Les propriétés diélectriques du titanate de strontium

Autor(en): **Gränicher, H.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738844

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Les propriétés diélectriques du titanate de strontium

par H. Gränicher
Institut de Physique de l'Ecole polytechnique fédérale, Zurich, Suisse

---

Le titanate de barium ($BaTiO_3$) a fait l'objet de recherches nombreuses et détaillées dans les quinze dernières années depuis la découverte de ses propriétés ferroélectriques. On a trouvé que l'addition de titanate de strontium abaissait la température de transition ferroélectrique. Les résultats diélectriques de divers auteurs obtenus par des échantillons de céramique de $SrTiO_3$ montrent des variations dues à une pureté insuffisante; mais une transition à un état ferroélectrique n'a pas été observée [1].

Des études structurelles et diélectriques effectuées dans ce laboratoire [2 et à paraître dans les *Helvetica Physica Acta*] sur les systèmes de cristaux mixtes de (Ba-Sr)TiO_3 et de (Sr-Ca)TiO_3 ont rendu vraisemblable l'hypothèse que le $SrTiO_3$ pur est exposé à deux tendances contradictoires:

a) La température de la transition de l'état paraélectrique (cubique) à l'état ferroélectrique (tétragonal pseudo-cubique) décroît linéairement en fonction de la teneur en Sr. Cette température extrapolée pour le $SrTiO_3$ pur est de 40° K.

b) Dans le système (Sr-Ca)TiO_3 on observe à la température ambiante en fonction de la concentration décroissante de Sr successivement une phase cubique et puis 4 phases pseudo-cubiques: tétragonale, « presque-cubique » (la vraie symétrie est probablement monoclinique), trigonale et orthorhombique. Ces structures pseudo-cubiques sont paraélectriques et possèdent une super-structure [2]. Dans ce cas-là les températures des transitions décroissent rapidement inversément à la teneur en strontium. L'extrapolation de la ligne séparant la phase cubique de la phase tétragonale conduit à une température de transition du $SrTiO_3$ pur de 90° K.

L'étude diélectrique de cette substance pourrait donc renseigner sur le mécanisme de ces différentes transitions. Elle a été effectuée avec des monocristaux incolores et très purs mis aimablement à notre disposition

par le département de recherche de la « National Lead Company, Titanium Division », South Amboy, N. J., USA. Les cristaux sont caractérisés par les valeurs moyennes prises à 20,0° C de la constante diélectrique à basse fréquence de $\varepsilon = 335 \pm 8$, d'une constante réticulaire $a = 3{,}8966 \pm 0{,}0001$ kX et d'un coefficient d'expansion thermique

$$(1/a) \,.\, (da/dT) = (9{,}2 \pm 0{,}8) \,.\, 10^{-6} \text{ par degré C.}$$

Les résultats diélectriques [3, 4] peuvent être résumés comme suit: La constante diélectrique mesurée avec des champs alternatifs de très faible intensité peut être décrite par la loi de Curie-Weiss $\varepsilon = C/(T - \theta)$ dans la région de température au-dessus de 95° K avec les valeurs $C = 83 \,.\, 10^3$ ° C et une température de Curie extrapolée de $\theta = 38°$ K. En dessous de 95° K la constante diélectrique dévie progressivement de la loi de Curie-Weiss et dépend de l'orientation du cristal, bien qu'elle augmente d'une manière monotone même dans la région de 2° K.

Ces observations montrent que le cristal a tendance dans la phase cubique à devenir ferroélectrique à 40° K environ, mais une transition spontanée ne se produit pas, même si la température est abaissée à 1,6° K. En dessous de 95° K il évolue lentement vers une symétrie tétragonale non-ferroélectrique plus marquée. Les déplacements des ions dans la structure tétragonale empêchent le cristal de devenir ferroélectrique bien que cette phase paraisse être énergétiquement proche. Les courbes d'hystérèse observées en dessous de 50° K suggèrent que l'application d'un champ induit la transition dans la phase ferroélectrique [4]. Actuellement pour des champs inférieurs à $E = 130 \pm 10$ volts/cm on observe toujours une relation linéaire entre la polarisation et le champ. On a pensé que si cette explication est valable, un effet électrocalorique doit exister. Dans les essais préliminaires un refroidissement lors de la dépolarisation n'a pas été observé. Les phénomènes irréversibles nécessitent une étude détaillée de la polarisation $P = P(E,T)$ ou mieux encore de $(dP/dT)_E = f(E,T)$. Les expériences en cours d'après la méthode de Chynoweth [5] pourront fournir ces informations et permettront en plus de choisir entre les diverses explications des effets d'hystérèse (ferroélectricité induite — charges spatiales superficielles — mouvements des parois des domaines tétragonaux d'une anisotropie diélectrique marquée [6]).

Slater [7] a proposé une théorie qui explique la ferroélectricité du $BaTiO_3$ par l'introduction d'une polarisabilité ionique du Ti correspondant

à un oscillateur anharmonique. La polarisabilité électronique est considérée comme étant indépendante de la température. Comme l'indice de réfraction des titanates est très élevé ($n = 2{,}40$) il semblait intéressant d'en connaître le cœfficient thermique. Les déterminations interférométriques [8] qui ont été reprises récemment avec plus de précision (en collaboration avec M. R. Hofmann), ont donné pour le $SrTiO_3$ à la température ordinaire et pour une longueur d'onde de 546 mμ une valeur de $dn/dT = (-6{,}2 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}$ et extrapolée pour une longueur d'onde infinie de $dn/dT = (-5{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-5}$ par degré C. Un cristal de $BaTiO_3$ à une température au dessus de 120° C, donc dans la phase cubique, a donné une valeur semblable. Il en résulte que la contribution électronique manifeste déjà la tendance à une transition ferroélectrique à basse température. Suivant l'interaction introduite dans la théorie, il peut être superflu d'exiger une polarisabilité ionique anormale.

En conclusion aux observations récentes, les tendances mentionnées sous *a)* et *b)* sont dues à des mécanismes indépendants et la polarisabilité électronique joue un rôle essentiel dans l'existence de la ferroélectricité des substances du type de structure Perowskite.

BIBLIOGRAPHIE

1. Hulm, J. K., *Proc. Phys. Soc.*, *A 63*, 1184 (1950).
2. Gränicher, H. et O. Jakits, Suppl. *Nuovo Cimento*, *11*, 480 (1954).
3. Youngblood, J. F., *Phys. Rev.*, *98*, 1201 (1955) et communication privée.
4. Gränicher, H., *Helv. Phys. Acta*, *29*, 211 (1956).
5. Chynoweth, A. G., *J. Appl. Phys.*, *27*, 78 (1956) et *Phys. Rev.*, *102*, 705 (1956).
6. Müller, K. A., *Helv. Phys. Acta*, *31*, 173 (1958).
7. Slater, J. C., *Phys. Rev.*, *78*, 748 (1950).
8. Gaydou, F., Travail de diplôme, EPF, Zurich (1955).