Sur l'interprétation de cycles d'hystérésis par le modèle de conduction protonique

J.-M. Palau, L. Lassabatère

► To cite this version:

J.-M. Palau, L. Lassabatère. Sur l'interprétation de cycles d'hystérésis par le modèle de conduction protonique. Journal de Physique, 1977, 38 (2), pp.259-261. 10.1051/jphys:01977003802025900 . jpa-00208584

HAL Id: jpa-00208584

<https://hal.science/jpa-00208584>

Submitted on 1 Jan 1977

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 8.220

SUR L'INTERPRÉTATION DE CYCLES D'HYSTÉRÉSIS PAR LE MODÈLE DE CONDUCTION PROTONIQUE

J. M. PALAU et L. LASSABATERE

Centre d'Etudes d'Electronique des Solides (*)
 Université des Sciences et Techniques du Languedoc
 place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 9 juillet 1976, accepté le 2 novembre 1976)

Résumé. — Le fluorobéryllate de lithium $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{BeF}_4$ que nous avons étudié présente des cycles d'hystérésis tout à fait semblables à ceux du sulfate $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$. Les structures de ces deux matériaux étant semblables on étudie le modèle proposé par V. H. Schmidt et R. S. Parker pour interpréter les cycles de $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$. On en déduit que, bien que l'étude mathématique du modèle faite par ces auteurs ne permette pas de conclure, le modèle présente cependant un certain intérêt.

Abstract. — We have investigated electrical properties of $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{BeF}_4$ and observed hysteresis loops, very similar to those of $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$. Since the structures of the two materials are similar, we investigate the model proposed by V. H. Schmidt and R. S. Parker to explain the loops in $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$. It is found that although their mathematical treatment was not satisfactory, the model is still of some interest.

Nous avons étudié les propriétés diélectriques basse fréquence du fluorobéryllate de lithium et d'hydrazinium $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{BeF}_4$ [1]. De cette étude et de celle de sa structure [2] il ressort que ses propriétés sont tout à fait comparables à celles de son isotype le sulfate de lithium et d'hydrazinium $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ [3]; en particulier, il présente comme lui des canaux parallèles à l'axe c et des cycles d'hystérésis.

Lorsqu'en 1958, Pepinsky [4] a mis en évidence l'existence de ces cycles, il en a conclu sur ce seul critère, et bien qu'aucune transition de phase n'ait été observée, que $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ était ferroélectrique. En 1964, Niizecki et Koizumi [5] contestent ce point et attribuent, sans toutefois proposer un modèle quantitatif, ces cycles à un déplacement de protons le long de l'axe c . Cette hypothèse s'appuyait sur la présence, démontrée par l'étude de la structure [5, 6], de canaux parallèles à l'axe c le long desquels se déplacent les protons donnant ainsi une conductivité importante suivant cet axe.

En 1971, Schmidt et Parker [7] proposent un modèle nouveau basé sur ce déplacement de protons, modèle qui peut, du fait des similitudes entre les deux matériaux, être également utilisé pour $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{BeF}_4$. Les hypothèses de départ sont les suivantes :

— les protons se déplacent le long d'un canal par

sauts activés thermiquement d'un site vers un site voisin ;

— des barrières extrinsèques provenant d'impuretés ou de défauts divisent le canal en segments de longueur, supposée uniforme, q ;

— les protons de densité locale $N(1 + f)$ et de densité moyenne N peuvent diffuser d'un canal vers un canal voisin ;

— il n'y a pas de charge d'espace et pas de corrélation entre les positions des barrières dans des canaux voisins.

Le mécanisme proposé et les hypothèses qui lui sont associées conduisent à l'équation différentielle suivante, établie dans un canal parallèle à l'axe cristallographique c choisi comme axe des z :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \frac{eE(t)}{kT} \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{v}{D_i} f - \frac{1}{D_i} \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

où f est la variation relative de la densité de porteurs et D_i la constante de diffusion.

$E(t)$, le champ électrique appliqué, peut, avec les hypothèses faites, être confondu avec le champ électrique local.

La densité de courant en un point du canal est donnée par l'équation :

$$j = \sigma_i(1 + f) E(t) - NeD_i \frac{\partial f}{\partial z}. \quad (2)$$

(*) Associé au C.N.R.S.

On s'intéresse au cas d'un champ électrique sinusoïdal $E(t) = E_1 \cos \omega t$ et l'on recherche donc la solution périodique, satisfaisant aux conditions aux limites, de l'équation :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \frac{eE_1}{kT} \cos \omega t \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{v}{D_i} f - \frac{1}{D_i} \frac{\partial f}{\partial t} = 0. \quad (1')$$

Pour résoudre cette équation V. H. Schmidt et R. S. Parker substituent un champ électrique complexe $E_1 e^{i\omega t}$ au champ réel. Cette méthode n'est pas valable. Dans ces conditions en effet, une solution f non identiquement nulle est complexe ; si on pose

$$f = R + iX$$

l'équation (1) conduit au système :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 R}{\partial z^2} - \frac{eE_1}{kT} \left(\frac{\partial R}{\partial z} \cos \omega t - \frac{\partial X}{\partial z} \sin \omega t \right) - \frac{v}{D_i} R - \frac{1}{D_i} \frac{\partial R}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - \frac{eE_1}{kT} \left(\frac{\partial X}{\partial z} \cos \omega t + \frac{\partial R}{\partial z} \sin \omega t \right) - \frac{v}{D_i} X - \frac{1}{D_i} \frac{\partial X}{\partial t} &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Le système n'est pas équivalent à l'équation de départ et conduit à $R \neq X$. Schmidt et Parker ont trouvé une solution approchée au système (3) et calculé la primitive V du courant dans l'échantillon que l'on peut en déduire. Les cycles qu'ils présentent dans leur article [7], obtenus en portant la partie réelle de V en fonction de $\cos \omega t$, ne sont donc pas utilisables.

La résolution rigoureuse de l'équation (1') en tenant compte des conditions physiques imposées par le modèle, n'a pu être menée à bien. Nous n'avons obtenu que des solutions dont la cohérence avec les hypothèses n'est pas entièrement réalisée ou des solutions approchées dont la convergence n'est pas démontrée [1]. Ces solutions cependant conduisent à des cycles dont les formes et les évolutions avec certains paramètres peuvent être comparées aux résultats expérimentaux.

Nous pensons donc que, même si l'étude mathématique n'est pas pleinement satisfaisante, le modèle, qui peut être aussi utilisé dans le cas de faible champ pour expliquer certaines propriétés diélectriques, conserve son intérêt.

Note. — La solution complète du système (3) est :

$$f = R + iX = \sum_{n=1}^{\infty} F_n e^{in\omega t}$$

où

$$\begin{aligned} F_n &= \sum_{p=1}^{n-1} \frac{(r_{n-p})^p}{p!} f_{n-p} \operatorname{sh} k_{n-p} z & \text{pour } n \text{ impair} \\ F_n &= \sum_{p=0}^{n-1} \frac{(r_{n-p})^p}{p!} f_{n-p} \operatorname{ch} k_{n-p} z & \text{pour } n \text{ pair} \end{aligned}$$

avec

$$r_n = i \frac{eE}{kT} \sqrt{\frac{D_i}{\omega}} \sqrt{\frac{v}{\omega} + in} \quad \text{et} \quad k_n = \sqrt{\frac{v + ni\omega}{D_i}}$$

et en supposant la hauteur des barrières extrinsèques infinie :

$$\begin{aligned} f_n &= - \frac{r_n}{\operatorname{ch} k_n q} \sum_{p=1}^{n-1} \frac{(r_{n-p})^{p-1}}{p!} f_{n-p} \operatorname{ch} k_{n-p} q & \text{pour } n \text{ impair} \neq 1 \\ f_n &= - \frac{r_n}{\operatorname{sh} k_n q} \sum_{p=1}^{n-1} \frac{(r_{n-p})^{p-1}}{p!} f_{n-p} \operatorname{sh} k_{n-p} q & \text{pour } n \text{ pair} \neq 1 \\ f_1 &= - \frac{r_1}{\operatorname{ch} k_1 q} \frac{1}{1 - \frac{iv}{\omega}}. \end{aligned}$$

On peut vérifier que R et X donnent des résultats différents.

Bibliographie

- [1] PALAU, J. M., Thèse de spécialité. Université des Sciences et Techniques du Languedoc. Montpellier (1976).
 - [2] ANDERSON, M. R., BROWN, I. D., VILMINOT, S., *Acta Crystallogr.* **B 29** (1973) 2625.
 - [3] SCHMIDT, V. H., DRUMHELLER, J. E. et HOWELL, F. L., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 4582.
 - [4] PEPINSKY, R., VEDAM, K., OKAYA, Y. et HOSHINO, S., *Phys. Rev.* **111** (1958) 1467.
 - [5] NIIZECKI, N., KOIZUMI, H., *J. Phys. Soc. Japan* **19** (1964) 132.
 - [6] PADMANABHAN, V. M. and BALASUBRAMANIAN, R., *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 532.
 - [7] SCHMIDT, V. H. et PARKER, R) S., *J. Physique Colloq.* **33** (1972) C2-109.
-