Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Les propriétés diélectriques du titanate de strontium
Autor: Gränicher, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738844

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://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).