

Notice TPA

Para et Ferroélectricité

Résumé

Certains matériaux peuvent acquérir une polarisation spontanée, c'est à dire qu'ils possèdent un moment dipolaire électrique, quand on les refroidit en dessous d'une certaine température T_f . On dit qu'ils deviennent *ferroélectriques*, et que T_f est la température de *transition ferroélectrique*. Pour notre expérience, il suffit de savoir que la **constante diélectrique** réelle ϵ_r doit diverger quand on passe la température de transition ferroélectrique. C'est ce que nous allons vérifier expérimentalement en mesurant la constante diélectrique d'échantillons ferroélectriques en fonction de la température. D'autre part, en mesurant la constante diélectrique en fonction de la fréquence ω de mesure pour toutes les températures comprises entre 77 K et 300 K, nous pouvons mesurer l'évolution du mouvement des atomes en fonction de la température.

But : Etude des mécanismes microscopiques dans la structure des perovskites tels que le KTaO_3 , le BaTiO_3 , et le KDP (KH_2PO_4)

I. INTRODUCTION

Un isolant, couramment appelé un diélectrique, peut stocker des charges électriques sur sa surface. Un diélectrique est dit *paraélectrique* s'il ne possède pas de polarisation spontanée (= sans champ électrique extérieur). Pour stocker des charges sur sa surface, il faut lui appliquer un champ électrique extérieur E . Le coefficient qui décrit la facilité qu'a un *paraélectrique* de se polariser est la **constante diélectrique relative** ϵ

$$P = \epsilon \epsilon_0 E \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \text{constante diélectrique du vide} & \epsilon_0 &= 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \\ \epsilon &= \text{constante diélectrique du matériau (sans unité)} \end{aligned}$$

La constante diélectrique ϵ dépend de trois paramètres :

- De la fréquence à laquelle le champ électrique est appliqué (Coehlo chap. VI page 58) [1]. Avec la figure 26, page 64 de Coehlo [1], on voit que la variation de la **constante diélectrique complexe** en fonction de la fréquence est directement reliée au mouvement d'oscillation des atomes et des électrons du diélectrique.
- De la température T . Ceci est une conséquence du point précédent, car le mouvement de vibration des atomes dans un diélectrique dépend de la température.
- De l'amplitude du champ électrique E appliqué. Cependant, dans notre cas, nous négligerons cette dépendance dans la limite des champs faibles.

Certains corps *paraélectriques* peuvent acquérir une polarisation spontanée quand on les refroidit en dessous d'une certaine température T_f . On dit qu'ils deviennent *ferroélectriques*, et que T_f est la température de **transition ferroélectrique ou point de Curie**. Une introduction aux transitions de phases ferroélectriques peut être trouvée dans le Kittel [2]. Pour notre expérience, il suffit de savoir que la constante diélectrique réelle doit diverger quand on passe la température de transition ferroélectrique. C'est ce que nous allons vérifier expérimentalement en mesurant la constante diélectrique d'échantillons ferroélectriques en fonction de la température T . D'autre part, en mesurant la constante diélectrique en fonction de la fréquence ω de mesure pour toutes les températures comprises entre 77 K et 300 K, nous pourrions mesurer l'évolution du mouvement des atomes en fonction de la température.

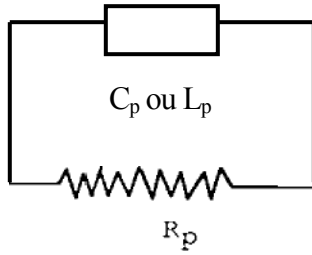
II. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les méthodes usuelles de mesure de la constante diélectrique sont basées sur la comparaison de la capacité d'un condensateur à « vide » C' et du même condensateur de capacité C'' contenant le corps. La mesure de la capacité peut se faire à l'aide d'un circuit électrique résonnant RCL.

II.1. Analyseur d'impédance HP4277A.

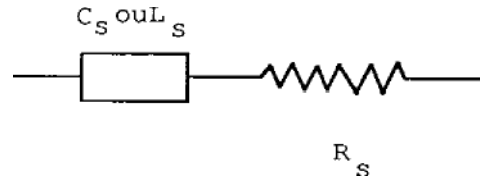
Cet appareil permet de mesurer l'impédance complexe Z d'un échantillon placé directement sur le port de sortie de l'appareil ou à 1m de ce port de sortie. Dans tous les cas, il s'agit d'une mesure d'impédance à 4 points (pages 3-37 et 3-38 à photocopier). Rappelons la définition de l'impédance complexe [annexe A] d'un composant résistif (R),

capacitif (C), inductif (L): le circuit équivalent à chacun de ces composants peut être représenté soit en parallèle, soit en série.



$$1/Z_p = \frac{1}{R_p} + j C_p \omega \quad (2)$$

$$1/Z_p = \frac{1}{R_p} - \frac{j}{L_p \omega}$$



$$Z_s = R_s - \frac{j}{C_s \omega} \quad (3)$$

$$Z_s = R_s + j L_s \omega$$

On définit le facteur de qualité Q , le facteur de dissipation D , la conductance G

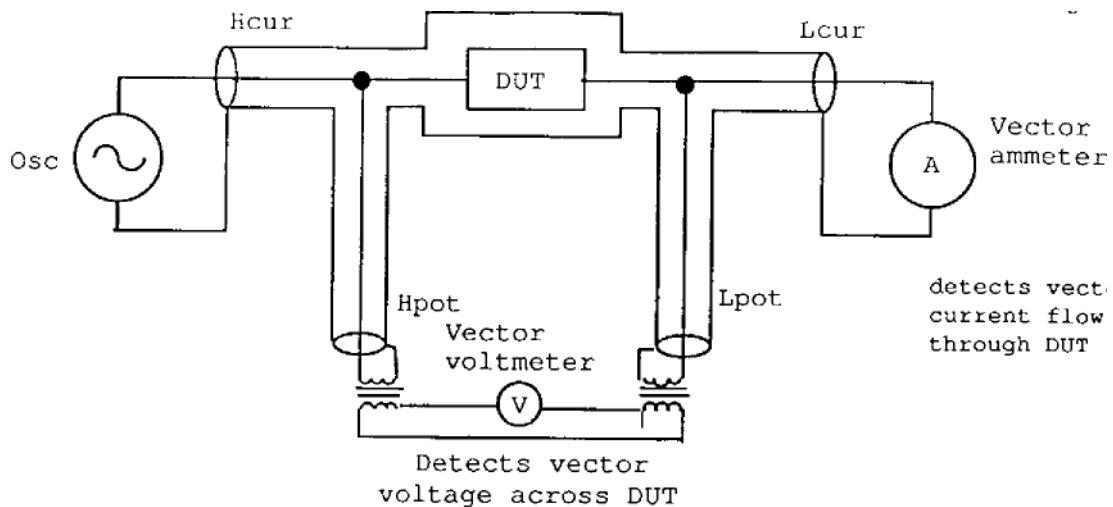
$$Q = \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} = \text{Tg}(\theta) \quad (4)$$

(on peut toujours écrire Z sous la forme: $Z = |z|e^{-i\theta}$)

$$D = 1/Q \quad (5)$$

$$G = 1/R \quad [1/\text{Ohm}] = \text{Siemens [S]} \quad (6)$$

Tous ces paramètres peuvent être mesurés par l'analyseur d'impédance HP4277A pour des fréquences comprises entre 10 kHz et 1 MHz. L'analyseur d'impédance HP4277A agit comme un lock-in. Son fonctionnement est schématisé sur la figure cidessous.



Principe de fonctionnement de l'analyseur HP4277A.

Un signal à la fréquence ω (Osc) est envoyé sur l'échantillon (**DUT** : device under test). L'appareil mesure simultanément le voltage $V=V_0e^{i\omega t}$ et le courant $I=I_0e^{(i\omega t+\phi)}$ traversant l'échantillon. La mesure du déphasage ϕ et de l'amplitude I_0 est faite grâce au Lock-In. Une fois connus ϕ et I_0 , l'impédance complexe Z est calculée par l'appareil. Suivant les paramètres désirés (L_p , C_p , L_g , C_g), l'appareil affiche ces valeurs après les avoir calculées grâce aux formules précédentes.

La sélection des paramètres à mesurer se fait dans la partie centrale de la face avant de l'analyseur. Pour ce faire, on agit sur les flèches vers le bas, situées dans les colonnes Display A et Display B. Pour display A, on peut sélectionner L, C ou $|Z|$ et display B : Q, D, G (ESR = Equivalent Series Résistance). Quand on a sélectionné $|Z|$ pour display A, le display B est automatiquement θ .

Mesure de l'impédance complexe d'une capacité connectée directement au port de sortie par l'intermédiaire de la fixation 16047A.

Pour ce faire :

- Basculer le bouton "cable length" sur 0 (position basse)
- Mettre en place la fixation 16047A en se servant des leviers. Surtout éviter de forcer pour ne pas endommager ces contacts BNC.
- Mettre l'analyseur en marche
- Connecter la capacité à mesurer sur la fixation 16047

- Sélectionner les paramètres à mesurer : C-D ou C-Q ou C-G

- Les paramètres de mesure doivent être les suivants:

CKT mode	sur Auto
LC $ Z $ range	sur Auto
MEAS speed	sur Slow
TEST sig level	sur low
TRIGGER	sur INT.

- Sélectionner les fréquences désirées. Pour ce faire on utilise la partie droite de la face avant de l'analyseur. On agit sur les boutons Frequency/DC BIAS et la flèche située à droite sur la même horizontale. La lampe FREQ doit être allumée. On peut ensuite sélectionner les 3 possibilités

SPOT	(3 fréquences 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz)
COARSE	(20 fréquences entre 10 kHz et 1 MHz)
FINE	(900 fréquences entre 10 kHz et 1 MHz)

- Il suffit d'agir sur les deux dernières flèches pour balayer les fréquences choisies.

NB : Pour que la mesure à la fréquence affichée soit effective, il faut attendre une demi-seconde au moins.

Mesure de l'impédance d'un échantillon situé dans la tête de mesure à environ 1m du port de sortie de l'analyseur d'impédance.

- Brancher les 2 câbles BNC sur le porte-échantillon
- Basculer le bouton "Cable length" sur 1 m
- Vérifier qu'aucun échantillon ne se trouve dans la tête de mesure et presser sur le bouton de calibration marqué "OPEN" et attendre que l'appareil ait fait défiler les fréquences.
- Mettre l'échantillon "court-circuit" dans la tête de mesure. Presser sur le bouton "SHORT" et attendre que l'appareil ait fini.

NB: Suivant la gamme de fréquences choisie ("SPOT", "COARSE" ou "FINE"), l'appareil calibrera différentes séries de fréquences. Après cette calibration, l'analyseur d'impédance "sait" qu'il faut tenir compte de la longueur des fils entre le port de sortie et la tête de mesure. Après cette calibration, nous allons mesurer l'impédance complexe d'un échantillon de BaTiO₃:Fe (0,075%).

- Monter cet échantillon dans la tête de mesure en faisant très attention de ne pas détériorer le circuit de chauffage ou les senseurs de température.
- Mesurer la capacité C et l'angle de perte D de cet échantillon pour différentes fréquences entre 10 kHz et 1 MHz. A chaque fois, calculer ε_1 et ε_2 en jouant sur les différentes gammes de variations de ("SPOT", "COARSE" ou "FINE").

Chercher s'il n'y a pas de fréquences où des variations brutales de ε_1 et ε_2 se font sentir ("dispersion" de la constante diélectrique). Tracer les résultats dans un diagramme semi-logarithmique (ε_1 , ε_2 en fonction de $\log f$).

II.2. Contrôle de la température de l'échantillon

Après le test à température ambiante, nous allons faire un test de régulation de la température autour de l'échantillon. Il faut tout d'abord mettre la tête de mesure sous une légère surpression d'hélium afin d'éviter la condensation d'eau à l'intérieur de celle-ci et aussi pour assurer un bon contact thermique entre l'extérieur et l'intérieur de la tête de mesure.

- Pomper dans le porte-échantillon jusqu'à 10^{-1} - 10^{-2} mbar. Faire 3 à 4 purges de l'enceinte avec l'He
- Introduire **une surpression d'hélium de 0,6 bar** (attention 0.6 est la valeur maximale)
- Fermer le porte-échantillon et déconnecter le groupe de pompage.

Pour rendre nos échantillons ferroélectriques, nous aurons besoin de les refroidir jusqu'à 77 K. Nous pouvons refroidir la tête de mesure en plaçant celle-ci légèrement au-dessus d'un bain d'azote liquide. Nous obtiendrons toutes les températures comprises entre 80 K et 300 K en chauffant la tête de mesure.

Pour réguler la température, nous utiliserons une régulation Lake Shore ("voir notice sur les régulations de température).

Réglages de la régulation Lake Shore 330 (lire la notice de l'appareil)

Attention: Lorsque l'appareil est allumé par défaut il s'est mis en mode PT DIN, c'est-à-dire en lecture de la température utilisant une résistance platine comme sonde de température. La température du cryostat, donc de l'échantillon est par contre mesurée à l'aide d'un thermocouple du type T. Pour changer il faut appuyer sur « CURVE » et au même temps sur la touche Δ pour changer la valeur de la courbe d'étalonnage sur le canal A, il faut choisir la valeur 10 (voir table 3-1, page 3-5 du mode d'emploi).

Regulation de la température La regulation de la temperature est faite manuellement. Il faut lire la page 3-8 du mode emploi. Le meilleur test d'une "bonne" stabilisation de température est indiqué par la fluctuation de la valeur de la capacité de l'échantillon. Si cette fluctuation est limitée au dernier chiffre la mesure est considérée comme valable. En pratique pour commencer la mesure il faut chauffer l'échantillon à 320 K (n'est dépasser cette valeur), en suite pour refroidir on plonge partiellement l'échantillon dans l'azote liquide, la décroissance de la température doit se faire lentement d'environ 2-3 K/min de façon que vous ayez le temps de faire des mesure tout le 5 degrés.

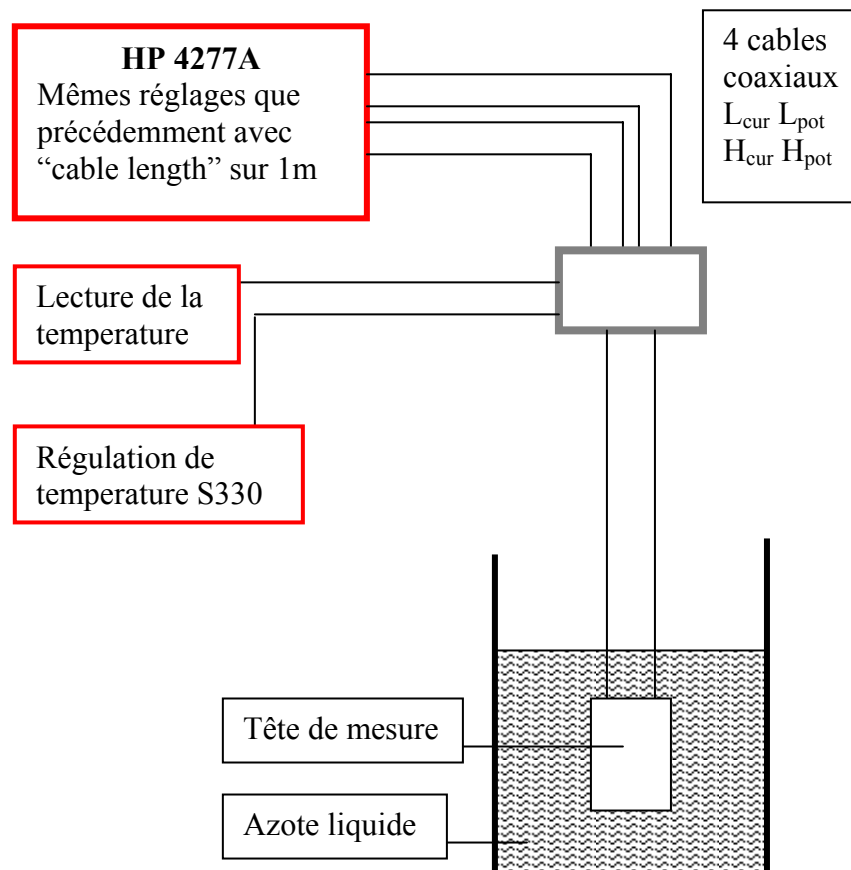


Fig. 1 Schéma de principe du dispositif expérimental.

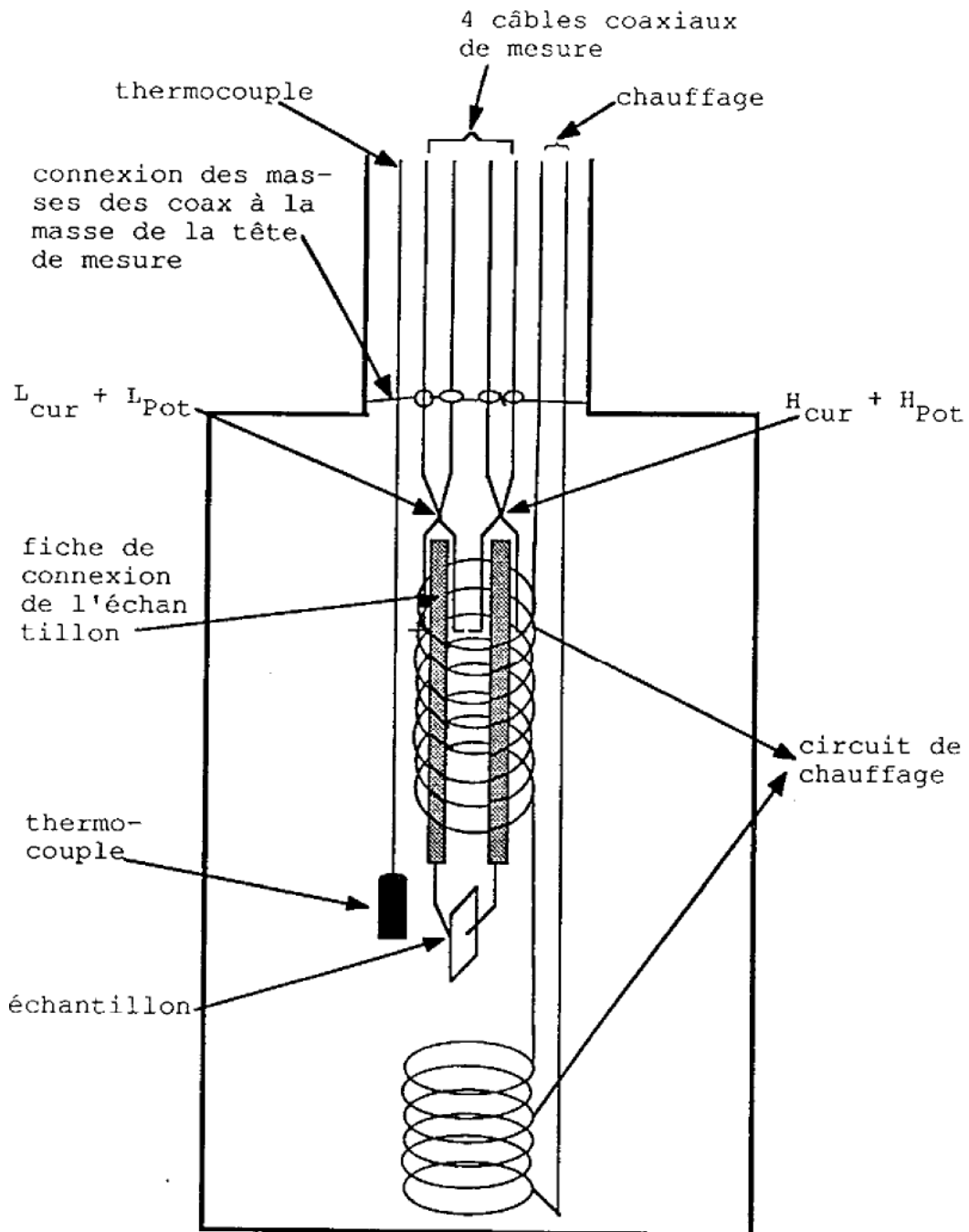


schéma de la tête de mesure

Fig.2 Schéma de la tête de mesure dans la canne porte échantillon

III. MECANISMES MICROSCOPIQUES DANS LES MATERIAUX PEROVSKITES

III 1. Structure cristalline

Historiquement la pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 . Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants dans la nature. Leur potentiel industriel est immense car elles ont des propriétés électriques variées : isolants, semiconductrices, conductrices ioniques, métalliques et supraconductrices. Ces matériaux sont les composants de base de l'industrie des électrocéramiques.

La structure pérovskite idéale, correspondant à la formule chimique ABX_3 , est formée par l'empilement des cubes construits avec trois types d'atomes : les espèces A et B sont des cations métalliques (chargés positivement) et X est un anion non métallique (chargé négativement). L'unité structurale de base est un cube où le cation (A) le plus gros, se trouve au centre du cube, les cations plus petits (B) occupent les huit sommets, et les anions (X) occupent les milieux des 12 arêtes du cube (Fig. 1a). Une autre façon de décrire cette structure est de considérer des octaèdres formés par 6 anions X entourant un cation B (Fig. 1b). Dans cette représentation, l'unité structurale est constituée de 8 octaèdres joints par leurs sommets autour d'un cation (Fig. 1c). Dans les pérovskites idéales, les octaèdres sont alignés, mais quand le cation A est trop petit par rapport aux cations B, les octaèdres tournent et se déforment légèrement.

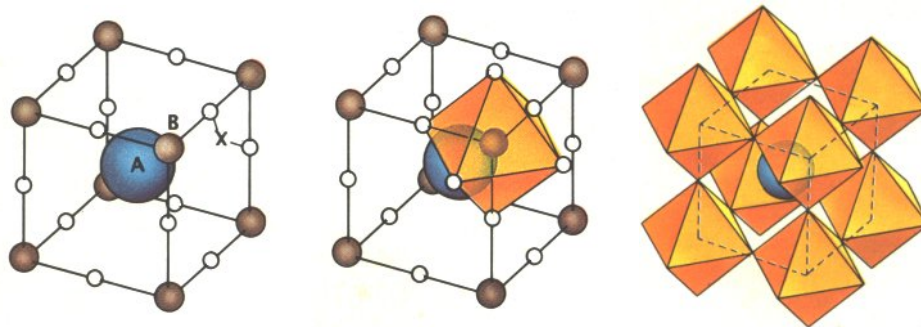


Fig. 1 Structure cristalline de la perovskite

Les pérovskites idéales sont des isolants électriques car tous les sites cristallins sont occupés, c'est-à-dire les forces attractives entre les cations et les anions immobilisent les atomes et leurs électrons. Dans les pérovskites déformées, les cations B peuvent rester au centre des octaèdres, mais dans certains cas, ils sont légèrement déplacés. Parfois ce décentrage des cations communique aux cristaux une polarité électrique. On peut aussi inverser le décentrage en plaçant la pérovskite dans un champ électrique. Les matériaux polarisés dont on peut inverser la polarité par application d'un champ électrique sont appelés ferroélectriques.

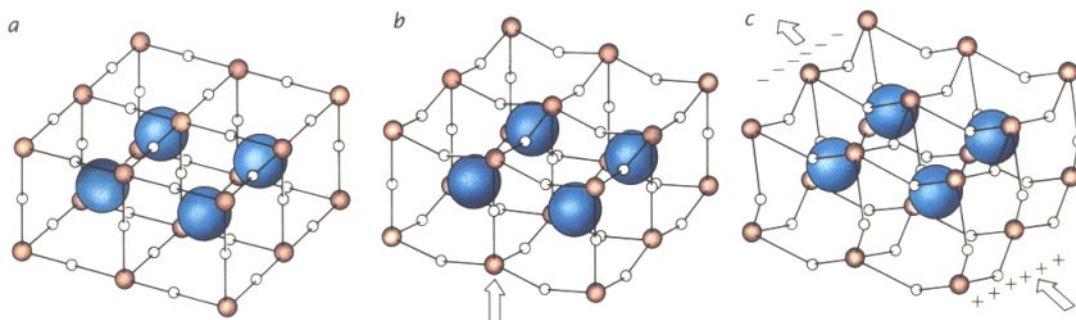


Fig. 2 La structure du BaTiO_3 n'est pas cubique parce que les cations B (Ti^{4+}) sont légèrement décentrés, ceci est à l'origine d'une polarisation spontanée du cristal.

II.2 Les matériaux *ferroélectriques*.

On distingue 2 classes de transitions ferroélectriques: *ordre-désordre* et *displacive*. Le KH_2PO_4 aussi connu sous le nom de **KDP** (Potassium Dihydrogène Phosphate) présente une transition ferroélectrique aux alentours de $T_f = 123$ K. Cette transition est de type *ordre-désordre* (voir Bruce et Cowley introduction) [3]. Cela signifie que les octaèdres PO_4 relaxent entre différentes positions d'équilibre. A hautes températures, dans la phase paraélectrique, ces relaxations sont indépendantes les unes des autres, la polarisation macroscopique qui est une moyenne des positions des octaèdres PO_4 est donc nulle. La transition ferroélectrique a lieu quand tous les octaèdres PO_4 s'orientent dans la même direction ce qui conduit à l'apparition d'une polarisation spontanée du KH_2PO_4 .

On distingue aussi les ferroélectriques de type *displacif*. Dans ces matériaux, un ion oscille autour d'une position d'équilibre. Dans la phase paraélectrique, ces oscillations ont lieu autour d'un site cubique (haute symétrie). Le passage à la phase ferroélectrique est dû au déplacement de la position d'équilibre vers un site non cubique (basse symétrie). Ceci conduit à l'apparition d'une polarisation spontanée. Le matériau typique de ces transitions displacives est le Titanate de Baryum BaTiO_3 (Fig. 3). C'est l'ion Ti^{4+} qui passe d'un site cubique à un site non cubique à la transition ferroélectrique ($\approx 130^\circ\text{C}$). Dans tous les cas, la transition vers la phase ferroélectrique s'accompagne de l'apparition d'une polarisation spontanée liée à l'arrangement des ions dans le solide (Fig. 2). Cette apparition a lieu de manière plus ou moins brusque.

La polarisation spontanée \mathbf{P}_s est le paramètre d'ordre de la transition ferroélectrique. A haute température, les ions oscillent de manière aléatoire, la phase est désordonnée et $\mathbf{P}_s = \mathbf{0}$. Lorsqu'on abaisse la température en dessous de la transition ($T < T_f$), certains ions s'alignent dans une même direction.

On a une phase ferroélectrique ordonnée avec $\mathbf{P}_s \neq \mathbf{0}$. On a pris l'habitude de classer les matériaux ferroélectriques suivant le mode d'apparition de \mathbf{P}_s :

- si \mathbf{P}_s apparaît brutalement à une température déterminée, la transition est dite du **premier ordre**.
- si \mathbf{P}_s apparaît plus graduellement sur une gamme de températures, la transition est dite du **second ordre**.

La mesure de la **constante diélectrique** du système permet de faire cette classification. Pour une description simple du comportement de ε_l , on peut se reporter au chapitre du Kittel [2] sur les transitions ferroélectriques. La théorie qui y est décrite est connue sous le nom de théorie de Landau. Retenons que la **constante diélectrique réelle** doit diverger quand on traverse la température de transition :

$$\begin{aligned} \varepsilon_l &= C/(T-T_0) && \text{pour } T > T_f \\ \varepsilon_l &= K/(T_0-T) && \text{pour } T < T_f \end{aligned}$$

La classification des transitions se fait à partir de la valeur du rapport K/C qui est déterminée expérimentalement.

Avant de passer à la partie expérimentale, il nous faut insister sur le fait que ε_l représente la

constante diélectrique à fréquence nulle. Or, nous utilisons une méthode où les fréquences s'étendent entre 10 kHz et 1 MHz. Tout le problème est de savoir si $\epsilon_1(10 \text{ kHz}) = \epsilon_1(0 \text{ Hz})$.

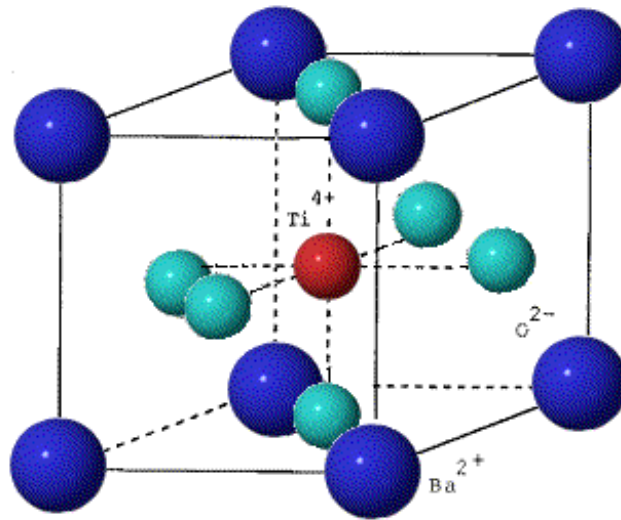


Fig. 3 Structure du BaTiO₃

III. 2. Caractérisation des transitions ferroélectriques dans BaTiO₃

Sur la Fig. 4 nous avons schématisé les quatre phases de BaTiO₃. La transition entre ces différentes phases a lieu chaque fois à une température bien définie. Nous allons caractériser les deux transitions que nous pouvons atteindre (5°C et -90°C); en effet, nous ne pouvons pas chauffer l'échantillon à 130°C avec le dispositif expérimental actuel ($T < 50^\circ\text{C}$).

Nous allons mesurer la constante diélectrique de BaTiO₃ en fonction de la température ($77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) et en fonction de la fréquence ($10 \text{ kHz} < f < 1 \text{ MHz}$). Il nous faut choisir *intelligemment* les pas de variation de ces 2 paramètres afin que l'expérience ne dure pas plusieurs semaines.

A partir de la température ambiante, on refroidit l'échantillon vers 5°C par pas de 2 ou 3°C. Attention, à cause de la présence de 0,075% de fer, la transition est déplacée vers 15°C. A chaque température, on mesure $C(T)$ et $D(T)$ pour 3 fréquences: **10 kHz, 100 kHz, 1 MHz**.

Si on estime que la variation de la constante diélectrique en fonction de la température est très importante, on doit modifier le pas de décrémentation de la température en conséquence. De même, si pour une température, la variation en fonction de la fréquence semble importante, on peut diminuer le pas d'incrémentations des fréquences. ("SPOT" → "COARSE" → "FINE").

- On tracera ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de la température pour **10 kHz, 100 kHz, 1 MHz**. Si, pour une température, la dispersion en fonction de la fréquence est importante, on peut la tracer dans un diagramme semi-logarithmique.
- Aux alentours de chaque transition, tracer $1/\epsilon_1$ en fonction de la température. Peut-on faire passer des droites par les points obtenus? Si oui, en déduire une loi de variation du type $\epsilon_1 = K(C)/(T - T_0)$ et déterminer K, C et T_0 pour chaque droite. Calculer la précision sur

K, C et T_f après avoir estimé les erreurs faites sur ε_1 et T .

Après avoir atteint la plus basse température possible, on réchauffera l'échantillon lentement et on mesurera la variation de ε_1 et ε_2 en fonction de la température aux alentours de la transition.

-Tracer $\varepsilon_1(T)$ et $\varepsilon_2(T)$ sur les mêmes diagrammes que ceux obtenus au cours du refroidissement.

Si les courbes ne coïncident pas, c'est que l'on a un phénomène d'hystérésis thermique. En fait, au cours d'une transition de phase, l'échantillon ne transite pas globalement mais par zones (ou domaines). Une fois que ces domaines sont figés dans la phase basse température, il faut un certain temps pour les "libérer" au cours du réchauffement. C'est ce phénomène qui est à l'origine de l'hystérésis thermique.

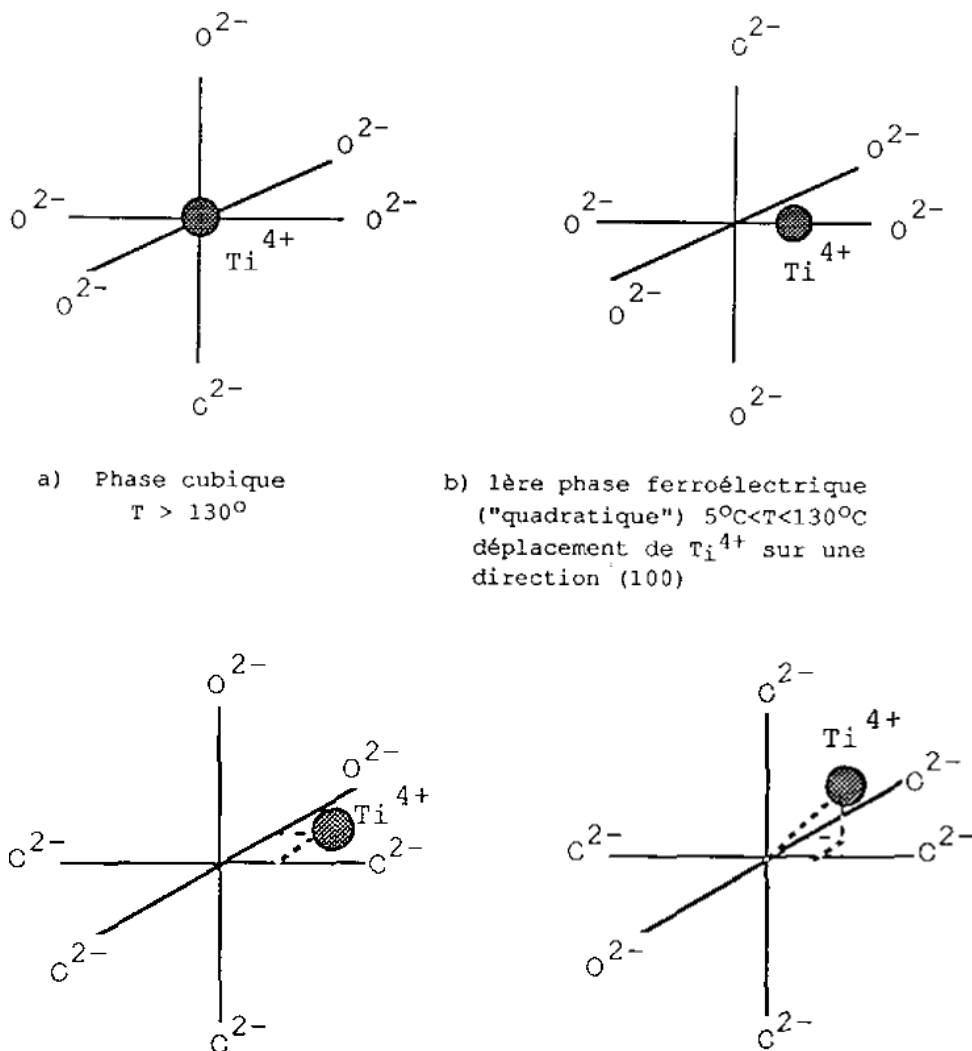
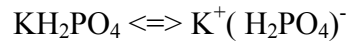


Fig. 4. Les 4 phases du BaTiO_3 . a) phase cubique, b) 1^{ère} phase ferroélectrique, c) 2^{ème} phase ferroélectrique (orthorhombique, $-90^\circ\text{C} < T < 5^\circ\text{C}$) avec déplacement de Ti^{4+} sur une direction (110), d) 3^{ème} phase ferroélectrique (rhomboédrale, $T < -90^\circ\text{C}$) avec déplacement de Ti^{4+} sur une direction (111).

III.3. Modèle de transition ordre-désordre le KH_2PO_4 (KDP)

La structure cristalline du KH_2PO_4 semble particulièrement compliquée, mais de nombreuses études expérimentales ont montré qu'un seul mécanisme est responsable de la transition ferroélectrique à -123°K (-150°C). Le réseau de KH_2PO_4 peut être décrit par l'imbrication de 2 sous-réseaux : un sous-réseau d'ions positifs K^+ et un sous-réseau de groupements négatifs $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$



A haute température, les entités $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ peuvent osciller indépendamment les unes des autres. Dès que la température est abaissée en dessous de -150°C , ces entités sont figées dans la position décrite par la Fig. 5. Ceci se traduit par l'apparition et une polarisation spontanée du réseau. Nous sommes donc dans la phase ferroélectrique de KH_2PO_4 .

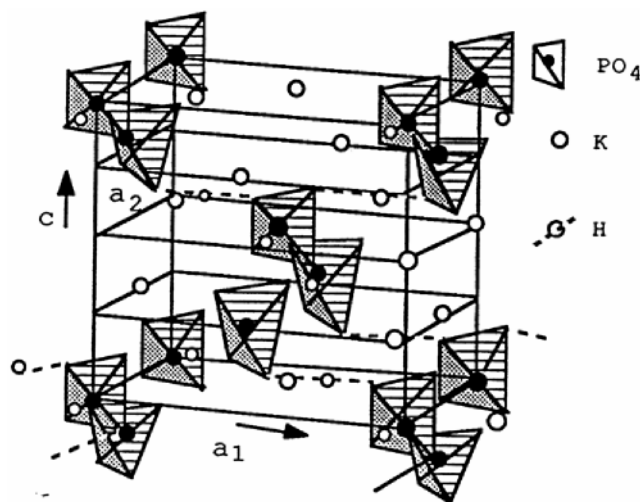


Fig. 5 Transition order-désordre dans le KH_2PO_4

Comme à la séance précédente, on monte l'échantillon de KDP dans la tête de mesure et on commence le refroidissement. On mesure C et D pour $f = 10 \text{ kHz}, 100 \text{ kHz}, 1 \text{ MHz}$. On en déduit ε_1 et ε_2 à chaque température pour ces 3 fréquences.

- Tracer $\varepsilon_1(T)$ et $\varepsilon_2(T)$ pour les 3 fréquences. Jusqu'à -130°C , le pas de décrémentation en T peut être de l'ordre de 5 ou 10°C . A partir de -130°C , prendre un pas plus petit: près de la transition un pas de $0,1^\circ\text{C}$ est souhaitable.

Attention, pour éviter les effets d'hystérésis thermique, il ne faut pas traverser la transition puis revenir en arrière. Il faut que la température varie toujours dans le même sens. Attention donc aux oscillations trop importantes de la régulation de température.

- Pour une température proche de -100°C , on peut faire une courbe de dispersion de ε_1 et ε_2 en fonction de la fréquence. On s'aperçoit que pour certaines fréquences on a des résonances (ε_1 devient négatif et ε_2 passe par un maximum très prononcé): (voir Fig. 6).

Ces résonances sont liées à la propagation d'ondes acoustiques dans l'échantillon. Ces ondes résultent du couplage piézoélectrique entre l'excitation électrique sinusoïdale qu'on fournit à l'échantillon et les vibrations mécaniques de celui-ci. L'évolution de ces résonances en fonction de la température est aussi un moyen de caractériser la transition

ferroélectrique. C'est pourquoi on pourra faire une courbe de dispersion complète à -100°C , -140°C , -160°C (par exemple).

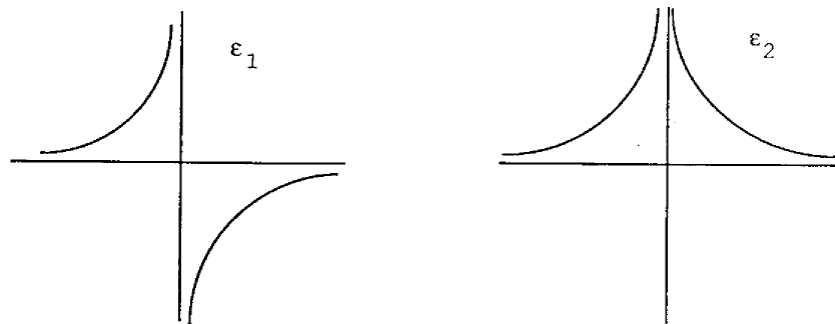


Fig. 6 Courbes de dispersion de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de la fréquence

- Tracer ces courbes de dispersions. Déterminer les fréquences de résonance acoustique.
- Tracer ϵ_1^{-1} en fonction de la température pour $f = 10\text{kHz}$: peut-on faire passer des droites par les points obtenus? $\epsilon_1 = K/(T-T_0)$, déterminer K, C et T_0 . Evaluer le rapport $K(T > T_0)/C(T < T_0)$. La transition est-elle plutôt du premier ordre ou plutôt du deuxième ordre?
- Mesurer ϵ_1 et ϵ_2 pendant le réchauffement. Y-a-t-il un hystérésis thermique ?
- Au vu de la dispersion de ϵ_1 en fonction de la fréquence, peut-on dire que $\epsilon_1(10\text{kHz})$ est une bonne approximative de $\epsilon_1(0\text{Hz})$?

III. 4 Dynamique des dipôles dans $\text{KTaO}_3:\text{Li}$

Le Tantalate de Potassium KTaO_3 est un perovskite et il a la même structure que le Titanate de Barium BaTiO_3 . Les liaisons qui assurent la cohésion du cristal sont ioniques. C'est-à-dire qu'elles sont dues aux interactions coulombiennes entre les différents ions qui composent le cristal : K^+ , Ta^{5+} , O^{2-} . On peut introduire des dipôles dans le réseau du KTaO_3 en remplaçant l'ion K^+ par un ion plus petit, par exemple Li^+ . A cause de ce rayon plus petit, l'ion Li^+ a tendance à se déplacer en dehors du site cubique:

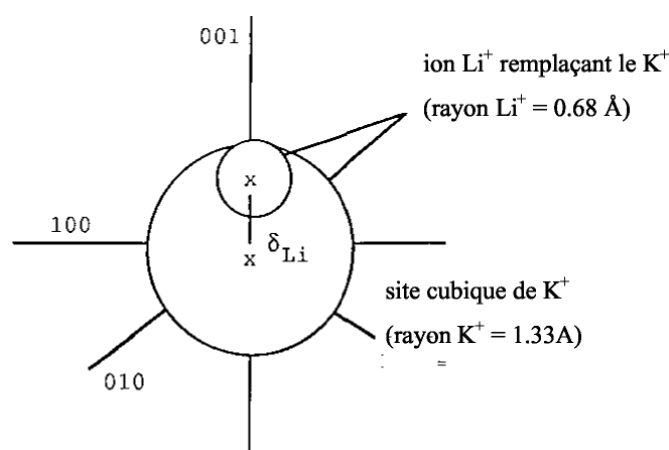
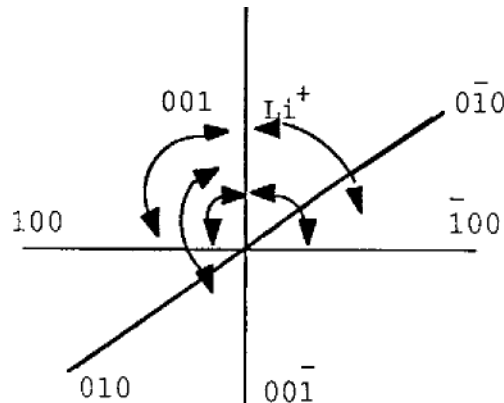


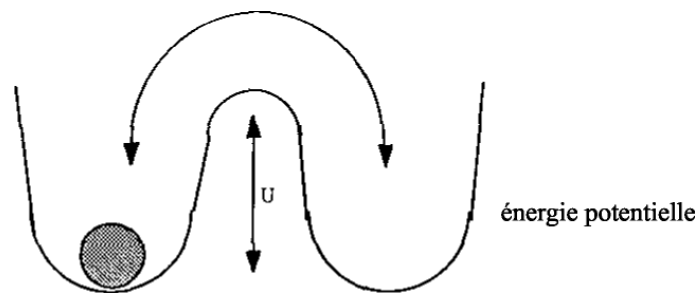
Fig. 7 Déplacement décentré de l'atome de Li dans le site cubique

A cause de ce déplacement décentré, le centre de gravité des ions positifs (K^+ , Li^+ , Ta^{5+}) ne coïncide plus avec le centre de gravité des ions négatifs (O^{2-}) dans la maille unitaire où l'ion Li^+ est situé. Pour chaque Li^+ , on a donc formation d'un dipôle électrique local.

Des nombreuses études ont permis de montrer que ces dipôles de Li^+ peuvent se déplacer entre les six directions $\{100\}$.



En une dimension, ceci est équivalent au mouvement du dipôle Li^+ dans un double puits de potentiel. Ce mouvement est analogue au mouvement d'une bille sur une surface dans la forme d'un double puits. C'est l'agitation thermique qui permet au dipôle de lithium de vaincre la barrière d'énergie U .



A haute température, (c'est-à-dire à la température ambiante, par exemple), l'agitation thermique est telle que la barrière U est négligeable devant $k_B T$ (k_B constante de Boltzmann). Le mouvement des dipôles Li^+ est donc très rapide. Pour que cette dynamique devienne mesurable, on doit donc refroidir les échantillons de $\text{KTaO}_3: \text{Li}$.

Relaxation de Debye (voir Coehlo "Physics of Dielectrics" [1]).

Avant de passer à la partie expérimentale, examinons comment se traduit le mouvement de relaxation des dipôles Li^+ pour la constante diélectrique macroscopique qui est le paramètre que nous mesurons avec l'analyseur HP4277A.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (7)$$

Prenons un ensemble de dipôles \mathbf{p} qui peuvent relaxer indépendamment les uns des autres. Si on lui applique un champ électrique statique \mathbf{E} , les dipôles vont s'aligner parallèlement à ce champ pour minimiser l'énergie d'interaction entre chacun des dipôles et \mathbf{E} : $-\mathbf{p} \times \mathbf{E}$

Ceci se traduit par une polarisation macroscopique de l'échantillon $\mathbf{P}_0 = \varepsilon_s \mathbf{E}$ où ε_s est la constante diélectrique réelle à fréquence nulle. Si on supprime le champ \mathbf{E} , la polarisation va retourner à sa valeur nulle de départ car les dipôles s'orientent indépendamment les uns des autres à cause de l'agitation thermique (Fig. 8).

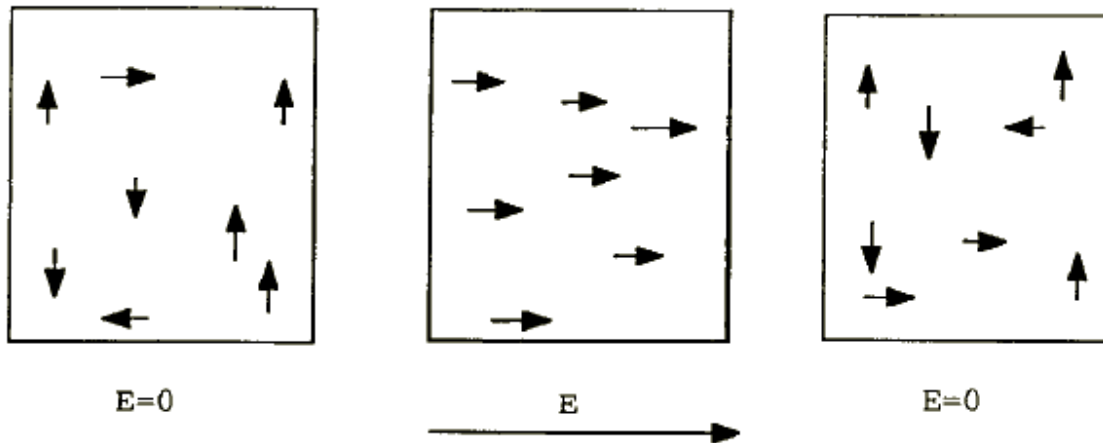


Fig.8 Polarisation induite. En absence de champ electrique, les dipôles sont orientés aléatoirement, en présence d'un champ extérieur les dipôles s'orientent, et après suppression du champ, les dipôles retrouvent leurs position desordonnée après un temps de relaxation caracteristique τ .

Le retour de la polarisation à sa valeur de départ s'effectue exponentiellement avec le temps caractéristique

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (8)$$

On passe de l'expression de $P(t)$ à celle de $\epsilon^*(\omega)$ par une transformée de Fourier

$$\epsilon^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} P_0(t) dt \quad (9)$$

Après calcul, on trouve que

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (10)$$

où ϵ_{∞} et ϵ_s sont les constantes diélectriques réelles à très hautes fréquences et à très basses fréquences, respectivement (s indique "statique").

Par identification des parties réelles et imaginaires, on trouve

$$\epsilon_1 = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{et} \quad \epsilon_2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (11)$$

Les courbes de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de la fréquence ω sont montrées sur la Fig. 9a. Pour rendre ces courbes plus spectaculaires, on a l'habitude de tracer $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de $\epsilon_1(\omega)$. Cette représentation est connue sous le nom de **diagramme de Cole et Cole** (Fig. 9b).

Les deux paramètres qui varient en fonction de la température sont $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})$ et $\omega_0 = 1/\tau$, la fréquence à laquelle ϵ_2 est maximum qui correspond aussi au maximum du diagramme de Cole et Cole. Ce sont ces deux paramètres que nous allons tenter de déduire pour $\text{KTaO}_3:\text{Li}$.

Remarque : Le temps de relaxation T correspond au temps de relaxation individuel de chacun des dipôles, il est lié à la hauteur de la barrière d'énergie U et à la température par la loi d'Arrhenius $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right)$. Tout ce que nous venons de dire est valable uniquement dans le cas de dipôles indépendants.

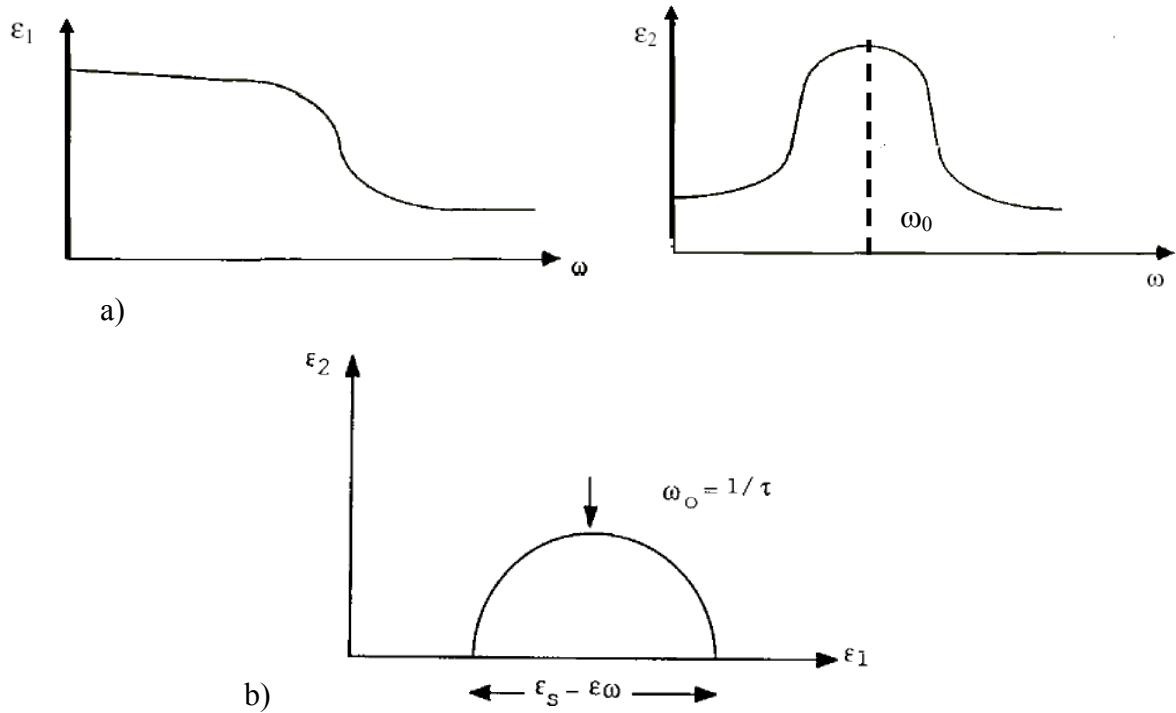


Fig. 9 Diagrammes de représentation : a) représentation standard ϵ en fonction de ω , b) diagramme Cole et Cole

Expérience

- Mettre l'échantillon $\text{KTaO}_3:\text{Li } 7\%$ dans le porte-échantillon et procéder comme lors des séances précédentes pour admettre une légère surpression d'hélium dans la chambre de l'échantillon.
- A température ambiante, mesurer $\epsilon^*(\omega)$ pour quelques fréquences entre 10 kHz et 1 MHz. Si une variation notable de $\epsilon_1(\omega)$ ou de $\epsilon_2(\omega)$ a lieu, utiliser un plus grand nombre de fréquences, sinon commencer le refroidissement.
- Refaire la mesure tous les 15°C.
- Tracer $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ pour différentes fréquences (10 kHz, 100 kHz, 1 MHz). Que peut-on dire des maxima observés? Peut-on définir une température de transition unique?
- Tracer $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ pour différentes températures. Les courbes de dispersion ressemblent-elles à celles d'une relaxation de Debye?
- Tracer le diagramme de Cole et Cole, en déduire $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ et τ à cette température (procéder à une extrapolation du diagramme de Cole et Cole si nécessaire). -Peut-on dire que les dipôles de lithium relaxent toujours indépendamment les uns des autres?

PLAN DE TRAVAIL

1^{ème} séance

But: apprendre à utiliser l'installation de mesure du constant diélectrique en vue de l'étude des transitions de phase des matériaux ferroélectriques.

- le point de mesure LCZ-meter: principe de fonctionnement, caractéristiques, limitations
- la régulation de température PID
- le système à vide + hélium
- effectuer diverses mesures de tests sur des composants électroniques classiques ainsi que sur des circuits.

Etude des mécanismes microscopiques dans la structure des perovskites

Le KTaO_3 (Li 7 % a.t.) présente une transition ferroélectrique à très basse température. Cependant, lorsqu'il est dopé avec du lithium, cette transition n'est plus observée. Par contre le lithium qui prend la place des atomes de potassium, produit à cause de sa taille plus petite, un mécanisme de relaxation. Pour des faibles teneurs en lithium, ce mécanisme conduit à un comportement de Debye. Pour l'échantillon riche en lithium, des effets de couplage interviennent et la réponse de la constante diélectrique ne suit plus précisément le comportement attendu.

La BaTiO_3 (Fe 0.075 %) présente dans le domaine de température étudié plusieurs transitions de structure. Entre autre, on peut observer une transition à environ 20°C et une autre à -100°C . Ces transitions conduisent à une discontinuité de la constante diélectrique en fonction de la température. De plus, on attend une hystérèse entre les températures de transition à la montée et à la descente en température.

Le KDP (KH_2PO_4) présente une transition ferroélectrique à -150°C . D'autre part, si l'on trace les graphes de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour différentes températures, on met en évidence des discontinuités aussi bien de la partie réelle que de la partie imaginaire. Ces discontinuités suivent le comportement caractéristique des phénomènes de résonance et peuvent être interprétés comme les effets des résonances dues au couplage entre les propriétés électriques et piézoélectriques du matériau.

2^{ème} séance

Etude d'un mécanisme de relaxation du perovskite $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ (7%).

Tracer les courbes du constant diélectrique en fonction de la température pour trois fréquences caractéristiques, en fonction de la fréquence pour des températures judicieusement choisies. Tracer également les diagrammes de Cole & Cole et en déduire les grandeurs caractéristiques du mécanisme étudié.

3^{ème} séance

Etude des transitions de phase du $\text{BaTiO}_3: \text{Fe}$ (0,075%)

Tracer les diagrammes de la constante diélectrique en fonction de la température lors de la montée et de la descente en température.

Tracer également les courbes de l'inverse de la constante diélectrique en fonction de la température et tracer si possible les droites de part et d'autre des transitions pour déterminer l'ordre de ces transitions.

4^{ème} séance

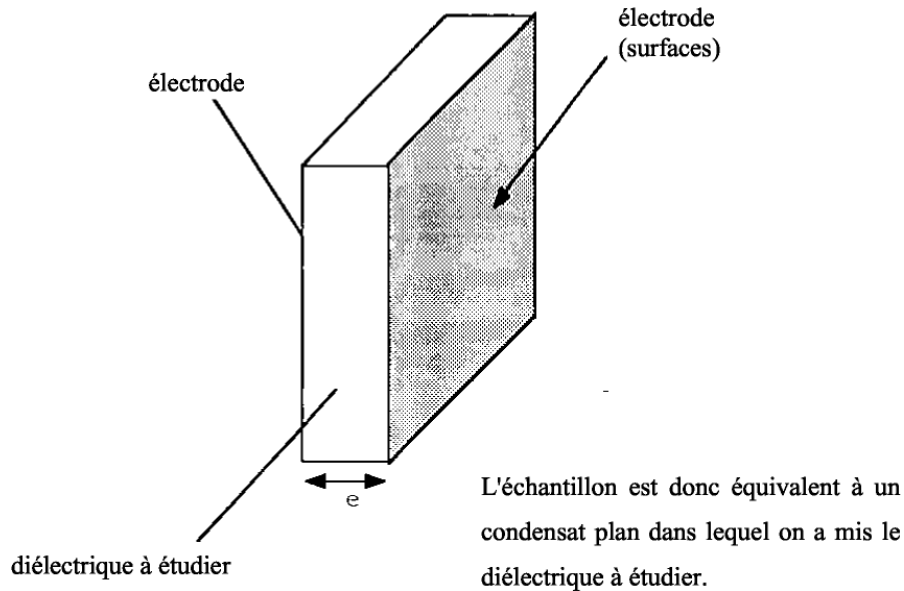
Etude de la transition de phase des effets de résonances du KH_2PO_4 .

Tracer les courbes de la constante diélectrique en fonction de la température. Tracer les diagrammes de l'inverse de la constante diélectrique en fonction de la température et essayer d'en déduire les caractéristiques de la transition. Tracer les courbes de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour différentes températures choisies et étudier les phénomènes de résonances présents.

ANNEXE

1. Calcul de la constante diélectrique d'un échantillon à partir de son impédance complexe.

Les échantillons ferroélectriques que nous voulons étudier ont la forme d'une plaque de surface S et d'épaisseur e ; les faces principales sont électrodées:



La capacité à vide est $C_0 = \epsilon_0 S/e$ avec $\epsilon_0 = 8.85410^{-12}$ As/Vm

La capacité avec le diélectrique est: $C^* = \epsilon_0 \epsilon^* S/e = \epsilon^* C_0$

avec $\epsilon^* = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ qui est la constante diélectrique complexe du diélectrique.

Connaissant l'impédance complexe $\frac{1}{z^*} = \frac{1}{R} i \omega C$ mesurée expérimentalement (on mesure

$G = 1/R$ et C), montrer que $\epsilon_1 = C/C_0$ et $|\epsilon_2| = G/\omega C_0$;

Donc, on peut donc déterminer $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ pour $10\text{kHz} < \omega < 1 \text{ MHz}$.

2. Impédance et facteur de qualité

La réponse d'un circuit électrique peut être caractérisée par son impédance Z : $Z = R + iX$ où R est la résistance et X est la réactance. On peut également définir le facteur de qualité Q et le facteur de dissipation D pour caractériser les dissipations d'énergie électrique dans le matériau :

$$Q = \frac{1}{D} = \frac{\text{Re}(Z)}{\text{Im}(Z)}$$

Il peut être utile de considérer un circuit quelconque comme étant représenté par une résistance R et condensateur C (ou une self L). Si on considère ces deux éléments en série : R_s, C_s , on aura

$$Z_s = Z(R_s) + Z(C_s)$$

Si on considère ces deux composants en parallèle, R_p , C_p :

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{Z(R_p)} + \frac{1}{Z(C_p)}$$

Comme bien entendu $Z_s = Z_p = Z$, les valeurs de R et C dans les deux cas seront différentes, si

bien que pour une représentation en série, on aura : $Q = \frac{\text{Re}(Z)}{\text{Im}(z)} = \frac{X_s}{R_s}$

Et pour une représentation en parallèle : $Q = \frac{\text{Re}(Z)}{\text{Im}(z)} = \frac{X_p}{R_p}$

3. Constante diélectrique et facteur de qualité

La constante diélectrique exprime pour un matériau isolant son effet sur un champ électrique extérieur E_0 ,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0/\epsilon$$

La diminution du champ à l'intérieur du diélectrique étant due aux moments dipolaires induits dans le matériau.

Dans un champ électrique variable, cet effet va généralement donner lieu à des phénomènes dépendant du temps (relaxation) entraînant la dissipation d'une partie de l'énergie en jeu. Ceci va se traduire par une constante diélectrique complexe: $\epsilon^* = \epsilon_1 + i \epsilon_2$

Au niveau microscopique, cette constante complexe représente les interactions entre les dipôles et les atomes voisins, d'autres dipôles, le réseau (phonons)... Cette constante caractérise ainsi le matériau et un changement dans sa structure se traduira généralement par une modification de la valeur de sa constante diélectrique complexe. On constate en effet que ϵ varie généralement en fonction de la température et également en fonction de la fréquence.

Pour mesurer cette constante, la méthode habituelle est de placer le diélectrique dans un condensateur de capacité à vide C_0 . On observe alors une diminution de la différence de potentiel aux bornes du condensateur : $U = U_0/\epsilon$

d'où une nouvelle capacité $C = Q/U = Q_0/U_0 = \epsilon C_0$, et en notation complexe $C^* = \epsilon^* C_0$

La réponse d'un composant électrique à une sollicitation étant donnée par son impédance, l'impédance du condensateur va devenir après l'installation du diélectrique

$$Z = R + iX = R + 1/i\omega C^* \quad (\text{pour une représentation en série}).$$

Pour caractériser la dissipation d'énergie dans un composant électrique, on définit le facteur de qualité Q qui, si l'on représente l'élément par une résistance montée en série avec une réactance, s'écrit: $Q = X/R$

On peut donc caractériser le diélectrique en mesurant le facteur de qualité du condensateur dans lequel il est placé.