Coefficient pyroélectrique a basse température de quelques cristaux ferroélectriques

J. Mangin, A. Hadni

► To cite this version:

J. Mangin, A. Hadni. Coefficient pyroélectrique a basse température de quelques cristaux ferroélectriques. Journal de Physique Lettres, 1978, 39 (23), pp.447-449. 10.1051/jphyslet:019780039023044700 . jpa-00231540

HAL Id: jpa-00231540

<https://hal.science/jpa-00231540>

Submitted on 1 Jan 1978

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.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE-LETTRES

Classification
Physics Abstracts
77.70

COEFFICIENT PYROÉLECTRIQUE A BASSE TEMPÉRATURE DE QUELQUES CRISTAUX FERROÉLECTRIQUES

J. MANGIN et A. HADNI

Laboratoire d'Optique Infrarouge, Université de Nancy-I, C. O. 140, 54037 Nancy-cedex, France

(Reçu le 5 juillet 1978, accepté le 6 octobre 1978)

Résumé. — Une mesure du signal pyroélectrique a été réalisée pour la première fois de 1,8 à 300 K pour cinq cristaux ferroélectriques : sulfate et séléniate de glycolle (TGS et TGSe), phosphate diacide de potassium (KDP), thiourée, sulfate double d'aluminium et de guanidine hexahydraté (GASH). Les maxima observés à basse température peuvent être expliqués par les modes optiques polaires de basse fréquence mis en évidence par les spectres infrarouges ou Raman.

Abstract. — The pyroelectric response of five ferroelectric crystals has been measured for the first time from 1.8 to 300 K : triglycine sulfate and seleniate (TGS and TGSe), potassium dihydrogen phosphate (KDP), thiourea, guanidinium aluminium sulfate hexahydrate (GASH). The low temperature maxima are related to low frequency polar optic modes which are revealed by the FIR or Raman spectra.

L'étude du comportement à basse température des cristaux pyroélectriques connaît actuellement un certain intérêt, dû en partie aux désaccords existant entre différents travaux relatifs à la variation de π_1 (coefficient pyroélectrique vrai) en fonction de T au voisinage de 0 K. On sait que le coefficient pyroélectrique total π se compose de deux termes : $\pi = \pi_1 + \pi_2$. π_1 est le coefficient vrai, caractérisant la variation de la polarisation spontanée P_s en fonction de la température (i.e. $\partial P_s / \partial T$) ; π_2 rend compte de la perturbation induite par l'effet piézoélectrique, par l'intermédiaire de la dilatation thermique.

Trois lois de variations $\pi_1 = f(T)$ sont en fait proposées :

a) Born [1], utilisant le modèle de Debye, prévoit une variation linéaire de π_1 en fonction de la température, conclusion à laquelle aboutissent aussi Grout et March [2] à partir d'un modèle d'ions non rigides.

Lang [3], d'autre part, fait une extension de la théorie de Born en ajoutant la contribution $\propto 5$ modes optiques à l'effet pyroélectrique du sulfate de lithium.

b) Dans une seconde étude fondée sur l'anharmonicité des vibrations de maille, Born [4] montre que π_1 est proportionnel à T^3 à basse température.

Szigeti [5], d'autre part, montre que le terme d'ordre 3 du potentiel et le moment dipolaire du second ordre interviennent exactement de la même façon dans la valeur de π_1 et prévoit π_1 proportionnel à T^3 .

c) Glass et Lines [6] ont analysé l'influence d'un mode optique de basse fréquence sur la valeur du coefficient pyroélectrique de LiTaO_3 et LiNbO_3 , proposant la relation :

$$\pi_1 \propto T^{-2} e^{-\pi\omega/kT}$$

ω étant la fréquence du mode optique considéré.

Une étude précédente, récemment effectuée sur le saccharose [7] nous a conduits à proposer la même loi de variation.

Il existe en fait peu de données expérimentales sur le comportement à très basse température des cristaux pyroélectriques et aucune mesure du coefficient pyroélectrique n'a été réalisée au-dessous de 4,2 K. Notre travail présente pour la première fois l'étude de la polarisation spontanée de 5 cristaux pyroélectriques de 1,8 à 320 K : sulfate et séléniate de glycolle (TGS et TGSe), phosphate diacide de potassium (KDP), thiourée, sulfate double d'aluminium et de guanidine hexahydraté (GASH).

Les lames monocristallines, taillées perpendiculairement à l'axe pyroélectrique, sont montées dans un cryostat où l'hélium, utilisé comme gaz d'échange, permet de faire varier la température de l'échantillon de 1,8 à 320 K. La mesure du coefficient pyroélectrique est réalisée par une méthode dynamique, analogue à celle de Chynoweth [8] : la lame monocristalline subit l'échauffement produit par un laser He-Ne dont

le faisceau est modulé à 800 Hz; des atténuateurs appropriés permettent de limiter un apport de calories trop important à basse température. Le signal pyroélectrique recueilli aux bornes d'une résistance de charge de $10^{11} \Omega$ est amplifié par un amplificateur à détection synchrone PAR n° 121. Afin d'éviter une influence éventuelle de domaines à polarisations opposées sur la valeur de π , les cristaux ferroélectriques sont soumis à un champ électrique polarisant (400 kV/m) pendant leur lent refroidissement de $T > T_c$ (température de Curie du matériau) jusqu'à la température de l'hélium liquide pompé.

On notera que la méthode utilisée donne la variation de π/C en fonction de la température, π étant le coefficient pyroélectrique total du matériau étudié et C sa capacité calorifique massique.

La figure 1 donne les résultats obtenus avec les différents cristaux étudiés. On peut montrer que le signal enregistré en $\mu V/mW$ est proportionnel à π/C [9].

La remarque importante qui se dégage de cette étude est la suivante : à basse température, le seul cristal ne possédant pas de bande de très basse fréquence active

FIG. 1. — Signal pyroélectrique en fonction de la température de :
[Pyroelectric response versus temperature of :]

en IR (KDP) ne montre pas de maximum de π/C à basse température (i.e. entre 0 et 30 K). Cette étude semble donc confirmer l'influence de modes optiques polaires sur la valeur du coefficient pyroélectrique vrai π_1 , observation déjà notée par Lang [3], sur le sulfate de lithium, Glass et Lines, sur le tantalate de lithium [6], et nous-mêmes sur le saccharose [7].

On sait que le coefficient pyroélectrique total mesuré π est la somme du coefficient pyroélectrique vrai π_1 et du coefficient secondaire π_2 , dû à l'effet piézoélectrique. Il n'est pas possible de dissocier expérimentalement les deux effets, mais à basse température, on peut lier le comportement de π à celui de π_1 car π_2 est proportionnel à T^3 , comme le coefficient de dilatation thermique auquel il est relié.

Suivant notre analyse précédente [7], on peut caractériser le mouvement des atomes de la l -ième cellule primitive par l'Hamiltonien réduit :

$$\mathcal{H}_l = \frac{m_l^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2} z_l^2 + \alpha z_l^3 + \beta z_l^4.$$

On considère le cas où le déplacement résultant z_l se trouve dirigé suivant l'axe pyroélectrique Oz du cristal, engendrant une variation Δp_l du moment dipolaire électrique $\mathbf{p}_l$ de la l -ième cellule primitive. μ est la masse réduite du système ; m_l la quantité de

mouvement ; α et β sont les coefficients d'anharmonicité ; ω est la fréquence du mode optique.

En sommant sur toutes les cellules primitives, on peut montrer que π_1 est alors donné par (1)

$$\pi_1 = 2 \Delta P_{so}(1 + \varepsilon) \frac{\hbar\omega}{kT^2} e^{-\hbar\omega/kT} \quad (1)$$

où

$$\varepsilon = -\frac{19}{4} \left(\frac{\alpha}{\hbar\omega} \right)^2 \left(\frac{\hbar}{\mu\omega} \right)^3 + \frac{3}{2} \frac{\beta}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{\mu\omega} \right)^2. \quad (2)$$

ε représente l'effet de l'anharmonicité du mode optique de fréquence ω sur π_1 ;

ΔP_{so} est la contribution à la polarisation spontanée à 0 K de la branche transversale optique correspondant à la fréquence ω .

Nous donnerons dans un article ultérieur l'analyse théorique des résultats obtenus. Comme exemple d'application, on remarquera surtout le cas de la thiourée où un maximum intense de π/C est observé à 7 K. Ce cristal possède en fait un mode mou très polaire, situé à environ 25 cm^{-1} à 0 K [10]. En supposant la capacité calorifique C du matériau proportionnelle à T^3 à basse température et en introduisant $\omega = 25 \text{ cm}^{-1}$ dans (1), on détermine alors un maximum de π_1/C à 7,2 K, valeur très proche de celle observée pour π/C (7 K).

Bibliographie

- [1] BORN, M., *Rev. Mod. Phys.* **17** (1945) 245.
- [2] GROUT, P. J., MARCH, N. H. and THORP, T. L., *J. Phys. C : Solid State Phys.* **8** (1975) 2167.
- [3] LANG, S. B., *Phys. Rev. B* **4** (1971) 3603.
- [4] BORN, M. and HUANG, K., *Dynamical theory of crystal lattices* (Clarendon Press, Oxford, England) 1954.
- [5] SZIGETI, B., *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1532.
- [6] GLASS, A. M. and LINES, M. E., *Phys. Rev. B* **13** (1976) 180.
- [7] MANGIN, J. and HADNI, A., *Phys. Rev. B* (à paraître).
- [8] CHYNOWETH, A. G., *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 78.
- [9] HADNI, A., *Essentials of modern physics applied to the study of the infrared* (Pergamon Press) 1967.
- [10] BENOIT, J. P., Thèse, Paris (1976).