PROPRIÉTÉS THERMIQUES MÉCANIQUES OPTIQUES ET ÉLECTRIQUESANOMALIE DE CHALEUR SPÉCIFIQUE AU VOISINAGE DES TRANSITIONS FERROPARAÉLECTRIQUES

M. C. Bernard, J. Perrigot, Murielle Richard, L. Eyraud

► To cite this version:

M. C. Bernard, J. Perrigot, Murielle Richard, L. Eyraud. PROPRIÉTÉS THERMIQUES MÉCANIQUES OPTIQUES ET ÉLECTRIQUESANOMALIE DE CHALEUR SPÉCIFIQUE AU VOISINAGE DES TRANSITIONS FERROPARAÉLECTRIQUES. Journal de Physique Colloques, 1972, 33 (C2), pp.C2-93-C2-94. 10.1051/jphyscol:1972228 . jpa-00214964

HAL Id: jpa-00214964

<https://hal.science/jpa-00214964>

Submitted on 1 Jan 1972

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ANOMALIE DE CHALEUR SPÉCIFIQUE AU VOISINAGE DES TRANSITIONS FERROPARAÉLECTRIQUES

M. BERNARD, J. PERRIGOT, M. RICHARD et L. EYRAUD

Laboratoire de Ferroélectricité, INSA,
20, avenue Albert-Einstein, 69, Villeurbanne, France

Résumé. — Nous donnons des courbes de variation de chaleur spécifique en fonction de la température au voisinage de transitions ferro paraélectriques. Deux exemples caractéristiques ont été choisis : le T. G. S. pour les transitions du 2^e ordre et PbTiO_3 pour celles du premier ordre. L'existence d'une hystérésis thermique dans le second cas est mis à profit pour déterminer la chaleur latente associée à la transition.

On sait que lorsqu'on élève la température d'un matériau ferroélectrique ou antiferroélectrique, il se produit un effet endothermique important au passage du corps dans l'état paraélectrique [1], [2]. Cet effet qui devient exothermique en descente de température couvre généralement une gamme de température qui peut varier de quelques degrés à plusieurs dizaines de degrés Celsius suivant la nature du matériau étudié. Les contributions majeures à ce phénomène sont : l'effet calorifique résultant de la variation de la polarisation spontanée ; celui engendré par les contractions ou dilatations de la maille cristalline ; celui lié à la disparition ou l'apparition d'une structure de domaine... [3], [4].

Un problème important concernant ces transitions est de savoir si du point de vue de la thermodynamique et suivant les corps étudiés, elles sont du premier ou du deuxième ordre. En d'autres termes, l'effet calorifique précédent résulte-t-il seulement d'une variation de la chaleur spécifique ou existe-t-il une chaleur latente associée à la transition ? La réponse à cette interrogation est simple dans le cas où le matériau étudié est un monocristal ayant une température de Curie bien définie. Par exemple, pour les cristaux de T. G. S. on constate une augmentation progressive de la chaleur spécifique jusqu'à la température de Curie $T_c = 49^\circ\text{C}$, suivie d'une chute rapide jusqu'à environ 53°C ; ensuite la valeur de C_p reprend son ascension régulière (Fig. 1). L'absence de valeur anormalement élevée de la chaleur spécifique au voisinage de T_c permet de conclure qu'il s'agit d'une transition du deuxième ordre.

Par contre, quand on étudie des échantillons céramiques frittés de titanate de plomb par exemple il existe à l'intérieur du matériau des contraintes qui engendrent un étalement de la transition sur plusieurs degrés et il est alors très difficile de distinguer une chaleur latente d'une variation progressive de chaleur

FIG. 1. — Chaleur spécifique du T. G. S.

spécifique. Cependant, il nous a été possible en utilisant un calorimètre isotherme à chute [5], [6] de donner une réponse à cette question.

Cet appareil nous permet de soumettre l'échantillon à des créneaux de température de hauteur ΔT au voisinage de T_c . On peut alors mesurer $C_p = \Delta W / \Delta T$ pour des ΔT positifs ou négatifs l'amplitude est de 1 à 2°C . On peut alors constater qu'en montée de température et juste avant de franchir le point de Curie, la chaleur spécifique mesurée lorsqu'on passe de la température T_1 à la température T_2 soit

$C_{p1} = \Delta W_1 / (T_2 - T_1)$ ($T_1 < T_2 < T_c$) est plus importante que celle observée lorsque l'on redescend à T_1 soit $C_{p2} = \Delta W_2 / (T_2 - T_1)$ ou celle mesurée lorsque l'on remonte à T_2 : $C_{p3} = \Delta W_3 / (T_2 - T_1)$.

La valeur de C_p obtenue dans les deux derniers cas (et aussi lors des cycles suivants) est toujours identique et peut être appelée chaleur spécifique réversible C_{pR} du matériau pour l'intervalle de température (T_1, T_2). La différence ($C_{p1} - C_{pR}$) ΔT semble correspondre à une chaleur latente qui n'est pas restituée lors des cycles en raison de l'hystérésis thermique de la transition (environ 10 °C).

Ainsi pour le titanate de plomb (Fig. 2) on peut constater que C_{p1} atteint 0,1 cal/g °C à la température de transition $T_c = 488$ °C (montée de température) alors que C_{pR} n'excède pas 0,14 cal/g °C. Par contre en dessus de T_c on a $C_{p1} = C_{pR} = 0,1$ cal/g °C. On peut évaluer

$$L = \int_0^{T_c} (C_{p1} - C_{pR}) dT = 360 \text{ cal/mole}$$

qui correspond à la surface S_1 et

$$\Delta H = \int_0^{T_c} \Delta C_p dT = 500 \text{ cal/mole}$$

surface $S_1 + S_2$.

ΔC_p représentant l'anomalie totale de C_p par rapport aux valeurs obtenues en dessous de 430 °C dans la phase antiferroélectrique. Ce résultat concorde avec ceux obtenus précédemment [3], [7] au moyen d'appareils d'analyse thermique différentielle.

FIG. 2. — Chaleur spécifique de PbTiO_3 céramique. Courbe + chaleur spécifique réversible C_{pR} . Courbe 0 chaleur spécifique obtenue à la première montée : S_1 aire associée à L ; $S_1 + S_2$ aire associée à ΔH .

La température de transition en descente de température est $T'_c = 479$ °C et des phénomènes analogues sont observables.

SPECIFIC HEAT ANOMALY IN THE NEIGHBOURHOOD OF A FERRO-PARAELECTRIC TRANSITIONS

Abstract. — We report our measurements of specific heat variations versus temperature in the neighbourhood of ferro-paraelectric transitions. Two typical examples have been chosen : T. G. S. for second order transition and PbTiO_3 for first order transition. The occurrence of a thermal hysteresis in the second case is used to evaluate the latent heat associated with the transition.

It is known that when you raise the temperature through a ferro-paraelectric or an antiferro-paraelectric transition an important endothermic effect can be detected [1], [2]. This effect, which becomes exothermic when you lower temperatures, spreads over a range which can vary from a few degrees to several tens of degrees according to the nature of the material under study. Contributing to this phenomenon among others are : the thermal effect which goes together with the off-set or the on-set of spontaneous polarization ; the one resulting from contraction or dilatation of the

unit cell ; the one resulting from the appearance or the disappearance of a domain structure etc... [3], [4].

One of the most important problems which still remains to be solved concerning these transitions is to know if, from a thermodynamic point of view, they can be considered as being of the first or the second order. In other words : is the above-said thermal effect only due to a gradual change in the specific heat, or is there a latent heat associated with these transitions ? The answer to that question would be easy to find if the material under study were monocrystals