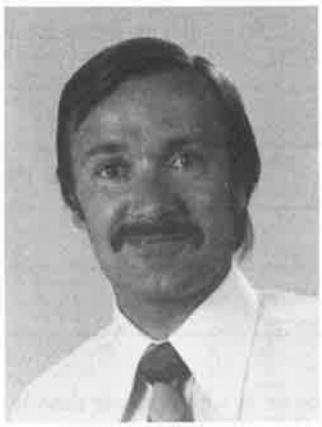
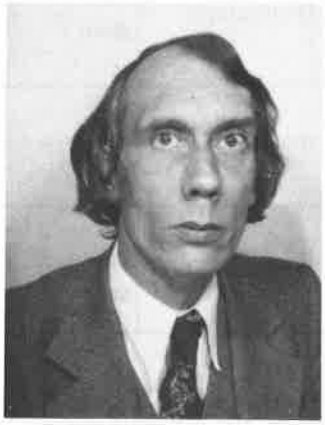
Les matériaux ferroélectriques et leurs applications

par Jean Ravez * et François Micheron **

*(*Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex et **Laboratoire central de recherches, Société Thomson-C.S.F., Domaine de Corbeville, 91401 Orsay)*



J. Ravez



F. Micheron

Cet article s'adresse aux chimistes tant organiciens que minéralistes. La définition de la ferroélectricité ainsi que les propriétés des cristaux ferroélectriques sont abordées de manière très simple. A un historique très bref est joint un aperçu de l'évolution des thèmes de recherche et des matériaux étudiés au cours des dix dernières années. Enfin les applications sont exposées plus longuement afin d'éveiller l'attention des chercheurs sur l'intérêt que présentent la préparation de nouveaux composés ferroélectriques d'une part, et l'aspect de mise en forme des matériaux sous des formes diverses d'autre part : céramiques, monocristaux, couches minces.

I. Définition et propriétés

Contrairement aux diélectriques « ordinaires » pour lesquels la polarisation P est une fonction linéaire du champ électrique appliqué E, les matériaux ferroélectriques présentent un cycle d'hystérésis P (E) : la polarisation spontanée P_s subsiste en l'absence de champ appliqué et peut être inversée sous l'effet d'un champ électrique d'amplitude supérieure à celle d'un champ dit cœrcitif E_c. Le terme ferroélectricité résulte uniquement de l'analogie formelle entre le comportement électrique de tels diélectriques et le comportement magnétique des composés ferromagnétiques.

Du point de vue cristallographique le déséquilibre diélectrique qui existe dans ces cristaux implique que ceux-ci cristallisent avec un groupe spatial non centrosymétrique (classes piézoélectriques) et possédant un axe polaire (classes pyroélectriques et ferroélectriques). Le tableau I donne la liste des groupes spatiaux des phases ferroélectriques.

Les propriétés polaires n'apparaissent qu'en dessous d'une température T_C dite température de Curie par analogie avec le magnétisme ; elles sont accompagnées d'une très légère déformation du réseau cristallin. L'état de haute température est appelé paraélectrique. La variation thermique de la permittivité ε' présente un maximum très

Tableau I. Groupes spatiaux des cristaux ferroélectriques.

Systèmes Cristallins	Groupes Ponctuels	Groupes Spatiaux
Triclinique	1	P1
Monoclinique	2	P2 $P2_1$ C2
	m	Pm Pc Cm Cc
Orthorhombique	mm2	Pmm2 $Pmc2_1$ Pcc2 Pma2 $Pca2_1$ $Pnc2$ $Pmn2_1$ Pba2 $Pna2_1$ Pnn2 Cmm2 $Cmc2_1$ Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2 Aba2 Imm2 Iba2 Ima2 Fmm2 Fdd2
Quadratique	4	P4 $P4_1$ $P4_2$ $P4_3$ I4 $I4_1$
	4mm	P4mm P4bm $P4_2cm$ $P4_2nm$ P4cc P4nc $P4_2mc$ $P4_2bc$ I4mm I4cm $I4_1md$ $I4_1cd$
Rhomboédrique	3	P3 $P3_1$ $P3_2$ R3
	3m	P3m1 P31m P3c1 P31c R3m R3c
Hexagonal	6	P6 $P6_1$ $P6_2$ $P6_3$ $P6_4$ $P6_5$
	6mm	P6mm P6cc $P6_3cm$ $P6_3mc$

prononcé à T_C. La partie décroissante de la courbe située dans la région paraélectrique suit une loi de Curie-Weiss de la forme :

$$\varepsilon' = \frac{C}{T - T_C} \text{ (C est appelé constante de Curie)}$$

Les ferroélectriques peuvent être classés en trois groupes :

- ferroélectriques à une dimension : les ions déplacés lors du basculement de la polarisation décrivent des segments de droite parallèles à l'axe polaire (2, 2 mm, 4 mm, 3, 3 mm, 6, 6 mm).
- ferroélectriques à deux dimensions : les ions se déplacent dans des plans parallèles à l'axe polaire (m, 2 mm, 4 mm, 3 m, 6 mm).
- ferroélectriques à trois dimensions : les ions parcourent des lieux de directions quelconques par rapport aux axes cristallographiques.

Le mécanisme de la ferroélectricité peut être illustré par analogie avec celui d'un interrupteur à bascule qui possède deux états stables (Figure. 1*a*). Les deux états de polarisation spontanée du ferroélectrique peuvent être assimilés aux deux positions stables A et A′ du rouleau dans la gorge à deux creux du corps C ; le champ électrique appliqué est alors analogue à la force F exercée sur le levier L_1. Pour passer de A en A′, il faut exercer une force qui s'oppose à celle développée par le ressort R ; le basculement ne peut s'effectuer que lorsque son amplitude est supérieure à celle d'une force critique F_c. Le même effet se produit pour le retour du rouleau de A′ en A. La représentation de la position du rouleau, par sa distance *d* à l'axe de symétrie du corps C, en fonction de la force appliquée F, conduit au tracé du cycle d'hystérésis représenté à la figure 1*b*. Celui-ci est analogue au cycle d'hystérésis polarisation électrique P-champ électrique appliqué E. En vertu de cette analogie, la susceptibilité mécanique $\sigma = \frac{\partial d}{\partial F}$ correspond à la susceptibilité diélectrique $\chi = \frac{\partial P}{\partial E}$ du ferroélectrique.

Supposons maintenant que le corps C de l'interrupteur soit constitué d'une matière thermoplastique qui s'amollit lorsque la température s'élève et qu'un poids soit suspendu au centre O du corps C. Au fur et à mesure que l'on échauffe le corps C, sa forme se modifie selon la séquence représentée sur la figure 1*c* :

- à la température T_j supérieure à la température initiale T_i, les deux positions d'équilibre A et A′ se rapprochent respectivement du centre O, tandis que les forces de basculement tendent à diminuer. Les effets analogues dans les ferroélectriques sont les abaissements conjoints de la polarisation spontanée et du champ coercitif,
- il apparaît ensuite, au cours de l'échauffement, une température critique T_C telle que les deux positions d'équilibre A et A′ tendent à se confondre en O : même de faibles forces F entraînent des déplacements importants du rouleau dans le fond plat du corps C ; sa position d'équilibre n'est donc plus définie. Dans le ferroélectrique, les effets correspondants sont les « fluctuations géantes » de la polarisation autour d'une valeur moyenne nulle, l'annulation du champ coercitif et la divergence de la susceptibilité diélectrique,

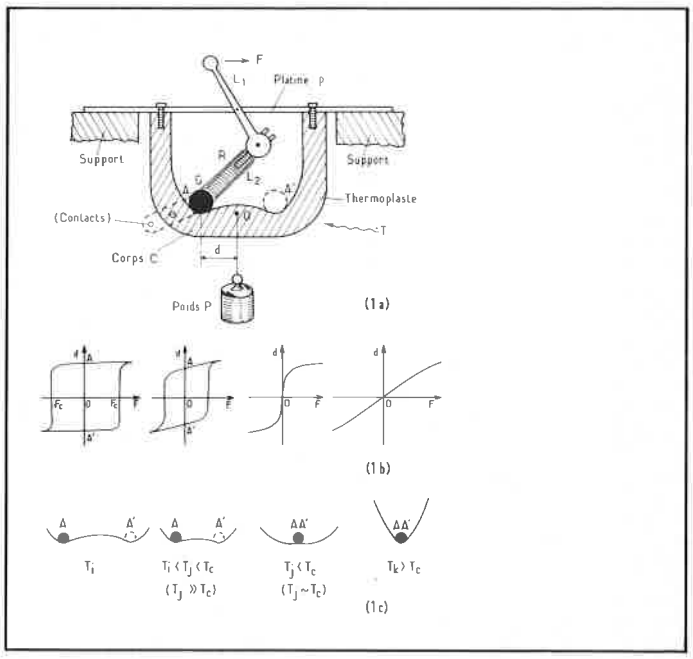


Figure 1. Analogie mécanique de la ferroélectricité.

• aux températures T_k supérieures à T_C, le fond du corps C tend encore à se creuser, et il devient de plus en plus difficile au rouleau A de se déplacer sous l'effet de la force exercée sur le levier. Ce durcissement mécanique correspond à la diminution de la susceptibilité diélectrique observée dans le ferroélectrique au-delà de la température de transition.

Récemment ont été découverts des matériaux dans lesquels coexistent un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique qui peuvent être couplés (magnétoélectricité). En pratique l'aimantation est très faible, ainsi que les coefficients magnétoélectriques. En revanche certains cristaux présentent un couplage ferroélectrique-ferroélastique exploitable pour des applications optoélectroniques : deux états stables de déformation correspondent à deux directions différentes du vecteur polarisation spontanée, donc à deux orientations de l'ellipsoïde des indices.

Enfin il est important de distinguer les ferroélectriques dits « propres » et « impropres » :

• Ferroélectriques propres (ou primaires)

Dans tous les cas, l'équilibre est régi par l'interaction dipolaire : le champ local, lui-même relié à la polarisation, provoque des déplacements ioniques qui conduisent à l'alignement des dipôles ; il s'agit d'effets coopératifs électrostatiques. Le paramètre d'ordre est la polarisation.

• Ferroélectriques impropres

Le paramètre d'ordre est une autre grandeur que la polarisation (la déformation par exemple). C'est le cas des ferroélectriques-ferroélastiques, des cristaux liquides (smectiques, chiraux), des polymères polaires orientés (PVF_2) (1, 2).

II. Transitions de phases

II.1. Les divers types de transitions

Les transitions ferroélectriques-paraélectriques peuvent être classées soit selon un critère cristallographique (transition ordre – désordre ou de déplacement), soit suivant des considérations thermodynamiques (transition du premier ou du second ordre).

La transition de type ordre-désordre est caractérisée par une réorientation des ions ou groupements moléculaires, eux-mêmes polaires, telle qu'une polarisation macroscopique apparaisse dans la phase ferroélectrique alors que dans la phase paraélectrique l'orientation aléatoire de ces groupements conduit à une polarisation rémanente moyenne nulle (sel de Seignette, KH_2PO_4, sulfate de triglycine, ...).

La transition de type déplacement est caractérisée en revanche par une déformation spontanée de la maille cristalline non polaire telle que les barycentres des charges positives et négatives qui coïncidaient dans la phase paraélectrique, ne coïncident plus dans la phase ferroélectrique ($BaTiO_3$, $PbNb_2O_6$, $Cd_2Nb_2O_7$, ...).

Lorsque la transition est du premier ordre, le potentiel thermodynamique de Gibbs G est continu à la température de Curie T_C, toutefois la polarisation P subit une discontinuité finie ($BaTiO_3$, thiourée, SbSi). Dans le cas d'une transition du second ordre G et P sont continus à T_C, mais les dérivées seront telles que la permittivité et le coefficient pyroélectrique tendent vers l'infini lorsque T tend vers T_C. En pratique les variations thermiques de P_s et de $1/\varepsilon'$, ainsi que l'éventuelle hystérèse des courbes d'analyse thermique différentielle permettent de reconnaître si une transition est du 1er ou du 2e ordre (Figure 2).

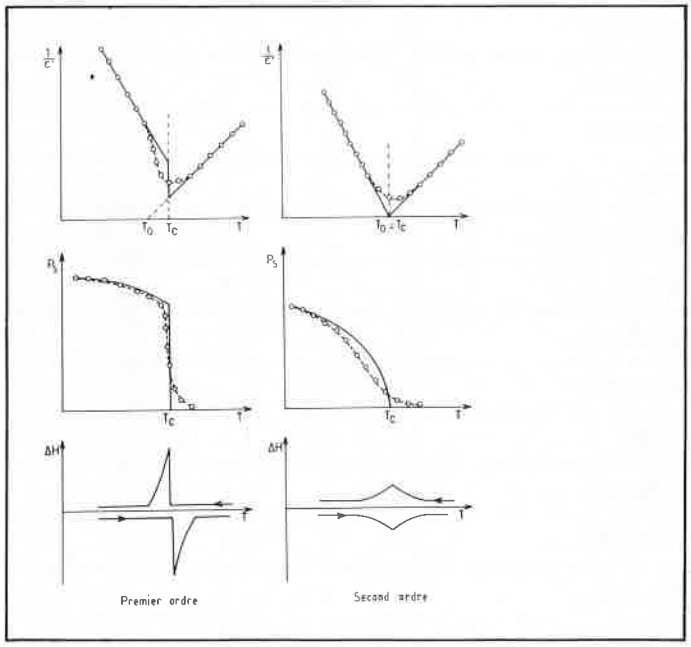


Figure 2. Transitions du premier et du second ordre.

II.2. Transitions de phase diffuse

La probabilité pour un cristal ferroélectrique de présenter un état monodomaine est très faible en l'absence de contraintes extérieures ; ainsi la polarisation n'est-elle pas homogène dans l'espace. Cet effet existe à fortiori dans un matériau polycristallin où les directions de polarisation sont réparties aléatoirement. L'expérience a montré que, dans le cas de monocristaux (non-monodomaines) et de céramiques, la transition est diffuse : la structure divisée induit dans l'échantillon une répartition des contraintes mécaniques et électriques qui contribue à un étalement de la température de transition.

Dans la plupart des matériaux dont la composition chimique correspond à une solution solide, la transition a un caractère encore plus diffus. G.A. Smolensky a interprété cet effet par des fluctuations spatiales de concentrations des ions substitués entraînant la coexistence de zones de températures de Curie différentes : la transition s'en trouvera encore plus étalée en température (3).

II.3. Modèles théoriques

Les études théoriques des transitions ferroélectriques-paraélectriques sont effectuées principalement sur la base de deux modèles différents :

• Le modèle phénoménologique de A.F Devonshire, basé sur un développement en série de l'énergie libre ΔG en fonction des composantes de la déformation et de la polarisation du cristal (4). L'expression obtenue permet en particulier de prévoir la variation de la température de Curie avec les contraintes mécaniques et le champ électrique appliqué.

• Le modèle dynamique développé par W. Cochran et P.W. Anderson et qui repose essentiellement sur l'étude des modes optiques transverses à basse fréquence (5, 6). Au voisinage de la température de Curie les ions responsables de l'apparition de la polarisation spontanée sont soumis à des forces de rappel très faibles et la fréquence de leurs vibrations tend vers zéro. Leur position devient ainsi très « floue » (mode mou). L'application d'un champ électrique pourra donc induire très facilement une polarisation, expliquant ainsi la valeur élevée de la susceptibilité électrique χ_{ij} ($P_i = \varepsilon_o \chi_{ij} E_j$), elle-même liée à la constante diélectrique ε' ($\chi' = \varepsilon' - 1$). Le modèle dynamique permet de déterminer la variation des grandeurs macroscopiques (polarisation rémanente, chaleur spécifique, ...) et dynamique (susceptibilités diélectriques et mécaniques) en fonction de la température et du champ électrique appliqué.

III. Techniques liées à la ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques sont étudiés sous trois formes : céramiques très densifiées et même transparentes pour des études optiques, monocristaux orientés de bonne qualité et de taille souvent importante (quelques mm^3) et couches minces.
Les transitions ferroélectriques-paraélectriques peuvent être mises en évidence par de nombreuses techniques :

- Diffraction X (discontinuité thermique des paramètres et changement de groupe ponctuel)
- Analyse thermique différentielle
- Mesures diélectriques (maximum de ε', cycles d'hystérésis et disparition de P_s à la température de Curie)
- Mesures de chaleurs spécifiques (maximum de C_p)
- Mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique)
- Optique non linéaire (annulation du rendement harmonique si la phase paraélectrique est centrosymétrique)
- Mesures de biréfringence (disparition de la biréfringence si la transition est de type biaxe-uniaxe)
- Mesures élastiques, piézoélectriques et électrooptiques (maximum des constantes élastiques et des coefficients piézoélectriques et électrooptiques)
- Spectroscopie Raman, Mössbauer, de RMN et de RPE (évolution thermique particulière de ces divers spectres jusqu'à $T = T_C$)
- Microscopie (disparition des domaines ferroélectriques).

IV. Historique et évolution

Le phénomène de la ferroélectricité a été observé pour la première fois par J. Valasek en 1920 à partir d'un cristal de sel de Seignette $KNaC_4H_4O_6$, $4H_2O$) (7). Quinze années plus tard G. Busch et P. Scherrer annoncèrent la découverte d'une nouvelle substance ferroélectrique, le phosphate diacide de potassium KH_2PO_4 (KDP) (8). La mise en évidence de propriétés analogues dans des céramiques de $BaTiO_3$ et de composés isotypes évinça quelque peu les précédents travaux (9 à 11). L'intérêt croissant suscité par les matériaux ferroélectriques dans les trente dernières années explique la découverte de plus d'un millier de nouvelles phases qui peuvent être groupées en une centaine de familles ferroélectriques différentes, appartenant aussi bien à la chimie minérale (perovskites, $LiNbO_3$, bronzes de tungstène, pyrochlore, boracites, KDP, molybdate de gadolinium...) qu'à la chimie organique (sulfate de triglycine, sel de Seignette, cristaux liquides, PVF_2, thiourée, ...).

La figure 3 donne une idée de la croissance du nombre de publications sur des sujets se rapportant à la ferroélectricité (12). L'édition d'une nouvelle revue spécialisée « Ferroelectrics » depuis l'année 1970, ainsi que la récente parution de deux tomes du « Landolt-Bornstein » sur les substances ferroélectriques et antiferroélectriques en 1969 et 1975 montrent également l'intérêt actuel du sujet (13, 14). Par ailleurs un nombre important d'ouvrages sont consacrés à la ferroélectricité (15 à 24).

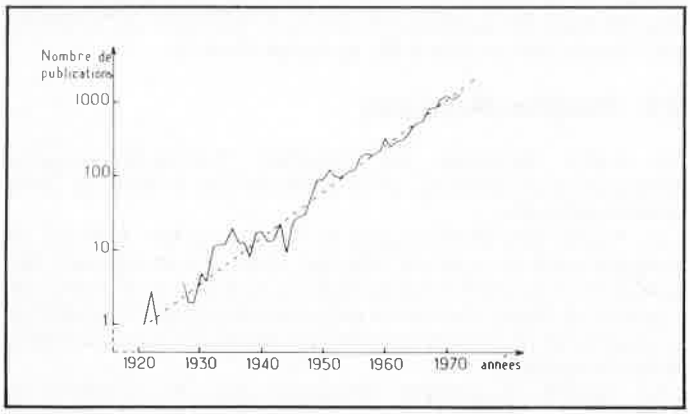


Figure 3. Évolution du nombre de publications relatives à la ferroélectricité (12).

Le premier congrès international de ferroélectricité s'est tenu à Prague en 1966 ; il a été suivi par ceux de Kyoto en 1969, d'Edimbourg en 1973 et enfin de Leningrad en 1977. Dans les périodes intermédiaires ont eu lieu des réunions européennes ou américaines ainsi que des symposiums spécialement réservés aux applications, à Washington en 1968, à New York en 1971 et à Albuquerque en 1975. Il est intéressant de signaler qu'une réunion française de ferroélectricité est organisée tous les ans ou tous les deux ans.

Tableau II. Familles de matériaux ferroélectriques ayant fait l'objet de communications dans les Congrès Internationaux.

Familles de matériaux	Prague 1966 (%)	Kyoto 1969 (%)	Edimbourg 1973 (%)	Léningrad 1977 (%)
Perovskite	40	37	36	26
TGS	26	11	9	8
KDP	9	8	15	7
$LiNbO_3$	4	5	3	6
$NaNO_2$	1	7	3	2
$NaH_3(SeO_3)_2$	2	3	3	4
Bronzes de tungstène		2	4	5
SbSI	1	5	2	3
Sel de Seignette	3	2	3	1
Thiourée	1	3	2	3
$Bi_4Ti_3O_{12}$	1	3	2	1
Boracite		3	2	2
$(NH_4)_2SO_4$	1	2		3
$Gd_2(MoO_4)_3$		1	2	2
$Pb_5Ge_3O_{11}$			2	2
$CsPbCl_3$	1	1	1	1
Pyrochlore		1		2
KIO_3	1	1		1
$YMnO_3$	2		1	
$BaMnF_4$			1	1
$Pb_3(PO_4)_2$				2
Divers	7	5	9	18

Tableau III. Sujets ou techniques ayant fait l'objet de communications dans les Congrès internationaux.

Sujets ou techniques	Prague 1966 (%)	Kyoto 1969 (%)	Edimbourg 1973 (%)	Léningrad 1977 (%)
Théorie	15	9	13	13
Domaines	14	13	6	5
Spectroscopie, Modes mous	3	8	14	11
Diélectrique	16	4	7	7
Résonance	9	10	7	6
Optique, électrooptique	4	6	6	7
Piézoélectricité	4	10	4	4
Structures cristallines	2	6	8	2
Croissance cristalline	5	5	3	3
Nouveaux matériaux	4	1	3	5
Applications	1	2	4	6
Pyroélectricité	1	1	6	3
Haute pression	2	3	1	3
Films, couches minces	1	2	2	3
Optique non linéaire	1	3	3	
Ferroélasticité		1	1	4
Photoferroélectricité Photoélectrolyse				5
Chaleur spécifique	2	2		1
Divers	16	14	12	12

L'ensemble des diverses conférences et communications des quatre congrès internationaux donne une idée de l'évolution, d'une part des types de matériaux étudiés, d'autre part des sujets et des techniques utilisés pour la résolution des problèmes liés à la ferroélectricité (Tableaux II et III).

Les composés de type perovskite sont de loin les plus étudiés en raison :

- de la simplicité de la structure qui facilite l'interprétation
- de la relative facilité d'obtenir de très bonnes céramiques pour les applications (condensateurs, convertisseurs électromécaniques, modulateurs électriques de faisceaux lumineux).

Par ailleurs les matériaux de type TGS, KDP et $LiNbO_3$ se placent en bonne position à cause de la taille et de la qualité des cristaux obtenus qui permettent des mesures physiques très performantes débouchant également sur des applications, comme nous le verrons plus loin.

Sur le plan des sujets, la théorie regroupe le plus grand nombre d'articles. Les études de domaines et l'utilisation de la spectrométrie Raman occupent également une place importante. Du point de vue évolutif il apparaît une légère augmentation du nombre de travaux de synthèse de matériaux nouveaux, en particulier une forte croissance de l'intérêt pour les cristaux ferroélastiques ; il en va de même pour les problèmes de photoferroélectricité et de photoélectrolyse du fait de leur utilisation potentielle. Au contraire certains sujets sont en forte baisse, par exemple l'optique non linéaire. Les applications font par ailleurs l'objet de congrès spécialisés comme nous l'avons déjà signalé.

Enfin la figure 4 qui représente la variation du nombre de communications présentées aux congrès internationaux est une preuve vivante de l'essor de la ferroélectricité.

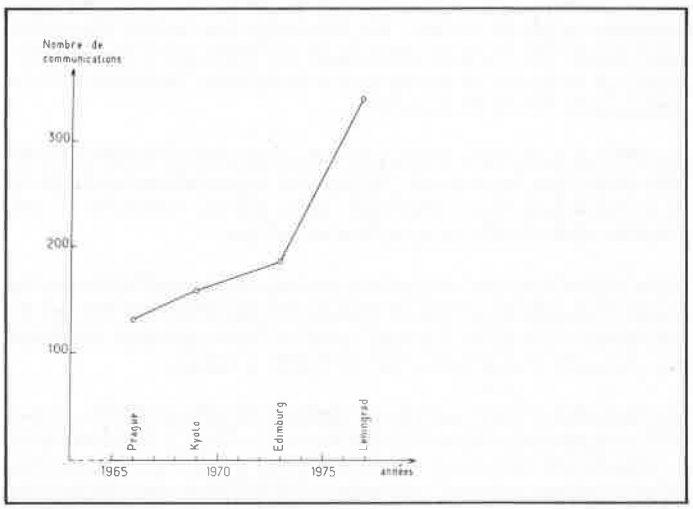


Figure 4. Évolution du nombre de communications présentées aux divers congrès internationaux.

V. Applications

La recherche des applications en ferroélectricité à beaucoup contribué à la progression de l'ensemble des connaissances dans ce domaine. Les ferroélectriques offrent en effet une gamme d'applications très riche du fait du grand nombre d'interactions que l'on peut y engendrer.

Certaines d'entre elles ont atteint, depuis longtemps, le stade industriel : les condensateurs utilisent les permittivités élevées, les transducteurs électroniques l'effet piézoélectrique, les modulateurs de lumière l'effet électrooptique, les détecteurs de rayonnement infrarouge l'effet pyroélectrique. Leur développement est dû aux coefficients d'interaction, qui sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux des autres cristaux ioniques.

Les domaines d'application les plus récents et les plus ouverts sont ceux du traitement et du stockage optique des informations. Certains ferroélectriques comportent en effet une variation des propriétés diélectriques et optiques avec l'illumination (photoferroélectricité) par transferts de charges photoinduits entre les ions du réseau. Cette photosensibilité peut être mise à profit pour le traitement en temps réel des images, et pour leur stockage lorsqu'il y a rémanence de l'effet photoinduit. Enfin un nouvel effort est entrepris dans le domaine de la photoélectrolyse en liaison avec les problèmes actuels de stockage de l'énergie.

V.1. Condensateurs

L'application des ferroélectriques à la fabrication des condensateurs à forte capacité volumique est de loin l'application la plus répandue : dans les systèmes électroniques analogiques tels que les récepteurs de

radiodiffusion à transistors, le nombre de condensateurs ferroélectriques utilisés est au moins égal au nombre de transistors eux-mêmes.

Les propriétés utilisées sont la forte valeur de la susceptibilité diélectrique au voisinage de la température de transition, la possibilité de centrer la transition au voisinage de la température ambiante grâce à des substitutions chimiques appropriées et enfin, l'étalement contrôlable de la transition dans une large gamme de température. Les matériaux utilisés sont des céramiques ferroélectriques synthétisées par frittage de poudres, l'intérêt réside dans le fait qu'il est possible de leur donner la forme que l'on désire (pastilles, lames, plaques, tubes, ...). Ces composés dérivent le plus souvent de $BaTiO_3$ (T_C = 120 °C). L'abaissement de T_C à la température ambiante est obtenu par substitution du strontium au baryum (environ 25 %). L'état diffus de la transition est contrôlé à la fois par addition d'ajouts (CeO_2 par exemple) qui jouent le rôle de fondants, et par ajustement de la température et de la durée de frittage qui règlent la dimension moyenne des grains.

Il est possible ainsi d'obtenir à température ambiante des constantes diélectriques très élevées et qui subsistent dans une gamme de température d'autant plus étendue que le maximum de la constante diélectrique est plus faible.

V.2. Dispositifs piézoélectriques

Par ordre d'importance, viennent ensuite les applications des effets piézoélectriques direct et inverse. L'effet piézoélectrique direct (transformation d'énergie mécanique en énergie électrique) permet de réaliser des capteurs tels que lecteurs de disques et microphones de grande diffusion : la pointe de lecture de la membrane est couplée mécaniquement à un bilame réalisé en céramique ferroélectrique fortement polarisée, portant des électrodes aux bornes desquelles apparaissent des tensions électriques représentatives des signaux gravés sur le disque ou des variations de pression engendrées par la propagation des ondes sonores.

Cet effet est également utilisé pour les allumeurs de briquets ou de cuisinières à gaz par exemple : les tensions développées sous l'effet du choc mécanique sont suffisantes pour donner naissance à une étincelle assez chaude pour enflammer le gaz.

L'effet piézoélectrique inverse (transformation d'énergie électrique en énergie mécanique) permet de réaliser des transducteurs tels que les générateurs d'ultrasons à usages civil et militaire (cuves de nettoyage par ultrasons, radiographie par ultrasons et sonar).

Les matériaux utilisés sont des céramiques dérivées de $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) à températures de Curie élevées (250 à 450 °C). L'induction de la polarisation rémanente est effectuée par application de tensions supérieures aux tensions nominales d'utilisation à une température supérieure à la température de fonctionnement ; ainsi la polarisation ne peut-elle être inversée dans les conditions normales d'utilisation.

Les céramiques sont abandonnées au profit des cristaux de $LiNbO_3$ lorsque l'application considérée requiert une très grande homogénéité du matériau en volume ou en surface, et de faibles dépendances en température des coefficients de couplage piézoélectriques. Il s'agit notamment des filtres et lignes à retard fonctionnant selon le principe suivant : deux systèmes d'électrodes sont déposés sur l'échantillon piézoélectrique, l'un servant de transducteur et l'autre de capteur. L'onde acoustique générée par le transducteur se propage dans le matériau et excite le capteur, aux bornes duquel apparaissent des tensions électriques, qui sont évidemment fonction des modes de génération, de propagation et de détection de l'onde acoustique (Figure 5). Un tel dispositif présente donc une fonction de transfert électrique entre signaux incidents et transmis, caractérisée par un retard ou par une bande passante, imposée par la géométrie du dispositif. Utilisés dans les filtres pour télécommunications et les lignes à retard pour radar, ces dispositifs sont aujourd'hui étudiés et développés pour des applications destinées au grand public. En effet les caractéristiques géométriques du dispositif peuvent être calculées pour procurer exactement la fonction de transfert souhaitée. Ainsi sont réalisés les filtres pour récepteur de télévision strictement stables et préréglés qui vont remplacer à moindre coût et avec une meilleure

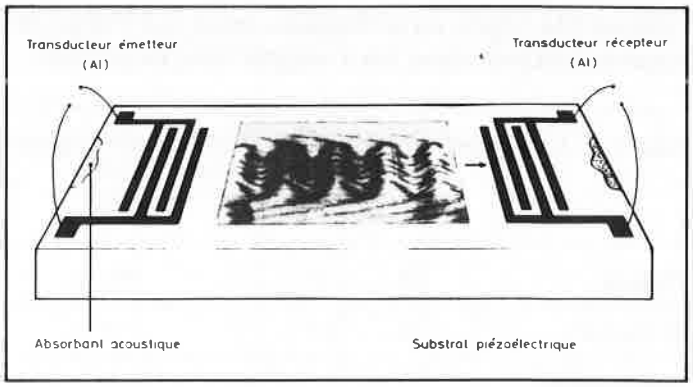


Figure 5. Schéma de principe des filtres et lignes à retard.

fiabilité les ensembles de quatre à cinq filtres à inductances et capacités utilisés jusqu'à présent.

A titre d'exemple de l'importance des applications piézoélectriques, le tableau IV donne les productions annuelles des composants céramiques piézoélectriques au Japon (en 1973 et 1974) (25).

Tableau IV. Production annuelle de composants céramiques piézoélectriques au Japon en milliers de dollars U.S. (25).

Utilisation	1973	1974
Composants pour récepteurs radio et télévision	19 486	17 438
Générateurs d'ultrasons	2 434	2 382
Allumeurs de gaz (briquets, allume-gaz, ...)	22 672	18 772
Autres applications	1 441	1 293
Total	46 033	39 885

V.3. Dispositifs pyroélectriques, détection infrarouge

La variation de polarisation spontanée avec la température (effet pyroélectrique) est utilisée pour la détection thermique du rayonnement infrarouge. En effet, l'absorption de ce rayonnement produit une élévation de température de la cible, donc une diminution de la polarisation spontanée ; il apparaît sur les électrodes des charges libérées qui engendrent entre elles une différence de potentiel. Celle-ci est d'autant plus grande que la permittivité ε' est plus faible et que le coefficient pyroélectrique p ($p = \frac{\partial P_s}{\partial T}$) est plus élevé. Les cristaux de sulfate de triglycine (TGS) comportent actuellement le meilleur rapport P/ε'. Toutefois, lorsque les conditions d'environnement sont particulièrement sévères (températures élevées, flux ionisants, environnement spatial) il est préférable d'utiliser des monocristaux de $LiTaO_3$ ou des céramiques de PZT dont les facteurs de mérite sont inférieurs, mais qui sont chimiquement et thermiquement beaucoup plus stables.

Les détecteurs pyroélectriques présentent une sensibilité (détectivité) inférieure à celles des détecteurs quantiques (Ge : Au) qui fonctionnent à basse température (77 K) et dont le domaine spectral d'utilisation est très étroit ; cependant leur grand avantage vient de ce

qu'ils peuvent fonctionner à toute température où existe l'effet pyroélectrique ($T < T_C$), en particulier à température ambiante pour ce qui est du TGS.
Ils sont utilisables pour la détection du rayonnement du corps noir à température ambiante ($T \simeq 300$ K, $\lambda = 10$ µm), donc pour la vision de notre environnement. L'atmosphère présente une fenêtre de transparence à la même longueur d'onde : il en résulte des applications civiles et militaires telles que la conduite sans visibilité.

En tant que récepteurs ponctuels (un seul élément pyroélectrique, sur lequel est focalisé le flux infrarouge incident) ils peuvent être utilisés en censeurs d'horizon pour satellites, détecteurs de proximité, localisation ou poursuite de cibles chaudes.

L'application la plus remarquable est celle du vidicon thermique (pyricon) qui utilise une cible pyroélectrique bidimensionnelle (TGS monocristallin) sur laquelle est formée l'image infrarouge et dont la répartition spatiale du potentiel induit est analysée par un faisceau d'électrons (Figure 6). Ce tube de prise de vue donne en temps réel, sur écran de télévision, l'image thermique de la scène observée (Figure 7). Il est utilisé dans les cas de surveillance, de détection passive (il est en effet inutile d'illuminer la scène observée), et de conduite sans visibilité (atterrissage par temps de brouillard). L'application médicale est la détection de tumeurs qui se manifestent par une élévation locale de la température de la peau, en particulier dans le cas du cancer du sein.

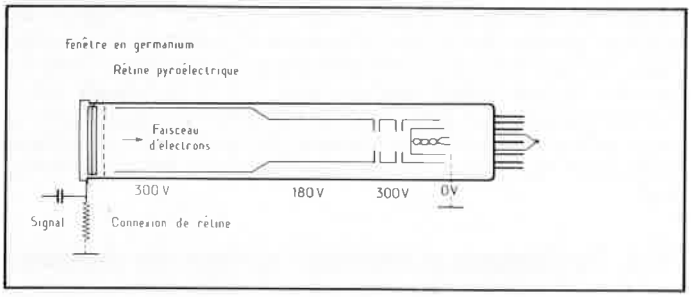


Figure 6. Schéma de principe du « pyricon ».

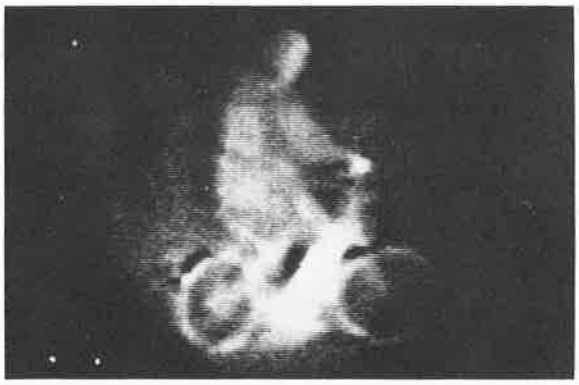


Figure 7. Image thermique d'un cycliste (pyricon) ; les zones les plus chaudes (jambes, mains, visage) paraissent plus claires.

V.4. Dispositifs électrooptiques

L'application principale de l'effet électrooptique dans les matériaux ferroélectriques est la modulation électrique de faisceaux lumineux. L'évolution de l'indice de réfraction sous l'effet du champ électrique appliqué entraîne une variation dans le retard de propagation de l'onde lumineuse incidente qui se traduit par un changement de phase de l'onde sortante. Il est possible d'obtenir une combinaison optique qui n'est pas transparente au faisceau lumineux incident en l'absence de champ électrique appliqué, mais qui le devient en présence de champ. Une telle combinaison optique s'appelle un modulateur électrooptique dans le cas d'un fonctionnement analogique et un obturateur électrooptique dans le cas d'un fonctionnement en tout ou rien (digital).

Deux classes d'applications existent, selon que le système électrooptique utilise un seul élément, ou un assemblage bidimensionnel d'éléments.

V.4.*a*. Éléments électrooptiques uniques

Les éléments électrooptiques uniques sont utilisables pour la modulation de faisceaux lumineux destinés à la transmission optique d'informations (télécommunications optiques). Les fréquences optiques ($f \simeq 10^{15}$ Hz) sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles utilisées actuellement en télécommunications par câbles ($f \simeq 10^8$ Hz) et par ondes hertziennes ($f \simeq 10^{11}$ Hz). La bande passante de ces ondes porteuses lumineuses est donc beaucoup plus large, ce qui signifie que le débit d'informations transmissibles est lui-même 10^4 à 10^7 fois supérieur aux débits existants. Cette propriété apporte ainsi une solution aux problèmes d'encombrement des lignes de transmission (téléphone). De plus, les télécommunications optiques sont insensibles aux perturbations radioélectriques (parasites industriels ou atmosphériques). Enfin, le guidage de ces ondes optiques porteuses d'information est effectué par fibres de verre ou de silice vitreuse qui sont légères, et dont les constituants ne peuvent venir à manquer, contrairement au cuivre par exemple (26). Ces liaisons optiques guidées ont devant elles un grand avenir, aussi bien dans le domaine des communications à courte distance, en avionique et en informatique, que dans celui des communications à longue distance et à fort trafic.

Les niobate et tantalate de lithium sont les matériaux qui présentent les meilleurs facteurs de mérite « bande passante sur puissance électrique de commande ». Ils interviennent dans la fabrication de modulateurs électrooptiques en technique d'optique intégrée (Figure 8).

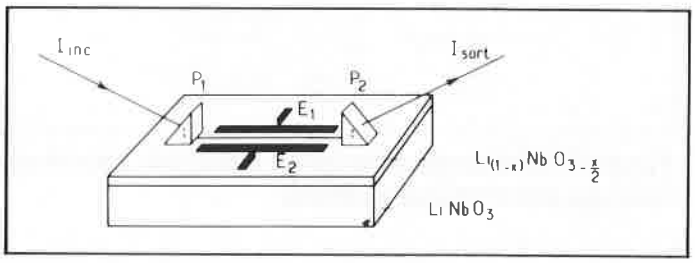


Figure 8. Schéma de principe d'un modulateur électrooptique en technique d'optique intégrée.

Les propriétés électrooptiques des ferroélectriques sont appliquées également à la protection de la vue contre les variations brutales d'illuminations de la scène observée (conduite de nuit, soudure à l'arc, et ... champs de bataille). Des lunettes « anti-éblouissement » sont déjà réalisées ; elles utilisent comme verre à transparence variable une céramique de titanozirconate de plomb et de lanthane (PLZT) de grandes dimensions (20 cm²) placée entre polariseurs croisés ; la tension électrique appliquée à ce dispositif électrooptique est commandée par une cellule photoélectrique telle que le flux lumineux transmis à l'œil de l'observateur reste constant, quelle que soit la luminosité de la scène. A la différence des verres photochromiques utilisés en lunetterie, dont l'assombrissement par exposition au soleil se produit typiquement en plusieurs secondes, ce dispositif répond en une dizaine de microsecondes. Son prix cependant assez élevé explique qu'il ne puisse actuellement être utilisé qu'à des fins professionnelles et militaires (lunettes anti-flash d'explosions nucléaires).

V.4.*b*. Association bidimensionnelle d'éléments électrooptiques

L'association en deux dimensions d'un grand nombre de modulateurs électrooptiques commandés individuellement permet de réaliser un dispositif à transparence spatialement variable, utilisable pour

la composition des images. Placé dans un système de projection optique, un imageur permet la visualisation sur grand écran : télévision, téléenseignement.

Une image de télévision comporte 4.10^5 points environ, donc l'imageur doit associer le même nombre de modulateurs électrooptiques élémentaires. Pour des raisons de technologie et de prix de revient, il est exclu d'effectuer 4.10^5 connections électriques entre les modulateurs de l'imageur et son système de commande. Trois méthodes sont à l'étude pour résoudre le problème de l'accès aux modulateurs élémentaires :

- La méthode matricielle d'accès électrique consiste à interconnecter les éléments selon N lignes et M colonnes, de sorte que l'élément e_{ij} soit activé par application de tensions convenables entre l'électrode ligne i et l'électrode colonne j. Cette méthode impose que les éléments possèdent un seuil de commutation, pour éviter que l'accès à l'élément e_{ij} n'entraîne la commutation indésirable des autres éléments e_{iM} de la ligne i et e_{Nj} de la colonne j. Seuls les ferroélastiques-ferroélectriques couplés tels que $Gd_2(MoO_4)_3$ présentent un seuil de commutation caractérisé. Un prototype de 16 × 16 éléments a été développé pour l'étude de maquettes de systèmes de traitement optique de données (mémoires et corrélateurs optiques) (27).
- La deuxième méthode d'accès aux modulateurs élémentaires d'un imageur est le faisceau d'électrons défléchi (Figure 9). Un cristal ferroélectrique tel que KD_2PO_4 placé dans un tube à

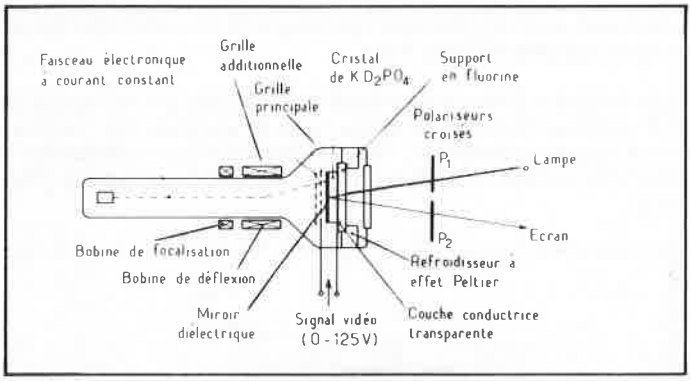


Figure 9. Schéma de principe de l'imageur à accès par faisceau électronique défléchi.

vide, porte un miroir diélectrique qui permet la réflexion d'un faisceau lumineux polarisé incident après deux passages dans le cristal. Le faisceau sortant est projeté sur un écran, après avoir été analysé par un ensemble lame quart d'onde et polariseur, comme dans tous modulateurs électrooptiques. Le réglage optique est tel que l'écran est uniformément obscur lorsque la différence de potentiel entre les deux faces du cristal est uniformément nulle. Lorsque le faisceau d'électrons défléchis balaye la face antérieure du cristal, avec une intensité modulée par le signal « vidéo », la répartition spatiale non uniforme d'électrons ainsi absorbés crée des variations locales de biréfringence et donne ainsi naissance à l'image sur l'écran. Les performances de ce tube permettent la projection sur écran d'images au standard télévision (28).

- Enfin l'accès optique aux éléments de l'imageur peut être obtenu par le biais d'une couche photoconductrice déposée sur le matériau électrooptique (Figure 10). La résistivité du photoconducteur dans l'obscurité est telle que le générateur de tension V ne peut développer de champ électrique dans le matériau électrooptique. Lorsqu'une image est projetée sur le photoconducteur, il se produit une modulation spatiale de sa résistivité, et un champ électrique d'amplitude variable s'établit dans le matériau électrooptique, créant ainsi une réplique de l'image projetée sous forme de variation spatiale de biréfringence. Le générateur de tension est alors débranché et la projection de l'image à enregistrer est interrompue. Le stockage de l'image enregistrée peut être :
- de nature électrostatique, lorsque l'élément électrooptique est fortement résistant (cas du « phototitus » utilisant le KDP) ; le

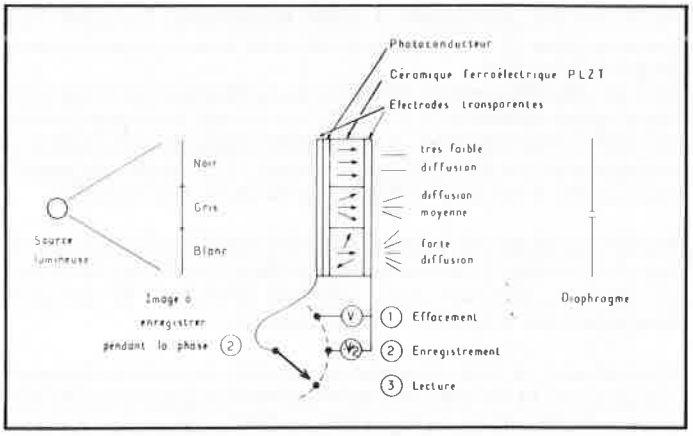


Figure 10. Schéma de principe du « cérampic ».

temps de rémanence du « sandwich » électrooptiquephotoconducteur varie de quelques secondes à quelques heures,

- obtenu par réorientation de la polarisation électrique dans les grains d'une céramique ferroélectrique transparente de PLZT.

Dans ce cas l'orientation des axes de polarisation électrique dans le sens de propagation du faisceau d'observation tend à réduire la diffusion de la lumière transmise, alors qu'à l'état complètement désorienté, correspond l'état de diffusion maximum. L'image est ainsi stockée, pendant des durées qui peuvent atteindre plusieurs années. Son observation se fait en lumière blanche non polarisée, à l'aide d'un système optique diaphragmé de sorte qu'il ne transmette que les rayons optiques non diffusés par la céramique (cérampic) (29). Les trois méthodes d'accès aux éléments électrooptiques de l'imageur permettent l'inscription, la lecture et l'effacement de l'image enregistrée.

V.5. Traitement et stockage optique des données

En raison de la fréquence très élevée des ondes porteuses, les télécommunications optiques peuvent transmettre sous forme séquentielle des quantités considérables d'informations, par modulation temporelle d'un faisceau lumineux. Par effet dual, les très faibles longueurs d'ondes lumineuses utilisées (0,4 à 0,7 µm) permettent la transmission en parallèle de l'information par modulation spatiale de l'intensité d'un faisceau lumineux, sous forme d'images, dont la dimension du point élémentaire peut être aussi faible que le carré de la longueur d'onde. Un faisceau de section 1 cm^2 est donc capable de transférer environ $4.10.^8$ « bits » (quantité élémentaire d'information) en parallèle. Sur un trajet d'un mètre, le temps de propagation est de 3.10^{-9} seconde, ce qui correspond au débit fantastique de 10^{17} bits par seconde.

De nombreuses opérations peuvent être effectuées sur des images portées par des faisceaux lumineux : la projection simultanée sur le même écran de deux images, portées par deux faisceaux, réalise l'opération d'addition entre images, c'est-à-dire l'addition en parallèle de 2×4.10^8 points deux-à-deux à une vitesse incommensurablement plus grande que dans les ordinateurs électroniques. De même, la multiplication entre les points de deux images s'effectue simplement par modulation d'un même faisceau par deux images (deux diapositives superposées traversées par le même faisceau).

La transformée de Fourier de la répartition d'informations d'une image s'obtient au foyer d'une lentille, où apparaît le spectre bidimensionnel de l'image : cette technique est utilisée par exemple dans les corrélateurs optiques pour la reconnaissance des formes (empreintes digitales, écriture, engins de guerre, etc...), et pour le traitement d'images floues (images en provenance de satellites, clichés fortement agrandis).

L'association ferroélectrique-photoconducteur fournit une solution en tant que milieu pour l'enregistrement réversible bidimensionnel et pour une lecture électrique non destructrice, puisque fonction mémoire et fonction détection sont intégrées dans le même support.

Les ferroélectriques photosensibles (photoferroélectriques) apportent une solution plus complète, car ils autorisent le stockage optique tridimensionnel des images, avec une densité théorique de 10^{12} bits par cm^3 ; il est possible d'envisager des mémoires optiques capables de stocker et de traiter en parallèle de 10^9 à 10^{12} bits, soit un nombre d'informations mille fois supérieur en moyenne aux possibilités des calculateurs actuels. Les concepts de base de telles mémoires ont été découverts et vérifiés en laboratoire ; c'est la raison pour laquelle des études intensives leurs sont consacrées (30, 31).

Les effets photoferroélectriques se manifestent essentiellement par la variation photoinduite des indices de réfraction. L'interprétation que l'on peut en donner est la suivante (Figure 11) :

- un cristal de $LiNbO_3$ dans lequel on a opéré des substitutions de Li^+ par Fe^{2+} présente une bande d'absorption aux basses longueurs d'ondes du spectre visible ($\lambda < 0{,}55$ µm). Sous l'effet d'une irradiation lumineuse à l'une de ces longueurs d'onde l'ion Fe^{2+} cède un électron à l'ion Nb^{5+} le plus proche, donc sur l'axe polaire, qui prend alors la valence 4+ ; ce transfert de charges photoinduit donne naissance à un champ électrique qui module l'indice de réfraction par effet électrooptique.

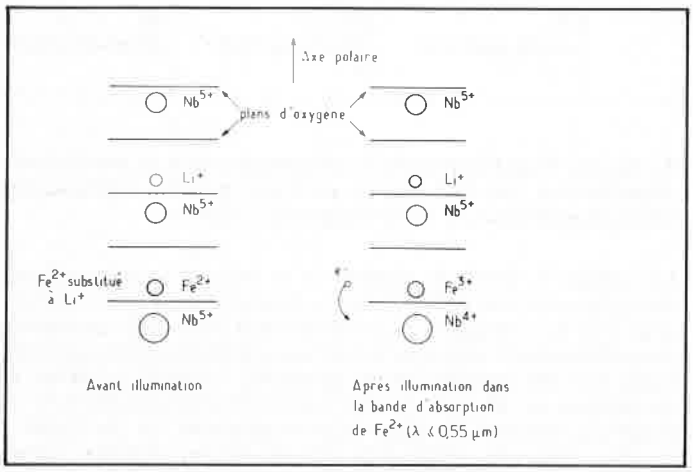


Figure 11. Transferts de charges photoinduits dans $LiNbO_3 : Fe^{2+}$.

La rémanence de la variation d'indice photoinduite varie de quelques secondes à quelques mois selon les matériaux, de sorte que ce processus d'enregistrement ne peut être utilisé que pour des mémoires « tampon » ou pour le traitement d'images dans les calculateurs optiques. Cependant, l'image enregistrée peut être « fixée » au sens photographique du terme en mettant à profit les champs électriques locaux photoinduits à l'enregistrement pour déplacer des ions (formation de domaines ferroélectriques par exemple) (32, 33). Dans ces conditions le temps de rémanence de l'image enregistrée atteint plusieurs années. L'effacement global est réalisé soit par élévation de température qui uniformise à nouveau la distribution spatiale de photoélectrons, soit par application de champs électriques intenses qui repolarisent uniformément le matériau photoferroélectrique.

Le stockage optique en volume est effectué par enregistrement holographique tridimensionnel (Figure 12). Deux ondes lumineuses

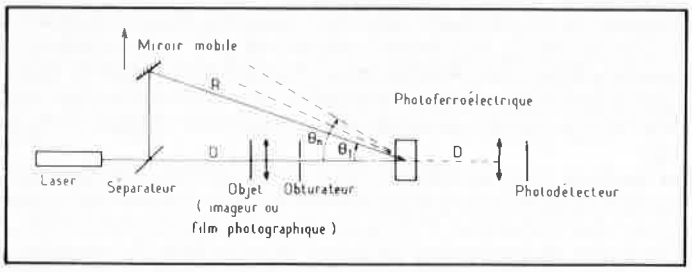


Figure 12. Enregistrement holographique tridimensionnel dans un photoferroélectrique.

cohérentes, issues d'un même laser, interfèrent dans le volume du photoferroélectrique. Sur le trajet de l'un des faisceaux (faisceau objet) sont introduites les données à enregistrer à l'aide d'un imageur ou d'un film photographique. Le matériau enregistre donc un réseau de franges d'interférences à trois dimensions (hologrammes de phases tridimensionnels). En utilisant un laser à argon ionisé, 400 hologrammes différents de quelques millimètres de diamètre ont été superposés dans un cristal de niobate de lithium, d'épaisseur 4 mm, ce qui correspond à une densité de stockage pratique d'environ 10^9 bits par cm^3.

V.6. Photoélectrolyse

Certains matériaux ferroélectriques, tels que des oxydes mixtes de structures perovskite ($SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $KNbO_3$) peuvent être utilisés pour la photoélectrolyse de l'eau par rayonnement solaire (34). En effet, la bande interdite de ces oxydes étant relativement grande ($Eg > 3eV$), la composante ultraviolette du rayonnement solaire peut créer dans ces matériaux des paires électrons-trous d'énergie suffisante pour dissocier des molécules d'eau. La réaction est la suivante :

à l'anode : $2p^+ + 2OH^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O$

à la cathode : $2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$

L'électron et le trou sont séparés par le champ électrique résultant de la barrière potentiel (courbure de bande) qui se forme à l'interface électrode-électrolyte. Les réactions précédentes décrivent uniquement la photoélectrolyse de l'eau à l'aide d'une anode photoconductrice illuminée et reliée à une cathode métallique (sans dégradation de l'anode). Ce principe général permettrait donc l'utilisation de l'énergie solaire pour la production d'hydrogène qu'on peut considérer aujoud'hui comme un combustible d'avenir.

Pourquoi chercher à utiliser un oxyde ferroélectrique plutôt qu'un photoconducteur tel que Si, Ge ou GaAs ? Toutes les expériences effectuées avec ces derniers matériaux montrent que l'électrolyte oxyde très rapidement la surface anodique et que la couche isolante ainsi formée est impénétrable aux photoélectrons : la photoélectrolyse cesse quelques minutes après l'immersion de l'anode photoconductrice dans l'électrolyte.

Au contraire, les oxydes ferroélectriques, une fois réduits de manière à les rendre conducteurs, comportent des surfaces beaucoup plus stables. Excités en ultraviolet, le rendement de conversion, exprimé par le rapport de l'énergie récupérable lors de la combustion de l'hydrogène à l'énergie des photons absorbés est de 20 % environ. Toutefois, ce rendement rapporté à l'énergie des photons du spectre solaire complet atteint à peine 0,2 %. Les études qui se poursuivent aujourd'hui visent à sensibiliser les oxydes ferroélectriques par substitutions ioniques (élément de transition) qui créent des bandes d'absorption au voisinage du pic du spectre solaire ($\lambda \simeq 5\,200$ Å).

Tableau V. Nombre de communications présentées aux Symposiums sur les applications des matériaux ferroélectriques (35).

	Washington	New York	Albuquerque
Électrooptique – total	9 (29 %)	17 (46 %)	26 (30 %)
– céramiques	3 (10 %)	4 (11 %)	19 (22 %)
Pyroélectriques	5 (16 %)	4 (11 %)	17 (20 %)
Piézoélectriques	3 (10 %)	3 (8 %)	12 (14 %)
Stockage holographique	1 (3 %)	2 (6 %)	10 (11 %)
Diélectriques	2 (6 %)	1 (3 %)	5 (6 %)
Couches minces	0 (0 %)	5 (14 %)	5 (6 %)
Nombre total de communications	31	38	87

Tableau VI. Applications des céramiques ferroélectriques (36).

	Stade industriel			Stade préindustriel		
	Céramiques piézoélectriques	Céramiques diélectriques	Céramiques semiconductrices	Céramiques pyroélectriques	Céramiques électrooptiques	Céramiques de stockage
Propriétés physiques utilisées	haute activité piézoélectrique, orientation des domaines	haute permittivité	intéraction des propriétés ferroélectriques et de transport	fort coefficient pyroélectrique près de la transition ferroélectrique	fort coefficient électrooptique, basculement de l'indicatrice	rémanence
Applications	transducteurs, générateurs de haute tension, résonateurs, applications électro-acoustiques	condensateurs céramiques miniaturisés	résistances à fort coefficient de résistivité en température	détecteurs infrarouge, imagerie thermique	lunettes anti-éblouissement, affichage, imagerie	mémoires digitales
Nombre annuel de produits fabriqués	10^7 à 10^8	10^{10}	$10^7 - 10^8$	en développement	en développement	en développement

Cette démarche, qui s'apparente à la sensibilisation des ferroélectriques utilisés comme supports optiques d'information a déjà donné des résultats encourageants pour $SrTiO_3$: Fe et $BaTiO_3$: Co.

V.7. Discussion

Les matériaux ferroélectriques couvrent un spectre d'application très large, depuis les diélectriques pour condensateurs jusqu'aux processus optiques, en passant par les thermographes et les filtres piézoélectriques. Mais leur propriété la plus significative, c'est-à-dire l'existence d'un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique, est en fait l'une des moins employées. Ce caractère les différencie nettement des matériaux ferromagnétiques, dont l'hystérésis induction-champ magnétique est largement utilisée dans les mémoires (tores de ferrite pour les calculateurs et bandes magnétiques).

La richesse d'applications des ferroélectriques tient au grand nombre d'interactions que l'on peut y produire avec des rayonnements électromagnétiques de toutes longueurs d'onde.

Le tableau V donne le nombre et le type de communications présentées aux trois symposiums sur les applications des ferroélectriques (35). La rubrique « piézoélectriques » n'est malheureusement pas suffisamment indicative, le sujet correspondant étant également traité lors des congrès sur les ultrasons. L'intérêt croissant des céramiques est dû à la relative facilité d'industrialisation de ces matériaux (tableau VI) (36) ; nous remarquons en particulier le nombre élevé de céramiques ferroélectriques utilisées comme condensateurs microminiaturisés.

VI. Conclusion

Les études relatives aux ferroélectriques sont un exemple particulièrement significatif d'une recherche pluridisciplinaire. Le cadre physique est très vaste, mais bien délimité : il s'agit des interactions électrostatiques et mécaniques entre entités dipolaires qui appartiennent à des systèmes de symétries définies. La palette du chimiste permet d'incessants développements : il maîtrise le choix des matériaux grâce aux substitutions auxquelles il peut se livrer, aux compatibilités qu'il connaît, aux procédés de synthèse qu'il met en œuvre.

Le tableau VII est un état résumé des matériaux les plus utilisés aujourd'hui. L'ordre dans lequel sont intervenues les trois disciplines de recherche est à chaque fois un cas d'espèce. Les diélectriques polycristallins ont été synthétisés par manque de diélectriques naturels (cristaux de quartz par exemple) pendant la dernière guerre, alors qu'il n'existait pas encore de modèle physique susceptible de rendre compte de leurs propriétés. Le cadre des transitions diffuses a été défini vingt ans plus tard, des guides théoriques ont été proposés et il en a résulté une famille de diélectriques adaptés à un ensemble de problèmes très divers. Les cristaux liquides ferroélectriques sont nés de considérations de symétrie cristalline, mais la construction de la molécule a été l'œuvre des chimistes organiciens. Quant aux applications potentielles, elles requièrent des moments dipolaires résultants dix à cent fois plus élevés, elles entretiennent l'évolution des recherches. Les substitutions chimiques totales (le deutérium dans KH_2PO_4, le groupement fluoberyllate dans le TGS, etc...) ou partielles (le zirconium dans $PbTiO_3$, le strontium dans $BaTiO_3$) ont véritablement ouvert la voie aux applications électrooptiques, pyroélectriques et piézoélectriques. Elles ont permis d'unifier et de généraliser les modèles relatifs à la ferroélectricité.

La ferroélectricité a un acquis solide, basé largement sur des oxydes mixtes mais elle voit son domaine d'existence s'étendre graduellement vers des matériaux de plus en plus complexes : oxyfluorures, polymères halogénés, cristaux liquides, métaux moléculaires et substances biologiques, ceci pour subvenir à des besoins de plus en plus spécifiques et pour avancer dans la connaissance des tissus naturels.

En résumé le but du chimiste intéressé aux problèmes ferroélectriques est multiple :

- mettre en évidence de nouvelles familles ferroélectriques qui pourraient permettre soit d'envisager de nouvelles applications en fonction de propriétés nouvelles (citons, par exemple, la mise en évidence de propriétés ferroélastiques-ferroélectriques couplées dans le molybdate de gadolinium) soit de pallier à certains défauts de cristaux déjà utilisés (remplacement éventuel des cristaux de TGS en pyroélectricité en raison de leur faible stabilité chimique qui limite leur utilisation par exemple dès que la température dépasse l'ambiante).
- moduler les propriétés physiques des matériaux ferroélectriques par des substitutions appropriées afin de les rendre plus performants pour des utilisations bien précises (par exemple l'étalement au maximum de permittivité en température de $BaTiO_3$ par substitution Sr-Ba pour les condensateurs céramiques). Ce genre de substitution se justifie alors par l'étude des distorsions structurales qui sont reliées aux propriétés ferroélectriques.

Tableau VII. Liste des principaux matériaux ferroélectriques utilisés en raison de leurs performances physiques (● : applications actuelles ; ○ : applications potentielles).

Composés	Matériaux		Applications					
	Monocristaux	Céramiques	cond.	pyroéle.	piézo.	électroopt.	photo-ferro.	photo-électrolyse
$BaTiO_3$	●	●	●		○	○	●	
$SrTiO_3$	●	●						○
$(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$		●	●				●	○
PZT		●		○	●		●	○
PLZT		●				●	●	
$KNbO_3$	●					●	●	
$K(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$	●					●	●	
$LiNbO_3$	●				●	●	●	
$LiTaO_3$	●			○	○	●	●	
$Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$	●			○		●	●	
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	●					●	●	
KH_2PO_4	●					●		
KD_2PO_4	●					●		
$NH_4H_2PO_4$	●					●		
Sulfate de triglycine	●			●				
Fluoberyllate triglycine	●			●				
$Bi_4Ti_3O_{12}$	●					●		
$Gd_2(MoO_4)_3$	●					●		
Cristaux liquides (smectiques chiraux)	●					○		
PVF_2	polymères semicristallins		●	●	●			

● enfin participer à l'élaboration de monocristaux, de céramiques de haute compacité ou de couches minces. Si l'industriel est intéressé bien sûr à ce genre de travaux, le physicien l'est également dans la mesure où la qualité du matériau obtenu lui permettra de déterminer les valeurs absolues de diverses grandeurs et de mieux utiliser ainsi les modèles théoriques qui débouchent sur une meilleure compréhension des phénomènes.

Bibliographie

(1) R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki et P. Keller, *Journal de Physique*, 1975, **36**, L69.
(2) M. Royer et F. Micheron, *C. R. Acad. Sci.*, (en cours de parution).
(3) G.A. Smolensky, *J. Phys. Soc. Japan*, 1970, **28**, 26.
(4) A.F. Devonshire, *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 1040.
(5) W. Cochran, *Adv. Phys.*, 1960, **9**, 387.
(6) P.W. Anderson, Fizika dielectrikov, G.I. Skanavi, Moscou, 1960.
(7) J. Valasek, *Phys. Rev.*, 1920, **15**, 537.
(8) G. Busch et P. Scherrer, *Naturwiss.*, 1935, **23**, 737.
(9) E. Wainer et A.N. Salomon, *Elect. Rept.*, 1942, **8**.
(10) B.M. Wull et M. Goldman, *Nature*, 1945, **156**, 480.
(11) T. Ogawa, *Busseiron Kenkyn*, 1947, **6**, 1.
(12) A.M. Glass, *Ferroelectrics*, 1976, **11**, 551.
(13) Ferro and antiferroelectric substances, Landolt-Bornstein III, 3, Springer, Berlin, 1969.
(14) Ferro and antiferroelectric substances, Landolt-Borsntein III, 9, Springer, Berlin, 1975.
(15) Ferroelectrics and antiferroelectrics, W. Kanzig, Academic Press, New York, 1957.
(16) Ferroelectricity in crystals, H.D Megaw, Methuen and Co, Londres, 1957.
(17) Les ferroélectriques, H. Sachse, Dunod, Paris, 1958.
(18) Ferroelectric crystals, F. Jona et G. Shirane, Pergamon, Oxford, 1962.
(19) Die Ferroelectrika, H.J. Martin, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1964.
(20) Ferroelectricity, E. Fatuzzo et W.J. Merz, Ed. North Holland, Amsterdam, 1967.
(21) Ferroelectrics. An introduction to the physical principles, J.C. Burfoot, D. Van Nostrand, Londres, 1967.
(22) Seignettoélectricité i antiseignettoélectricité, G.A. Smolensky et al., Isdatelstvo Nayka, Leningrad, 1971.
(23) Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics, B. Blinc et B. Zeks, North Holland Amsterdam, 1974.
(24) Principles and applications of ferroelectrics and related materials, M.E. Lines et A.M. Glass, Clarendon, Oxford, 1977.
(25) M. Marutake, *Ferroelectrics*, 1976, **10**, 55.
(26) J.S. Cook, *La Recherche*, 1974, **45**, 426.
(27) Y. Takeda, Y. Fuhuruta, A. Kumada, S. Nomura, S. Akiyama et S. Askida, *J. Jap. Soc. Appl. Phys. Suppl.*, 1974, **43**, 178.
(28) J.P. Hazan et G. Marie, C.R. réunion Fr. de Ferroélectricité, Orsay, 1973.
(29) W.D. Smith et C.E. Land, *Appl. Phys. Letters*, 1972, **20**, 169.
(30) *R.C.A. Review*, 1972, **33**, n° 1.
(31) L. d'Auria, J.P. Huignard, C. Slezak et E. Spitz, *Appl. Opt.*, 1974, **13**, 808.
(32) D.L. Staebler et J.J. Amodei, *Ferroelectrics*, 1972, **3**, 107.
(33) F. Micheron et G. Bismuth, *Appl. Phys. Letters*, 1973, **23**, 71.
(34) J.G. Mavroides, J.A. Kafalas et D.F. Kolesar, *Appl. Phys. Letters*, 1976, **28**, 241.
(35) C.E. Land et A.M. Glass, *Ferroelectrics*, 1976, **10**, IX.
(36) K.H. Hardtl, *Ferroelectrics*, 1976, **12**, 9.