Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 9 (1956)
Heft: 5: Colloque Ampère

Artikel: Relaxation diélectrique et changements de phase
Autor: Le Montagner, Serge / Le Bot, Jean / Le Traon, André
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738994

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

Relaxation diélectrique et changements de phase

par Serge Le Montagner, Jean Le Bot, André Le Traon
et Flore Lasbleis

Laboratoire de physique, Faculté des sciences, Rennes.

Les effets de relaxation diélectrique, dans les corps solides dipolaires, se traduisent par des courbes de variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, analogues à celles de Debye: A température donnée T on trouve une fréquence critique ν_c à laquelle ε' présente une inflexion et ε'' un maximum. Le phénomène dépend du solide étudié, et l'on peut, en première approximation, relier les deux quantités T et ν par la formule:

$$\nu_c = A\, e^{\frac{-U}{kT_c}}$$

où U définit une « énergie d'activation » pour le corps étudié.

A ce point de vue, il paraît donc équivalent de prendre la température pour variable indépendante et de relever expérimentalement à une fréquence donnée ν la température T_c du maximum d'absorption (cf. [1]). Cette méthode risquera par contre de tomber en défaut si dans la variation de température considérée, le corps subit un ou plusieurs changements de phase [2]: en effet, chacune de ces phases peut avoir ses phénomènes propres de relaxation diélectrique qui, à la fréquence de mesure ne se manifestent pas nécessairement dans le domaine de température où existe la phase.

Nous allons présenter des résultats de mesures de constante diélectrique récemment effectuées au Laboratoire et dont certaines anomalies peuvent s'interpréter par les considérations précédentes.

I. Sulfate d'ammonium.

Des mesures faites par Guillien en 1939 et 1942 [3, 4] à des fréquences comprises entre 100 KHz et 3 MHz, et par M^{me} Freymann à 10.000 MHz, en 1951 [5], sur des échantillons en poudre, montrent toutes une discon-

tinuité à la température du changement de phase ($T_0 = 224°$ K); mais tandis que l'on observe en ce point, en ondes kilométriques, une chute brusque de la constante diélectrique à partir des basses températures, c'est l'inverse qui se produit en ondes centimétriques (montée brusque de l'absorption). D'autres mesures effectuées par Kamiyoshi [6] à 1,4 MHz sur des monocristaux confirment les courbes de Guillien (constante diélectrique suivant l'axe Ox). Cet auteur signale de plus la possibilité d'hystérésis dans la transition, suivant que l'on opère au réchauffement ou au refroidissement et selon la vitesse de variation thermique.

Nous avons repris ces mesures à 25.000 MHz opérant sur des monocristaux (préparés par M^{me} Couture) avec un système de contrôle thermique permettant au besoin une variation très lente de la température (stabilisation possible de celle-ci pour toutes les valeurs entre 120° et 350° K).

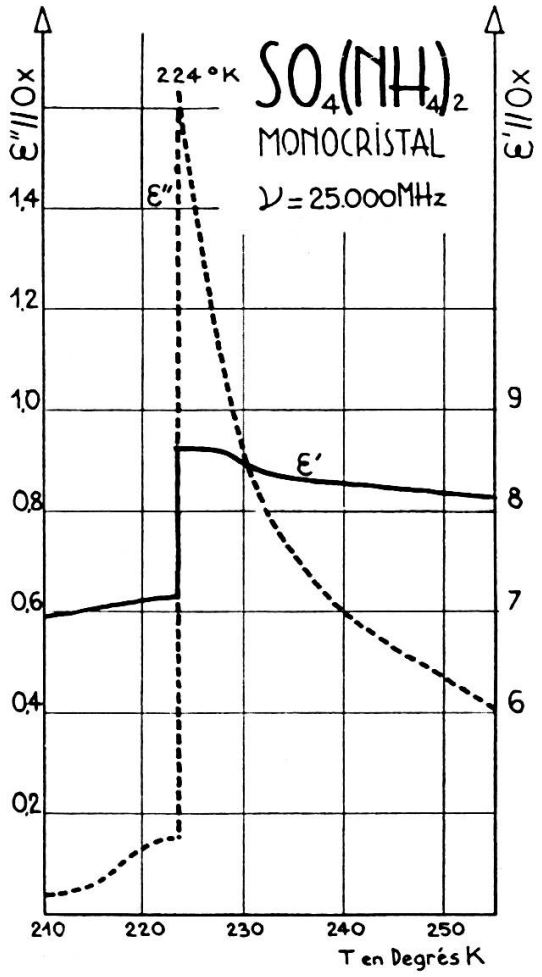

Fig. 1.

Nos résultats résumés dans les courbes (fig. 1) sont essentiellement les suivantes:

1. Comme l'a observé Kamiyoshi, la transition n'apparaît nettement que le long de l'axe Ox;
2. Pour une vitesse de variation thermique de l'ordre de 10° par heure, la transition est extrêmement brutale et ne s'étend pas sur un intervalle de plus de 0,3°;
3. Le phénomène est identique au refroidissement et au réchauffement pour des vitesses thermiques analogues. Les différences de température de transition n'excèdent pas 1° (ce qui peut être dû à des erreurs expérimentales). La forme de la courbe confirme les résultats de M^{me} Freymann en ondes centimétriques;
4. Enfin, pour des vitesses de refroidissement extrêmement rapides

(1° par seconde), on observe qualitativement un retard à la transition de 20 à 40°. Dans ce cas, où l'on peut parler de la phase I « trempée » à basse température, ε'' continue à croître jusqu'au point de transition (figure 2*d*).

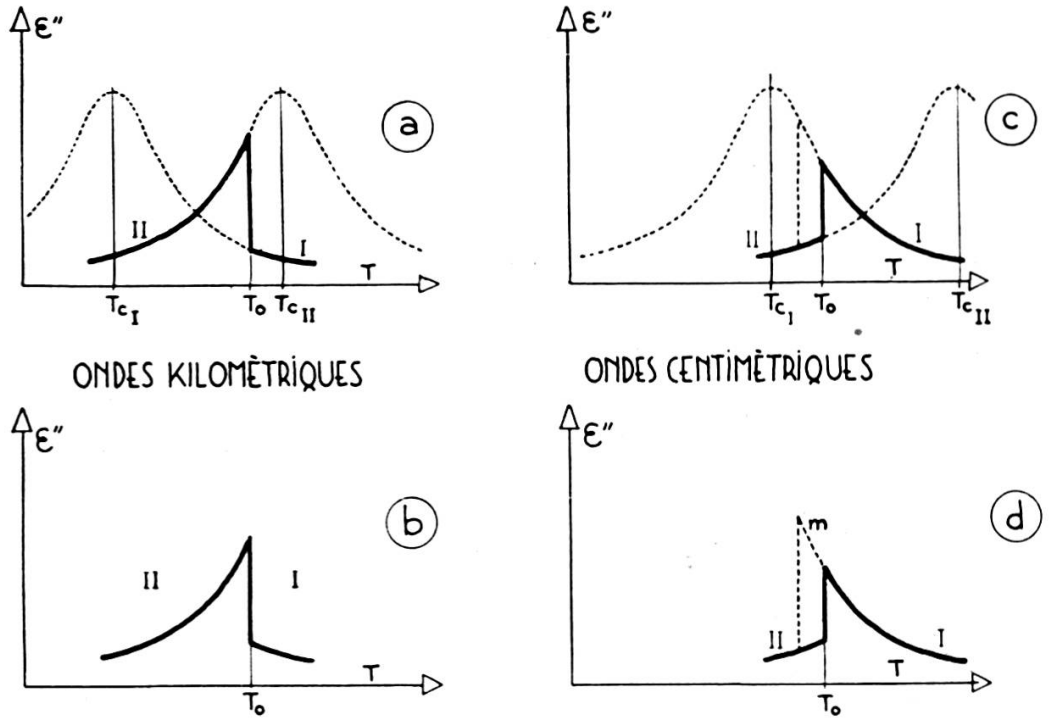

Fig. 2.

Nous pensons que l'ensemble de ces résultats peut s'interpréter de la façon suivante:

La phase II du cristal, stable à basse température, correspond à un ordre plus grand des radicaux ammonium que dans la phase I de haute température. L'énergie d'activation est donc plus grande dans la phase II que dans la phase I, et à une fréquence donnée, la température critique T_{cII} relative à la phase II sera plus grande que celle relative à la phase I. On peut même concevoir que les courbes d'absorption diélectrique ne présentent pas de maximum: La température critique T_{cII} de la phase II étant dans le domaine d'existence de la phase I et vice versa.

Aux plus basses fréquences toutefois (ν_c faible, T_c faible), *on pourra voir en* dessous *de* T_0, *de l'absorption pour la phase II*, alors qu'il faudra étudier *en très haute fréquence une absorption possible de la phase I*, *en* dessus *de* T_0.

Le premier cas correspond aux courbes de Guillien et Kamiyoshi, le second cas aux mesures faites à Rennes, en hyperfréquence. Nous avons

dessiné en pointillé le phénomène qui se verrait s'il n'y avait pas de transition de phase (fig. 2).

Dans le cas d'un refroidissement brutal trempant la phase I dans la phase II, la portion *m* de la courbe est effectivement relevée (fig. 2*d*).

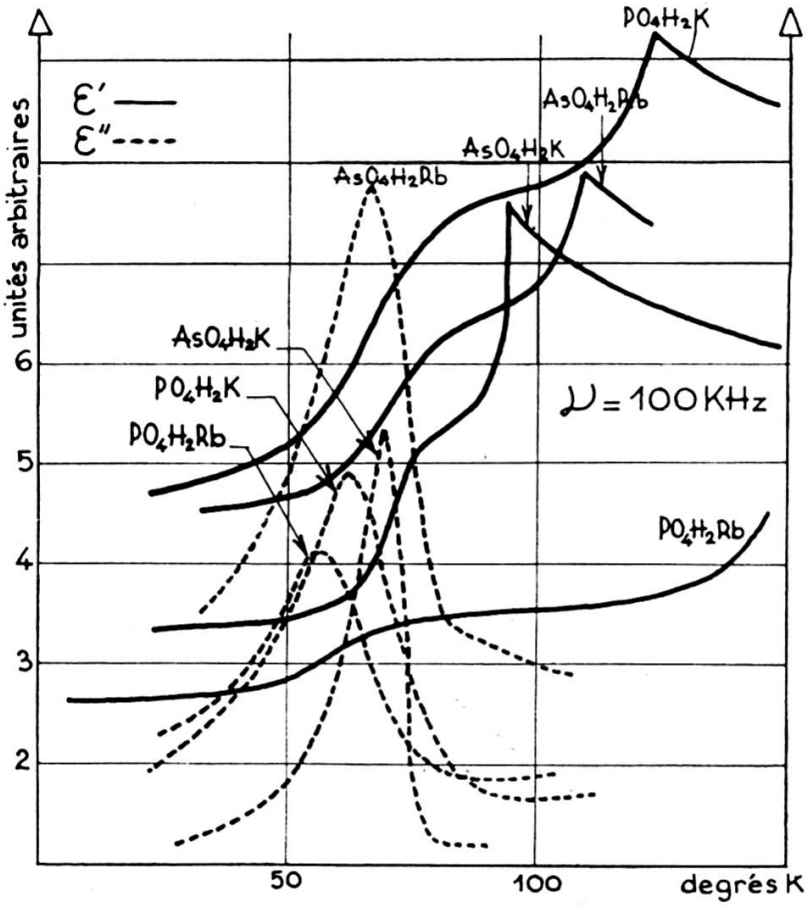

Fig. 3.

II. Phosphates et arséniates alcalins ferroélectriques.

Les phosphates et arséniates de potassium, rubidium et coesium présentent une transition de phase à basse température en dessous de laquelle ces corps deviennent ferroélectriques. Des mesures de leur constante diélectrique effectuées jusqu'à 4° K pour des fréquences s'échelonnant de 100 Hz à 1 MHz nous ont permis de trouver dans toutes ces phases ferroélectriques des anomalies se traduisant par un maximum de ε'' et un point d'inflexion pour ε' [7].

Les courbes d'absorption relatives aux *phosphate et arséniate de potassium* (fig. 3) présentent un maximum à une *température pratiquement indé-*

pendante de la fréquence dans le domaine exploré: soit respectivement 63° et 70° K (± 2°). (Les résultats expérimentaux de Lion [8] à des fréquences analogues sont donc confirmés pour le phosphate; par contre, nous trouvons pour l'arséniate une courbe très différente de la sienne.)

Des résultats analogues sont enregistrés pour les phosphate et arséniate de rubidium à des températures respectives de 60° et 66° K (fig. 3).

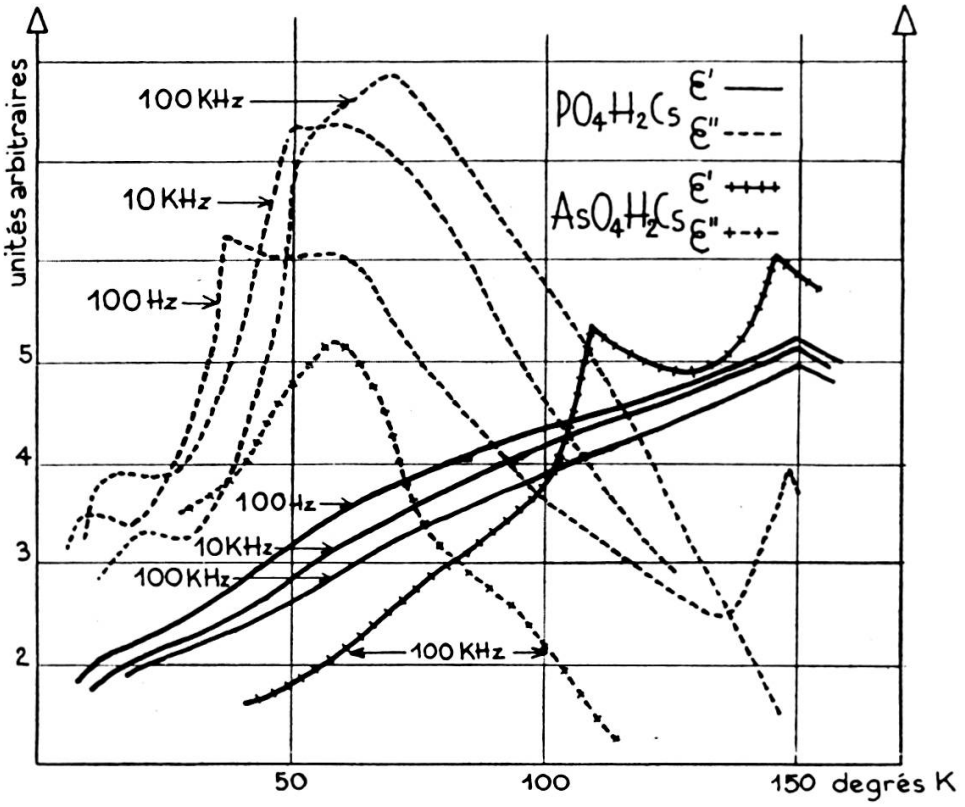

Fig. 4.

Enfin, les composés du coesium donnent naissance à des courbes ε'' (T) très dissymétriques (fig. 4): déplacement notable pour le phosphate accompagné d'une déformation sensible avec la fréquence, température à peu près fixe, au contraire, pour l'arséniate (60° K ± 2°), où l'on voit apparaître accessoirement sur la courbe de ε', vers 108° K un point λ suggérant une transition de phase.

Nous pensons pouvoir interpréter ces résultats, au moins pour le phosphate de potassium, de la façon suivante: Barkla et Finlayson [9] trouvent pour ce corps une rapide augmentation du champ coercitif E_c au-dessous de 62° K, c'*est-à-dire pratiquement à la température du maximum de* ε''. De

plus, on admet que la polarisation spontanée qui apparaît au point de Curie à 122° K ne tend vers une valeur constante que vers 90° K [9, 10, 11] (fig. 5).

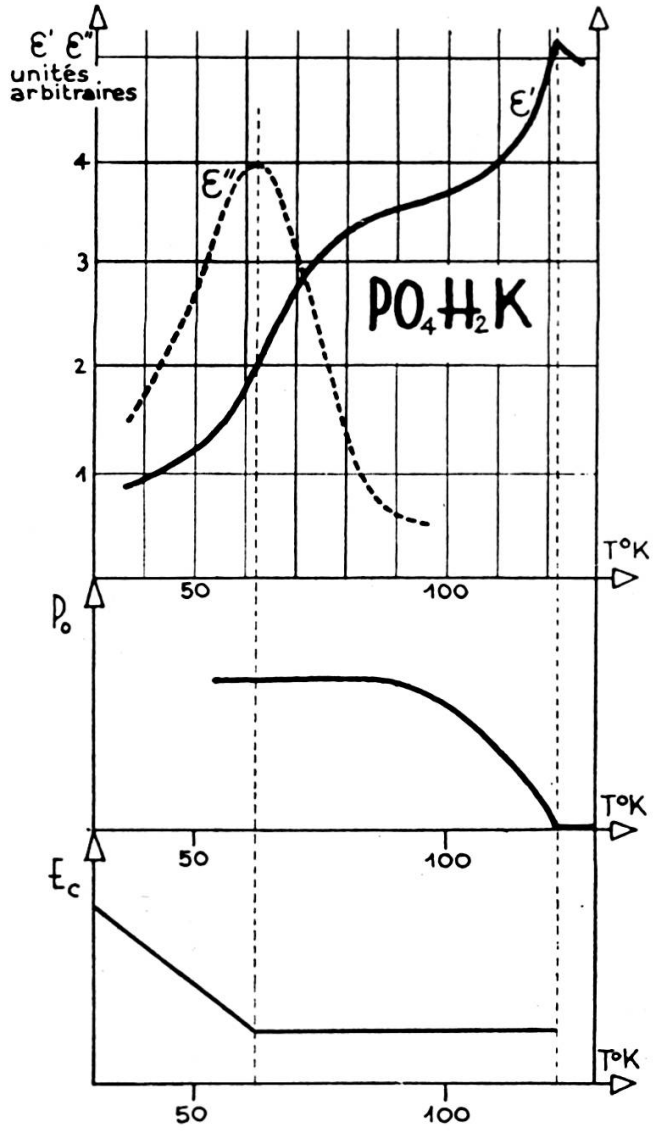

Fig. 5.

Une absorption dipolaire dans ce corps, si elle existe, aura donc toute chance de se passer à basse température à cause du moment dipolaire (permanent) très élevé, et la température critique variera peu avec la fréquence. De plus, l'absorption ne pourra prendre de valeurs élevées qu'en dessous de 90° K lorsque la polarisation spontanée sera devenue constante. Enfin, en dessous de 62° K, le champ coercitif augmente, ceci donne lieu à un élargissement du cycle d'hystérésis pour les champs électriques élevés

correspondant à l'image faite parfois des dipoles « gelés ». Dans ces conditions, le champ électrique de haute fréquence ne peut plus échanger d'énergie avec les dipoles et l'on doit s'attendre à une baisse rapide de ε'' avec la température à toutes les fréquences.

Dans l'ensemble, on observera donc conformément à nos résultats de mesures, une bande d'ε'' présentant un maximum élevé approximativement à 62° K et ne se déplaçant pas sensiblement avec la fréquence.

Une interprétation du même type doit pouvoir expliquer les autres résultats expérimentaux, notamment ceux du phosphate de coesium où le *déplacement de la bande avec la fréquence doit correspondre à une polarisation spontanée plus faible* (liées à une variation différente du champ coercitif).

III. Alun d'aluminium et d'ammonium.

Nous avons publié récemment [12] des résultats de mesures de constante diélectrique pour l'alun d'aluminium et d'ammonium à très basse température, où l'on observe également une absorption de type Debye et deux changements de phase à 55° et 75° K. Le phénomène paraît toutefois ici plus complexe et nous ne le discuterons pas dans le cadre de cet exposé.

BIBLIOGRAPHIE

1. Stark, R. H., *Nature*, 1950, *166*, 436.
2. Bauer, E., « Changements de Phase », *Réunion Chimie physique*, Paris, 1952, p. 272.
3. Guillien, R., *C. R. Ac. Sc.*, 1939, *208*, 980.
4. —— *Ann. Phys.*, 1942, *17*, 335.
5. Freymann, M., *C. R. Ac. Sc.*, 1951, *233*, 1449.
6. Kamiyoshi, K. et T. Miyamoto, *J. Chem. Phys.*, 1954, *22*, 756.
7. Le Montagner, S., J. Le Bot, M. Hagene, F. Lasbleis et M. Le Page, *C. R. Ac. Sc.*, 1956, *242*, 475.
8. Lion, R., *Ann. Phys.*, 1942, *17*, 329.
9. Barkla, H. M. et D. M. Finlayson, *Phil. Mag.*, 1953, *44*, 349.
10. M. De Quervain, *Helv. Phys. Acta*, 1944, *17*, 509.
11. Yomosa et Nagamiya, *Prog. Theor. Phys.*, 1949, *4*, 263.
12. Conférence *Basses températures*, Paris, 1955, p. 432.