

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Absorption dipolaire et changements de phase de titanates et zirconates
Autor: Lasbleis, Flore / Le Traon, André / Sauvaget, Pierre
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738731>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Absorption dipolaire et changements de phase de titanates et zirconates

par M^{lle} Flore LASBLEIS, André LE TRAON, Pierre SAUVAGET

Faculté des Sciences de Rennes

Nous avons mesuré, de 4 à 250° K, et de 0,1 à 1000 KHz, la constante diélectrique complexe de poudres de titanates de Ba, Ca, Sr, Mg, Pb, du zirconate de Pb, du stannate de Ba¹. Nous avons observé deux types de phénomènes distincts: I) des changements de phase, II) des maxima d'absorption.

I. CHANGEMENTS DE PHASE

On trouvera sur la figure 3 les valeurs des températures de changement de phase des divers composés étudiés.

Les courbes ϵ' (T) de TiO_3Ca , TiO_3Mg présentent un point anguleux à basse température, d'aspect analogue au point de Curie ferroélectrique [1, 2] de TiO_3Sr . La présence d'un maximum d'absorption au-dessous de cette transition serait en faveur du caractère ferroélectrique de cette phase de basse température (voir § II et fig. 1).

II. MAXIMA D'ABSORPTION

1. Première région d'absorption, de 4 à 60° K.

Dans cette phase de basse température, dont la ferroélectricité est connue (Ba, Pb, Sr), ou supposée (Ca, Mg), nous observons toujours un maximum d'absorption (fig. 1). Blunt et Love [3] signalaient ce maximum pour TiO_3Ba , mais sans mentionner ce fait très important: un déplacement du maximum avec la fréquence (loi linéaire en $\log \nu_c, 1/T_c$).

¹ Nous devons ces produits à l'obligeance des Sociétés C.S.F. (« Compagnie générale de Télégraphie sans fil »), L.C.C. (« Le Condensateur céramique »), « Quartz et Silice ».

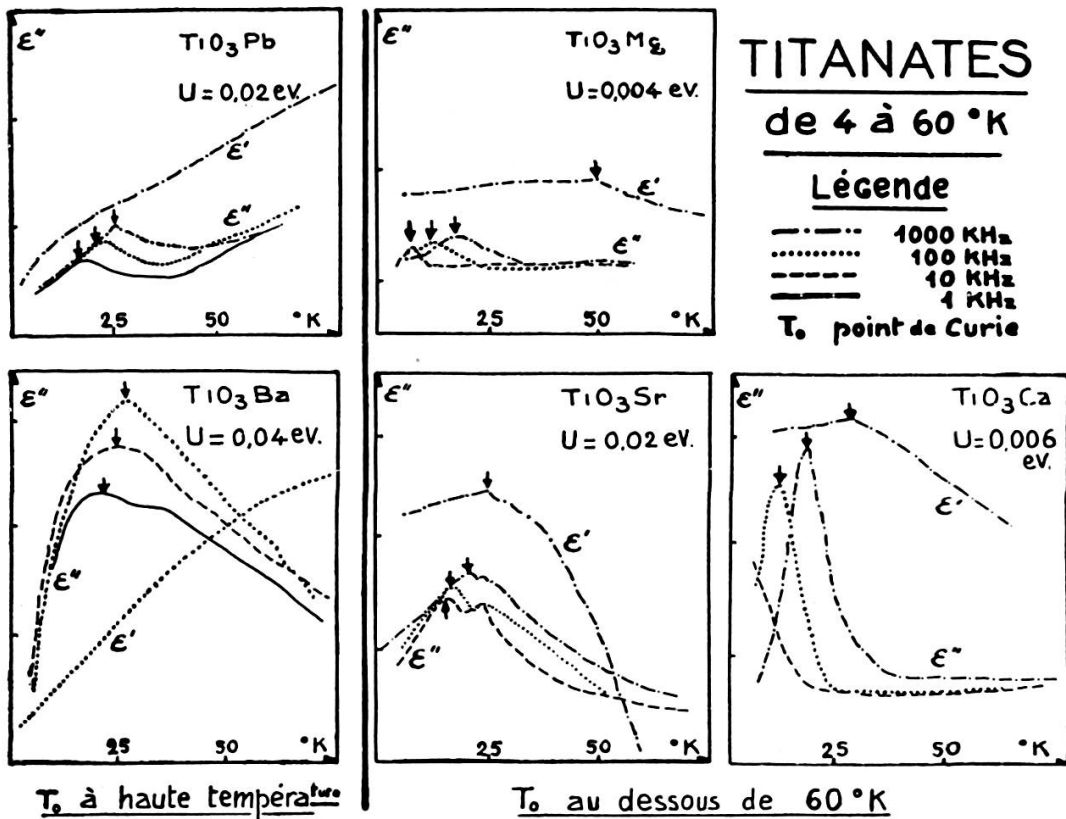


Fig. 1

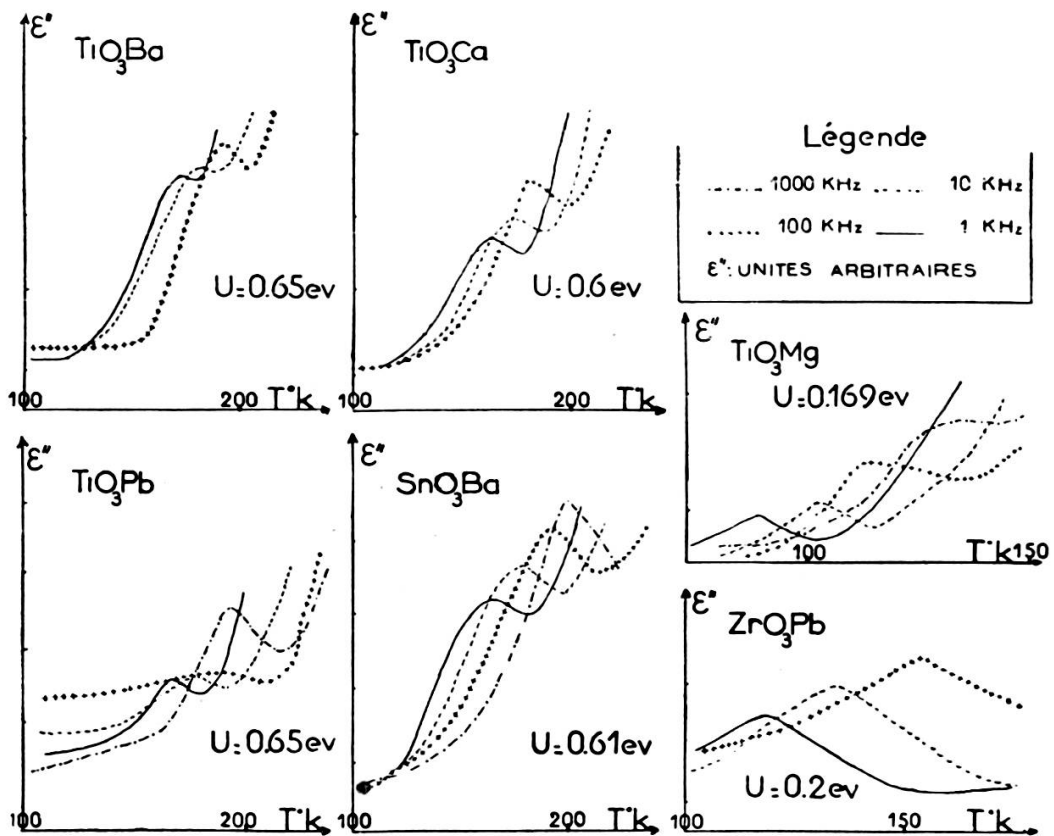


Fig. 2.

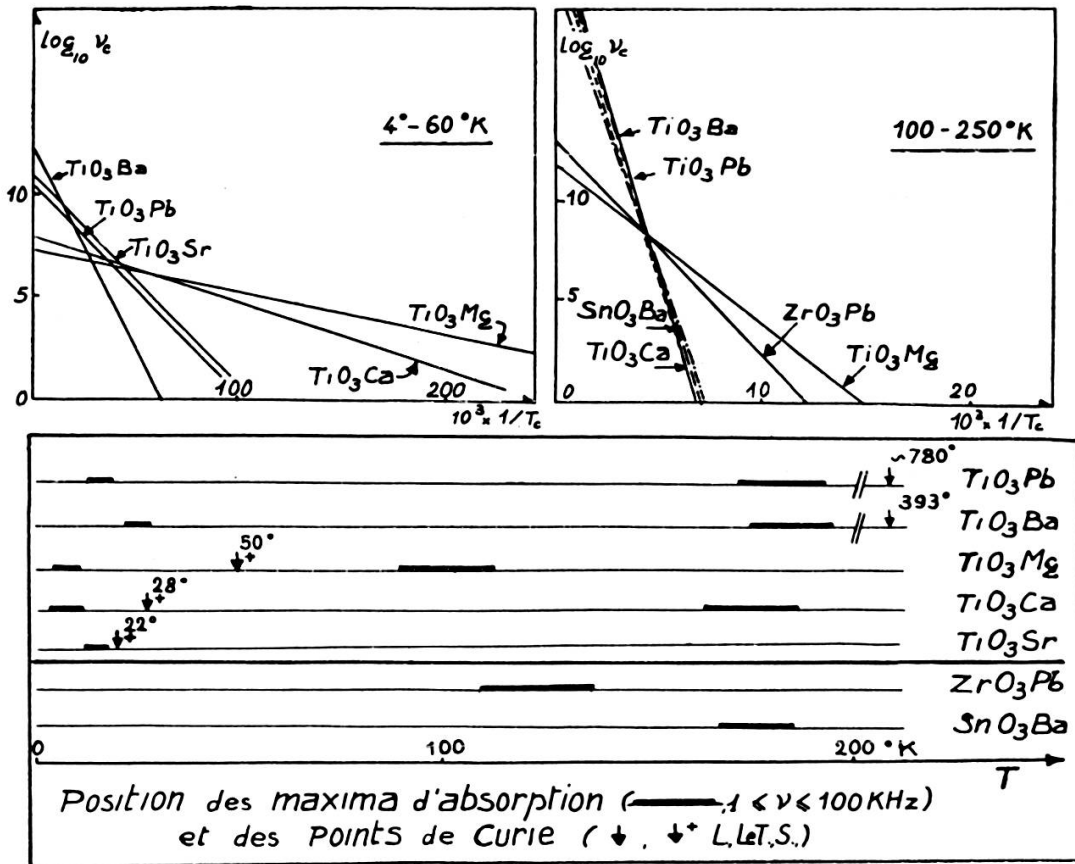


Fig. 3

Afin d'orienter nos expériences, nous avons admis que ce maximum est essentiellement en rapport avec la ferroélectricité de la phase étudiée: en effet ZrO_3Pb , antiferroélectrique, et SnO_3Ba , non ferroélectrique (n'ayant donc ni l'un ni l'autre de cycles d'hystérésis), ne présentent, dans cette région, aucune absorption.

A) A une fréquence donnée, la forme de la courbe $\epsilon''(T)$ suivrait la variation $S(T)$ de la surface du cycle d'hystérésis ferroélectrique. Hulm [4] signale, pour un cristal multidomaine de TiO_3Ba , une dépendance très nette de la température, de deux grandeurs caractéristiques du cycle d'hystérésis: 1° une croissance très importante du champ coercitif E_c , lorsque la température est abaissée, 2° une diminution notable de la polarisation maximum (à champ appliqué d'amplitude constante), vers les basses températures. Ce dernier phénomène constitue plutôt un effet secondaire du premier car, la polarisation de saturation, lorsqu'on peut l'obtenir, reste constante en fonction de la température (Merz [5] pour un cristal monodomaine). Pour interpréter nos résultats, nous admettons que le premier effet prédomine au-dessus de la température du maximum de $\epsilon''(T)$ et le second, au-dessous.

Ce mode d'interprétation, reliant les pertes diélectriques et le cycle d'hystérésis, a été utilisé par Mesnard et Eyraud [6] (pertes au voisinage des transitions de phase de 275 et 390° K, de céramiques au TiO_3Ba) et par Le Montagner et collaborateurs [7, 8] (maxima d'absorption à très basse température — moins de 80° K — de phosphates et arsénates ferroélectriques).

B. La variation des maxima avec la fréquence: $\log \nu_c = A - \frac{U}{kT_c}$ suggère que le mécanisme proposé fait intervenir un temps de relaxation. Les valeurs des énergies d'activation mesurées sont très faibles (fig. 1 et 3).

2. Seconde région d'absorption, entre 100 et 250° K.

Alors que la première région (4-60° K) est en rapport probable avec la ferroélectricité, la seconde (100-250° K) concerne aussi bien des produits ferroélectriques (TiO_3Ba , TiO_3Pb) que non ferroélectriques (TiO_3Ca , TiO_3Mg) ou antiferroélectriques (ZrO_3Pb) à ces températures. Cependant (fig. 2 et résumé de la fig. 3) quatre des énergies d'activation calculées (TiO_3Ba , TiO_3Pb , TiO_3Ca , SnO_3Ba) montrent une concordance assez remarquable: $0,63 \pm 0,03$ eV. Cette valeur est à rapprocher de données sur les défauts de réseau dans TiO_2 indiquées par Cronmeyer [9] et Breckenridge [10]. Signalons que Mac Nevin et Ogle [11] qui rapprochent également les défauts de réseau dans les titanates alcalino-terreux, de ceux de TiO_2 , notent un comportement différent de TiO_3Mg (« Ilmenite » et non plus « Perovskite »). Or nous avons obtenu pour ce produit une énergie d'activation de 0,17 eV.

CONCLUSION

En résumé, les différents titanates étudiés présenteraient tous, à basse température, une phase ferroélectrique, caractérisée par un maximum d'absorption lié aux cycles d'hystérésis ferroélectriques et dépendant d'un temps de relaxation. D'autre part, il serait nécessaire de faire intervenir les défauts de réseau pour interpréter une bande d'absorption, située entre 100 et 250° K pour différents produits, indépendante de leur caractère ferro ou non ferroélectrique, mais en rapport avec des propriétés analogues du rutil TiO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

1. YOUNGBLOOD, J. F., *Phys. Rev.*, 1955, *98*, 1201.
 2. GRANICHER, H., *Helv. Phys. Acta*, 1956, *29*, 3, 210.
 3. BLUNT, R. F., W. F. LOVE, *Phys. Rev.*, 1949, *76*, 1202.
 4. HULM, *Proc. Phys. Soc., Sect. A*, 1950, *63*, 1184.
 5. MERZ, W.J., *Phys. rev.* 1951, *81*, 1065.
 6. MESNARD, G., L. EYRAUD, *J. Phys. Rad.*, 1956, *17*, 6, 62 A.
 7. LE MONTAGNER, S., J. LE BOT, A. LE TRAON, F. LASBLEIS, *Arch. Sc. Genève*, 1956, *9*, 16.
 8. LASBLEIS, F., *D.E.S.*, Rennes, 1956 (tirage limité).
 9. CRONEMEYER, D. C., *Phys. Rev.*, 1952, *87*, 876.
 10. BRECKENRIDGE, R., W. HOSLER, *Phys. Rev.*, 1953, *91*, 793.
 11. MAC NEVIN, W., P. R. OGLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, *76*, 3846.
-