition comme indiqué sur la figure 4.2.

4.2 Parois de domaines et théorie de Ginzburg-Landau

Afin de décrire des systèmes non homogènes comme les parois de domaines ferroélectriques, il est nécessaire d'introduire dans la théorie de Landau des paramètres qui dépendent de la position. Cette extension de la théorie de Landau porte le nom de théorie de Ginzburg-Landau [GL50]. Dans ce formalisme on fait l'hypothèse que

la densité d'énergie libre g_1 peut être développée en série de Taylor par rapport aux paramètres thermodynamiques. L'énergie libre totale G_1 est alors donnée par :

$$G_1 = \int g_1(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.14)$$

C'est cette dernière qui doit être minimale pour une configuration stable. En l'absence d'une contrainte et d'un champ électrique externe la densité d'énergie libre se développe comme :

$$g_1(\vec{r}) = g_0 + \frac{\alpha}{2} P^2(\vec{r}) + \frac{\beta}{4} P^4(\vec{r}) + \frac{\gamma}{6} P^6(\vec{r}) + \frac{\kappa}{2} [\vec{\nabla} P(\vec{r})]^2 \quad (4.15)$$

Comme précédemment, le coefficient α suit la relation $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ et l'ordre de la transition est donné par le signe de β ($\beta < 0$ pour le premier ordre, $\beta > 0$ pour le deuxième ordre). Par rapport à la théorie de Landau, le terme $\frac{\kappa}{2} [\vec{\nabla} P(x)]^2$ (avec $\kappa > 0$) est nouveau, il permet de tenir compte de l'énergie nécessaire à la création d'une inhomogénéité dans le système. En particulier, ce terme interdit l'existence de parois de domaines d'épaisseur nulle; de manière générale plus le coefficient κ est élevé plus les parois de domaines sont épaisses.

4.2.1 Parois de domaines à 180°

A partir de la théorie de Ginzburg-Landau, calculons le profil de la polarisation au travers d'une paroi de domaines à 180°. Ces parois peuvent être décrites de manière satisfaisante sans tenir compte des déformations élastiques du réseau contrairement aux parois à 90° qui seront étudiées dans la prochaine section. Supposons que la polarisation soit toujours parallèle à une même direction et que l'on puisse la traiter comme une valeur unidimensionnelle. Faisons l'hypothèse supplémentaire qu'elle ne varie que dans la direction perpendiculaire à l'interface. On choisit cette dernière parallèle au plan (y, z) avec $x = 0$ comme origine de sorte que $P(\vec{r}) = P(x)$. En considérant que chaque domaine est semi-infini et en définissant \hat{g}_1 comme la densité linéaire d'énergie libre nous avons :

$$\hat{g}_1(x) = \frac{\alpha}{2} P^2(x) + \frac{\beta}{4} P^4(x) + \frac{\gamma}{6} P^6(x) + \frac{\kappa}{2} \left[\frac{dP(x)}{dx} \right]^2 \quad (4.16)$$

$$G_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{g}_1(x) dx \quad (4.17)$$

Afin de trouver la fonction $P(x)$ qui minimise G_1 il faut résoudre l'équation d'Euler suivante :

$$\kappa \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - \alpha P(x) - \beta P^3(x) - \gamma P^5(x) = 0 \quad (4.18)$$

avec les conditions

$$P(-\infty) = -P_0, \quad P(0) = 0, \quad P(+\infty) = P_0 \quad (4.19)$$

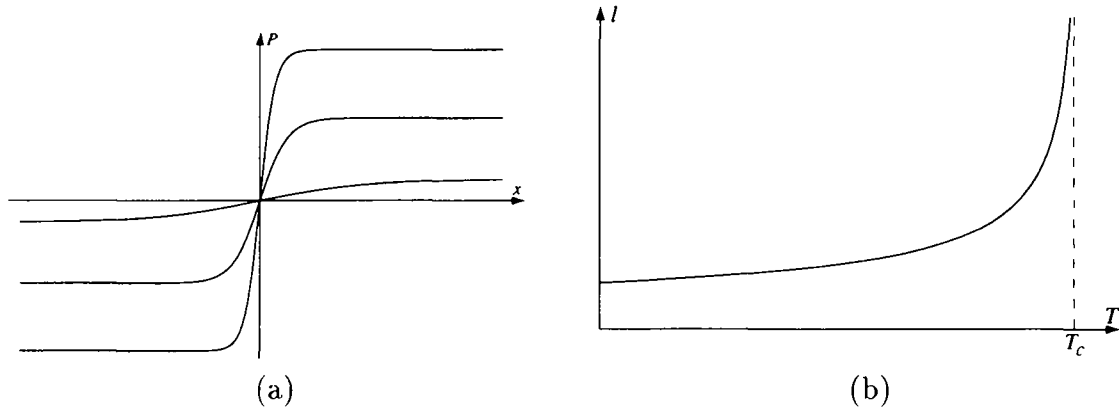


FIG. 4.3 - (a) Variation de la polarisation au travers d'une paroi de domaines à 180° dans un cristal ferroélectrique du deuxième ordre à différentes températures. (b) Dépendance en température de la largeur de la paroi. Cette dernière diverge lorsque T s'approche de T_c .

L'énergie G_w de la paroi domaine est déterminée en comparant l'énergie libre totale du cristal avec celle d'un cristal mono-domaine de même volume:

$$G_w = \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{g}_1(p(x)) - \hat{g}_1(P_0)] dx \quad (4.20)$$

Système du deuxième ordre

L'équation 4.18 a pour solution dans le cas d'un système du deuxième ordre avec $\beta > 0$, $\gamma = 0$ et $P_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$:

$$P(x) = P_0 \tanh\left(\frac{x}{l}\right) \quad (4.21)$$

avec

$$l = \sqrt{\frac{2\kappa}{\beta}} \frac{1}{P_0} \quad (4.22)$$

Bien que l'extension de la paroi soit théoriquement infinie, la polarisation prend rapidement une valeur proche de sa valeur asymptotique à une distance de l'interface de l'ordre de quelques l . L'épaisseur L de l'interface est ainsi définie comme étant un multiple de l . Dans ce travail nous avons choisi comme définition de l'épaisseur $L = 2l$ qui est celle utilisée par d'autres auteurs comme S. Stemmer et M. Foeth

[SSER94, Foe99]. Sa dépendance en température est obtenue directement par :

$$l \sim P_0^{-1} = \sqrt{-\frac{\beta}{\alpha_0(T - T_0)}} \sim (T_0 - T)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.23)$$

D'où on tire l'exposant critique ω issu de cette théorie :

$$\omega = \frac{1}{2} \quad (4.24)$$

L'énergie de la paroi quant à elle est obtenue à partir de l'équation 4.20 :

$$G_w = \frac{\kappa P_0^2}{l^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\cosh^4\left(\frac{x}{l}\right)} = \frac{4\kappa P_0^2}{3l} \quad (4.25)$$

Cette dernière est proportionnelle à $(T_0 - T)^{\frac{3}{2}}$ et tend vers zéro lorsque l'on s'approche de la température critique.

Système du premier ordre

La solution de l'équation 4.18 pour un système du premier ordre ($\beta < 0$, $\gamma > 0$ et P_0^2 donnée par l'équation 4.10) s'écrit [Ish89] :

$$P(x) = P_0 \sqrt{\frac{1 - 4a}{3(1 - 2a) - 2(1 - a) \tanh^2\left(\frac{x}{l}\right)}} \tanh\left(\frac{x}{l}\right) \quad (4.26)$$

avec

$$a = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\alpha\gamma}{\beta^2}} \right) \quad (4.27)$$

$$l = \sqrt{\frac{2\gamma\kappa}{\beta^2(1 - a)(1 - 2a)}} \quad (4.28)$$

Le paramètre l caractérise toujours l'épaisseur de la paroi. Contrairement à ce qui se passe pour le deuxième ordre cette valeur reste finie à la température critique :

$$l_c = 4 \sqrt{\frac{\kappa\gamma}{3\beta^2}} \quad (4.29)$$

4.3 Théorie phénoménologique des perovskites ferroélectriques

Dans les sections précédentes, tous les systèmes étudiés étaient sans contraintes ni déformations, ce qui ne permet pas de décrire des parois de domaines à 90° de façon satisfaisante. Une théorie phénoménologique a été développée par Cao et Cross

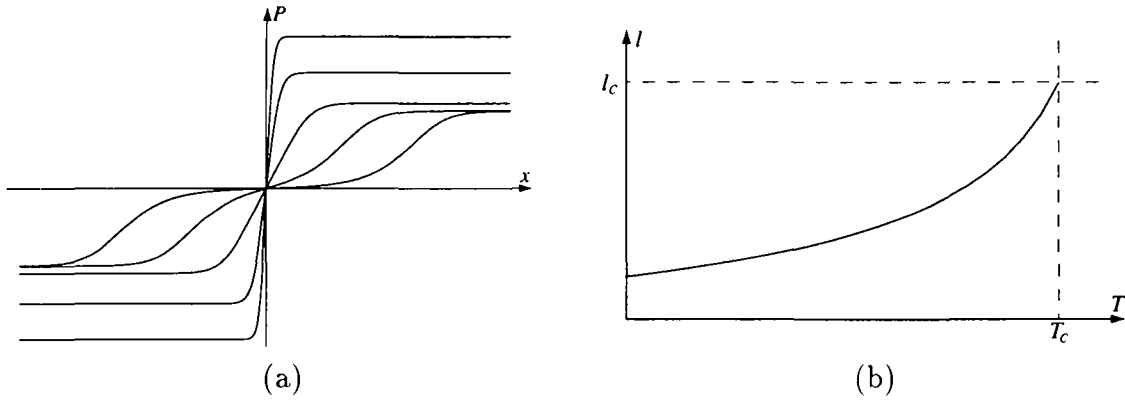


FIG. 4.4 – (a) Variation de la polarisation au travers d'une paroi de domaines à 180° dans un cristal ferroélectrique du premier ordre pour plusieurs températures. (b) Dépendance en température de la largeur de la paroi, à la température critique T_c la largeur de la paroi reste finie.

[CC91] afin de modéliser les parois de domaines dans les perovskites ferroélectriques présentant une transition du premier ordre avec une relation de groupe à sous-groupe O_h-C_{4v} . Ce modèle de Ginzburg-Landau tridimensionnel est construit à partir de l'expression de la densité d'énergie libre suivante :

$$F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl}) = F_L(P_i) + F_{el}(\eta_{kl}) + F_c(P_i, \eta_{kl}) + F_G(P_{i,j}) \quad (4.30)$$

où \vec{P} , le paramètre d'ordre primaire, est la "mesure matérielle" de la polarisation [BAC81] de sorte que l'énergie libre est invariante sous les opérations de symétrie de O_h de la phase haute température. Notons que pour le moment nous n'avons pas fixé la symétrie de la phase ferroélectrique. $P_{i,j}$ signifie $\frac{\partial P_i}{\partial x_j}$.

Examinons la signification physique et les expressions des 4 termes apparaissant dans le membre de droite de l'équation 4.30. Le premier terme de l'équation 4.30 est l'énergie de Landau-Devonshire [Dev49, Dev51] :

$$\begin{aligned} F_L(P_i) = & \alpha_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)^2 \\ & + \alpha_{12}(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_3^2) + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + \alpha_{112}[P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)] \\ & + \alpha_{123}P_1^2 P_2^2 P_3^2 \end{aligned} \quad (4.31)$$

Mentionnons que contrairement à ce que les auteurs de cette théorie affirment dans leur article [CC91], le fait que la transition soit du premier ordre n'implique pas que α_{11} doive être impérativement négatif.

Le second terme de l'équation 4.30 représente l'énergie élastique du système :

$$F_{el}(\eta_{kl}) = \frac{C_{11}}{2}(\eta_{11}^2 + \eta_{22}^2 + \eta_{33}^2) + C_{12}(\eta_{11}\eta_{22} + \eta_{11}\eta_{33} + \eta_{22}\eta_{33}) + 2C_{44}(\eta_{12}^2 + \eta_{13}^2 + \eta_{23}^2) \quad (4.32)$$

où C_{ij} est le tenseur des constantes élastiques. η_{kl} est le tenseur de déformation linéaire qui joue le rôle de paramètre d'ordre secondaire :

$$\eta_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k}) \quad k,l = 1,2,3 \quad (4.33)$$

u_k étant le déplacement élastique.

Le troisième terme de l'équation 4.30 exprime le couplage entre le paramètre d'ordre primaire P_i et secondaire η_{kl} :

$$F_c(P_i, \eta_{kl}) = -q_{11}(\eta_{11}P_1^2 + \eta_{22}P_2^2 + \eta_{33}P_3^2) - 2q_{44}(\eta_{12}P_1P_2 + \eta_{13}P_1P_3 + \eta_{23}P_2P_3) - q_{12}[\eta_{11}(P_2^2 + P_3^2) + \eta_{22}(P_1^2 + P_3^2) + \eta_{33}(P_1^2 + P_2^2)] \quad (4.34)$$

où les q_{ij} sont appelés coefficients d'électrostriction.

Le dernier terme de l'équation 4.30 est l'énergie due au gradient de la polarisation :

$$F_G(P_{i,j}) = \frac{g_{11}}{2}(P_{1,1}^2 + P_{2,2}^2 + P_{3,3}^2) + g_{22}(P_{1,1}P_{2,2} + P_{1,1}P_{3,3} + P_{2,2}P_{3,3}) + \frac{g_{44}}{2}[(P_{1,2} + P_{2,1})^2 + (P_{1,3} + P_{3,1})^2 + (P_{2,3} + P_{3,2})^2] \quad (4.35)$$

Tous les coefficients sont considérés comme étant indépendants de la température excepté α_1 qui varie selon la relation usuelle $\alpha_1 = \alpha_0(T - T_0)$. Le système d'équations d'Euler à résoudre pour minimiser la densité d'énergie F par la méthode variationnelle est :

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F}{\partial P_{i,j}} \right) - \frac{\partial F}{\partial P_i} = 0 \quad i,j = 1,2,3 \quad (4.36)$$

$$\sigma_{i,j}^{\text{tot}} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right) \quad i,j = 1,2,3 \quad (4.37)$$

où $\sigma_{i,j}^{\text{tot}}$ est le tenseur de contrainte de Cauchy. En supposant qu'aucune dislocation ou disclinaison n'est générée durant la transition structurale la relation de compatibilité suivante doit aussi être vérifiée [Lov44]:

$$\epsilon_{ikl}\epsilon_{jmn} \frac{\partial^2 \eta_{ln}}{\partial x_k \partial x_m} = 0 \quad (i,j,k,l,m,n = 1,2,3) \quad (4.38)$$

où ϵ_{ikl} est le symbole de permutation.

4.3.1 Système homogène

Le cas d'un ferroélectrique homogène du premier ordre a déjà été étudié dans la section précédente avec la théorie de Landau. De la même manière, nous pouvons étudier le cas d'un cristal homogène à partir de la densité d'énergie de l'équation 4.30. En se limitant au cas où la phase ferroélectrique est quadratique, les résultats obtenus pour la polarisation spontanée P_0 et la métastabilité des phases dans certaines plages de température restent valables dans le cadre de cette théorie. Néanmoins, il est intéressant d'étudier comment varie le paramètre d'ordre secondaire dans ce modèle. En effet dans sa phase quadratique le cristal présente non seulement une polarisation mais aussi une déformation spontanée. En supposant que la polarisation est parallèle à \vec{x}_3 , c'est-à-dire $\vec{P} = (0,0,P_0)$, cette déformation spontanée peut être calculée :

$$\eta_{11} = \eta_{22} = \eta_{\perp} = \frac{P_0^2}{3} \left(\frac{\hat{q}_{11}}{\hat{C}_{11}} - \frac{\hat{q}_{22}}{\hat{C}_{22}} \right) \quad (4.39)$$

$$\eta_{33} = \eta_{\parallel} = \frac{P_0^2}{3} \left(\frac{\hat{q}_{11}}{\hat{C}_{11}} + \frac{2\hat{q}_{22}}{\hat{C}_{22}} \right) \quad (4.40)$$

$$\eta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j \quad (4.41)$$

avec

$$\hat{C}_{11} = C_{11} + 2C_{12} \text{ et } \hat{C}_{22} = C_{11} - C_{12} \quad (4.42)$$

$$\hat{q}_{11} = q_{11} + 2q_{12} \text{ et } \hat{q}_{22} = q_{11} - q_{12} \quad (4.43)$$

Les composantes diagonales du tenseur des déformations spontanées sont par conséquent proportionnelles au carré de la polarisation spontanée. D'après ce modèle il est ainsi possible de lier la polarisation spontanée à la distorsion quadratique c/a qui est aisément mesurable en microscopie électronique.

4.3.2 Parois de domaines à 90°

Dans leur modèle, Cao et Cross considèrent deux domaines de polarisation $\vec{P}_1 = (P_0,0,0)$ et $\vec{P}_2 = (0,P_0,0)$ séparés par une paroi de domaine située sur un plan (101). Afin de réduire le problème de la minimisation de l'énergie libre à un problème quasi unidimensionnel ces auteurs proposent d'utiliser le système de coordonnées (s,r,x_3) obtenu en pivotant le plan (x_1,x_2) de 45° autour de x_3 comme illustré sur la figure 4.5. La dimension du cristal est considérée comme infinie dans la direction s ou du moins $L_s \gg L_r, L_3$. Dans ce nouveau repère, la polarisation est supposée ne dépendre que de la composante spatiale s et s'écrit $\vec{P} = (P_s(s), P_r(s), 0)$. La densité d'énergie de l'équation 4.30 convertie dans le nouveau système de coordonnées devient :

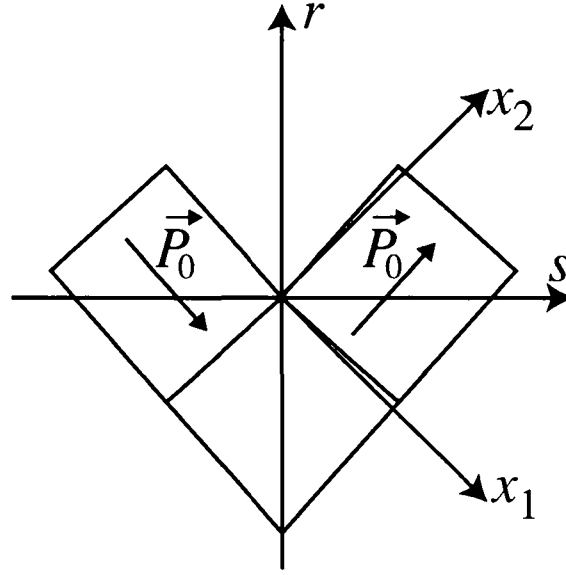


FIG. 4.5 – Schéma du changement de repère $(x_1, x_2, x_3) \rightarrow (s, r, x_3)$. Dans le nouveau repère la direction r est parallèle à la paroi alors que la direction s est perpendiculaire à cette dernière, le centre de l'interface se situe en $s = 0$.

$$\begin{aligned}
 F_{90^\circ} = & \alpha_1(P_s^2 + P_r^2) + \alpha_{11}(P_s^2 + P_r^2)^2 + \frac{\alpha_1}{4}(P_s^2 - P_r^2)^2 + \alpha_{111}(P_s^2 + P_r^2)^3 \\
 & + \frac{\alpha_{112} - 3\alpha_{111}}{4}(P_s^4 - P_r^4)(P_s^2 - P_r^2) + \frac{G_{ss}}{2}P_{s,s}^2 + \frac{G_{rs}}{2}P_{r,s}^2 \\
 & + F_{el}(\eta_{kl}) + F_C(P_s, P_r, \eta_{kl}) \quad (k, l = r, s, x_3)
 \end{aligned} \quad (4.44)$$

avec

$$G_{ss} = \frac{g_{11} + g_{12} + 2g_{44}}{2} \quad (4.45)$$

$$G_{rs} = \frac{g_{11} - g_{12}}{2} \quad (4.46)$$

Les conditions aux bords pour la polarisation, les déformations et les contraintes s'obtiennent en supposant que loin de l'interface ($s \rightarrow \pm\infty$), celles-ci soient égales à leurs valeurs dans le cristal homogène :

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} P_s = \frac{P_0}{\sqrt{2}} \quad (4.47)$$

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} P_r = \pm \frac{P_0}{\sqrt{2}} \quad (4.48)$$

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} \eta_{rr} = \lim_{s \rightarrow \pm\infty} \eta_{ss} = \frac{\eta_{\parallel} + \eta_{\perp}}{2} \quad (4.49)$$

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} \eta_{sr} = \pm \frac{\eta_{\parallel} - \eta_{\perp}}{2} \quad (4.50)$$

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} \sigma_{ij}^{\text{tot}}(s) = 0 \quad (i, j = r, s, x_3) \quad (4.51)$$

Remarquons que les relations 4.47 et 4.48 supposent que les vecteurs de polarisation des deux domaines sont rigoureusement perpendiculaires. Les composantes σ_{s3} et σ_{r3} doivent être identiquement nulles si l'on suppose qu'il n'y a pas de contrainte de cisaillement de long de la direction x_3 . Ces conditions aux bords ainsi que les relation de compatibilité de l'équation 4.38 permettent de calculer 4 des 6 composantes indépendantes du tenseur de déformation et d'exprimer les deux dernières en fonction de P_s et de P_r grâce à l'équation 4.37.

$$\bar{\eta} = \begin{pmatrix} \eta_{ss} & \eta_{rs} & 0 \\ \eta_{rs} & \frac{1}{2}(\eta_{\parallel} + \eta_{\perp}) & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

avec

$$\eta_{rs} = \frac{\hat{q}_{22}}{\hat{C}_{22}} P_s P_r \quad (4.53)$$

$$\eta_{ss} = -\frac{q}{2C_{ss}} \left\{ (q_{11} + q_{12}) [P_0^2 - (P_s^2 + P_r^2)] - q_{44}(P_s^2 - P_r^2) \right\} \quad (4.54)$$

où

$$C_{ss} = \frac{C_{11} + C_{12}}{2} + C_{44} \quad (4.55)$$

Les conditions d'équilibre peuvent maintenant être écrites explicitement sans faire apparaître le paramètre d'ordre secondaire.

$$G_{ss} \frac{d^2 P_s}{ds^2} = 2\alpha_1^s P_s + 4\alpha_{11}^s P_s^3 + 4\alpha_{11}^{sr} P_s P_r^2 + \frac{3}{2}(\alpha_{111} + \alpha_{112}) P_s^5 \\ + (15\alpha_{111} - \alpha_{112}) P_s^3 P_r^2 + \frac{1}{2}(15\alpha_{111} - \alpha_{112}) P_s P_r^4 \quad (4.56)$$

$$G_{rs} \frac{d^2 P_r}{ds^2} = 2\alpha_1^r P_r + 4\alpha_{11}^r P_r^3 + 4\alpha_{11}^{sr} P_r P_s^2 + \frac{3}{2}(\alpha_{111} + \alpha_{112}) P_r^5 \\ + (15\alpha_{111} - \alpha_{112}) P_r^3 P_s^2 + \frac{1}{2}(15\alpha_{111} - \alpha_{112}) P_r P_s^4 \quad (4.57)$$

avec

$$\alpha_1^s = \alpha_1 - \left[\frac{1}{3} \frac{\hat{q}_{11}^2}{\hat{C}_{11}} + \frac{1}{6} \frac{\hat{q}_{22}^2}{\hat{C}_{22}} - \frac{(q_{11} + q_{12})(q_{11} + q_{12} + q_{44})}{4C_{ss}} \right] P_0^2 \quad (4.58)$$

$$\alpha_1^r = \alpha_1 - \left[\frac{1}{3} \frac{\hat{q}_{11}^2}{\hat{C}_{11}} + \frac{1}{6} \frac{\hat{q}_{22}^2}{\hat{C}_{22}} - \frac{(q_{11} + q_{12})(q_{11} + q_{12} - q_{44})}{4C_{ss}} \right] P_0^2 \quad (4.59)$$

$$\alpha_{11}^s = \alpha_{11} + \frac{\alpha_{12}}{4} - \frac{(q_{11} + q_{12} + q_{44})^2}{8C_{ss}} \quad (4.60)$$

$$\alpha_{11}^r = \alpha_{11} + \frac{\alpha_{12}}{4} - \frac{(q_{11} + q_{12} - q_{44})^2}{8C_{ss}} \quad (4.61)$$

$$\alpha_{11}^{sr} = \alpha_{11} - \frac{\alpha_{12}}{4} - \frac{(q_{11} + q_{12})^2 - q_{44}^2}{8C_{ss}} - \frac{\hat{q}_{22}^2}{2\hat{C}_{22}} \quad (4.62)$$

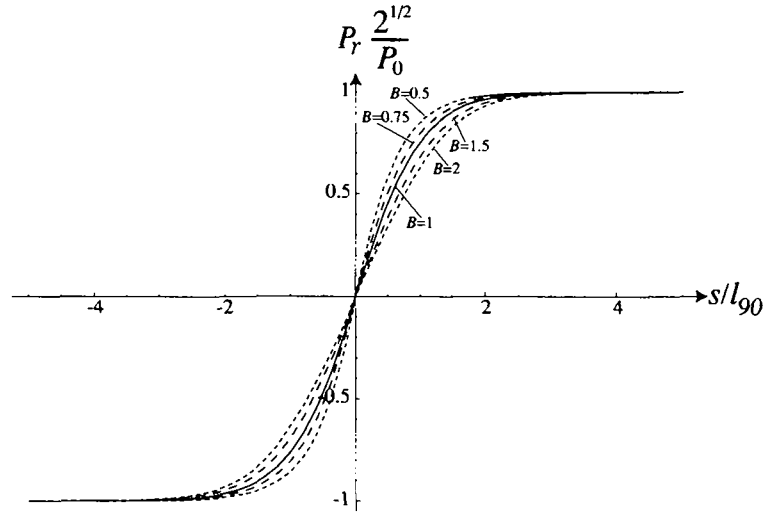


FIG. 4.6 – Profils théoriques de la composante parallèle de la polarisation P_{\parallel} à travers une paroi de domaines à 90° pour plusieurs valeurs de B . $B = 1$ correspond à un profil en tangente hyperbolique.

Le système d'équations différentielles ordinaires 4.56 et 4.57 ne peut, en général, être résolu que numériquement. Toutefois, dans le cas particulier où $\alpha_{11}^{sr} = 0$ et $15\alpha_{111} = \alpha_{112}$, les équations différentielles 4.56 et 4.57 ne sont plus couplées et Cao et Cross ont calculé une solution analytique donnant le profil de polarisation suivant :

$$P_s = \frac{P_0}{\sqrt{2}} \quad (4.63)$$

$$P_r = \frac{P_0}{\sqrt{2}} \frac{\sinh\left(\frac{s}{l_{90}}\right)}{\left[B + \sinh^2\left(\frac{s}{l_{90}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.64)$$

avec

$$l_{90} = \frac{1}{P_0} \left(\frac{G_{rs}}{6\alpha_{111}P_0^2 + \alpha_{11}^r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.65)$$

$$B = \frac{6\alpha_{111}P_0^2 + \alpha_{11}^r}{4\alpha_{111}P_0^2 + \alpha_{11}^r} \quad (4.66)$$

Le paramètre l_{90} caractérise l'épaisseur de la paroi. Remarquons que si $B = 1$ le profil de P_r varie selon une tangente hyperbolique. La figure 4.6 permet de constater que le profil de la polarisation reste proche du profil en tangente hyperbolique lorsque B diffère légèrement de l'unité. Les composantes inhomogènes du tenseur des déformations sont déterminées, en insérant le profil de polarisation obtenu dans

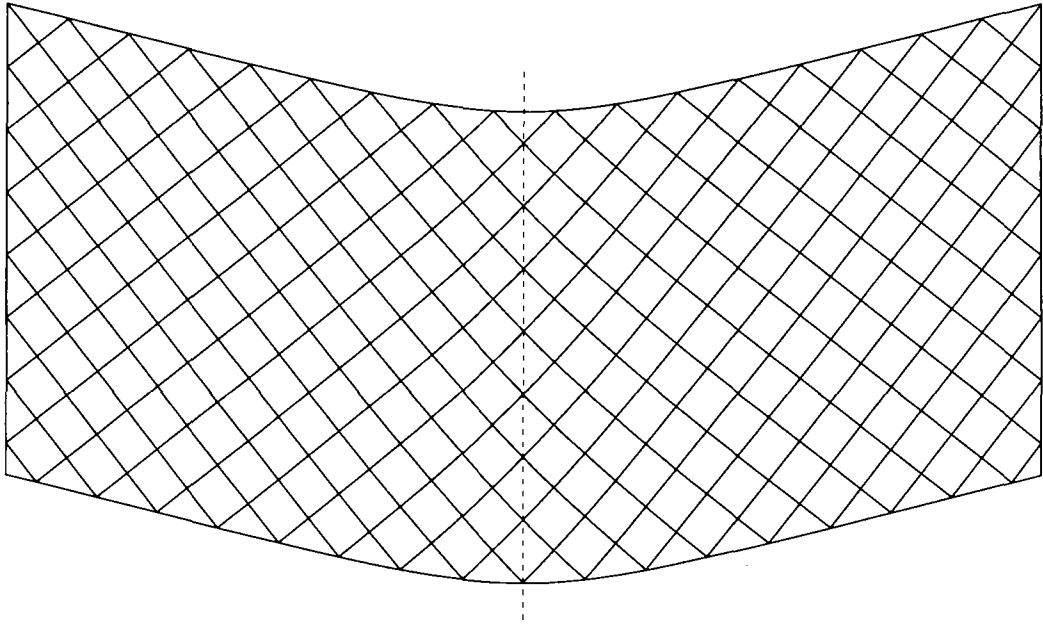


FIG. 4.7 - Schéma de la distorsion du réseau cristallin autour d'une paroi de domaines à 90° d'après le modèle de Cao et Cross.

les équations 4.53 et 4.54 :

$$\eta_{rs} = \frac{\hat{q}_{22}}{2\hat{C}_{22}} P_0^2 \frac{\sinh\left(\frac{s}{l_{90}}\right)}{\left[B + \sinh^2\left(\frac{s}{l_{90}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.67)$$

$$\eta_{ss} = \frac{1}{2}(\eta_{\parallel} + \eta_{\perp}) - \frac{P_0^2}{4C_{ss}}(q_{11} + q_{12} - q_{44}) \frac{1}{1 + B^{-1} \sinh^2\left(\frac{s}{l_{90}}\right)} \quad (4.68)$$

Ces deux équations sont intéressantes, parce que la microscopie électronique à transmission à haute résolution, notre principale technique d'investigation expérimentale, permet d'étudier les déformations du réseau que ces équations décrivent, alors qu'elle est beaucoup moins sensible à la polarisation elle-même (voir chapitre 6). La figure 4.7 montre un exemple de la distorsion du réseau.

Chapitre 5

Théorie phénoménologique appliquée au PbTiO_3

Le but de ce chapitre est d'appliquer le modèle de Cao et Cross [CC91] au cas particulier du PbTiO_3 .

5.1 Détermination des coefficients de $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$

L'expression de la densité d'énergie $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ (équation 4.30) servant de point de départ de ce modèle contient un nombre important de coefficients dont les valeurs doivent être déterminées dans le cas du PbTiO_3 . La plus grande partie de ces coefficients peut être déduite des travaux de Haun et *al.* [HFJ+87, HZFJ89, HFJC89a, HFMC89, HZF+89, HFHC89, HFJC89b, HFJC89c]. Les mesures de ces auteurs ont été réalisées dans le cas spécifique du PbTiO_3 ou de la solution solide $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ en utilisant comme Cao et Cross un formalisme de Ginzburg-Landau. Cependant ils ont choisi le tenseur des contraintes et non celui des déformations comme paramètre d'ordre secondaire dans le développement de la densité d'énergie libre, ce qui nous contraint à certaines manipulations algébriques afin de déterminer les coefficients de l'expression de $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ à partir de ceux issus des mesures de Haun et *al.* Le potentiel thermodynamique employé par Haun est la densité d'énergie libre élastique de Gibbs dont le développement est donné par [HFJ+87]:

$$\begin{aligned}
 G(P_i, X_i) = & \alpha_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11h}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\
 & + \alpha_{12h}(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_3^2) + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
 & + \alpha_{112}[P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)] + \alpha_{123}P_1^2 P_2^2 P_3^2 \\
 & - \frac{1}{2}s_{11}(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) - s_{12}(X_{11}X_{22} + X_{11}X_{33} + X_{22}X_{33}) \\
 & - \frac{1}{2}s_{44}(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) - Q_{11}(X_{11}P_1^2 + X_{22}P_2^2 + X_{33}P_3^2) \\
 & - Q_{12}[X_{11}(P_2^2 + P_3^2) + X_{22}(P_1^2 + P_3^2) + X_{33}(P_1^2 + P_2^2)] \\
 & - Q_{44}(X_{12}P_1P_2 + X_{13}P_1P_3 + X_{23}P_2P_3)
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

où $\alpha_{11h} < 0$ pour que la transition de phase soit du premier ordre. X_{ij} est le tenseur des contraintes et s_{ij} est le tenseur des compliances élastiques (inverse du tenseur des constantes élastiques C_{ij}). Les coefficients Q_{ij} sont appelés coefficients d'électrostriction (à contrainte constante), il ne faut pas les confondre avec les coefficients q_{ij} apparaissant dans l'expression de $F_c(P_i, \eta_{ij})$ (éq. 4.34) qui sont définis à déformation constante. Les expressions de $G(P_i, X_i)$ (éq. 5.1) et de $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ (éq. 4.30) se déduisent l'une de l'autre par une transformation de Legendre si l'on néglige le terme de gradient $F_G(P_{i,j})$.

5.1.1 Relations entre les coefficients des potentiels thermodynamiques $G(P_i, X_i)$ et $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$

Les coefficients α_1 , α_{111} , α_{112} et α_{123} figurant dans $F_L(P_i)$ (éq. 4.31) et dans $G(P_i, X_i)$ sont identiques. Par contre les coefficients α_{11} et α_{12} de $F_L(P_i)$ diffèrent des coefficients α_{11h} et α_{12h} de $G(P_i, X_i)$. La relation entre ces coefficients a été calculée en comparant les équations qu'il est nécessaire de vérifier pour minimiser les deux potentiels thermodynamiques $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ et $G(P_i, X_i)$ dans le cas homogène. La minimisation de ces potentiels pour le cas quadratique ($P_1 = P_2 = 0$ et $P_3 \neq 0$) permet de déduire l'expression de α_{11} en fonction de α_{11h} (les définitions de \hat{C}_{11} , \hat{C}_{22} , \hat{q}_{11} et \hat{q}_{22} sont données par les éq. 4.42 et 4.43) :

$$\alpha_{11} = \alpha_{11h} + \frac{\hat{q}_{11}^2}{6\hat{C}_{11}} + \frac{\hat{q}_{22}^2}{3\hat{C}_{22}} \quad (5.2)$$

Ainsi le fait que α_{11h} doive être négatif dans le cas d'une transition de phase du premier ordre n'implique pas que α_{11} le soit également. En d'autres termes, c'est le signe de α_{11h} qui fixe l'ordre de la transition et non celui de α_{11} . Les termes α_{12} et α_{12h} n'intervenant pas dans la procédure de minimisation pour l'état quadratique nous avons effectué la même opération de minimisation pour l'état rhomboédrique ($P_1 = P_2 = P_3 \neq 0$) afin de calculer α_{12} à partir de α_{12h} et α_{11h} . Notons que cet état n'est pas stable dans la réalité pour le PbTiO_3 . Le coefficient α_{12} est alors donné par :

$$\alpha_{12} = \alpha_{12h} - 2\alpha_{11h} - \frac{\hat{q}_{22}^2}{\hat{C}_{22}} + \frac{q_{44}^2}{2C_{44}} \quad (5.3)$$

Les Q_{ij} sont reliés aux q_{ij} par l'intermédiaire des constantes élastiques [Ste99]:

$$q_{ij} = C_{ik}Q_{kj} \quad (5.4)$$

5.1.2 Valeurs numériques des coefficients de $G(P_i, X_i)$ et de $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ pour le PbTiO_3

L'ensemble des valeurs connues des coefficients figurant dans les expressions des potentiels thermodynamiques $G(P_i, X_i)$ et $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ est indiqué dans le

Températures ^a			
T_0	=	478.8	°C
T_c	=	492.2	°C
T_1	=	496.7	°C
Coefficients de rigidité diélectrique ^{a,b}			
α_0	=	3.764	10^5 m/FK
$\alpha_1(T = 25^\circ C)$	=	-1.708	10^8 m/F
$\alpha_1(T = T_c)$	=	5.045	10^6 m/F
α_{11h}	=	-7.252	10^7 m ⁵ /C ² F
α_{12h}	=	7.5	10^8 m ⁵ /C ² F
α_{11}	=	4.234	10^8 m ⁵ /C ² F
α_{12}	=	-1.1	10^8 m ⁵ /C ² F
α_{111}	=	2.606	10^8 m ⁹ /C ⁴ F
α_{112}	=	6.1	10^8 m ⁵ /C ² F
α_{123}	=	-3.660	10^9 m ⁵ /C ² F
Coefficients d'électrostriction ^{a,c}			
Q_{11}	=	8.9	10^{-2} m ⁴ /C ²
Q_{12}	=	-2.6	10^{-2} m ⁴ /C ²
Q_{44}	=	6.75	10^{-2} m ⁴ /C ²
q_{11}	=	1.14	10^{10} Nm ² /C ²
q_{12}	=	4.6	10^8 Nm ² /C ²
q_{44}	=	7.5	10^9 Nm ² /C ²
Coefficients élastiques ^d			
s_{11}	=	8.0	10^{-12} m ² /N
s_{12}	=	-2.5	10^{-12} m ² /N
s_{44}	=	9.0	10^{-12} m ² /N
C_{11}	=	1.7	10^{11} N/m ²
C_{12}	=	0.79	10^{11} N/m ²
C_{44}	=	1.1	10^{11} N/m ²

^ad'après [HFJ⁺87]

^b α_{123} d'après [HZF⁺89]. α_{11} et α_{12} sont obtenus en utilisant les éq. 5.2 et 5.3.

^cles q_{ij} sont obtenus à partir de la relation de l'éq. 5.4.

^dd'après [PZT98].

TAB. 5.1 - Coefficients des développements en série des densités d'énergie $G(P_i, X_i)$ et $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ pour le $PbTiO_3$.

tableau 5.1. Tous les paramètres de $F(P_i, P_{i,j}, \eta_{kl})$ sont donc connus à l'exception des coefficients couplant l'énergie au gradient de la polarisation : g_{11} , g_{12} et g_{44} . Des estimations de g_{11} et $G_{rs} = \frac{g_{11} - g_{12}}{2}$ peuvent être trouvées à partir de mesures des largeurs des parois de domaines à 180° (voir la section IV de [CC91]) et à 90° respectivement. Comme nous nous restreignons au second type de parois de domaines seul G_{rs} sera déterminé (voir chapitre 8).

5.2 Nouvelle simplification du modèle

Les équations 4.63 et 4.64 exprimant les composantes P_s et P_r de la polarisation de manière analytique proviennent d'hypothèses sur les coefficients ($\alpha_{11}^r = 0$ et $15\alpha_{111} = \alpha_{112}$) qui ne sont pas vérifiées dans le cas du PbTiO_3 si l'on se réfère aux valeurs du tableau 5.1. Une routine Mathematica a été écrite pour résoudre numériquement le système d'équations 4.56 et 4.57 à l'aide de la méthode itérative de Runge-Kutta (4ème ordre). Les principales difficultés proviennent des conditions aux bords qui sont situées à $\pm\infty$, de la méconnaissance des g_{ij} et de la propagation des erreurs numériques. Nous avons tenté de résoudre le problème des conditions aux limites en fixant les valeurs des composantes de la polarisation P_r et P_s proches de $\pm \frac{P_0}{\sqrt{2}}$ à une distance de 10 nm du centre de la paroi (soit plus de 10 fois la largeur de la paroi mesurée expérimentalement - voir chapitre 8). Nous cherchons ensuite par une méthode de tir à déterminer les conditions initiales de $\frac{dP_r}{ds}(s)$ et $\frac{dP_s}{ds}(s)$ afin que les fonctions $P_s(s)$ et $P_r(s)$ soient respectivement paire et impaire. Lors de cette procédure il faut toutefois fixer une valeur pour G_{rs} et G_{ss} , ces deux paramètres déterminent la rapidité de la variation de la polarisation au travers de l'interface. Nous pouvons attribuer une valeur raisonnable à G_{rs} en utilisant l'équation 4.65 et une estimation de l_{90} . Par contre il est difficile d'estimer G_{ss} de sorte que nous avons simulé plusieurs profils de la polarisation en assignant différentes valeurs à G_{ss} . Nous avons été finalement confrontés aux problèmes dus aux imprécisions numériques qui font que les solutions obtenues sont oscillantes. Afin de mieux cerner l'origine et l'importance de ce problème, nous avons effectué un test très simple. Il est évident qu'analytiquement $P_s(s) = P_r(s) = \frac{P_0}{\sqrt{2}}$ est une solution du système d'équations 4.56 et 4.57. Il est en effet facilement vérifiable que les membres de gauche des deux équations sont nuls pour ces valeurs. Or numériquement à cause de la précision finie de la machine et de la troncation des variables, les membres de gauche diffèrent légèrement de zéro. Cette petite différence est, vu la forme du système d'équations, suffisante pour engendrer une oscillation à longue distance de la polarisation même en fixant $P_s(0) = P_r(0) = \frac{P_0}{\sqrt{2}}$ et $\frac{dP_s}{ds}(s) = \frac{dP_r}{ds}(s) = 0$ comme conditions initiales. Ceci nous a conduit à chercher une simplification du système d'équations 4.56 et 4.57 autre que celle proposée par Cao et Cross mais possédant elle aussi une solution analytique pour la polarisation. Pour cela nous supposons que $|G_{ss}| \gg |G_{rs}|$ de telle sorte que P_s puisse être considérée comme constante et égale à $\frac{P_0}{\sqrt{2}}$. Avec cette

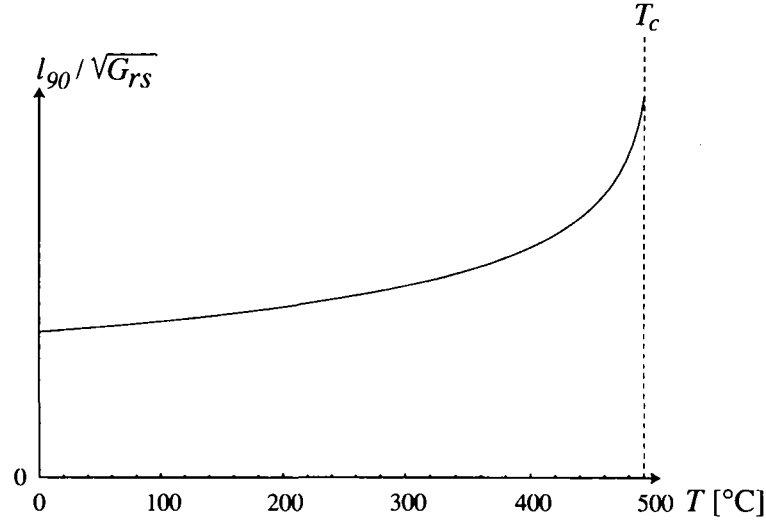


FIG. 5.1 - Dépendance en température théorique du paramètre l_{90} caractérisant l'épaisseur d'une paroi de domaines à 90° dans $PbTiO_3$.

hypothèse l'équation 4.57 devient :

$$G_{rs} \frac{d^2 P_r(s)}{ds^2} = \frac{3}{2}(\alpha_{111} + \alpha_{112}) P_r^5(s) + \left[4\alpha_{11}^r + \frac{1}{2}(15\alpha_{111} - \alpha_{112}) P_0^2 \right] P_r^3(s) + \left[2\alpha_{11}^r + 2\alpha_{11}^{sr} P_0^2 + \frac{1}{8}(15\alpha_{111} - \alpha_{112}) P_0^4 \right] P_r(s) \quad (5.5)$$

La solution de 5.5 doit satisfaire les conditions aux bords $\lim_{s \rightarrow \pm\infty} P_r(s) = \pm \frac{P_0}{\sqrt{2}}$. Cette équation est analogue à celle obtenue par Cao et Cross lors de leur simplification, c'est pourquoi la solution trouvée a la même forme, à savoir :

$$P_r(s) = \frac{P_0}{\sqrt{2}} \frac{\sinh\left(\frac{s}{l_{90}}\right)}{\left[B + \sinh^2\left(\frac{s}{l_{90}}\right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (5.6)$$

Seules les expressions de l_{90} et de B sont différentes :

$$l_{90} = \frac{2}{P_0} \left[\frac{G_{rs}}{4\alpha_{11}^r + (9\alpha_{111} + \alpha_{112}) P_0^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

$$B = \frac{2[4\alpha_{11}^r + (9\alpha_{111} + \alpha_{112}) P_0^2]}{8\alpha_{11}^r + (17\alpha_{111} + \alpha_{112}) P_0^2} \quad (5.8)$$

La figure 5.1 montre quel doit être l'aspect de la dépendance en température de l_{90} dans $PbTiO_3$ suivant ce modèle. Nous pouvons donc estimer que l'épaisseur des parois de domaines croît d'un facteur 2.5 environ entre la température ambiante et la température critique T_c . En insérant les valeurs numériques du tableau 5.1 dans

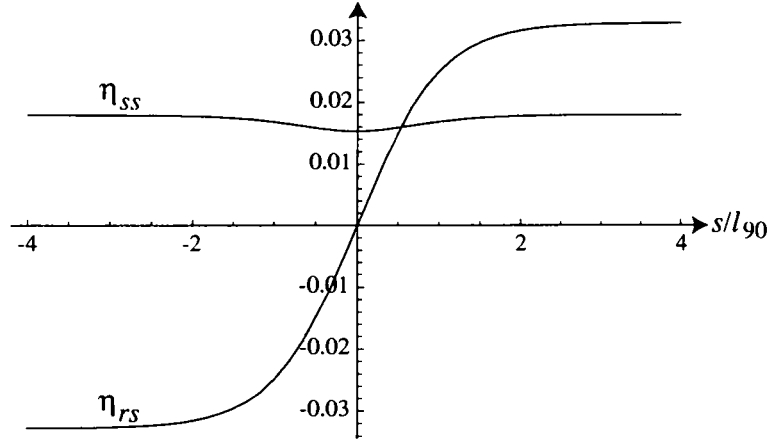


FIG. 5.2 – Profils théoriques des composantes non homogènes η_{rs} et η_{ss} du tenseur des déformations dans une paroi de domaines à 90° dans PbTiO_3 .

l'équation 5.8 on trouve $B = 1.083$ justifiant le fait de remplacer l'expression de $P_r(s)$ de l'éq 5.6 par une fonction en tangente hyperbolique :

$$P_r = \frac{P_0}{\sqrt{2}} \tanh\left(\frac{s}{l_{90}}\right) \quad (5.9)$$

L'erreur relative maximale commise en remplaçant l'équation 5.6 par l'équation 5.9 est inférieure à 4% (l'erreur absolue maximale est quand à elle inférieure à $0.012P_0$). Avec l'augmentation de la température le paramètre B diminue et s'approche encore d'avantage de l'unité ($B = 1.032$ à T_c par exemple). Ainsi cette approximation ($B = 1$) reste valable sur toute la gamme de température étudiée. Les équations 4.67 et 4.68 décrivant les composantes non homogènes du tenseur des déformations s'écrivent alors ($B \rightarrow 1$) :

$$\eta_{rs}(s) = \frac{\hat{q}_{22}}{2\hat{C}_{22}} P_0^2 \tanh\left(\frac{s}{l_{90}}\right) \quad (5.10)$$

$$\eta_{ss}(s) = \frac{1}{2}(\eta_{\parallel} + \eta_{\perp}) - \frac{P_0^2}{4C_{ss}}(q_{11} + q_{12} - q_{44}) \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{s}{l_{90}}\right)} \quad (5.11)$$

La figure 5.2 représente les profils de η_{rs} et η_{ss} obtenus en introduisant les coefficients correspondant au PbTiO_3 dans les équations 5.10 et 5.11.

On relève que l'amplitude de la variation de η_{ss} est environ 25 fois plus faible que celle de η_{rs} et que son influence sur la distorsion du réseau aux alentours de la paroi est moindre. Ceci nous a conduit à traiter cette composante comme une constante ($\eta_{ss} = \frac{\eta_{\parallel} + \eta_{\perp}}{2}$). Ce qui se justifie également par le fait que les études expérimentales ne mettent en évidence aucune perturbation de la périodicité des plans [101] parallèles aux parois de domaines ferroélectriques à 90° [Spy91]. C'est

cette forme du tenseur des déformations que nous employons lors de la construction des supercellules utilisées pour la simulation des images HRTEM (section 6.2.1) et pour décrire la déformation des plans cristallins lors des mesures de l_{90} sur les images expérimentales (chapitre 7 et 8).

Chapitre 6

Simulations d'images HRTEM

6.1 Simulations d'images de monocristaux

Avant d'effectuer des simulations numériques de parois de domaines ferroélectriques, il est profitable de procéder à l'examen d'images simulées de cristaux parfaits de PbTiO_3 . Nombre d'informations utiles peuvent être tirées de ces simulations comme l'épaisseur des couches à utiliser durant les simulations ultérieures des parois, la détermination des conditions faisant ressortir la polarisation, l'effet d'une désorientation de l'axe de zone, etc. . . Leur principal avantage réside dans le temps de calcul qui est inférieur à celui des simulations d'interfaces d'un facteur 10 à 100 fois. Ceci est particulièrement important lors de la mesure des paramètres expérimentaux (défocalisation de l'objectif, épaisseur du cristal voire alignement de l'axe de zone par rapport à la direction du faisceau) d'un cliché puisqu'elle se fait principalement par la comparaison de celui-ci avec un grand nombre de simulations. L'ensemble des simulations d'images HRTEM ont été réalisées avec le jeu de programmes EMS [Sta87] en employant la méthode multicouches et la théorie du transfert décrites au chapitre 3. L'application de cette méthode à l'aide de EMS au cas du PbTiO_3 est réalisée en plusieurs étapes :

1. Construction d'un fichier contenant toute l'information cristallographique de la maille du PbTiO_3 . Celui-ci comprend le groupe d'espace, les paramètres de maille, les positions relatives des atomes dans la maille (section 2.2.1) ainsi que les facteurs de Debye-Waller B_i des atomes occupant les différents sites. Ces derniers permettent de décrire l'atténuation des faisceaux diffractés due à l'agitation thermique des atomes. $B_i = 8\pi\langle u_i^2 \rangle$ où $\langle u_i^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré de l'amplitude de vibration de l'atome i . Ces valeurs ont été mesurées pour le PbTiO_3 par Nelmes et Kuhs [NKS5] pour les températures $T = 295$ K et $T = 700$ K. Leurs mesures sont reproduites sur la tableau 1 où $\langle u_{i,x}^2 \rangle$, $\langle u_{i,y}^2 \rangle$ et $\langle u_{i,z}^2 \rangle$ sont les moyennes des carrés des amplitudes des vibrations selon les trois directions de l'espace. EMS utilise par souci de simplification des facteurs de Debye-Waller isotropes : $B_i = 8\pi (\langle u_{i,x}^2 \rangle + \langle u_{i,y}^2 \rangle + \langle u_{i,z}^2 \rangle)$. On peut

T [K]	295				700			
Atome	Pb	Ti	O _I	O _{II}	Pb	Ti	O _I	O _{II}
$\langle u_{i,x}^2 \rangle 10^{-5} [\text{nm}^2]$	8.9	3.7	9.5	8.1	23.1	9.0	20.7	19.7
$\langle u_{i,y}^2 \rangle 10^{-5} [\text{nm}^2]$	8.9	3.7	9.5	3.9	23.1	9.0	20.7	8.1
$\langle u_{i,z}^2 \rangle 10^{-5} [\text{nm}^2]$	8.3	5.4	5.5	9.5	22.6	11.8	9.8	20.3
$B_i 10^{-3} [\text{nm}^2]$	6.6	3.2	6.2	5.4	17.3	7.5	12.9	12.1

TAB. 6.1 – Facteurs de Debye-Waller B_i et moyennes des carrés des amplitudes des vibrations des atomes dans PbTiO_3 à 295 K et à 700 K.

démontrer que la dépendance en température du facteur de Debye-Waller devient linéaire à haute température dans l'approximation harmonique des vibrations des atomes en utilisant le modèle de Debye ou celui d'Einstein pour décrire la vibration du réseau [Foe99].

2. Calcul des fonctions de transmission et du propagateur de Fresnel. Durant cette étape, on sélectionne l'axe de zone selon lequel le cristal doit être projeté (avec la possibilité d'inclure une légère désorientation de celui-ci par rapport à la direction du faisceau d'électrons). Il faut également choisir en combien de couches la cellule élémentaire sera divisée, ainsi que le pas d'échantillonnage du potentiel projeté et le facteur d'absorption. Dans le cas d'une projection selon l'axe de zone [010] (le plus couramment observé) et d'une tension d'accélération de 300 kV, il n'est pas utile de couper la cellule en plusieurs couches, parce que l'erreur commise sur les intensités par l'utilisation d'une seule couche reste inférieure à 6%. Un échantillonnage de la maille de 64x64 points conduit à une résolution suffisante de $0.65 \cdot 10^{-2}$ nm par point. Le facteur d'absorption est généralement fixé à 0.05 (valeur empirique).
3. Itération multicouches. Durant cette étape on impose le nombre d'itérations total et le nombre de fonctions d'onde intermédiaires que l'on désire conserver, ce qui détermine les épaisseurs des cristaux à simuler.
4. Application de la fonction de transfert du microscope aux fonctions d'onde précédemment obtenues et calcul des images HRTEM. A ce niveau on introduit les paramètres essentiels du système optique du microscope. Le tableau 6.2 fournit les valeurs de ceux-ci pour les microscopes du CIME. Outre ces paramètres intrinsèques au microscope utilisé il est possible de faire varier la défocalisation de l'objectif, l'alignement du diaphragme objectif sur l'axe optique ainsi que son diamètre (une fréquence spatiale supérieure de coupure de 20 nm^{-1} est assignée dans le cas où aucun diaphragme n'est utilisé). On peut également ajouter des vibrations du porte-échantillon ou introduire un désalignement du faisceau par rapport à l'axe optique du système.

	Philips CM 300 UT	Hitachi HF2000 FEG	Philips EM430 ST	Philips CM20
E_0 [kV]	300	200	300	200
C_s [mm]	0.60	1.15	1.15	2.0
ρ [nm]	0.17	0.23	0.20	0.28
σ [nm]	6	5	11	10
α [mrad]	0.25	0.25	1	1

TAB. 6.2 – Paramètres des microscopes à transmission du CIME. E_0 : tension d'accélération. C_s : coefficient d'aberration de sphéricité. ρ : résolution ponctuelle. σ : étalement de la mise au point, α : demi-angle de convergence du faisceau.

Les figures 6.1 et 6.2 présentent des "mosaïques" d'images HRTEM simulées de PbTiO_3 prises sur l'axe de zone [010] pour différentes valeurs de la défocalisation et de l'épaisseur, chaque image contient 2x2 cellules élémentaires. La gamme d'épaisseur s'étend de 3.9 nm à 31.2 nm par pas de 3.9 nm (10 mailles) tandis que la défocalisation varie de 0 à -130 nm par pas de -10 nm. Les paramètres du microscope introduits lors de la simulations sont ceux du Philips CM 300 UT (sans diaphragme objectif, coupure 20 nm^{-1}). Afin de permettre une comparaison directe entre les simulations, la même échelle des niveaux de gris est conservée pour chacune d'entre elles. Ceci fait également ressortir le fait que le contraste peut être très faible selon les conditions d'observation. L'examen des figures 6.1 et 6.2 montre bien les changements importants de contraste en fonction des paramètres expérimentaux et la difficulté d'interpréter visuellement les clichés HRTEM en terme de colonnes atomiques.

6.1.1 Limite de l'interprétation directe

L'approximation de l'objet de phase faible n'est visiblement pas vérifiée dans l'ensemble de la gamme des épaisseurs considérée, à cause de la présence des atomes lourds de plomb dans la structure. Pour mieux se rendre compte de la rapidité avec laquelle l'approximation de l'objet de phase faible est mise en défaut dans le cas du PbTiO_3 , nous avons représenté sur la figure 6.3 une série de simulations d'images prises à la défocalisation de Scherzer ($\Delta f_{Sch} = -42 \text{ nm}$) avec des épaisseurs de cristal extrêmement faibles variant entre 1 et 10 mailles élémentaires. A cette défocalisation la position des colonnes atomiques doit correspondre à des contrastes sombres dans l'image si l'objet est de phase faible. Ceci n'est apparent que sur les 4 premières images de la figure 6.3 où la projection de la maille du PbTiO_3 a été superposée afin de situer les colonnes atomiques. Par contre pour une épaisseur d'échantillon supérieure ou égale à 5 mailles (environ 2 nm) une tache claire apparaît à l'emplacement des colonnes de plomb, prouvant que l'objet ne peut plus alors être considéré

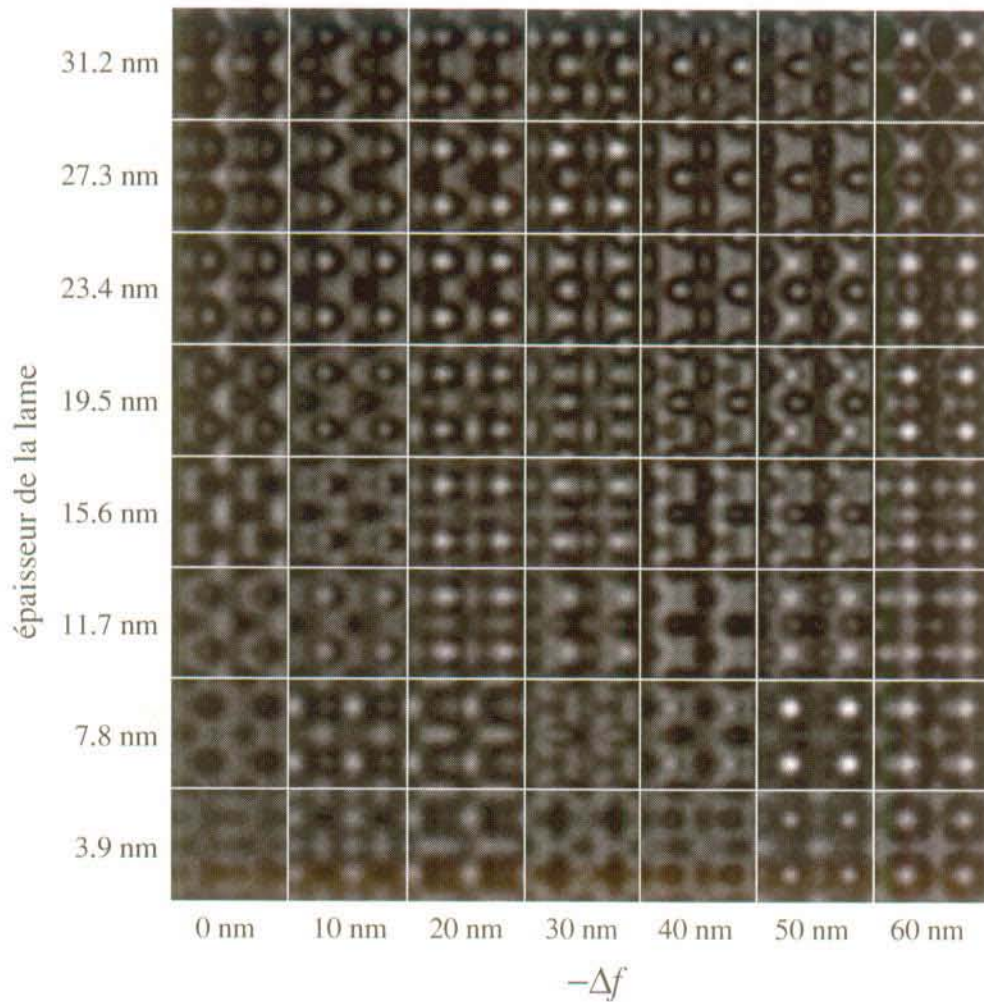


FIG. 6.1 - Mosaïque de simulations d'images HRTEM sur l'axe de zone [010] de $PbTiO_3$ pour différentes valeurs de l'épaisseur du cristal et de la défocalisation. Chaque image représente 2×2 cellules élémentaires avec un atome de plomb à l'origine. Les paramètres du microscope correspondent au Philips CM300 UT ($C_s = 0.65$ mm, $\sigma = 6$ nm, $\alpha = 0.25$ mrad).

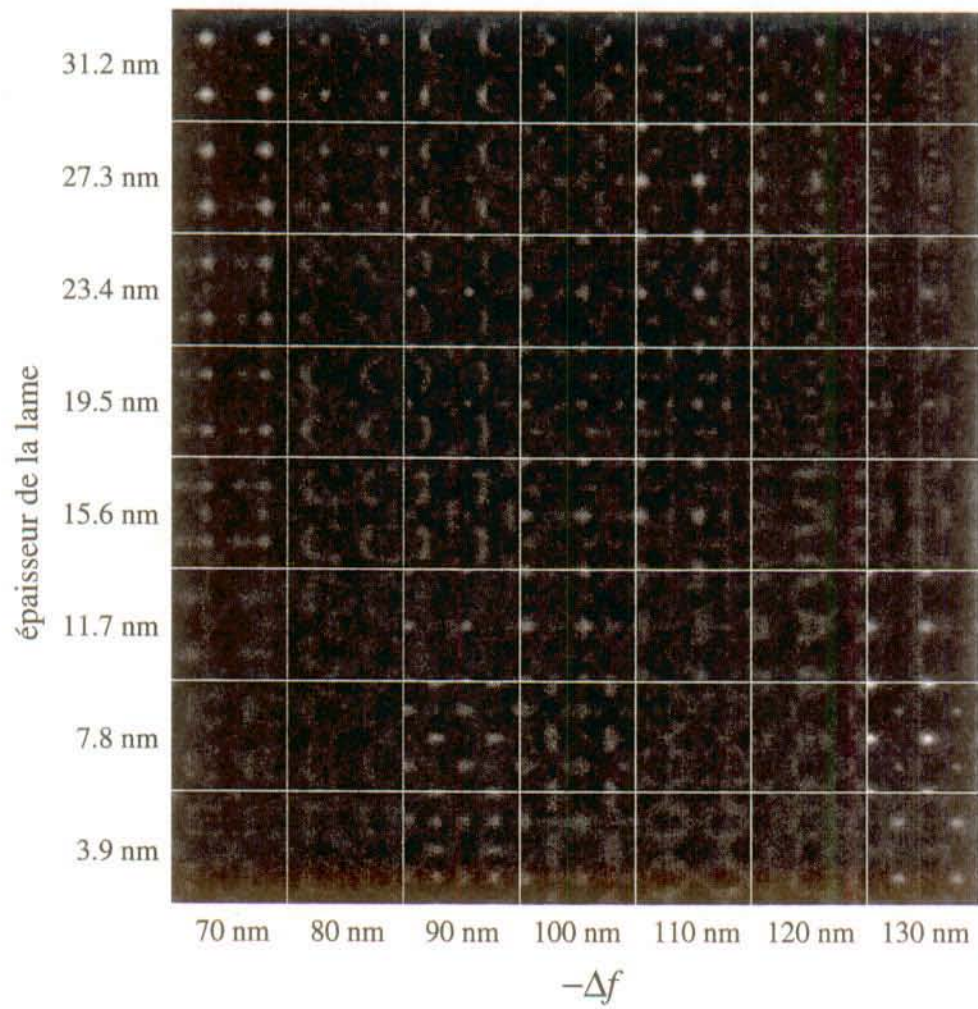


FIG. 6.2 - Suite de la figure 6.2.

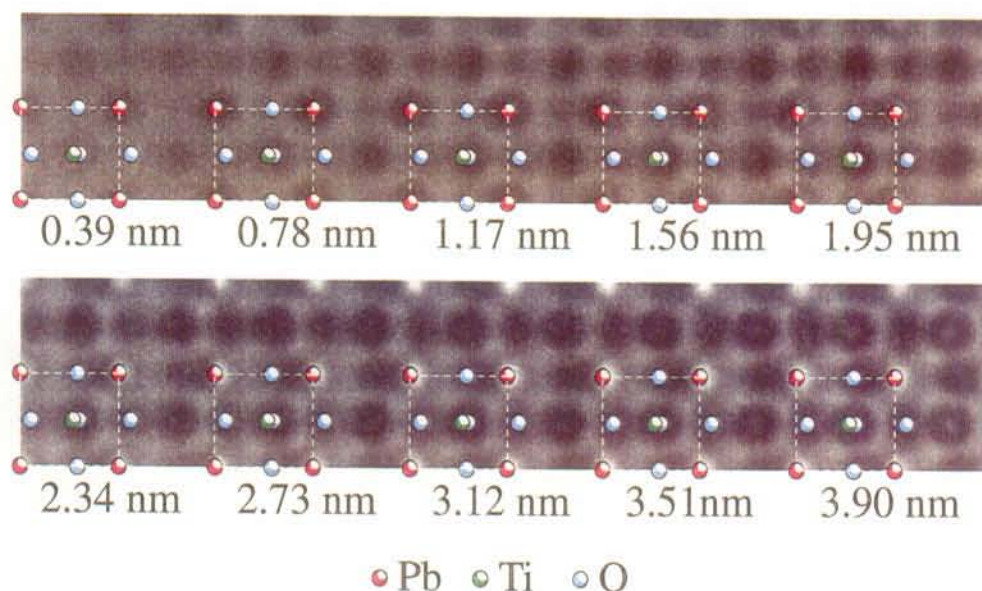


FIG. 6.3 - Simulations selon l'axe de zone $[010]$ de très fines lames de PbTiO_3 d'épaisseurs croissantes de 1 à 10 mailles élémentaires (0.39 nm à 3.90 nm) par pas d'une maille. Conditions de défocalisation de Scherzer ($\Delta f_{\text{Sch}} = -42$ nm). Ces images permettent de tester la validité de l'approximation de l'objet de phase faible. On voit que celle-ci n'est déjà plus valable à partir d'une épaisseur de 5 mailles.

comme étant de phase faible. En conséquence, la détermination de la position des colonnes d'atomes à partir des clichés HRTEM nécessite obligatoirement la comparaison de ces derniers avec les simulations numériques, bien que dans certaines conditions (difficiles à prévoir sans simulation) l'image obtenue puisse ressembler à celle du potentiel projeté (comme par exemple la simulation de la figure 6.2 réalisée avec une épaisseur de 7.8 nm et un $\Delta f = -130$ nm).

6.1.2 Détermination du sens de la polarisation

La propriété principale d'un ferroélectrique étant de posséder une polarisation spontanée, il est souhaitable de pouvoir la mettre en évidence dans les clichés HRTEM. La distorsion quadratique de la cellule fournit directement l'axe du vecteur de polarisation mais pas son sens. Dans la phase ferroélectrique, le motif de la projection d'une maille de PbTiO_3 selon l'axe de zone $[010]$ ne possède qu'un seul élément de symétrie, à savoir un plan miroir parallèle à la polarisation. Les déplacements des atomes légers le long de l'axe polaire hors des sites de haute symétrie de la maille étant relativement importants dans le PbTiO_3 par rapport aux autres perovskites ferroélectriques, une grande dissymétrie du motif HRTEM est attendue selon cette direction. C'est cette dissymétrie (caractérisée par l'absence de plan

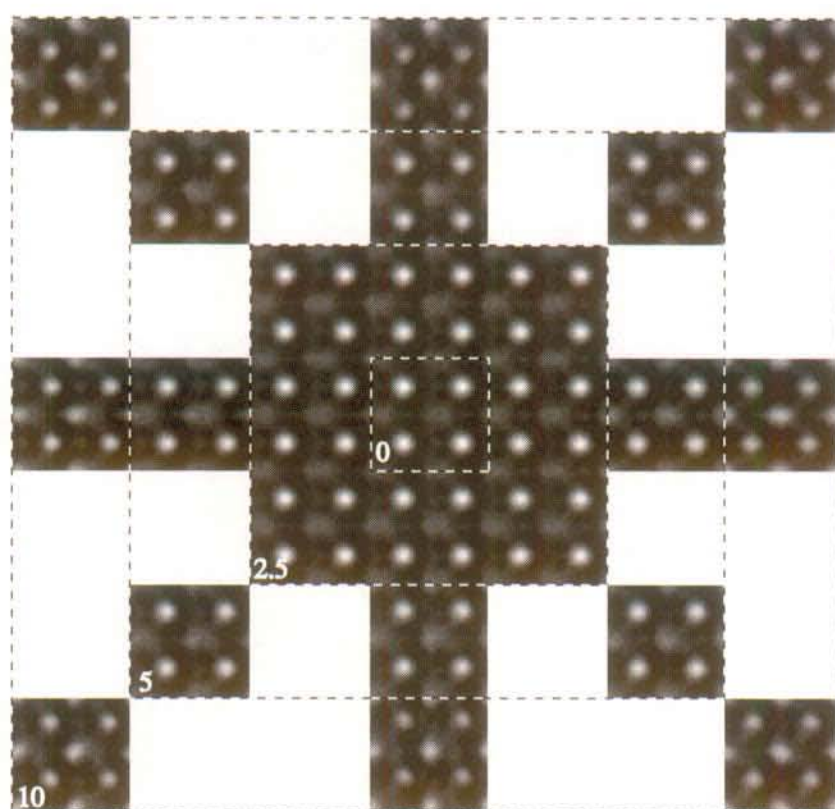


FIG. 6.4 – Simulation d'images HRTEM pour différentes inclinaisons de l'axe de zone $[010]$ par rapport au faisceau incident. L'épaisseur de l'objet est de 7.8 nm et la défocalisation de -50 nm. L'image centrale correspond à un alignement idéal du cristal. Les autres images sont obtenues après rotation de l'axe de zone de l'échantillon de 2.5, 5 ou 10 mrad. La direction de l'inclinaison de l'axe de zone par rapport au faisceau est indiquée par la position de chaque image par rapport au centre de la figure. Les traits tillés encadrent les images dont l'angle d'inclinaison du cristal est égal.

miroir perpendiculaire à l'axe c) qui peut être utilisée pour déterminer le sens de la polarisation dans le cristal. Les simulations HRTEM affichent effectivement un contraste asymétrique selon l'axe polaire. Cependant ce sont surtout les contrastes peu intenses qui ont cette propriété. Les parties à fort contraste sont quand à elles presque symétriques (symétrie m et non simplement m). C'est l'illustration du fait que le réseau de plomb est à l'origine de la majeure partie du contraste et que la contribution des atomes légers est notablement plus faible. Expérimentalement la détermination du sens de la polarisation nécessite que le bruit sur l'image soit faible.

6.1.3 Inclinaison du cristal par rapport au faisceau

L'orientation précise de l'axe de zone du cristal sur la direction du faisceau d'électrons constitue l'une des principales difficultés pour l'obtention de clichés HRTEM. Les questions qui se posent alors sont : quel est l'effet sur les images d'un défaut d'alignement de l'axe de zone du cristal et à partir de quel angle d'inclinaison ce désalignement devient-il trompeur ?

Si le cristal est suffisamment mince, nous pouvons faire l'approximation que le déphasage de la fonction d'onde à la sortie de l'objet est issu de l'addition des petits déphasages produits par les couches successives du cristal. Si l'axe de zone est parfaitement aligné l'échantillon peut être divisé en n tranches identiques normales à la direction du faisceau incident, et le déphasage total est simplement n fois le déphasage provoqué par une tranche. L'onde à la sortie de l'objet a dans ce cas exactement la même symétrie que le potentiel du cristal. Ainsi les images HRTEM d'un échantillon dont l'axe de zone est correctement aligné présentent des motifs dont la symétrie est la même que la projection de la maille (si le système optique du microscope possède une symétrie de révolution et si le faisceau incident est parallèle à l'axe optique). Ceci reste valable pour les échantillons épais. En pratique la symétrie de l'image peut même en de rares cas être supérieure à celle de la projection de l'objet à cause des termes d'interférence du second ordre. Si par contre l'axe de zone du cristal est désorienté par rapport à la direction de propagation du faisceau incident, les déphasages issus des tranches successives sont décalés latéralement les uns par rapport aux autres. Le déphasage total résultant est alors donné par le déphasage d'une tranche convolué avec une série de fonctions de Dirac réparties uniformément sur une ligne. La symétrie ponctuelle de cette série de fonctions de Dirac étant mm (aussi bien dans l'espace directe que dans l'espace de Fourier), le déphasage total peut au plus avoir cette symétrie (mm). En fait, le désalignement entraîne une perte presque totale de la symétrie de la projection du cristal selon l'axe de zone. Les seuls éléments de symétrie pouvant être conservés dans l'image sont le centre de symétrie et les plans miroir à conditions que ceux-ci soient parallèles ou perpendiculaires à l'axe d'inclinaison de l'échantillon. Si le cristal est épais, l'approximation que nous avons faite devient fautive et seul un miroir perpendiculaire à l'axe d'inclinaison de l'échantillon peut subsister à une désorientation importante du cristal (le centre de symétrie en particulier peut à son tour être perdu).

Si nous voulons examiner de façon plus précise la modification des détails du motif de la maille sous l'effet d'un désalignement de l'axe de zone, le recours à la simulation d'objets inclinés devient nécessaire. EMS a été employé pour réaliser de telles simulations.

Vu le grand nombre de simulations réalisées en faisant varier l'épaisseur, la défocalisation et le désalignement de l'axe de zone, nous ne présentons ici qu'une sélection des celles-ci avec comme objectif de déterminer à partir de quelle inclinaison la désorientation affecte de manière significative le contraste observé. Dans ce but, nous avons calculé des séries d'images HRTEM du même échantillon dans les

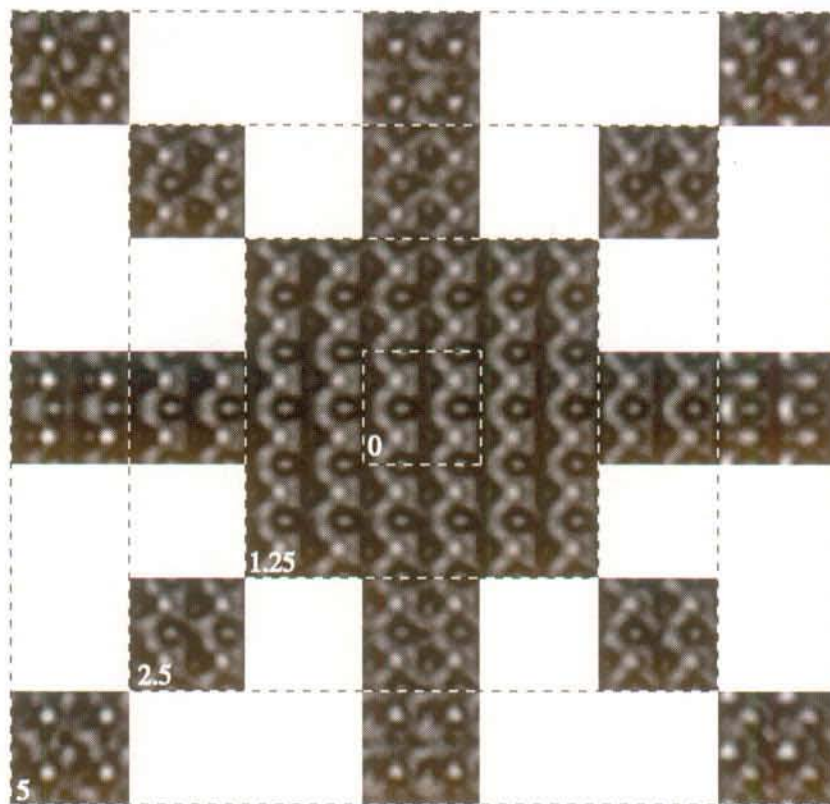


FIG. 6.5 – *Idem que la figure 6.4 mais pour un cristal plus épais (19.5 nm) et une gamme d'angles d'inclinaison deux fois plus faibles : 1.25, 2.5 et 5 mrad.*

mêmes conditions de défocalisation mais en faisant varier son orientation par rapport à la direction de propagation du faisceau incident (modification des conditions de diffraction). La figure 6.4 montre les résultats obtenus avec une défocalisation de -50 nm en inclinant un échantillon de 7.8 nm d'épaisseur dans 8 directions différentes d'un angle allant de 2.5 mrad à 10 mrad. Avec ces conditions et lorsque l'axe de zone est parfaitement aligné (image du centre de la figure 6.4), le motif est à la fois simple (une seule tache intense par maille) et très contrasté. Il n'y a pas de changements significatifs pour un angle de 2.5 mrad. Des différences commencent à être perçues à partir d'une inclinaison de 5 mrad, elles se manifestent notamment par l'atténuation de l'intensité de la tache principale et une légère asymétrie du contraste de part et d'autre de l'axe polaire (sauf lorsque le pivotement de l'échantillon s'effectue autour de l'axe perpendiculaire à la polarisation). Lorsque la rotation de l'échantillon atteint 10 mrad les changements de contraste deviennent importants. En particulier certains motifs de la maille comportent deux taches au lieu d'une. Il serait difficile à partir d'une image expérimentale d'un échantillon incliné de cette façon de remonter aux conditions de défocalisations et d'épaisseurs en la comparant à des mosaïques d'images de cristaux parfaitement orientés comme celles des figures 6.1 et 6.2. Ainsi

un motif aussi simple que celui présenté sur la figure 6.4 peut être modifié de façon importante par un grand désalignement de l'axe de zone de l'échantillon. Toutefois 10 mrad en HRTEM est un angle d'inclinaison énorme qui correspond à 4 fois l'angle de Bragg θ_B des réflexions 100 (à 300 kV). Expérimentalement, il est possible d'aligner l'échantillon suffisamment précisément pour que l'angle d'inclinaison soit inférieur à $\frac{\theta_B}{10}$ à condition que les lignes de Kikuchi [Kik28] soient suffisamment intenses dans la figure de diffraction (échantillon relativement épais). Pour un cristal mince où les lignes de Kikuchi ne sont pas visibles l'angle d'inclinaison peut atteindre $\approx \frac{\theta_B}{2}$.

La figure 6.5 illustre ce qui se passe lorsque l'échantillon est plus épais (19.5 nm), la défocalisation est la même que celle de la figure 6.4 mais les angles d'inclinaison ont été réduits de moitié. La plus grande sensibilité du contraste avec l'orientation de l'objet lorsque ce dernier devient plus épais est clairement visible sur cette figure. Le motif est méconnaissable (si on le compare à l'image centrale) pour une désorientation de 5 mrad déjà. Il devient exclu, si la désorientation n'est pas connue, de déterminer le sens de la polarisation pourtant bien visible quand le cristal est correctement aligné. Toutefois les changements sont faibles jusqu'à 1.25 mrad, ce qui reste une précision d'alignement accessible expérimentalement. Rappelons qu'il est plus facile d'aligner un échantillon épais dans le microscope grâce à la présence des lignes Kikuchi. Dans la réalité, le désalignement peut être maintenu au dessous de 1 mrad.

Comme attendu, ces exemples confirment que la symétrie miroir disparaît quand l'axe de rotation n'est pas perpendiculaire à ce plan miroir. Notons qu'elle disparaît également quand l'axe de pivotement est parallèle au plan du miroir malgré la possibilité théorique de le conserver pour les cristaux très minces. Lorsque l'axe de pivotement permet de conserver la symétrie miroir du motif dans le l'image HRTEM, un petit désalignement devient difficilement détectable à partir des seuls clichés HRTEM (c.-à-d. sans l'aide de la figure de diffraction). Si l'on étudie une paroi de domaines à 90° vue debout et avec les vecteurs de polarisation dans le plan d'observation ce problème est moins important car le désalignement des cellules élémentaires de chaque domaine est différent de sorte que les motifs des deux domaines deviennent dissemblables (et non simplement identiques mais tournés comme c'est le cas sans désorientation de l'échantillon). En présence d'une paroi, un désalignement du cristal est presque toujours visible. Nous discuterons au chapitre 7 de l'effet de la désorientation du cristal sur la mesure des largeurs des parois de domaines.

En conclusion, un désalignement du cristal peut avoir des répercussions très importantes sur la symétrie et l'intensité du contraste observé. Ceci peut rendre difficile la détermination des conditions expérimentales par comparaison avec des simulations. La détection du sens de la polarisation peut également être compromise par la présence d'un grand désalignement. Heureusement la précision de l'alignement nécessaire pour rendre les modifications du contraste négligeables est expérimentalement accessible.

6.2 Simulations de parois de domaines ferroélectriques à 90°

Les logiciels de simulation tels que EMS utilisent la transformée de Fourier dans leur algorithmes de calcul et par conséquent traitent de préférence des objets périodiques (cristaux). Or un cristal contenant un défaut comme une paroi de domaines n'est pas une structure périodique. Néanmoins n'importe quelle structure de dimensions finies peut être répétée périodiquement afin de créer un "super cristal" (fictif) dont nous pouvons calculer des images simulées. Ainsi afin de simuler des images d'une paroi de domaines, il faut au préalable construire une "supercellule" contenant la structure de notre défaut. La supercellule est à l'instar d'une cellule élémentaire un parallélépipède à l'intérieur duquel sont placés les atomes composant notre structure. Notons que cette construction artificielle d'un supercristal engendre des artefacts dans les bords des images perpendiculaires aux directions selon lesquelles la structure est aperiodique dans la réalité (voir ci-dessous).

6.2.1 Construction de la supercellule

Une routine a été écrite dans Mathematica pour générer des supercellules de PbTiO_3 contenant une paroi de domaine à 90°. La taille de la supercellule, la largeur de la paroi, la position de cette dernière ainsi que plusieurs possibilités de placer les atomes légers peuvent être choisis par l'utilisateur.

Dimension de la supercellule

Les observations HRTEM se faisant idéalement (si l'alignement du cristal est parfait) avec la paroi parallèle à la direction du faisceau d'électrons selon un axe de zone de type $\langle 010 \rangle$ commun aux deux domaines, nous voulons construire une supercellule ayant la forme d'un parallélépipède rectangle. Les directions des arêtes sont définies de façon telle que l'arête A (direction \vec{s}) soit perpendiculaire à la paroi, B (direction \vec{r}) soit parallèle à la paroi et perpendiculaire au faisceau et C (direction \vec{x}_3) soit parallèle au faisceau (voir figure 6.6). Le centre de l'interface est situé au milieu de l'arête A . Il est possible de rendre la structure physiquement périodique dans les directions \vec{r} et \vec{x}_3 si les conditions suivantes sur les paramètres de maille de la supercellule sont imposées:

$$\begin{aligned} B &= n_1 \sqrt{a^2 + c^2} \\ C &= n_2 d_{100} \end{aligned}$$

où n_1 et n_2 sont des entiers qui sont généralement pris égaux à 1 pour réduire au maximum le nombre d'atomes dans la supercellule et donc les temps de calcul. La largeur A de la supercellule est plus délicate à fixer, car deux paramètres doivent être pris en considération lors de ce choix. Premièrement il faut au moins que la

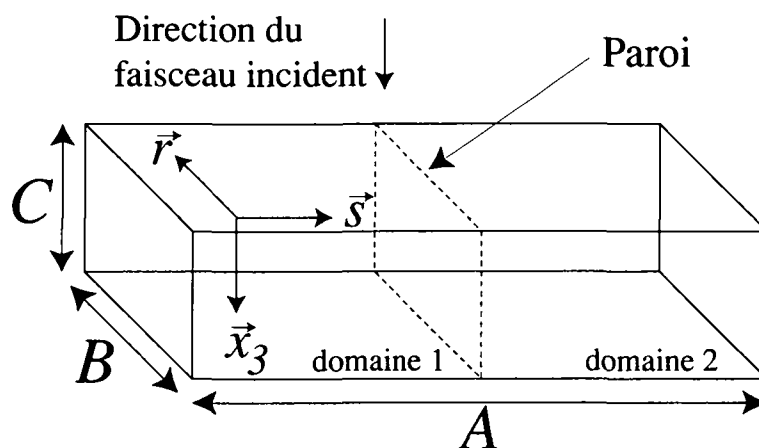


FIG. 6.6 – Schéma simplifié d'une supercellule comprenant une paroi de domaines. La paroi est parallèle aux arêtes B et C de la supercellule et est située au milieu de l'arête A. La direction du faisceau incident lors des simulations est parallèle à l'arête C.

largeur de cette dernière soit supérieure à l'épaisseur de la paroi de domaines que l'on modélise. Deuxièmement, le fait que la structure réelle ne soit pas périodique selon cette direction implique que les contrastes des régions près des bords parallèles à l'interface de l'image simulée contiennent des artefacts. Ceci nous oblige à créer une supercellule suffisamment large pour que les erreurs ne se propagent pas dans la région de l'interface. Wilson et Spargo [WS82] ont étudié quelles étaient les artefacts introduits sur les bords de l'image ainsi que l'étendue de la région perturbée sans trouver de relation simple entre cette dernière et la taille de la supercellule. La méthode préconisée est alors de simuler des images de supercellules de plus en plus larges jusqu'à ce que la différence de contraste entre les régions d'intérêt de deux images successives soit inférieure à un seuil choisi. Généralement les largeurs A des supercellules employées pour les simulations sont prises égales à d_{101} multiplié par une puissance de 2 (habituellement la largeur des supercellules utilisées est $32d_{101}$ ou $64d_{101}$ selon la largeur de la paroi considérée).

6.2.2 Positions des atomes dans la supercellule

Les positions des atomes dans la supercellule sont générées en combinant les informations cristallographiques de la maille élémentaire du PbTiO_3 décrites dans la section 2.2.1 et un modèle de distorsion du réseau autour de la paroi.

Distorsion du réseau

Nous supposons que la déformation du réseau puisse être décrite de manière correcte à partir du modèle de Cao et Cross [CC91] décrit à la section 4.3. Ce

modèle macroscopique s'applique normalement à des parois de domaines épaisses. Il postule que la largeur de ces dernières soit bien supérieure aux dimensions de la maille élémentaire du cristal afin que son caractère discret puisse être négligé. Les faibles épaisseurs mesurées dans le PbTiO_3 à température ambiante [SSER94, RKS⁺97, Foe99] montrent que nous sommes à la limite de l'applicabilité de ce modèle. Néanmoins nous utilisons ce modèle parce qu'il est à notre connaissance le plus complet des modèles phénoménologiques et qu'il a été spécialement conçu pour le type de perovskites auquel le PbTiO_3 appartient. La distorsion du réseau est produite en appliquant le tenseur des déformations η_{ij} à un réseau carré bidimensionnel tourné de 45°, il n'est pas utile d'inclure, dans un premier temps, la troisième dimension (direction x_3) qui ne contient pas de distorsion due à l'interface. Conformément à l'approximation présentée à la section 5.2 toutes les composantes du tenseur des déformations sont homogènes sauf $\eta_{rs}(s) = c_0 \tanh\left(\frac{s-s_0}{l_{90}}\right)$ (c_0 est une constante, s_0 détermine le centre de l'interface et l_{90} caractérise son épaisseur). Les composantes du champ de déformation $u_s(s)$ et $u_r(s,r)$ ont alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} u_r(s,r) &= c_1 \int_0^s \tanh\left(\frac{s' - s_0}{l_{90}} ds'\right) + c_2 \cdot (r - r_0) \\ &= c_1 l_{90} \left\{ \ln \left[\cosh\left(\frac{s - s_0}{l_{90}}\right) / \cosh\left(\frac{s_0}{l_{90}}\right) \right] \right\} + c_2 \cdot (r - r_0) \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$u_s(s) = c_3 \cdot (s - s_0) \quad (6.2)$$

où r_0 est l'origine du champ de déformation. Les constantes c_1 , c_2 et c_3 peuvent en principe être calculées à partir des composantes du tenseur des déformations en utilisant les valeurs numériques du tableau 5.1. Cependant, le modèle utilisé décrit une paroi de domaines où les vecteurs de polarisation forment un angle exactement égal à 90° (éq. 4.47 et éq. 4.48) alors que celui-ci est significativement plus faible dans le PbTiO_3 où il ne vaut que $\gamma = 86.4^\circ$ à température ambiante. C'est pourquoi nous avons préféré déterminer c_1 , c_2 et c_3 directement à partir des paramètres de maille de la cellule élémentaire du PbTiO_3 massif :

$$c_1 = \frac{\sqrt{a^2 + c^2}}{2\sqrt{2}a_c} \cos(\gamma) \quad (6.3)$$

$$c_2 = \frac{\sqrt{a^2 + c^2}}{\sqrt{2}a_c} - 1 \quad (6.4)$$

$$c_3 = \frac{\sqrt{a^2 + c^2}}{\sqrt{2}a_c} \sin(\gamma) - 1 \quad (6.5)$$

où a_c est la maille du réseau carré que l'on déforme. La transformation du réseau carré vers le réseau quadratique sous l'action du champ de déformation $\vec{u}(r,s)$ est représentée sur la figure 6.7. La longueur $a_c = 0.3952$ nm choisie correspond au paramètre de maille de la structure cubique du PbTiO_3 extrapolée au travers de la région ferroélectrique jusqu'à la température ambiante [HFJ⁺87]. Dans la figure

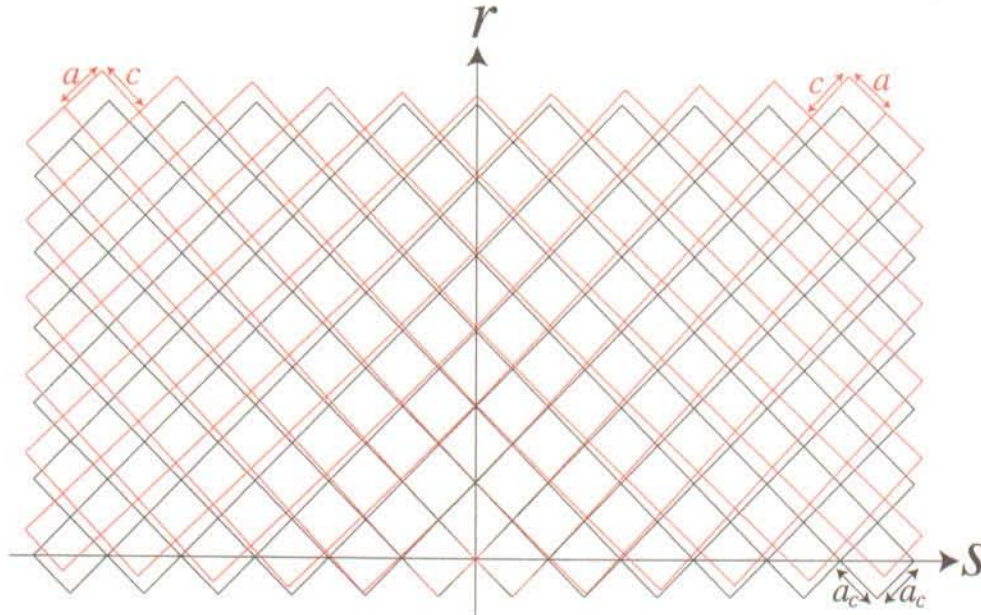


FIG. 6.7 – Transformation du réseau carré (noir, $a_c = 0.3952$ nm) vers le réseau quadratique du PbTiO_3 (rouge, $a = 0.3902$ nm et $c = 0.4156$ nm) contenant une paroi de domaine à 90° ($l_{90} = 0.5$ nm).

6.7 l'origine du champ de déformation (s_0, r_0) à été placée sur un noeud du réseau. Comme ces noeuds correspondent aux sites des atomes de plomb, nous avons placé l'interface sur un plan métallique (Pb-Ti-O) comme proposé par Spycher [SBS87]. D'après les connaissances actuelles sur les parois de domaines ferroélectriques il n'est pas certain que l'interface se situe sur l'un de ces plans. Pour cette raison, notre routine permet aussi de placer le centre de l'interface sur une position arbitraire

Positions des atomes légers

Dans la procédure de construction de la supercellule les atomes sont placés dans le réseau carré avant qu'il ne subisse la déformation quadratique. Les atomes de plomb occupent les noeuds du réseau. Les atomes légers (Ti et O) sont placés de manière à ce que loin de la position du centre de l'interface leurs coordonnées relatives par rapport à la maille du réseau soit exactement celles indiquées dans la section 2.2.1 pour la phase quadratique. Par contre, la position des atomes légers près de l'interface n'étant pas déterminée théoriquement, nous les avons placés de manière intuitive. En effet, à notre connaissance, il n'existe aucune publication fournissant ces positions de manières précises. Des modèles de supercellules ont bien été proposés dans diverses études mais celles-ci n'ayant été faites que pour déterminer le centre de la paroi [SSER94, Ste95] ou pour illustrer un déplacement rigide de la structure à l'interface [HSK98], le problème de la position précise des atomes légers n'a pas

été abordé. En outre, il est difficile de détecter la position des atomes légers (titane et oxygène) à partir des images HRTEM à cause de la présence des atomes lourds qui fournit l'essentiel du contraste (section 6.1.2). La disposition de ces atomes est importante, car ce sont ces atomes qui sont à l'origine de la polarisation. Nous avons étudié trois répartitions différentes des atomes de titane et d'oxygène (toujours en se limitant au cas d'une configuration des vecteurs de polarisation de type tête-à-queue) :

1. Les atomes occupent toujours la même position dans les mailles carrées de chaque domaine sauf ceux situés sur le plan médian de l'interface qui ont été recentrés.
2. Les atomes légers sont progressivement ramenés sur les sites de haute symétrie de la phase haute température lorsque l'on s'approche du centre de l'interface. Ce recentrage progressif est obtenu en multipliant les déplacements relatifs des atomes par rapport aux sites de symétrie de la maille δ_{Ti} , δ_{O_I} et $\delta_{O_{II}}$ (voir section 2.2.1) par la fonction $\tanh\left(\frac{s-s_0}{l_{90}}\right)$ où s est la position du site de symétrie occupé par l'atome dans l'état paraélectrique.
3. Seule la composante r des déplacements relatifs des atomes légers est modifiée de façon progressive, la composante s étant maintenue constante. Cette disposition cherche à tenir compte du fait que seule la composante P_r de la polarisation varie au travers de l'interface tandis que la composante P_s reste constante.

La figure 6.8 illustre ces trois façons de disposer les atomes dans la maille du réseau carré. Les flèches correspondent à l'écart (amplifié) dans chaque maille entre la colonne de titane et la colonne d'oxygène la plus proche. La polarisation du cristal doit avoir un aspect similaire à ce réseau de flèches. Ainsi selon notre méthode de construction le cristal serait déjà polarisé avant que ne soit appliqué le champ de déformation $\vec{u}(s,r)$. Les supercellules finales obtenues après déformation de celles de la figure 6.8 sont présentées sur la figure 6.9. En pratique, nous devons utiliser des supercellules de largeur A bien supérieure à celles illustrées pour éviter les erreurs dues à la périodicité artificielle du supercristal.

6.2.3 Exemples de simulations de parois de domaines à 90°

Le calcul des images HRTEM des parois de domaines modélisées par les supercellules s'effectue de façon similaire à celui des cristaux parfaits mais avec des temps de calcul beaucoup plus conséquents. Les figures 6.10 et 6.11 montrent des exemples de simulations numériques pour les diverses répartitions d'atomes légers décrites dans la section précédente. Les dimensions des supercellules employées sont :

$$\begin{aligned}
 A &= 32d_{101} = 9.104 \text{ nm} \\
 B &= \sqrt{a^2 + c^2} = 0.5701 \text{ nm} \\
 C &= d_{100} = a = 0.3902 \text{ nm}
 \end{aligned}
 \tag{6.6}$$

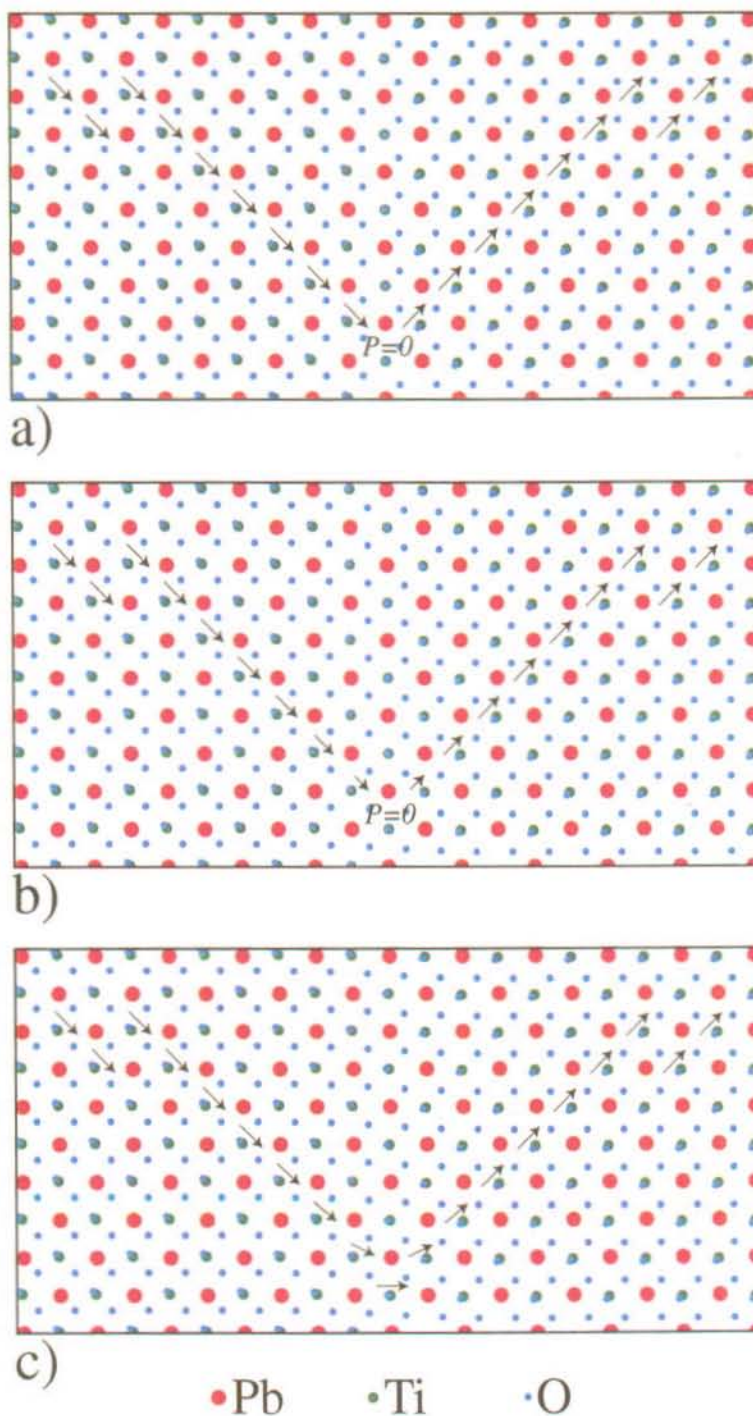


FIG. 6.8 – Positions des atomes dans le réseau carré (avant déformation) pour 3 dispositions différentes des atomes légers. a) Répartition uniforme dans chacun des domaines. b) Atomes légers recentrés progressivement sur les sites de haute symétrie de la maille près de l'interface. c) Recentrage progressif des atomes légers uniquement selon la direction r .

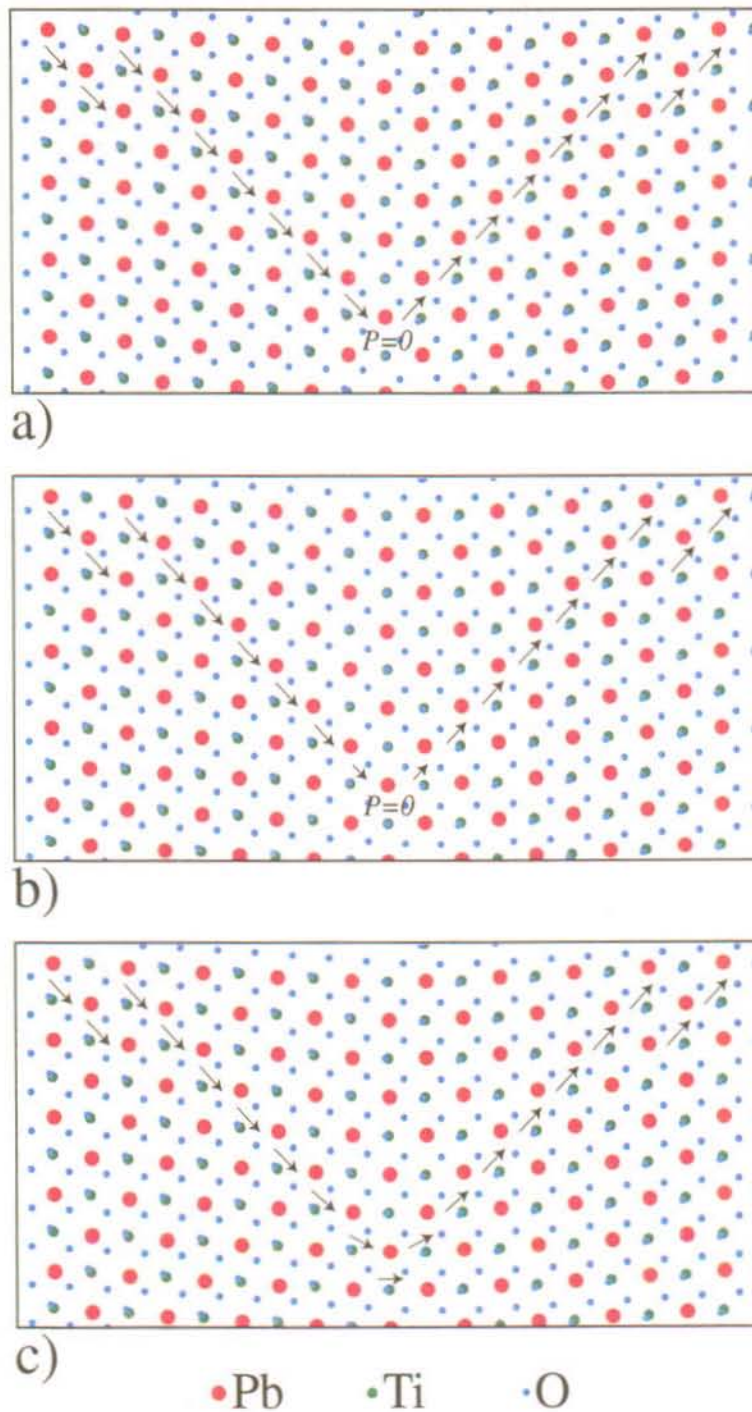


FIG. 6.9 – Schémas des supercellules de paroi de domaines à 90° dans PbTiO_3 pour 3 dispositions différentes des atomes légers. a) Répartition uniforme dans chacun des domaines. b) Atomes légers recentrés progressivement sur les sites de haute symétrie de la maille près de l'interface. c) Recentrage progressif des atomes légers uniquement selon la direction r .

où les paramètres de maille a et c sont ceux du PbTiO_3 à température ambiante. Cette supercellule contient 159 atomes. L'échantillonnage des simulations est de 1024×64 points (donnant des résolutions horizontale et verticale de $0.8890 \cdot 10^{-2}$ nm et $0.8908 \cdot 10^{-2}$ nm respectivement). Le paramètre l_{90} déterminant la largeur de l'interface a été choisi égal à 0.5 nm.

Dans l'intention de montrer l'impact des diverses distributions d'atomes sur les motifs HRTEM, deux jeux de conditions d'imagerie ont été choisis. Le premier jeu (figure 6.10) correspond à une image très contrastée propice à l'étude de la distorsion du réseau car son motif ne se constitue que d'une seule tache intense (mêmes conditions que celles de la figure 6.4). Le second jeu (figure 6.11) quant à lui fournit une image avec un contraste normalement plus faible. Toutefois ce dernier a été volontairement augmenté sur la figure 6.11 pour permettre une meilleure lecture. Le motif plus complexe et fortement asymétrique met en évidence la polarisation du cristal. Les trois simulations de la figure 6.10 sont très semblables. Si l'on excepte les très faibles contrastes (qui ne seraient certainement pas visibles sur des images expérimentales à cause du bruit) et une faible diminution de l'intensité des taches au centre de l'interface également à la limite du perceptible dans les images 6.10a et 6.10b, il n'est guère possible de distinguer l'effet des différentes positions des atomes légers près de l'interface. Ceci peut être considéré comme un inconvénient, s'il s'agit de déterminer les positions atomiques exactes, mais constitue plutôt un avantage si notre objectif est de mesurer la largeur des parois de domaines à partir de la déformation du réseau (surtout par la méthode peak finding, voir chapitre 7).

Contrairement au cas précédent, l'effet des différentes configurations atomiques sur les contrastes près de l'interface apparaissent beaucoup plus nettement sur les images de la figure 6.11. La première figure correspond à la distribution homogène et affiche un changement de contraste abrupt. Ceci s'explique par le fait que la HRTEM est non seulement sensible au réseau cristallin mais aussi au contenu de chaque maille de ce réseau. Les conditions choisies étant justement parmi celles qui font le mieux apparaître les déplacements des atomes légers, il est normal qu'un brusque changement des positions de ces atomes par rapport à la maille au niveau de l'interface se traduise par une variation très rapide des contrastes sur l'image. Lorsque ces atomes sont déplacés de manière progressive comme dans le cas des images 6.11b et 6.11c la variation des contrastes est plus lente au travers de l'interface. La principale différence visible sur les simulations entre ces deux configurations se situe au niveau de la symétrie de la maille du centre de l'interface. La figure 6.11b présente un motif central ayant presque une symétrie carrée, ce qui n'est pas le cas de celui la figure 6.11c. Visuellement cette dernière semble plus étroite, ce qui montre qu'il faut se méfier de l'interprétation subjective de ce que l'oeil perçoit. C'est pourquoi il est nécessaire d'extraire l'information des images HRTEM à partir de méthodes numériques et quantitatives. Pour l'étude de la largeur des parois de domaines nous nous intéresserons plus à l'information concernant le réseau qu'à celle contenue dans le motif (voir chapitre 7).

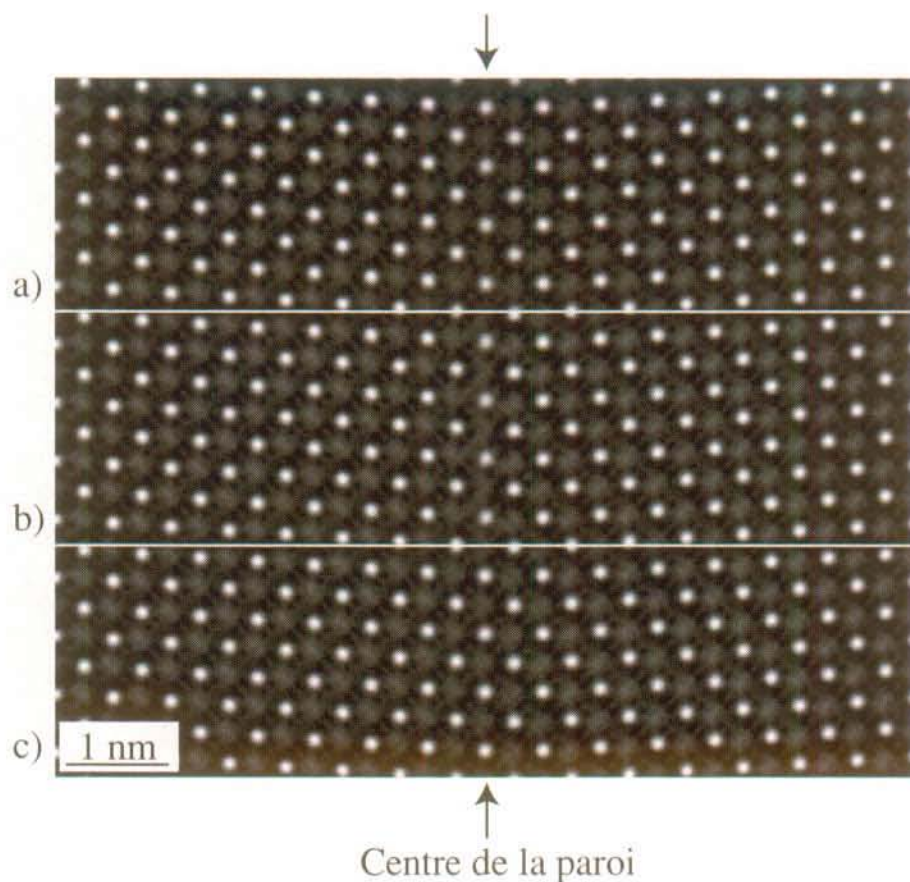


FIG. 6.10 – Images HRTEM des parois de domaines à 90° simulées selon les différentes répartitions des atomes légers ($\Delta f = -50$ nm, épaisseur du cristal de 7.8 nm). a) Répartition uniforme dans chaque domaine. b) Recentrage progressif des atomes légers. c) Recentrage progressif seulement selon la direction perpendiculaire à la paroi. Les bords de droite et de gauche des images qui contiennent des artefacts dus à la non périodicité de la structure dans cette direction ne sont pas représentés ici.

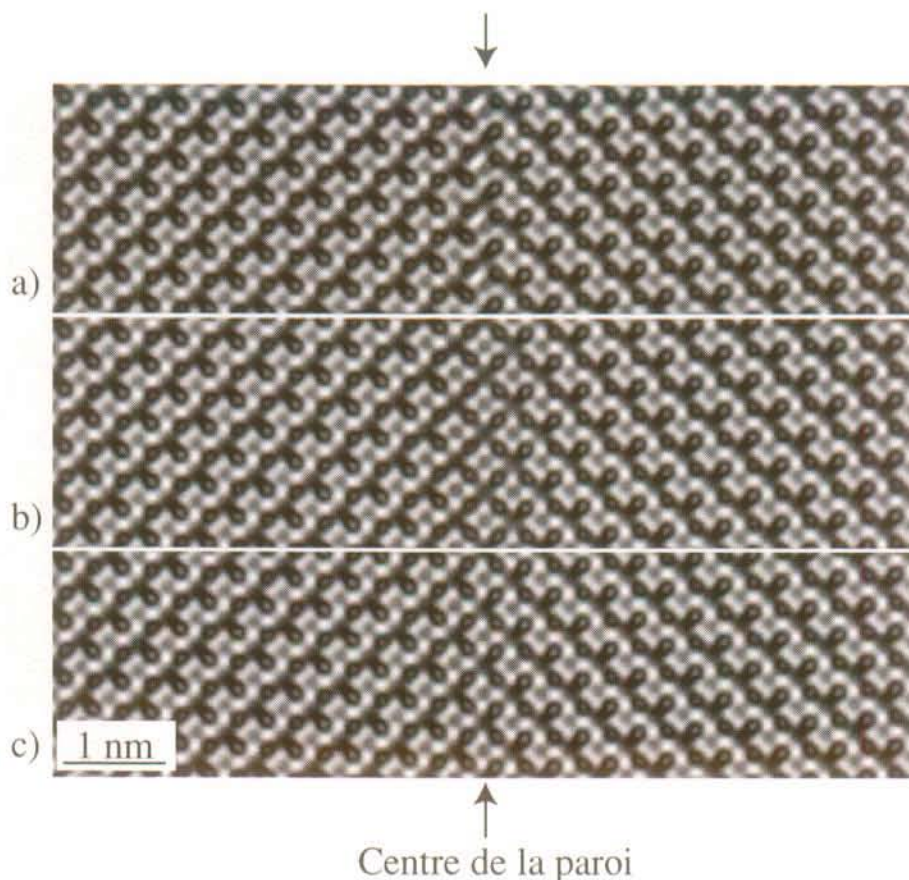


FIG. 6.11 – Images HRTEM des parois de domaines à 90° simulées selon les différentes répartitions des atomes légers ($\Delta f = -42$ nm, épaisseur du cristal de 15.6 nm). a) Répartition uniforme dans chaque domaine. b) Recentrage progressif des atomes légers. c) Recentrage progressif seulement selon la direction perpendiculaire à la paroi. Les bords de droite et de gauche des images qui contiennent des artefacts dus à la non périodicité de la structure dans cette direction ne sont pas représentés ici.

Chapitre 7

Analyse des images HRTEM

La mesure précise sur une image HRTEM de l'épaisseur d'une paroi de domaines ferroélectriques ne peut se faire de manière visuelle, les déplacements des colonnes atomiques près de l'interface étant trop faibles. D'ailleurs, parmi les auteurs des premières observations de parois de domaines ferroélectrique par HRTEM, certains avaient conclu que leur épaisseur était quasiment nulle [BL86]. Actuellement, les moyens informatiques dont nous disposons, nous permettent de mettre en oeuvre des techniques numériques d'analyse d'images permettant de déterminer précisément la position des colonnes atomiques sur les clichés HRTEM. Afin de mesurer l'épaisseur des parois de domaines ferroélectriques à 90° à partir des images HRTEM, deux méthodes différentes ont été utilisées : la méthode "peak finding" (que l'on pourrait appeler en Français : "recherche de maxima") et la méthode de la phase géométrique. Ce chapitre a pour but de présenter les principes de ces méthodes, leur champ d'application ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

7.1 La méthode peak finding

Nous avons vu au chapitre 6 que pour un choix judicieux des paramètres expérimentaux (épaisseur de cristal et mise au point), le contraste visible sur les clichés HRTEM présente des taches (ou pics) intenses. Les positions de ces taches représentent les noeuds du réseau du cristal. La méthode peak finding permet de déterminer les distorsions locales du réseau à partir du calcul précis des centres de ces pics intenses. Ceci constituant l'approche la plus directe de l'analyse des images HRTEM, il n'est pas surprenant qu'elle ait déjà été utilisée par d'autres auteurs [WSS84, JTF94] y compris pour l'étude de parois de domaines dans des couches ferroélectriques [SSER94, RKS⁺97]. La principale difficulté de sa mise en oeuvre réside dans la détermination précise des positions des taches intenses. En effet, les déplacements des colonnes d'atomes au voisinage d'une paroi de domaines à 90° sont de l'ordre du dixième d'Angström, ce qui implique que la position des taches doit être mesurée avec une précision similaire. Celle-ci ne pouvant être atteinte que par des procédés numériques, nous avons développé une routine fonctionnant avec

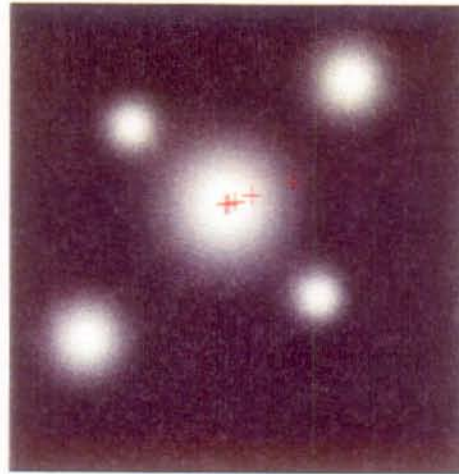


FIG. 7.1 – Cette image montre l'intérêt d'itérer le calcul du centre de masse d'une tache. Les croix indiquent les positions résultantes des calculs successifs du centre de masse. Dans cet exemple, 5 itérations ont été nécessaires pour une détermination précise du centre de la tache.



FIG. 7.2 – Exemple d'une image HRTEM simulée d'une paroi de domaines à 90° dans le PbTiO_3 sur laquelle la routine a été testée. Les petites croix rouges indiquent les centres des taches utilisés pour la mesure des paramètres de maille locaux $d_1(s)$ et $d_2(s)$.

le programme d'analyse d'images SEMPER [SPH79] installé sur une station Silicon Graphics Indigo 2. Pour fonctionner convenablement, cette routine doit être appliquée à une image HRTEM numérisée avec un motif constitué de taches intenses (comme celle illustrée sur la figure 7.2). Les images présentant un motif complexe avec des contrastes peu prononcés ne sont pas adéquates pour ce type d'analyse. Il est théoriquement possible de créer une image contenant des pics intenses à partir d'un cliché présentant un motif complexe en calculant la corrélation mixte (en Anglais: cross correlation) de l'image avec le motif de la maille élémentaire [SBS2, Fra82]. Cependant, comme nous analysons des images de parois de domaines où le motif est tourné d'un domaine à l'autre, l'intérêt d'utiliser la corrélation mixte est diminué car elle ne détecte que les translations et pas les rotations.

L'analyse proprement dite, se déroule en plusieurs étapes. La première consiste à sélectionner une zone sur l'image suffisamment éloignée de l'interface pour que son contenu puisse être considéré comme un cristal parfait. A partir de l'introduction approximative par l'utilisateur d'une origine et de deux vecteurs indexés non colinéaires, le programme détermine précisément le réseau de référence en effectuant un ajustement des moindres carrés sur les positions des centres des taches. La position précise du centre d'une tache est obtenue grâce à un calcul itératif du centre de masse de celle-ci. Le centre de masse (x_1, y_1) est d'abord calculé dans une région circulaire de rayon r_0 choisi par l'utilisateur (typiquement la moitié ou le tiers de la distance entre deux taches) centrée sur une position approximative de la tache qui peut être soit le pixel le plus intense soit une combinaison des vecteurs de base. Le calcul du centre de masse est ensuite réitéré en centrant l'origine sur la position de la précédente estimation du centre de masse jusqu'à ce que la différence entre deux résultats successifs soit inférieure à une limite choisie. La figure 7.1 illustre comment les résultats du calcul du centre de masse convergent vers le centre de la tache même si la position initiale en est relativement éloignée. Muni des deux vecteurs de base de la zone de référence, le programme cherche les positions des centres des pics situés sur les plans (101) successifs (parallèles à l'interface). Il est programmé de manière à pouvoir détecter le passage du premier domaine au second et effectuer automatiquement la rotation des vecteurs de base lorsqu'il franchi l'interface. L'angle γ de rotation est fixé par le rapport (c/a) des normes des vecteurs de base selon la relation 2.1. Les positions obtenues nous permettent de déterminer la variation des paramètres de maille locaux du cristal $d_1(s)$ et $d_2(s)$ selon la direction perpendiculaire à l'interface. Afin d'éliminer une partie des imprécisions dues au bruit de fond de l'image, le programme calcule les moyennes de ces paramètres selon la direction $[10\bar{1}]$ (parallèle à l'interface) car théoriquement les déformations ne dépendent que de la distance à la paroi de domaines.

7.1.1 Détermination de l'épaisseur de la paroi

Considérons, dans un premier temps, que le réseau observé sur l'image HRTEM représente exactement celui de l'échantillon, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune distorsion

de celui-ci due au processus de formation de l'image HRTEM. La variation des paramètres de maille locaux $d_1(s)$ et $d_2(s)$ est liée au tenseur de déformation η_{ij} . Comme précédemment indiqué, seule la composante η_{rs} de ce tenseur varie de façon significative avec la position et s'écrit :

$$\eta_{rs}(s) = c_1 \tanh\left(\frac{s - s_0}{l_{90}}\right) \quad (7.1)$$

où c_1 est une constante (pour une température fixée) et s_0 le centre de l'interface. Il peut alors être démontré facilement, à partir de cette équation, que l'expression de $d_1(s)$ et $d_2(s)$ doit prendre la forme suivante :

$$d_i(s) = \frac{a + c}{2} \pm \frac{c - a}{2} \tanh\left(\frac{s - s_0}{l_{90}}\right) \quad i = 1, 2 \quad (7.2)$$

où a et c sont les paramètres de maille du cristal monodomaine à la température considérée. Les expressions de $d_1(s)$ et $d_2(s)$ ne diffèrent l'une de l'autre que par le signe devant la tangente hyperbolique. La largeur de la paroi de domaines $L = 2l_{90}$ est obtenue en ajustant par la méthode des moindres carrés une courbe suivant l'équation 7.2 aux valeurs des paramètres de maille locaux mesurés expérimentalement. Outre l_{90} , les paramètres libres de varier durant cet ajustement sont a , c et s_0 .

7.1.2 Tests de la méthode peak finding sur des images simulées

Avant d'appliquer la méthode peak finding aux images expérimentales, nous avons testé celle-ci sur des images HRTEM simulées de parois de domaines ferroélectriques à 90° dans le PbTiO_3 . Tous les paramètres y compris l'épaisseur étant connus d'avance, nous sommes ainsi à même de vérifier la validité des résultats obtenus. Les détails concernant la construction de la supercellule ont été décrits dans la section 6.2.1. Les paramètres de cette dernière sont les suivants :

- Paramètres de maille de la cellule élémentaire a et c correspondant à ceux du PbTiO_3 massif à température ambiante.
- Configuration des vecteurs de polarisation tête-à-queue.
- Les atomes légers sont progressivement ramenés sur les sites de haute symétrie de la maille près du centre de l'interface (voir section 6.2.2).
- Dimensions de la supercellule :

$$A = 64d_{101} = 18.2060 \text{ nm}$$

$$B = (a^2 + c^2)^{1/2} = 0.5701 \text{ nm}$$

$$C = d_{100} = 0.3902 \text{ nm}$$
- Paramètre caractérisant l'épaisseur : $l_{90} = 1 \text{ nm}$
- Nombre d'atomes : 319 (63 Pb, 64 Ti, 192 O)

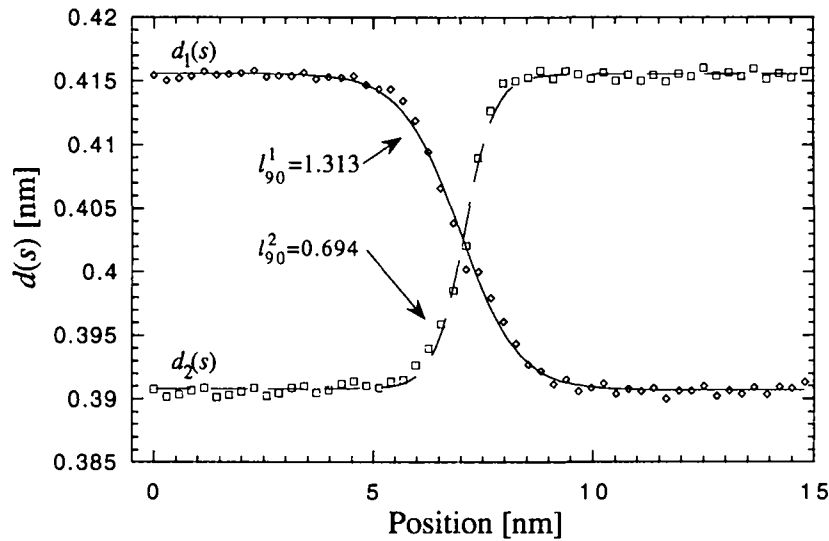


FIG. 7.3 – Variation des paramètres de maille locaux $d_1(s)$ et $d_2(s)$ mesurés par la méthode peak finding sur une image simulée avec $l_{90} = 1$ nm. Les courbes pleines et en traitsillés illustrent le résultat de l'ajustement par les moindres carrés de l'équation 7.2 aux valeurs mesurées.

Les valeurs de la tension d'accélération et de l'aberration de sphéricité sont celles du microscope Philips CM300 UT. Plusieurs conditions de focalisation et d'épaisseur d'échantillon ont été étudiées. L'exemple que nous présentons ici a été réalisé avec une défocalisation Δf de 47 nm et une épaisseur de cristal de 7.8 nm (soit 20 itérations multicouches). Le choix de ces paramètres n'est pas fortuit, il se justifie par le fait que le motif de la maille élémentaire apparaissant sur l'image simulée correspondante (figure 7.2) est composé uniquement d'une seule tache très intense. Ceci constitue a priori une des situations les plus favorables pour l'application de la méthode peak finding. La figure 7.3 présente les résultats de la mesure des paramètres de maille locaux obtenus à partir de cette image ainsi que les courbes ajustées par la méthode des moindres carrés. Le fait marquant est que les paramètres $l_{90}^1 = 1.313$ nm et $l_{90}^2 = 0.694$ nm (associés aux courbes $d_1(s)$ et $d_2(s)$) déterminant l'épaisseur diffèrent de manière significative. De plus, aucun des deux n'est égal à la valeur introduite dans la construction de la supercellule ($l_{90} = 1$ nm). Cet écart entre les deux valeurs s'explique par le fait que les positions des taches intenses ne correspondent pas aux positions des colonnes atomiques mais sont décalées comme le montre la figure 7.4. La rotation du motif durant le passage d'un domaine à l'autre implique que le décalage des colonnes atomiques par rapport aux taches n'a pas la même orientation de part et d'autre de l'interface.

Le réseau des taches observé sur l'image n'est ainsi pas identique au réseau réel de la supercellule. Cependant par des arguments géométriques on démontre que les erreurs sur les mesures de l_{90}^1 et de l_{90}^2 sont sensiblement les mêmes en valeur

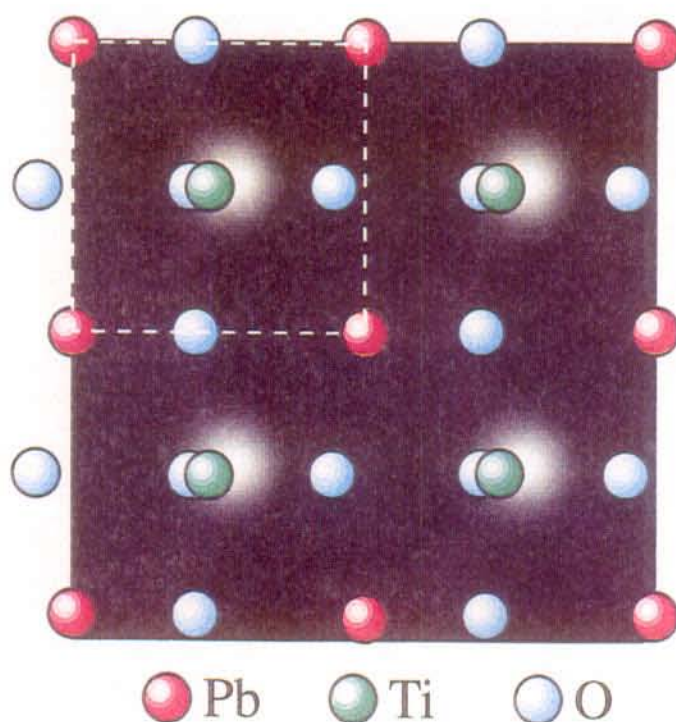


FIG. 7.4 – Positions des colonnes d'atomes superposées à l'image simulée.

absolue mais sont de signes opposés. C'est pourquoi la moyenne des deux valeurs fournit un résultat correct: $\frac{l_{90}^1 + l_{90}^2}{2} = 1.004$ nm. Ce phénomène a été vérifié avec d'autres conditions de focalisation et d'épaisseur d'échantillon (présentant un motif contenant une ou plusieurs taches intenses), l'épaisseur obtenue en moyennant les deux valeurs étaient toujours comprise entre 0.9 nm et 1.1 nm. Notons que cet argument ne serait plus valable pour une configuration tête-à-tête ou queue-à-queue des vecteurs de polarisation.

Parois de faible épaisseur

L'efficacité de la méthode se détériore lorsque que l'épaisseur de la paroi diminue. Le problème provient de la discrétisation des points de mesure de $d(s)$. La densité de ces points de mesure étant fixée par le réseau cristallin il n'est pas possible de la modifier, de sorte que la détermination de l_{90} devient imprécise pour les petites épaisseurs. De plus, cette mesure est beaucoup plus perturbée par le décalage entre les taches intenses et les colonnes atomiques si l_{90} est inférieure à 0.3 nm. En effet, dans ces conditions, il arrive que le profil de $d_1(s)$ et $d_2(s)$ ne ressemble plus du tout à une variation en tangente hyperbolique comme le montre la figure 7.5. Ceci n'enlève pas tout intérêt à la méthode mais nous oblige à être vigilant lors du choix des paramètres expérimentaux puisqu'il existe toujours des conditions où l'effet du décalage est moindre.

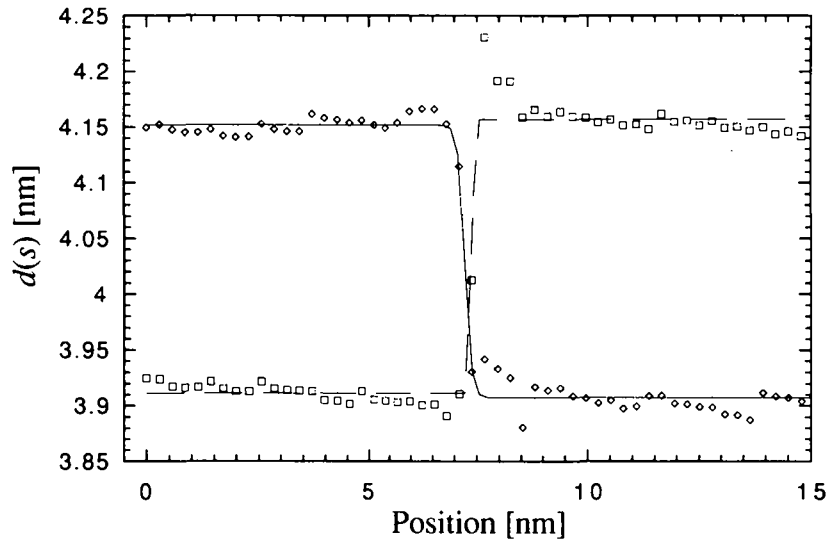


FIG. 7.5 – Variation des paramètres de maille locaux $d_1(s)$ et $d_2(s)$ mesurés sur une image simulée d'une paroi de domaines de très faible épaisseur ($l_{90} = 0.2$ nm). Dans ce cas, les profils ne peuvent pas être correctement ajustés avec des profils en tangente hyperbolique.

7.2 Méthode de la phase géométrique

Une seconde méthode a été utilisée afin de déterminer la largeur des parois de domaines à 90° . Cette méthode, essentiellement développée par Hÿtch [HG95, Hÿt97, HSK98], permet de quantifier la distorsion d'une série de franges (plans) sur une image HRTEM en étudiant l'image de la "phase géométrique" de ces franges. Elle présente plusieurs avantages par rapport à la méthode peak finding : d'une part, elle peut être appliquée à des motifs HRTEM plus complexes et ne nécessite pas d'avoir des taches intenses sur les images; d'autre part elle est numériquement plus rapide que la méthode peak finding.

7.2.1 Définition de la phase géométrique

L'intensité d'une image $I(\vec{r})$ d'un cristal parfait peut s'écrire à l'aide d'une série de Fourier :

$$\begin{aligned} I(\vec{r}) &= A_0 + \sum_{\vec{g}} \left[A'_g \cos(2\pi\vec{g} \cdot \vec{r}) + B'_g \sin(2\pi\vec{g} \cdot \vec{r}) \right] \\ &= A_0 + \sum_{\vec{g}>0} 2A_g \cos(2\pi\vec{g} \cdot \vec{r} + C_g) \end{aligned} \quad (7.3)$$

où A_0 , A'_g , B'_g et A_g sont les coefficients de Fourier et C_g sont des termes de phase constants. L'expression $\vec{g} > 0$ sous la somme signifie que cette dernière n'est effectuée

que sur un demi-plan. L'image d'une seule série de franges $I_{\vec{g}}(\vec{r})$ est donnée par :

$$I_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2A_{\vec{g}} \cos(2\pi\vec{g} \cdot \vec{r} + C_{\vec{g}}) \quad (7.4)$$

Ceci constitue l'image obtenue en appliquant un masque sur les positions $\pm\vec{g}$ du spectre de puissance d'une image HRTEM. Une telle image est dite "filtrée selon Bragg" pour la réflexion \vec{g} . L'équation 7.4 décrit un réseau parfait de franges sinusoïdales sans aucune distorsion. Dans la pratique la périodicité des franges observables sur une image expérimentale n'est jamais parfaite et présente de petites variations. Ces petits changements sont contenus au voisinage des positions $\pm\vec{g}$ du spectre de puissance. C'est pourquoi elles sont visibles même sur les images filtrées puisque l'on utilise toujours un masque de dimension finie. Pour tenir compte de ses variations on suppose que \vec{g} puisse dépendre de la position et on l'exprime comme la somme d'une fréquence spatiale de référence fixée \vec{g}_0 et d'une petite perturbation $\Delta\vec{g}(\vec{r})$. L'équation 7.4 devient alors :

$$\begin{aligned} I_{\vec{g}_0}(\vec{r}) &= 2A_{\vec{g}_0} \cos(2\pi\vec{g}_0 \cdot \vec{r} + 2\pi\Delta\vec{g}(\vec{r}) \cdot \vec{r} + C_{\vec{g}}) \\ &= 2A_{\vec{g}_0} \cos(2\pi\vec{g}_0 \cdot \vec{r} + \Phi_{\vec{g}_0}(\vec{r}) + C_{\vec{g}}) \end{aligned} \quad (7.5)$$

où $\Phi_{\vec{g}_0}(\vec{r})$ est par définition la phase géométrique pour la fréquence spatiale de référence \vec{g}_0 :

$$\Phi_{\vec{g}_0}(\vec{r}) = 2\pi\Delta\vec{g}(\vec{r}) \cdot \vec{r} \quad (7.6)$$

Ainsi les changements locaux d'orientation ou d'espacement que subit une série de franges deviennent visibles sur l'image de la phase géométrique correspondant à ces franges. La phase géométrique peut aussi être reliée à la composante parallèle à \vec{g}_0 du champ de déplacement. En effet en présence d'un champ de déplacement \vec{u} tel que $\vec{r} \rightarrow \vec{r} - \vec{u}$, l'image d'une série de plans s'écrit [HHW60] :

$$I_{\vec{g}}(\vec{r}) = 2A_{\vec{g}} \cos(2\pi\vec{g} \cdot \vec{r} + 2\pi\vec{g} \cdot \vec{u} + C_{\vec{g}}) \quad (7.7)$$

Cette équation est exacte pour un déplacement uniforme des franges. Si l'on fait l'hypothèse qu'elle reste valable lorsque le déplacement varie avec la position, on obtient une nouvelle expression pour la phase géométrique en identifiant les termes des équations 7.5 et 7.7 :

$$\Phi_{\vec{g}_0}(\vec{r}) = 2\pi\vec{g}_0 \cdot \vec{u}(\vec{r}) \quad (7.8)$$

Les équations 7.6 et 7.8 sont deux interprétations possibles et équivalentes de la phase géométrique dans la mesure où un champ de déplacement peut-être relié à une variation de fréquence spatiale.

7.2.2 Calcul de l'image de la phase géométrique

L'image de la phase géométrique $\Phi_{\vec{g}_0}(\vec{r})$ est calculée par des routines fonctionnant sur le logiciel de traitement d'image Digital Micrograph de Gatan. La procédure

ressemble fortement à celle de la reconstruction de la phase de la fonction d'onde des électrons en holographie électronique, c'est pourquoi la plupart des scripts utilisés sont des adaptations de ceux compris dans le jeu de programmes Holoworks [VAF95]. La démarche, illustrée sur la figure 7.6, suivie pour obtenir une image de la phase géométrique à partir d'une image HRTEM numérique est la suivante :

1. Nous calculons la transformée de Fourier de l'image (la taille de cette dernière doit être une puissance de 2 du pas d'échantillonnage dans les deux dimensions).
2. Un masque circulaire dont les bords ont été atténués par une fonction gaussienne est appliqué sur le spectre de puissance afin de ne conserver que les fréquences spatiales proches de celles de la série de plans qui nous intéresse. Le diamètre de celui-ci a son importance car il détermine la précision latérale de la méthode, en effet l'utilisation de la transformée de Fourier a pour conséquence de faire la moyenne de l'information sur une distance inversement proportionnelle au diamètre du masque utilisé. Typiquement, si l'on utilise un masque dont la taille correspond à une zone de Brillouin cristal, la résolution latérale sera de l'ordre d'une maille.
3. L'espace de Fourier est recentré sur la fréquence spatiale de référence \vec{g}_0 . La transformée de Fourier inverse du diffractogramme recentré fournit une image complexe dont la phase correspond à la phase géométrique $\Phi_{\vec{g}_0}(\vec{r})$.

Notons que l'opération de recentrage de l'espace de Fourier est équivalente à ajouter à l'image de phase obtenue sans recentrage du réseau réciproque une rampe d'équation $f(\vec{r}) = -2\pi\vec{g}_0 \cdot \vec{r}$. Cette propriété est surtout utile si la référence choisie \vec{g}_0 se situe entre plusieurs pixels du spectre de puissance.

Remarque sur les sauts de la phase géométrique :

La phase géométrique mesurée prend des valeurs comprises dans l'intervalle $]-\pi, \pi]$, d'où la présence fréquente de sauts de phase de 2π . Ces sauts de phase peuvent être éliminés sur l'image [JBC94]. Nous n'avons pas jugé utile de le faire directement sur l'image de phase, nous avons, en effet, préféré les éliminer sur les linescans dont nous nous servons pour déterminer l'épaisseur des parois de domaines. Dans la suite du texte, nous traitons la phase géométrique comme une fonction continue (i.e. en supposant que tous les sauts ont été supprimés).

7.2.3 Aspect de la phase géométrique d'une image de paroi de domaines ferroélectriques

La définition même de la phase géométrique montre qu'une série parfaite de plans (pour laquelle $\Delta g(\vec{r})$ est constant) se traduit par une variation linéaire de la phase géométrique avec la position (l'image de la phase géométrique forme alors une "rampe"). Dans le cas d'une image HRTEM d'une paroi de domaines à 90° , chaque domaine possède, loin de l'interface, un réseau cristallin presque parfaitement

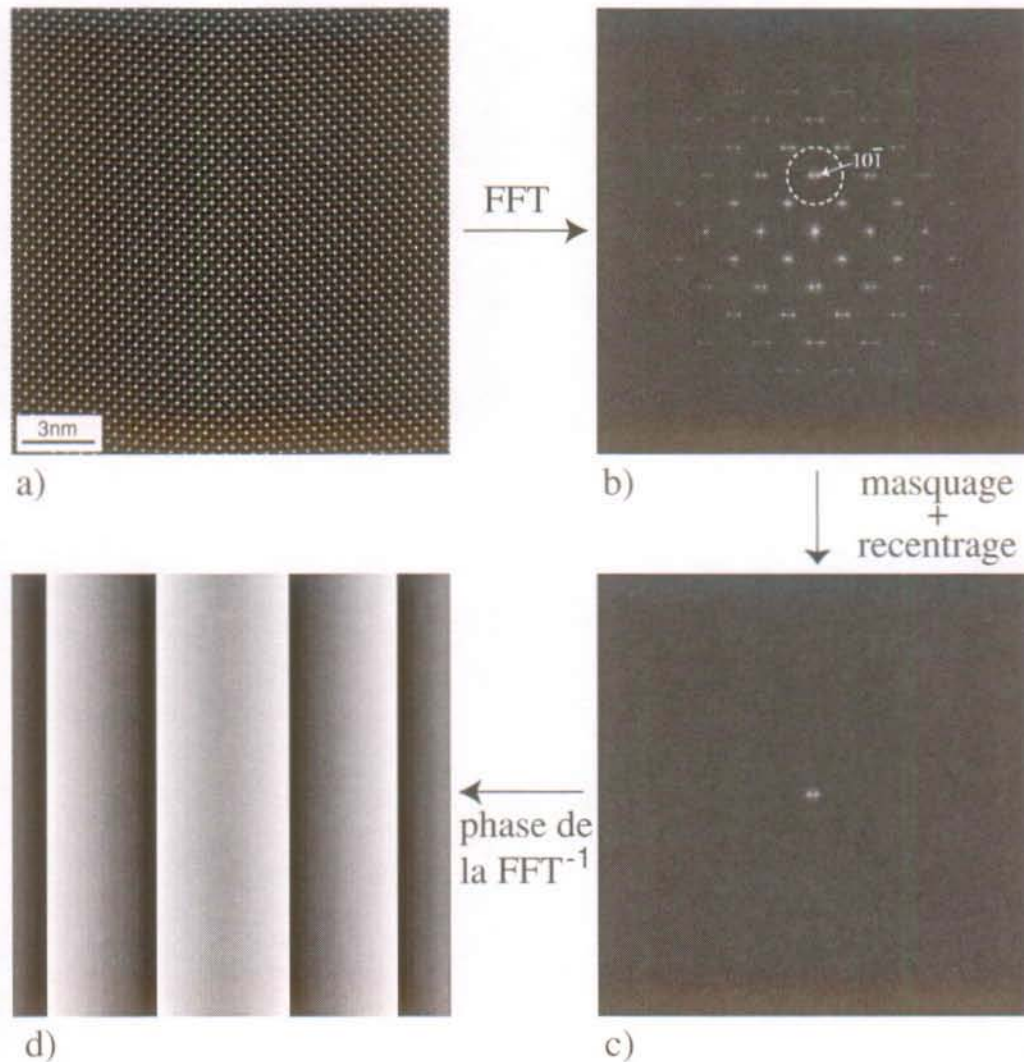


FIG. 7.6 – Illustration du calcul de la phase géométrique sur une image simulée de paroi de domaines à 90° . a) Image simulée. b) Spectre de puissance. Le cercle indique la dimension du masque appliqué, la fréquence spatiale de référence \vec{g}_0 choisie dans cet exemple se situe exactement entre les deux pics $10\bar{1}$ des deux domaines. c) Espace de Fourier recentré. d) Image de la phase géométrique. Celle-ci ne pouvant prendre que des valeurs comprises entre $-\pi$ (noir) et π (blanc), des sauts de phase de 2π se manifestent sur l'image par de brusques changements de contraste.

périodique; les distorsions n'apparaissent qu'au niveau de la paroi où les plans sont courbés. Pour cette raison, on s'attend à ce que l'image de la phase géométrique présente deux rampes connectées au niveau de la paroi. Par conséquent, dans la direction perpendiculaire à l'interface, la phase géométrique varie linéairement avec la position excepté dans la paroi de domaines elle-même.

Mesure de l'épaisseur de la paroi

Comme montré précédemment, $\Phi_{\vec{g}_0}(x,y)$ nous permet de déterminer la composante du champ de déplacement $\vec{u}(x,y)$ parallèle à \vec{g}_0 . Nous connaissons la forme générale théorique de ce champ de déplacement à partir du tenseur de déformation η_{ij} calculé dans le cadre du modèle de Cao et Cross. Nous savons en particulier que toutes les composantes de ce tenseur sont constantes (ou nulles) à l'exception de η_{rs} (nous reprenons ici leur système de coordonnées où \vec{r} désigne la direction parallèle à la paroi et \vec{s} la direction perpendiculaire).

$$\eta_{rs} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial s} + \frac{\partial u_s}{\partial r} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial u_r}{\partial s} = c_1 \tanh \left(\frac{s - s_0}{l_{90}} \right) \quad (7.9)$$

où c_1 est une constante et s_0 la position du centre de l'interface. On déduit de l'équation 7.9 que la composante $u_r(r,s)$ du déplacement sera la somme d'un terme variant linéairement avec la position et d'un terme proportionnel à $\int \eta_{rs} ds$. La composante $u_s(r,s)$ quant à elle varie de façon purement linéaire avec la position. Ainsi, la variation selon la direction \vec{s} de la phase géométrique d'une série de plans non parallèles à la paroi doit prendre la forme suivante :

$$\Phi_{\vec{g}_0}(s) = c_2 + \frac{1}{2}(m_1 + m_2)(s - s_0) - \frac{1}{2}(m_2 - m_1)l_{90} \ln \left[\cosh \left(\frac{s - s_0}{l_{90}} \right) \right] \quad (7.10)$$

où c_2 est une constante tandis que m_1 et m_2 représentent les pentes des droites vers lesquelles $\Phi_{\vec{g}_0}(s)$ tend asymptotiquement dans chacun des deux domaines. L'épaisseur $L = 2l_{90}$ est obtenue en ajustant la fonction $\Phi_{\vec{g}_0}(s)$ de l'équation 7.10 aux valeurs mesurées expérimentalement. Les 5 paramètres à déterminer lors de cette opération sont c_2 , m_1 , m_2 , s_0 et bien sûr l_{90} .

7.2.4 Tests de la méthode de la phase géométrique sur des simulations

La méthode de la phase géométrique a été testée sur les mêmes simulations que celles employées pour étudier la validité de la méthode peak finding. Les mesures ont été réalisées sur les images pour trois séries de plans et donc trois différentes fréquences spatiales de références $\vec{g}_{0,1}$, $\vec{g}_{0,2}$ et $\vec{g}_{0,3}$. Les positions de ces trois références sont indiquées sur le spectre de puissance de la figure 7.7. La position $\vec{g}_{0,1}$ se situe au milieu des deux pics du spectre de puissance correspondant au plans (10 $\bar{1}$), de cette manière la courbe théorique de $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}(s)$ doit être symétrique si

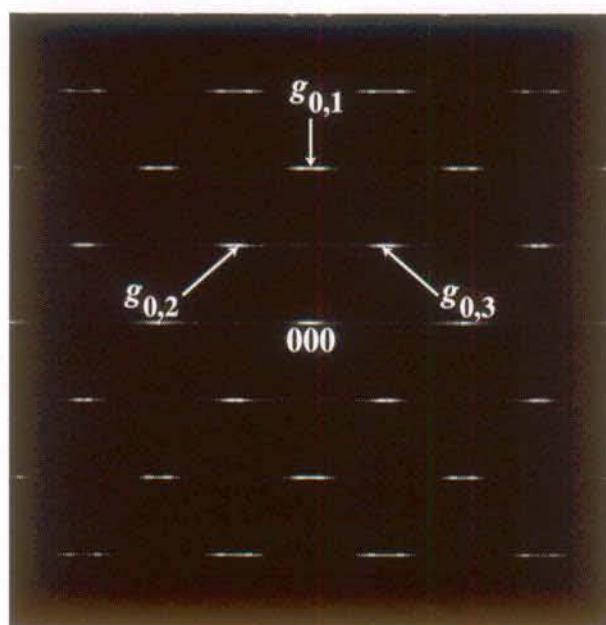


FIG. 7.7 – Positions des fréquences spatiales de référence utilisées $\vec{g}_{0,1}$, $\vec{g}_{0,2}$ et $\vec{g}_{0,3}$ pour tester la validité de la méthode de la phase géométrique.

l'image HRTEM représente fidèlement ces séries de plans. Ceci permet de se rendre compte plus facilement de la différence entre la distorsion observée sur l'image et la distorsion réelle des plans. $\vec{g}_{0,2}$ et $\vec{g}_{0,3}$ sont quant à eux positionnés sur le centre du pic de la série de plans (001) de l'un des domaines, de sorte que la phase soit constante dans ce domaine. Les résultats des mesures des phases géométriques $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}(s)$, $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}(s)$ et $\Phi_{\vec{g}_{0,3}}(s)$ sur l'image 7.2 peuvent être visualisés sur la figure 7.8. Les courbes obtenues par la procédure d'ajustement de l'équation 7.10 se superposent quasiment exactement aux mesures de la phase géométrique, néanmoins il apparaît une légère disparité dans les évaluations de l_{90} selon la référence spatiale choisie :

- $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}(s) \rightarrow l_{90,1} = 0.927$ nm.
- $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}(s) \rightarrow l_{90,2} = 1.084$ nm.
- $\Phi_{\vec{g}_{0,3}}(s) \rightarrow l_{90,3} = 1.073$ nm.

Les estimations de l'épaisseur obtenues en analysant la courbure des plans (100) et (001) semblent plus élevées que celle résultante de l'étude des plans (10 $\bar{1}$). Précisons pourtant que l'on peut observer exactement le contraire pour d'autres conditions d'épaisseur et de défocalisation. Cependant une étude systématique a montré que l'erreur sur l'estimation de la largeur de la paroi ne dépassait pas 30 % pour des défocalisations inférieures à 80 nm et des épaisseurs de l'échantillon inférieures à 19.5 nm (50 itérations multicouches). Pour illustrer un des avantages de la méthode de la phase géométrique, examinons l'image simulée présentée sur la figure 7.9 calculée avec les mêmes paramètres que la figure 7.2 mais avec une épaisseur de l'échantillon

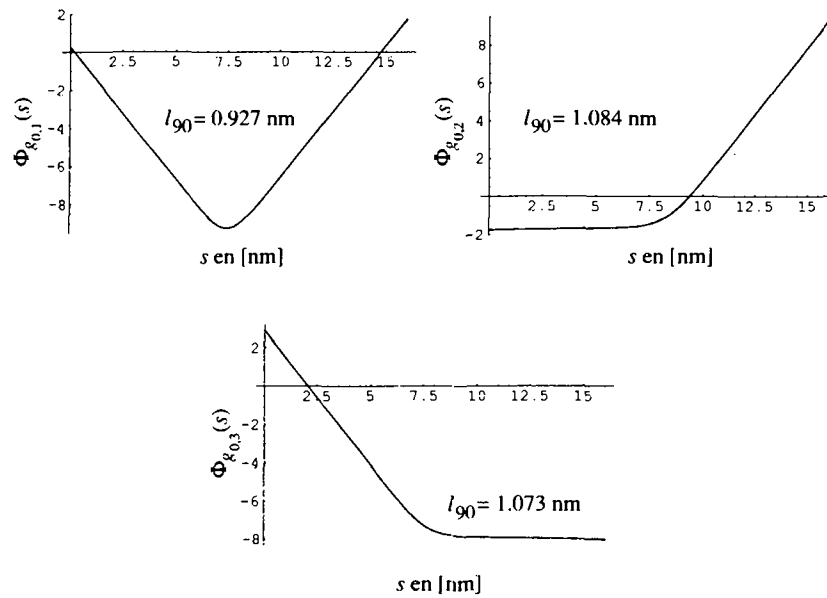


FIG. 7.8 – Résultats des mesures sur l'image de la figure 7.2 de la variation de la phase géométrique en fonction de la position selon la direction \vec{s} pour les différentes fréquences spatiales de référence. Les courbes issues de l'ajustement de l'équation 7.10 se superposent presque exactement aux points de mesures.

de 19.5 nm et une défocalisation de 40 nm. Le contraste de cette image rend la méthode peak finding totalement inopérante. Par contre grâce à l'étude de la phase géométrique nous obtenons des valeurs proches de la valeur exacte: $l_{90,1} = 0.976$ nm, $l_{90,2} = 0.907$ nm et $l_{90,3} = 1.096$ nm.

Parois de faible épaisseur

Comme pour la méthode du peak finding lorsque l'épaisseur de la paroi diminue, l'erreur relative sur la mesure de l_{90} augmente fortement pour certaines conditions de focalisation. Pour $l_{90} < 0.3$ nm, l'erreur relative peut même avoisiner les 100 %. Comme c'est justement l'ordre de grandeur de la largeur des parois de domaines à 90° dans le PbTiO_3 à température ambiante (voir le chapitre 8), ceci peut constituer un handicap important. Mais de même que pour la méthode peak finding, il existe des conditions favorables dans lesquelles les franges des images HRTEM reflètent de manière convenable la position des plans atomiques. Ce problème disparaît à plus haute température étant donné que la valeur de l_{90} augmente lorsque l'on s'approche de la température de transition.

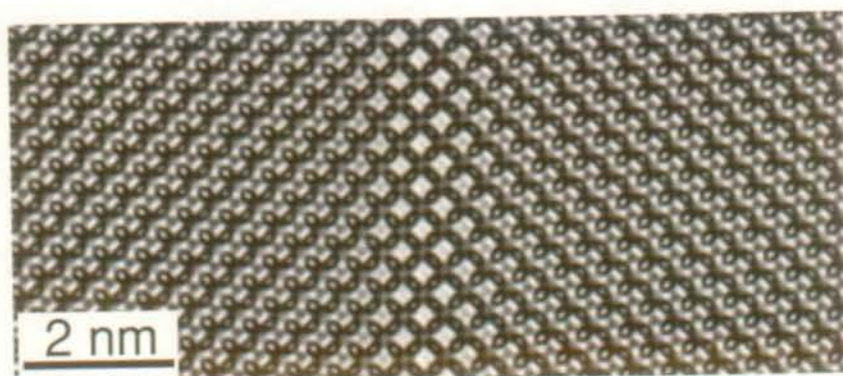


FIG. 7.9 - Image simulée d'une paroi de domaines à 90° dans PbTiO_3 ($l_{90} = 1 \text{ nm}$). Les paramètres du microscope correspondent à ceux d'un Philips CM 300 UT, la défocalisation est de 40 nm et l'épaisseur de l'échantillon vaut 19.5 nm .

Désalignement de l'axe de zone du cristal par rapport au faisceau incident

Le désalignement de l'axe de zone du cristal par rapport à la direction du faisceau incident d'électrons constitue l'un des problèmes majeurs pour l'analyse des images obtenues. En effet, celui-ci a pour conséquence de changer les contrastes différemment dans chaque domaine puisque l'inclinaison du faisceau par rapport aux mailles élémentaires du cristal dans chacun des deux domaines est différente. De plus, la paroi peut ne plus être vue exactement par la tranche en présence d'un mauvais alignement de l'axe de zone. Afin de vérifier si la méthode de la phase géométrique continue à fournir des résultats corrects en présence d'un léger désalignement du cristal, nous l'avons appliquée à des simulations d'image d'interfaces inclinées. Nous présentons ici les résultats obtenus pour les deux cas suivants :

- L'axe de zone est légèrement désaligné en pivotant l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à l'interface \rightarrow la paroi reste parallèle au faisceau.
- Désalignement en pivotant l'échantillon autour d'un axe parallèle à la paroi et perpendiculaire au faisceau incident \rightarrow la paroi est inclinée par rapport au faisceau.

Dans les deux cas nous avons testé plusieurs angles d'inclinaison, les résultats obtenus indiquent que la mesure de l'épaisseur de la paroi fournit des résultats proches des valeurs réelles (moins de 20% d'erreur) même pour des angles de rotation relativement élevés ($\sim 2 \text{ mrad}$). La figure 7.10 montre deux exemples de simulations d'images calculées avec des paramètres identiques à ceux de la figure 7.2 mais en ajoutant un désalignement du cristal. Pour la première image, le centre du cercle de Laue a été placé à mi-distance entre 000 et le milieu des réflexions $10\bar{1}$ de chaque domaine (paroi parallèle au faisceau), tandis que pour la seconde il se situe à mi-distance de 000 et de la réflexion 101 (commune aux deux domaines). Dans les deux cas, l'angle d'inclinaison s'élève à 1.73 mrad . Les estimations de l'épaisseur de la paroi à partir de la phase géométrique pour ces deux désalignements sont les

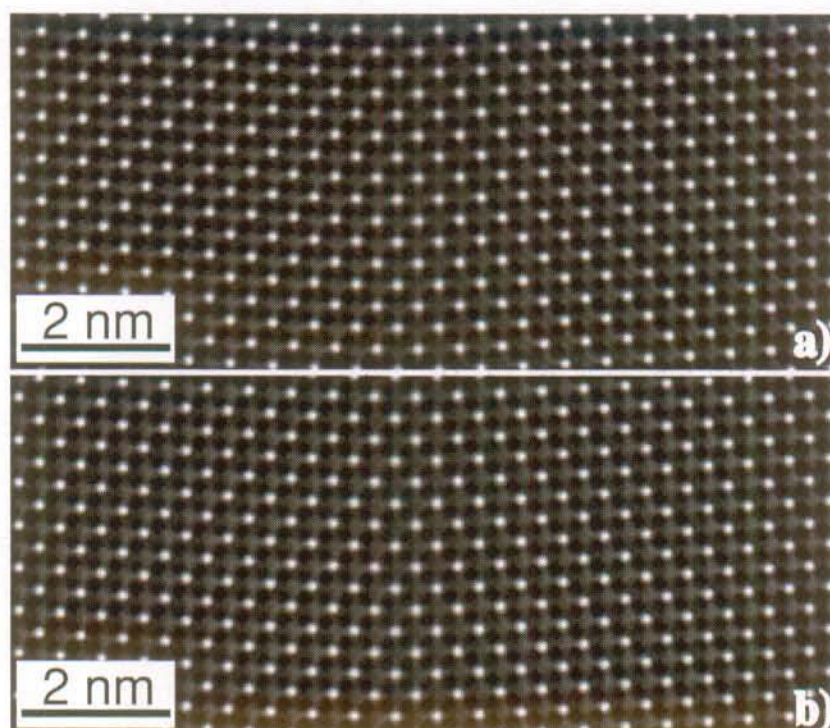


FIG. 7.10 – Images simulées d'une paroi de domaines à 90° avec un désalignement de l'axe de zone [010] du cristal par rapport au faisceau d'électrons. Dans les deux images l'angle de désorientation du cristal est de 1.73 mrad. a) cristal incliné avec la paroi restant parallèle au faisceau b) cristal pivoté avec l'axe de rotation dans le plan de la paroi et perpendiculaire au faisceau.

suivantes :

	$l_{90,1}$ [nm]	$l_{90,2}$ [nm]	$l_{90,3}$ [nm]
image 7.10a	0.869	1.055	0.994
image 7.10b	0.923	1.018	1.092

Ces valeurs montrent bien que la technique reste valable en présence d'un désalignement modéré de l'échantillon.

A titre indicatif, le tableau ci-dessous montre comment la précision de la mesure de l'épaisseur se détériore lorsque l'angle d'inclinaison de l'axe de zone est 2 et 4 fois plus important que celui de la figure 7.10 :

	$l_{90,1}$ [nm]	$l_{90,2}$ [nm]	$l_{90,3}$ [nm]
Désalignement de 3.46 mrad :			
- paroi parallèle au faisceau	1.118	1.412	1.364
- paroi inclinée de 3.46 mrad	1.318	0.928	1.191
Désalignement de 6.92 mrad :			
- paroi parallèle au faisceau	1.159	0.814	0.765
- paroi inclinée de 6.92 mrad	0.962	0.513	2.445

Ces résultats montrent que malgré le fait qu'un grand désalignement engendre des erreurs de mesures importantes, les imprécisions sur les estimations de la largeur des parois restent tout à fait raisonnables pour des conditions expérimentales réalistes (angle de désalignement inférieur à 2 mrad).

7.3 Sources d'erreurs expérimentales

L'analyse d'images simulées est enrichissante pour tester les méthodes mais nous pouvons nous attendre à être confrontés à d'autres sources d'erreurs lors de l'application de ces deux méthodes à des images expérimentales. Citons quelques unes de ces sources et cherchons à déterminer comment limiter leur influence :

- Le bruit sur l'image dû à la couche amorphe (couche de carbone conducteur ou contamination) toujours présente à la surface de l'échantillon. Ce bruit aura pour conséquence de fausser la mesure des centres de masses dans le cas de la méthode peak finding. Pourtant, comme nous l'avons déjà signalé, il est possible d'améliorer la précision des mesures des paramètres de maille locaux en établissant la moyenne des résultats selon la direction parallèle à l'interface. D'après notre expérience, la technique de la phase géométrique est moins sensible au bruit. Ceci s'explique par le fait que l'une des propriétés du masquage dans la transformée de Fourier est de faire la moyenne de l'information contenue dans l'espace direct. (Cette moyenne s'effectue sur une région dont la taille est inversement proportionnelle à la dimension du masque appliqué).
- La dérive de l'échantillon durant l'exposition du négatif ou de l'acquisition sur la caméra CCD. Cet effet, s'il est important, rend la méthode peak finding totalement inefficace. La technique de la phase géométrique est aussi fortement affectée par cet effet. L'avantage qu'elle procure par rapport à la méthode peak finding est qu'il est possible d'analyser l'information exclusivement contenue dans les séries de plans presque parallèles à la direction de la dérive, ce qui diminue ses effets sur la mesure de l'épaisseur. La dérive risque d'être impor-

tante à haute température. Cela nous obligera à choisir des temps d'acquisition relativement courts (ce qui augmentera hélas le bruit) pour réduire cet effet.

- La variation de l'épaisseur ou de l'orientation locale du réseau produisant des fluctuations locales du motif de la maille. Cet effet doit être réduit au maximum en choisissant la zone la plus uniforme possible sur l'échantillon parce que les deux méthodes y sont sensibles.
- Les dégâts d'irradiation dus au faisceau d'électrons. Les électrons de haute énergie du faisceau peuvent créer des amas de défauts dans la structure cristalline de l'échantillon. Certains de ces défauts, en particulier les défauts ponctuels qui sont généralement difficilement visibles, peuvent toutefois déformer localement le réseau et perturber la mesure de l'épaisseur. Les autres types de défauts (par exemple les boucles de dislocations) sont habituellement clairement visibles sur les images, de sorte qu'il est possible de supprimer leur influence en mesurant la largeur des parois loin d'eux (seule solution valable)!

Chapitre 8

Résultats expérimentaux

8.1 Préparation des lames de PbTiO_3 pour l'observation TEM

Les lames de PbTiO_3 sont préparées à partir de monocristaux synthétisés par refroidissement lent d'une solution de $3\text{PbO} + \text{TiO}_2$ [FGSY85]. Ils se présentent initialement sous la forme de parallélépipèdes rectangles avec leurs faces parallèles aux plans $\{100\}$ et $\{001\}$, leurs tailles varient entre 1 et 3 mm. Ils sont amincis en biseau par polissage mécanique jusqu'à la transparence aux électrons en employant la méthode du tripode [BAK92]: la première face de l'échantillon est d'abord polie sur une série de disques diamantés dont la taille des particules est progressivement diminuée de 15 microns à 0.5 microns. Les dernières micro-raies sont éliminées en finissant le polissage sur un feutre imbibé d'une solution de silice colloïdale. L'échantillon est ensuite retourné sur le support de la tripode et la seconde face est polie en biseau sur la même séquence de disques diamantés jusqu'à ce que des franges d'interférences soient visibles au bord du biseau. L'angle du biseau est d'environ 0.5° . Après avoir éliminé les dernières raies grâce à une finition du polissage sur le feutre, le cristal est collé sur une grille de cuivre. Une fine couche de carbone amorphe est finalement déposée à la surface de l'échantillon pour la rendre conductrice et éviter qu'elle ne se charge sous le faisceau d'électrons du microscope. Ceci est très important car le champ électrique résultant de cet effet de charge est suffisant pour rendre les parois de domaines totalement instables. Cette technique de préparation des échantillons permet d'obtenir de larges zones observables par HRTEM sans avoir recours au bombardement ionique qui induit des dégâts d'irradiation et qui rend la surface de l'échantillon amorphe.

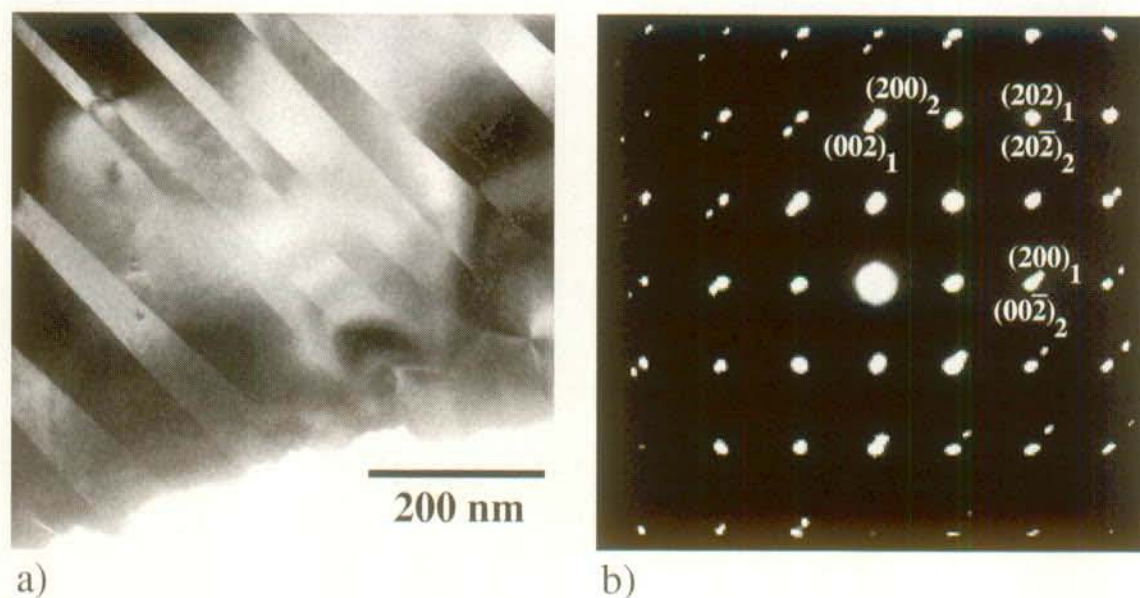


FIG. 8.1 - a) Image en champ clair de plusieurs domaines ferroélectriques à 90° dans le PbTiO_3 selon l'axe de zone $[010]$ (légèrement désorienté pour augmenter le contraste). b) Figure de diffraction autour d'une paroi de domaines à 90° sur l'axe de zone $[010]$.

8.2 Etude des parois à température ambiante

8.2.1 Observations des parois de domaines à 90° par microscopie électronique conventionnelle

L'image en champ clair de la figure 8.1a montre l'aspect typique des domaines dans PbTiO_3 à température ambiante. Ce cliché a été pris avec l'axe de zone $[010]$ communs aux domaines légèrement désaligné par rapport à la direction du faisceau d'électrons afin d'augmenter le contraste entre les domaines. La largeur des domaines de cette image est assez faible, les plus minces ne mesurant que 20 nm environ. Toutefois la taille des domaines dans un échantillon est très variable allant de plusieurs microns jusqu'à quelques nanomètres. Les parois de domaines sont observées presque debout sur l'image 8.1a. La figure de diffraction en aire sélectionnée prise sur l'axe de zone $[010]$ associée à l'une de ces parois (figure 8.1b) confirme parfaitement que ces interfaces sont des macles situées sur des plans $\{101\}$ [TH64]. L'angle de rotation entre les deux réseaux est de $86.5^\circ \pm 0.2^\circ$ degrés et le rapport des axes quadratiques c/a vaut 1.064 ± 0.005 . Ces valeurs sont proches des données cristallographiques (section 2.2.1) obtenues par diffraction de neutrons [NK85]. Ceci montre que le cristal garde les mêmes propriétés cristallographiques malgré la faible épaisseur de l'échantillon nécessaire pour l'étude par TEM. Les parois de domaines de la figure 8.1a ne sont pas totalement rectilignes. La macle peut en effet sauter

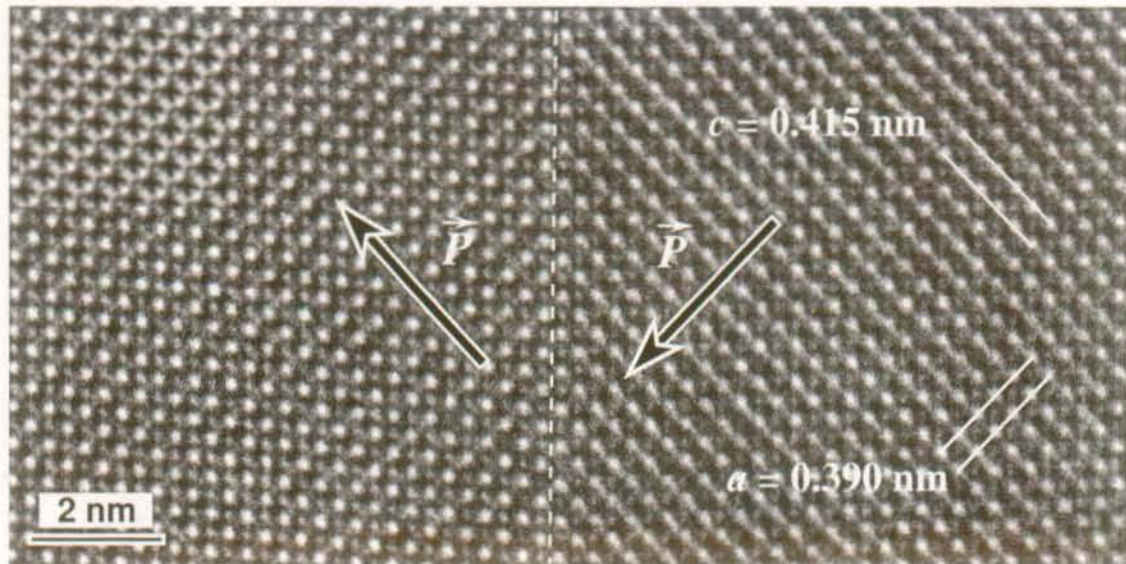


FIG. 8.2 – Image HRTEM (microscope Philips EM430 ST) d'une paroi de domaines ferroélectriques à 90° dans PbTiO_3 le long de l'axe de zone $[010]$. Les vecteurs de polarisation sont visibles avec une configuration tête-à-queue. Une simulation d'image du cristal a été insérée en haut à gauche. La défocalisation est de 52 nm et l'épaisseur de 5.9 nm.

d'un plan $\{101\}$ à un plan $\{101\}$ voisin créant ainsi une marche atomique selon $\{010\}$. L'épaisseur apparente des parois semble nulle sur l'image en champ clair. Ceci montre la difficulté de mesurer la largeur de ces interfaces avec la microscopie conventionnelle et l'utilité de la HRTEM. Récemment une méthode a toutefois été développée par Foeth [Foe99, FSB99] permettant de déterminer cette largeur à partir d'images en champ sombre en faisceau faible [CRW69, Sto75] sur des parois inclinées par rapport au faisceau.

8.2.2 Observations HRTEM des parois de domaines à 90°

La figure 8.2 montre un exemple d'image HRTEM de parois de domaines à 90° réalisée avec le microscope Philips EM430 ST. Cette image a été enregistrée à l'origine sur un négatif et a été par la suite numérisée avec un scanner Duo Scan AGFA et une résolution de 1200 dpi. Une simulation d'image ($\Delta f = 52$ nm, épaisseur du cristal de 6 nm) a été insérée dans la figure 8.2 pour illustrer le bon accord entre les contrastes des images théoriques et expérimentales. L'asymétrie du contraste due à la polarisation dans le cristal est visible. Le sens des vecteurs de polarisation a ainsi pu être déterminé et leur configuration de type tête-à-queue confirmée. L'interface est donc non chargée ($\text{div} \vec{D} = 0$). La légère différence entre les contrastes des motifs des mailles élémentaires des deux domaines prouve que l'alignement de l'axe de zone

n'est pas parfait dans un des domaines au moins.

La figure 8.3 présente un autre exemple de cliché HRTEM de parois de domaines le long de l'axe [010] (pris avec le microscope CM300 UT). Deux marches (sauts du plan macle) sont visibles. Leurs positions ont été déterminées numériquement lors de l'analyse peak finding. Durant cette analyse chaque maille du réseau près du centre de la paroi est attribuée à un domaine si ses paramètres sont plus proches des paramètres moyens de ce domaine loin de l'interface que de ceux du domaine voisin.

8.3 Mesure de l'épaisseur des parois de domaines à température ambiante

A partir des images des figures 8.2 et 8.3 nous pouvons obtenir l'épaisseur des parois par les deux méthodes présentées au chapitre 7.

8.3.1 Résultats de la méthode peak finding

Les résultats des mesures des paramètres du réseau $d_1(s)$ et $d_2(s)$ au travers des parois de domaines des figures 8.2 et 8.3 sont indiqués dans les graphes des figures 8.4 et 8.5 respectivement. Chaque valeur est le résultat de la moyenne du paramètre mesuré sur 10 plans $\{100\}$ voisins. Les résultats étant initialement obtenus en pixels nous les avons convertis en nanomètres en supposant que le paramètre de maille a est exactement égal à celui du PbTiO_3 massif (0.3902 nm). La dispersion des points est relativement faible, de l'ordre de 0.01 nm, ce qui est remarquable. On constate qu'elle n'est pas toujours identique dans les deux domaines à cause de la différence de contraste provenant de la légère désorientation du cristal dans les deux images. L'origine de cette fluctuation est bien évidemment le bruit mais une partie peut aussi provenir de l'échantillonnage fini. Celui-ci est plus faible sur l'image de la figure 8.3 provenant d'une caméra CCD (environ 12×12 pixels par maille) que sur l'image de la figure 8.2 (environ 25×26 pixels par maille) obtenue par numérisation haute résolution d'un négatif. Ceci explique pourquoi la dispersion des mesures faites sur l'image provenant du CM300 UT n'est que faiblement inférieure à celle de l'image obtenue avec l'EM430 ST qui contient pourtant beaucoup plus de bruit.

Les paramètres d'épaisseur l_{90} obtenus par l'ajustement de l'éq. 7.2 aux mesures expérimentales sont les suivants :

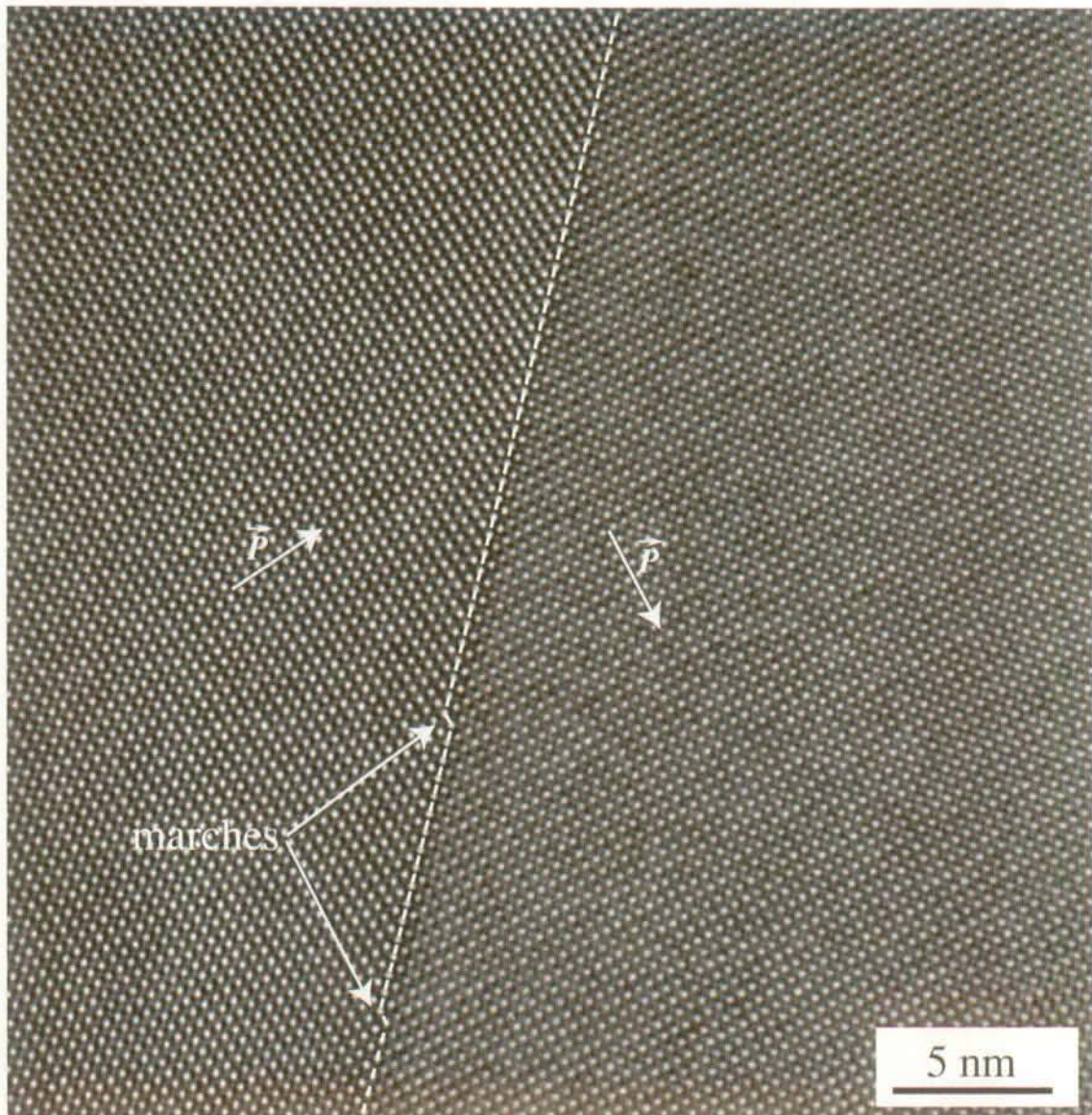


FIG. 8.3 – Image HRTEM (microscope CM 300 UT) d'une paroi de domaines à 90° le long de l'axe $[010]$ ($\Delta f = 50$ nm, épaisseur du cristal de 5.5 nm). La paroi comporte plusieurs marches (sauts de maclé) dont les positions sont indiquées sur l'image.

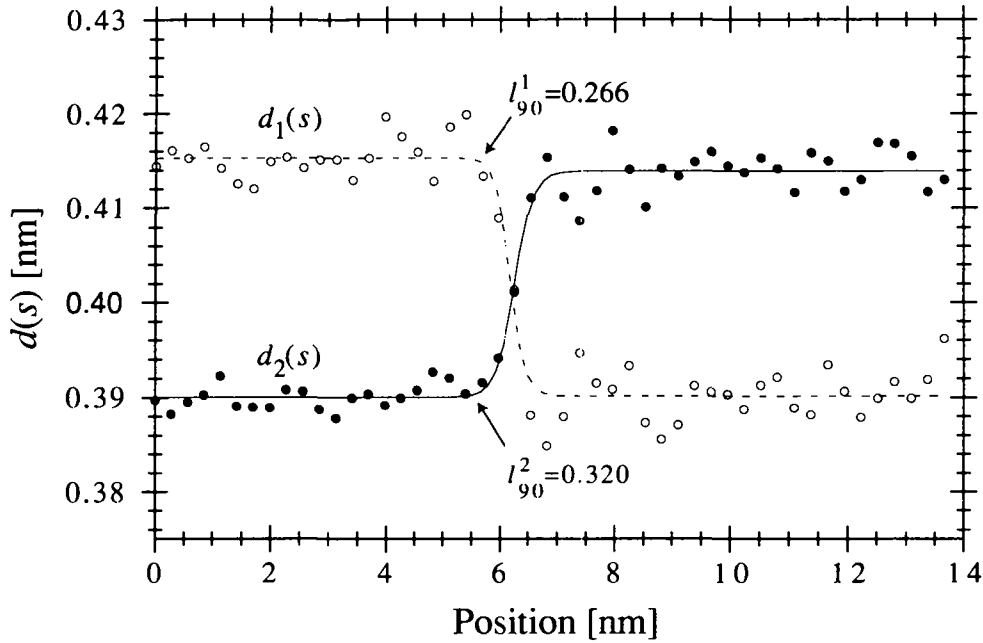


FIG. 8.4 – Résultats de la mesure par la méthode peak finding de la variation des paramètres du réseau $d_1(s)$ et $d_2(s)$ au travers de la paroi de domaines ferroélectriques à 90° illustrée sur la figure 8.2. Les courbes ajustées aux données expérimentales afin de déterminer les paramètres d'épaisseur l_{90} sont également dessinées sur le graphe.

Image de la figure 8.2: $l_{90}^1 = 0.27 \pm 0.08$ nm
 $l_{90}^2 = 0.32 \pm 0.08$ nm
 $l_{90}^m = \frac{l_{90}^1 + l_{90}^2}{2} = 0.30 \pm 0.08$ nm

Image de la figure 8.3: $l_{90}^1 = 0.31 \pm 0.06$ nm
 $l_{90}^2 = 0.26 \pm 0.09$ nm
 $l_{90}^m = \frac{l_{90}^1 + l_{90}^2}{2} = 0.29 \pm 0.08$ nm

Les erreurs attribuées aux estimations de l_{90} sont égales à la déviation standard de ce paramètre dans l'ajustement. Ces valeurs peuvent être inférieures aux erreurs réelles. Le bon accord entre les paramètres moyens l_{90}^m obtenus pour les deux images tend cependant à prouver que l'erreur est réaliste. En calculant la moyenne des paramètres l_{90}^m obtenus pour les deux images par la méthode peak finding nous obtenons une épaisseur totale $L = 2l_{90}$ des parois de domaines ferroélectriques à 90° dans le PbTiO_3 de :

$$L = 0.6 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm} \quad (8.1)$$

Cette valeur est très faible et correspond à une distance à peine supérieure au double de la distance entre deux plans (101) qui vaut $2 \cdot d_{101} = 0.5680$ nm. A partir de

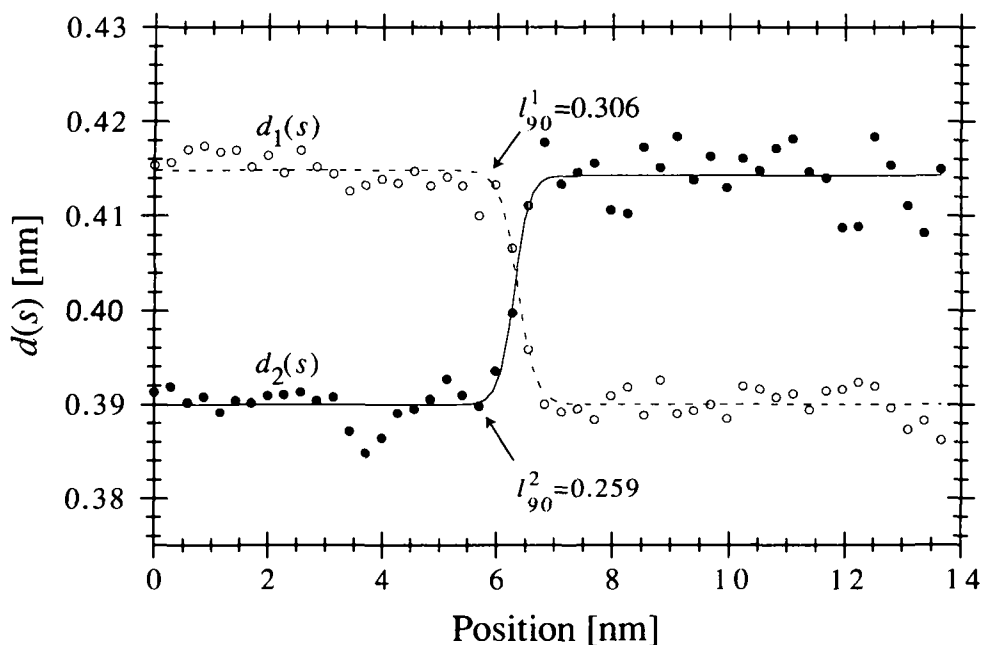


FIG. 8.5 – Résultats de la mesure par la méthode peak finding de la variation des paramètres du réseau $d_1(s)$ et $d_2(s)$ au travers de la paroi de domaines ferroélectriques à 90° illustrée sur la figure 8.3. Les courbes ajustées aux données expérimentales afin de déterminer les paramètres d'épaisseur l_{90} sont également dessinées sur le graphe.

l'estimation de L obtenue et de l'éq. 5.7 nous obtenons la valeur suivante pour le coefficient de couplage du gradient G_{rs} :

$$G_{rs} = 3.9 \cdot 10^{-11} \pm 2 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{F}} \quad (8.2)$$

8.3.2 Résultats de la méthode de la phase géométrique

La méthode de la phase géométrique décrite a été appliquée aux mêmes images que celles utilisées pour la méthode peak finding. Deux séries différentes de plans ont été examinées. La première série correspond aux plans de type $\{101\}$ presque perpendiculaires à la paroi. La seconde comporte des plans $\{100\}$ d'un domaine et $\{001\}$ de l'autre domaine. Pour simplifier, nous notons ces séries de plans 101 et 001 bien que l'indexation soit normalement différente dans les deux domaines. Les figures 8.6 et 8.7 présentent les deux images HRTEM utilisées, leurs spectres de puissance, les images filtrées selon Bragg des plans étudiés et les images de la phase géométrique. Le cliché HRTEM de la figure 8.6a est le même que celui de la figure 8.2 mais couvre une plus grande région. La taille ainsi que la position des masques employés sont indiqués sur les spectres de puissance (figures 8.6b et 8.7b).

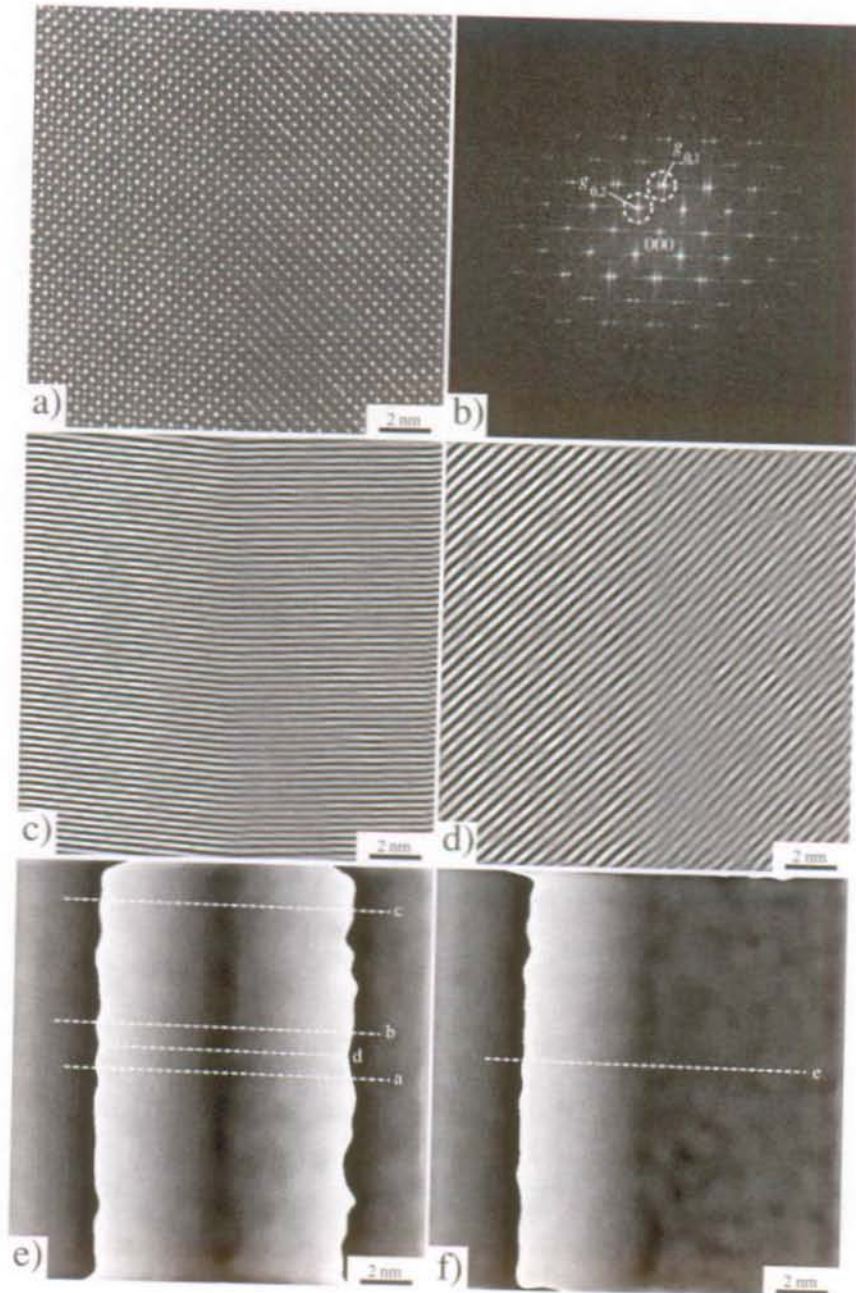


FIG. 8.6 – Construction des images de phase du cliché de la figure 8.2. a) Image HRTEM (EM430 ST). b) Spectre de puissance, les cercles indiquent les positions des masques utilisés pour le calcul des phases géométriques $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}$ et $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}$. c) Image filtrée selon Bragg de la série de plans 101. d) Image filtrée selon Bragg de la série de plans 001. e) Image de la phase géométrique $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}$. f) Image de la phase géométrique $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}$. Les lignes dans e) et f) désignent les régions où les profils a, b, c, d et e de la figure 8.8 ont été mesurés.

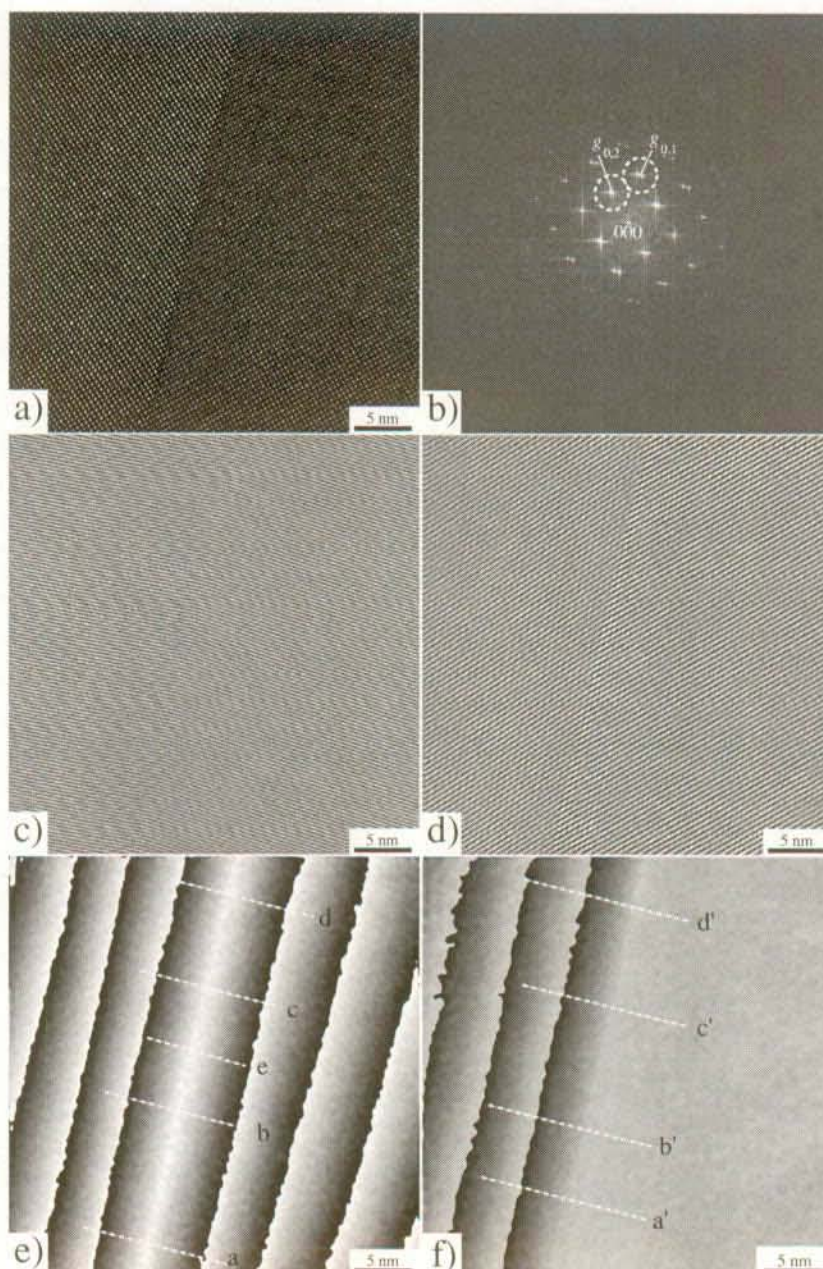


FIG. 8.7 – Construction des images de phase du cliché de la figure 8.3. a) Image HRTEM (CM300 UT). b) Spectre de puissance, les cercles indiquent les positions des masques utilisés pour le calcul des phases géométriques $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}$ et $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}$. c) Image filtrée selon Bragg de la série de plans 101. d) Image filtrée selon Bragg de la série de plans 001. e) Image de la phase géométrique $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}$. f) Image de la phase géométrique $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}$. Les lignes dans e) et f) désignent les régions où les profils a, b, c, d, e, a', b', c' et d' des figures 8.9 et 8.10 ont été mesurés.

La fréquence spatiale de référence $\vec{g}_{0,1}$ de la série de plans 101 est située entre les pics des réflexions 101 des deux domaines. De cette manière, la phase géométrique associée ne devrait varier que dans la direction perpendiculaire à l'interface dans chacun des deux domaines. Cela permet par la suite d'intégrer le profil de la phase selon la direction parallèle à la paroi. La fréquence spatiale $\vec{g}_{0,2}$ de la série de plans 001 est au centre du pic de la réflexion 001 (ou 100) du domaine de droite. Les images filtrées selon Bragg (figures 8.6c, 8.6d, 8.7c et 8.7d) permettent de visualiser les séries de plans étudiées. Il est ainsi possible de repérer sur ces images les régions où les contrastes de ces plans sont les plus intenses. Il faut éviter de faire passer les profils de la phase géométrique par les régions où l'image filtrée selon Bragg présente des franges peu contrastées, surtout au niveau de l'interface. Les lignes le long desquelles les profils des phases géométriques ont été mesurés sont dessinées sur les images de phase (figures 8.6e, 8.6f, 8.7e et 8.7f). Un profil pour chaque image est intégré sur une largeur de deux nanomètres.

Les graphes des profils de la phase géométriques extraits des images 8.6e et 8.6f sont représentés sur la figure 8.8. Ceux provenant des images 8.7e et 8.7f se trouvent sur les figures 8.9 et 8.10. Les courbes issues de l'ajustement de l'équation 7.10 sont superposées au profils expérimentaux. Les sauts de phase ont été éliminés dans les profils c'est pourquoi $\Phi_{\vec{g}_{0,1}}(s)$ et $\Phi_{\vec{g}_{0,2}}(s)$ prennent des valeurs en dehors de l'intervalle $]-\pi, \pi]$. On remarque des fluctuations de la phase géométrique autour des courbes ajustées, cependant l'aspect général des profils est bien celui attendu. Il est possible de réduire le bruit sur la phase en utilisant des masques de plus petits diamètres sur le spectre de puissance, mais ceci entraîne une perte de résolution spatiale et la détermination de l'épaisseur serait faussée. Par conséquent, nous avons évité de recourir à cette forme de lissage de l'image de phase.

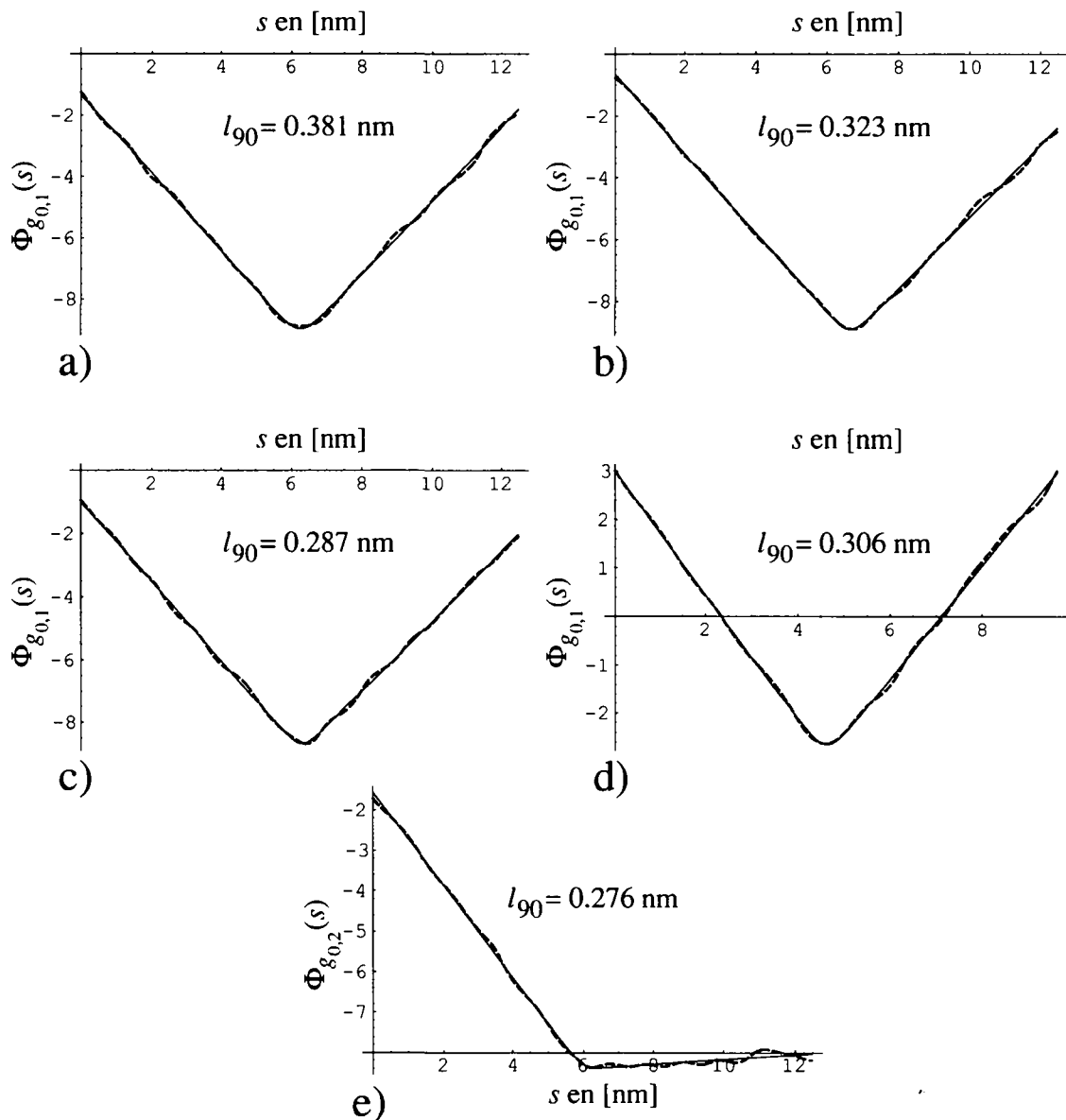


FIG. 8.8 – Profils des phases géométriques (traitsillés) mesurés sur la figure 8.6 et des courbes ajustées (traits continus) pour la détermination de l'épaisseur $L = 2l_{90}$. a), b) et c) Profils de $\Phi_{g_{0,1}}(s)$. d) Profil de $\Phi_{g_{0,1}}(s)$ intégré sur une distance de 2 nm dans la direction perpendiculaire à la paroi. e) Profil de $\Phi_{g_{0,2}}(s)$.

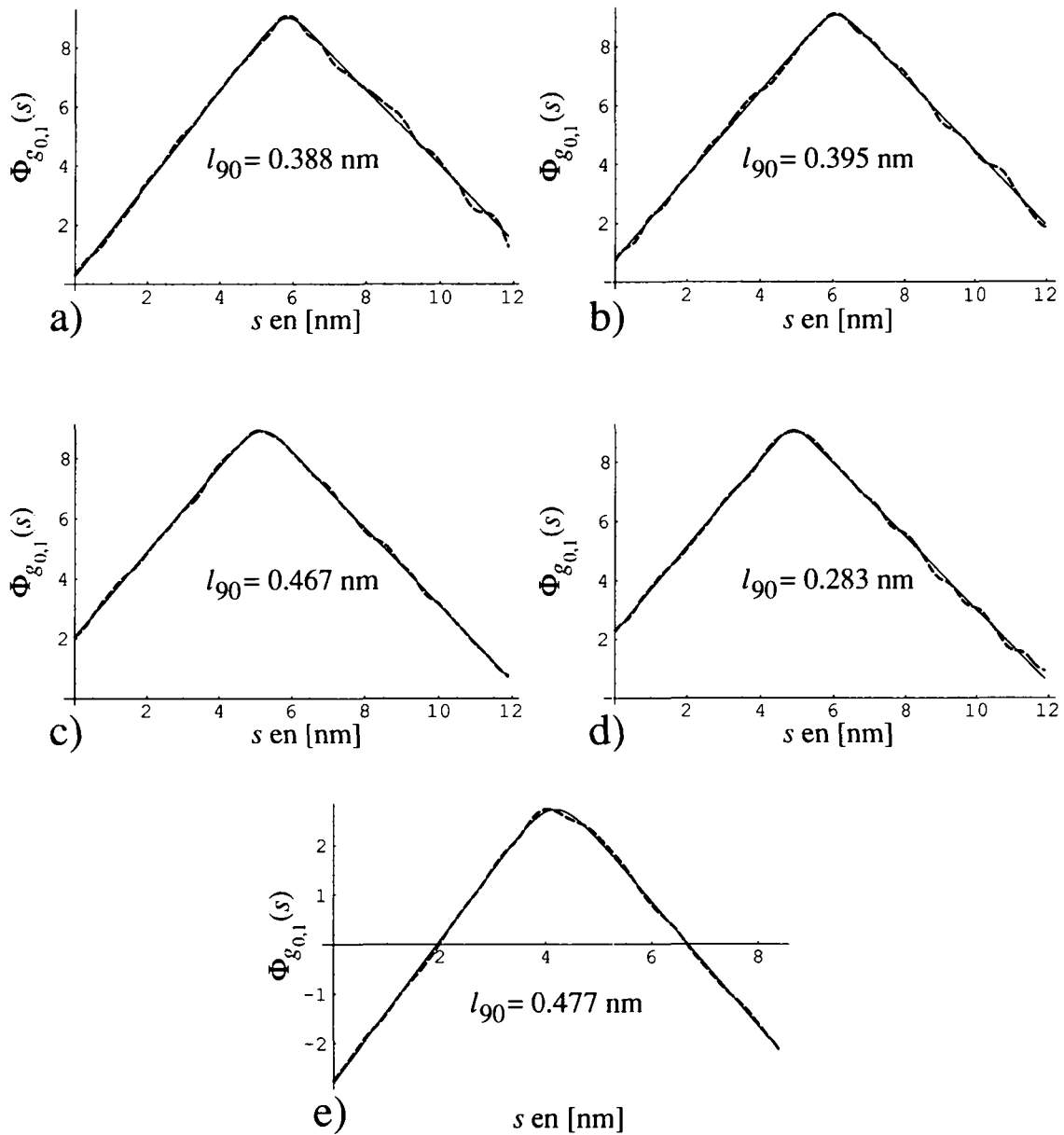


FIG. 8.9 – Profils de la phase géométrique (traits tillés) mesurés sur la figure 8.7e et des courbes ajustées (traits continus) pour la détermination de l'épaisseur $L = 2l_{90}$. a), b), c) et d) Profils de $\Phi_{g_{0,1}}(s)$. e) Profil de $\Phi_{g_{0,1}}(s)$ intégré sur une distance de 2 nm dans la direction perpendiculaire à la paroi.

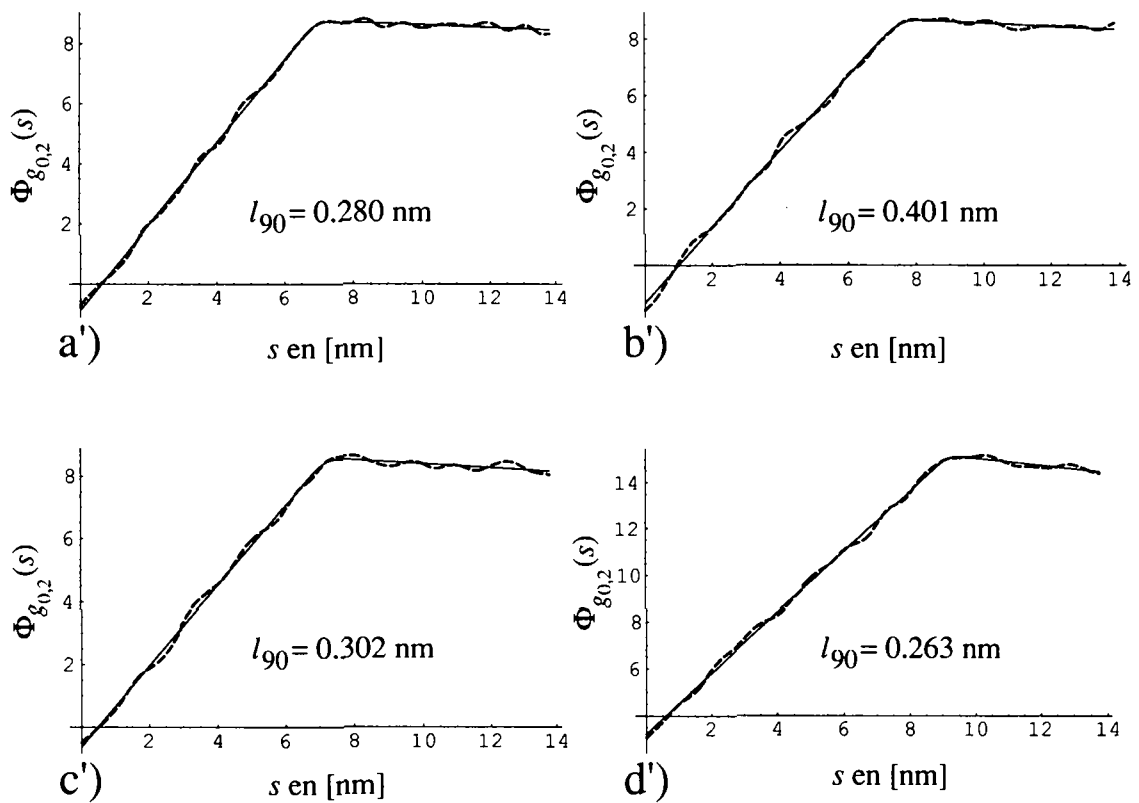


FIG. 8.10 – Profils de la phase géométrique $\Phi_{g_{0,2}}(s)$ (traitsillés) mesurés sur la figure 8.7f et des courbes ajustées (traits continus) pour la détermination de l'épaisseur $L = 2l_{90}$.

Nous obtenons les valeurs suivantes pour les mesures des paramètres l_{90} :
Image HRTEM 8.6a (EM430 ST) :

avec $\Phi_{\tilde{g}_{0,1}}(s)$:

profil a :	$l_{90} = 0.381$ nm
profil b :	$l_{90} = 0.323$ nm
profil c :	$l_{90} = 0.287$ nm
profil d (intégré sur 2 nm) :	$l_{90} = 0.306$ nm

avec $\Phi_{\tilde{g}_{0,2}}(s)$:

profil c :	$l_{90} = 0.276$ nm
------------	---------------------

Image HRTEM 8.7a (CM300 UT) :

avec $\Phi_{\tilde{g}_{0,1}}(s)$:

profil a :	$l_{90} = 0.388$ nm
profil b :	$l_{90} = 0.395$ nm
profil c :	$l_{90} = 0.467$ nm
profil d :	$l_{90} = 0.283$ nm
profil e (intégré sur 2 nm) :	$l_{90} = 0.477$ nm

avec $\Phi_{\tilde{g}_{0,2}}(s)$:

profil a' :	$l_{90} = 0.280$ nm
profil b' :	$l_{90} = 0.401$ nm
profil c' :	$l_{90} = 0.302$ nm
profil d' :	$l_{90} = 0.263$ nm

Les résultats sont cohérents entre eux. La dispersion des valeurs peut paraître relativement importante, mais elle s'explique par le fait que ces interfaces sont extrêmement minces (section 7.1.2). La moyenne de l'ensemble des valeurs de l_{90} obtenues par la méthode de la phase géométrique donne une largeur des parois de domaines ferroélectriques à 90° de :

$$L = 0.7 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm} \quad (8.3)$$

L'erreur indiquée correspond à l'écart type des valeurs mesurées par rapport à la moyenne. La valeur de l'épaisseur déterminée avec cette méthode est légèrement plus grande que celle obtenue par la méthode peak finding (section 8.3.1) mais reste dans les marges d'erreur calculées. A partir de cette nouvelle estimation de L nous obtenons la valeur suivante pour G_{rs} (éq. 5.7) :

$$G_{rs} = 5.5 \cdot 10^{-11} \pm 2.4 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{F}} \quad (8.4)$$

8.4 Résultats à haute température

Les études à haute température ont été réalisées principalement sur le microscope Hitachi HF2000 FEG.

Nous n'avons pas pu obtenir d'images HRTEM sur le Philips EM430T à cause de l'instabilité du porte-échantillon chauffant dans ce microscope (vibrations). Il n'a non plus été possible d'utiliser le Philips CM300 UT car il n'existe pour l'instant pas de porte-échantillon chauffant adapté à ce microscope. La construction d'un porte-échantillon équipé d'un système de chauffage par un rayonnement laser infrarouge guidé par une fibre optique est en cours de réalisation, mais n'a pas pu être terminé à temps pour pouvoir être utilisé dans le cadre de ce travail.

La résolution de l'HF2000 est inférieure à celle du CM300 et sa configuration n'autorise pas des angles de rotation de la lame aussi élevés (± 10 degrés pour HF2000 contre ± 30 degrés pour le CM300).

Le fait de chauffer introduit des contraintes qui souvent ont pour résultat d'enrouler les bords de l'échantillon. Ainsi, les régions les plus minces de l'échantillon sont généralement inutilisables pour l'étude par haute résolution. Pour cette raison, les clichés HRTEM ont été pris à haute température sur des parties relativement épaisses du cristal.

8.4.1 Mesure de la température

Une des principales difficultés lors des observations avec un chauffage in-situ est de connaître la température T exacte de la plage de l'échantillon étudiée. Le porte-échantillon comporte un thermocouple, mais ce dernier est situé au niveau de la coupelle supportant l'échantillon et la température de ce dernier peut différer de celle indiquée par le thermocouple T_m (principalement à cause du contact thermique imparfait et des pertes par rayonnement). De plus, l'échauffement de la zone étudiée par le faisceau d'électrons, très intense en haute résolution surtout avec un canon à émission de champ, est très difficile à évaluer. Afin d'estimer l'écart entre la température T_m indiquée par le thermocouple et celle de l'échantillon, nous avons étudié sur des figures de diffraction d'aire sélectionnée la variation du rapport c/a en fonction de la température et déterminé la température de transition. La figure 8.11 illustre la courbe obtenue. La température de transition indiquée par le thermocouple est de 510 ± 0.5 °C. En comparant cette valeur à la température critique du PbTiO_3 massif $T_c = 492.2$ °C nous constatons que le décalage est de 18 °C. Notons que cette différence de température varie selon l'échantillon (même si c'est le même matériau) et la fixation de ce dernier dans la coupelle. De plus ce décalage n'est pas identique sur toute la gamme de température étant donné qu'à température ambiante la valeur indiquée par le thermocouple est correcte. Pour cette raison les valeurs de la température T indiquées dans la suite du texte sont corrigées

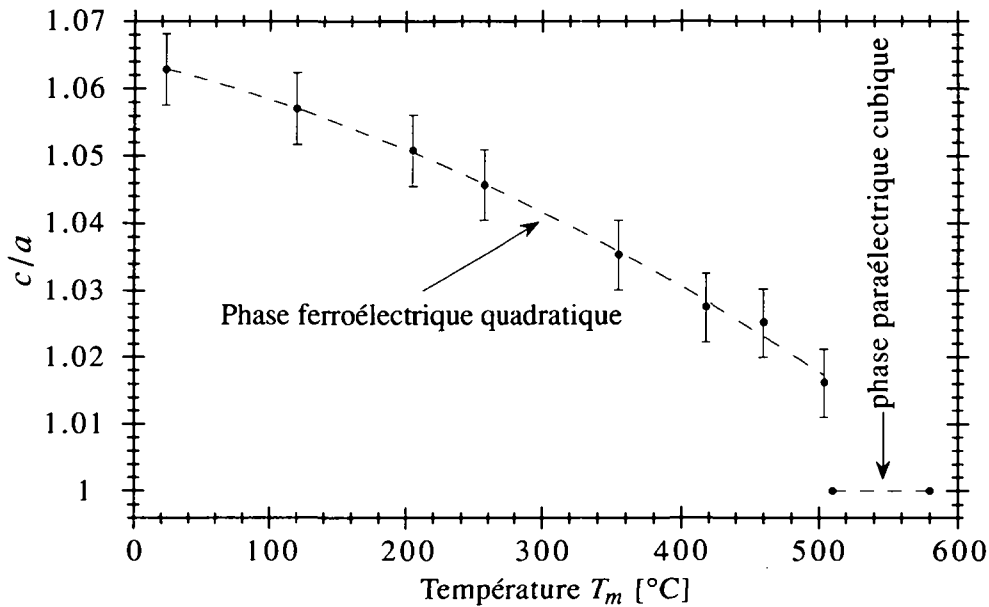


FIG. 8.11 – Variation du rapport des axes quadratiques c/a en fonction de la température à partir de figures de diffraction en aires sélectionnées. La transition a été observée à $T_m = 510$ °C.

par rapport à la température indiquée par le thermocouple T_m selon la relation :

$$T = T_m + \frac{T_c - T_t}{T_t - T_a}(T_m - T_a) \quad (8.5)$$

où T_a est la température ambiante. La relation 8.5 est une interpolation linéaire telle que $T = T_m$ à température ambiante et que $T = T_c$ si $T_m = T_t$. La transition apparaît de manière abrupte ce qui permet de définir T_t assez précisément. En effet, la discontinuité apparaissant au niveau du volume de la maille lors de cette dernière se manifeste, durant les observations en champ clair, par une translation soudaine de la zone observée. Avec ces corrections la variation de c/a mesurée est proche de celle fournie par Haun et *al.* [HFJ⁺87]. A 5 °C de la transition nous avons obtenu un facteur $c/a = 1.016$ ce qui conduit à une déformation des plans très faible au niveau des parois de domaines (déviations théoriques des plans 001 de 0.9° seulement).

8.4.2 Configuration des domaines après un cycle de chauffage

En dessus de la température de transition le cristal ne contient plus de parois de domaines. Les domaines réapparaissent dès que la température est de nouveau abaissée en dessous de T_t . Toutefois, la configuration des domaines ferroélectriques obtenue après que l'échantillon ait transité par la phase paraélectrique est totalement différente de la configuration d'origine. Les domaines ainsi reformés sont



FIG. 8.12 – Cliché en champ clair de la configuration des domaines dans un échantillon ayant subi un cycle de chauffage au delà de la température de transition. Les "trous" correspondent à des régions où la structure du cristal s'est décomposée à cause d'une température trop élevée.

généralement extrêmement fins (les plus petits n'ayant que quelques nanomètres d'épaisseur) et leur nombre est par conséquent très élevé. Ceci provient certainement de l'épaisseur réduite de la lame et n'est certainement pas représentatif du cristal massif. L'image en champ clair de la figure 8.12 montre un exemple de la configuration des domaines que l'on peut obtenir après un cycle de chauffage de l'échantillon au dessus de la température critique. Sur ce cliché les parois apparaissant comme des lignes fines sont vues debout, alors que celles qui apparaissent plus épaisses et à 45° des précédentes correspondent à des parois inclinées d'environ 45° par rapport au faisceau d'électrons. Une partie de cristal a été détruite lors d'un chauffage trop important (T proche de 700°C) formant ainsi les "trous" visibles sur la figure 8.12. Même lorsque le cristal n'est pas ainsi endommagé la configuration particulière des domaines et les très nombreux plis de la lame après un cycle de chauffage nous empêchent de réutiliser l'échantillon pour l'étude de la largeur de parois de domaines. Ainsi l'élargissement des parois de domaines ne peut-être étudié qu'en montée en température, c'est pourquoi aucune mesure en descente de température n'a été réalisée.

8.4.3 Observations HRTEM des parois de domaines à 90° à haute température

Les figures 8.13 et 8.14 montrent une série d'images HRTEM d'une paroi de domaines à 90° prises sur l'axe de zone $[010]$ pour des températures de plus en plus élevées.

Nous n'avons acquis aucune image entre la température ambiante et $T_m = 205^\circ\text{C}$ à cause du fait que la contamination de l'objet est très importante dans cette gamme de température et qu'il faut éviter de détériorer la qualité de l'échantillon pour la suite des mesures. Il faut aussi limiter le nombre de points de mesure afin de ne pas laisser trop longtemps la zone d'intérêt sous le faisceau et de limiter les dégâts d'irradiation (il ne faut que quelques minutes pour que ceux-ci deviennent visibles). De plus, du point de vue théorique, les variations prédites aussi bien de la polarisation que de la largeur des parois sont relativement faibles pour des températures aussi éloignées de la transition de phase.

La transition de phase de l'ensemble du cristal a été observée à $T_m = T_l = 502 \pm 0.5^\circ\text{C}$, mais il n'a pas été possible de stabiliser la région sous le faisceau d'électrons pour une température supérieure à $T_m = 494 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ($T = 482.2 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Les causes probables de ce phénomène sont l'échauffement local de la lame par le faisceau et les effets de charges toujours présents bien qu'atténués par la présence d'une couche de carbone à la surface de l'échantillon. La dérive thermique de l'objet a pu être limitée en le laissant se stabiliser pendant 20 à 60 minutes, avec la vanne du canon fermée pour éviter les dégâts d'irradiation, avant chaque exposition et entre chaque correction de l'alignement de l'axe de zone. Malgré ces précautions la dérive ne peut être complètement supprimée, principalement à cause des perturbations engendrées par le faisceau, et les temps de pause

ont dû être raccourcis. Par conséquent, l'information de groupes de 2x2 pixels de la matrice de la caméra CCD a dû être fusionnée en un seul pixel afin de diminuer le bruit de lecture (mode "binned" = lecture en parallèle de 2x2 registres). Il s'en suit une réduction de l'échantillonnage de l'image. En outre, le canon du microscope utilisé présentait des instabilités (vibrations) c'est pourquoi on remarque que sur l'ensemble des images HRTEM des figures 8.13 et 8.14 la série de plans 001 apparaissant presque verticale sur l'image est beaucoup mieux transmise que les autres séries. Ceci nous a conduit à abandonner la méthode peak finding pour la mesure de l'épaisseur des parois. La méthode de la phase géométrique qui permet de mesurer l'épaisseur en n'analysant qu'une seule série de plans reste parfaitement adaptée.

8.4.4 Mesure de l'épaisseur des parois de domaines à haute température

Les profils de la phase géométrique sont dessinés sur les graphes des figures 8.15, 8.16, 8.17 et 8.18 ainsi que les courbes ajustées lors de la détermination du paramètre l_{90} . La fréquence spatiale de référence \bar{g}_0 de la phase géométrique correspond à la série de plan 001 de l'un des domaines. Le centrage sur le pic 001 varie parfois d'une température à l'autre. Cela n'a pas d'incidence sur les estimations de l'épaisseur puisque les paramètres m_1 et m_2 (voir éq. 7.10) sont laissés libres lors de la procédure d'ajustement. Pour chaque température nous avons fait figurer 3 profils différents afin d'illustrer la dispersion des valeurs obtenues pour l_{90} . Les oscillations parfois importantes visibles sur les profils expérimentaux proviennent non seulement du bruit mais aussi de l'échantillonnage réduit de l'image. Celui-ci n'est approximativement que de 8x8 pixels par maille. Pour l'augmenter on peut renoncer à l'utilisation du mode "binned" lors de l'acquisition des images sur la caméra CCD. Cependant on augmente alors de façon trop importante soit le bruit, si l'on garde le même temps pause, soit la dérive de l'échantillon en cas de pauses plus longues. Il est aussi envisageable d'augmenter le grandissement mais cela conduit à réduire la taille de la zone observée. A haute température la déviation des plans est faible et se prolonge sur une plus longue distance (accroissement de l'épaisseur). Néanmoins, pour que la procédure d'ajustement aboutisse à des résultats fondés, il est impératif que le profil s'étende jusqu'à une distance suffisamment éloignée de l'interface afin de rendre précise la détermination des pentes des droites (m_1 et m_2) vers lesquelles la phase tend asymptotiquement. C'est pourquoi nous n'avons pas recouru à un grandissement plus important.

Le tableau 8.1 résume l'ensemble des valeurs de l_{90} obtenues pour les différentes températures. Les valeurs moyennes de l_{90} sont également indiquées ainsi que l'écart type. La figure 8.19 représente la largeur de la paroi $L = 2l_{90, moy}$ en fonction de la température T .

Plutôt que de fixer individuellement l'erreur pour chaque température à partir de l'écart type correspondant, nous avons assigné une erreur relative de 30% pour toutes les mesures. Cette valeur est basée sur le rapport de l'écart type et de $l_{90, moy}$

pour $T_m = 300$ °C, température à laquelle ce rapport est maximum (30.2%). Ceci est justifié par le faible nombre de mesures qui ne permettent pas d'avoir une statistique suffisante. Les prévisions de l'élargissement des parois de domaines obtenues à partir des théories phénoménologiques sont également représentées sur la figure 8.19. A $T = 482.2 \pm 0.5$ °C, nos observations montrent que les parois de domaines sont environ 8 fois plus larges qu'à température ambiante. Cet élargissement est nettement supérieur à celui prévu par le modèle de Cao et Cross appliqué au PbTiO_3 [CC91] (chapitre 5). En effet, cette théorie et l'approximation présentée à la section 5.2 conduisent à l'expression de l'éq. 5.7 pour l'épaisseur et le rapport attendu entre les épaisseurs des parois à T_c et à température ambiante n'est que de 2.6. Ce faible accroissement apparaît sur la courbe *a* de la figure 8.19 obtenue avec la valeur du coefficient de couplage du gradient $G_{r,s}$ déduite des mesures faites à température ambiante.

La simplification du modèle proposée par Cao et Cross (section 4.3.2) et l'expression de l'éq. 4.65 de l_{90} prévoit elle-aussi un élargissement trop faible (courbe *b* sur la figure 8.19).

Nous avons également illustré (courbe *c*) les prévisions du modèle de Ginzburg-Landau en P^6 sans couplage élastique (section 4.2). Les coefficients utilisés sont $\alpha_0 = 7.5299 \cdot 10^5 \text{ mF}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\beta = -2.9008 \cdot 10^8 \text{ m}^5\text{C}^{-2}\text{F}^{-1}$, $\gamma = 1.5636 \cdot 10^9 \text{ m}^9\text{C}^{-4}\text{F}^{-1}$ et $T_0 = 478.8$ °C. Le coefficient de couplage du gradient κ a été estimé dans un premier temps comme pour les autres modèles à partir de la largeur des parois de domaines à température ambiante. La valeur trouvée est $\kappa = 5.1 \cdot 10^{-11} \pm 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3\text{F}^{-1}$. L'élargissement des parois attendu avec ce modèle est supérieur à celui du modèle de Cao et Cross mais reste inférieur à celui mesuré expérimentalement. Nous pouvons aussi à l'instar de Foeth [Foc99] estimer κ en ajustant l'expression de l_{90} de l'éq. 4.28 avec κ comme paramètre libre aux valeurs de $l_{90_{\text{ moy}}}$ mesurées sur l'ensemble de la gamme de températures étudiée. Le résultat obtenu est $\kappa = 1.3 \cdot 10^{-10} \pm 0.16 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3\text{F}^{-1}$. La courbe *d* sur la figure 8.20 montre qu'en adaptant cette valeur de κ la largeur des parois est surestimée à basse température. Finalement, mentionnons que l'accord entre ce modèle et nos résultats est meilleur si l'on modifie notre échelle de température de sorte de faire coïncider $T_m = 494$ °C et T_c comme cela a été fait dans la figure 8.20, dans ce cas $\kappa = 8.0 \cdot 10^{-11} \pm 0.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3\text{F}^{-1}$. La transition de phase de l'ensemble de l'échantillon a eu lieu à $T_m = 502$ °C, mais il est possible que la région sous le faisceau soit plus chaude et transite plus tôt. Ceci expliquerait aussi pourquoi la zone observée de l'échantillon n'a pas pu être stabilisée à des températures supérieures à $T_m = 494$ °C. Rappelons cependant que le modèle en P^6 convient normalement mieux à l'étude des parois de domaines à 180° qu'à 90° .

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer le désaccord constaté entre les prédictions du modèle Cao et Cross et les résultats expérimentaux. On peut tout d'abord mettre en doute les approximations introduites dans le système d'éq. 4.56 et 4.57 afin de le simplifier et de le rendre soluble analytiquement. Néanmoins le problème se situe peut-être dans les bases mêmes de ce modèle. Une des hypothèses

T_m [°C]	T [°C]	$l_{90,1}$ [nm]	$l_{90,2}$ [nm]	$l_{90,3}$ [nm]	$l_{90,moy}$ [nm]	écart type [nm]
20	20				0.345	0.072
205	200.4	0.425	0.504	0.325	0.418	0.090
300	293.0	0.602	0.468	0.848	0.639	0.193
400	390.5	0.927	1.072	1.125	1.041	0.103
452	441.2	1.208	1.287	1.323	1.273	0.059
480	468.5	1.351	1.595	1.658	1.535	0.162
490	478.3	2.748	2.207	2.384	2.446	0.276
494	482.2	2.676	2.233	3.307	2.739	0.540

TABLE 8.1 – *Récapitulatif des valeurs des paramètres d'épaisseur l_{90} mesurés en fonction de la température ainsi que de leurs moyennes $l_{90,moy}$ et leurs écarts types (les valeurs à température ambiante sont celles présentées dans la section 8.3.2).*

de base postule que tous les coefficients sont constants dans le développement de l'énergie libre, ce qui n'est probablement pas le cas de nombre d'entre eux. En particulier, nous savons que les valeurs des coefficients élastiques C_{11} et C_{33} du PbTiO_3 à température ambiante sont très différentes l'une de l'autre alors que le modèle les considère comme égales (symétrie cubique). De plus ce modèle est macroscopique et basé sur la théorie de l'élasticité qui n'est peut-être plus adéquate pour décrire des parois aussi minces que celles que nous avons étudiées.

8.5 Discussion des résultats

Des mesures, à température ambiante, par HRTEM de l'épaisseur des parois de domaines ferroélectriques à 90° dans des couches minces de PbTiO_3 déposées sur un substrat ont déjà été rapportées par Stemmer et *al.* [SSER94, Ste95] ainsi que par Ross et *al.* [RKS⁺97]. Leurs résultats concluent que la largeur de ces parois est respectivement de $L = 1.0 \pm 0.3$ nm et 1 nm. En comparant ces résultats aux nôtres nous voyons que nos mesures de la largeur aboutissent systématiquement à des valeurs inférieures: $L = 0.6 \pm 0.2$ nm pour la méthode peak finding et $L = 0.7 \pm 0.2$ nm pour la méthode de la phase géométrique. Ces résultats restent cependant du même ordre de grandeur et sont compris dans les marges d'erreur. En outre, notons que Stemmer, qui utilise une méthode peak finding semblable à la notre bien qu'elle y inclut une procédure de corrélation mixte, fixe le centre de l'interface sur un plan oxygène ou sur un plan de plomb dans sa procédure d'ajustement de $d_1(s)$ et de $d_2(s)$. Cette contrainte supplémentaire conduit à un paramètre l_{90} supérieur à celui obtenu en laissant le centre de l'interface libre. De plus, on ne peut pas exclure un effet du substrat sur la largeur des parois de domaines dans les films ferroélectriques.

La variation de la largeur des parois de domaines avec la température dans

le PbTiO_3 massif a été déterminée par Foeth [Foe99]. Ces résultats proviennent de l'étude quantitative du contraste des franges produites par des parois de domaines (inclinées par rapport au faisceau) sur les images en champ sombre en faisceau faible. Les valeurs résultant de cette méthode sont nettement supérieures aux nôtres pour les basses températures ($L = 2.8 \pm 0.8$ nm à température ambiante). Par contre à haute température la différence est moins importante: Foeth trouve $L = 8.9 \pm 2.7$ nm à $T = 485.2$ °C que nous pouvons comparer à la valeur $L = 5.48 \pm 1.64$ nm que nous avons mesurée à $T = 482.2$ °C. Une des causes possibles des écarts entre ces estimations pourrait être la différence des épaisseurs des zones de l'échantillon observées lors de l'application des deux méthodes. En haute résolution celle-ci est idéalement inférieure à 20 nm alors qu'en faisceau faible elle peut atteindre 200 nm. Il est aussi important de noter que nos investigations à température ambiante ont été réalisées sur des régions très minces (< 10 nm) alors qu'à haute température nous avons dû utiliser des épaisseurs de cristal plus importantes ($\approx 30 - 40$ nm), ce qui pourrait expliquer le meilleur accord entre nos résultats et ceux de Foeth à haute température. La modélisation de la distorsion du réseau au voisinage de la paroi est aussi différente dans les deux méthodes et la variation du rapport des axes quadratiques c/a avec la température n'a pas été prise en compte dans la description de l'interface par Foeth.

Les seules autres mesures existantes, à notre connaissance, de la largeur des parois de domaines ferroélectriques à haute température proviennent de Zhang et al. qui utilisent la technique de l'holographie électronique [ZJAN94] sur des cristaux de BaTiO_3 . Leurs résultats présentent, d'après leurs auteurs, un bon accord avec le modèle de Ginzburg-Landau en P^6 [Ish89] et celui de Zhirnov [Zhi59]. Néanmoins leurs mesures s'arrêtent à $T = 95$ °C soit 30°C en dessous de T_c et seul un point de mesure semble montrer un élargissement de la paroi avec la température. L'avantage de leur méthode résiderait dans l'observation directe de la polarisation [ZJZ⁺93, ZHJ92] mais comme l'ont fait remarquer Cao et Randall [CR93] l'écrantage au moins partiel de celle-ci par des charges libres peut perturber sérieusement les résultats.

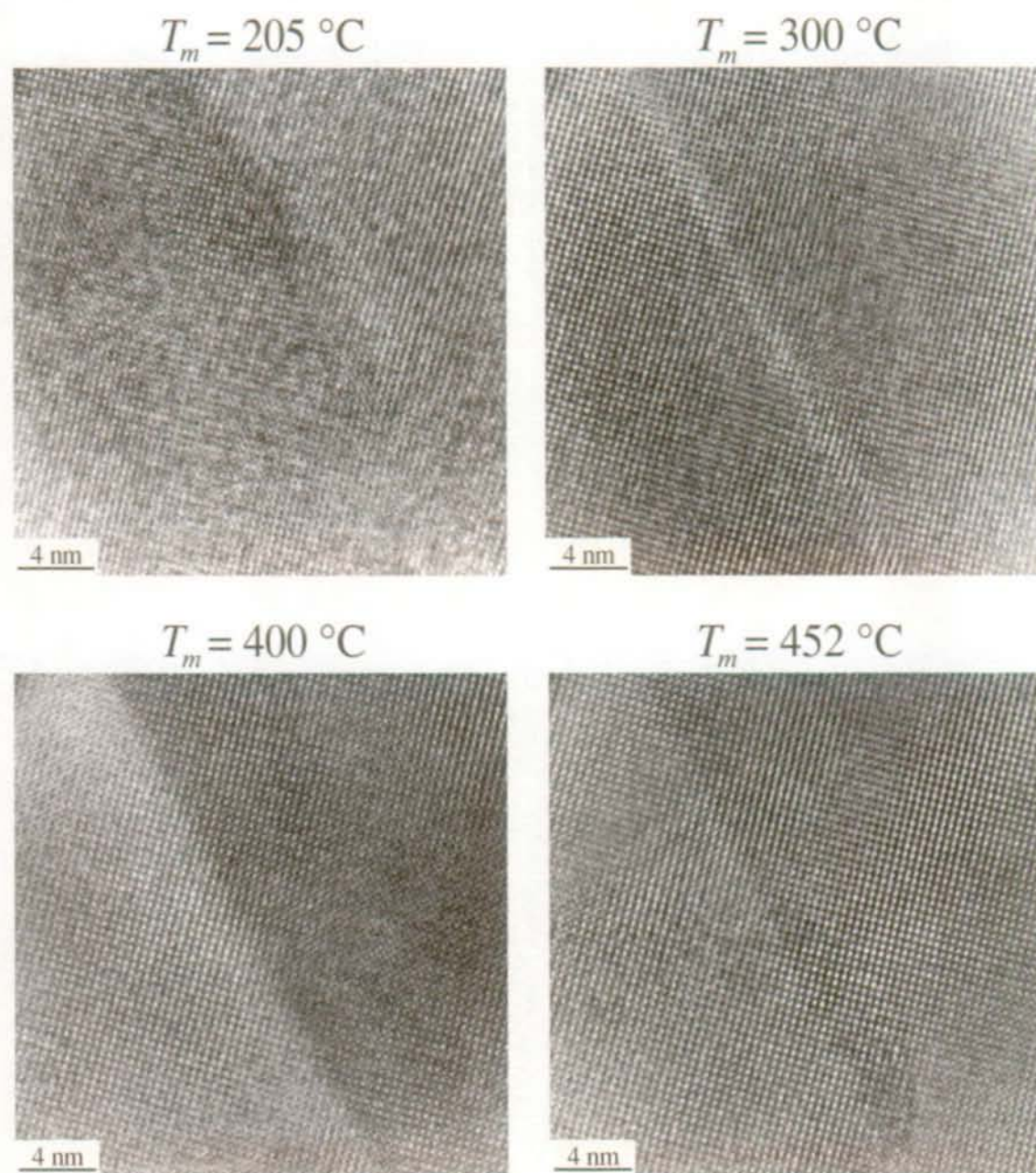


FIG. 8.13 - Observations HRTEM d'une paroi de domaines ferroélectriques à 90° effectuées sur l'axe de zone $[010]$ pour des températures croissantes.

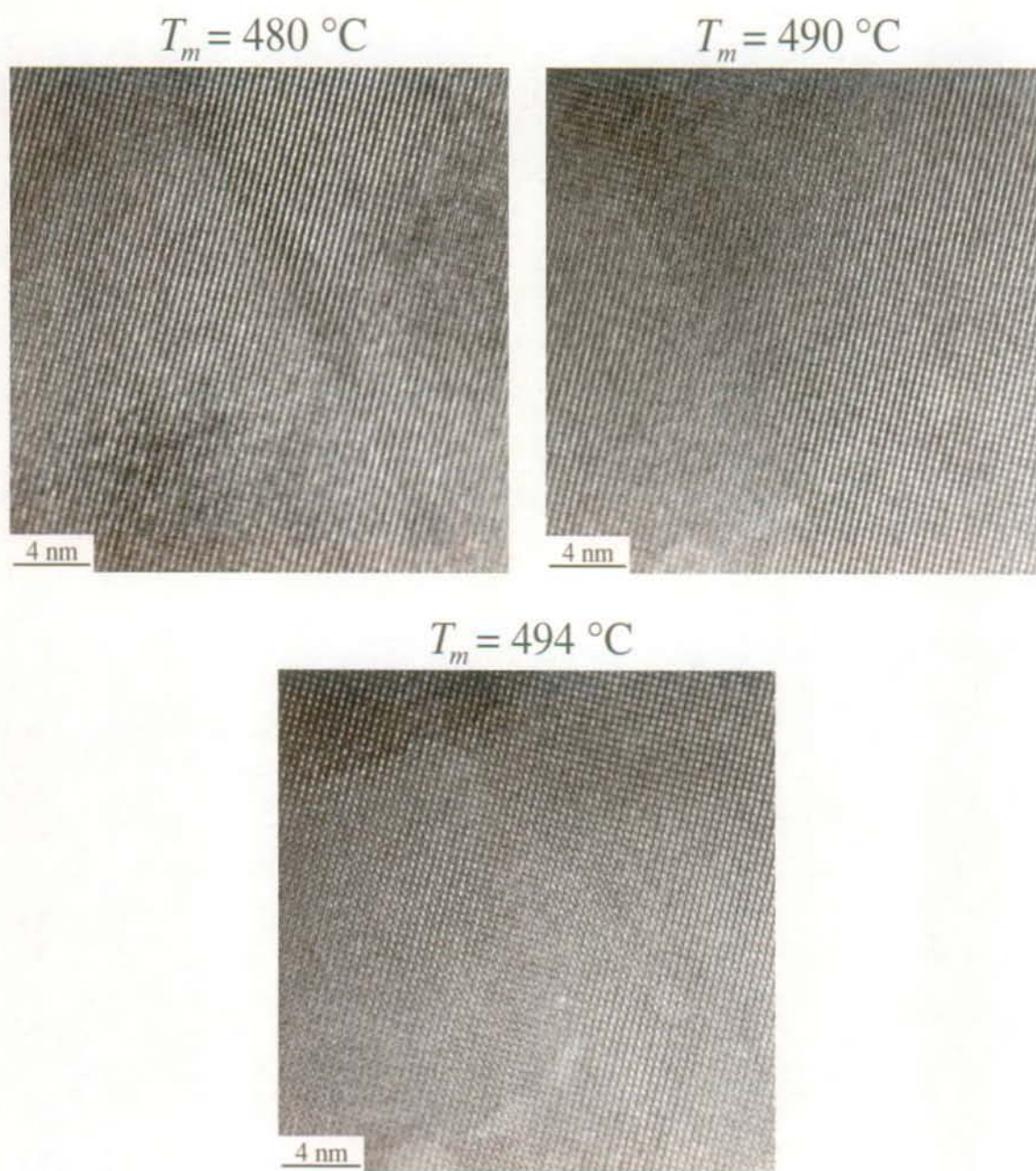


FIG. 8.14 - suite de la figure 8.13.

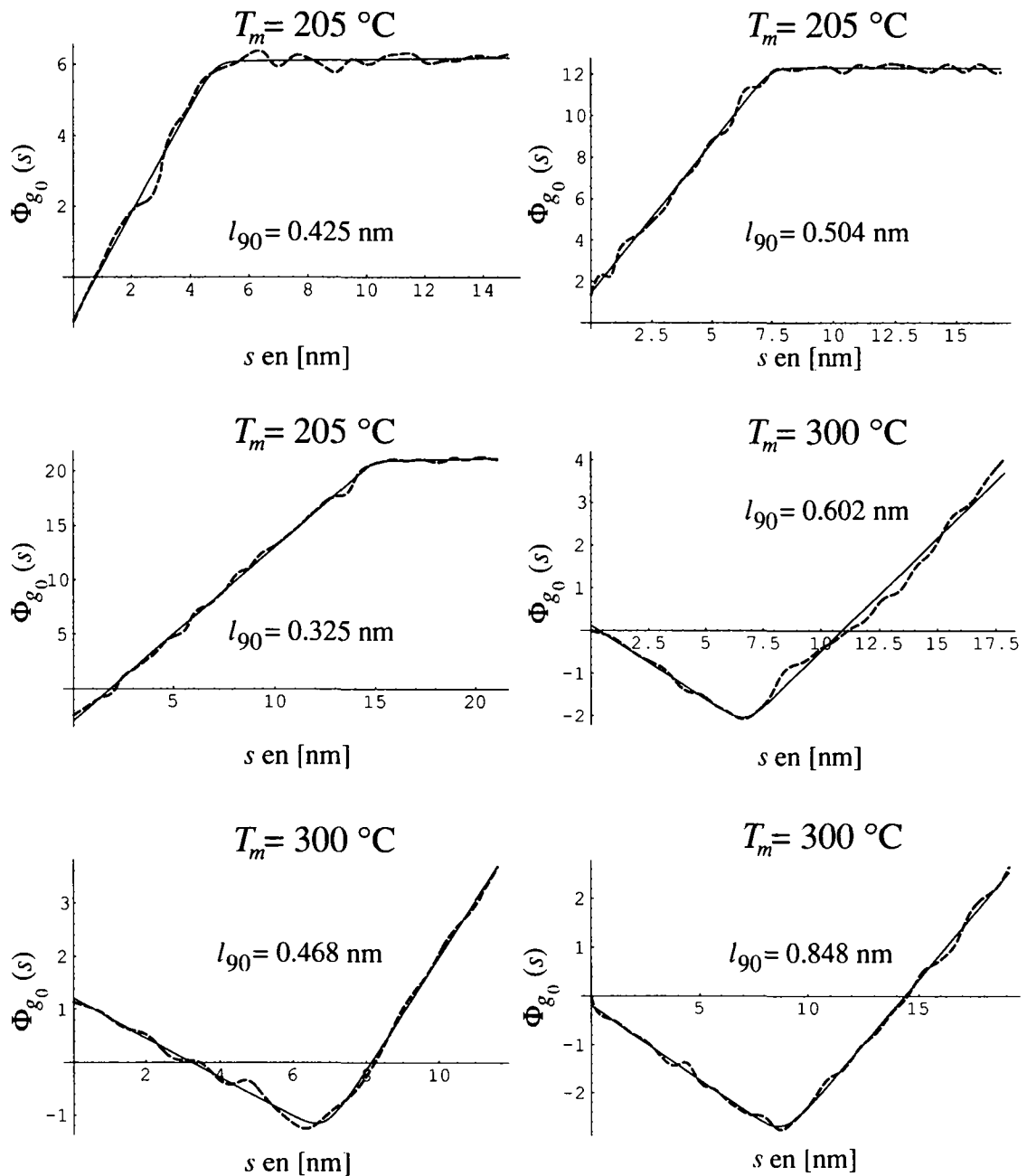


FIG. 8.15 - Profils expérimentaux de la phase géométrique de la série de plans 001 (traitsillés) à différentes températures; les courbes ajustées (traits continus) pour la détermination de l'épaisseur $L = 2l_{90}$ sont superposées aux profils expérimentaux. Trois profils sont présentés pour chaque température.

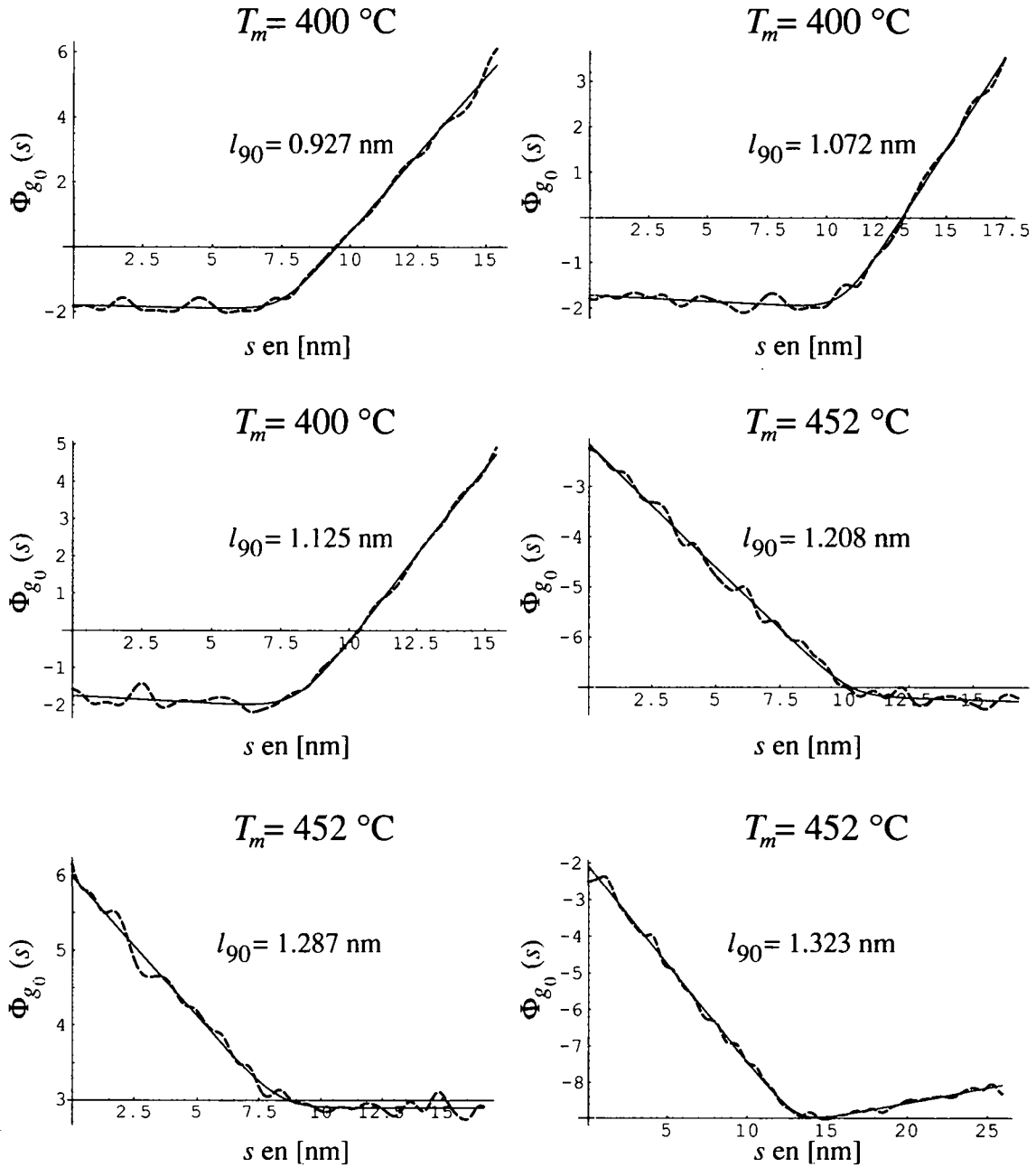


FIG. 8.16 - Suite de la figure 8.15.

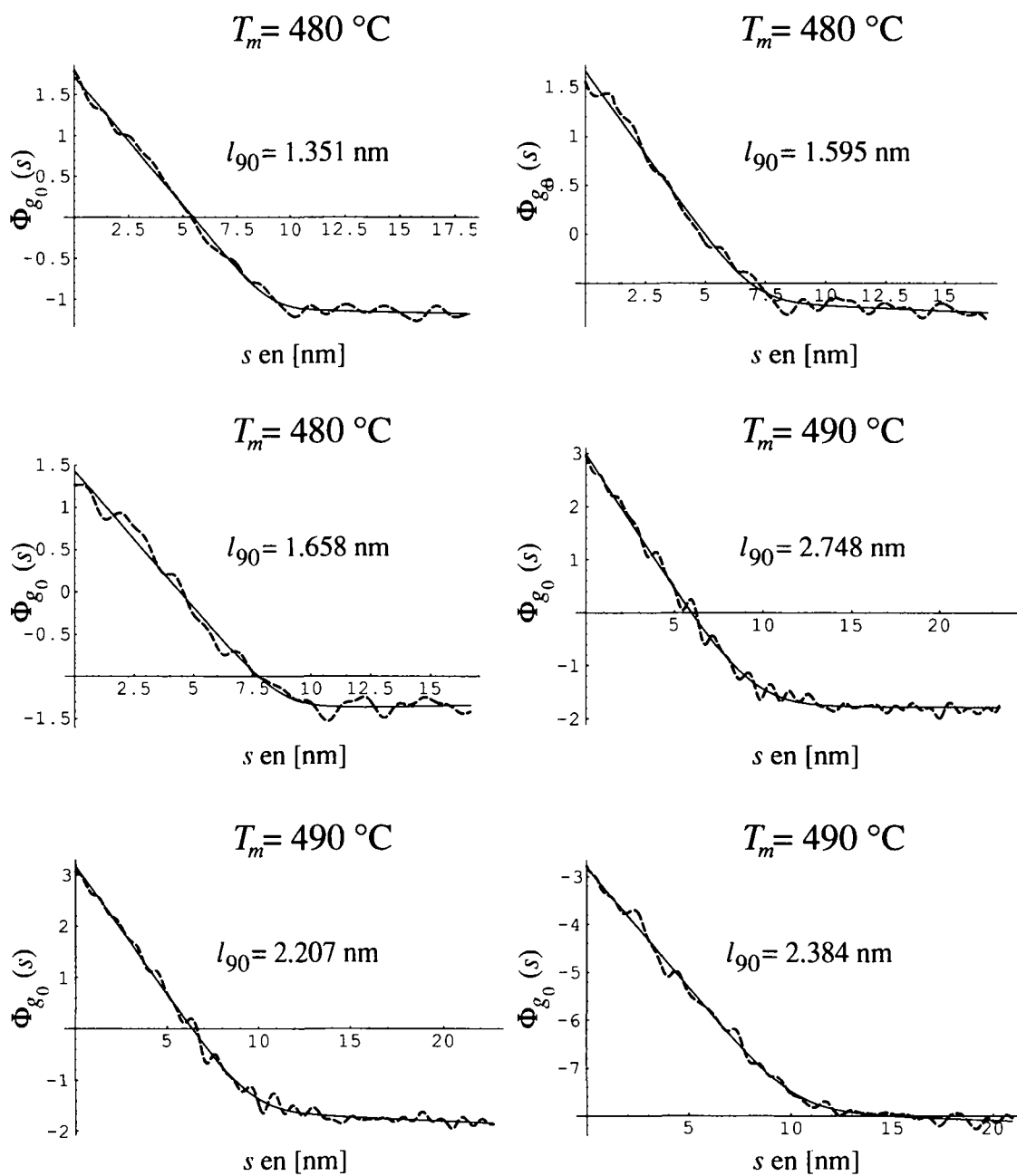


FIG. 8.17 - Suite des figures 8.15 et 8.16.

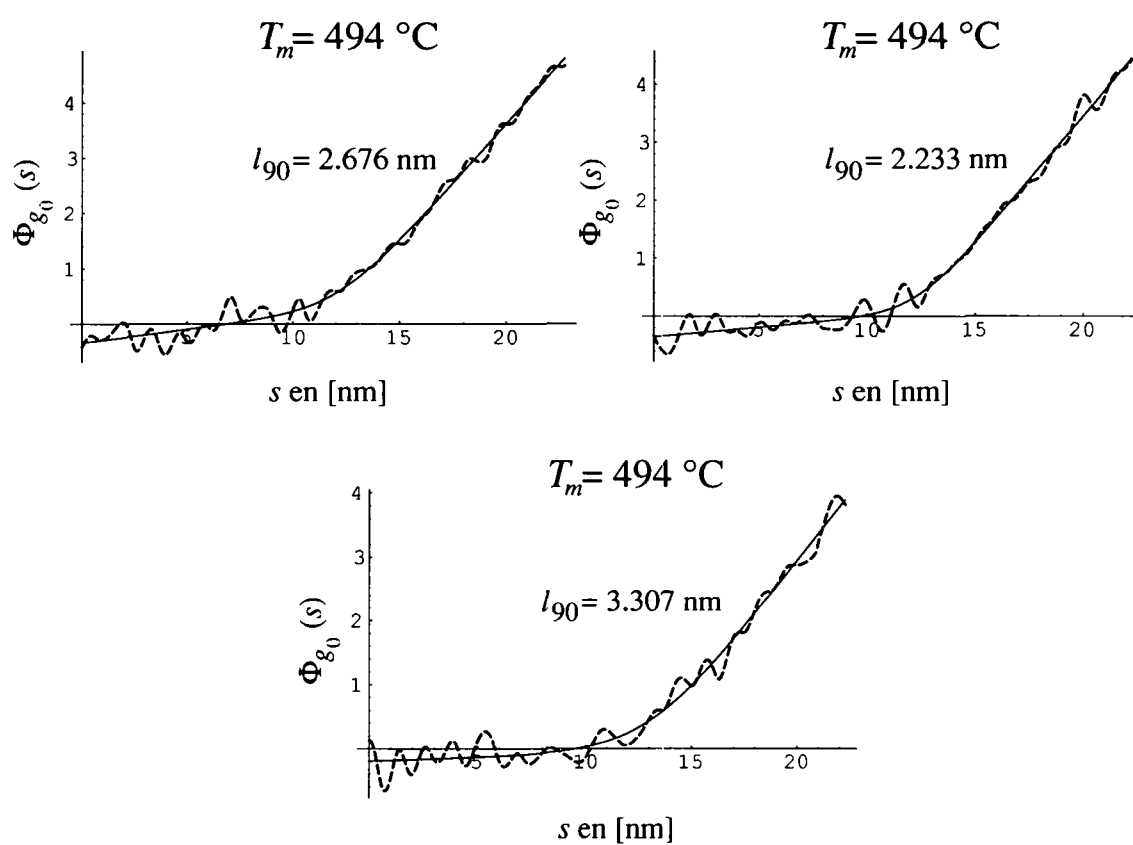


FIG. 8.18 – Suite des figures 8.15, 8.16 et 8.17.

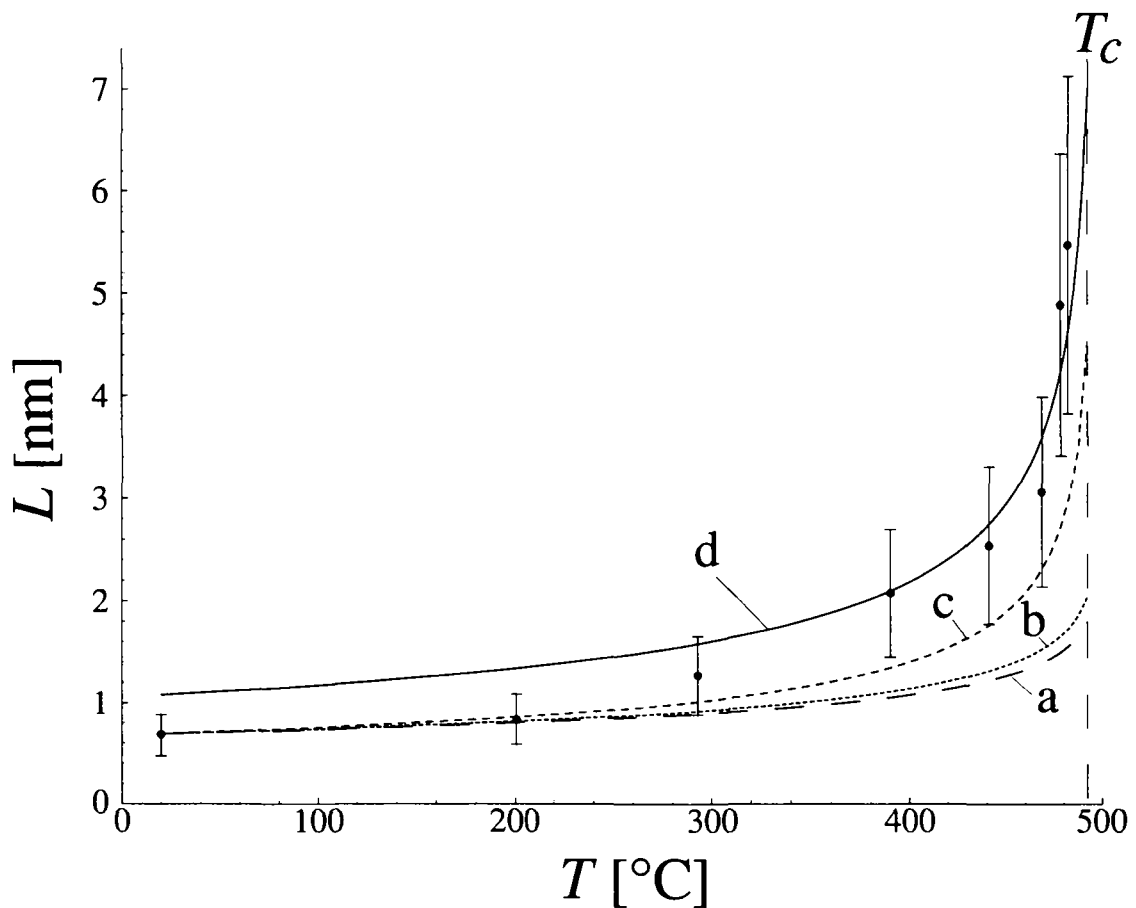


FIG. 8.19 – Dépendance expérimentale en température de la largeur L des parois de domaines ferroélectriques à 90° dans PbTiO_3 . Les courbes a, b et c correspondent aux prédictions de l'élargissement des parois issues des théories phénoménologiques où le coefficient de couplage du gradient a été déterminé à partir de l'épaisseur à température ambiante. a Modèle de Cao et Cross dans l'approximation présentée à la section 5.2. b Même modèle que a mais dans l'approximation des auteurs du modèle (section 4.3.2). c Modèle de Ginzburg-Landau en P^6 (4.2). La courbe d est obtenue avec le même modèle que c mais en déterminant le coefficient de couplage du gradient sur l'ensemble de la gamme de température.

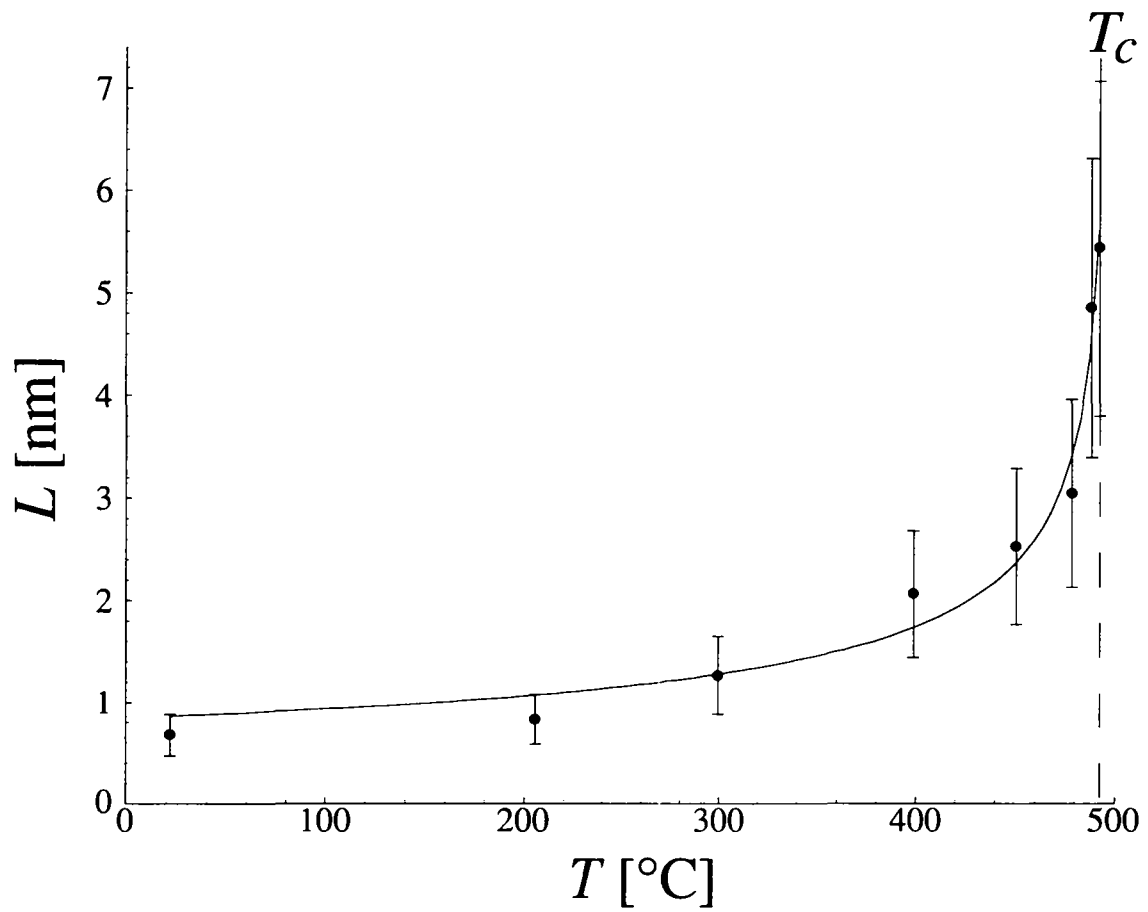


FIG. 8.20 – Dépendance expérimentale en température de la largeur L des parois de domaines. Par rapport à la figure 8.19, l'échelle des températures a été modifiée pour faire coïncider $T_m = 494$ °C et T_c . La courbe représente l'élargissement théorique obtenu avec le modèle de Ginzburg-Landau en P^6 .

Chapitre 9

Conclusion

Nous avons montré au cours de ce travail que la microscopie électronique à transmission à haute résolution était une technique efficace pour l'étude de la structure des parois de domaines à haute température. A l'aide de cette technique, il a été possible, à partir de l'examen de la déformation du réseau cristallin, de déterminer la largeur L des parois de domaines ferroélectriques à 90° dans le PbTiO_3 . Les interfaces sont non chargées comme le montre la configuration des vecteurs de polarisation visibles sur les clichés. A température ambiante, deux méthodes différentes d'analyse numériques des images HRTEM ont été utilisées. La première méthode est basée sur le calcul précis des centres des taches intenses qui peuvent apparaître selon les conditions expérimentales sur les images HRTEM et qui représentent les nœuds du réseau. La seconde méthode utilise l'information contenue dans une portion circulaire réduite du spectre de puissance autour de la réflexion d'une série de plans pour extraire l'information concernant la déformation de ces plans. Les résultats obtenus sont $L = 0.6 \pm 0.2$ nm avec la première méthode, et $L = 0.7 \pm 0.2$ nm avec la seconde. Ces valeurs sont proches de celles trouvées par Spycher, Stemmer, Ross et Foeth [Spy91, SSER94, RKS⁺97, FSB99]. L'élargissement thermique a pu être mesuré, pour la première fois par HRTEM, jusqu'au voisinage de la transition grâce au chauffage in-situ du cristal. Près de T_c la largeur des parois de domaines atteint $L = 5.5 \pm 1.6$ nm ce qui représente une valeur 8 fois plus élevée qu'à température ambiante. Cet élargissement est nettement supérieur à celui prévu par la théorie de Cao et Cross [CC91]. Ce désaccord entre la théorie et nos résultats provient vraisemblablement de la dépendance en température, négligée dans ce modèle, des coefficients dans le développement de la densité d'énergie libre.

Bien que l'utilisation des théories phénoménologiques soit courante pour la description des propriétés des céramiques ferroélectriques, nos résultats ainsi que ceux de Foeth (employant la microscopie électronique à transmission en faisceau faible [Foe99, FSSB99]) mettent en évidence que ces théories semblent inadéquates pour décrire quantitativement la dépendance en température de la largeur des parois de domaines. L'élargissement thermique des parois observé semble mieux coïncider avec les prédictions du modèle de Ginzburg-Landau développé en P^6 [Ish89], bien que

celui-ci soit normalement mieux approprié à la description de parois de domaines à 180° . La valeur du coefficient du gradient de couplage déterminée sur l'ensemble de la gamme des températures étudiées est $\kappa = 1.3 \cdot 10^{-10} \pm 0.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3\text{F}^{-1}$ ce qui est inférieur à celle rapportée par Foeth qui observe des régions du cristal plus épaisses.

La précision de nos résultats a principalement été limitée par les moyens expérimentaux disponibles. Un microscope plus performant en terme de résolution et de stabilité du canon permettrait encore d'améliorer la qualité des images HRTEM, en particulier d'augmenter l'échantillonnage des images numériques. C'est pourquoi nous avons entrepris la construction d'un porte-échantillon muni d'un système de chauffage par rayonnement laser infrarouge guidé par une fibre optique pour le microscope CM 300 UT pour des mesures ultérieures. L'incertitude sur la température exacte de l'échantillon lors des expériences de chauffage in-situ est également une source d'erreur qui peut jouer un rôle important près de la température critique où la variation de L avec la température est rapide. Pour y remédier il faudrait connaître précisément quel est l'apport de chaleur supplémentaire fourni à la zone observée par le faisceau d'électrons. Ce sujet est l'un des problèmes fondamentaux de toutes les expériences de chauffage in-situ dans un TEM et certainement l'un des plus difficiles à résoudre.

Il serait intéressant de réaliser des études similaires non seulement sur d'autres ferroélectriques du premier ordre, mais aussi sur des perovskites présentant une transition de deuxième ordre voire sur des matériaux purement ferroélastiques. En effet notre approche peut directement s'appliquer aux autres perovskites ferroélectriques présentant aussi une transition de phase O_h-C_{4v} comme par exemple BaTiO_3 ou $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. Elles fourniraient alors d'autres données pour tester les prédictions des théories phénoménologiques. Par ailleurs, des investigations par notre technique sur des cristaux présentant une transition de phase du second ordre $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ avec $x > 0.52$ pourraient permettre de mesurer l'exposant critique ω . Néanmoins cela nécessiterait d'adapter le modèle décrivant la déformation des plans car la phase ferroélectrique de cette solution solide n'est plus quadratique mais rhomboédrique. Il serait alors envisageable d'étudier des zones très minces du cristal et de mettre en évidence des effets propres aux systèmes 2-D. Finalement, comme notre technique se base principalement sur les déformations du réseau, elle peut être directement adaptée à l'étude des parois de domaines purement ferroélastiques, où l'effet dû à la charge de l'échantillon serait absent.

Bibliographie

- [BAC81] G. R. Barsch, B. N. N. Achar, and L. E. Cross. Landau-Devonshire Theory with Rotationally Invariant Expansion Coefficients. *Ferroelectrics*, 35:187–190, 1981.
- [BAK92] J. Benedict, R. Anderson, and S. J. Klepeis. Recent Developments in the Use of the Tripod Polisher for TEM Specimen Preparation. *Mat. Res. Soc. Proc.*, 254:121–140, 1992.
- [BL86] L. A. Bursill and P. J. Lin. Electron Microscopic Studies of Ferroelectric Crystals. *Ferroelectrics*, 70:191–203, 1986.
- [BLS65] F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger. Interfacial Density Profile for Fluids in the Critical Region. *Phys. Rev. Lett.*, 15(15):621–623, October 1965.
- [CC91] W. Cao and L. E. Cross. Theory of tetragonal twin structures in ferroelectric perovskites with a first-order phase transition. *Phys. Rev. B*, 44(1):5–12, 1991.
- [CM57] J. M. Cowley and A. F. Moodie. Mutislice. *Acta Cryst.*, 10:609, 1957.
- [CR93] W. Cao and C. Randall. Theory on the Fringe Patterns in the Study of Ferroelectric Domain Walls Using Electron Holography. *Solid State Communications*, 86(7):435–439, 1993.
- [CRW69] D. J. H. Cockayne, I. L. F. Ray, and M. J. Whelan. Investigation of Dislocation Strain Fields using Weak Beam. *Phil. Mag.*, 20:1265–1270, 1969.
- [Dev49] A. F. Devonshire. Theory of Barium Titanate. Part I. *Phil. Mag.*, 40:1040, 1949.
- [Dev51] A. F. Devonshire. Theory of Barium Titanate. Part II. *Phil. Mag.*, 42:1065, 1951.
- [Dér66] M. Déri. *Ferroelectrics Ceramics*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1966.
- [FGSY85] E. G. Fesenko, V. G. Gavrilachenko, A. F. Semenchov, and S. M. Yufatova. Domain structure formation laws for multiaxial ferroelectric crystals. *Soviet Physics-Solid State*, 27(4):1193–1200, April 1985.
- [FHS86a] H. A. Ferwerda, B. J. Hoenders, and C. H. Slump. Fully relativistic treatment of electron-optical image formation based on the Dirac equation. *Optica Acta*, 33(2):145–157, February 1986.

- [FHS86b] H. A. Ferwerda, B. J. Hoenders, and C. H. Slump. The fully relativistic foundation of linear transfer theory in electron optics based on the Dirac equation. *Optica Acta*, 33(2):159–183, February 1986.
- [FIW90] M. D. Fontana, H. Idrissi, and K. Wojcik. Displacive to Order-Disorder Crossover in the Cubic-Tetragonal Phase Transition of PbTiO_3 . *Europhysics Letters*, 11(5):419–424, 1990.
- [Foe99] M. Foeth. *Determination of the Thermal Broadening of Ferroelectric Domain Walls Using Quantitative Transmission Electron Microscopy*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 1999.
- [Fra73] J. Frank. The Envelope of Electron Microscopic Transfer Functions for Partially Coherent Illumination. *Optik*, 38(5):519–536, 1973.
- [Fra82] J. Frank. New methods for averaging non-periodic objects and distorted crystals in biologic electron microscopy. *Optik*, 63(1):67–89, December 1982.
- [FSB99] M. Foeth, P. Stadelmann, and P.-A. Buffat. Quantitative determination of the thickness of ferroelectric domain walls using weak beam transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 75(4):203–213, 1999.
- [FSSB99] M. Foeth, A. Sfera, P. Stadelmann, and P.-A. Buffat. A comparison of HREM and Weak Beam Transmission Electron Microscopy for the quantitative measurement of the thickness of ferroelectric domain walls. *accepté pour publication dans Journal of Electron Microscopy*, 1999.
- [Fuj61] K. Fujiwara. Relativistic dynamical theory of electron diffraction. *J. Phys. Soc. Japan*, 16:2226–2238, 1961.
- [FW69] S. Fisk and B. Widom. Structure and Free Energy of the Interface between Fluid Phases in Equilibrium near the Critical Point. *J. Chem. Phys.*, 50(8):3219–3227, 1969.
- [GL50] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. xxx. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20:1064, 1950.
- [Hae91] G. H. Haertling. Ferroelectric thin films for electronic applications. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9(3):414–420, May 1991.
- [HB62] C. J. Humphreys and E. G. Bithell. Electron Diffraction Techniques. In J. M. Cowley, editor, *IUCr Monographs on Crystallography*, volume 1, pages 75–152. Oxford University Press, New York, 1962.
- [HB68] A. Howie and Z. S. Basinski. Approx. of the dynamical theory of diffraction contrast. *Phil. Mag.*, 17:1039–1063, 1968.
- [HFHC89] M. J. Haun, E. Furman, T. R. Halemane, and L. E. Cross. 4) Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part IV: Tilting of the Oxygen Octahedra. *Ferroelectrics*, 99:55–62, 1989.
- [HFJ+87] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, H. A. McKinstry, and L. E. Cross. Thermodynamic theory of PbTiO_3 . *Journal of Applied Physics*, 62(8):3331–3338, 1987.
- [HFJC89a] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, and L. E. Cross. 1) Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part I: Phenomenology. *Ferroelectrics*, 99:27–44, 1989.

- [HFJC89b] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, and L. E. Cross. 5) Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part V: Theoretical Calculations. *Ferroelectrics*, 99:63–68, 1989.
- [HFJC89c] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, and L. E. Cross. Modeling of the electrostrictive, dielectric, and piezoelectric properties of ceramic PbTiO_3 . *IEEE transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 36(4):393–401, 1989.
- [HFMC89] M. J. Haun, E. Furman, H. A. McKinstry, and L. E. Cross. 2) Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part II: Tricritical. *Ferroelectrics*, 99:27–44, 1989.
- [HG95] M. J. Hÿtch and M. Gandais. Quantitative criteria for the detection and characterization of nanocrystals from high-resolution electron microscopy images. *Phil. Mag. A*, 72(3):619–634, 1995.
- [HHW60] P. B. Hirsch, A. Howie, and M. J. Whelan. A Kinematical Theory of Diffraction Contrast of Electron Transmission Microscope Images of Dislocations and Other Defects. *Phil. Trans. R. Soc., A* 252:499–529, 1960.
- [HSK98] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy*, 74:131–146, 1998.
- [Hÿt97] M. J. Hÿtch. Analysis of Variations in Structure from High Resolution Electron Microscope Images by Combining Real Space and Fourier Space Information. *Microsc. Microanal. Microstruct.* 8:41–57, February 1997.
- [HZF⁺89] M. J. Haun, Z. Q. Zhuang, E. Furman, S. J. Jang, and L. E. Cross. 3) Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part III: Curie Constant and Sixth-Order Polarization Interaction Dielectric Stiffness Coefficients. *Ferroelectrics*, 99:45–54, 1989.
- [HZFJ89] M. J. Haun, Z. Q. Zhuang, E. Furman, and S.-J. Jang. Electrostrictive Properties of the Lead Zirconate Titanate Solid-Solution System. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(7):1140–1144, 1989.
- [Ish89] Y. Ishibashi. Phenomenological theory of domain walls. *Ferroelectrics*, 98:193–205, 1989.
- [IU77] K. Ishizuka and N. Uyeda. A new theoretical and practical approach to the multislice method. *Acta Cryst. A*, 33(5):740–749, 1977.
- [JBC94] T. R. Judge and P. J. Bryanston-Cross. A review of phase unwrapping techniques in fringe analysis. *Optics and Lasers in Engineering*, 21(4):199–239, 1994.
- [JD96] R. E. Jones and S. B. Desu. Process Integration for Nonvolatile Ferroelectric Memory Fabrication. *MRS Bulletin*, pages 55–58, 1996.
- [JS62] F. Jona and G. Shirane. Ferroelectrics Crystals. In R. Smoluchowski and N. Kurti, editors, *International Series of Monographs on Solide State Physics*, volume 1. Academic Press, Pergaman Press Oxford, 1962.

- [JTF94] P. H. Jouneau, A. Tardot, and G. Feuillet. Strain mapping of ultrathin epitaxial ZnTe and MnTe layers embedded in CdTe. *Journal of Applied Physics*, 75(11):7310–7316, June 1994.
- [Kik28] S. Kikuchi. . *Jap. J. Phys.*, 5:3, 1928.
- [KWSR86] W. Kleemann-W, F. J. Schafer, and D. Rytz. Crystal optical studies of precursor and spontaneous polarization in PbTiO₃. *Phys. Rev. B*, 34(11):7873–7879, December 1986.
- [Lan37] L. D. Landau. Zur Theorie der Phasenumwandlungen. I. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11:26, 1937.
- [LG77] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*. Oxford University Press, 1977.
- [LM72] D. F. Lynch and A. F. Moodie. Numerical evaluation of low energy electron diffraction intensities I. the perfect crystal with no upper layer lines and no absorption. *Surface Science*, 32:422–438, 1972.
- [Lov44] E. A. N. Love. *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*. Dover, New York, 1944.
- [NK85] R. J. Nelmes and W. F. Kuhs. The Crystal Structure of Tetragonal PbTiO₃ at Room Temperature and at 700 K. *Solid State Comm.*, 54:721–723, 1985.
- [NPK⁺90] R. J. Nelmes, R. O. Piltz, W. F. Kuhs, Z. Tun, and R. Restori. Order-disorder behaviour in the transition of PbTiO₃. *Ferroelectrics*, 108:165–170, 1990.
- [PZT98] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev. Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 80(9):1988–1991, 1998.
- [RBWS87] C. A. Randall, D. J. Barber, and R. W. Whatmore. Ferroelectric domain configurations in a modified-PZT ceramic. *Journal of Material Science*, 22(3):925–931, March 1987.
- [RKS⁺97] F. M. Ross, R. Kilaas, E. Snoeck, M. Hÿtch, and A. Thorel L. Normand. Quantitative analysis of displacement at 90° domain boundaries in BaTiO₃ and PbTiO₃. *Symposium. Mater. Res. Soc.*, 282:245–252, 1997.
- [Rob84] M. Robert. Critical behavior of fluid interfaces in two dimensions. *Phys. Rev. A*, 30(5), November 1984.
- [Rou89] J. L. Rouvière. *Structure atomique des joints de grains de flexion d'axe [001] dans le silicium et le germanium*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1989.
- [SB82] W. O. Saxton and W. Baumeister. The correlation averaging of a regularly arranged bacterial cell envelope protein. *Journal of Microscopy*, 127(2):127–138, August 1982.
- [SBS87] R. Spycher, P. A. Buffat, and P. Stadelmann. Etude des parois de domaines ferroelectriques dans PbTiO₃ par microscopie à haute resolution et simulations d'images sur l'ordinateur CRAY 1S. *Helvetica Physica Acta*, 60:804–807, 1987.

- [Sch49] O. Scherzer. The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope. *Journal of Applied Physics*, 20:20-29, January 1949.
- [SIS+92] M. Shioriji, T. Isshiki, H. Saijo, M. Tsujikura, A. Nakada, Y. Nakano, M. Ikeda, and T. Nomura. High-Resolution Electron Microscopy Study of Domain Boundaries and Dislocation Loops in BaTiO₃ Crystals. *Phys. Stat. Sol.*, 129:353-362, 1992.
- [SKP+88] J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, and W. F. Oliver. Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories. *Journal of Applied Physics*, 64(2):787-792, 1988.
- [SPH79] W. O. Saxton, T. J. Pitt, and M. Horner. Digital Image Processing: The SEMPER System. *Ultramicroscopy*, 4(3):343-354, 1979.
- [Spy91] R. Spycher. *Caractérisation d'Interfaces par Microscopie Electronique à Transmission: Application au Titanate de Plomb et aux Semi-Conducteurs III-V*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 1991.
- [SS90] M. Sayer and K. Sreenivas. Ceramic Thin Films: Fabrication and Applications. *Science*, 249:1056-1060, March 1990.
- [SSER94] S. Stemmer, S. K. Streiffer, F. Ernst, and M. Rühle. Atomistic structure of 90° domain walls in ferroelectric PbTiO₃ thin films. *PMA*, 71(3):713-724, 1994.
- [Sta87] P. Stadelmann. EMS-a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, 21(2):131-145, 1987.
- [Ste95] S. Stemmer. *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Abordnung und Struktur von Defekten in ferroelektrischen PbTiO₃-Schichten*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Werkstoffwissenschaft, Stuttgart, Allemagne, 1995.
- [Ste99] O. Steiner. *Effect of uniaxial stress on dielectric permittivity of electroceramics*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 1999.
- [Sto75] W. M. Stobbs. The Weak Beam Technique. In *Electron Microscopy in Material Sciences*, volume 2, pages 591-645, 1975.
- [SW91] S. L. Swartz and V. E. Wood. Ferroelectric Thin Films. *Condensed Matter News*, 1(5):4-13, 1991.
- [Tan75] M. Tanaka. Contrast of 180 degrees domains of PbTiO₃ in an electron microscopic image. *Acta Cryst. A*, 31(1):59-63, January 1975.
- [TC93] F. Tsai and J. M. Cowley. Observation of ferroelectric domain boundaries in BaTiO₃ by transmission electron microscopy. *Ferroelectrics*, 140:203-210, 1993.
- [TH64] M. Tanaka and G. Honjo. Electron Optical Studies of Barium Titanate Single Crystal Films. *J. Phys. Soc. Japan*, 19(6):954-970, 1964.

- [VAF95] E. Völkl, L. F. Allard, and B. Frost. A software package for the processing and reconstruction of electron holograms. *Journal of Microscopy*, 180(1):39-50, October 1995.
- [vD85] D. van Dyck. Image Calculations in High-Resolution Electron Microscopy: Problems, Progress and Prospects. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 65:295-355, 1985.
- [vdW94] J. D. van der Waals. Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 13:657-725, 1894.
- [WF77] R. H. Wade and J. Frank. Electron microscope transfer functions for partially coherent axial illumination and chromatic defocus spread. *Optik*, 49(1):81-92, 1977.
- [WS82] A. R. Wilson and A. E. C. Spargo. Calculation of the scattering form defects using periodic continuation methods. *Phil. Mag. A*, 46(3):435-449, 1982.
- [WSS84] G. J. Wood, W. M. Stobbs, and D. J. Smith. Methods for the measurement of rigid-body displacements at edge-on boundaries using high-resolution electron microscopy. *Phil. Mag. A*, 50(3):375-391, 1984.
- [Zhi59] V. A. Zhirnov. A Contribution to the Theory of Domain Walls in Ferroelectrics. *Soviet Journal JETP*, 35(8):822-825, 1959.
- [ZHJ92] X. Zhang, T. Hashimoto, and D. C. Joy. Electron holography study of ferroelectric domain walls. *Appl. Phys. Lett.*, 60(6):784-786, February 1992.
- [ZJAN94] X. Zhang, D. C. Joy, L. F. Allard, and T. A. Nolan. Application of Electron Holography to Ferroelectric Studies. *MSA Bulletin*, 24(2):515-520, 1994.
- [ZJZ⁺93] X. Zhang, D. C. Joy, Y. Zhang, T. Hashimoto, L. Allard, and T. A. Nolan. Electron holography techniques for study of ferroelectric domain walls. *Ultramicroscopy*, 51(1):21-30, 1993.

Remerciements

J'aimerais en premier lieu remercier le Prof. Philippe Buffat pour m'avoir offert la possibilité d'effectuer ce travail au CIME et pour m'avoir aidé et judicieusement conseillé tout au long de celui-ci. Je remercie aussi le Prof. Pierre Staldelmann pour sa disponibilité que ce soit pour des problèmes théoriques, expérimentaux ou informatiques. Je suis aussi reconnaissant envers le Prof. Marc Robert qui fut également l'un des instigateurs de ce projet et dont les connaissances sur les transitions de phase m'ont grandement aidé.

Mes remerciements vont aussi au Dr Conradin Beeli et au Dr Pierre-Henri Jouneau pour leurs suggestions concernant l'interprétation des images haute résolution. Toute ma reconnaissance va à mes collègues Michael Foeth et Cyril Cayron pour m'avoir enduré pendant ces années et m'avoir aidé spontanément pour tous les types de problèmes rencontrés. Rien n'aurait été possible sans les conseils avisés concernant la préparation des lames minces que m'ont donnés Mme Fabienne Bobard et Mme Danièle Laub que je tiens à remercier chaleureusement. Toute ma gratitude va aussi à M. Bernard Garoni et M. Gaston Peter, qui ont toujours été présents pour résoudre n'importe quel problème technique et sans qui la microscopie ne serait pas possible au CIME. J'espère que Bernard ne m'en voudra pas pour les cauchemars que l'élaboration d'un porte-échantillon m'étant destiné lui a fait faire. De nombreux remerciements sont également adressés à tous les autres membres du CIME.

Je remercie sincèrement le Dr Daniel Rytz qui m'a généreusement fourni les monocristaux de titanate de plomb de haute qualité utilisés dans ce travail.

Parmi les nombreuses personnes que j'ai rencontrées lors de mon travail, j'aimerais mentionner les docteurs Laurent Sagalowicz, Alexandre Tagantsev, Patrick Lambelet, Bernard Viguier, Robin Schäublin, Jérôme Aebersold et Jean-Daniel Ganière. Tous ont contribué d'une manière ou d'une autre à l'aboutissement de ce travail.

Finalement j'aimerais témoigner ma reconnaissance à mes parents et à mon amie Christel de Loddere pour le soutien et le bonheur qu'ils m'apportent et qui ont dû pâtir de mes absences prolongées lors de la rédaction de ce mémoire.

Curriculum Vitae

Informations personnelles

Alain Sfera
82, Ch. des Champs-Blancs
1279 Chavannes-de-Bogis
Suisse

Né le 20 septembre 1970 à Genève
Nationalité: Suisse
Tél. privé: + 41 22 776 59 34
Tél. prof.: + 41 21 693 48 30
E-mail: alain.sfera@epfl.ch

Formation

1976-1982 Ecole primaire du Bosson, Onex (Ge).
1982-1985 Cycle d'orientation des Marais, Onex (Ge).
1985-1989 Collège de Saussure, Petit Lancy (Ge).
Maturité scientifique (Type C).
1989-1994 Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (section physique).
Diplôme d'ingénieur physicien EPF.

Emplois

1994-1995 Stage à l'Institut de Micro- et Optoélectronique, EPFL.
1995-1999 Assistant, Centre Interdépartemental de Microscopie Elec-
tronique, EPFL.