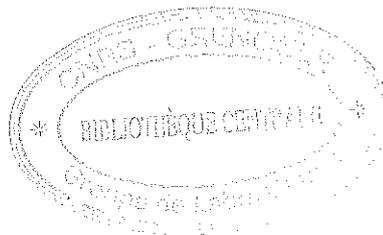


To 420  
1986/DO



THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE,  
TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

*spécialité*

SCIENCES DES MATERIAUX

*présentée par*

BELKACEM TORCHE

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE,  
TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

*sujet de la Thèse*

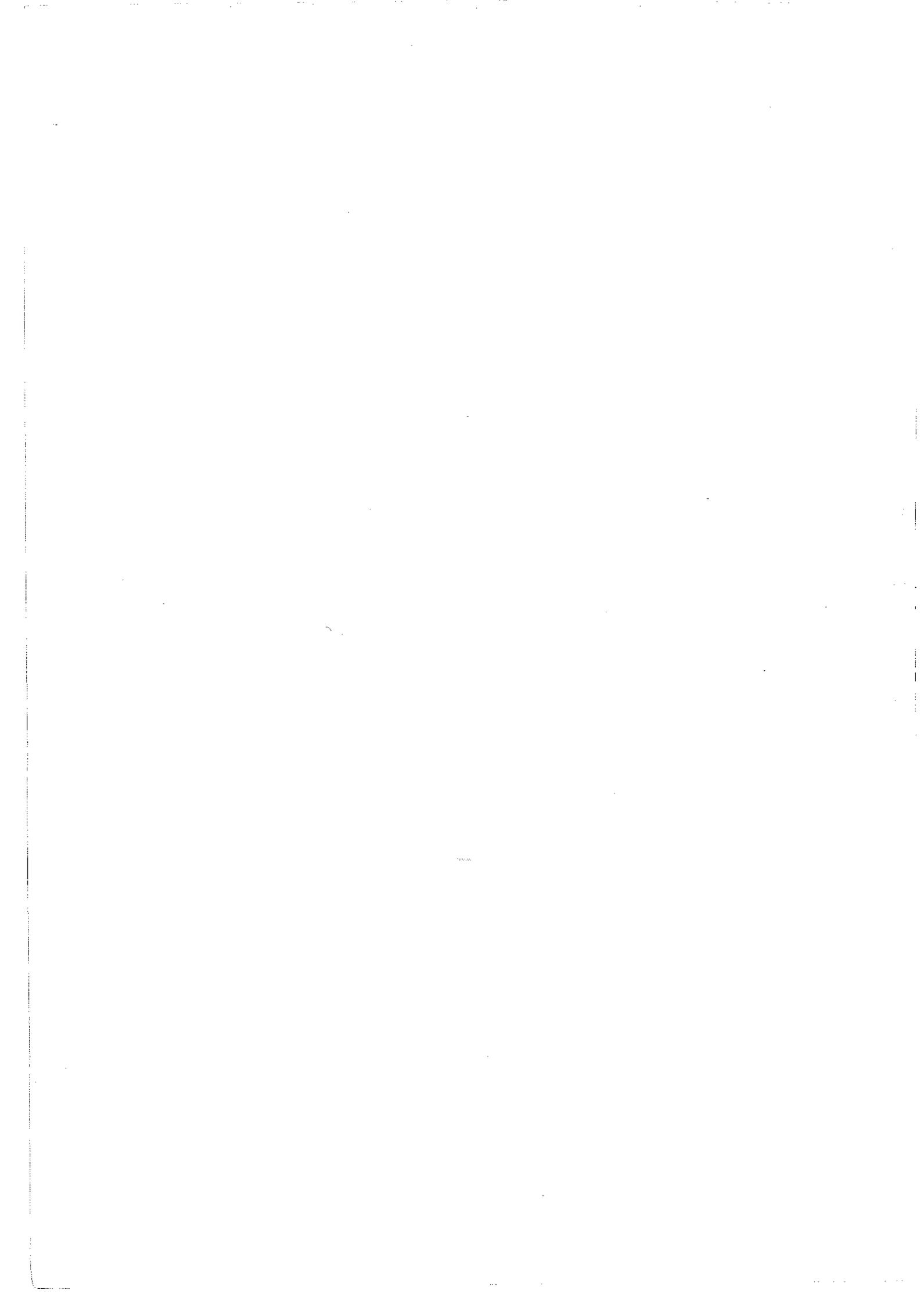
*Contribution à l'étude de propriétés diélectriques du KDP dans la phase ferroélectrique.*

*Effet lié à la texture en domaines (influence de l'épaisseur des échantillons).*

*Soutenue le 17 janvier 1986, devant la commission d'examen*

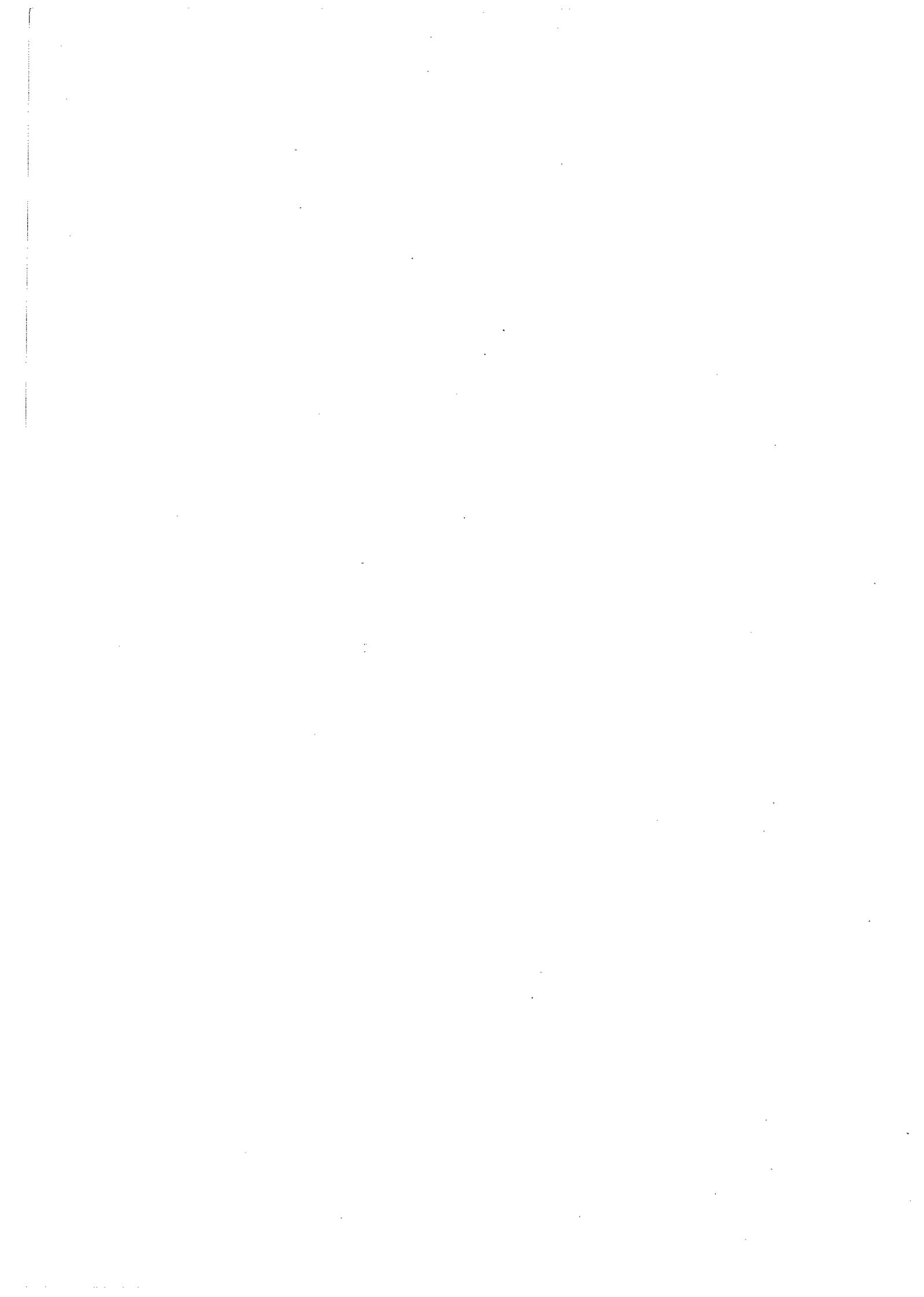
JURY

|      |                |            |
|------|----------------|------------|
| M.   | J. LAJZEROWICZ | Président  |
| Mme. | C. MALGRANGE   |            |
| M.   | B. BARBARA     | Examineurs |
| M.   | J. BORNAREL    |            |



*Du négatif, il faut tirer le positif.*

Mao Tsé TOUNG



à mon "petit bout" de femme,  
à ma famille,  
à J. Schweizer,





Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1985-1986

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES

Ne figurent pas dans la liste les professeurs de Médecine-Pharmacie

- PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

|                      |                                     |
|----------------------|-------------------------------------|
| ARNAUD Paul          | Chimie Organique                    |
| ARVIEU Robert        | Physique Nucléaire I.S.N.           |
| AUBERT Guy           | Physique CNRS                       |
| AURIAULT Jean-Louis  | Mécanique                           |
| AYANT Yves           | Physique Approfondie                |
| BARBIER Marie-Jeanne | Electrochimie                       |
| BARBIER Jean Claude  | Physique Expérimentale CNRS         |
| BARJON Robert        | Physique Nucléaire I.S.N.           |
| BARNOUD Fernand      | Biochimie macromoléculaire végétale |

|                         |   |
|-------------------------|---|
| BARRA Jean-René         | Statistiques - Mathématiques Appliquées |
| BELORISKY Elie          | Physique C.E.N.G. - D.R.F.              |
| BENZAKEN Claude         | Mathématiques Pures                     |
| BERNARD Alain           | Mathématiques Pures                     |
| BERTRANDIAS Françoise   | Mathématiques Pures                     |
| BERTRANDIAS Jean-Paul   | Mathématiques Pures                     |
| BILLET Jean             | Géographie                              |
| BOEHLER Jean-Paul       | Mécanique                               |
| BONNIER Jane Marie      | Chimie Générale                         |
| BOUCHEZ Robert          | Physique Nucléaire I.S.N.               |
| BRAVARD Yves            | Géographie                              |
| CARLIER Georges         | Biologie Végétale                       |
| CAUQUIS Georges         | Chimie Organique                        |
| CHIBON Pierre           | Biologie Animale                        |
| COHEN ADDAD Jean Pierre | Physique                                |
| COLIN DE VERDIERE Yves  | Mathématiques Pures                     |
| CYROT Michel            | Physique du Solide                      |
| DEBELMAS Jacques        | Géologie Générale                       |
| DEGRANGE Charles        | Zoologie                                |
| DELOBEL Claude          | M.I.A.G. Maths Appliquées               |

|                       |                          |
|-----------------------|--------------------------|
| DEPORTES Charles      | Chimie Minérale          |
| DESRE Pierre          | Electrochimie            |
| DOLIQUE Jean-Michel   | Physique des Plasmas     |
| DOUCE Rolland         | Physiologie végétale     |
| DUCROS Pierre         | Cristallographie         |
| FONTAINE Jean-Marc    | Mathématiques Pures      |
| GAGNAIRE Didier       | Chimie Physique          |
| GERMAIN Jean-Pierre   | Mécanique                |
| GIRAUD Pierre         | Géologie                 |
| IDELMAN Simon         | Physiologie animale      |
| JANIN Bernard         | Géographie               |
| JOLY Jean-René        | Mathématiques Pures      |
| KAHANE André, détaché | Physique                 |
| KAHANE Josette        | Physique                 |
| KOSZUL Jean-Louis     | Mathématiques Pures      |
| KRAKOWIAK Sacha       | Mathématiques Appliquées |
| KUPKA Yvon            | Mathématiques Pures      |
| LACAZE Albert         | Physique                 |
| LAJZEROWICZ Jeannine  | Physique                 |

|                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| BORNAREL Jean        | Physique                 |
| BRUANDET J. François | Physique                 |
| BRUN Gilbert         | Biologie                 |
| CASTAING Bernard     | Physique                 |
| CERFF Rudiger        | Biologie                 |
| CHARDON Michel       | Géographie               |
| CHIARAMELLA Yves     | Mathématiques Appliquées |
| COURT Jean           | Chimie                   |
| DEMAILLY Jean Pierre | Mathématiques Pures      |
| DENEUVILLE Alain     | Physique                 |
| DEPASSEL Roger       | Mécanique des Fluides    |
| DERRIEN Jacques      | Physique                 |
| DUFRESNOY Alain      | Mathématiques Pures      |
| GASPARD François     | Physique                 |
| GAUTRON René         | Chimie                   |
| GENIES Eugène        | Chimie                   |
| GIDON Maurice        | Géologie                 |
| GIGNOUX Claude       | Sciences Nucléaires      |
| GUIGO Maryse         | Géographie               |

|                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| GUITTON Jacques              | Chimie                       |
| HACQUES Gérard               | Mathématiques Appliquées     |
| HERBIN Jacky                 | Géographie                   |
| HICTER Pierre                | Chimie                       |
| JOSELEAU Jean Paul           | Biochimie                    |
| KERKOVE Claude               | Géologie                     |
| LEBRETON Alain               | Mathématiques Appliquées     |
| LONGQUEUE Nicole             | Sciences Nucléaires I.S.N.   |
| LUCAS Robert                 | Physique                     |
| LUNA Domingo                 | Mathématiques Pures          |
| MANDARON Paul                | Biologie                     |
| MARTINEZ Francis             | Mathématiques Appliquées     |
| MASCLE Georges               | Géologie                     |
| NEMOZ Alain                  | Thermodynamique CNRS - CRTBT |
| OUDET Bruno, détaché         | Mathématiques Appliquées     |
| PELMONT Jean                 | Biochimie                    |
| PERRIN Claude                | Sciences Nucléaires I.S.N.   |
| PFISTER Jean-Claude, détaché | Physique du Solide           |
| PIBOULE Michel               | Géologie                     |
| PIERY Yvette                 | Biologie                     |

|                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| RAYNAUD Hervé        | Mathématiques Appliquées |
| RIEDJMANN Christine  | Mathématiques Pures      |
| ROBERT Gilles        | Mathématiques Pures      |
| ROBERT Jean Bernard  | Chimie Physique          |
| ROSSI André          | Physiologie Végétale     |
| SARROT REYNAULD Jean | Géologie                 |
| SAXOD Raymond        | Biologie Animale         |
| SERVE Denis          | Chimie                   |
| SOUTIF Jeanne        | Physique                 |
| SCHOLL Pierre Claude | Mathématiques Appliquées |
| STUTZ Pierre         | Mécanique                |
| SUBRA Robert         | Chimie                   |
| VALLADE Marcel       | Physique                 |
| VIDAL Michel         | Chimie Organique         |
| VIVIAN Robert        | Géographie               |

---



Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1985-1986

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'IUT 1

- PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

BUISSON Roger

Physique IUT 1

DODU Jacques

Mécanique Appliquée IUT 1

NEGRE Robert

Génie Civil IUT 1

- PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ARMAND Yves

Chimie IUT 1

BOUTHINON Michel

EEA. IUT 1

BRUGEL Lucien

Energétique IUT 1

CHAMBON René

Génie Mécanique IUT 1

CHECHIKIAN Alain

EEA IUT 1

CHENEVAS Jean

Physique IUT 1

|                     |                       |
|---------------------|-----------------------|
| CHOUTEAU Gérard     | Physique IUT 1        |
| CONTE René          | Physique IUT 1        |
| GOSSE Jean-Pierre   | EEA IUT 1             |
| GROS Yves           | Physique IUT 1        |
| KUHN Gérard         | Physique IUT 1        |
| MARECHAL Jean       | Mécanique IUT 1       |
| MICHOULIER Jean     | Physique IUT 1        |
| MONLLOR Christian   | EEA IUT 1             |
| NOUGARET Marcel     | Automatique IUT 1     |
| PEFFEN René         | Métallurgie IUT       |
| PERARD Jacques      | EEA IUT 1             |
| PERRAUD Robert      | Chimie IUT 1          |
| TERRIEZ Jean Michel | Génie Mécanique IUT 1 |

---

## Remerciements,

Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance à :

- Monsieur le Professeur Joseph LAJZEROWICZ qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse,
- Madame C. MALGRANGE, Professeur à l'Université de Paris VI,
- Monsieur B. BARBARA, chargé de recherche au C.N.R.S.,
- Monsieur J. BORNAREL, Professeur à l'Université de Grenoble I,

qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Je remercie également tous les chercheurs et techniciens du laboratoire de Spectrométrie Physique qui, tout au long de mon séjour parmi eux, m'ont témoigné leur sympathie.

Enfin, je voudrais faire une mention particulière à Monsieur Pierre BASTIE qui m'a beaucoup apporté tant au niveau soutien moral qu'au niveau des résultats.



## SOMMAIRE

### CHAPITRE I : PRESENTATION DE L'ETUDE

|      |  |    |
|------|--|----|
| I.1. | Quelques résultats obtenus par l'observation des textures en domaines au microscope : .....            | 2  |
| I.2. | Les études diélectriques dans le KDP .....   | 9  |
| I.3. | Corrélations entre les résultats macroscopiques et les résultats obtenus par observation optique ..... | 14 |
| I.4. | Objectif du présent travail .....  | 21 |

### CHAPITRE II : LES PROBLEMES EXPERIMENTAUX

|         |  |    |
|---------|--|----|
| II.1.   | Les caractéristiques expérimentales .....  | 23 |
| II.1.1. | La température .....   | 23 |
| II.1.2. | Les mesures diélectriques .....  | 24 |
| II.1.3. | L'observation optique .....  | 25 |
| II.2.   | La préparation des échantillons .....  | 25 |
| II.2.1. | Le monocristal initial .....   | 25 |
| II.2.2. | La préparation d'un échantillon .....  | 26 |
| II.2.3. | Les coupes successives .....   | 27 |
| II.3.   | L'importance des procédés de mesure en liaison avec les propriétés physiques étudiées .....              | 29 |
| II.3.1. | Evolution de la température .....  | 29 |
| II.3.2. | Les couches de surfaces .....  | 20 |
| II.3.3. | Les lignes de champ .....  | 34 |
| II.3.4. | Modification de l'amplitude du champ alternatif de mesure et de sa fréquence ; importance du temps ..... | 36 |
| II.3.5. | Fatigue des cristaux .....   | 39 |

### CHAPITRE III : LES TEXTURES EN DOMAINES OBTENUES EN "STRUCTURE NATURELLE"

|          |   |    |
|----------|---|----|
| III.1.   | Choix des échantillons .....  | 42 |
| III.2.   | Influence de l'histoire thermique sur la texture en domaines....                                    | 43 |
| III.2.1. | Texture naturelle = texture métastable .....  | 43 |
| III.2.2. | Les diverses textures observées .....   | 44 |
| III.3.   | Influence de la forme de l'échantillon sur la texture et les contraintes .....                      | 46 |
| III.3.1. | Orientation des faces de l'échantillon .....  | 46 |
| III.3.2. | Rôle de l'épaisseur sur les limites de zones et le nombre de domaines .....                         | 46 |
| III.4.   | Les textures naturelles et les constantes diélectriques mesurées .....                              | 48 |
| III.4.1. | Rôle des textures .....   | 48 |
| III.4.2. | Effet de l'épaisseur des échantillons sur la forme des courbes $\epsilon'(t)$ à la transition ..... | 49 |
| III.4.3. | Tentative d'explication de la forme du pic de la constante diélectrique à la transition .....       | 53 |
| III.4.4. | Importance des conditions aux limites à la transition .....   | 55 |

### CHAPITRE IV : LES RESULTATS DES MESURES DE $\epsilon'$ , $\epsilon''$ DANS LA PHASE FERROELECTRIQUE

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| IV.1.   | Evolutions de la capacité au cours du temps .....  | 60  |
| IV.1.1. | Description des résultats et caractérisation .....   | 61  |
| IV.1.2. | Propriétés du temps de relaxation .....  | 73  |
| IV.2.   | Evolutions de $\epsilon'$ et $\epsilon''$ avec le champ de mesure .....                        | 84  |
| IV.2.1. | Effet de la fréquence du champ de mesure .....   | 84  |
| IV.2.2. | Effet de l'amplitude du champ de mesure .....  | 84  |
| IV.3.   | Effet de l'épaisseur des échantillons sur $\epsilon'$ et $\epsilon''$ .....                    | 97  |
| IV.4.   | Variations de $\epsilon'$ et $\epsilon''$ avec la surface totale des parois .....              | 104 |
| IV.5.   | Comportement de $\epsilon'$ et $\epsilon''$ au cours des déplacements latéraux de parois ..... | 112 |

CHAPITRE V : SIGNIFICATION DE  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  DANS LA PHASE FERROELECTRIQUE

|   |     |
|---|-----|
| V.1. $\epsilon'$ et $\epsilon''$ dans la région de "très basses températures" ..... | 115 |
| V.2. $\epsilon'$ et $\epsilon''$ sur le plateau .....                               | 116 |
| V.3. Le "gel" des domaines .....  | 119 |
| <br>  |     |
| <u>VI. CONCLUSION</u> .....   | 122 |
| <br>  |     |
| Annexe A : Propriétés du $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .....                             | 126 |
| Annexe B : Dispositif expérimental .....  | 135 |
| Annexe C : Résultats des mesures de $\epsilon'$ , $\epsilon''$ .....                | 143 |

BIBLIOGRAPHIE



CHAPITRE I

PRESENTATION DE L'ETUDE



Le dihydrogène phosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , connu sous l'abréviation KDP, est un matériau ferroélectrique-ferroélastique qui fait l'objet de nombreuses études depuis la découverte de sa ferroélectricité en 1935 par BUSCH (1). Il est piezoélectrique dans ses deux phases paraélectrique et ferroélectrique.

Il est étudié depuis une vingtaine d'années dans notre groupe aussi bien en ce qui concerne le changement de phase que les textures en domaines.

Nous avons résumé en annexe A les propriétés cristallographiques et physiques du KDP et une présentation rapide du changement de phase et de la géométrie des domaines observés.

La présente étude est la suite logique de travaux et résultats antérieurs, dans la phase ferroélectrique, sur les textures en domaines d'une part, et sur les mesures macroscopiques (diélectriques) d'autre part.

### I.1. QUELQUES RESULTATS OBTENUS PAR L'OBSERVATION DES TEXTURES EN DOMAINES AU MICROSCOPE :

Les résultats des observations optiques sur les textures en domaines ont été obtenus sur des échantillons en forme de plaquettes dont la grande face est perpendiculaire à l'axe ferroélectrique c.

Il a été observé que les domaines traversent tout l'échantillon dans la direction de l'axe c (23).

L'observation d'une section c permet donc de connaître la texture en domaines et son comportement sous champ

électrique.

Le KDP est un matériau dans lequel il est fréquent d'observer :

- des aiguilles de largeur quasi-constante, comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ , terminées par une extrémité (a) sur la figure 1) ;

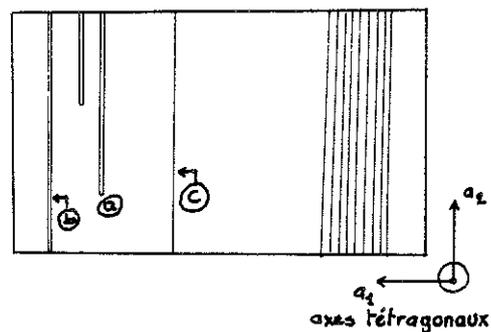
- des domaines traversant tout l'échantillon dans une direction tétragonale ((b) sur la figure 1) ;

- ou encore, pour certaines conditions de préparation de l'échantillon (bon polissage des bords, électrodes croisées), des parois ((c) sur la figure 1) dont les déplacements latéraux\* sont observables.

Des travaux ultérieurs ont montré l'existence d'assemblées de quasi-dislocations aux extrémités (a) dont une représentation schématique est donnée par la figure 2.

Les positions d'équilibre de ces dislocations déterminent la forme de l'extrémité du domaine.

Bon nombre de résultats physiques furent ainsi expliqués (qualitativement) à l'aide de la théorie des dislocations.



\* On entend par déplacement latéral le déplacement de parois de domaines qui s'effectue dans une direction tétragonale  $a$ , perpendiculairement au plan de la paroi.

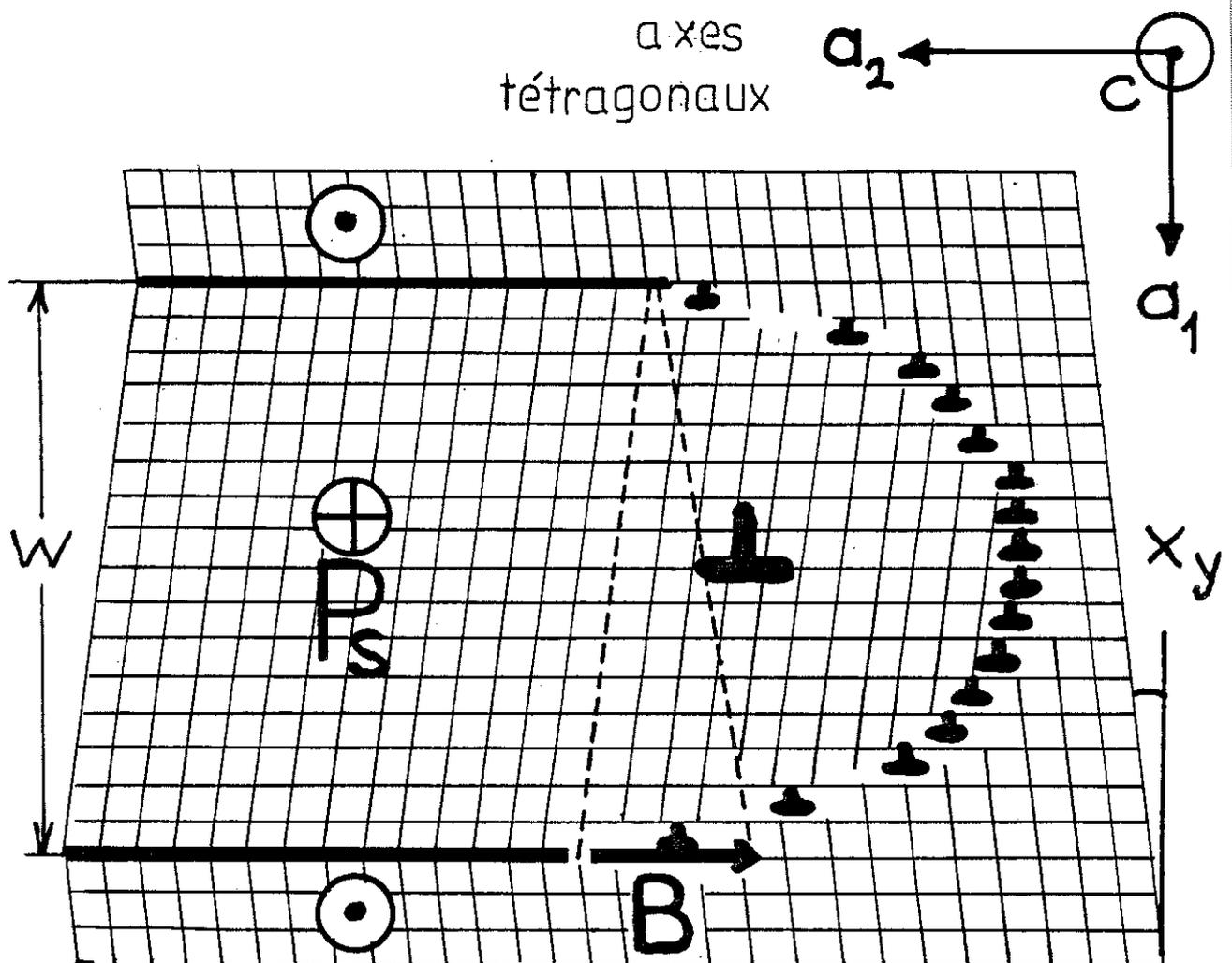


FIGURE 2. Représentation schématique d'une extrêmité de domaine.

$B$  est le vecteur de Burgers de la dislocation effective,  $X_y$  la déformation spontanée de cisaillement,  $P_s$  la polarisation spontanée correspondante,  $W$  la largeur du domaine.



### I.1.1 Existence de champs critiques de mise en mouvement des extrémités de domaines (24).

Il a été observé qu'une extrémité de domaine ne pouvait se mettre en mouvement que lorsque le champ électrique appliqué au cristal dans la direction de l'axe ferroélectrique  $c$  est supérieur à une valeur critique  $E_{sm}$ . Ceci reste vrai quelle que soit la nature du champ électrique appliqué (alternatif, constant ou sous forme de créneaux).

Cette mise en mouvement longitudinal (si l'on tient compte de l'hypothèse faite sur l'extrémité de domaine en tant qu'assemblée de quasi-dislocations de type coin) correspond à un déplacement des quasi-dislocations dans leurs plans de glissement.

Les résultats déjà obtenus sur les dislocations furent utilisés : en particulier la mise en mouvement d'une ligne de dislocations dans son plan de glissement qui nécessite une contrainte extérieure (de cisaillement) égale ou supérieure à une certaine valeur critique  $\sigma_{sm}$ . Celle-ci peut être déterminée à partir de  $E_{sm}$  vu qu'ils sont reliés

par la relation : 
$$E_{sm} = \frac{d_{36}}{\chi_{33}} \sigma_{sm}$$

où  $\chi_{33}$  est la susceptibilité diélectrique correspondant à la direction de l'axe ferroélectrique  $c$  et  $d_{36}$  est le module piezoélectrique correspondant à la déformation  $x_y$  induite par un champ électrique appliqué suivant  $c$ .

Ces résultats ont été utilisés pour expliquer les valeurs élevées du champ coercitif aux basses températures (entre

80 et 100 K) dans le KDP.

### I.1.2 Interactions entre extrémités de domaines (25)

Au cours de cycles de champs quasi-statiques, l'observation d'une section c a permis de constater l'existence d'interactions entre extrémités de domaines sur des distances importantes estimées entre 100 à 200  $\mu\text{m}$ . Ces interactions sont assez bien décrites en supposant que les quasi-dislocations d'une extrémité de domaine sont indissociables et forment une quasi-dislocation unique de vecteur de Burgers effectif  $B = \sum_k b_k$  où  $b_k$  est le vecteur de Burgers d'une quasi-dislocation.

Diverses lois d'interaction classiques entre des quasi-dislocations de type coin dans des plans de glissement parallèles ou perpendiculaires furent vérifiées.

### I.1.3 Interactions entre extrémités de domaines et défauts mécaniques :

Les défauts mécaniques favorisent la création de petits noyaux de domaines qui subsistent parfois même lorsque des champs électriques de fortes amplitudes sont appliqués au cristal. Ces noyaux, qui sont en fait des domaines dont les extrémités sont à une distance de l'ordre de leur largeur, jouent des rôles divers en interagissant avec les autres extrémités et suivant les cas peuvent freiner leur mouvement ou les accélérer.

Un autre phénomène qui mérite d'être signalé au passage, est celui de l'attraction des extrémités de domaines par

les bords de l'échantillon (phénomène de forces images).

#### I.1.4 Déplacements latéraux de parois : (26)

Les études antérieures, menées dans le groupe sur des textures comprenant des parois se déplaçant latéralement et traversant tout l'échantillon dans une direction tétragonale, ont montré clairement sur le tanane des interactions répulsives entre deux parois adjacentes (+-) et (-+).

Les lois de répulsion doivent être dissociées suivant la distance :

- pour des distances supérieures à 20  $\mu\text{m}$ , deux parois (+-) et (-+) se repoussent suivant une loi simple : la force de répulsion varie comme l'inverse de la distance entre parois.

- il y a modification des lois lorsque la distance devient inférieure à 10 ou 20  $\mu\text{m}$ . Le phénomène de rapprochement de deux parois se fait de plus en plus lentement même sous l'action de forts champs.

C'est ainsi que deux parois (+-) et (-+) qui se rapprochent sous l'action d'un champ électrique, après une première phase où leur vitesse peut être importante, passent par une phase très longue où leur rapprochement continue à s'effectuer jusqu'à une distance caractéristique  $W$  de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ .

Une simple inversion du champ électrique ne suffit pas pour séparer les deux parois. Le domaine de largeur  $W$  ainsi créé est un domaine métastable.

Un autre phénomène peut se dérouler lors d'application de

champs électriques favorisant un signe donné de la polarisation macroscopique. L'observation a montré qu'il y a "relais" entre une paroi isolée en déplacement devenant paroi du domaine métastable créé précédemment. Cet échange de parois est schématisé sur la figure 3.

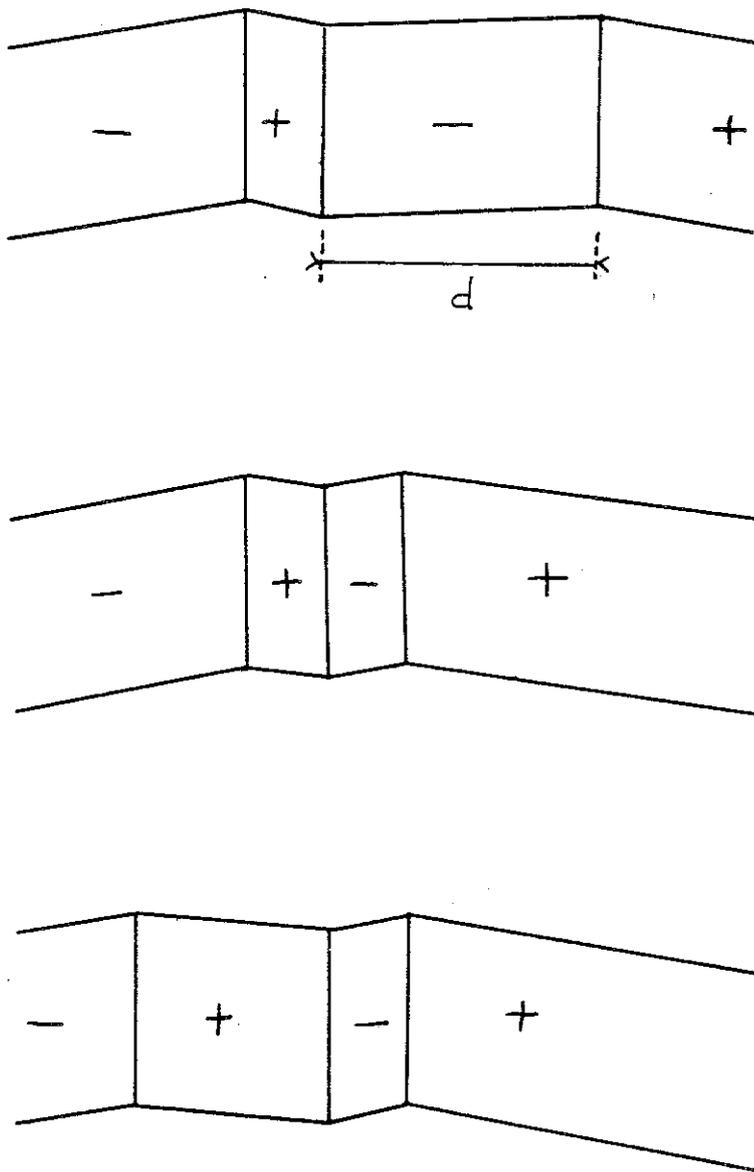


FIGURE 3. Phénomène de relais.

Lorsque la distance  $d$  entre la paroi (+ -) et le domaine métastable est supérieure à  $5W$  ou  $6W$  soit  $25$  ou  $30 \mu\text{m}$ , la vitesse de la paroi reste constante pendant son déplacement ; lorsque cette distance devient inférieure à  $5W$ , il y a une nette attraction de la paroi par le domaine jusqu'à ce que  $d$  soit approximativement égal à  $W$ . Il y a alors dissociation du domaine métastable et la paroi (+-) de ce domaine subit une force de répulsion de la part du nouveau domaine créé. Il y a

accroissement de la force et de la portée de l'interaction si la paroi est en interaction avec plusieurs domaines.

Les phénomènes observés ont permis de comprendre qualitativement les formes diverses des cycles d'hystérèse, formes qui évoluent avec le nombre de domaines.

Les phénomènes qui se produisent au champ coercitif, lors du passage à l'état polarisation macroscopique nulle, dépendent de la texture.

Mieux connaître les textures denses devient donc très important.

## I.2. LES ETUDES DIELECTRIQUES DANS LE KDP

Les mesures diélectriques dans le KDP sont très anciennes. En effet, les propriétés ferroélectriques du matériau furent mises en évidence par Busch par des mesures de polarisation spontanée  $P_s$  et de constante diélectrique  $\epsilon'$  (1).

Depuis cette date, de nombreux travaux ont été réalisés sans pour autant clore le problème.

Plusieurs mesures de polarisation furent effectuées à l'aide de la technique du pont de Sawyer et Tower (27). Les effets de l'amplitude du champ maximum appliqué (28), de la fréquence, de la température (29) sur les valeurs du champ coercitif et de la polarisation à saturation furent analysés.

Les mesures de constantes diélectriques  $\epsilon'$  et de pertes  $\epsilon''$  ne sont pas rares. D'excellents travaux ont été réalisés par l'école suisse. Outre l'effet de la température, ils ont étudié l'effet de la fréquence et du champ continu appliqué

sur la constante diélectrique  $\epsilon'$  (30).

Depuis, on trouve de nombreux auteurs qui ont noté le rôle de l'amplitude et la fréquence du champ de mesure (23) de l'irradiation des échantillons (31) (32), de la deutération (33), etc .

L'allure la plus générale des courbes de constantes diélectriques  $\epsilon'$  et de pertes  $\epsilon''$  en fonction de la température et sans champ continu appliqué est donnée sur la figure 4.

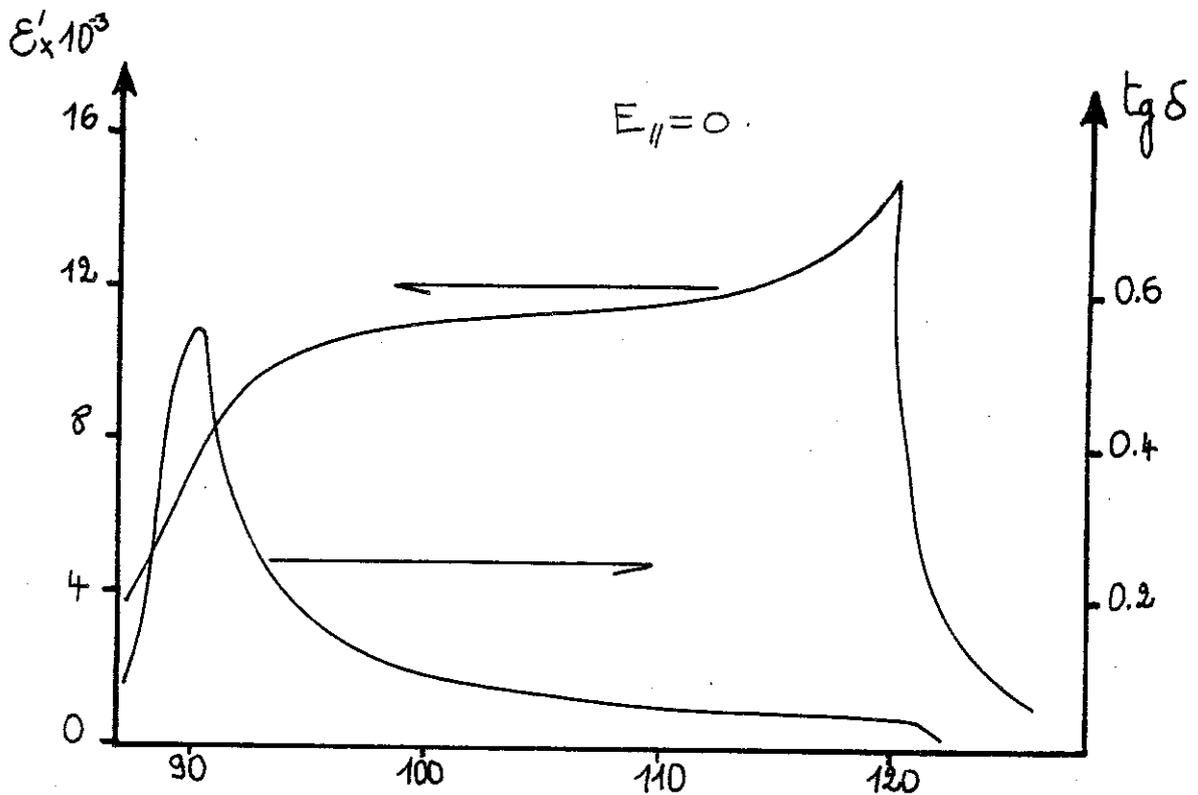


FIGURE 4. Evolutions de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  avec la température.

Dans la phase paraélectrique,  $\epsilon'$  suit une loi de Curie. Les valeurs de  $\epsilon'$  qui restent importantes en-dessous de la température  $T_M$  du maximum sont la preuve de la forte contribution des domaines à la constante diélectrique  $\epsilon'$ . Cette contribution chute à basses températures à cause de la disparition progressive de la mobilité des parois de domaines. Ce phénomène, connu sous le nom de "gel" des domaines, est repéré par la température  $T_G$  pour laquelle la constante de pertes  $\epsilon''$  est maximale.

Un grand intérêt fut porté à la région basse température située en-dessous de  $T_G$  où il devient de plus en plus difficile de renverser la polarisation.

Les études de retournement de la polarisation, effectuées en cycles d'hystérèse basse fréquence (28) ou en cycles de champ quasi-statiques (23), (29), ont abouti à la même conclusion : le champ coercitif augmente lorsque la température diminue.

Le résultat qui fut obtenu par GUYON milite pour une variation quasi-exponentielle du champ coercitif quand la température diminue.

Aucun modèle ne fut proposé à l'époque pour expliquer la variation du champ coercitif avec la température.

Les phénomènes se déroulant aux basses températures sont restés longtemps un problème ouvert.

Il a fallu attendre les années soixante dix pour noter un regain d'intérêt. Depuis, on trouve différents auteurs qui se sont intéressés aux phénomènes microscopiques pouvant expliquer les propriétés des domaines aux basses

températures et notamment le phénomène de "gel" des domaines.

Dans la littérature, nous avons recensé deux modèles qui ont été proposés pour expliquer la chute de la mobilité des parois de domaines en-dessous de  $T_G$ .

- Modèle lié à l'existence systématique de quasi-dislocations dans les parois :

Ce modèle est basé sur l'existence de quasi-dislocations (parallèles à l'axe ferroélectrique  $c$ ) de type coin dans les parois. Il utilise la force de Peierls pour le calcul du champ critique de mise en mouvement d'une quasi dislocation dans son plan de glissement (qui est le plan d'une paroi).

Ce champ critique est donné par la relation :

$$E_{\text{critique}} = \frac{d_{36} 2\nu}{\chi_{33} (1-\nu)} \exp - \frac{4\pi A_m}{b_m}$$

où  $A_m$  est la largeur de la quasi-dislocation,  $b_m$  le vecteur de Burgers,  $\nu$  le module de cisaillement et  $\nu$  le coefficient de Poisson.

Il dépend de la température à travers la déformation  $x_y$  du milieu qui est reliée au vecteur de Burgers par la relation:

$$b_m = 2W \operatorname{tg} x_y \neq 2Wx_y \quad (W \text{ largeur d'un domaine})$$

Ce modèle a été utilisé par Bornarel pour expliquer (qualitativement) les variations du champ coercitif avec la température.

- Modification de la mobilité par changement de phase dans la paroi (34):

Le modèle de quasi-spins proposé par Fedosov et Sidorkin a pour but d'étudier le comportement en température de la barrière d'énergie qui gouverne la mobilité de la paroi. Ce modèle est représenté par un Hamiltonien du type dipôles électriques mais tenant compte :

- des interactions à courte distance entre quasi-spins voisins dans les deux directions (parallèlement et perpendiculairement au plan de la paroi).
- de l'effet tunnel.
- des effets des ions lourds de la structure.

Le résultat d'un travail antérieur leur permet de conclure qu'il existe deux configurations possibles de paroi correspondant à un minimum d'énergie : l'une correspondant à l'état fondamental et l'autre à une configuration en "selle". Une configuration du type I est caractérisée par une valeur moyenne du paramètre d'ordre nulle, alors que la configuration de type II correspond à un état ordonné des quasi-spins (en situation anti-ferroélectrique  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  ).

Le calcul de la densité d'énergie de surface, de la barrière d'énergie des deux configurations de parois, en utilisant des valeurs numériques obtenues par ailleurs, leur permet de conclure que ce sont les configurations de parois du type I qui sont l'état fondamental (pour des cristaux deutérés et non deutérés) pour des températures situées entre la

transition et le début du "gel". La hauteur de la barrière d'énergie, faible dans cette région de température, s'annule en  $T_G$  (température marquant le début du "gel").

Pour des températures situées en-dessous de  $T_G$ , la transformation structurale de la paroi provoque une augmentation brusque de la hauteur de la barrière d'énergie (entraînant une diminution de la mobilité des parois) et la configuration du type II devient l'état fondamental.

### I.3 CORRELATION ENTRE LES RESULTATS MACROSCOPIQUES ET LES RESULTATS OBTENUS PAR OBSERVATION OPTIQUE :

Pour tenter de corréler les résultats obtenus à partir de l'observation optique et les résultats macroscopiques, des mesures diélectriques couplées aux observations optiques des domaines furent réalisées.

Ces mesures furent effectuées sur des échantillons dont les électrodes croisées (voir figure 5 explicative) permettent une étroite correspondance entre le paramètre mesuré et l'image de la texture.

La liaison entre les paramètres électriques mesurés au niveau macroscopique ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) et la surface latérale totale  $S$  des plans

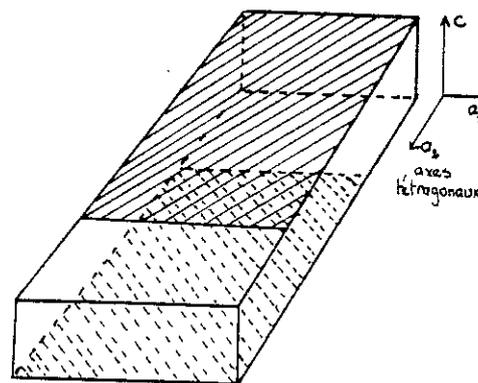


FIGURE 5. Système d'électrodes croisées pour mesures diélectriques et observation simultanée de la texture en domaines.

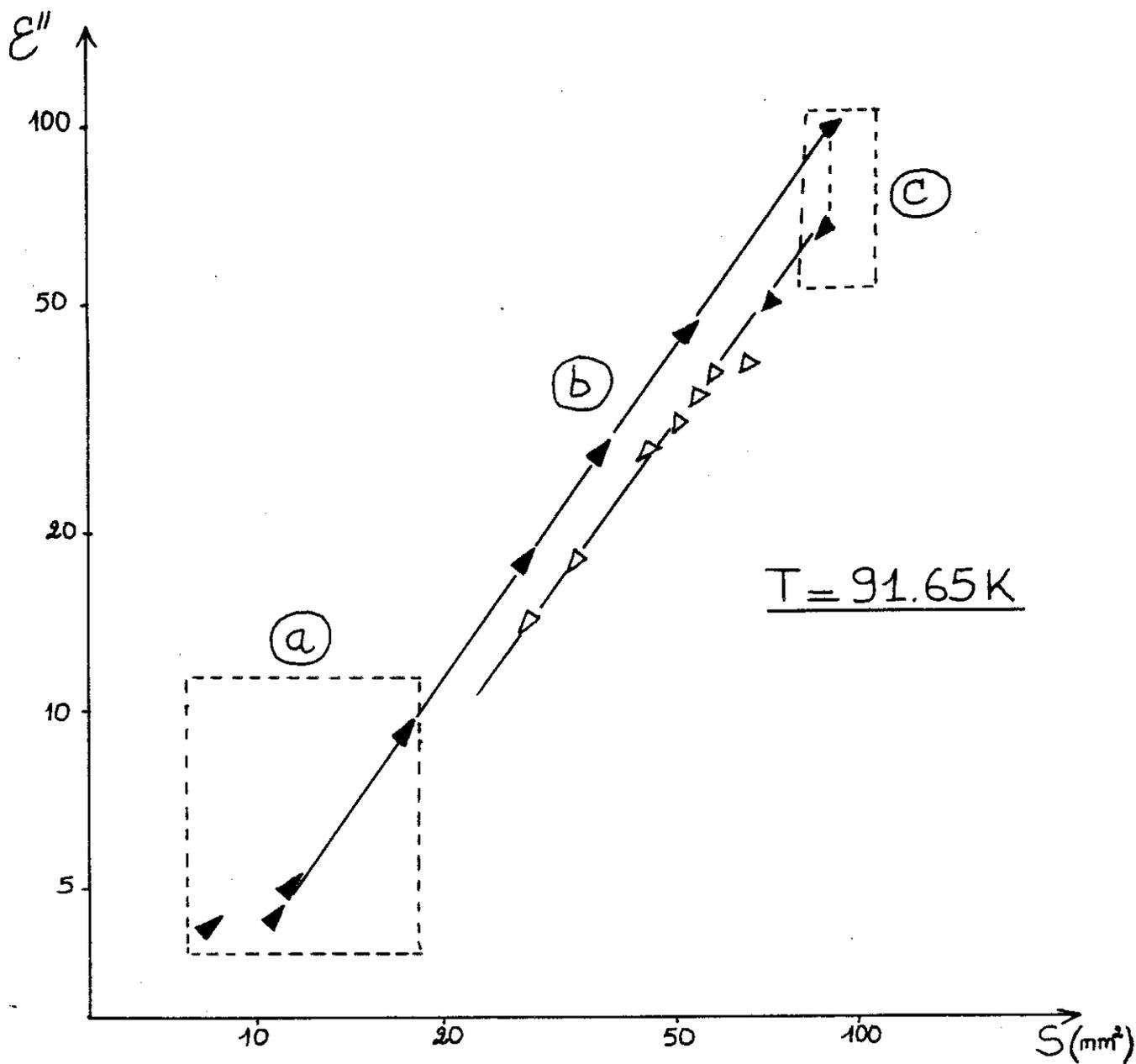


FIGURE 6. Variation de la constante de pertes  $\epsilon''$  en fonction de la surface totale  $S$  des plans de macles.



de macles est illustrée par la courbe de la figure 6.

Dans la région a correspondant au phénomène de nucléation, où les domaines sont peu nombreux, la loi n'est pas la même d'un cycle de champ à un autre.

Pour des états de maillage intermédiaires entre l'état monodomaine et le feuilletage maximal (région (b)), les variations de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  suivent des lois de la forme :

$$\Delta\epsilon' = (\epsilon' - \epsilon'_{\text{monodomaine}}) \sim k S^n$$
$$\Delta\epsilon'' = (\epsilon'' - \epsilon''_{\text{monodomaine}}) \sim k' S^{n'}$$

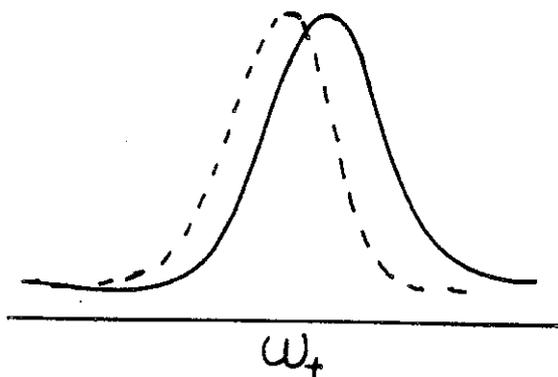
avec des exposants  $n$  et  $n'$  compris entre 1 et 2.

Dans le cas d'une structure finement feuilletée proche de l'état polarisation macroscopique nulle (région c), la constante diélectrique  $\epsilon'$  et la constante de pertes  $\epsilon''$  varient même pour une surface totale qui semble rester constante.

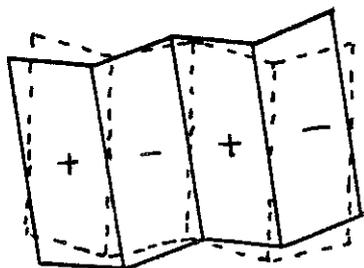
Dans le but de comprendre les mécanismes régissant ce phénomène, des expériences de diffraction  $\gamma$  furent entreprises.

Il a été possible notamment par les expériences de diffraction  $\gamma$  différentielle, qui sont en fait des mesures piezoélectriques, d'atteindre les diverses contributions à la déformation macroscopique  $U$  (ou à la polarisation macroscopique  $P$ ) (35) :

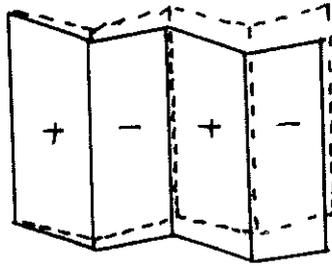
- le déplacement de la position angulaire du pic



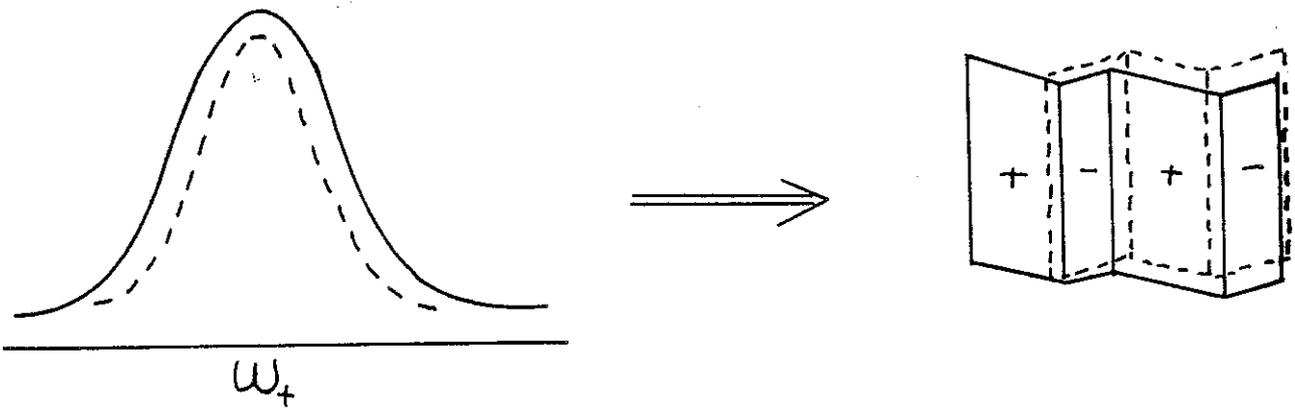
peut être attribué soit à une rotation d'ensemble du cristal :



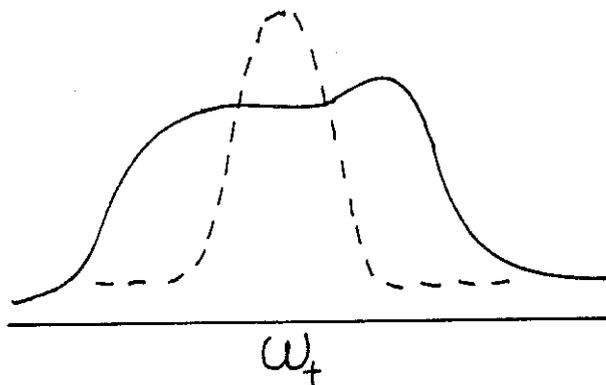
soit à une variation de l'angle de cisaillement  $U_{xy}$  dans tous les domaines :



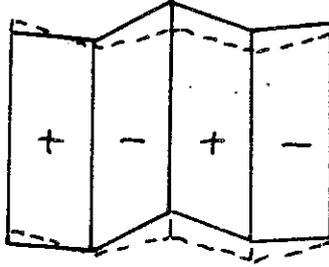
- Le changement de l'intensité intégrée peut être attribué à des déplacements latéraux de parois, il correspond de toute façon à une modification des volumes des domaines



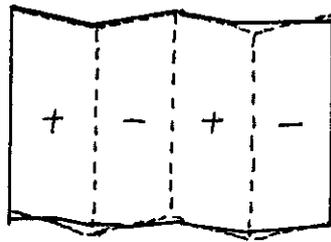
- En excluant le phénomène de détérioration du cristal, la modification de la forme du pic peut être due à :



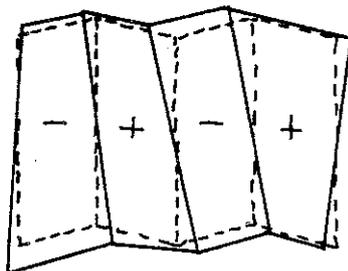
- des valeurs différentes du cisaillement  $U_{xy}$  d'un domaine à l'autre :



- une distribution de cisaillement  $U_{xy}$  à l'intérieur de chaque domaine ;



- une création de parois de macles incohérentes induisant des contraintes internes :



Il a été possible de vérifier la contribution des déplacements latéraux de parois à la constante diélectrique mesurée et de démontrer que les déformations  $U_{xy}$  entre deux domaines adjacents se trouvent modifiées lorsque le signe du champ appliqué est inversé (36).

Un autre résultat intéressant a été l'observation, lors des cycles d'hystérèse, d'un élargissement important des pics (30" à 3' d'arc) au champ coercitif où la polarisation macroscopique de l'échantillon est nulle (37).

Les études de diffraction  $\gamma$  qui ont entraîné l'utilisation d'échantillons épais (suivant la direction  $[001]$ ) ont permis d'observer des réponses diélectriques différentes de celles habituellement obtenues avec des plaquettes (fortes valeurs de  $\epsilon'$  sur le "plateau").



#### I.4 OBJECTIF DU PRESENT TRAVAIL

Les travaux démontrant l'existence de quasi-dislocations parallèles à l'axe c permettent de supposer que la dimension des échantillons peut jouer un rôle.

Les mesures qui semblaient produire des résultats différents sur des cristaux dont la forme était proche du cube (diffraction  $\gamma$ ) ou sous forme de plaquettes comme certains résultats antérieurs (Kobayashi (12), Vallade (13)) d'études de la transition nous ont décidés à effectuer des mesures diélectriques en fonction de l'épaisseur des échantillons.

Nous nous efforcerons donc d'analyser le rôle de ce paramètre.

Pour tenter d'isoler son effet, nous avons travaillé sur des cristaux dont les dimensions suivant  $a_1$  et  $a_2$  étaient, par contre, constantes.



CHAPITRE II

LES PROBLEMES EXPERIMENTAUX



## II.1 LES CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES

La température de transition assez basse du KDP, située au voisinage de 123 K, exige l'utilisation des techniques du vide et du froid.

Par ailleurs, pour effectuer simultanément des mesures diélectriques et des observations optiques des textures en domaines, il fut utilisé un montage déjà éprouvé du laboratoire et qui est décrit en annexe B. Il permet d'effectuer un travail dans les conditions suivantes :

### II.1.1 La température

- La vitesse de chauffe et de refroidissement minimale peut être de quelques millièmes de degré Kelvin à la minute.

- L'homogénéité thermique de l'échantillon a été notre principal souci. Deux thermosondes identiques, placées à l'intérieur de la cellule porte-échantillon en présence d'un gaz d'échange (l'hélium), ont permis de déceler le décalage de température entre différents points du volume contenu dans cette cellule. Le résultat de ces mesures a montré que l'homogénéité thermique de l'échantillon variait en fonction de sa taille. Elle est estimée à 0.2 K pour un barreau de 24.5 mm de longueur et mieux que le centième de degré Kelvin pour une plaquette d'épaisseur inférieure au millimètre.

Une amélioration de l'homogénéité thermique dans la cellule porte-échantillon devrait, dans le futur, être recherchée.

- On travaille en différence de températures relatives.

La température "absolue" que nous définissons lors de nos mesures est incertaine à 0.5 - 1K à quelques mois d'intervalle. La position de la thermosonde dans la cellule à échange gazeux, son étalonnage et son vieillissement au cours du temps sont les causes de ce problème.

- La précision de la régulation de température dans le temps est meilleure que le centième de degré Kelvin sous 140K et est estimée au dixième de degré Kelvin au-dessus de cette température.

La difficulté dans la régulation intervient au niveau de la transition. A cause de l'anomalie de la chaleur spécifique, il est très difficile de réguler dans cette région de température.

#### II.1.2 Les mesures diélectriques

Elles sont effectuées à l'aide d'un pont RLC, le Hewlett Packard HP 4274A.

L'amplitude du champ de mesure peut être modifiée (la tension alternative pouvant varier de  $10^{-3}$  à 5 volts). La fréquence de mesure peut être choisie, quant à elle, entre 100 Hz et 100 KHz (11 valeurs discrètes).

La précision de la mesure varie en fonction des capacités mesurées. Elle devient trop incertaine pour une amplitude de champ de mesure strictement inférieure à  $0.1 \text{ v cm}^{-1}$  dans le cas de faibles valeurs de la capacité (en dessous de 10 pf).

Une amélioration pourrait être apportée en utilisant des anneaux de garde qui canaliserait les lignes de champ : ainsi les mesures diélectriques dans la phase paraélectrique, surtout dans le cas d'échantillons épais où la valeur de la capacité est faible, seraient plus précises.

Dans le meilleur des cas, nos mesures sont connues à 0.1% pour la capacité et 0.3 % pour les pertes  $\text{tg} \delta$ .

### II.1.3 L'observation optique

L'incidence de l'observation optique sur la température de l'échantillon, de l'ordre de quelques centièmes de degré Kelvin, est négligeable en régime permanent, compte-tenu de l'homogénéité du faisceau.

## II.2 LA PREPARATION DES ECHANTILLONS

### II.2.1. Le monocristal initial

Les échantillons utilisés dans nos expériences sont issus d'un même monocristal provenant du laboratoire des ferroélectriques de l'université de Dijon. Ce monocristal, dont les faces sont presque rectangulaires et parallèles aux axes  $a_1$  et  $a_2$ , se présente sous la forme d'un barreau allongé suivant l'axe ferroélectrique C. Les dimensions sont : 40 mm x 20 mm x 20 mm. Il fut obtenu par la méthode de croissance à partir d'une solution aqueuse saturée contenant un germe cristallin préalablement obtenu par cristallisation spontanée. Cette

méthode permet de diminuer la concentration en défauts propres au phénomène de cristallisation.

La pureté et la forme géométrique du monocristal obtenu sont gouvernées par plusieurs facteurs. Les plus influants sont : le pH de la solution, l'homogénéité thermique du bain et la vitesse de refroidissement. Des tests de mosaïcité effectués en diffraction  $\chi$  à l'Institut Laue Langevin ont permis de s'assurer de la qualité de l'échantillon initial (mosaïcité inférieure à la meilleure résolution instrumentale (10" d'arc)).

### II.2.2. La préparation d'un échantillon

C'est à l'aide d'une scie à fil très performante (épaisseur du fil 10  $\mu\text{m}$ , rugosité finale des surfaces coupées de l'ordre du micron) que furent découpés les échantillons. Leurs faces ont été orientées par la méthode de Bragg puis polies manuellement sur un support de soie ou de feutrine imbibé d'un mélange eau-alcool.

La méthode de polissage, basée sur la solubilité du KDP, permet de relacher les contraintes créées lors de la coupe mais peut, lorsque le solvant est constitué d'eau uniquement, entraîner des attaques de surfaces. Elle nécessite donc une grande attention.

Des électrodes, en or évaporé sous vide en présence de vapeurs de chrome, sont déposées sur les faces du matériau qui sont perpendiculaires à l'axe ferroélectrique C. La semi-transparence de ces électrodes permet l'observation optique des domaines. Quant à la

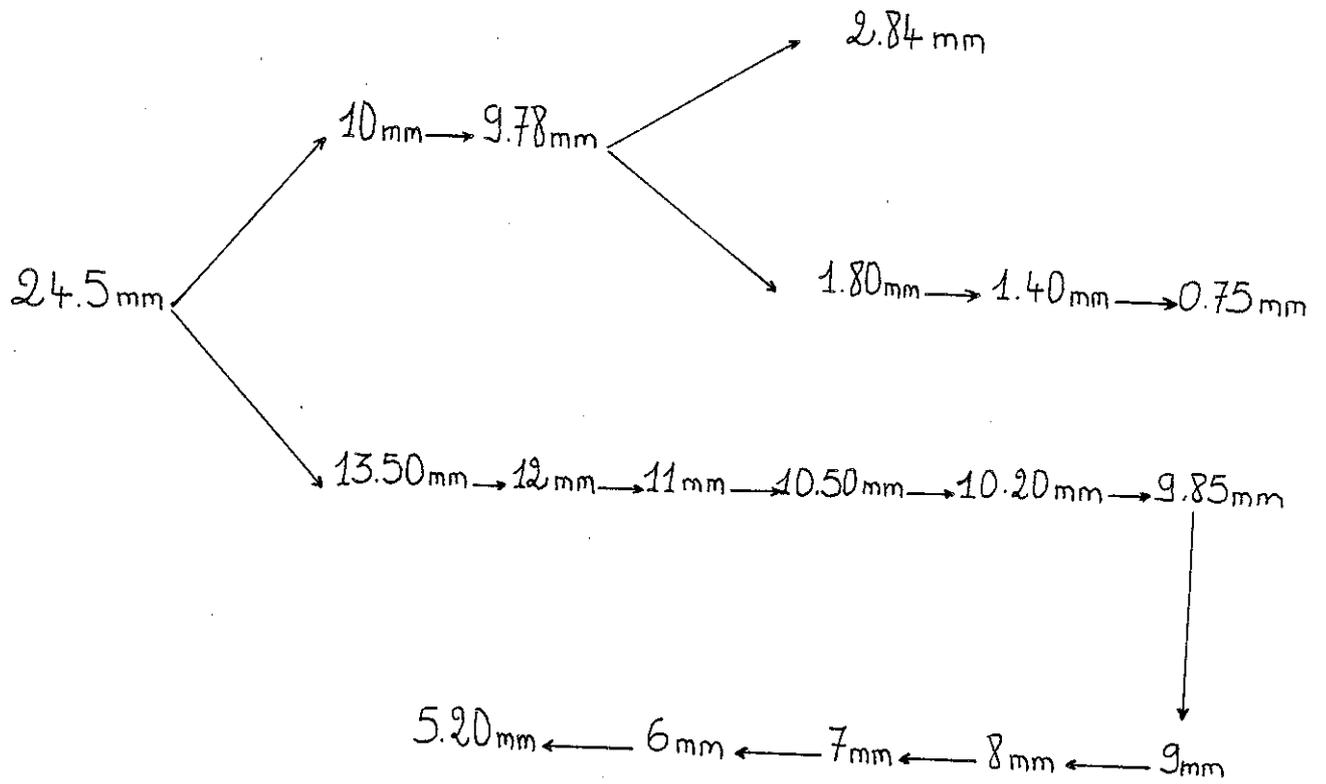
présence de chrome dans l'enceinte de métallisation, elle permet d'améliorer la propriété d'adhérence du dépôt. L'évaporateur utilisé ne permet pas d'espérer une très grande qualité des dépôts : pompe secondaire à huile, vide dans l'évaporateur se situant entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  Torr. L'existence de couches de surface modifiant les mesures diélectriques comme cela fut constaté et étudié par d'autres auteurs (38) (39) n'est pas à exclure. Toutefois les contre expériences réalisées au cours du temps nous permettent d'affirmer que les électrodes déposées sont de qualité comparable d'un dépôt à un autre.

### II.2.3. Les coupes successives

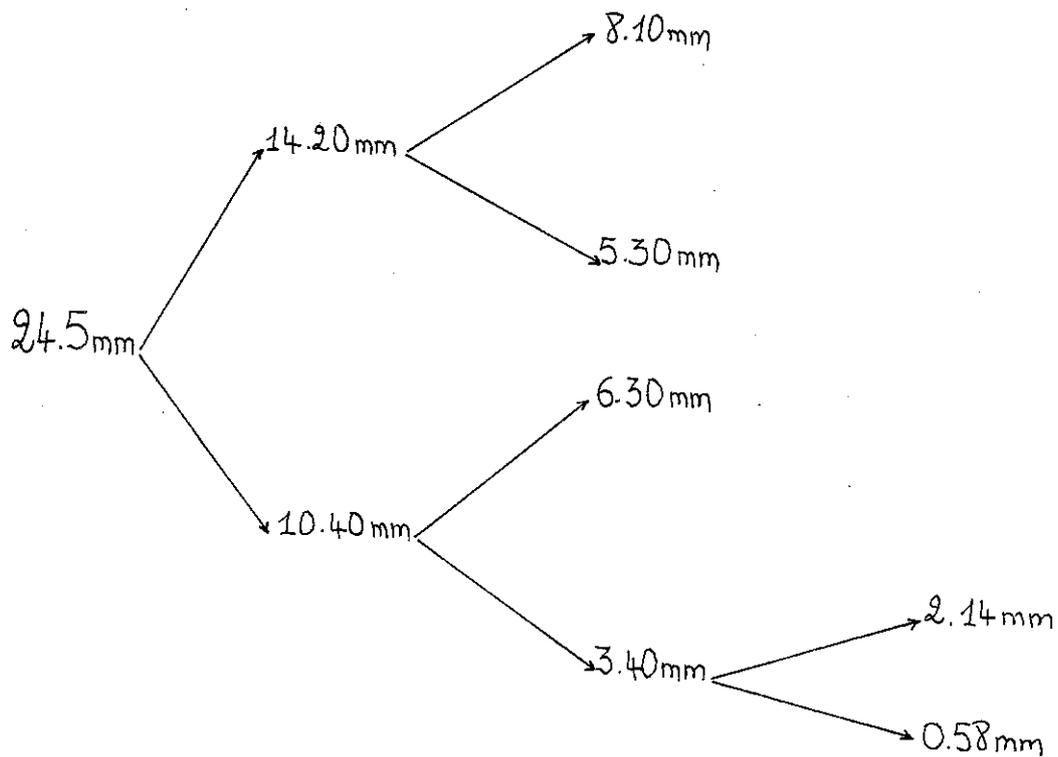
C'est dans le seul but de diminuer l'effet de fatigue que nous avons instauré deux chronologies de coupes pour l'obtention d'échantillons de diverses épaisseurs sur lesquels des mesures diélectriques couplées aux observations optiques des textures en domaines ont été effectuées. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe II.3.5.

Les deux modes de coupes, représentées par le schéma ci-après, permettent de répartir différemment, pour des épaisseurs comparables, les éventuelles fatigues et les défauts qui sont créés aussi bien par les coupes successives que par les mesures diélectriques antérieures.

ECHANTILLON 1 :



ECHANTILLON II :



## II.3. L'IMPORTANCE DES PROCÉDES DE MESURE EN LIAISON AVEC LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ETUDIÉES :

### II.3.1. Evolution de la température

Nous avons déjà signalé, qu'à cause de l'importance des modifications de propriétés (polarisation, chaleur spécifique) au voisinage de la transition, la stabilisation de la température est rendue difficile dans cette région.

Nos mesures diélectriques ont été toujours effectuées à température régulée. Toutefois le passage d'un palier régulé à un autre peut s'effectuer par une variation croissante ou décroissante de la température. Les études antérieures ont permis de constater que d'importants réarrangements entre les diverses familles de domaines sont observés quand la température décroît de quelques degrés Kelvin sous la température de transition. Des familles entières de domaines parallèles à une même direction tétragonale disparaissent et une autre famille, soit de même orientation, soit d'orientation perpendiculaire, envahit la région correspondante. Ces modifications sont toujours rapides aux yeux de l'observateur et provoquent des discontinuités de la capacité mesurée, donc de la constante diélectrique. Le passage de la transition est fait lentement pour permettre ces réarrangements.

Pour éliminer ces fluctuations et tracer une courbe de constante diélectrique en fonction de la température avec

une structure en domaines stable, nous avons effectué les mesures à température croissante.

### II.3.2 Les couches de surfaces :

- Leurs origines :

Elles peuvent être créées au moment du polissage ou lors du dépôt des électrodes.

- leur mise en évidence et leurs effets :

La notion de couches de surfaces fut introduite pour expliquer les anomalies de signaux pyroélectriques et la dépendance en épaisseur des propriétés électriques telles que le temps de retournement, le champ coercitif ..., de matériaux ferroélectriques tels que le titanate de barium ( $\text{BaTiO}_3$ ) (38) (39) et le sulfate de glycolle (TGS) (40) (41) (42) (43).

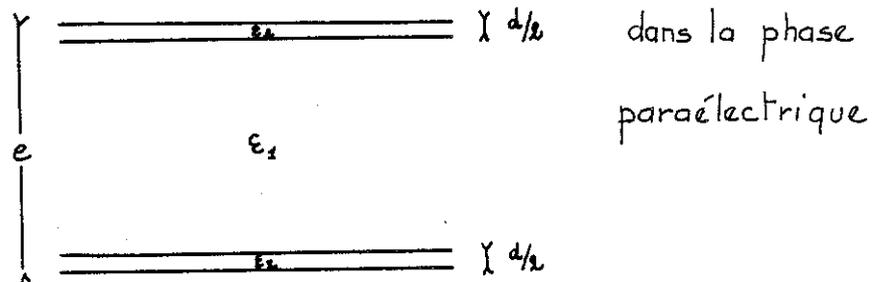
Des estimations des épaisseurs de ces couches furent faites : W.J. Merz, en 1956, de sa démonstration d'augmentation du temps de retournement de la polarisation et du champ coercitif dans le titanate de barium, lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue de 350 à 25  $\mu\text{m}$ , en déduit une épaisseur de couche de l'ordre du micron.

Un modèle en couches fut introduit par Mitsui et Sekido (43), Chincholkar et Unruh (40), Mansingh et son collaborateur (41) qui se sont intéressés plus particulièrement à la constante diélectrique du TGS près de la température de transition.

Dans ce modèle, il est supposé que la présence d'une

couche de surface revient à introduire une capacité en série avec la capacité réelle du cristal. Il est évident, dans ce cas, que la capacité mesurée diffère de la valeur réelle de l'échantillon.

Le schéma explicatif d'un tel modèle est donné ci-dessous



La capacité mesurée d'un échantillon admettant deux couches de surfaces d'épaisseur  $d/2$  chacune et de constante diélectrique  $\epsilon_2$  est donnée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{2}{C_2} \quad \text{où } C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \quad \text{est la capacité d'un condensateur plan.}$$

$$= \frac{1}{\epsilon_0 S} \left[ \frac{e}{\epsilon_1} + \frac{d}{\epsilon_2} \left( 1 - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right) \right] \quad (1)$$

La présence de couches de surfaces sur nos échantillons ne peut être rejetée a priori vu les conditions de vide dans lequel les dépôts d'électrodes ont été réalisés. Tentons de les caractériser :

en se plaçant suffisamment près de la température de transition, où la condition  $\epsilon_1(T) > \epsilon_2(T)$

est vérifiée. Il s'ensuit une simplification de la formule :

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{\epsilon_0 S} \left[ \frac{e}{\epsilon_1} + \frac{d}{\epsilon_2} \right]$$

Le tracé de l'inverse de la capacité en fonction de l'épaisseur des échantillons à des températures au-dessus



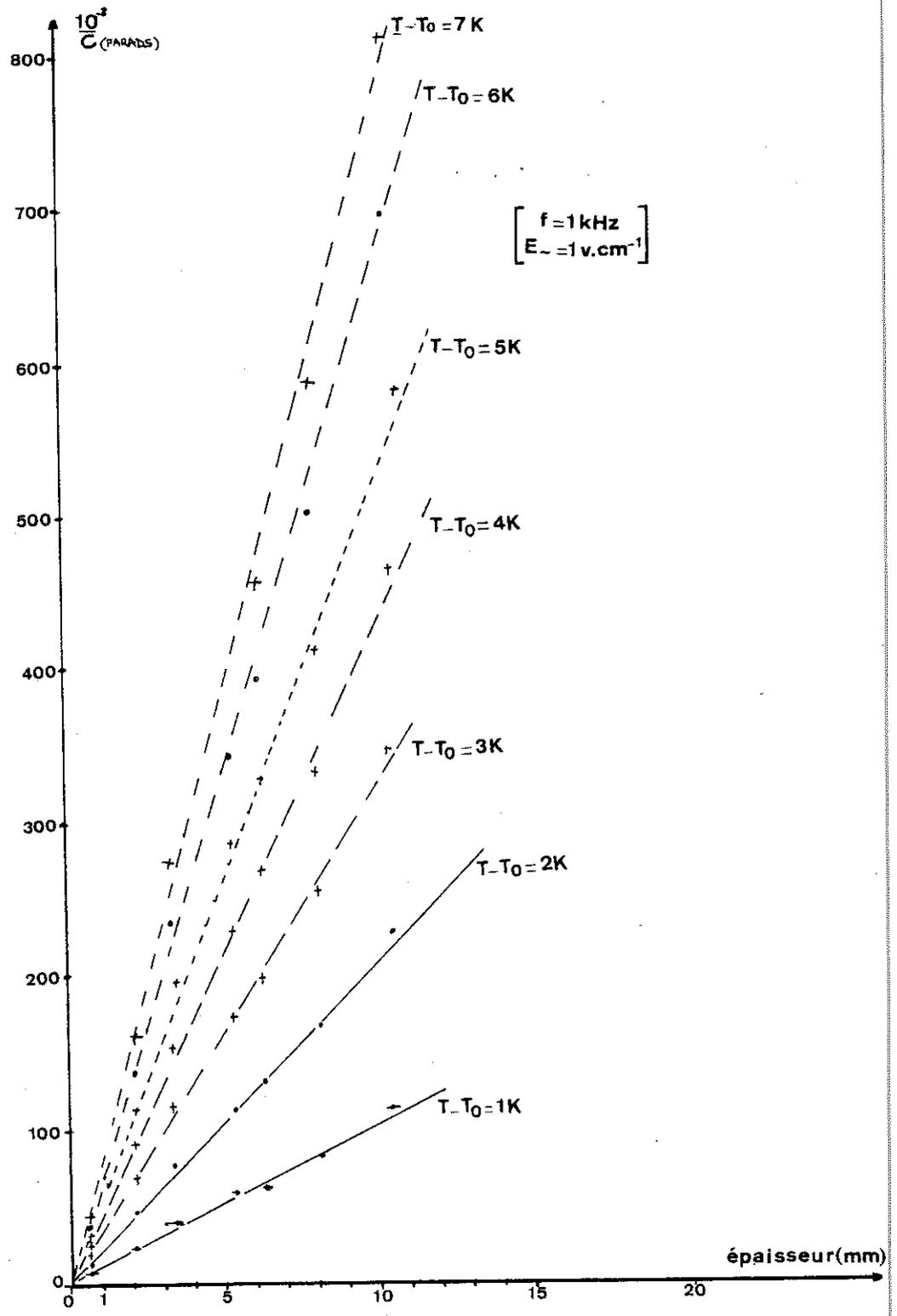


FIGURE 7. L inverse de la capacité en fonction de l'épaisseur des échantillons à diverses températures en phase paraélectrique.



de  $T_0$  donne des droites dont l'extrapolation permet de définir le rapport  $\frac{d}{\epsilon_2}$  caractérisant la couche de surface.

Les courbes, tirées de nos mesures de  $\frac{1}{C} = f(e)_T$  données sur la figure 7, permettent d'estimer le rapport  $\frac{d}{\epsilon_2}$  à  $0.6 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ . Ces couches de surfaces créent, en phase ferroélectrique un champ dépolarisant en cristal court-circuité. La démonstration est facile. Il suffit de supposer que  $E_1$  est le champ électrique dans le diélectrique et  $E_2$  le champ électrique régnant entre les armatures du condensateur formé par la couche de surface d'épaisseur  $d/2$ . Le cristal étant court-circuité, la tension entre ses bornes est nulle. Alors on a :

$$E_2 d + E_1 (e - d) = 0 \quad (2)$$

La continuité du déplacement électrique  $D$  donne :

$$E_2 \epsilon_2 = E_1 \epsilon_1 + P \quad (3) \quad (P \text{ est la polarisation})$$

De l'équation 2, nous tirons :

$$E_2 = \frac{E_1 (d - e)}{d}$$

que nous portons dans l'équation 3 ; nous obtenons :

$$E_1 = - \frac{P}{\epsilon_1 \left[ 1 - \frac{\epsilon_2 (d - e)}{\epsilon_1 d} \right]}$$

vu les dimensions des échantillons utilisés, on a toujours  $d \ll e$ , d'où :

$$E_1 \approx - \frac{P}{\epsilon_1 \left[ 1 + \frac{\epsilon_2 e}{\epsilon_1 d} \right]} = - \frac{P}{\epsilon_1 (1 + \alpha)}$$

Le champ  $E_1$  sera négligeable si la quantité  $\alpha = \frac{\epsilon_2 e}{\epsilon_1 d}$

est très grande devant l'unité.

En se plaçant à  $T - T_0 = 1K$  par exemple, regardons dans quel cas ceci est réalisable :

- pour un échantillon d'épaisseur  $e = 2$  mm, la constante diélectrique déduite de la figure 7 est de 2992 et la quantité  $\alpha$  vaut 11.8. Dans ce cas, l'effet de la couche sera négligeable.

- pour un échantillon d'épaisseur  $e = 0.6$  mm, la constante diélectrique est de 3140 et  $\alpha = 3.38$  n'est pas très important devant l'unité : dans ce cas, le champ dépolarisant est plus difficilement négligeable.

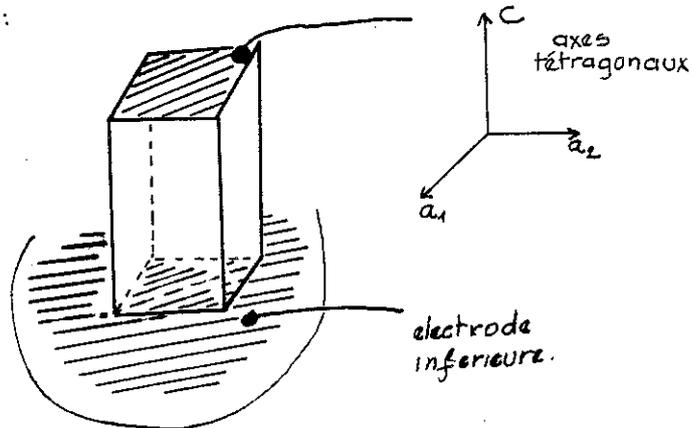
### II.3.3 Les lignes de champ :

Nous avons pensé que les faibles valeurs de la capacité mesurée pour des échantillons dont la forme était proche de cubes ou de barres allongées pourraient être dues à une perte de lignes de champ. Deux résultats montrent que ce n'est pas le cas :

a) Les courbes  $1/c = f(e)$  en phase paraélectrique sont des droites (cf. paragraphe précédent).

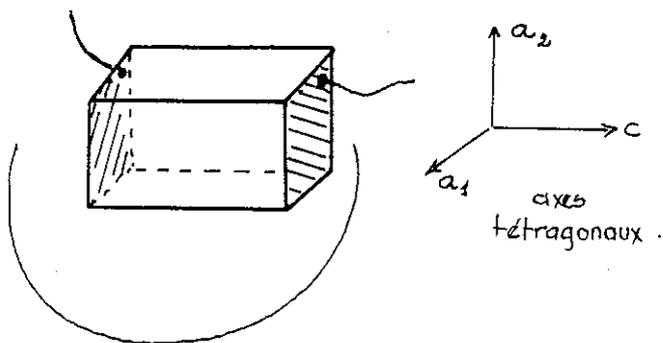
b) aucune modification notable des valeurs de la capacité ne fut obtenue dans deux cas de positionnement d'un échantillon dans la cellule à échange gazeux.

1<sup>er</sup> cas :



La modification de l'électrode inférieure n'a entraîné aucune modification de la capacité C mesurée.

2<sup>eme</sup> cas :





#### II.3.4 Modification de l'amplitude du champ alternatif de mesure et de sa fréquence : importance du temps :

Le problème général auquel on se heurte dans la phase ferroélectrique est celui de la mise à l'équilibre des paramètres mesurés ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ), après modification d'un facteur extérieur (amplitude ou fréquence du champ).

Un problème analogue a été déjà signalé par Bornarel lors d'études effectuées à l'aide de signaux carrés de grande période (30 minutes) ou avec des polarisations macroscopiques non nulles (44).

Notre problème de mesure est légèrement différent : l'échantillon est soumis à un champ électrique de faible amplitude ne provoquant pas de réarrangements importants de la texture.

Nous avons constaté que, lorsque l'amplitude du champ de mesure ou la fréquence est modifiée surtout pour certaines températures comprises entre 90 K et 100 K et pour les épaisseurs de 1.80 mm et 2.84 mm, des temps de stabilisation des mesures importants.

La figure 8 est une illustration du phénomène. La fréquence de mesure est de 1 kHz.



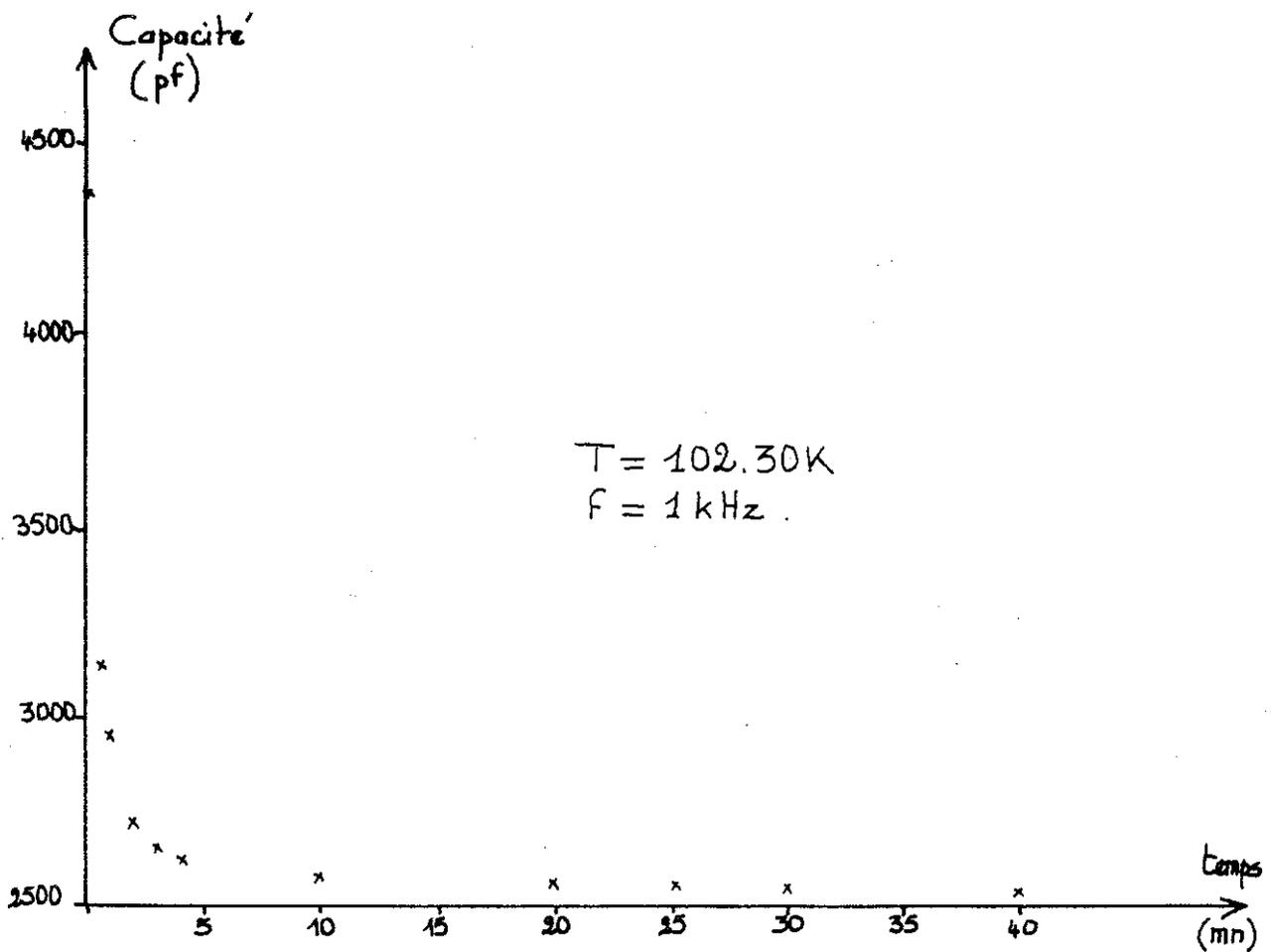
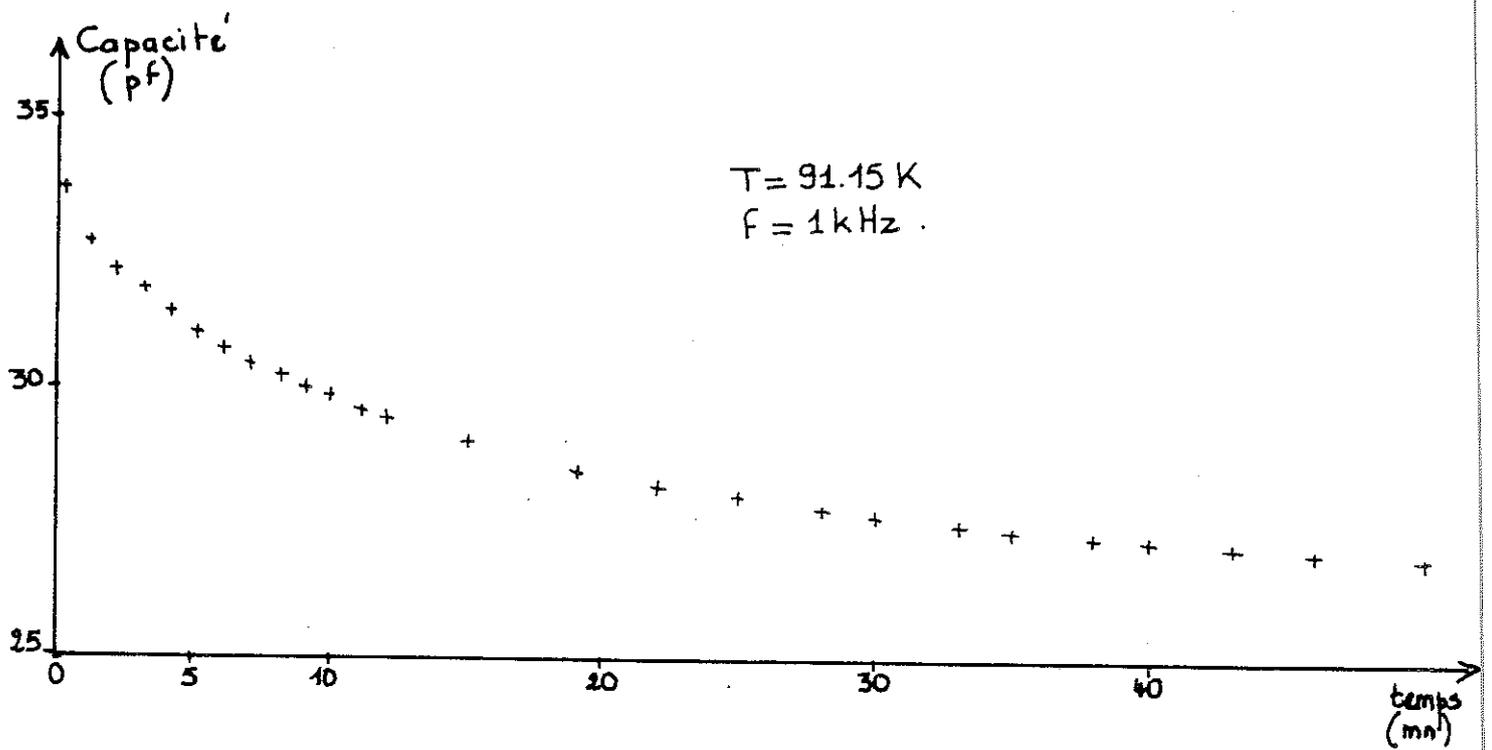


FIGURE 8. Evolutions de la capacité au cours du temps.  
( $e = 1.80 \text{ mm}$ ;  $\Delta E = 12 \text{ v.cm}^{-1}$  à  $1 \text{ v.cm}^{-1}$ )



Nous n'étudions pas les phénomènes responsables des variations de la capacité dans ce paragraphe, mais il importe de :

- savoir qu'ils n'existent pas pour des capacités de même valeur mesurées en phase paraélectrique et ne peuvent être mis sur le compte de notre appareillage de mesure RLC.

- Noter qu'ils se manifestent seulement dans les cristaux ayant une forte constante diélectrique dans la région du plateau.

- Noter aussi que nous avons tracé sur le premier échantillon des courbes systématiques en fonction de la fréquence et de l'amplitude du champ de mesure comme suit :

Lorsque la température se stabilise, nous relevons en premier les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  après 3 heures au moins d'application du champ de mesure de (1V/cm, 1 kHz).

Ces valeurs, non affectées par la relaxation, servent à comparer les courbes de constantes diélectriques  $\epsilon'$  et de pertes  $\epsilon''$  des cristaux de diverses épaisseurs issus de l'échantillon I.

Ensuite, l'amplitude du champ de mesure et la fréquence sont modifiées.

La fréquence a été modifiée dans un ordre croissant et l'amplitude du champ de mesure dans un ordre décroissant. Pour minimiser le temps de mesure, nous avons tenu à relever les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  (relatives aux échantillons d'épaisseurs 2.84 mm et 1.80 mm où le

phénomène de relaxation s'est manifesté) cinq minutes environ après la modification d'un paramètre (amplitude du champ ou sa fréquence) : ce qui donne un aspect qualitatif aux résultats obtenus avec les épaisseurs citées antérieurement.

Cette méthode de travail conduit à mesurer des variations de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  inférieures aux variations réelles à l'équilibre avec la fréquence et l'amplitude du champ de mesure.

#### II.3.5 Fatigue des cristaux

Ce fut notre souci majeur lorsque l'on a décidé d'effectuer les mesures diélectriques en fonction de l'épaisseur des échantillons.

La diminution régulière de l'épaisseur de l'échantillon initial suivant l'axe ferroélectrique provoque, après plusieurs cycles thermiques et électriques, la fatigue du cristal.

La partie de l'échantillon qui a subi ces traitements réagira moins vite aux excitations et de plus les caractéristiques physiques s'en trouveront modifiées.

En plus de la méthode de coupe adoptée pour contourner ce problème, les mesures de constantes diélectriques et de pertes sur les cristaux issus de l'échantillon II furent effectuées à la fréquence de 1kHz et à l'amplitude du champ de mesure de  $1\text{ V cm}^{-1}$ . Ces valeurs furent choisies afin d'éviter d'une part les résonances piézoélectriques

situées à quelques kHz et qui sont une source de fatigue, et d'autre part afin d'avoir une incertitude de mesure convenable sans entraîner des effets (relaxation, changement de texture,...) trop perturbateurs sur la texture en domaines.



CHAPITRE III

LES TEXTURES EN DOMAINES EN

"STRUCTURE NATURELLE"



### III. LES TEXTURES EN DOMAINES OBTENUES EN "STRUCTURE NATURELLE"

Le terme "structure" est utilisé dans notre cas comme synonyme du terme configuration qui caractérise la façon dont les domaines se sont arrangés.

On attribuera le qualificatif "naturelle" à toute structure en domaines mise en place par la seule modification du paramètre température (aucun champ électrique continu ou alternatif important n'est appliqué au cristal).

#### III.1. Choix des échantillons :

La sensibilité des propriétés diélectriques du KDP et de sa famille aux défauts créés par irradiation <sup>(31)</sup> ou lors de la croissance, nous pousse à sélectionner les échantillons de départ par une étude appropriée de leur qualité comme décrit en II.2.2.

Les échantillons que nous avons utilisés présentaient globalement des mosaïcités inférieures à 10" d'arc (évaluée par diffraction  $\gamma$  ).

Malgré toutes les précautions prises, il n'est pas possible d'affirmer de façon absolue que nos échantillons sont vierges de toutes contraintes.

Les expériences préliminaires que nous avons menées ont montré que l'établissement d'une texture en domaines dans un matériau piezoélectrique dépendait de plusieurs paramètres : le champ électrique, les contraintes, la température, la forme de l'échantillon, etc .

Etant donné qu'aucun champ électrique important ne fut appliqué durant les expériences, nous n'aborderons pas, dans ce qui suit, son effet sur la texture en domaines. Nous analyserons par contre l'effet de la température et de la forme des échantillons.

### III.2. INFLUENCE DE L'HISTOIRE THERMIQUE SUR LA TEXTURE EN DOMAINES

#### III.2.1 Texture naturelle = texture métastable

La température est un paramètre très influant sur les mesures diélectriques effectuées au voisinage de la transition. La stabilisation de T y est très difficile. De plus, la nature de la structure en domaines créée dépend fortement de la vitesse à laquelle le passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique s'est effectué.

Malgré toutes les précautions prises (régulation pendant quelques heures à 4K au-dessus de la température de transition, puis descente lente par paliers régulés successifs ; vitesse de descente  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  inférieure au centième de degré Kelvin par minute), la texture en domaines mise en place n'est pas une structure d'équilibre : en effet, elle subit, dans les trois degrés en-dessous de la température de transition, des réarrangements observables optiquement dont l'effet sur la constante diélectrique mesurée est parfois très important.

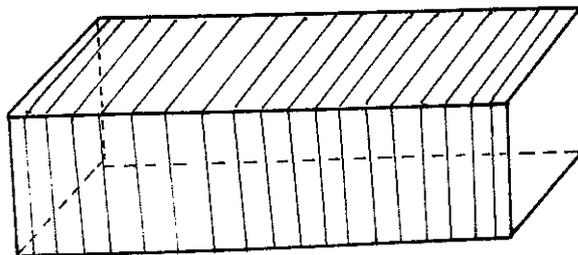
Ces réarrangements deviennent impossibles à plus basses températures : ceci permet d'affirmer que la structure en domaines est métastable dans cette région.

### III.2.2 Les diverses textures observées :

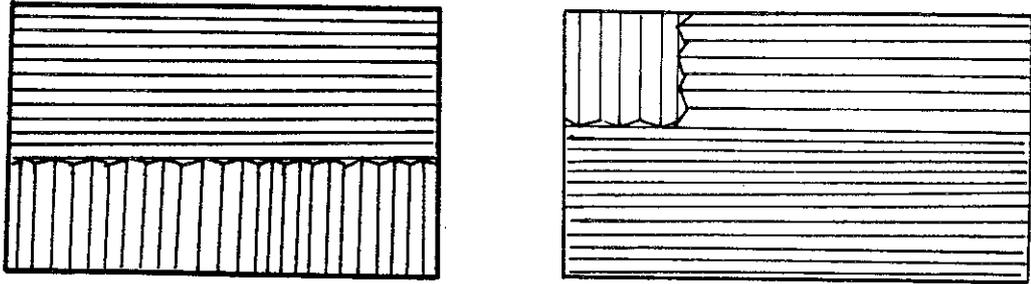
Les diverses possibilités de création de zones de domaines dans les deux directions tétraogonales  $[100]$  et  $[010]$  peuvent aboutir à des textures très diverses dont la caractéristique commune est la faible largeur des domaines.

Analysons les diverses textures observées qui dépendent de la loi de température, mais aussi des conditions aux limites :

- la texture "optimale" (une seule famille de domaines i.e. des parois de domaines dans une seule direction) est difficile à obtenir. Elle nécessite une forme de l'échantillon de parallélépipède respectant les plans cristallins tétraogonaux et une absence de défauts sur les bords. La loi en température doit correspondre à une quasi-stabilisation à la transition et un  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  le plus faible possible ( $\ll 10^{-2}$  degré Kelvin par minute).



- une structure comprenant deux familles de domaines est plus fréquente, mais pose déjà quelques problèmes : les limites de zones étant des plans de macles incohérentes.



Signalons qu'après plusieurs passages à la transition, la structure en domaines peut se modifier. Un cristal ayant subi des traitements thermiques ou électriques se fatigue. Des zones monodomaines apparaissent, dues probablement aux polarisations latentes qui se trouvent accentuées durant le traitement thermique ; la mobilité des domaines est très diminuée : la structure en domaines obtenue est dite de "contraintes" (voir référence 23).

Comme conclusion de cet effet  $T(t)$  sur la texture, conservons comme résultat statistique : plus la décroissance de la température autour de la transition est rapide, plus le nombre de zones risque d'être important : la texture en domaines est d'autant plus une texture "trempée" (dans un état métastable éloigné d'une texture optimale).

### III.3 INFLUENCE DE LA FORME DE L'ECHANTILLON SUR LA TEXTURE ET LES CONTRAINTES

#### III.3.1 Orientation des faces de l'échantillon

Les formes des échantillons choisies dans nos expériences furent évidemment, compte-tenu de ce qui fut écrit précédemment des parallélépipèdes dont les faces, à quelques minutes d'arc près, sont les plans cristallographiques tétragonaux.

Les textures compliquées que l'on observe dans des cristaux aux faces désorientées furent ainsi évitées.

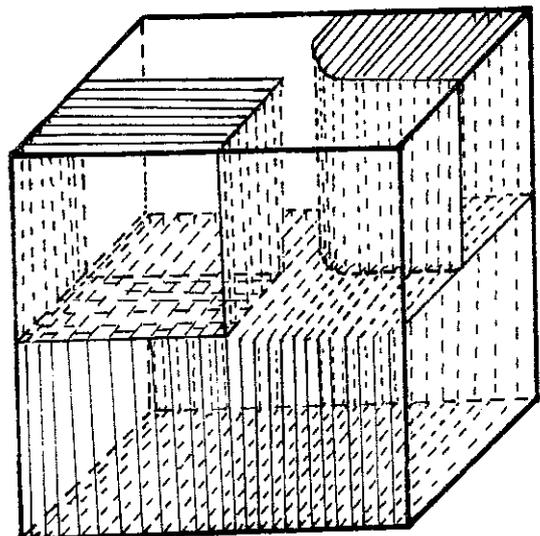
#### III.3.2 Rôle de l'épaisseur sur les limites de zones et le nombre de domaines :

Les textures précédemment décrites étaient supposées constituées de domaines traversant tout l'échantillon dans la direction de l'axe ferroélectrique  $c$  ce que nos expériences sur les échantillons se présentant sous la forme de plaquettes ont montré.

Lorsque les échantillons deviennent suffisamment épais (forme de cube ou de barre allongée suivant l'axe ferroélectrique  $c$ ), nos observations ont montré que :

- les parois ne traversent pas tout l'échantillon dans la direction de l'axe ferroélectrique.

Il est possible d'avoir une superposition dans l'épaisseur des zones de

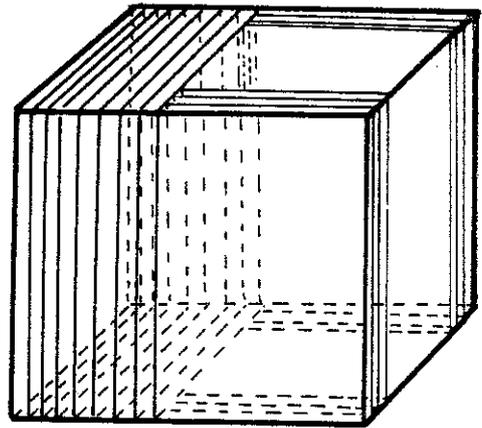


parois à mêmes directions tétraogonales  $[100]$  ou  $[010]$ .

Ces zones de contraintes sont bloquées lorsque la température diminue :

On conçoit aisément que les constantes diélectriques mesurées soient faibles par rapport à celles d'une texture plus simple.

- Malgré la présence d'électrodes court-circuitées en permanence sur les faces perpendiculaires à  $c$ , des zones monodomaines se créent lors des réarrangements de domaines à quelques degrés sous la température de transition. Leur apparition s'effectue moins souvent à très basses températures. Ce phénomène peut être difficilement mis sur le compte d'une polarisation latente due à des désorientations de l'échantillon comme observé par ailleurs (23).



Il faut réaliser que des échantillons contraints ("collés" par exemple sur le support servant d'électrode inférieure à l'aide d'une pâte d'argent) ne pourront se déformer librement et développeront une texture présentant des zones monodomaines. Ce phénomène a bien évidemment pour effet de diminuer les valeurs mesurées de la constante diélectrique  $\epsilon'$ .

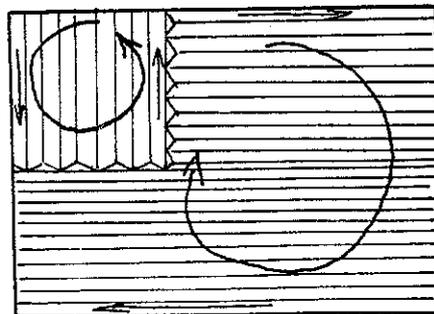
### III.4. LES TEXTURES NATURELLES ET LES CONSTANTES DIELECTRIQUES MESUREES :

#### III.4.1 Rôle des textures :

Les structures présentées précédemment ont été étudiées au stroboscope lors des mesures de constantes diélectriques. Les observations sont délicates compte tenu de la grande densité de domaines et de la faible intensité lumineuse du stroboscope aux fréquences utilisées.

Ces études ont montré, lorsque l'amplitude du champ de mesure est suffisante, que dans une texture telle que celle représentée ci-dessous, les parties du cristal correspondant à chaque famille de domaines se déplacent dans leur ensemble créant ainsi des mouvements de rotation.

L'existence d'un point fixe dû à la goutte de pâte d'argent qui assure le contact électrique entre la section c de l'échantillon et l'électrode inférieure, entraîne la création d'un couple dû aux cisaillements des parties du cristal.



Lorsque l'amplitude du champ de mesure augmente, les mouvements de rotation s'amplifient.

Ce phénomène est la confirmation de l'explication proposée par Bornarel et collaborateur pour le

déplacement des pics de Bragg obtenus lors de l'étude de la structure en domaines du KDP en diffraction  $\chi$  différentielle (35).

Si l'on considère comme exceptionnelle l'obtention d'une structure comportant une seule famille de domaines, on peut conclure que ce type de rotations de zones existe pratiquement dans toutes les mesures ( $\mathcal{E}'$ , ...) où l'échantillon est sollicité par des excitations périodiques, et l'idée d'étudier le comportement en fréquence de ces rotations (fréquences propres, modes de couplage, etc .) est à poursuivre.

Dans le cas d'empilements de textures observés dans des cristaux épais, de telles rotations de zones se produiront plus difficilement. En conséquence, nous devons nous attendre à une chute des valeurs mesurées de la constante diélectrique.

#### III.4.2 Effet de l'épaisseur des échantillons sur la forme des courbes $\mathcal{E}'(T)$ à la transition :

Pour des échantillons minces (des plaquettes), la forme de la constante diélectrique correspond (en descente de température) à la classique croissance hyperbolique suivie, après le maximum de  $\mathcal{E}'$ , d'une légère décroissance formant le "plateau" où les valeurs de  $\mathcal{E}'$  restent approximativement de mêmes valeurs jusqu'à leur chute rapide dans la région dite du "gel" des domaines. Cette forme classique des courbes  $\mathcal{E}'(T)$ , observée par de très

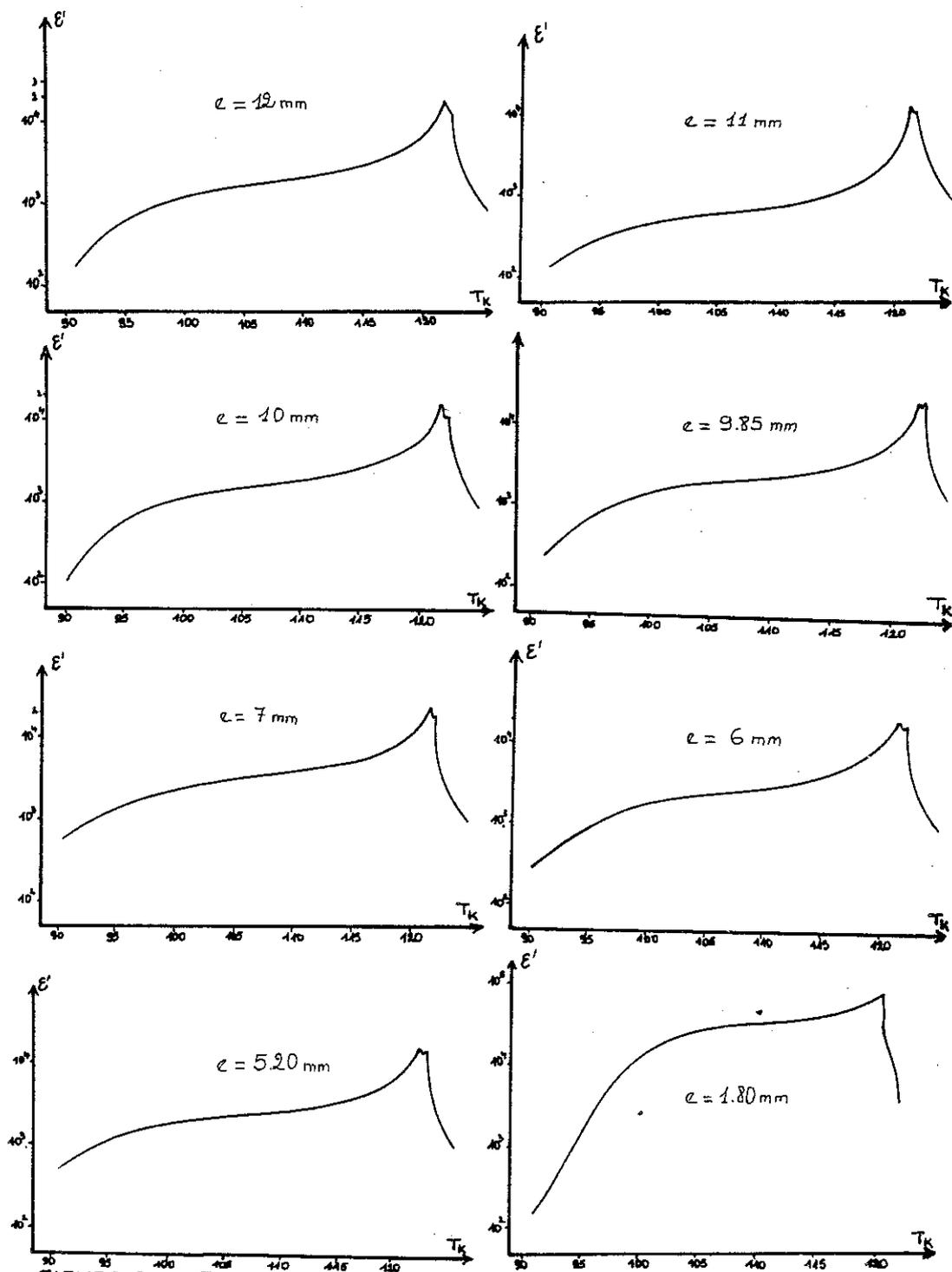


FIGURE 9a. Evolution de  $\epsilon''(T)$  au voisinage de la transition pour différentes épaisseurs d'échantillons ( $E_v = 1 \text{ vcm}^{-1}$ ,  $F = 1 \text{ kHz}$ )



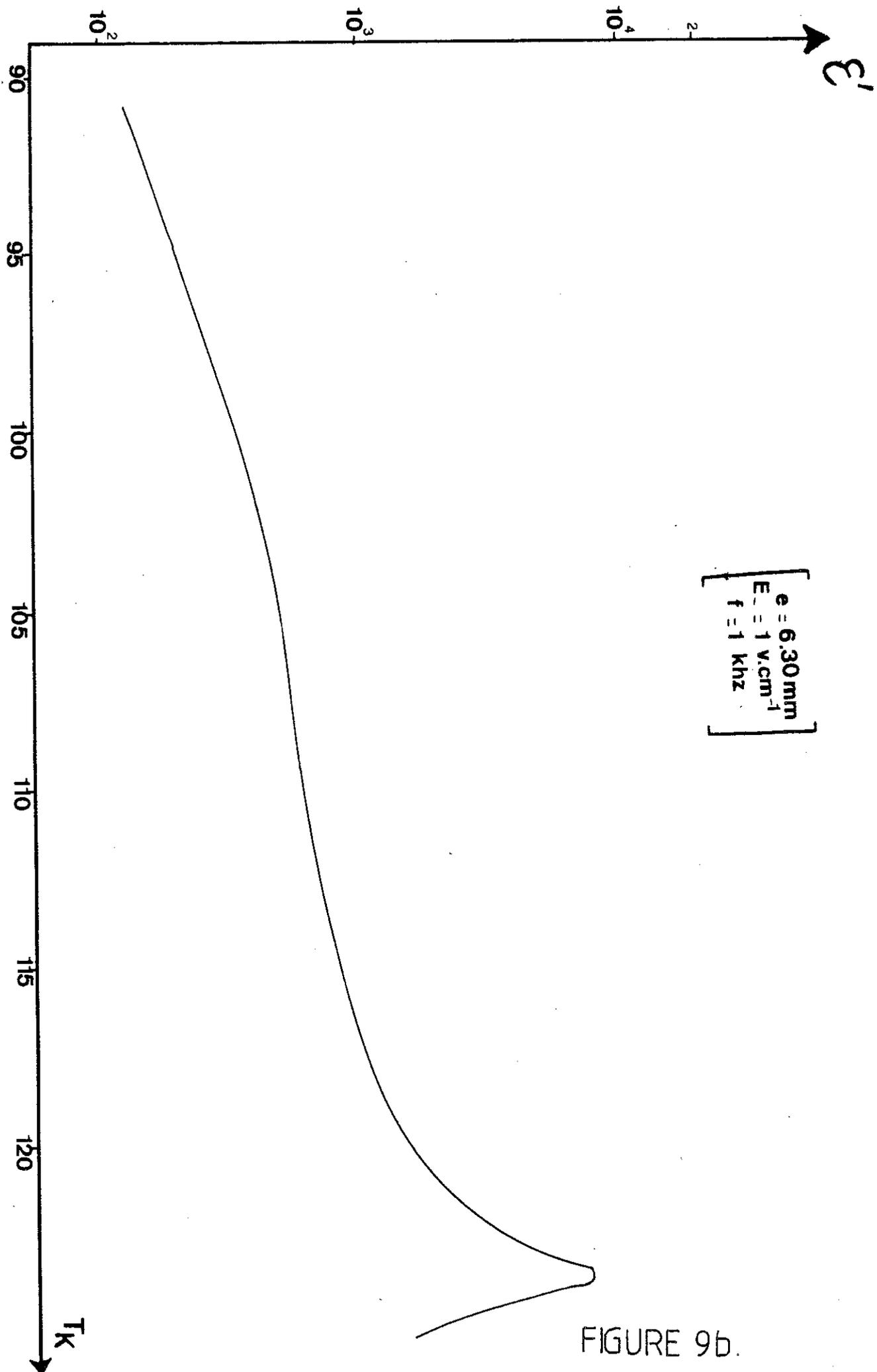


FIGURE 9b.



nombreux auteurs, se modifie lorsque l'épaisseur augmente. On observe très clairement deux maxima dans la courbe  $\mathcal{E}'(T)$ .

L'évolution des valeurs de  $\mathcal{E}'$  aux deux maxima, comme le montre la figure 9a, et de leur position relative en température n'est pas évidente en fonction de l'épaisseur, mais comparable néanmoins pour tous les échantillons observés. Des formes similaires furent obtenues par Valla (45) lors d'études effectuées sur une dizaine d'échantillons et une forme "arrondie" du pic de la transition (voir figure 9b) fut obtenue avec un cristal issu du second échantillon.

Il est important d'envisager l'éventualité d'une cause purement expérimentale : l'hypothèse d'un effet de gradient thermique présent dans la cellule porte-échantillons qui est néanmoins à rejeter pour deux raisons :

1. Si le phénomène était seulement le résultat d'un gradient thermique, la largeur du pic évoluerait d'une épaisseur à une autre, ce qui n'est pas le cas.

2. Le phénomène ne serait pas reproductible pour un échantillon placé debout puis couché sur le support : la position des échantillons dans la cellule ne semble pas jouer de rôle sur la forme des courbes  $\mathcal{E}'(T)$  au voisinage de la transition.

### III.4.3 Tentative d'explication de la forme du pic de la constante diélectrique à la transition

Divers auteurs, pour proposer une modélisation simple, ont séparé les diverses contributions à la constante diélectrique (23) (46).

Elle fut mise sous la forme :  $\epsilon' = \epsilon'_1 + \epsilon'_2$  où :

-  $\epsilon'_1$  est la contribution de l'échantillon monodomaine dont la loi en phase paraélectrique, du type Curie-Weiss, est connue mais ne l'est pas très bien en phase ferroélectrique, malgré les tentatives de vérifications des lois  $\epsilon'_1(T)$  à champ continu constant qui furent effectuées (23).

-  $\epsilon'_2$  est la contribution des domaines.

Cette description phénoménologique de  $\epsilon'(T)$ , dont une représentation est donnée sur la figure 10, ne suppose rien sur les origines de  $\epsilon'_2$  (nombre de parois, leur mobilité,...).

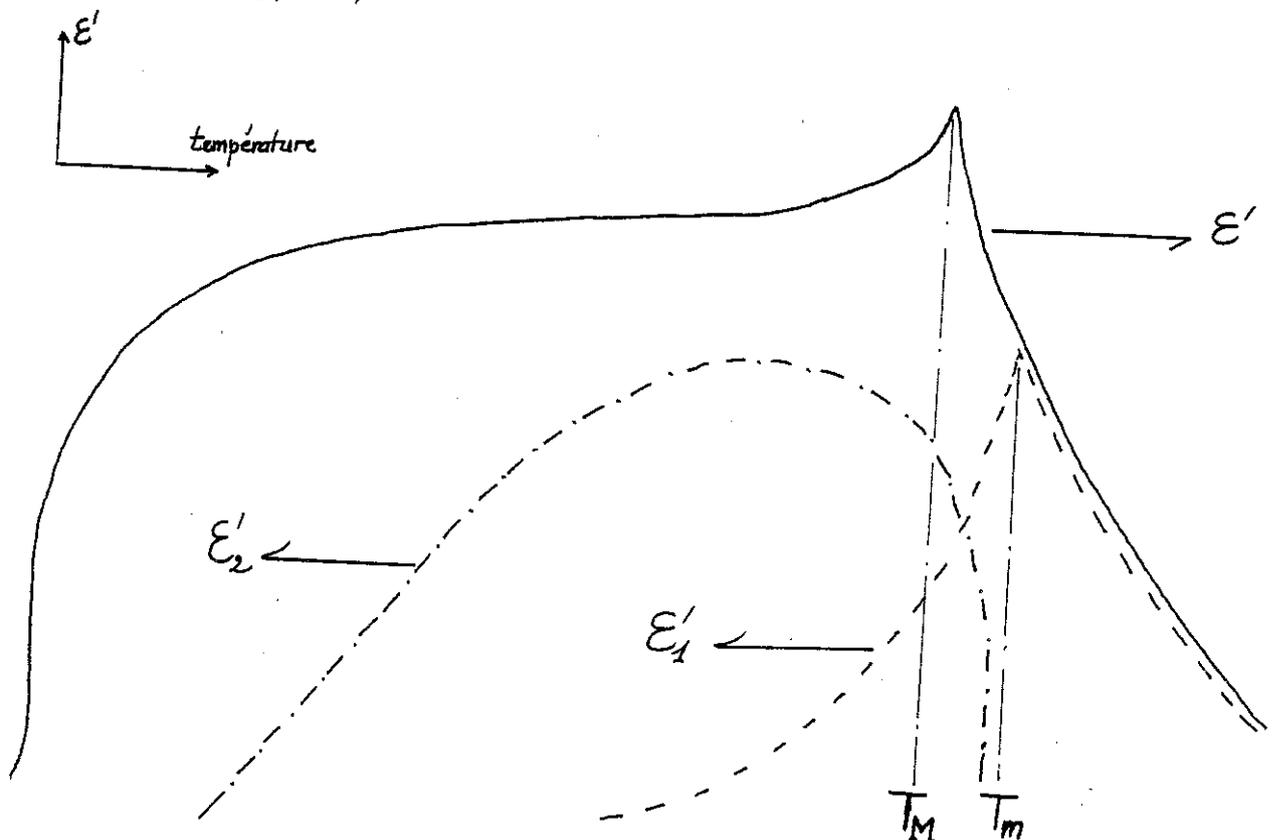
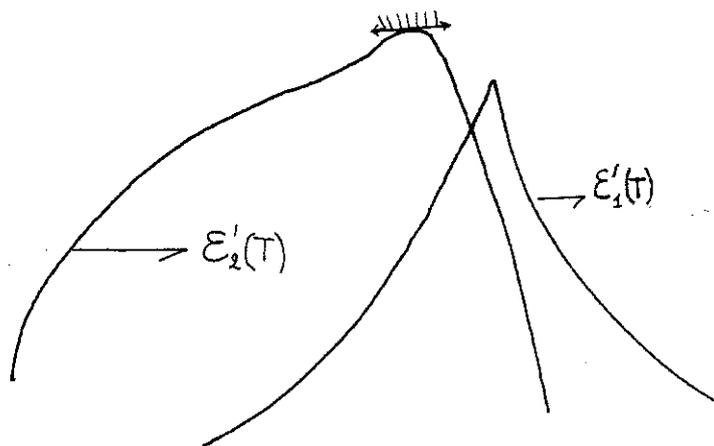


FIGURE 10.

Il faut réaliser que nos mesures ont été effectuées à champ continu nul et à température croissante et qu'aucune modification de la texture n'a été observée lors des mesures diélectriques.

Les deux contributions à la constante diélectrique déjà citées peuvent être à l'origine de la forme observée à la transition. En effet, la contribution  $\epsilon'_2(T)$  peut très bien passer par un maximum au voisinage de la transition dont la position en température varie d'un échantillon à un autre.



L'importance relative de la contribution des domaines  $\epsilon'_2(T)$  par rapport à celle du monodomaine  $\epsilon'_1(T)$  contrôle la forme du maximum de la constante à la transition.

Outre les problèmes liés à la forme de  $\epsilon'_2(T)$ , on voit sur la figure 10 que le maximum de  $\epsilon'(T)$  se produit à une température  $T_M$  qui n'est pas forcément égale à  $T_m$ , température du maximum de  $\epsilon'_1(T)$  ; de plus, on peut se demander si  $T'$ , température qui correspond à l'apparition des domaines (relative à  $\epsilon'_2 = 0$ ), est identique à  $T_m$ .

Nous n'avons pas étudié particulièrement cette région de température. Une telle étude serait longue et délicate

(la stabilisation de la température nécessite un temps important), mais d'un grand intérêt.

Nous nous limiterons, par la suite, à des études à des températures inférieures à 118 K.

#### III.4.4 L'importance des conditions aux limites de la transition:

Pour étudier les liaisons entre les constantes diélectriques  $\epsilon'$  et les constantes de pertes  $\epsilon''$  et la texture en domaines (décrites au chapitre IV), nous avons réalisé un échantillon disposant d'électrodes croisées comme cela fut déjà décrit en I.3.

Cette réalisation a permis l'obtention, juste avant la transition, d'ondes stationnaires dans l'échantillon excité par le champ de mesure (1kHz,  $1\text{v cm}^{-1}$ ).

Nous voulons ici décrire des résultats qui semblent directement liés à la forme de la région de mesure dans l'échantillon (aux conditions aux limites).

##### a) description du phénomène

Dans la phase paraélectrique, le KDP est uniaxe et l'observation de la face perpendiculaire à l'axe optique c entre nicols croisés montre que l'extinction est totale. A l'approche de la transition, on note tout d'abord une succession de flashes lumineux éclairant toute la surface de l'échantillon. L'alternance d'extinctions et de flashes lumineux est suivie d'une apparition brusque de figures géométriques qui, malgré la difficulté d'observation due au faible contraste, nous semblent être

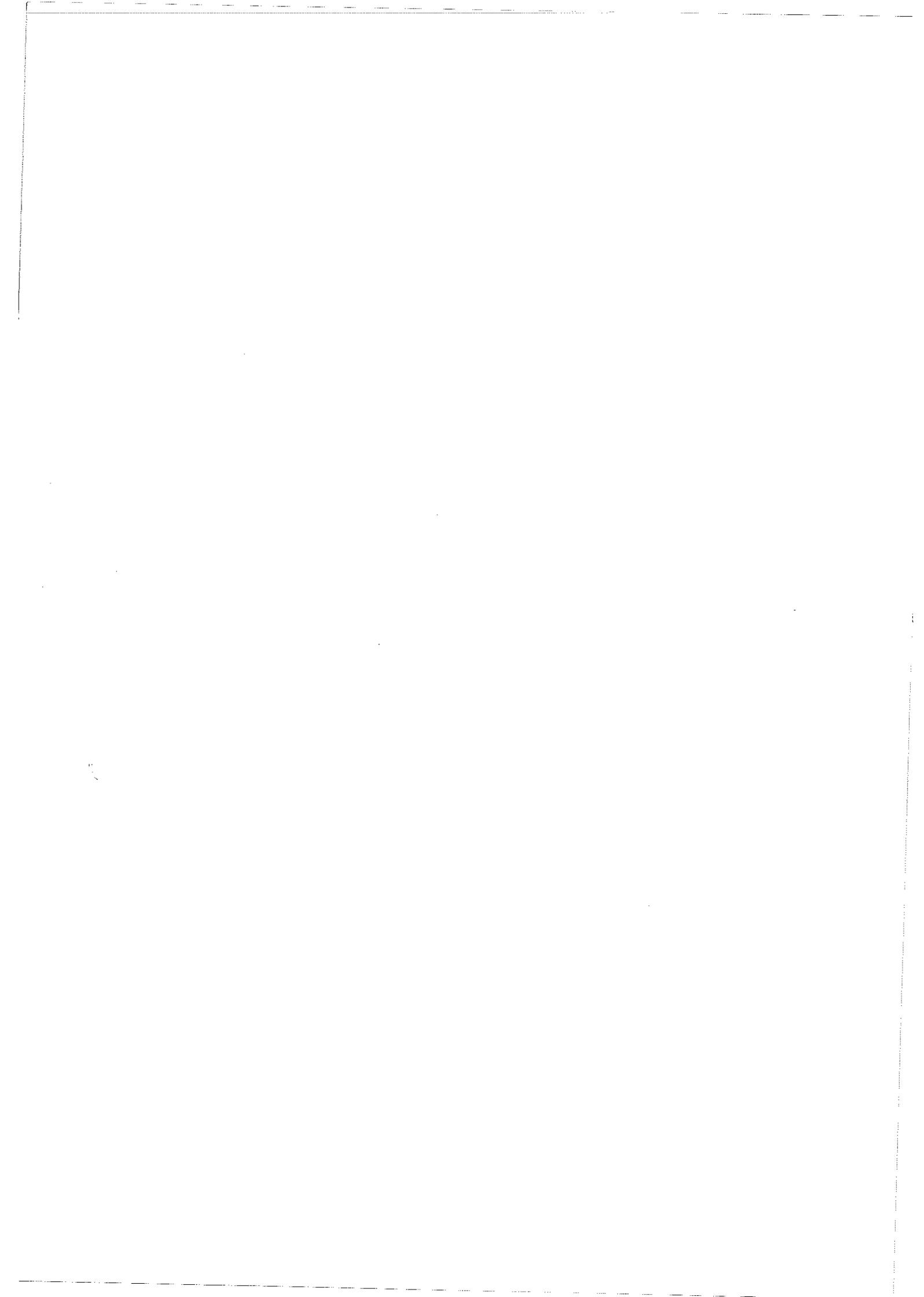
des hexagones.

Ces figures géométriques ne demeurent pas inchangées tout au long de l'observation : leur périodicité change. L'évolution chronologique du phénomène telle qu'elle a été observée (répétition des mêmes figures géométriques, en même nombre, après une extinction totale, diminution de l'intensité lumineuse entraînant la non distinction des contours des figures) ne peut être donnée. Nous nous contenterons du montage photographique ci-joint où nous retrouvons les phases qui nous semblent les plus importantes du phénomène.

Nous constatons une diminution progressive de la distance entre deux "zones claires" consécutives (photos 1 à 3), due à un allongement des figures géométriques dans une direction tétragonale a.

La photographie n°4 montre qu'un nouveau régime s'est établi, entraînant une augmentation du nombre de "zones claires" : c'est la preuve de la diminution de la distance inter-zones. Une modification continue de cette distance se trouve provoquée par un phénomène semblable au précédent i.e. allongement des figures géométriques comme le montrent les photographies 4 à 7. Ce phénomène se poursuit jusqu'à la jonction de deux "zones claires" consécutives dans la direction d'allongement.

Lorsque ce seuil est atteint, un autre régime prend place avec un nombre plus important de "zones claires" (photo n° 8) : la période du phénomène a une nouvelle fois



changé. Il sera suivi par une extinction totale, puis toute la surface de l'échantillon s'éclaire et les premiers domaines commencent à se nucléer à partir des bords.

#### b) Discussion

Comme notre échantillon est soumis à un champ électrique alternatif, d'amplitude  $1 \text{ v cm}^{-1}$  et de fréquence  $1 \text{ kHz}$ , appliqué suivant  $c$ , il y a couplage de la déformation de cisaillement  $x_y$  avec ce champ à travers le module piezoélectrique  $d_{36}$ . Celui-ci diverge à la transition. De ce fait l'amplitude des vibrations excitées augmente. Compte-tenu de la forme de l'échantillon, des conditions aux limites favorables (faces planes et parallèles) et de la diminution de la constante élastique  $C_{66}^E$  au voisinage de la température de transition, un système d'ondes stationnaires peut s'établir. La période dépendra de  $C_{66}^E$  donc de la température.

Aux ventres et aux noeuds de vibration correspondent des zones plus ou moins déformées. Celles qui sont fortement déformées induisent une biréfringence dans la direction d'application du champ et transmettent la lumière.



CHAPITRE IV

LES RESULTATS DES MESURES DE  
DANS LA PHASE FERROELECTRIQUE



La difficulté de l'étude réside dans le grand nombre de paramètres qui peuvent agir sur les résultats des mesures.

Outre la forme des échantillons et leur état de contraintes, la température, le champ électrique de mesure (amplitude et fréquence) le temps et l'histoire antérieure sont des paramètres qui jouent des rôles plus ou moins importants.

La méthode de travail adoptée pour clarifier l'effet de chaque paramètre est décrite au paragraphe II.3.4.

Une étude exhaustive et systématique prenant en compte tous ces paramètres serait trop longue et fastidieuse et sans doute ne serait pas exempt de critiques à cause des effets de fatigue de l'échantillon. Aussi, nous nous sommes attachés à mettre en évidence les différentes contributions de ces paramètres et à caractériser les plus importants.

#### IV.1. EVOLUTION DE LA CAPACITE AU COURS DU TEMPS

Elles ont été observées comme noté en II.3.4, lorsqu'un paramètre comme la fréquence ou l'amplitude du champ de mesure varie.

Leur étude plus poussée pourrait être un thème de recherche en soi. Dans le cadre de ce travail, nous avons ressenti ces évolutions au cours du temps comme une gêne pour l'obtention de régimes stables et avons surtout tenté d'évaluer leurs effets pour évaluer les erreurs

introduites.

Des mesures de capacités et de pertes, effectuées en fonction du temps après une variation d'amplitude du champ, furent ainsi effectuées à la fréquence de 1kHz de la façon suivante :

A chaque température stabilisée, l'amplitude du champ de mesure initialement fixée à  $12 \text{ v cm}^{-1}$  est ramenée à  $1 \text{ v cm}^{-1}$ . Les valeurs de la capacité sont relevées à des intervalles de temps réguliers durant les quinze premières minutes puis suivant les modifications jusqu'à leur quasi-stabilisation. Nous réitérons le procédé de mesure en portant cette fois-ci la valeur de l'amplitude du champ alternatif de mesure de  $12 \text{ v cm}^{-1}$ .

#### IV.1.1 Description des résultats et caractérisation

##### a) Etude qualitative

Les évolutions de la capacité au cours du temps, données par la figure 11, peuvent être d'une manière générale décrites qualitativement par deux types de variation :

- une modification brutale de la capacité, se déroulant en un temps court (inférieur à 10 secondes), se produit après la modification de l'amplitude du champ de mesure.
- ce phénomène est suivi d'une évolution plus lente de la capacité qui peut durer de 30 minutes environ à quelques heures.

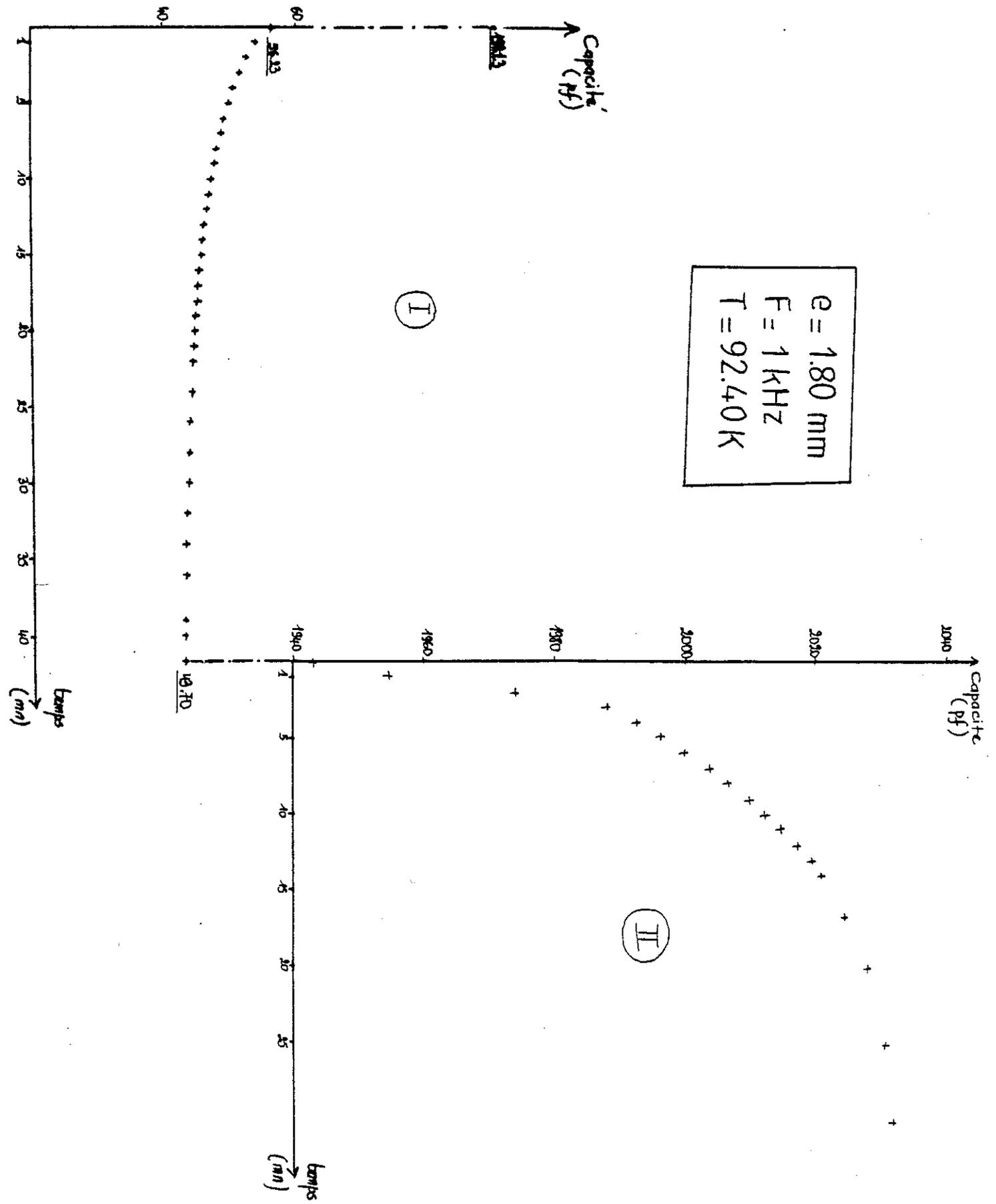


FIGURE 11. Evolutions de la capacité au cours du temps après modification de l'amplitude du champ de mesure de  $12 \text{ v.cm}^{-1}$  à  $1 \text{ v.cm}^{-1}$  (cas I) et de  $1 \text{ v.cm}^{-1}$  à  $12 \text{ v.cm}^{-1}$  (cas II)



Pour une question d'échelle, nous n'avons pu représenter les sauts de capacité observés lors de toute modification de l'amplitude du champ de mesure. Par contre, nous avons signalé la valeur de la capacité à l'époque  $t < 0$  (i.e. sa valeur avant la modification de l'amplitude du champ de mesure) ainsi que la première valeur relevée après modification du champ.

Bien que les sauts de capacité ne soient pas représentés à l'échelle, le montage de courbes donné par la figure 11 pour une épaisseur et une température données est une bonne illustration des phénomènes obtenus par la simple variation de  $E$ . On constate, d'une part, une différence des formes de variation de la capacité  $C$  (de la constante diélectrique  $\mathcal{E}'$ ) et d'autre part un non retour de  $C$  à sa valeur initiale après deux modifications de l'amplitude du champ de mesure  $E \sim$ . C'est seulement à la suite de nombreux cycles  $12 \text{ v/cm} \rightarrow 1 \text{ v/cm}$ ,  $1 \text{ v/cm} \rightarrow 12 \text{ v/cm}$  que les deux valeurs deviennent identiques.

b) Etude quantitative :

Du point de vue quantitatif, l'amplitude de ces variations dépend fortement de la température.

L'ordre de grandeur des sauts et leur évolution en température peuvent être obtenus par le tracé de la variation relative de  $\mathcal{E}'$ . Chaque variation fait intervenir la valeur de  $\mathcal{E}'$  stabilisée, relative à l'amplitude initiale et relevée à l'époque  $t < 0$  ( $\mathcal{E}'_{t < 0}$ ) i.e. avant le déroulement du phénomène et celle relevée au temps  $t=0$

(en fait  $t \approx 10$  secondes) ( $\epsilon'_{t \neq 0}$ ) après la modification de l'amplitude du champ de mesure.

L'illustration de ces variations, ainsi que celles des constantes de pertes  $\epsilon''$  relatives à ces sauts est donnée par les figures 12a, 12b sur lesquelles nous avons également porté les variations relatives de la constante diélectrique  $\frac{\epsilon'_{t < 0} - \epsilon'_{\infty}}{\epsilon'_{t < 0}}$  dues à la modification totale entre deux situations stables (à 12 v/cm puis 1v/cm) de l'amplitude du champ de mesure.

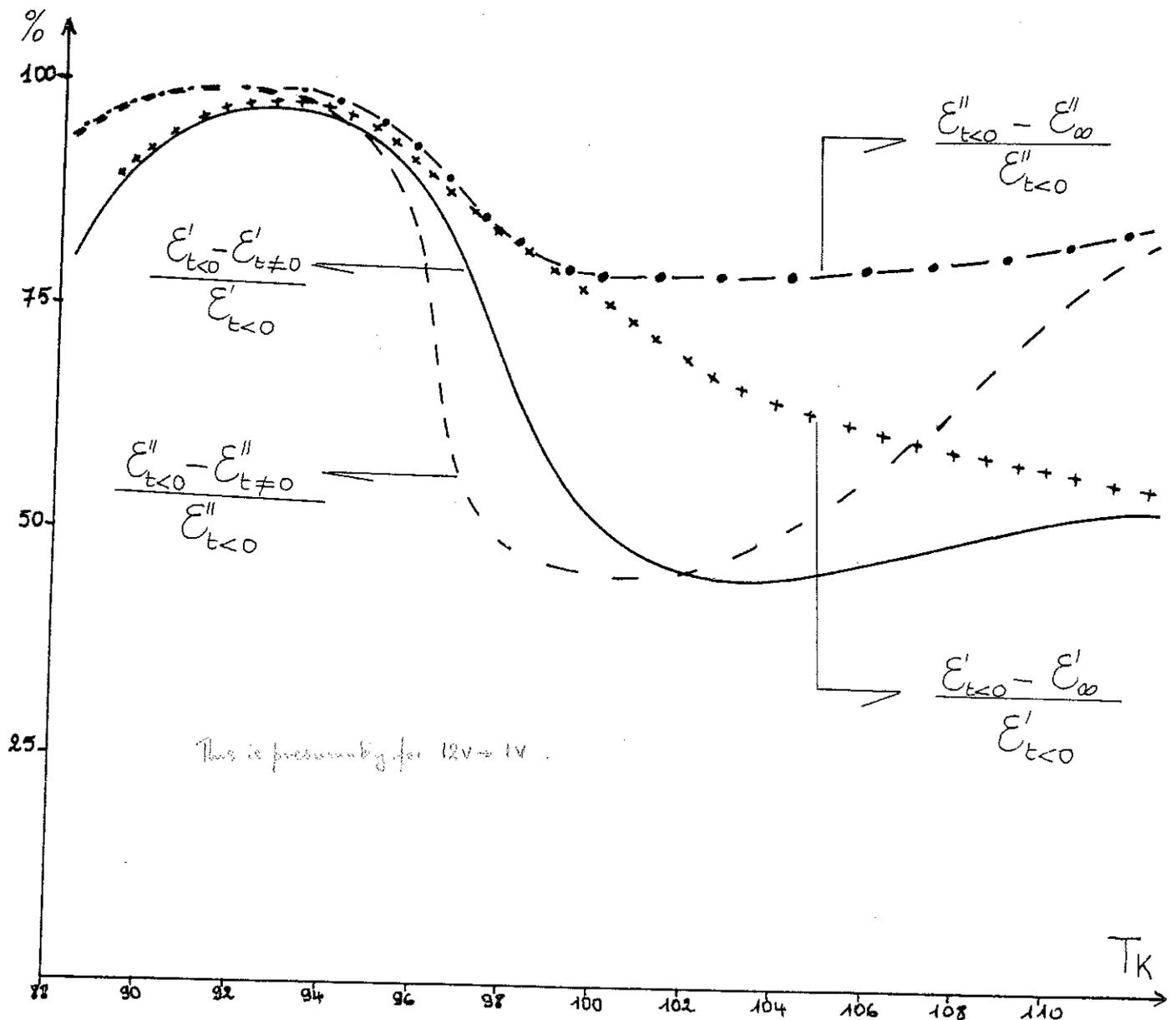


FIGURE 12 a.

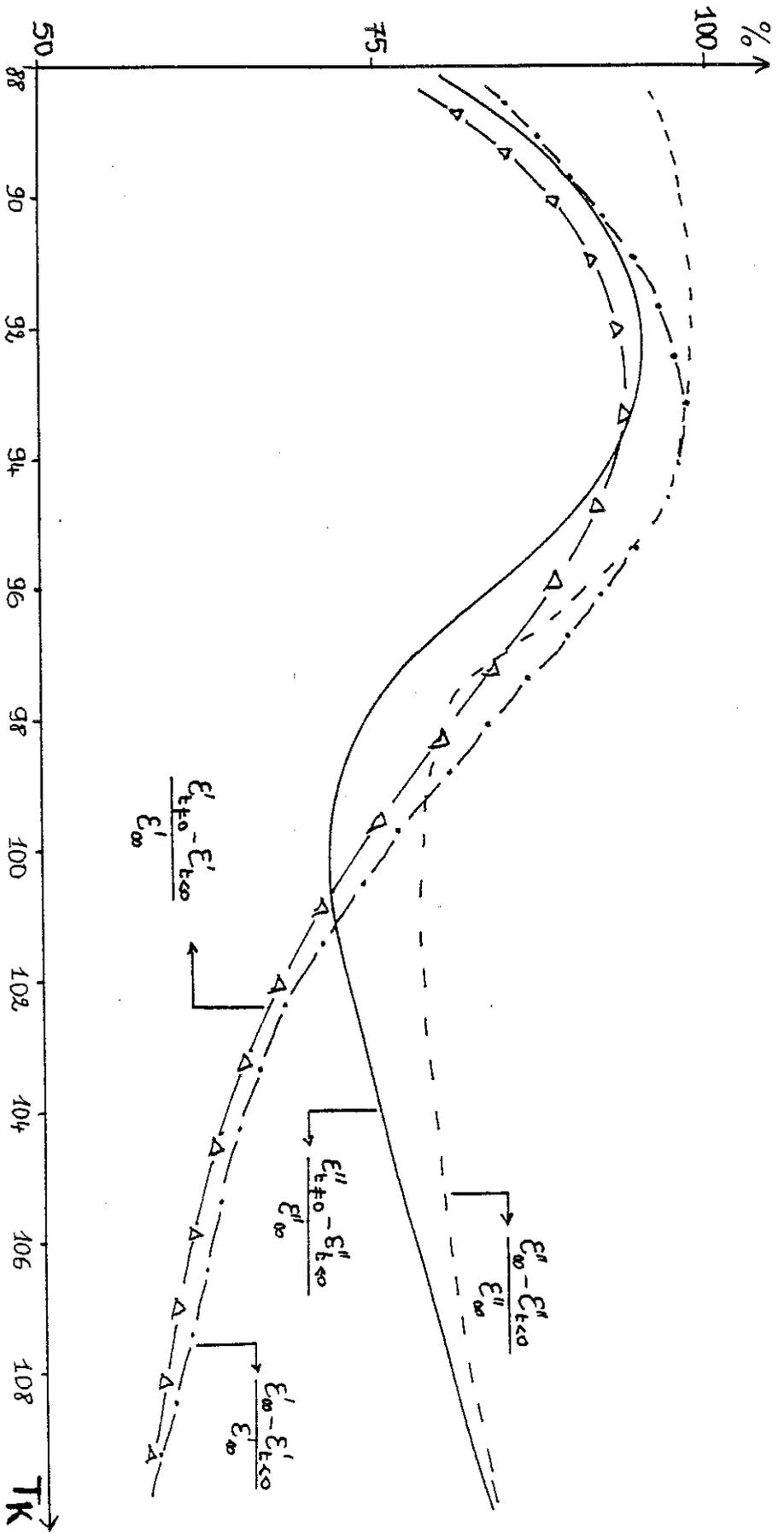


FIGURE 12b

This is probably for IV → 12v



Ces quantités passent par des maxima situés au voisinage de 93K. Celui de la variation relative de  $\mathcal{E}''$  est légèrement décalé vers les basses températures. A l'exception de la variation relative de  $\mathcal{E}'$  entre les deux situations stables qui chute progressivement avec l'augmentation de la température. Les deux autres quantités passent, quant à elles, par des minima situés à des températures situées entre 100 et 102K.

Les variations en température du saut obtenu par la modification de E de 1v/cm à 12 v/cm sont données sur la figure 12 b.

On remarque cette fois l'analogie de variation entre :

$$\frac{\mathcal{E}'_{\infty} - \mathcal{E}'_{t < 0}}{\mathcal{E}'_{\infty}} \quad \text{et} \quad \frac{\mathcal{E}'_{t \neq 0} - \mathcal{E}'_{t < 0}}{\mathcal{E}'_{\infty}}$$

(qui sont les deux quantités comparables à celles choisies pour caractériser la variation des courbes 12 v/cm  $\rightarrow$  1v/cm) et on voit sur les figures la différence globale qui existe entre les courbes 12 v/cm  $\rightarrow$  1v/cm d'une part, 1v/cm  $\rightarrow$  12 v/cm d'autre part.

Pour mieux comprendre les mécanismes qui sont mis en jeu lors des variations de  $\epsilon'$ , nous avons représenté par la figure 13, les variations des constantes diélectriques  $\epsilon'_{\infty}$  et de pertes  $\epsilon''_{\infty}$  relevées dans les deux situations stables (1v/cm et 12 v/cm) en fonction de T.

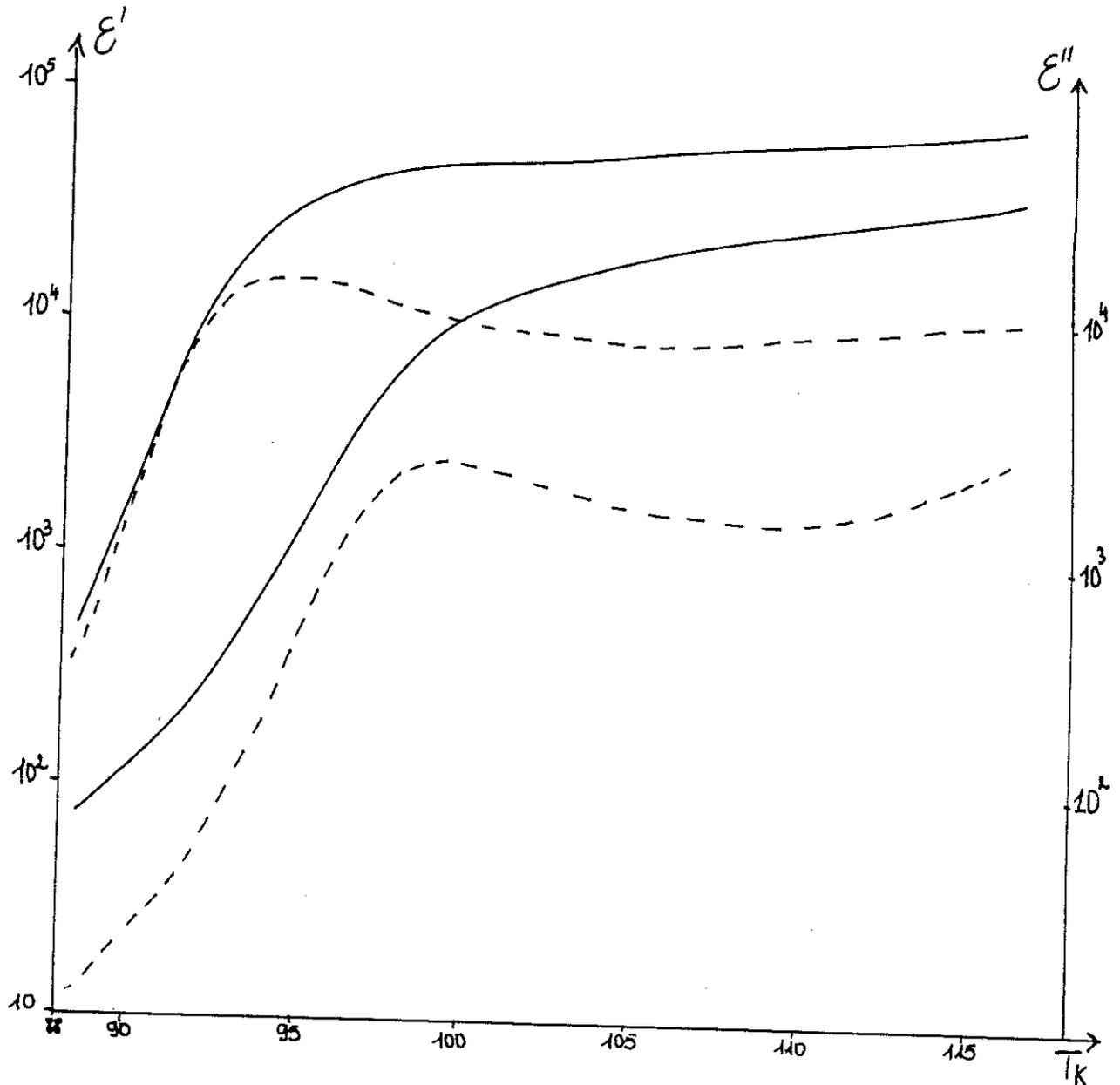


FIGURE 13.

Ce qui nous permet de constater :

a) pour une variation de 12 v/cm à 1v/cm :

- que les maxima des quantités définies  $\frac{\mathcal{E}'_{t<0} - \mathcal{E}'_{t=0}}{\mathcal{E}'_{t<0}}$  ainsi que  $\frac{\mathcal{E}''_{t<0} - \mathcal{E}''_{t=0}}{\mathcal{E}''_{t<0}}$

correspondent pour 12 v/cm au maximum de  $\mathcal{E}''(T)$ , pour 1v/cm à une région où le gel des domaines est déjà établi.

- que le minimum de la variation relative de la constante de pertes  $\mathcal{E}''$  correspond : pour 12 v/cm à une température au-dessus du gel, pour 1v/cm au maximum de  $\mathcal{E}''(T)$ .

b) pour une variation de 1v/cm à 12v/cm :

- que les maxima suivent la même loi que pour la variation 12v/cm à 1v/cm

- que les minima sont, par contre, très hauts en température et au-dessus du gel.

Il ressort de cette étude que les évolutions de sont différentes suivant que l'amplitude du champ de mesure est augmentée ou diminuée.

Afin d'avoir une idée sur les temps caractéristiques de chaque phénomène responsable de la modification de  $\mathcal{E}'$ , nous avons essayé d'évaluer des temps caractéristiques des relaxations observées. Plusieurs régions à temps caractéristiques différents ont été mises en évidence par le trace de  $\text{Log} |C - C_0|$  en fonction du paramètre temps (figure 14a).

- La première région à temps inférieur à 10 secondes,

- une ou plusieurs régions définies pour les temps



12 V → 1 V

$T = 91.15 \text{ K}$

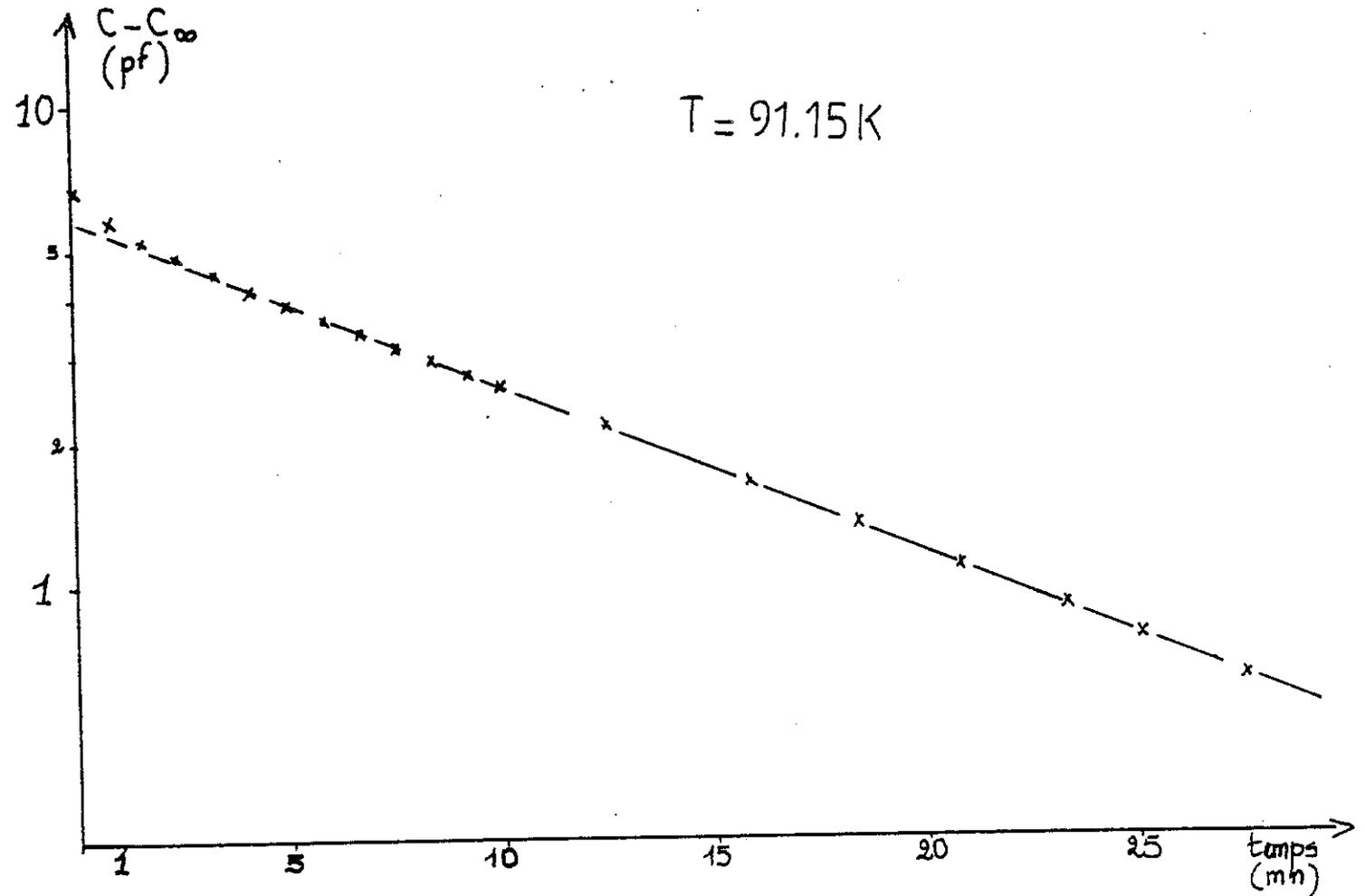


FIGURE 14a. Variation de  $\ln(c - c_{\infty})$  en fonction du temps.  
(épaisseur = 1.80 mm;  $\Delta E_{\nu} = 12 \text{ v.cm}^{-1}$  à  $1 \text{ v.cm}^{-1}$ )



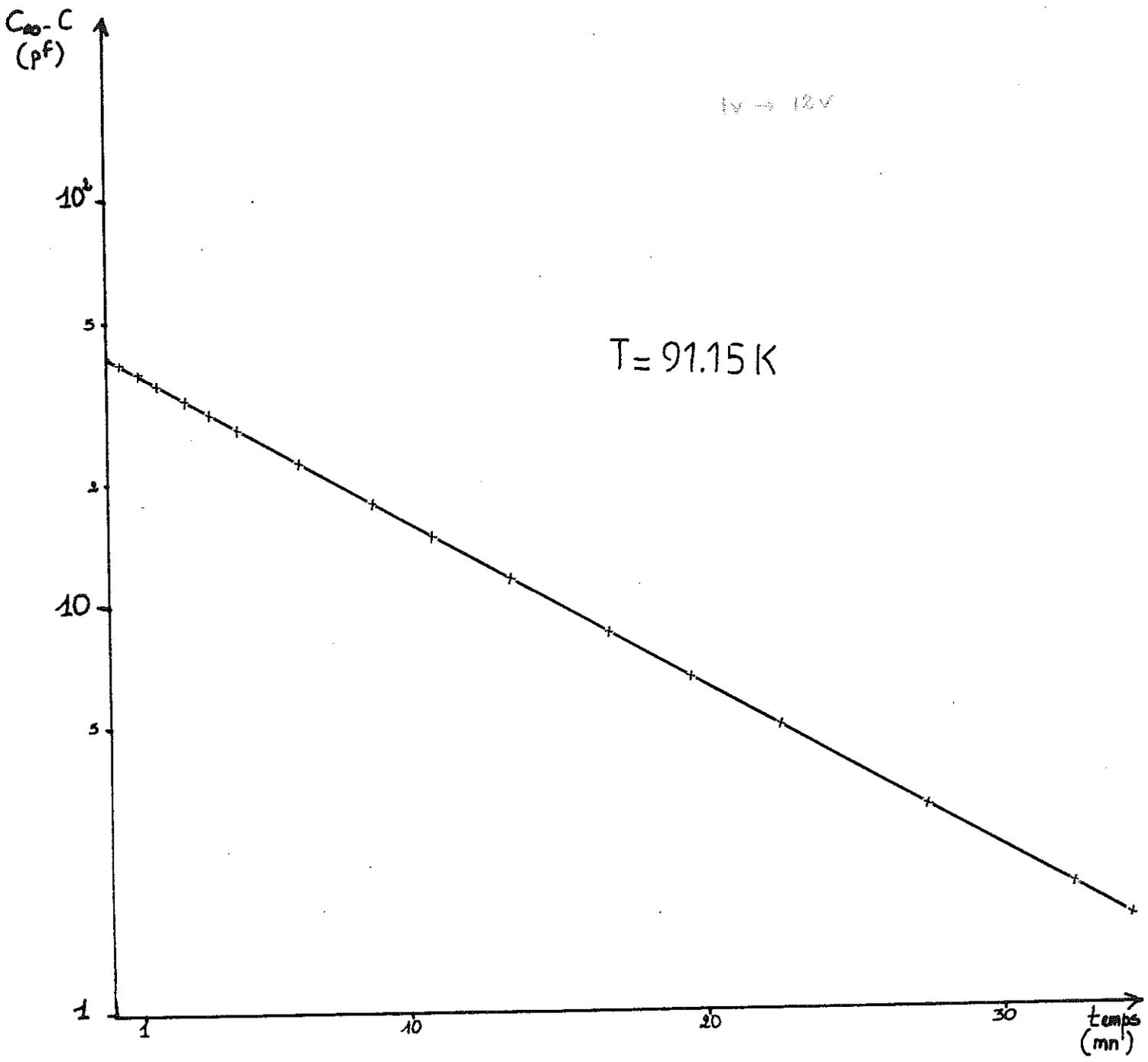


FIGURE 14b. Variation de  $\ln(c_{\infty} - c)$  en fonction du temps.  
 (épaisseur = 1.80 mm ;  $\Delta E_v = 1v.cm^{-1}$  à  $12v.cm^{-1}$ )



immédiatement supérieurs.

Lorsque l'amplitude du champ est augmentée, la fonction  $\text{Log} |C - C_{\infty}|$  est représentée par une droite unique (comme le montre la figure 14b) : ceci laisse supposer l'existence d'un phénomène unique responsable de la modification de  $\mathcal{E}'$  au cours du temps (en plus de celui qui est responsable de son saut) et de l'existence d'un temps de relaxation  $\tau$ .

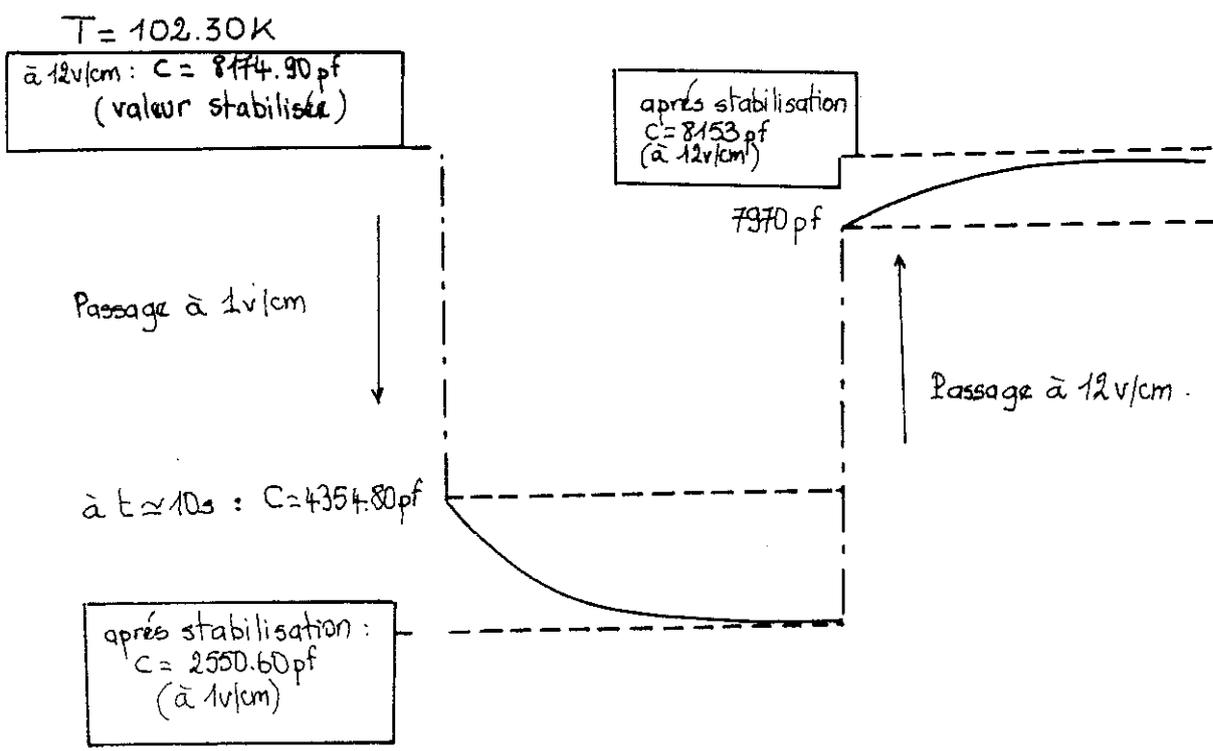
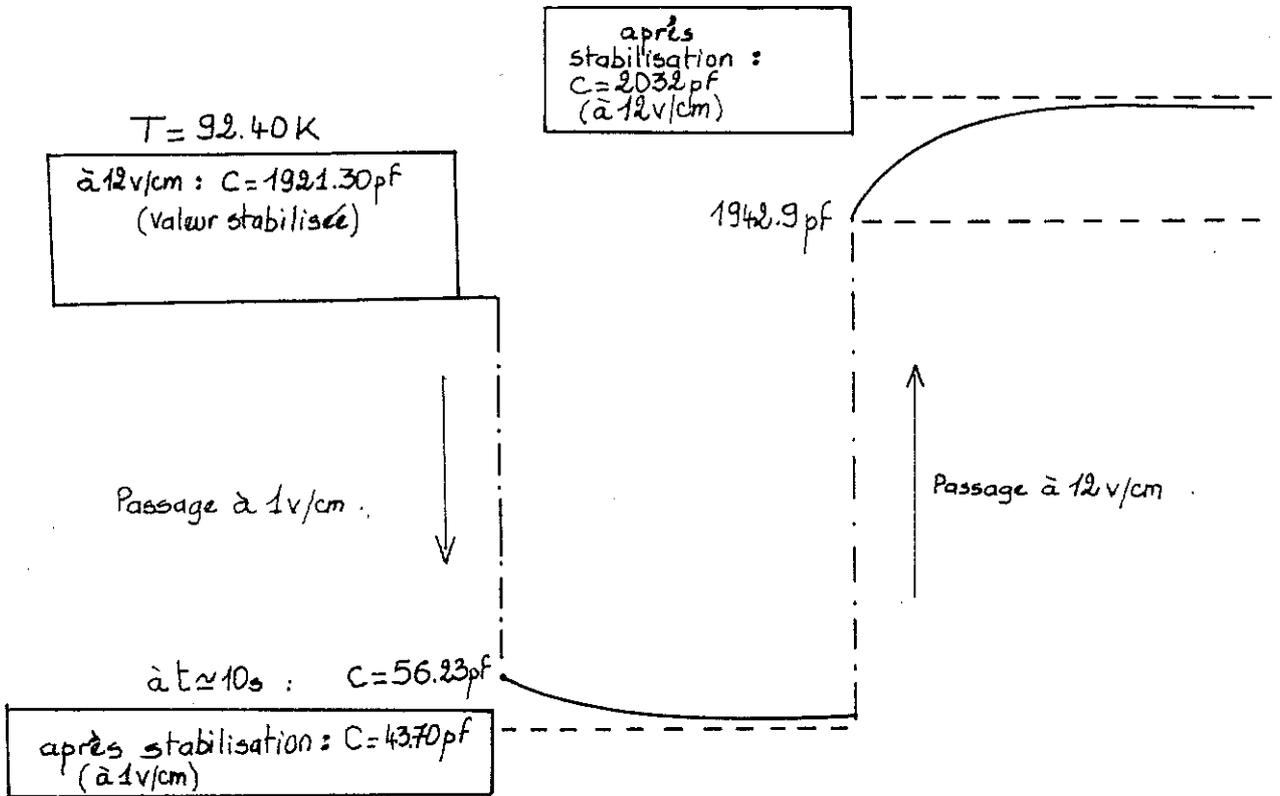
Plusieurs régions d'évolution différente de  $\mathcal{E}'$  pour des temps supérieurs à 10 secondes sont observables dans le cas d'une diminution de l'amplitude du champ de mesure (voir figure 14 a). Toutefois nous n'avons pas tenté de définir plusieurs temps de relaxation et nous nous sommes limités à la définition d'un seul  $\tau$  moyen dans ce cas.

Nous allons dans ce qui suit, regarder les  $\tau$ , mais il faut avoir conscience que les variations de  $\mathcal{E}'$  pour des temps inférieurs à 10 secondes sont très importantes à importantes par rapport à ses variations où  $\tau$  intervient.

Représentons schématiquement les variations de la capacité du cristal dues aux modifications de  $E_{\omega}$  pour deux valeurs de T dont l'une est située dans la région du "gel" des domaines et l'autre sur le "plateau".



Fréquence = 1 kHz  
 épaisseur d'échantillon = 1.80 mm





Un calcul simple de la variation de C pour  $t > 10$  secondes par rapport à sa variation totale montre que ce rapport prend des valeurs différentes. A titre d'exemple, nous donnons :

a) à 92.40 K

- pour une diminution de  $E_N$  de  $12 \text{ v cm}^{-1}$  à  $1 \text{ v cm}^{-1}$ , ce rapport vaut 0.6 %

- Il est de 4.5 % dans le cas d'une augmentation de  $E_N$ .

b) à 102.30 K

- Le rapport est de 32 % pour une variation d'amplitude du champ de mesure de  $12 \text{ v cm}^{-1}$  à  $1 \text{ v cm}^{-1}$ .

- Il est de 3.30 % pour une variation de  $1 \text{ v cm}^{-1}$  à  $12 \text{ v cm}^{-1}$

Ces valeurs montrent que l'amplitude du phénomène responsable de la relaxation varie avec le sens de variation du champ et avec la température.

#### IV.1.2 Propriétés du temps de relaxation $\tau$ :

- Variation avec la température :

Pour une épaisseur donnée, la pente des droites, obtenues lors du tracé de  $\text{Log} |C - C_\infty|$  en fonction du temps, évolue d'une température à une autre (cf. figure 15) donc  $\tau$  évolue avec la température.

Sur chacun des deux échantillons d'épaisseurs différentes, la loi d'évolution de  $\tau$  avec la température T est comparable : Quel que soit le sens de variation de  $E_N$ , chaque courbe admet un minimum :

Une illustration de ce comportement est donné par la figure 16.



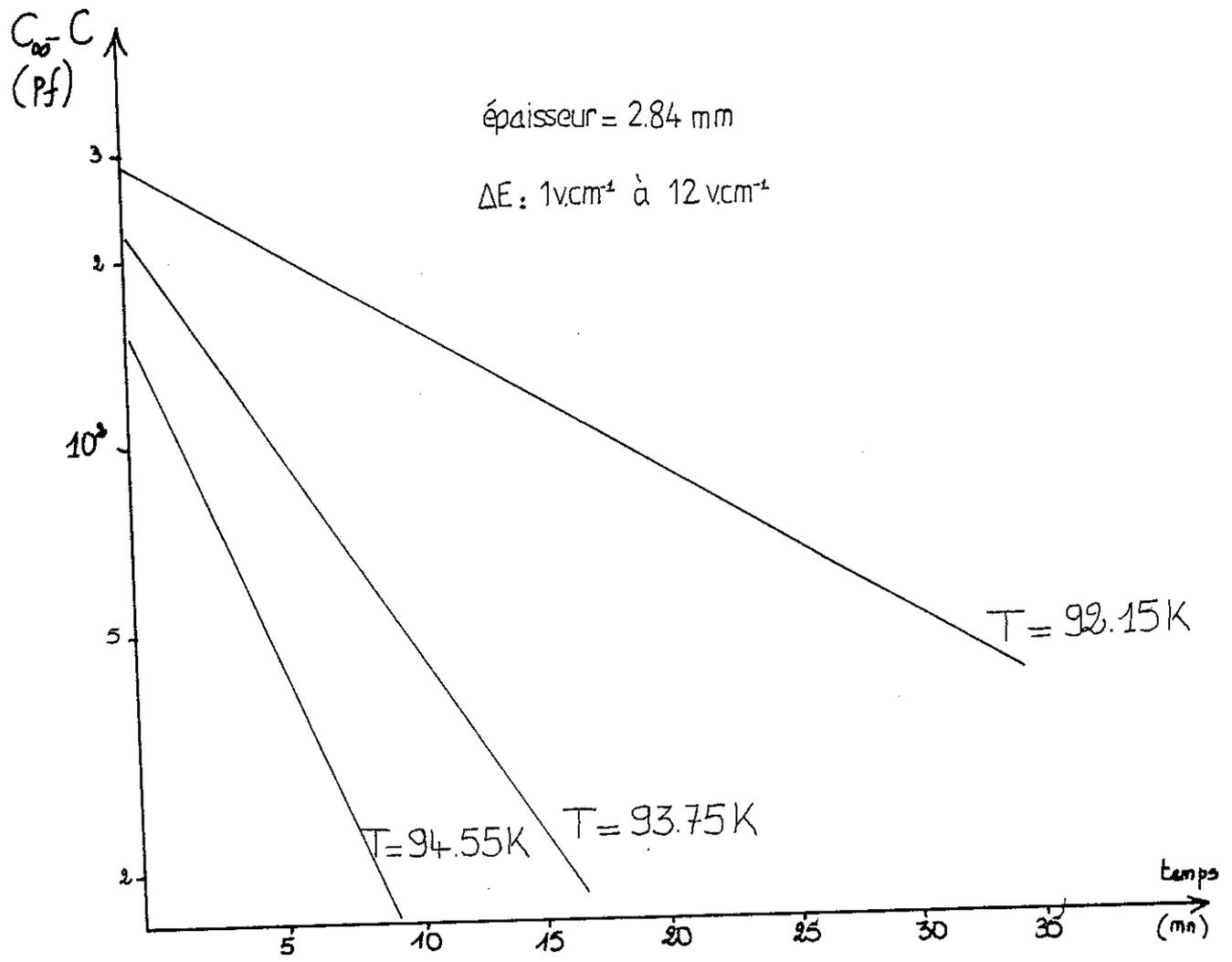


FIGURE 15. Evolution en température de la pente des droites déterminées par le tracé de  $\ln(c_{\infty} - c)$  en fonction de  $T$ .



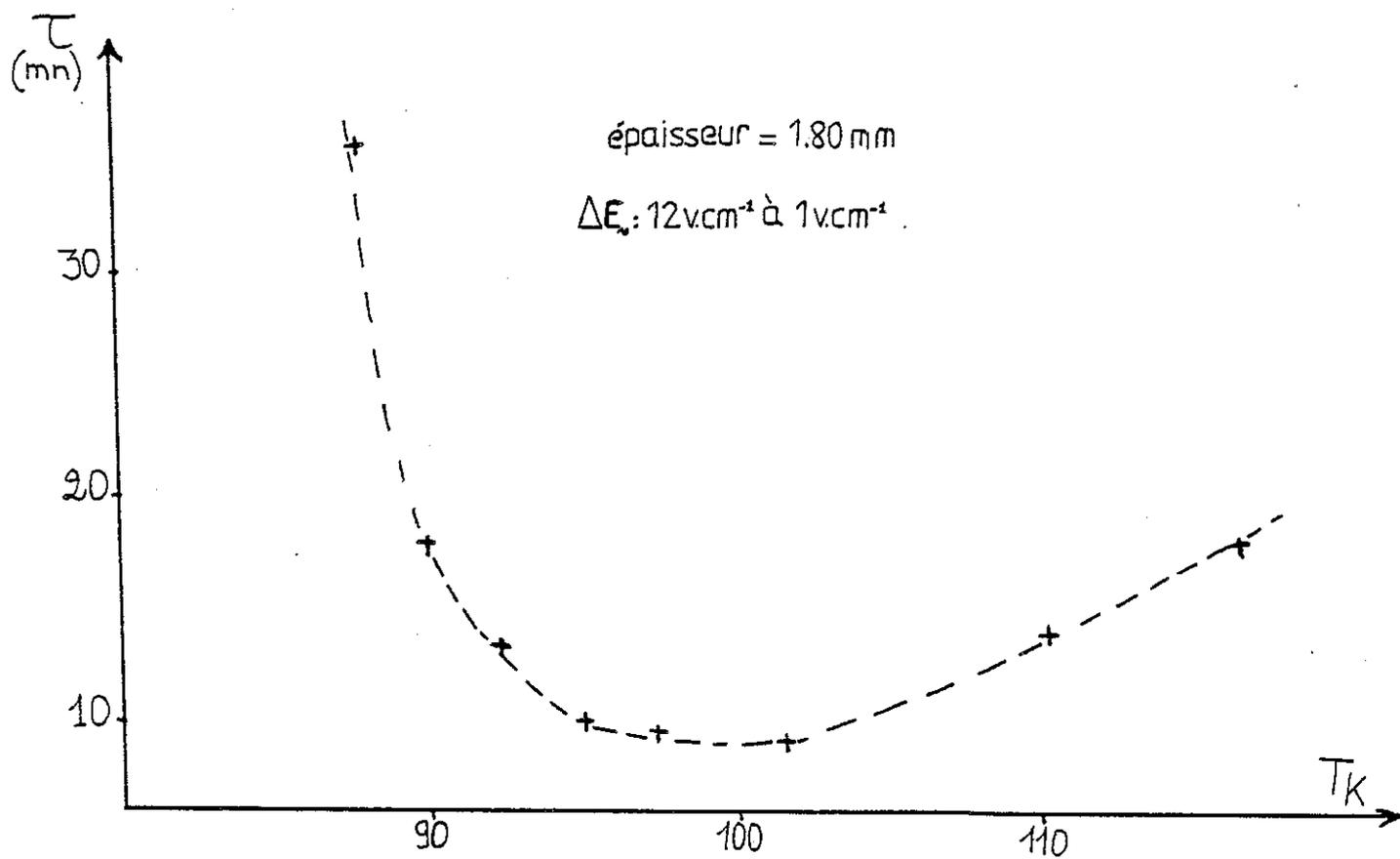


FIGURE 16. Variation du temps de relaxation en fonction de la température.



Cette courbe peut être séparée en deux régions à comportement de  $\tau$  différent en température :

- la première région est définie pour les températures situées en dessous de la température relative au minimum de  $\tau$  où le temps de relaxation augmente quand la température diminue.

- dans la seconde région,  $\tau$  augmente lorsque l'on s'approche de la transition.

Il est intéressant de constater que les temps de relaxation mesurés à amplitude croissante ou décroissante ne sont pas généralement les mêmes pour une température donnée et que leurs valeurs relatives s'inversent d'une région de température à l'autre (figure 17).

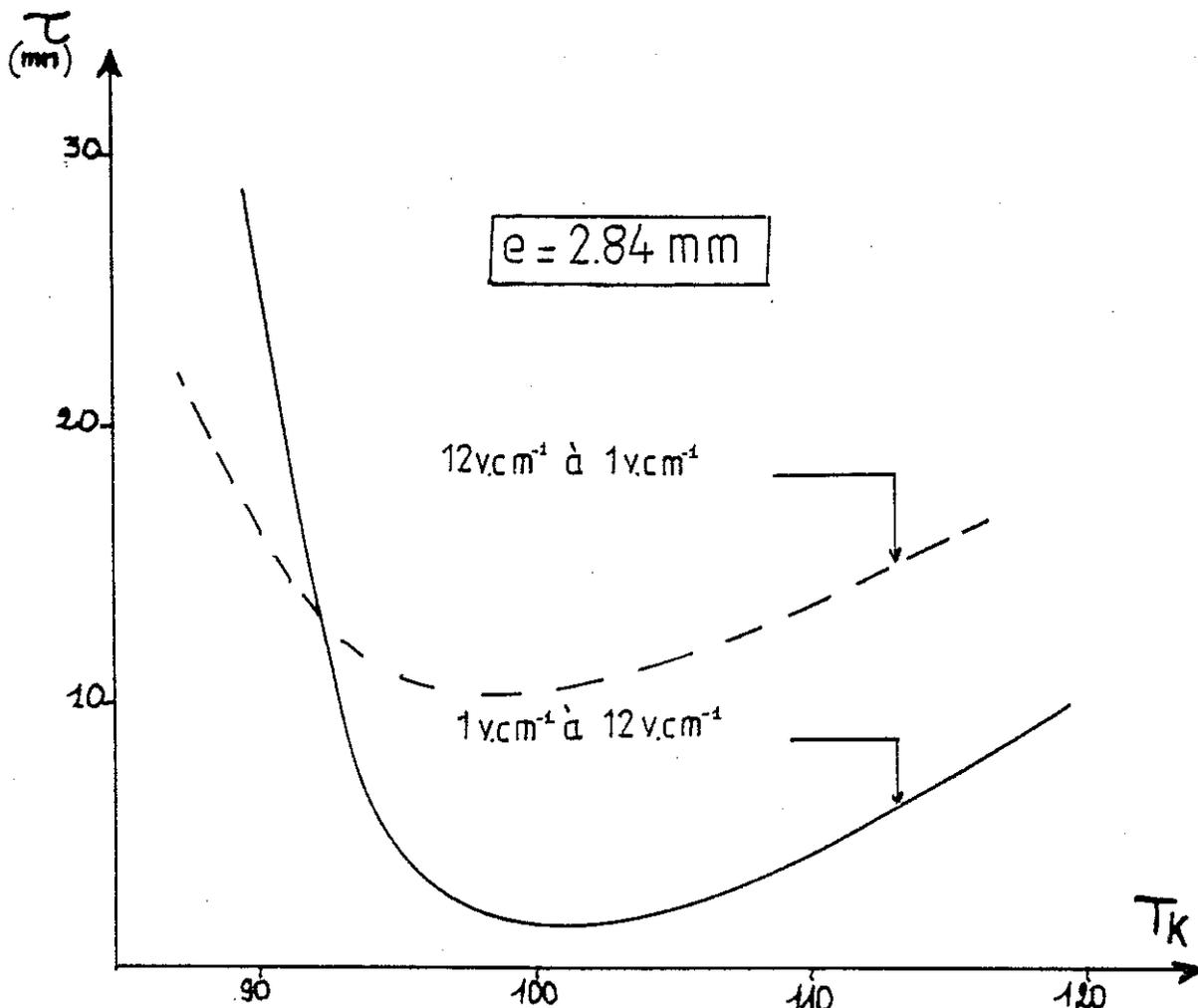


FIGURE 17. Evolution du temps de relaxation en température pour deux variations de l'amplitude du champ de mesure.

$\alpha$ ) pour les très basses températures,  $\tau(1 \text{ v/cm} \rightarrow 12 \text{ v/cm})$  est supérieur à  $\tau(12 \text{ v/cm} \rightarrow 1 \text{ v/cm})$ .

$\beta$ ) pour les températures plus élevées,  $\tau(12 \text{ v/cm} \rightarrow 1 \text{ v/cm})$  est supérieur à  $\tau(1 \text{ v/cm} \rightarrow 12 \text{ v/cm})$ .

Notons que les deux temps de relaxation passent par une valeur identique à 93 K environ.

- Variation du temps de relaxation avec l'épaisseur :

L'étude du temps de relaxation  $\tau$  a été effectuée sur deux échantillons de base d'épaisseurs  $e_1 = 1.80$  mm et  $e_2 = 2.84$  mm.

Pour une même variation d'amplitude du champ de mesure, l'évolution du temps de relaxation pour chaque cristal en fonction de la température est représentée par la figure 18.

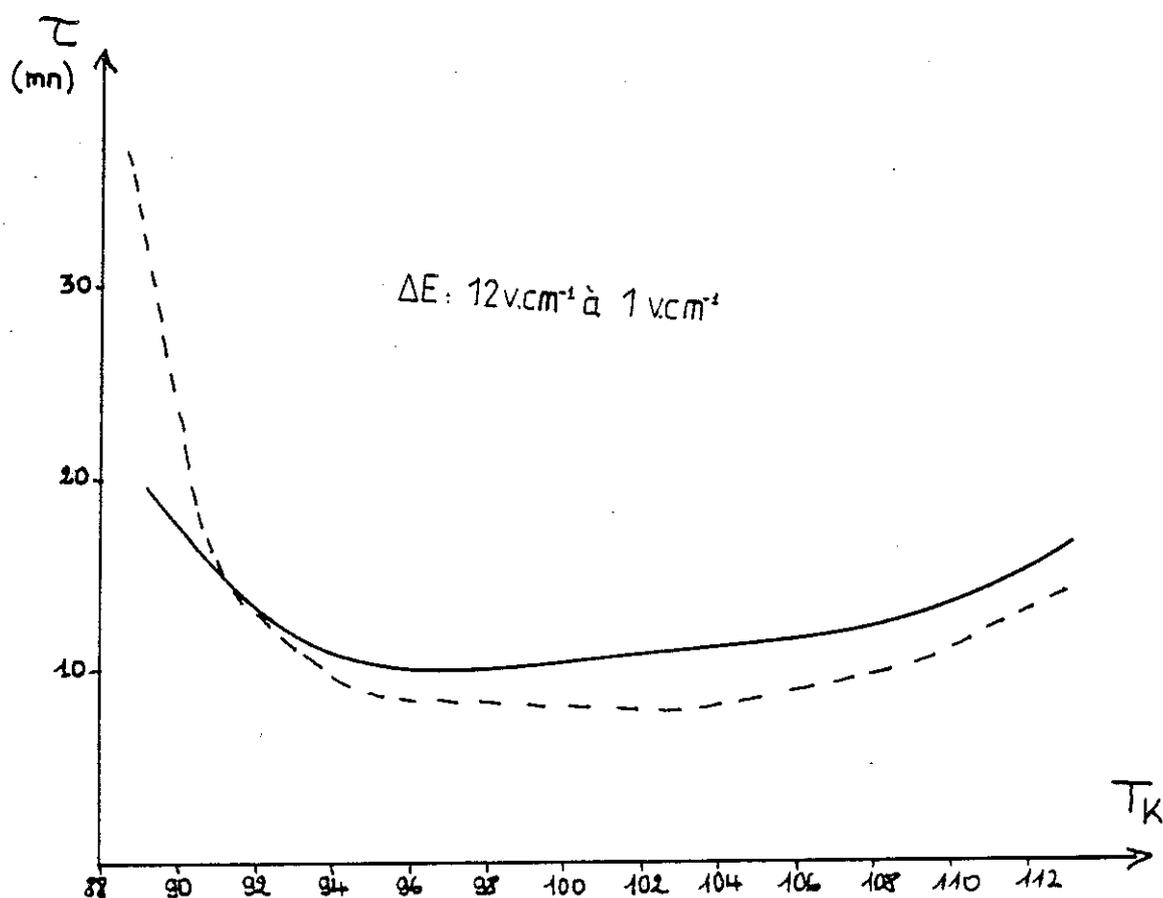


FIGURE 18. Variations du temps de relaxation en température pour deux échantillons d'épaisseurs  $e_1 = 1.80$  mm (en pointillés) et  $e_2 = 2.84$  mm (en trait plein).

On constate que cette évolution générale reste la même lorsque l'épaisseur est modifiée. Quant aux valeurs de  $\tau$ , elles se modifient d'une épaisseur à une autre. Mais vu que nous ne possédons pas de mesures systématiques aux diverses températures pour d'autres échantillons, nous ne pouvons être affirmatif sur le sens de variation de  $\tau$  avec l'épaisseur.

- Influence de la structure en domaines sur  $\tau$  :

Le changement de la structure en domaines effectué par une simple remontée en phase haute température suivie d'une descente rapide nous a permis de vérifier la sensibilité du temps de relaxation à la nature de la structure en domaines mise en place.

Pour une épaisseur d'échantillon donné, une même variation d'amplitude du champ de mesure et une température donnée située dans la région où le "gel est déjà établi, les temps de relaxation différents déduits des courbes données par la figure 19 correspondent à des valeurs différentes de la constante diélectrique relative à l'amplitude initiale du champ de mesure de 12 v/cm.

Il serait intéressant d'étudier plus en détail l'influence du nombre de parois sur le temps de relaxation, comme celui plus généralement de la texture.

Dans le cadre de ce travail, nous ne pouvons qu'affirmer qu'un effet existe.

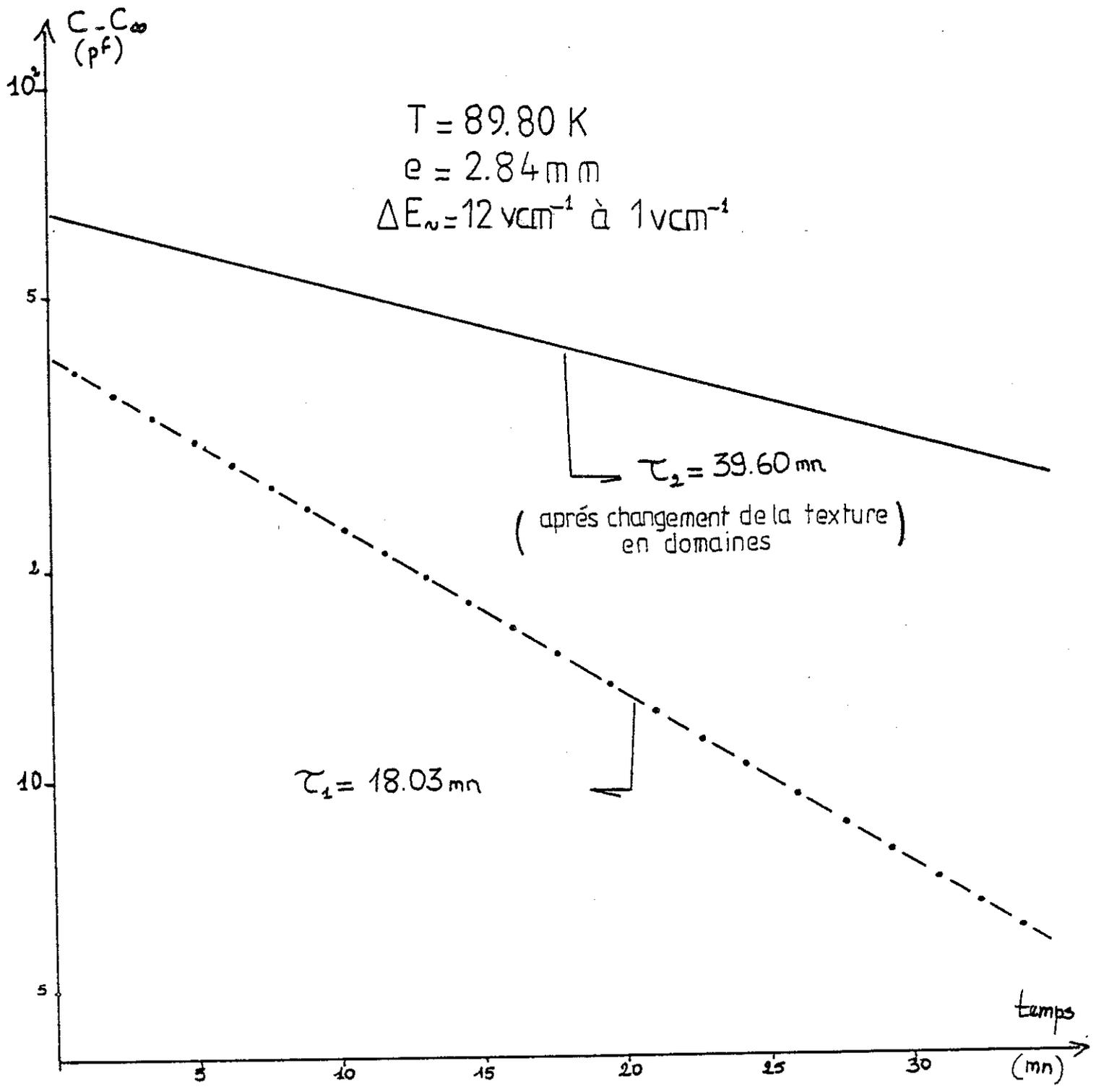


FIGURE 19. Variation de  $\text{Ln}(c - c_\infty)$  en fonction du temps pour deux textures en domaines différentes.



En conclusion, le rôle du temps dans les mesures diélectriques ne doit pas être négligé. Il est d'autant plus important, pour des conditions expérimentales déterminées, que la constante diélectrique mesurée est grande.

Ces phénomènes de relaxation, importants, voire même très importants dans la région du "gel", sont liés aux domaines et parois, mais aussi à leurs configurations (arrangement de la texture, nombre de domaines).



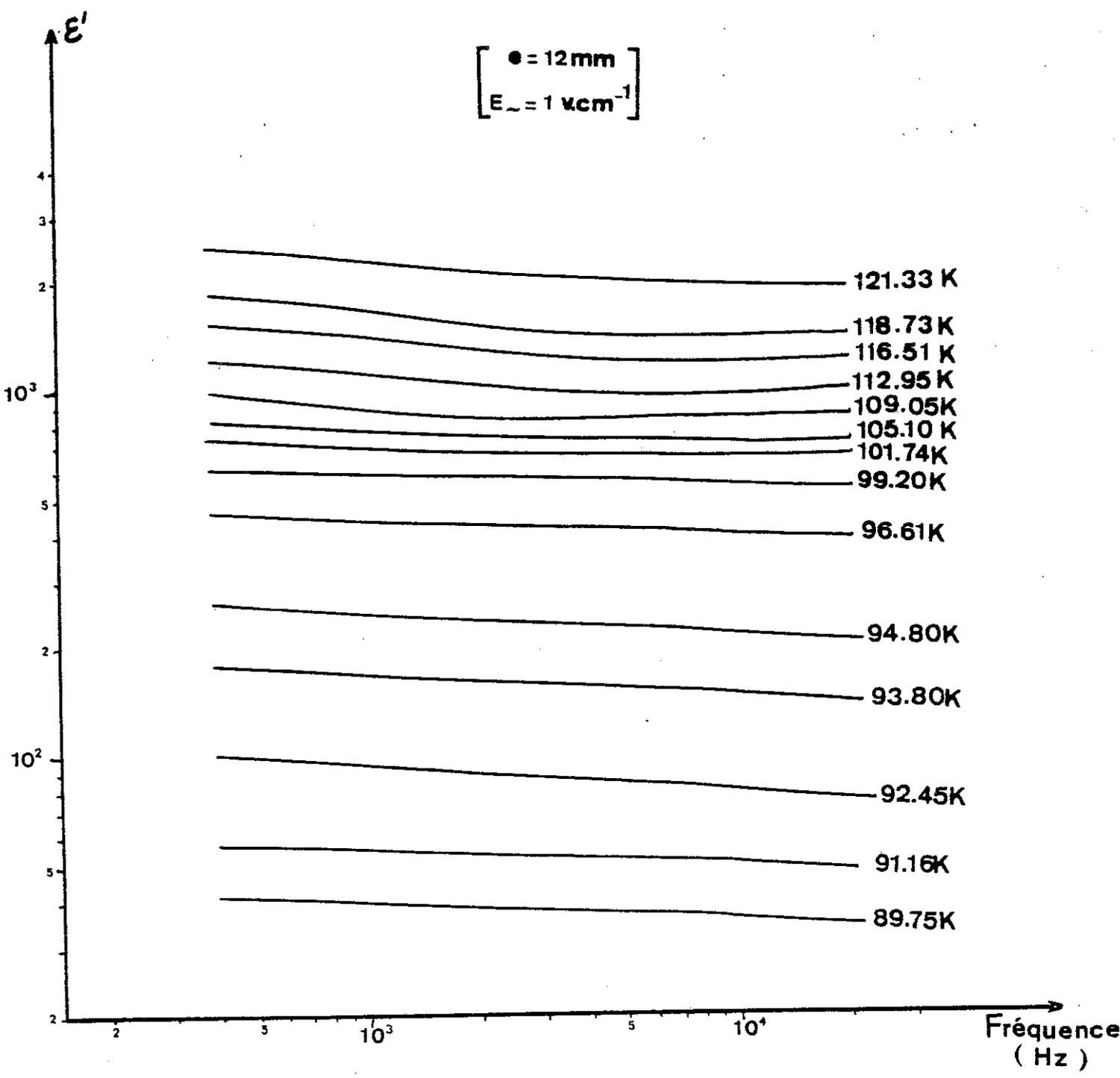


FIGURE 20. Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.



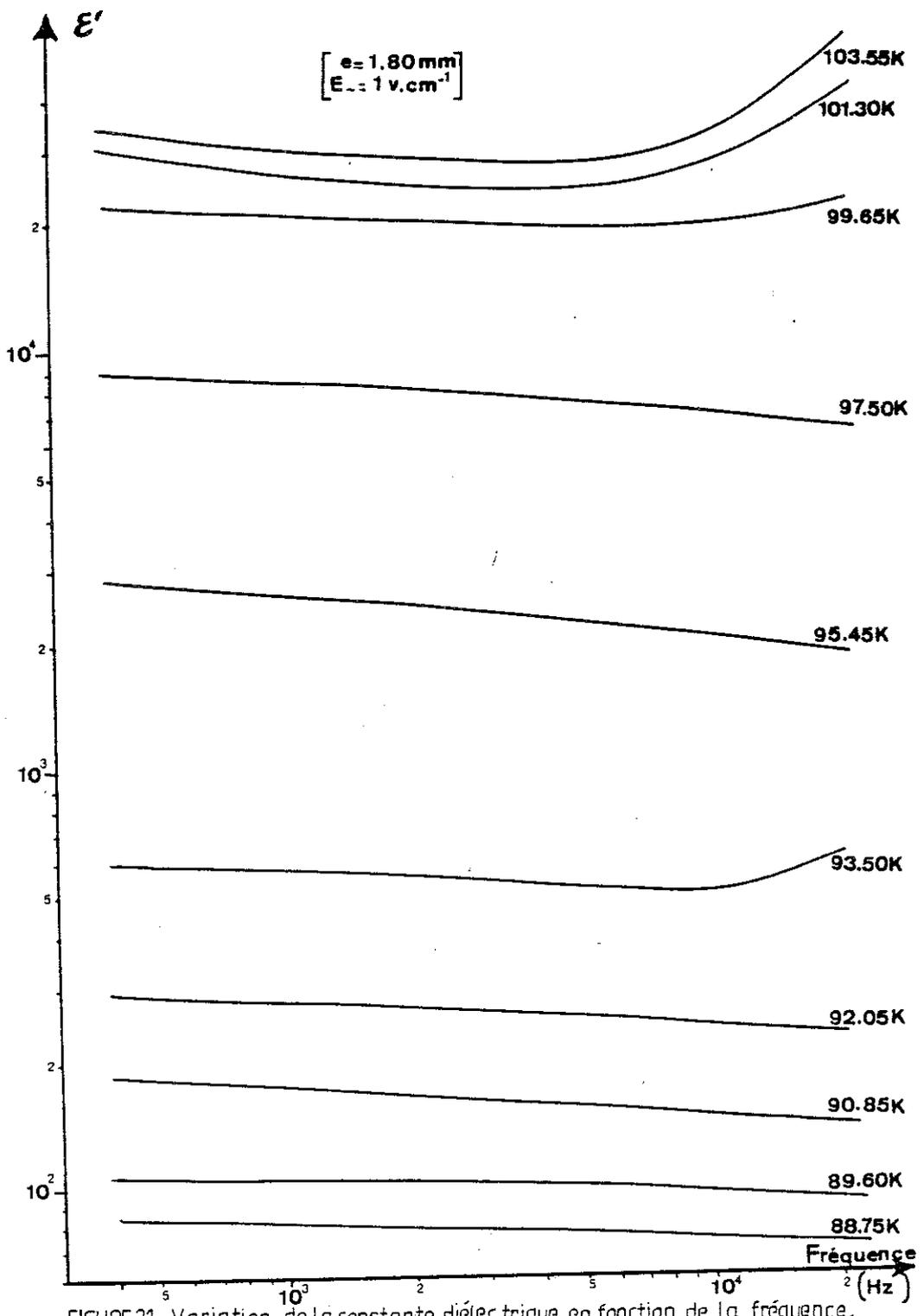


FIGURE 21. Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.



## IV.2 EVOLUTION DE $\mathcal{E}'$ ET $\mathcal{E}''$ AVEC LE CHAMP DE MESURE :

### IV.2.1. Effet de la fréquence du champ de mesure :

La décroissance de  $\mathcal{E}'(T)$  lorsque la fréquence augmente est généralement respectée.

Cette propriété se retrouve :

a. dans le cas d'utilisation de cristaux épais (voir figure 20) pour lesquels les perturbations dues au phénomène de relaxation sont moindres.

b. Lorsqu'on est loin des résonances piézoélectriques qui se manifestent dès 4 kHz pour les échantillons de faibles épaisseurs.

Une illustration de la variation de  $\mathcal{E}'$  à diverses températures, en fonction de la fréquence, est donnée par la figure 21. La décroissance légère est présente à chaque température. Elle peut être suivie d'une augmentation brusque pouvant être due à l'approche de résonances piézoélectriques. La technique de mesure adoptée peut également provoquer des modifications plus ou moins importantes au cours du temps (voir paragraphe précédent).

### IV.2.2. Effet de l'amplitude du champ de mesure :

#### a. Présentation des résultats :

Les courbes d'évolution de  $\mathcal{E}'$  et  $\mathcal{E}''$  en fonction de l'amplitude du champ de mesure  $E_{\nu}$ , données par les figures 22 à 25 ne sont qu'un exemple pris pour illustrer



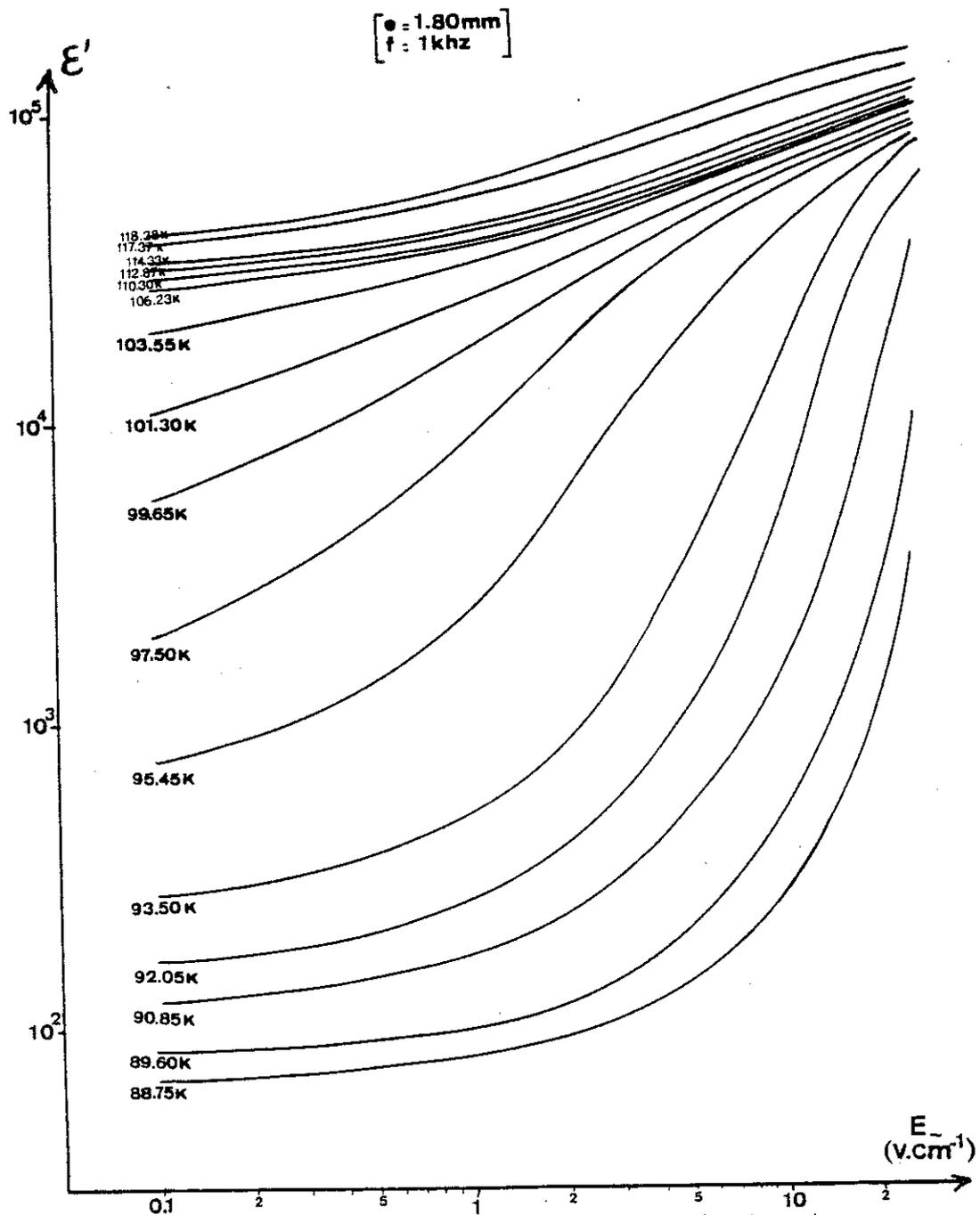


FIGURE 22. Variation de la constante diélectrique en fonction de l'amplitude du champ de mesure.



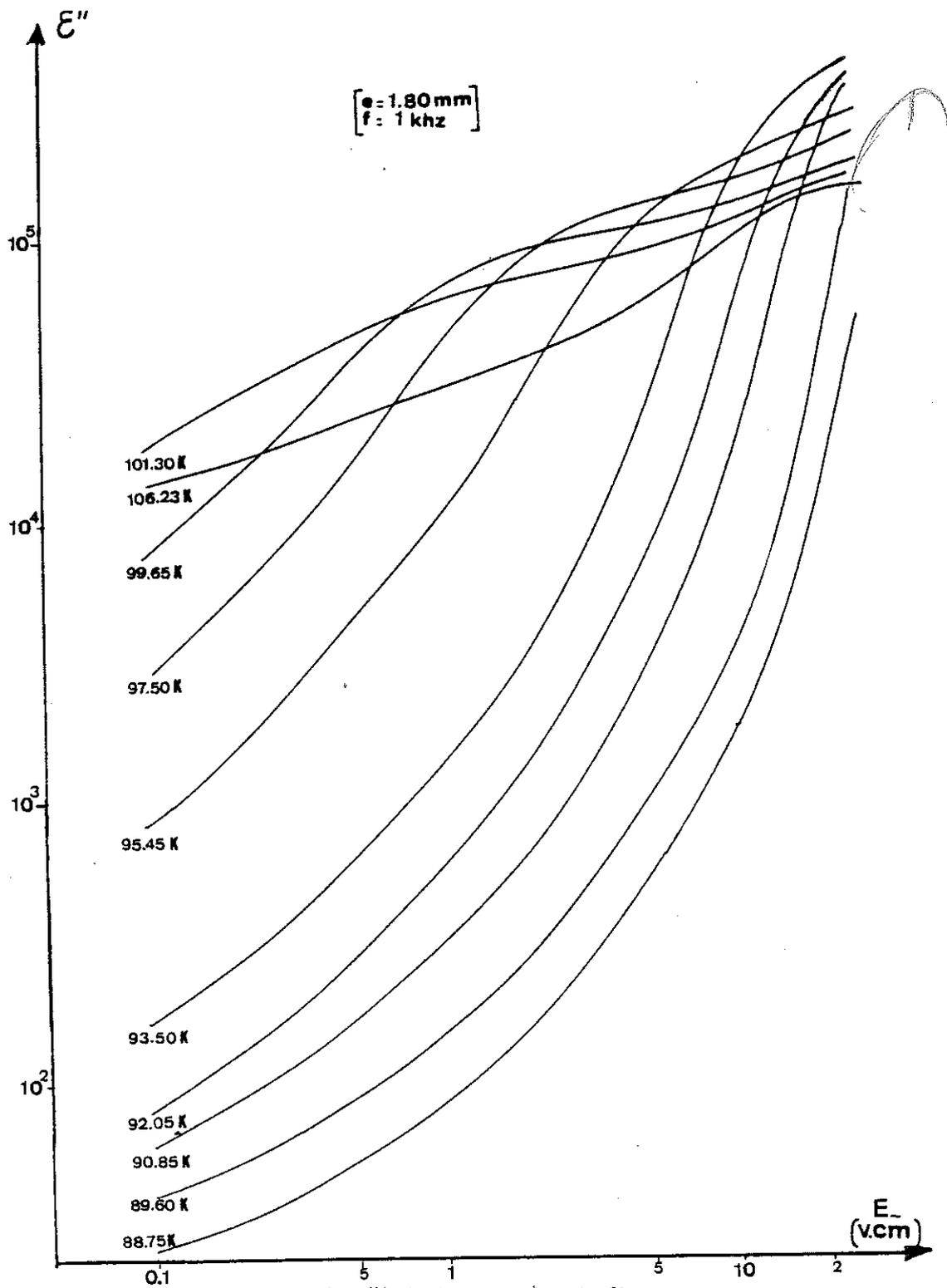


FIGURE 23.  $\epsilon''$  en fonction de l'amplitude du champ de mesure.



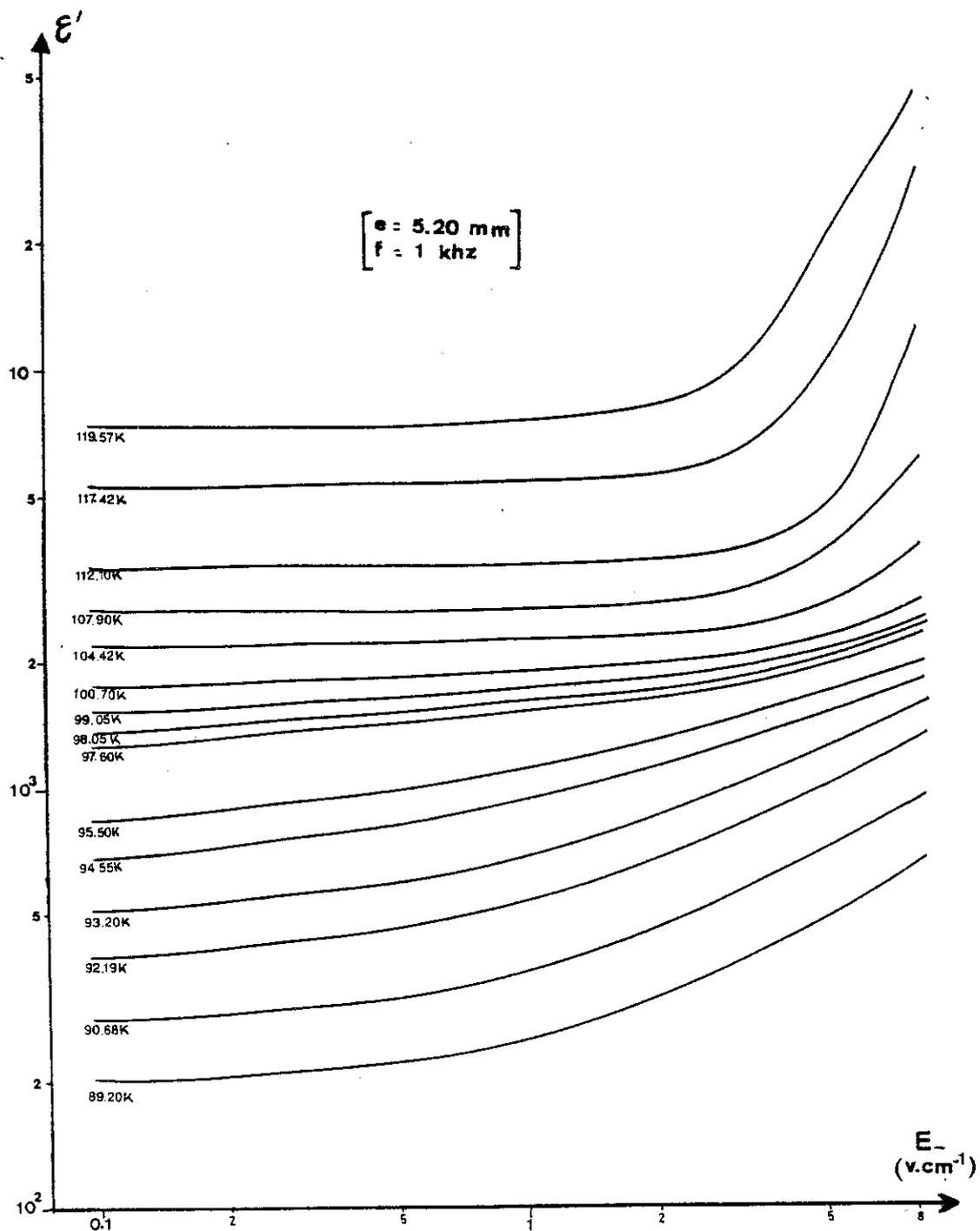


FIGURE 24.  $\epsilon'$  en fonction de l'amplitude du champ de mesure.



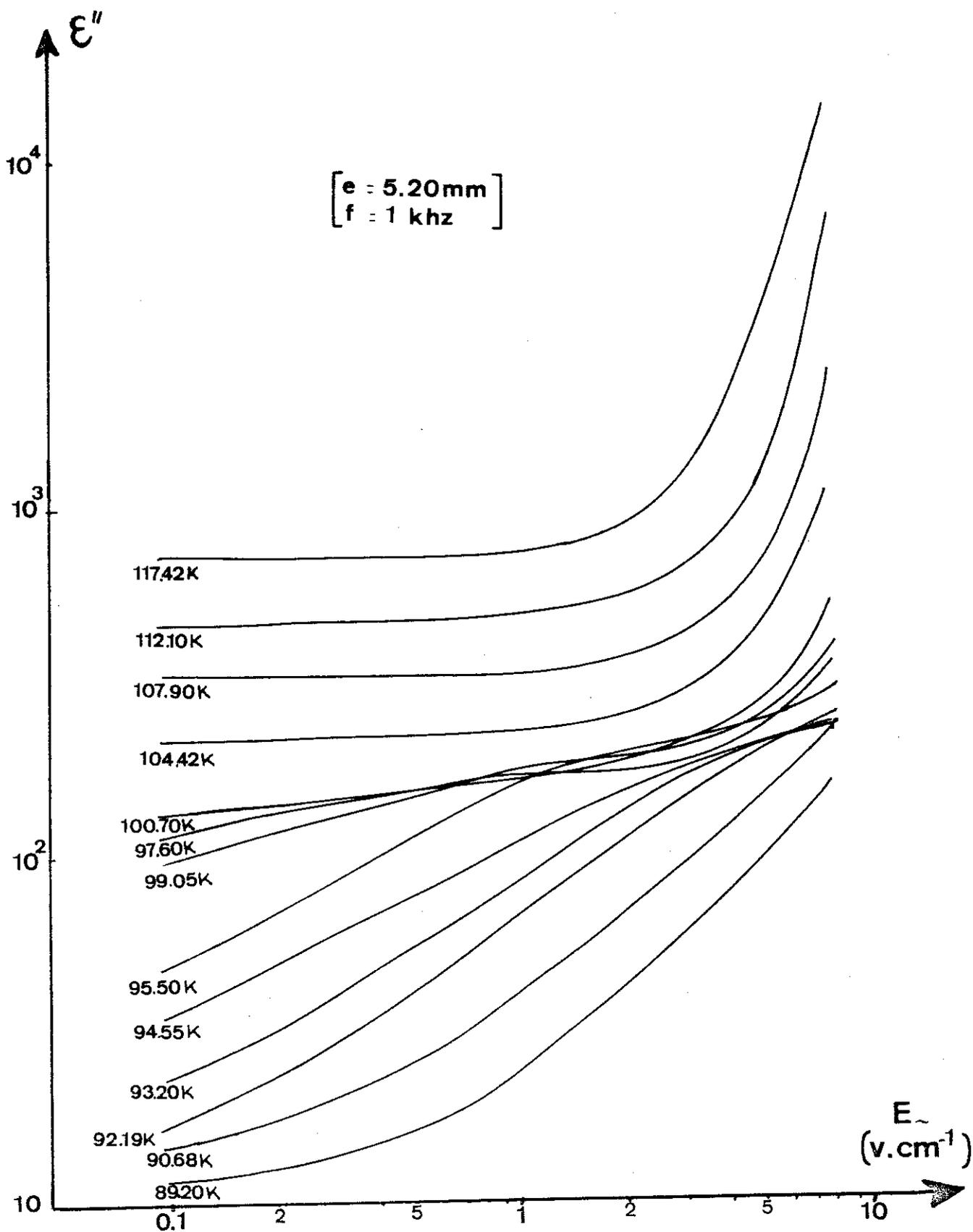


FIGURE 25. Variation de la constante de pertes en fonction de l'amplitude du champ de mesure.



le phénomène.

D'autres courbes relatives à des échantillons de différentes épaisseurs sont portées en annexe C.

On constate (pour une même histoire dans l'évolution de  $E_{\omega}$  et une même fréquence) que l'amplitude du champ de mesure a une action relative sur la constante diélectrique beaucoup plus importante pour les échantillons possédant une forte valeur de  $\mathcal{E}'$  sur le plateau.

A une température située dans la région du "gel" des domaines, la valeur de la constante diélectrique est multipliée par 8 lors d'une variation de l'amplitude du champ de mesure de  $0.1 \text{ v.cm}^{-1}$  à  $8 \text{ v.cm}^{-1}$  pour l'échantillon d'épaisseur 1.80 mm qui admet une forte valeur de  $\mathcal{E}'$  sur le plateau. Elle est dans un rapport de l'ordre de 3.50 pour la même variation de  $E$  dans le cas de l'échantillon d'épaisseur 5.20 mm de faible valeur de  $\mathcal{E}'$  sur le plateau.

Pour des températures plus élevées, ce rapport change. A 97.60 K par exemple, le rapport est de 25 pour l'échantillon d'épaisseur 1.80 mm alors qu'il passe à 2 pour le second échantillon.

Des exemples divers peuvent être donnés en se référant aux figures 22 et 24 illustrant les variations de  $\mathcal{E}'$  avec l'amplitude du champ de mesure.

Pour ces échantillons, l'effet du champ aurait été plus important si on avait attendu la stabilisation des valeurs mesurées : la technique de mesure adoptée a

écranant le phénomène.

Chaque courbe  $\mathcal{E}'(E_{\nu})$ , à température et fréquence fixées, peut être analysée en remarquant que :

-  $\mathcal{E}'$  tend vers une tangente horizontale pour les faibles valeurs de  $E_{\nu}$  et que l'importance de la fourchette d'amplitudes de champ de mesure sur laquelle elle s'étend dépend fortement de la température et de l'état de la structure en domaines de l'échantillon considéré (mobilité des parois, leur nombre ...).

-  $\mathcal{E}'$  croît pour des amplitudes de champ croissantes jusqu'à une valeur de saturation qui, d'après des travaux antérieurs dans le groupe, dépend peu de la température. Vu qu'aucune modification notable de la structure en domaines (du point de vue nombre de parois) n'a été observée lors des variations de  $E_{\nu}$ , les mouvements de parois de domaines sont les seuls phénomènes responsables de l'évolution de la constante diélectrique avec l'amplitude du champ de mesure  $E_{\nu}$ .

Ainsi dans la région où  $\mathcal{E}'$  semble être indépendante de  $E_{\nu}$  les mouvements de parois de domaines sont linéaires en champ.

Dans la seconde région caractérisée par une augmentation brusque de  $\mathcal{E}'$ , les mouvements de parois deviennent plus compliqués. L'observation optique a montré, lorsque l'amplitude du champ augmentait, que les vibrations de parois augmentaient et un phénomène de rotation de zones (domaines à  $90^{\circ}$ ) prenait naissance.

Un résultat très intéressant fut obtenu avec un

échantillon dont la structure en domaines était simple comportant une seule famille de domaines (parois dans une seule direction tétragonale) : il a été observé, lorsque l'amplitude du champ augmentait, que des décrochements d'extrémités de domaines se produisaient à partir d'une certaine valeur de  $E_N$ .

Le décrochement des extrémités, résultat en accord avec les observations faites par ailleurs (23) peut être repéré par la valeur maximale de la constante de pertes  $\epsilon''$ . Ce maximum, comme le montrent les figures 23 et 25, est atteint pour des valeurs de champ de mesure plus petites, à fréquence et température données, pour les cristaux admettant une constante diélectrique élevée sur le plateau.

Lorsque l'amplitude du champ de mesure augmente, non seulement le maximum de  $\epsilon''(T)$  croît en amplitude, mais il se déplace en température.

Le résultat obtenu sur un échantillon d'épaisseur donnée et une fréquence fixe, présenté sur la figure 26, montre une chute de la température de ce maximum de 5K lorsque l'amplitude du champ de mesure croît de  $1 \text{ v.cm}^{-1}$  à  $15 \text{ v.cm}^{-1}$  : ce qui signifie que le phénomène de "gel" des domaines est repoussé vers les plus basses températures lorsque  $E_N$  augmente.



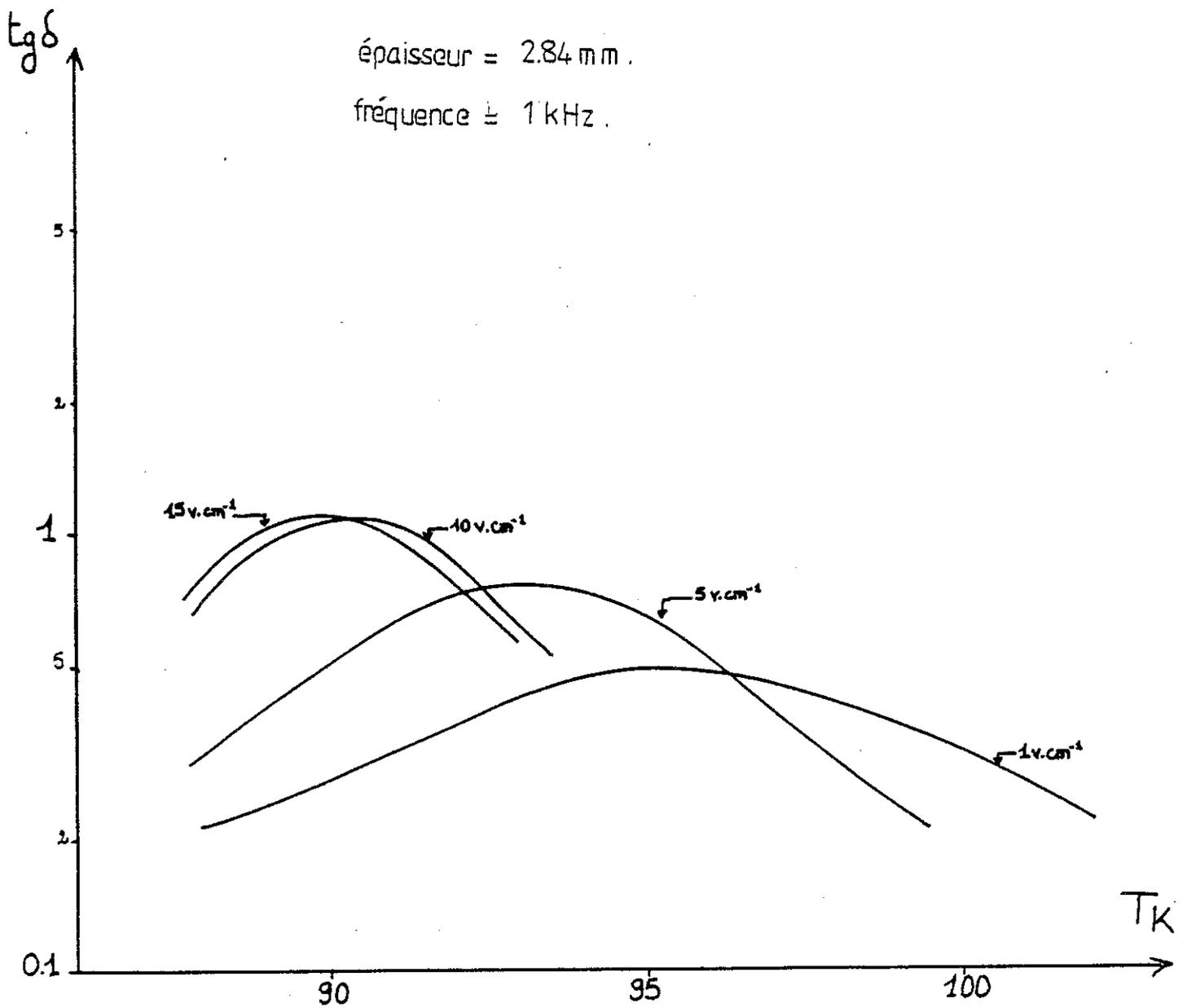


FIGURE 26. Evolution en température du maximum de  $\text{tg}\delta$  lors de la variation de l'amplitude du champ de mesure.



### b. Le champ seuil

La notion de champ seuil fut introduite pour séparer les deux régions, définies précédemment, où les mouvements des parois de domaines sont différents. Ce champ est déterminé pour chacune des courbes  $\mathcal{E}'(E_N)$ , à fréquence et température fixées, par l'intersection des tangentes respectives aux deux parties de la courbe définies précédemment.

Il est clair que la définition de la pente dans la seconde région peut porter à discussion.

Nous avons tenté d'évaluer la tangente au point d'inflexion qui, malheureusement n'est pas atteint pour une épaisseur donnée à toutes températures vu la tension limite du pont de mesure. Nous nous sommes contentés de définir la droite qui rend le mieux compte de la rupture de pente comme cela est défini sur les schémas de la figure 27 dans une échelle semi-logarithmique.

#### Quelques propriétés du champ seuil $E_S$ :

L'évolution du champ seuil  $E_S$  en fonction de la température est étudiée à partir des courbes présentées antérieurement sur les figures 22 et 24.

Les valeurs de  $E_S$ , déterminées par le procédé décrit précédemment puis portées en fonction de  $T$ , montrent que sa dépendance en température n'est pas simple.



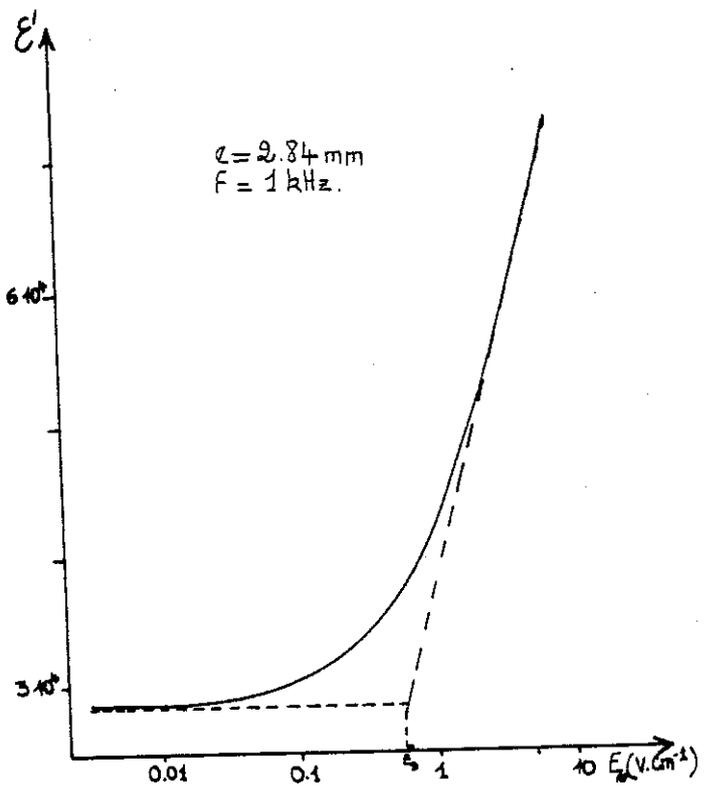
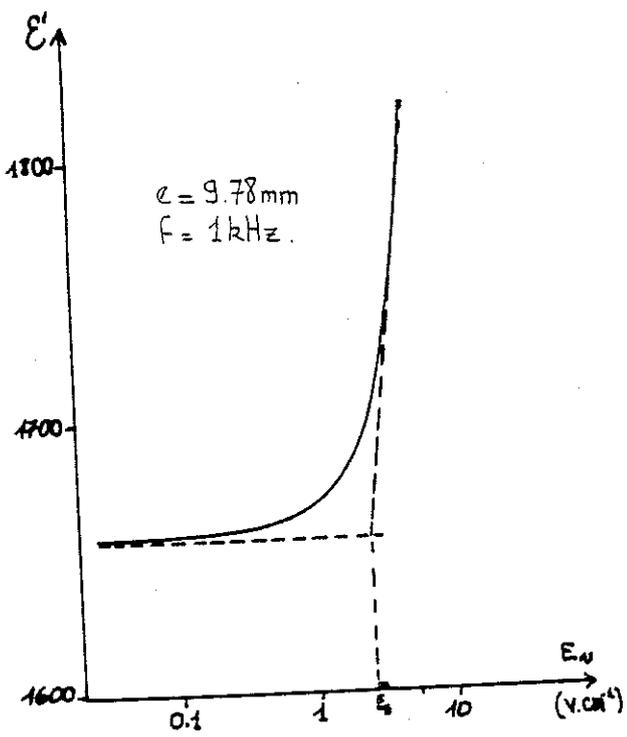
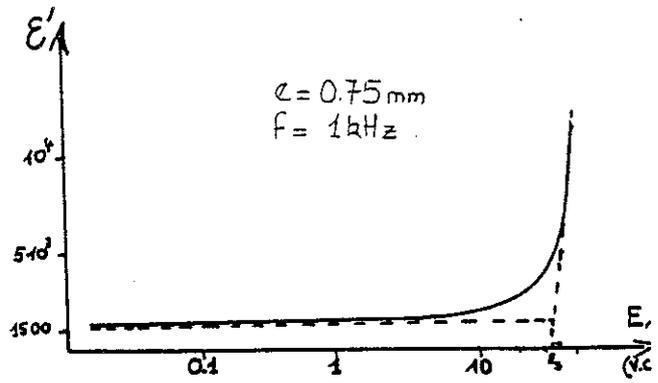
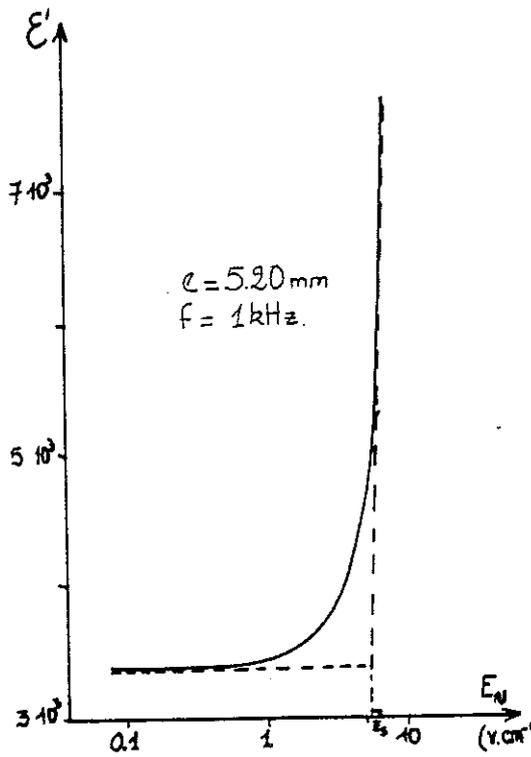


FIGURE 27. Méthode utilisée pour déterminer le champ seuil  $E_S$ .



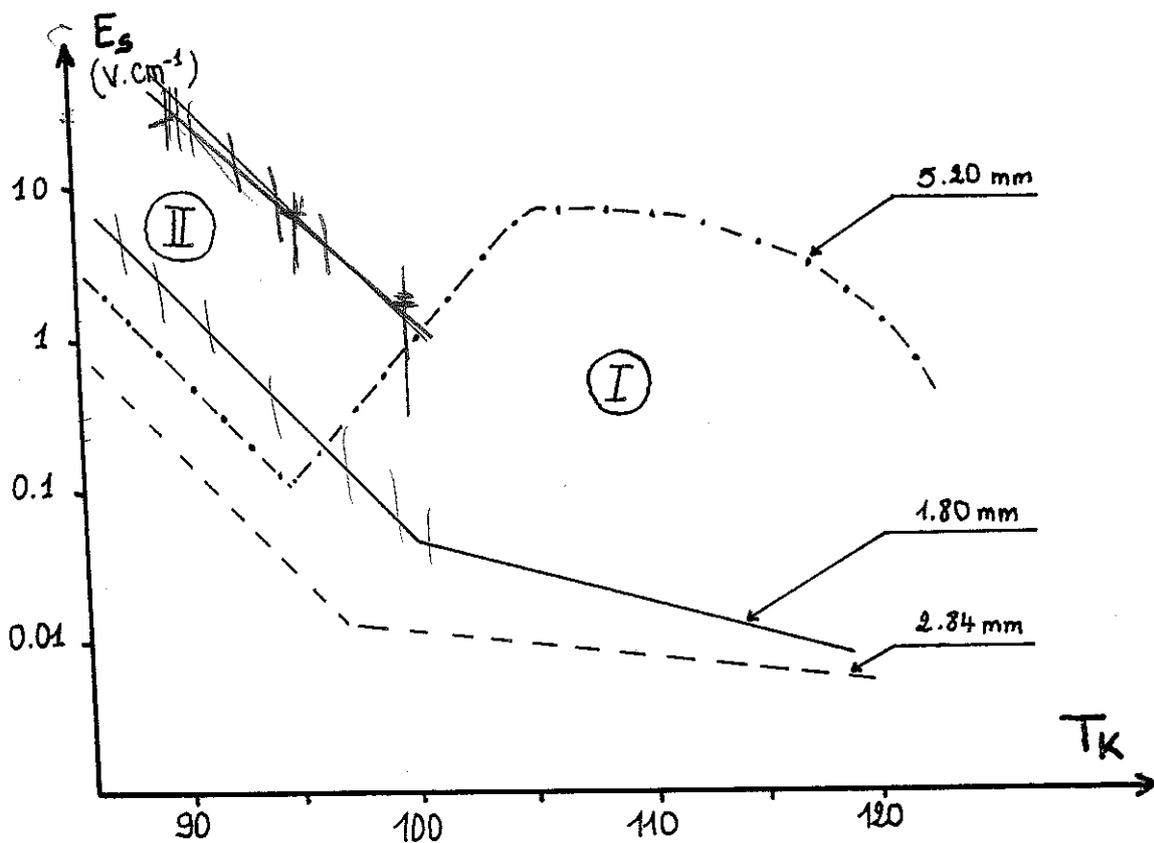


FIGURE 28. Variation du champ seuil en fonction de la température pour diverses épaisseurs d'échantillons.

En effet, si on se réfère à la figure 28, on constate l'existence de deux régions.

Dans la région (1), les caractéristiques du champ seuil se résument en une faible dépendance en température et une sensibilité à la structure en domaines mise en place.

Par contre, dans la région (II), l'augmentation du champ seuil lorsque  $T$  décroît se retrouve toujours dans les échantillons quelles que soient les épaisseurs : ce qui signifie que  $E_S$  dépend fortement de  $T$ .

#### IV.3. EFFET DE L'ÉPAISSEUR DES ÉCHANTILLONS SUR $\mathcal{E}'$ ET $\mathcal{E}''$ .

##### - Effet de l'épaisseur sur $\mathcal{E}'$ :

Pour mieux dissocier l'effet du paramètre épaisseur  $e$  du phénomène de relaxation, nous avons étudié l'évolution de  $\mathcal{E}'(T)_{E=0}$  pour un champ d'amplitude  $1\text{ v cm}^{-1}$  et de fréquence  $1\text{ kHz}$ .

Les courbes de constantes diélectriques  $\mathcal{E}'(T)$  ont un double "pic" à la transition, phénomène que nous avons noté dans le chapitre précédent.

En se plaçant à une température  $T_0$  (par exemple  $110\text{ K}$ ) située sur le plateau formé par la constante diélectrique, loin des régions du "gel" et de la transition, nous constatons que les valeurs de  $\mathcal{E}'$  évoluent d'une épaisseur à une autre. Les rapports entre les valeurs de  $\mathcal{E}'$  pour les échantillons utilisés peuvent atteindre le chiffre 70. Ce rapport très important, obtenu à partir des courbes  $\mathcal{E}'(T)$  présentées sur la figure 29 et relatives aux épaisseurs  $11\text{ mm}$  et  $2.84\text{ mm}$ , n'est qu'un exemple parmi tant d'autres.

Une analyse du comportement de  $\mathcal{E}'(T_0)$  en fonction du paramètre épaisseur peut se faire à partir des points portés sur la figure 30.

Il apparaît sur cette figure que l'aspect "contraint" de l'échantillon II limite le phénomène.

En ce qui concerne l'échantillon I, deux régions apparaissent :

- lorsque les échantillons ont des formes de plaquettes (épaisseur petite devant les dimensions suivant  $a_1, a_2$ )



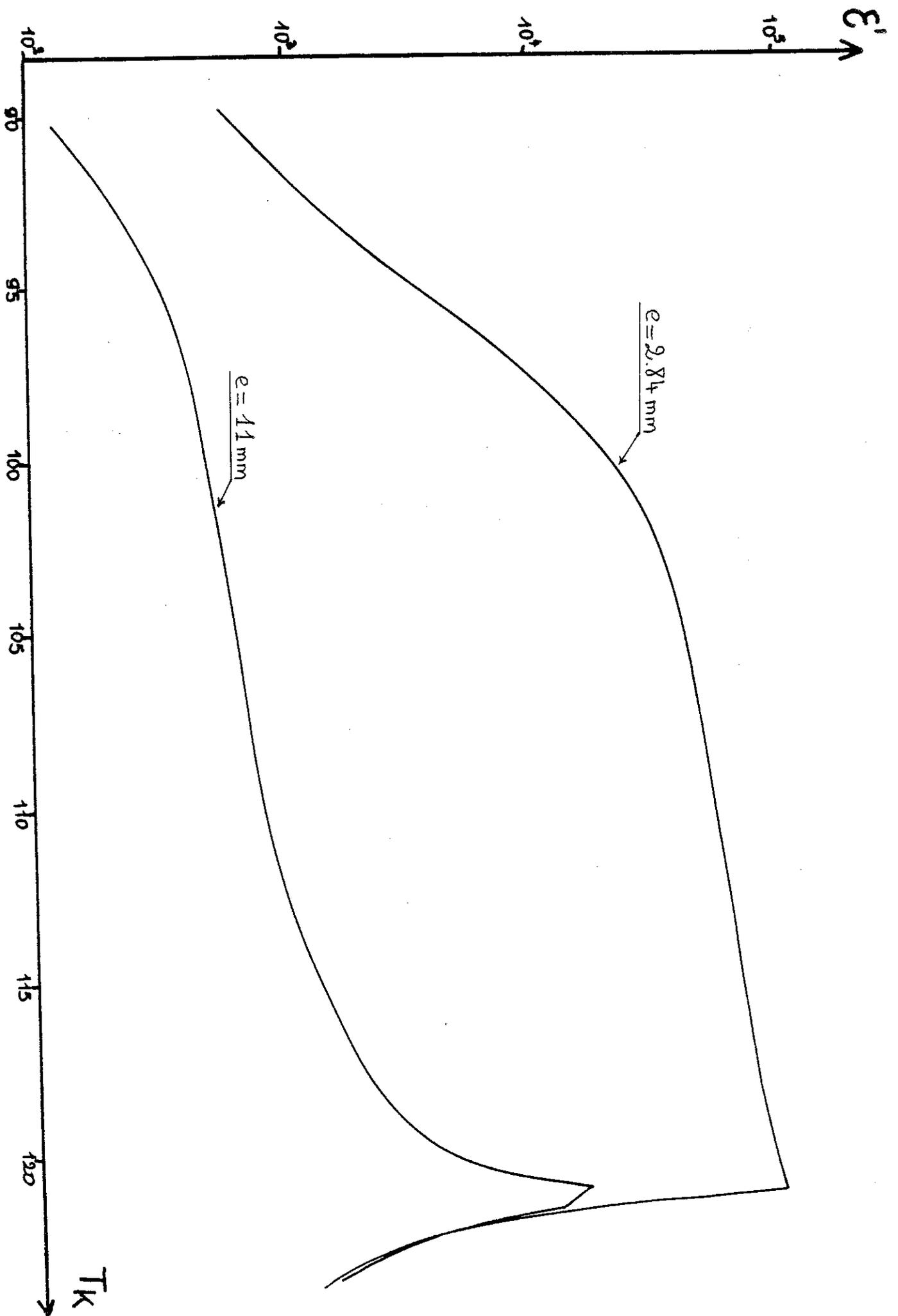


FIGURE 29. Modification de la forme de  $\epsilon'(T)$  d'un échantillon à un autre.



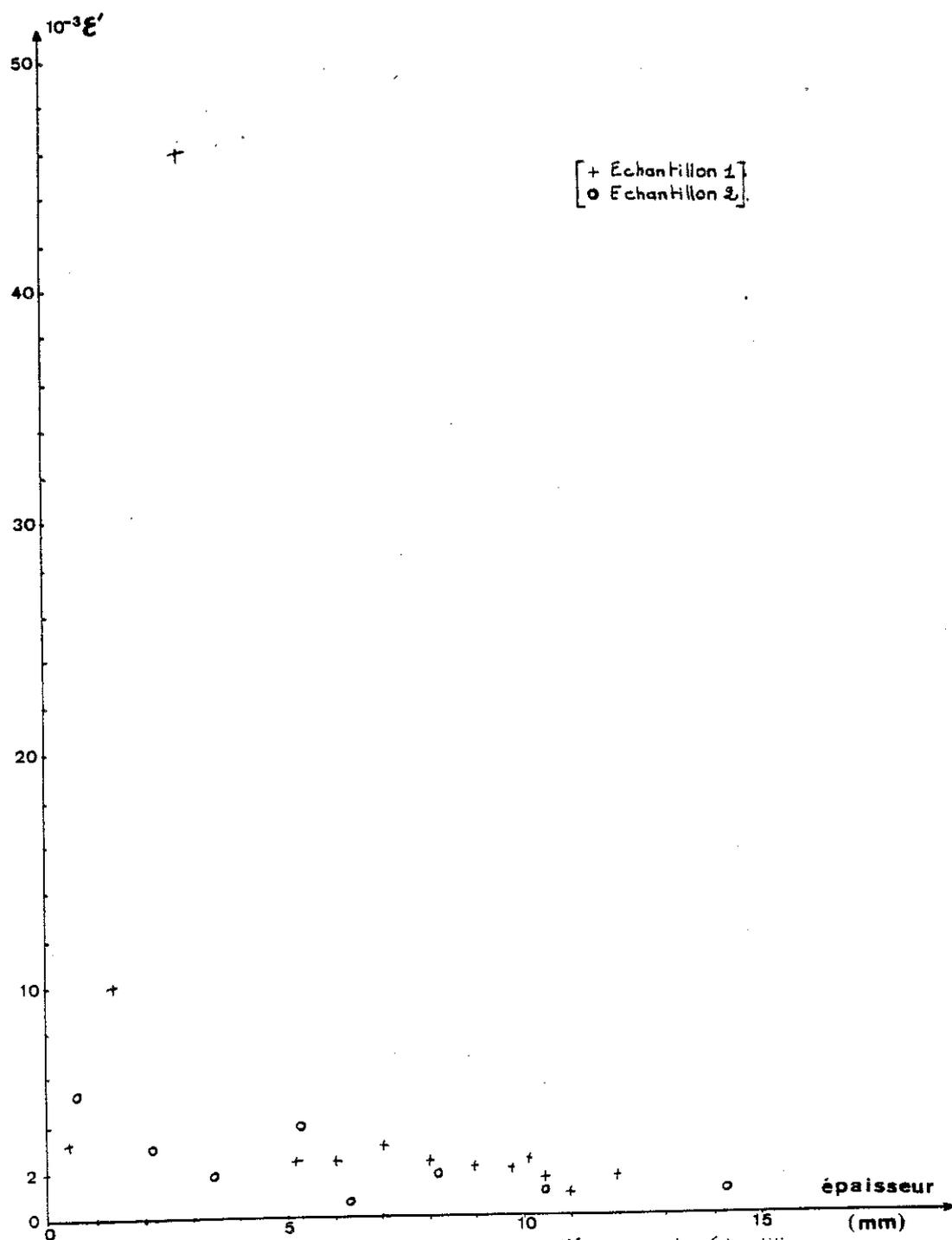


FIGURE 30. Variation de  $\epsilon'$  à  $T=110K$  en fonction de l'épaisseur des échantillons.



la valeur de  $\mathcal{E}'(T_0)$  semble croître avec l'épaisseur.  
Il est à noter que notre étude n'a pas porté sur des plaquettes très fines.

-Lorsque les épaisseurs sont supérieures aux autres dimensions de l'échantillon,  $\mathcal{E}'(T_0)$  est faible pour des formes en batonnet puis grandit lorsque la forme devient cubique.

Les valeurs maximales sont obtenues par des plaquettes dont l'épaisseur est environ la moitié des dimensions  $a_1$ ,  $a_2$ .



- Variations de  $\mathcal{E}''(T)$  en fonction de l'épaisseur :

La région de température caractérisée par une chute des valeurs de la constante diélectrique  $\mathcal{E}'$  que l'on attribue souvent à une diminution de la mobilité des parois de domaines ne manque pas d'intérêt. Cette région où il devient de plus en plus difficile de retourner la polarisation spontanée  $P_s$  demeure une mine de résultats dont l'exploitation bien qu'ayant débuté depuis fort longtemps n'est pas sur le point d'être achevée.

Le "gel" des domaines dont le début est annoncé par la température relative au maximum de  $\mathcal{E}''$  reste un problème ouvert.

Nos résultats ont montré que ce phénomène est repoussé vers les basses températures lorsque l'amplitude du champ de mesure augmente (voir paragraphe précédent).

De plus, un résultat qui ne manque pas d'intérêt et nous permet d'avancer dans la compréhension du phénomène a été obtenu durant les études en fonction du paramètre épaisseur des échantillons.

Telle qu'elle nous apparaît sur les figures 31a et 31b, la température du maximum de  $\mathcal{E}''$  ou  $\text{tg} \delta$  évolue en fonction de  $e$ . Il semble, d'après ce résultat, que le "gel" est gouverné par l'épaisseur de l'échantillon. Il s'effectue à plus basse température lorsque l'épaisseur est grande.

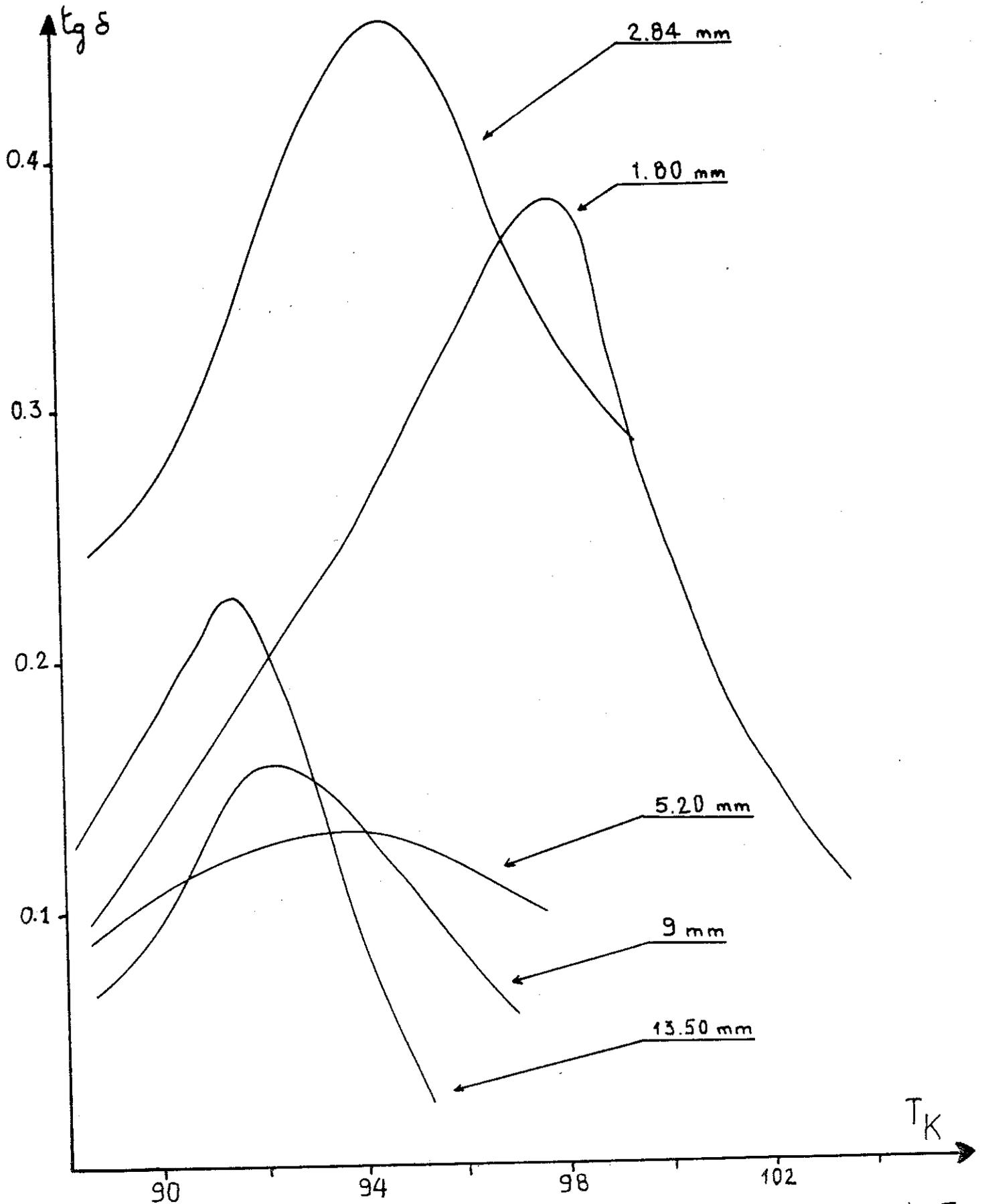


FIGURE 31a. Evolution en température du maximum de  $\text{tg } \delta$  lors de la modification de la dimension suivant l'axe ferroélectrique  $c$  des échantillons.



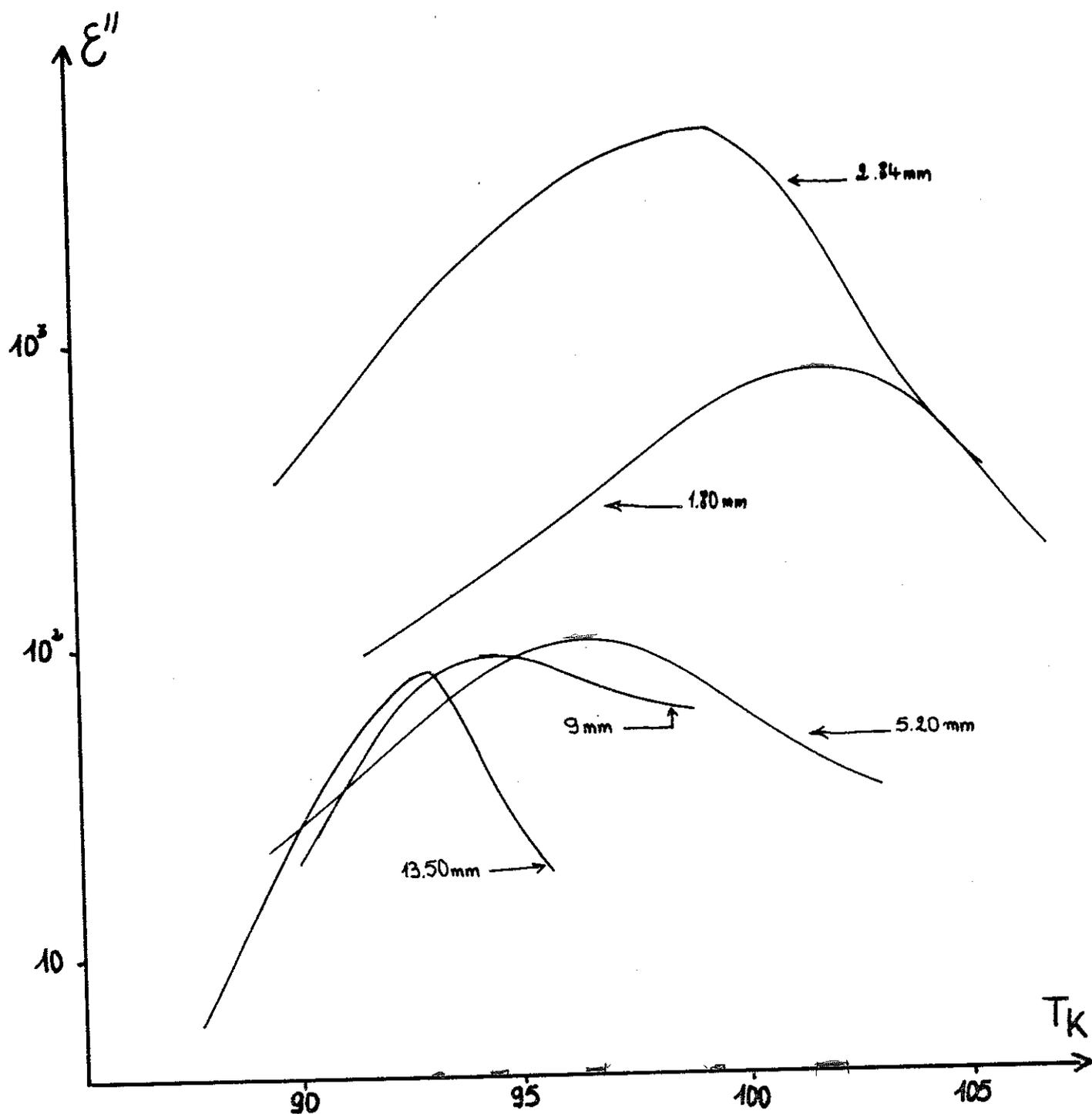


FIGURE 31b. Evolution en température du maximum de  $\epsilon''$  lors de la modification de la dimension suivant l'axe ferroélectrique c des échantillons.



#### IV.4. VARIATIONS DE $\epsilon'$ ET $\epsilon''$ AVEC LA SURFACE TOTALE DES

##### PAROIS :

Des études de constantes diélectriques  $\epsilon'$  et de constantes de pertes  $\epsilon''$  en fonction de l'amplitude du champ de mesure (cf. paragraphe IV.2.2.), nous retenons :

- que  $\epsilon'$  est indépendante de l'amplitude du champ de mesure pour des valeurs de  $E_N$  inférieures au champ seuil  $E_S$  qui a été introduit dans ce but (voir paragraphe IV.2.2b).

- qu'il est relativement facile, aux très basses températures, de définir une constante diélectrique  $\epsilon'_0$  à champ nul.

- que dans la région des très basses températures et pour des amplitudes de champ de mesure tendant vers zéro, la constante diélectrique  $\epsilon'$  varie de deux (cas de l'échantillon d'épaisseur 5.20 mm) à cinq (cas de l'échantillon d'épaisseur 1.80 mm) ordres de grandeur lorsque la température passe de 89K à 93.50 K.

Comme nos observations ont montré que le nombre de domaines ne semblait pas varier dans cette région de températures, le saut de  $\epsilon'$  relatif à un échantillon d'une épaisseur donnée ne peut être dû qu'à la variation de la mobilité des parois avec la température.

Or les résultats obtenus avec deux échantillons d'épaisseurs différentes que nous comparons entre eux ne correspondent pas forcément à un nombre de domaines (donc surfaces totales de parois) identiques.

Pour vérifier cette affirmation, nous avons utilisé le

phénomène de trempe pour obtenir à une température donnée des textures en domaines simples ne comportant qu'une seule famille de domaines (parois dans une seule direction tétragonale) dont le nombre de parois varie. Le processus est expliqué sur la figure 32.

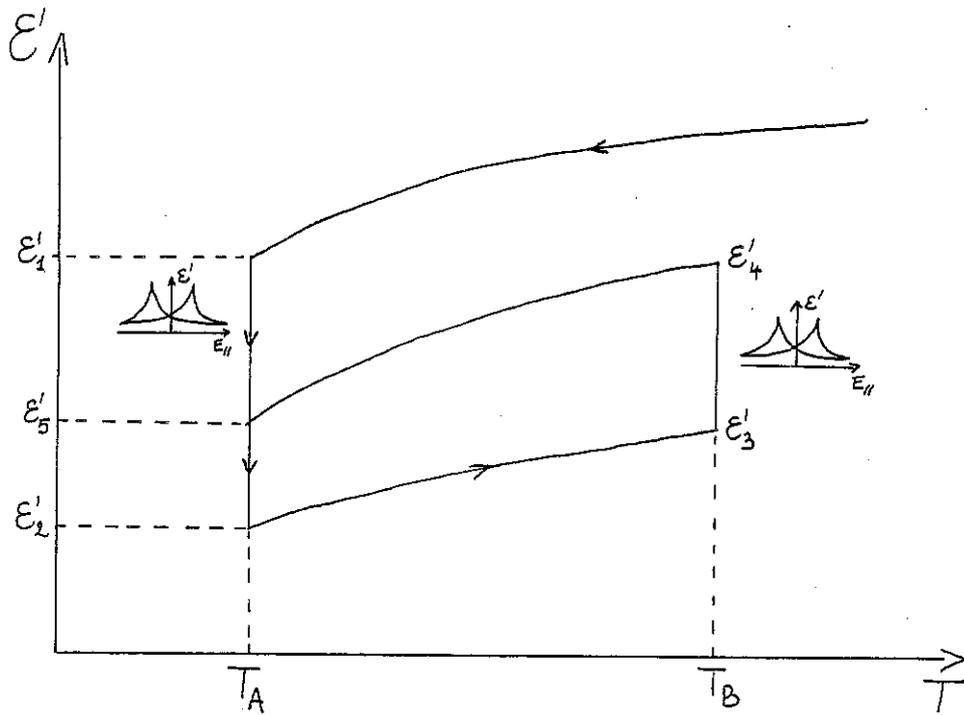


FIGURE 32. Schéma de principe utilisé dans l'étude de  $\epsilon', \epsilon''$  en fonction de la surface latérale totale des parois de domaines.

La structure en domaines, après son réarrangement à quelques degrés sous la température de transition, se stabilise à la température 116 K.

Des mesures diélectriques sont effectuées à des températures régulées par paliers successifs jusqu'à une température  $T_A$  plus basse où la constante diélectrique relevée est  $\epsilon'_1$ .

A cette température fixe, la structure en domaines est simplifiée par application d'un cycle de champ quasi-statique. Ce réarrangement complet de la texture conduit à une augmentation de la distance entre domaines, donc à une diminution de la surface latérale totale des parois. Il s'en suit une diminution de la constante diélectrique, qui, après stabilisation, vaut  $\epsilon'_2$ .

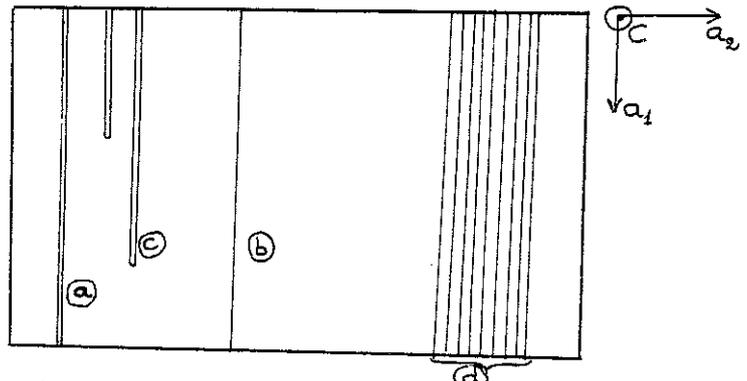
Des mesures de constante diélectrique  $\epsilon'$  sont ensuite effectuées en remontant en température jusqu'à  $T_B$  où la constante diélectrique vaut  $\epsilon'_3$ . A cette température un cycle de champ quasi-statique est à nouveau effectué. L'augmentation du nombre de domaines provoque une augmentation de  $\epsilon'$  qui vaut  $\epsilon'_4$ .

Une descente en température avec régulations par paliers et mesures diélectriques sont à nouveau effectuées jusqu'à la température  $T_A$ . A cette température, la constante diélectrique relative à la structure en domaines mise en place vaut  $\epsilon'_5$ . Ce procédé permet d'obtenir, dans les mêmes conditions de température, d'échantillon, d'électrodes, des textures en domaines

différentes pour lesquelles la constante diélectrique  $\epsilon'$  et la constante de pertes  $\epsilon''$  sont mesurées à champ continu nul, une fréquence fixe de 1 kHz et un champ alternatif de mesure de l'ordre de 1v/cm.

Le dispositif d'électrodes croisées qui fut déjà expérimenté dans le groupe (représenté par la figure 5, chapitre I), permet d'effectuer des mesures diélectriques correspondant à la surface recouverte par les électrodes observées au microscope. Ce dispositif permet d'obtenir facilement des déplacements latéraux de parois si les bords de l'échantillon ne présentent pas de défauts mécaniques.

Signalons que les textures pour lesquelles les surfaces latérales étaient estimées comprenaient (voir figure explicative) :



- des domaines a qui ont traversé tout l'échantillon dans une direction tétragonale,
- des parois isolées b,
- des domaines c s'arrêtant dans l'échantillon.

Il est difficile, dans une région telle que d où la densité de parois est élevée, de ne pas confondre les domaines a et les parois b .

De nombreuses incertitudes sont levées en suivant l'histoire de l'échantillon. Les doutes qui subsistent parfois expliquent les barres d'erreur portées sur les courbes  $\mathcal{E}'(S)$  et  $\mathcal{E}''(S)$  (figures 33 et 34).

Durant cette étude, nous avons vérifié si l'histoire précédant la mesure de  $\mathcal{E}'$ ,  $\mathcal{E}''$  à  $T_A = 89.87$  K (température qui fut retenue) jouait un rôle :

Il a été observé que pour une même surface latérale totale de parois obtenue dans des conditions différentes (cycles de champ effectués à deux températures différentes, descente en température jusqu'à  $T_A$  par paliers régulés et une descente rapide avec stabilisation à cette température pendant un jour) les constantes diélectriques qui furent obtenues sont comparables. De même, pour une même surface latérale totale de parois, le nombre de domaines  $c$  (donc le nombre d'extrémités) ne semble pas un paramètre important.

En se souvenant qu'à une température donnée, la constante diélectrique  $\mathcal{E}'$  est indépendante de l'amplitude du champ de mesure pour des valeurs de  $E_N$  situées en-dessous du champ seuil  $E_S$  dont la valeur est supérieure à 1v/cm pour des températures basses telles que celle qui fut retenue pour les mesures en fonction de la surface latérale totale des parois, nous pouvons confondre, dans ce cas, la constante diélectrique mesurée à 1v/cm et la constante diélectrique définie à champ nul.



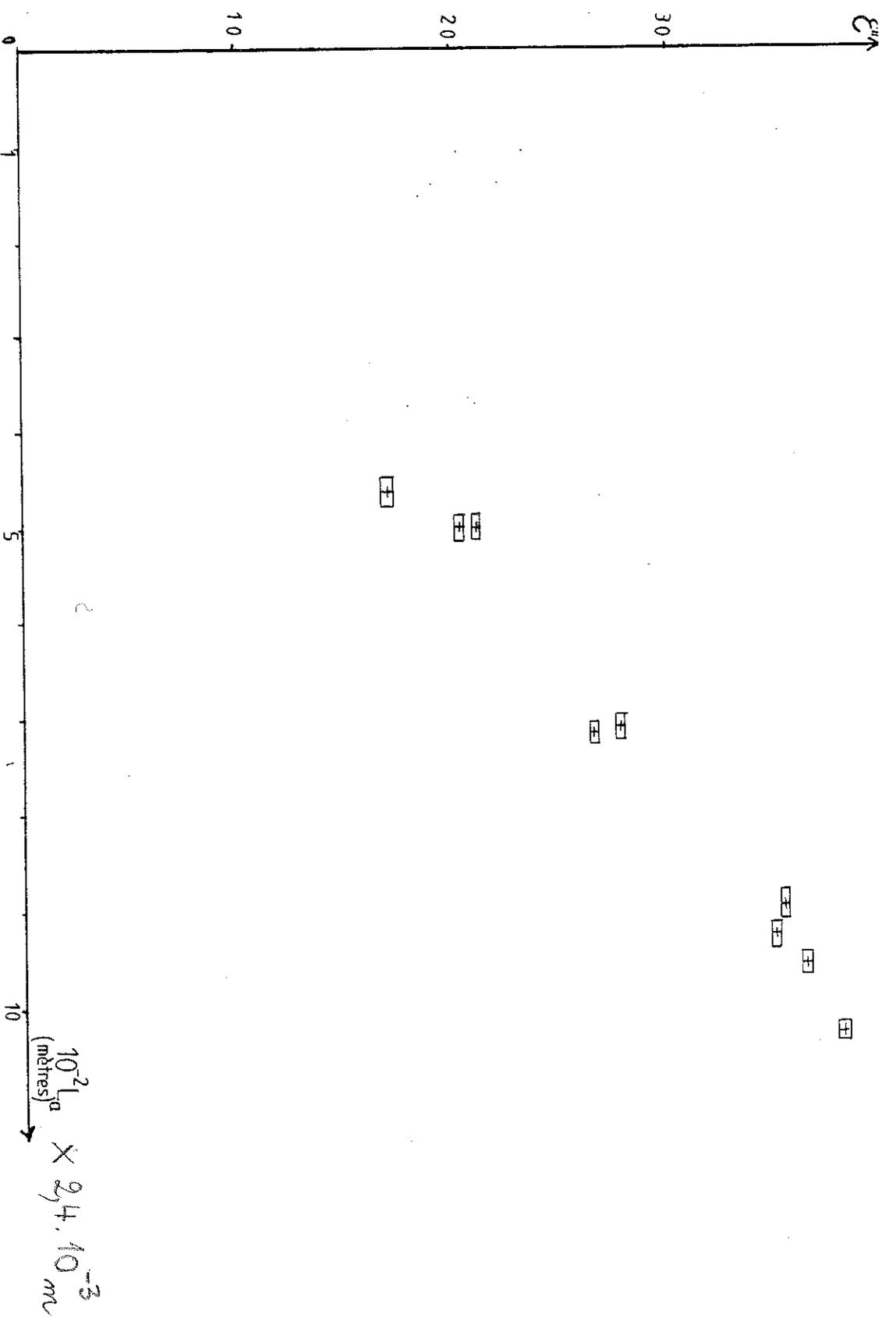


FIGURE 33.  $\epsilon''$  en fonction de la longueur totale (mesurée dans une direction tétragonale a) des parois de domaines.







Les résultats des figures 33 et 34 obtenus sur l'échantillon étudié, d'épaisseur  $e = 2.40$  mm et de surface recouverte par les électrodes de  $(6 \times 6.20)$  mm<sup>2</sup>, permettent d'affirmer, qu'à  $T_A = 89.87$  K,

$\epsilon'$  et  $\epsilon''$  peuvent s'écrire :

$$\epsilon'_0 \# \epsilon'(E_N = 1 \text{ v.cm}^{-1}) = \epsilon'_1 + \alpha L_a$$

$$\epsilon''_0 \# \epsilon''(E_N = 1 \text{ v.cm}^{-1}) = \epsilon''_1 + \beta L_a$$

où  $L_a$  est la longueur totale des parois (en mètres).

$\alpha$  et  $\beta$  sont les pentes des droites obtenues :

$$\alpha = (850 \pm 100) \text{ m}^{-1} \text{ et } \beta = (380 \pm 10) \text{ m}^{-1}$$

L'extrapolation de ces droites permet la définition de

$\epsilon'_1$  et  $\epsilon''_1$  (constantes diélectrique et de perte en l'absence de parois) :

$$\epsilon'_1 = 45 \pm 5 \quad \text{et} \quad \epsilon''_1 = 1 \pm 1$$

Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs mesurées à la température  $T_A$  lorsque l'échantillon devenait monodomaine par application d'un champ continu  $E_{//}$ .

Les constatations faites ultérieurement permettent de supposer que les quantités  $\epsilon'_0 - \epsilon'_1$  et  $\epsilon''_0 - \epsilon''_1$  résultent d'un déplacement latéral de paroi d'amplitude  $dx$  pour un champ appliqué  $dE$  (identique pour toutes les parois).

Nous aurons

$$\alpha L_a = \frac{2 P_s L_a dx}{\epsilon_0 S dE}$$

L'utilisation de cette relation et des valeurs numériques

$$dx = \frac{\epsilon_0 A \alpha' dE}{2 P_s}$$

obtenues à partir de la figure 34, nous conduit pour  $T_A = 89.87K$ ,  $P_S = 4.8 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  et le champ appliqué ( $1v/cm$ ,  $1 \text{ kHz}$ ) à une amplitude de vibration latérale de parois de  $6A^\circ$ , ce qui correspond à une mobilité de :  $0.6 \mu\text{m/s}$ .

#### IV.5. COMPORTEMENT DE $\mathcal{E}'$ ET $\mathcal{E}''$ AU COURS DES DÉPLACEMENTS LATÉRAUX DE PAROIS

Durant le déroulement de l'expérience sur les variations de la constante diélectrique  $\mathcal{E}'$  et de la constante de pertes  $\mathcal{E}''$  en fonction de la surface latérale totale des parois (décrite au paragraphe IV.4), nous avons pu suivre les déplacements latéraux de parois tout en mesurant simultanément la capacité du cristal (donc  $\mathcal{E}'$ ) et les pertes  $\text{tg}\delta$ .

Le résultat auquel nous avons abouti nous permet de conclure que ce sont les pertes  $\text{tg}\delta$  qui décrivent le mieux les déplacements latéraux de parois. En effet, lorsqu'une paroi est en mouvement latéral, la constante de pertes  $\mathcal{E}''$  (ou  $\text{tg}\delta$ ) passe par un maximum (représenté par le point A sur la figure 35). Les pertes  $\text{tg}\delta$  chutent lorsque la paroi est piégée. Mais au moment où elle se libère de son piège (le point B sur la figure 35), on constate que les pertes réaugmentent et atteignent une valeur assez importante (le point C sur la figure 35) qui correspond au maximum de la force d'interaction entre cette paroi et les parois des domaines métastables qui provoque leur mise en mouvement. Selon le nombre de parois mis en jeu dans l'interaction,

les pertes  $\text{tg}\delta$  prennent des valeurs plus ou moins importantes. Nous avons constaté que les pertes  $\text{tg}\delta$  se trouvent multipliées par  $n$  lorsqu'il y a mise en mouvement de  $n$  parois.

Hormis le mouvement collectif des parois, la capacité, quant à elle, n'est pas en mesure de rendre compte des différentes phases d'un déplacement de parois.

Sur la figure 35, nous avons reporté les évolutions de la capacité du cristal et des pertes au cours du temps après la modification du champ continu.

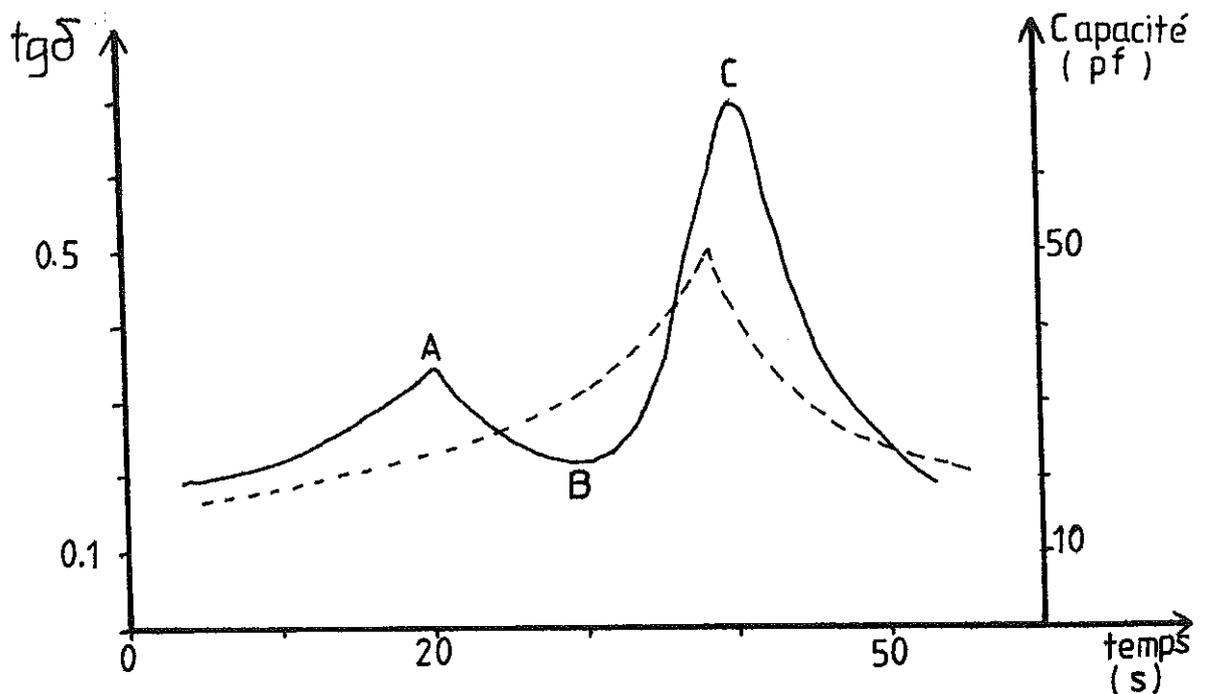


FIGURE 35. Evolutions de la capacité et des pertes d'un cristal après modification de l'amplitude du champ continu de  $-160 \text{ v.cm}^{-1}$  à  $+160 \text{ v.cm}^{-1}$ .



CHAPITRE V

SIGNIFICATION DE  $\epsilon'$  ET  $\epsilon''$  DANS LA

PHASE FERROELECTRIQUE



Les résultats obtenus seront discutés en distinguant trois régions de températures que nous avons jugé utile de dissocier : la région de "très basses températures" située en dessous de la température  $T_G$  marquant le début du "gel" des domaines, la région de températures située au-dessus du "gel" appelée le "plateau" (transition exclue) et enfin le "gel" lui-même.

v.1.  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  DANS LA REGION DE "TRES BASSES TEMPERATURES" :

Les conclusions auxquelles nous avons abouties :

- indépendance de  $\epsilon'$  avec l'amplitude du champ de mesure sur une ou plusieurs décades,
- dépendance linéaire de  $\epsilon'$  avec la surface latérale de paroi pour une amplitude de champ  $E_N$  tendant vers zéro, nous permettant de penser que, dans la région de "très basses températures", la mobilité des parois constitue le principal paramètre responsable des modifications observées de la constante diélectrique  $\epsilon'$  (relatives au même champ) lorsque la température varie.

Examinons comment les modèles proposés au chapitre I pour les parois peuvent expliquer ces résultats.

Selon Fedosov et Sidorkin, la chute de la mobilité des parois est due à l'accroissement de la barrière d'énergie lorsque la température décroît.

Dans le modèle des quasi-dislocations, cela correspondrait à une modification du champ critique nécessaire à leur mise en mouvement.

Les autres résultats connus à ces températures tels que les variations de  $\epsilon''$  (ou  $\tan \delta$ ) et du champ seuil  $E_S$  en

fonction de l'épaisseur des échantillons (à une température fixée) ne se produisent pas pour un même nombre de parois. Cependant, la loi en température du champ seuil  $E_s$  est, pour des épaisseurs différentes, une loi comparable à celle du champ critique de mise en mouvement d'une quasi-dislocation dans son plan de glissement.

L'analyse des courbes données par la figure 28 montre que le champ seuil, dans cette région de températures, ne semble pas dépendre du paramètre épaisseur : la température est le paramètre le plus influant.

Le comportement de  $E_s$  en température peut être expliqué par des déplacements visqueux de quasi-dislocations dans leurs plans de glissement. La décroissance de la température provoque l'augmentation de la viscosité et il devient de plus en plus difficile aux parois de se déplacer.

Les temps de relaxation obtenus dans cette région, quant à eux, peuvent être directement liés aux mouvements de parois. L'importance du temps de leur mise à l'équilibre sous excitation sinusoidale est corrélée à leur déplacement visqueux.

## V.2. $\epsilon'$ ET $\epsilon''$ SUR LE PLATEAU

Outre la valeur élevée de la constante diélectrique  $\epsilon'$ , la région de température s'étendant entre la transition et le "gel", connue sous le nom de "plateau", est

caractérisée par des valeurs de  $\text{tg}\delta$  pas très importantes.

Les observations optiques effectuées dans cette zone de température ont montré, dans les cristaux possédant des zones monodomaines aux "très basses températures", que la texture subissait des modifications. Après le changement de l'amplitude du champ de mesure (passage d'une faible à une forte valeur de  $E_v$ ), les extrémités de domaines qui étaient initialement bloquées se libèrent de leurs pièges et les domaines envahissent toute la région.

Les variations du champ seuil  $E_S$  dans cette zone de températures peuvent être corrélées à la modification de la texture en domaines.

L'effet très important que nous avons mesuré en fonction de l'épaisseur des échantillons (se rapporter à la figure 29 du chapitre IV) :  $\mathcal{E}'(2.74 \text{ mm}) = 70 \mathcal{E}'(11 \text{ mm})$  (valeurs relevées à  $T_0 = 110 \text{ K}$ ) ne peut être mis seulement sur le compte du nombre de parois : la mobilité devenant importante dans cette zone de températures joue aussi un rôle très important. L'exemple type est la contribution des déplacements latéraux de parois à la constante diélectrique  $\mathcal{E}'$  (qui fut vérifiée expérimentalement par la diffraction  $\chi$  différentielle).

Compte-tenu de la dispersion des valeurs mesurées de  $\mathcal{E}'$  en fonction de l'épaisseur des échantillons (à la température  $T_0$ ), l'effet de l'épaisseur n'est pas évident. Des questions se posent sur la nature des textures en domaines mises en place dans les différents

échantillons : les épaisseurs à fortes valeurs de  $\epsilon'$  correspondent-elles à une situation privilégiée entre des lignes de quasi-dislocations bloquées sur les surfaces ("pinning" de surface) (cas des échantillons dont la dimension suivant l'axe c est petite devant la dimension suivant un axe a) et des lignes en interactions avec les bords de l'échantillon (cas des échantillons dont la forme est proche du cube ou bien allongée) ou bien cet effet est-il dû aux textures en domaines créées pour ces formes d'échantillons dont les réponses sont particulièrement importantes ?

Les temps de mise à l'équilibre des paramètres mesurés peuvent être expliqués par :

- une nucléation de domaines et leur propagation (lors du passage de 1 v/cm à 12 v/cm) ;
- une disparition en un temps bref d'un certain nombre de domaines qui laisse les domaines (ou parois) en des positions d'instabilité et si on se souvient des interactions entre parois, le mécanisme de rapprochement de deux parois lorsqu'elles sont à des distances inférieures à 20  $\mu\text{m}$  se fait de plus en plus lentement.
- une simple recherche d'équilibre moyen entre des parois en interaction.
- un mélange des propositions précédentes.

LE "GEL" DES DOMAINES :

Il est maintenant généralement admis que le début du "gel" des domaines est repéré par la température correspondant à la valeur maximale de  $\text{tg } \delta$  (ou  $\mathcal{E}''$ ).

Bien que plusieurs explications furent données à ce phénomène (changement de phase dans la paroi ; champ critique de mise en mouvement d'une quasi-dislocation dans son plan de glissement), des questions restent posées sur le processus microscopique réel.

Une synthèse des différents résultats obtenus nous permet d'avancer dans la compréhension du phénomène. Nous nous limiterons aux plus significatifs :

a. Les maxima de  $\mathcal{E}''(T)$  suivant l'amplitude du champ de mesure se produisent à des températures d'autant plus basses que  $E_{\perp}$  est élevé. Les courbes obtenues correspondent toutes à la même structure en domaines.

b. Avec une augmentation du taux d'impuretés de  $\text{Cr}^{3+}$ , il a été observé une chute des maxima de  $\text{tg } \delta$  vers les basses températures (47). Nous pensons que ces évolutions ont de grandes chances de se produire pour des textures de diverses surfaces totales de parois.

c. Les maxima de  $\mathcal{E}''(T)$  obtenues pour des champs continus différents se produisent aussi à des températures plus basses lorsque la valeur de  $E_{//}$  augmente. Ces évolutions se produisent de manière sûre pour des textures en domaines dont le nombre de parois est variable (donc

surface latérale totale variable).

d. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente, le maximum de  $\text{tg } \delta$  (ou  $\mathcal{E}''$ ) chute vers les basses températures.

La méconnaissance du nombre de parois ne nous permet pas d'affirmer que la variation de  $\mathcal{E}''(e)$  en température se produit pour une même surface latérale de parois. Cependant, nous retiendrons que l'évolution continue de ces maxima en température a été obtenue avec des échantillons différents d'un même cristal initial et que les modifications de la constante diélectrique observées sur le plateau ne semblent guère altérer leur évolution en température.

Les deux modèles compétitifs (changement de phase dans la paroi et champ critique de mise en mouvement d'une quasi-dislocation) qui ont été proposés pour expliquer le phénomène de "gel" des domaines ne sont pas en mesure de rendre compte de toutes les variations de  $\mathcal{E}''$  citées. Le modèle de Fedosov, en plus d'un manque de preuve sur l'existence réelle d'une transition de phase dans la paroi à plusieurs dizaines de degrés Kelvin en-dessous de la transition, n'explique pas intrinsèquement la modification de la température du "gel" avec l'amplitude du champ de mesure. Un autre modèle, mettant en jeu des interactions entre les parois et des défauts pris dans la

direction  $[001]$ , est proposé, mais aucune preuve de l'existence de tels défauts n'est donnée. En fait les défauts qu'ils prennent varient en fonction du problème à traiter:

- des défauts ponctuels provenant du milieu environnant au cristal et se diffusant avec des temps de relaxation déterminés sont pris pour expliquer le comportement de la constante diélectrique  $\mathcal{E}'$  avec le champ de mesure (47).
- des lignes de défauts parallèles à l'axe ferroélectrique  $c$  sont pris pour expliquer la variation du maximum de la constante de pertes  $\mathcal{E}''$  en fonction de l'amplitude du champ de mesure (48) ;
- etc .

L'énoncé pourrait être plus long vu que la littérature russe est prolifique sur la question.

Quant au modèle basé sur les champs critiques de mise en mouvement des quasi-dislocations, il permet d'expliquer qualitativement les lois en température et en amplitude du champ de mesure. Il peut être utilisé aussi pour expliquer les lois en épaisseur en introduisant des singularités sur les bords des échantillons : ancrage des quasi-dislocations existant dans les parois et à leurs extrémités sur les surfaces des échantillons. Par contre pour l'effet des impuretés, une étude de leur localisation et de leurs interactions avec les quasi-dislocations est à poursuivre.



C O N C L U S I O N



Ce travail, dont le but initial était l'étude de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et de la constante de pertes  $\epsilon''$  dans la phase ferroélectrique du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en fonction de la dimension des échantillons suivant l'axe c (ou épaisseur), nous a permis d'accéder à diverses informations qui pourront être utilisées pour la compréhension de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

La preuve de la complémentarité de l'observation optique des textures en domaines aux mesures diélectriques est, une fois de plus, prouvée. Elle a permis de voir que les textures obtenues pour des échantillons dont la forme est proche du cube ou allongée dans la direction de l'axe c sont très compliquées : les parois de domaines ne traversent pas tout l'échantillon dans la direction c, des zones monodomaines se créent.

Ces formes particulières de textures expliquent la divergence de certains résultats publiés. Il est évident que les dimensions des échantillons utilisés au cours des expériences devraient être mentionnés dans tous les résultats publiés.

Nos études ont confirmé la contribution importante des domaines à la constante diélectrique sur le "plateau". Malheureusement, malgré les variations très importantes (dans un facteur 70) qui furent obtenues pour des échantillons issus d'un même cristal de départ, nous n'avons pas pu dégager de façon claire le ou les paramètres responsables de cette contribution.

C'est avec des échantillons dont les dimensions dans une direction tétragonale a sont le double de l'épaisseur

(plaquettes épaisses) que furent obtenues les valeurs élevées de  $\mathcal{E}'$ . Nous pouvons affirmer, pour ces échantillons, que les problèmes liés à l'équilibre des textures en domaines deviennent très importants avec des temps de relaxation pouvant atteindre quelques dizaines de minutes. Cela explique certaines dispersions des résultats publiés qui dépendent fortement des procédés expérimentaux utilisés.

Ce travail a montré, qu'aux très basses températures, la constante diélectrique  $\mathcal{E}'$  et la constante de pertes  $\mathcal{E}''$ , pour des amplitudes de champ de mesure tendant vers zéro, sont des lois linéaires de la surface latérale totale des parois. Celles-ci sont en interaction entre elles aussi bien dans cette zone de températures que sur le plateau.

Il a montré en plus que les déplacements latéraux de parois sont assez bien décrits par les pertes  $\text{tg } \delta$ .

Nos études ont montré que le modèle lié aux quasi-dislocations semble mieux adapté pour fournir des explications à tous les phénomènes se rapportant aux domaines et à leurs parois aussi bien dans la région du "gel" et dans la région de "très basses températures". Il a l'avantage sur le modèle de Fedosov (transition de phase dans la paroi) de ne pas introduire trop de paramètres pour expliquer par exemple les variations du maximum de  $\mathcal{E}''$  avec l'amplitude du champ de mesure et de plus, il permet de fournir une explication aux temps de relaxation importants obtenus dans la région de "très basses températures". Cependant le modèle des champs critiques de mise en mouvement des quasi-dislocations possède des limites : pour expliquer les

résultats obtenus en épaisseur, il faudra introduire des singularités sur les surfaces des échantillons (lignes de quasi-dislocations bloquées sur les surfaces).

Notre travail suggère la poursuite de travaux tels que :

- dans la zone de très basses températures, des expériences comme celle décrite au paragraphe IV.4 permettent d'atteindre les réponses des parois.
- Des expériences de diffraction de la lumière par les domaines (du style Hill et Ishiki) permettront la connaissance du nombre moyen de parois : ce qui faciliterait la discussion des résultats obtenus.
- Des études de l'arrangement de défauts dans les parois de domaines et d'expériences mettant en évidence leur interaction avec les quasi-dislocations seront nécessaires pour la compréhension du "gel" des domaines.
- d'autres études sur des échantillons dont les dimensions suivant  $a_1$  et  $a_2$  changent tandis que l'épaisseur demeure constante, permettront de trancher entre les différents rôles joués par l'épaisseur et la forme des échantillons dans l'établissement de la structure en domaines.
- Enfin, il reste à approfondir les phénomènes qui semblent exister au voisinage de la transition (les deux maxima de  $\epsilon'$ ).



A N N E X E    A

P R O P R I E T E S   D U    $\text{KH}_2\text{PO}_4$



## A1 PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

La structure du KDP à la température ambiante fut déterminée par West (2) en 1930. La confirmation a été apportée par les travaux ultérieurs de Frazer et Pepinsky (3) (rayons X), Bacon et Pease (4) (diffraction neutronique), et le groupe d'Edinbourg (5) qui a fait une investigation systématique de la structure en fonction de la température et de la pression. Le groupe d'espace est  $I\bar{4}2d$  qui appartient à la classe  $\bar{4}2m$  (quadratique). La cellule élémentaire (figure 36a) comporte quatre unités formulaires ou groupements  $KH_2PO_4$  et ses dimensions, déterminées par Ubbelohde et Woodward en 1947 (6), sont :

$$a_1 = a_2 = 7.453 \text{ \AA} \text{ et } c = 6.959 \text{ \AA} \text{ à } 300K$$

On peut également choisir les axes  $a'_1$  et  $a'_2$  déduits de  $a_1$  et  $a_2$  par une rotation de  $45^\circ$  autour de  $c$ . Dans ce cas, on aura dédoublement du nombre d'unités formulaires formant la cellule, et le groupe d'espace se notera  $F\bar{4}d2$ . Les nouvelles dimensions de la maille sont :

$$a'_1 = a'_2 = 10.534 \text{ \AA} \text{ et } c = 6.954 \text{ \AA}$$

La structure peut être décrite facilement si on suppose qu'elle est formée de potassium et de groupements  $PO_4$ .

Les phosphates  $PO_4$ , distants de  $c/4$ , ont la forme de tétraèdres presque réguliers (comprimés d'environ 2 % le long de l'axe  $c$ ). Les phosphores et les potassiums sont situés verticalement le long d'un axe  $c$  et sont séparés d'une hauteur de  $c/2$ .

Les hydrogènes sont situés entre deux oxygènes de deux

groupements  $\text{PO}_4$  voisins et constituent un réseau de liaisons hydrogènes. L'étude aux neutrons a montré que la probabilité de distribution des hydrogènes est très étalée le long de la liaison inter-oxygènes. Ceci indique que le potentiel dans lequel évoluent les protons est très anharmonique ; le problème de savoir s'il possédait un ou deux minima est resté longtemps ouvert.

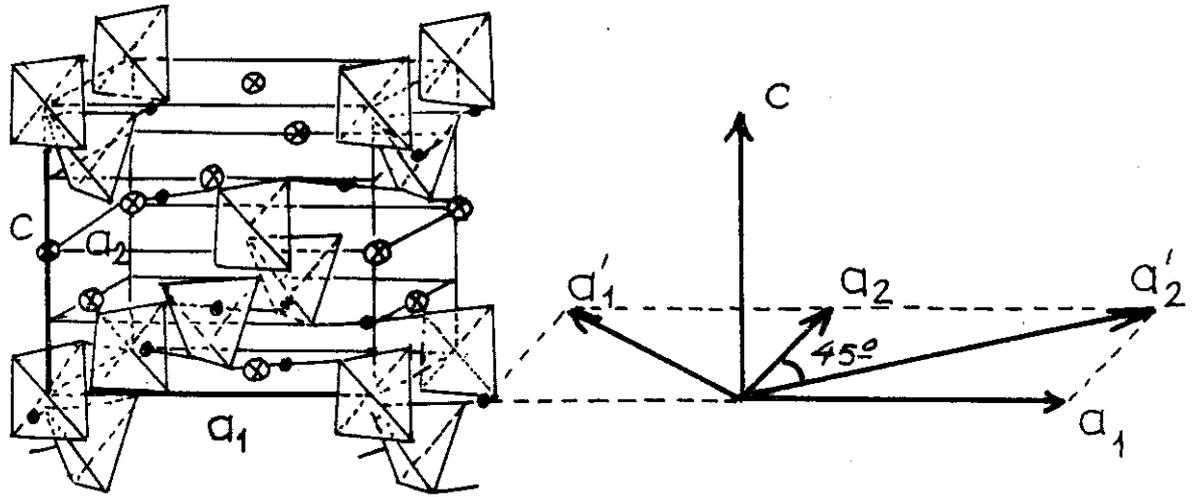
L'expérience récente de Nelmes et collaborateurs (7) est en faveur de la solution à deux minima.

Pour des températures inférieures à 122K, le cristal devient ferroélectrique. La structure est alors orthorhombique (groupe d'espace  $Fdd2$  qui appartient à la classe  $mm2$ ) par suite d'un cisaillement de la maille quadratique perpendiculairement à l'axe  $c$  : les axes  $a'_1$  et  $a'_2$  sont alors de longueurs inégales.

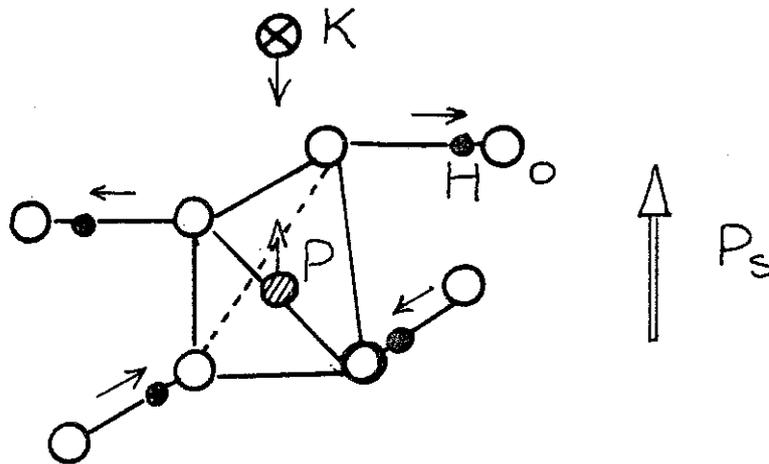
$$a'_1 \longrightarrow a = 10.540 \text{ \AA} \text{ à } 77\text{K}$$

$$a'_2 \longrightarrow b = 10.458 \text{ \AA} \text{ à } 77\text{K}$$

Les protons ne sont plus au centre des liaisons inter-oxygènes, mais se déplacent comme indiqué sur la figure 36b. Le phosphore et le potassium se déplacent en sens inverse le long de  $c$  et sont en grande partie responsables de la polarisation spontanée  $P_s$  qui apparaît parallèlement à l'axe ferroélectrique  $c$ .



a. maille élémentaire du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (phase paraélectrique)  
(d'après J. West)



b. liaison entre la polarisation spontanée  $P_s$  et les déplacements atomiques

FIGURE 36.



A2. STRUCTURE EN DOMAINES :

Suivant la façon dont s'ordonnent les hydrogènes, et donc le sens de déplacement des phosphores et des potassiums, la polarisation peut prendre les valeurs  $+P_S$  et  $-P_S$  auxquelles correspondent les domaines ferroélectriques.

Le nombre d'orientations de la polarisation (qui n'est autre que le nombre de familles de domaines) est aisément calculable dans une transition classique. Il est égal au rapport entre l'ordre du groupe ponctuel  $G_P$  de la phase paraélectrique et l'ordre du groupe ponctuel  $G_F$ , de la phase ferroélectrique (8). Ces divers domaines sont délimités par des parois dont la disposition peut être prévue à partir du changement de symétrie cristalline à la transition (9).

Parmi les différents éléments de symétrie de la phase haute température, certains sont conservés dans la phase basse température, les autres sont modifiés ou perdus. Ceux qui ont été perdus changent la maille d'un domaine (+) en celle d'un domaine (-).

Dans le KDP c'est l'axe  $\bar{4}$  qui est modifié pour devenir un axe d'ordre 2 : il en résulte quatre orientations possibles de la maille, deux correspondant à une polarisation ( $+P_S$ ) et deux à une polarisation ( $-P_S$ ) (cf. figure 37), c'est-à-dire deux familles de domaines dont les parois sont parallèles respectivement aux axes tétragonaux  $a_1$  et  $a_2$ .

Les domaines ont la forme de lames parallèles,



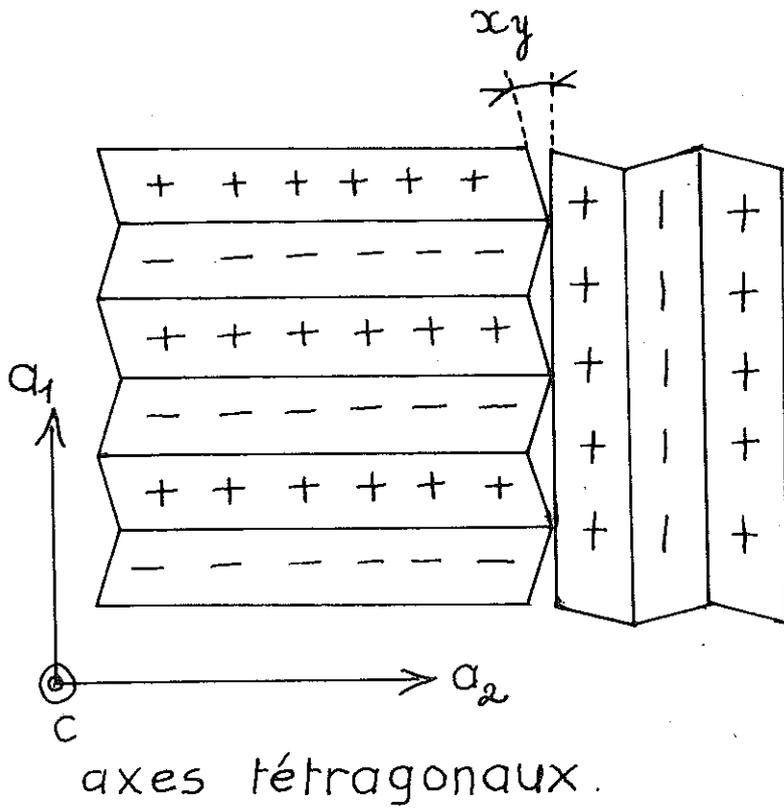
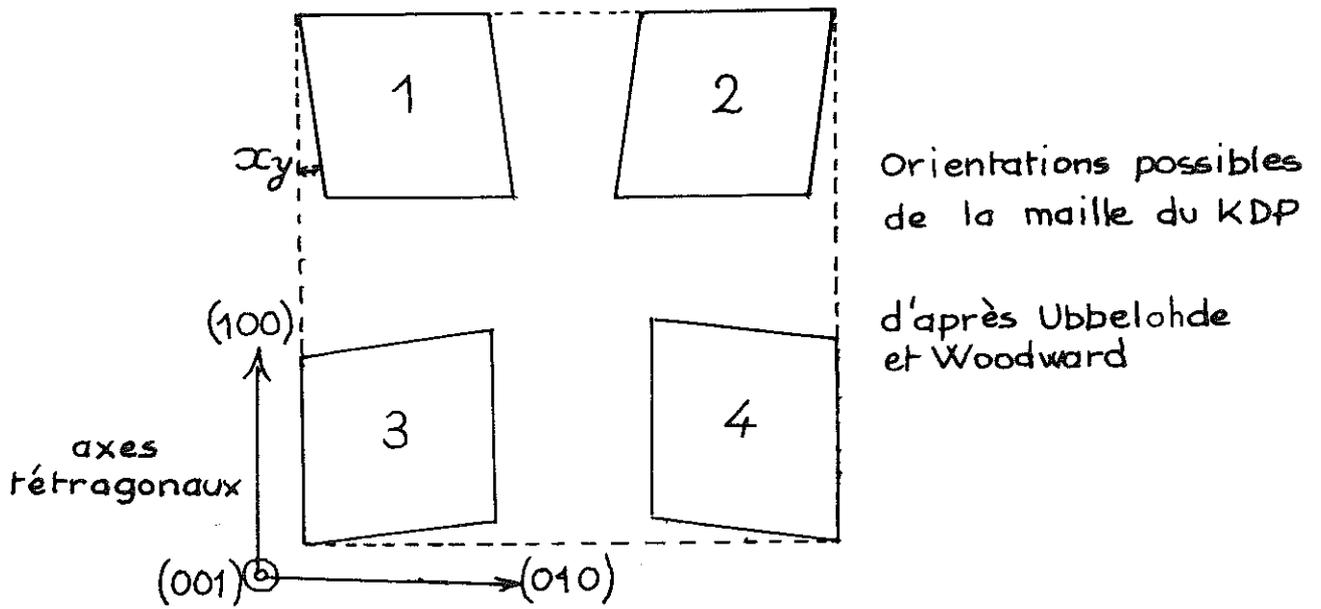


FIGURE 37



d'épaisseur variable allant de quelques microns à 10 microns environ.

En général ils traversent tout le cristal suivant la direction de l'axe ferroélectrique  $c$  en raison de l'importance de l'énergie électrostatique due à la polarisation spontanée  $P_s$ .

A3.

### TRANSITION

Le modèle dû à Bacon et Pease (4) expliquant le mécanisme de la transition est maintenant généralement accepté.

Ce modèle stipule que les hydrogènes, en s'ordonnant, entraînent un déplacement des ions lourds (phosphore et potassium) provoquant ainsi l'apparition d'une polarisation macroscopique.

Le schéma du processus est représenté par la figure 36b.

Le rôle clef joué par les hydrogènes dans le mécanisme de la transition est mis en évidence par la substitution isotopique de deutération qui provoque l'augmentation de la température de transition d'environ 100 K. (10).

La détermination de l'ordre de la transition ne fut pas immédiate. Pendant longtemps, elle était considérée du second ordre. Il a fallu attendre l'année 1971, date à laquelle Benepe et Reese (11) apportèrent la preuve d'une transition du premier ordre par des mesures calorimétriques.

Depuis, on note plusieurs confirmations. Nous pouvons citer les mesures dilatométriques de Kobayashi (12), les

mesures de biréfringence de Vallade (13), les mesures de déformation spontanée par diffractométrie  $\gamma$  de Bastie (14), etc .

La représentation dans un diagramme température, champ électrique, des courbes à polarisation constante (isopols) déduites des mesures diélectriques à différentes pressions a permis à V.H. Schmidt de mettre en évidence l'existence d'un point tricritique dans le KDP pour une pression d'environ 2.3 kbar (15) et de plus, elle montre que l'ordre de la transition se trouve changé pour des pressions situées de part et d'autre de la valeur déterminée.

Cette mesure d'exploitation des résultats permet de trancher de manière sûre entre une transition du premier ordre et une transition du second ordre.

Une vérification de ce résultat fut réalisée sur un diffractomètre neutron (instrument S21 installé à l'I.L.L.) par Bastie et collaborateurs. La mesure des variations du cisaillement spontanée  $U_{xy}$  et celle de la dilatation thermique le long de l'axe c ( $U_{zz}$ ) en fonction de la pression et de la température confirment ce résultat et permettent d'estimer la pression tricritique à 2.8 kbar (16).

Une mesure complète du diagramme de phase dans les plans E, T et P a été réalisée récemment par biréfringence (17).

En ce qui concerne la théorie, tous les modèles

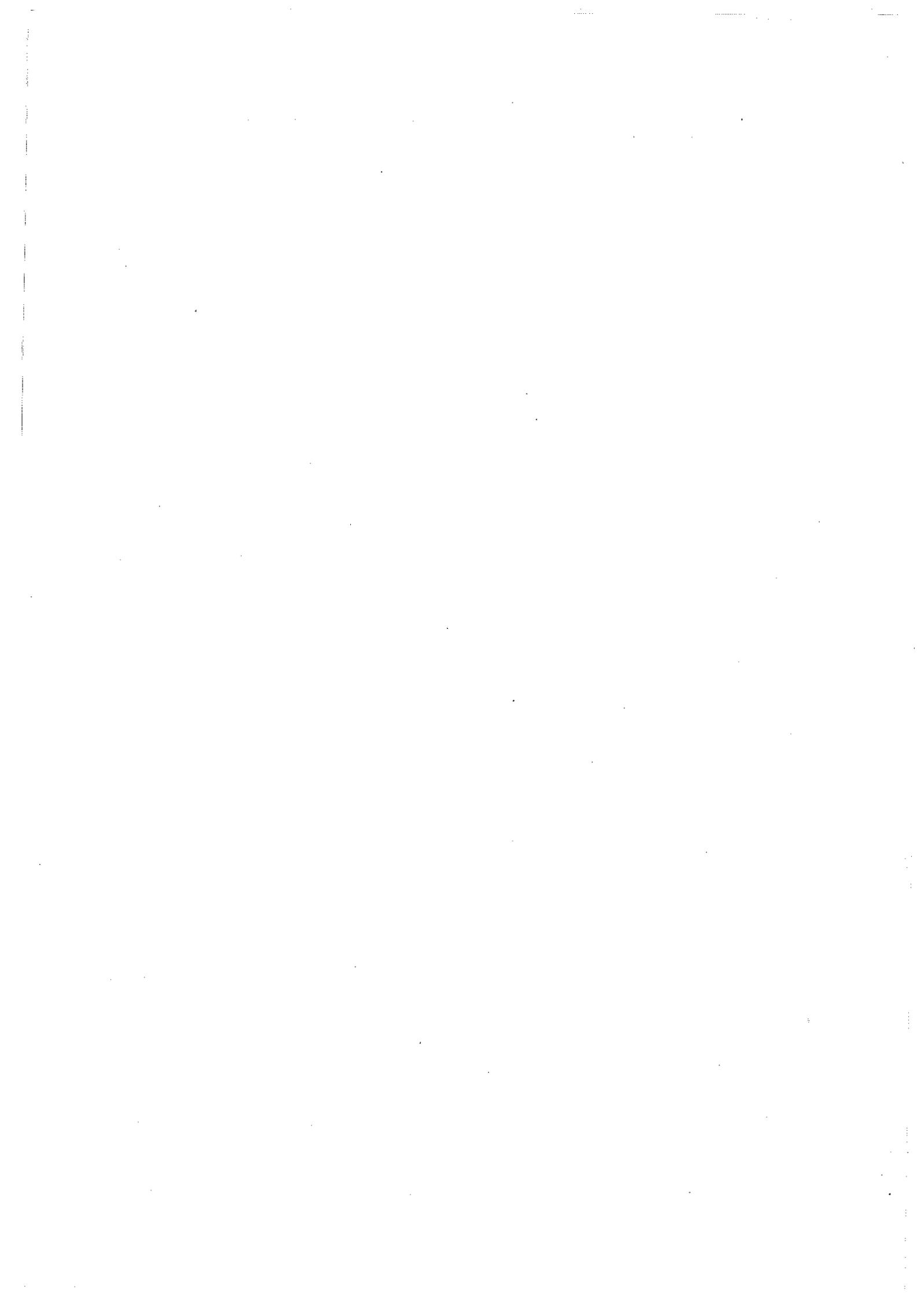
généralement admis sont basés sur celui de Slater (18) qui attribue la transition à une mise en ordre des protons sur la liaison hydrogène. Ce modèle a été complété en prenant en compte : la probabilité d'avoir trois protons autour d'un groupement  $PO_4$  (19), l'interaction dipolaire (20). Une étude exhaustive a été faite par Silsbee et collaborateurs. Le modèle, connu sous le nom de modèle S.U.S., permet une assez bonne description de la transition mais un certain écart avec l'expérience subsiste (21).

Afin d'obtenir une meilleure description de la réalité, Blinc et coll. prirent en compte la possibilité d'un effet tunnel entre les deux puits de potentiel (22). Ce modèle donne une très bonne description de la transition pour tous les corps de la famille du KDP mais au prix d'un nombre important de paramètres ajustables.



A N N E X E B

D I S P O S I T I F   E X P E R I M E N T A L



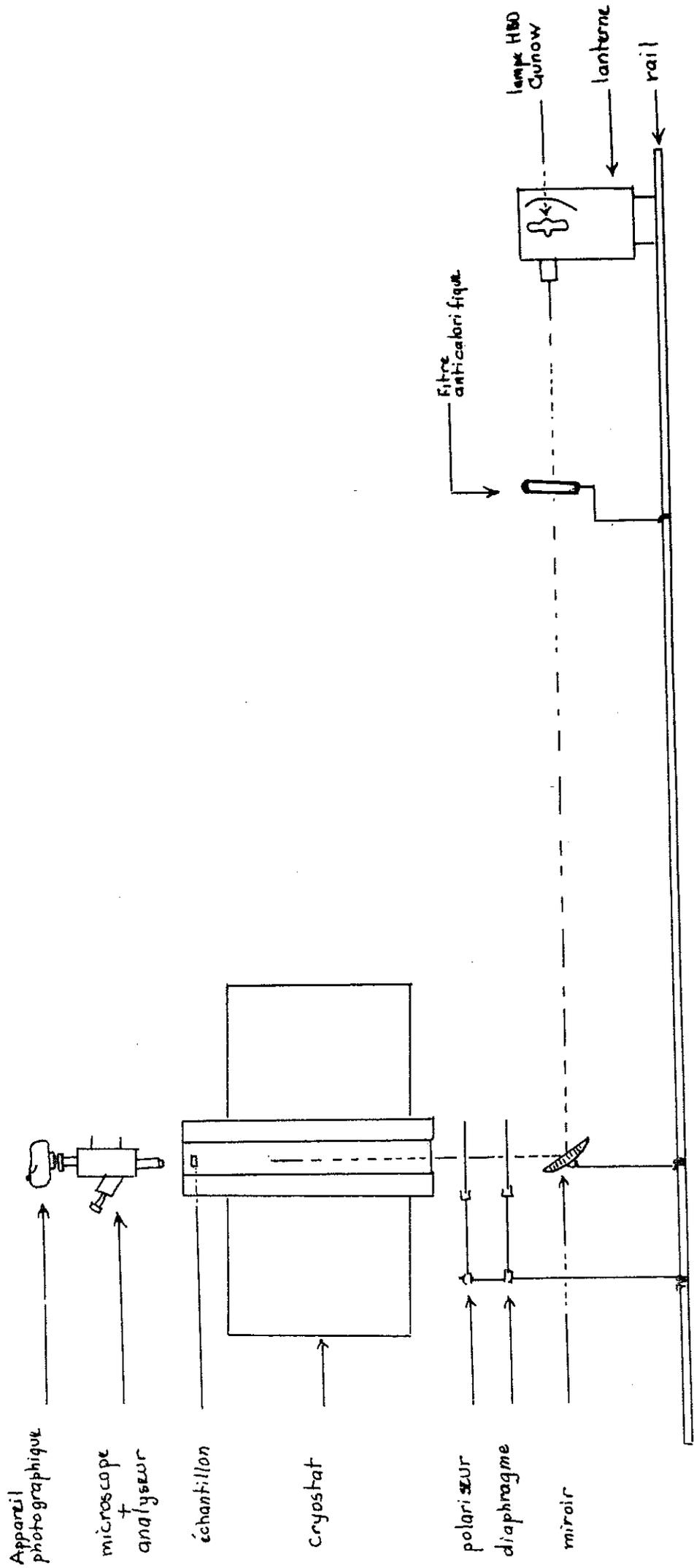


FIGURE 38. Montage optique.



### B3. MONTAGE OPTIQUE :

Le schéma du montage est représenté sur la figure 38. Le dispositif est placé sur un rail horizontal solidaire de la table supportant le cryostat.

Une lampe à vapeurs de mercure (HBO, 100 Watts), avec une électrode d'amorçage, donne une source lumineuse très puissante (luminescence moyenne :  $170\ 000\ \text{Cd/cm}^2$ ) et très ponctuelle (l'écart inter-électrodes étant de 3 dixièmes de mm). Elle est placée loin du cryostat.

Le faisceau lumineux, passant à travers un filtre anti-calorifique puis dévié par un miroir placé sur son trajet à une incidence de  $45^\circ$ , pénètre à l'intérieur du cylindre vertical du cryostat et éclaire toute la surface de l'échantillon.

Un microscope polarisant, surmonté d'un appareil photographique, permet d'avoir une vue d'ensemble sur la texture en domaines et des prises de photographies.

### B4. CRYOSTAT

Il a été conçu et réalisé dans notre laboratoire. Le schéma d'ensemble est représenté sur la figure 39. La paroi extérieure, cylindrique, est en inox. Elle est pourvue d'un hublot situé dans sa partie inférieure permettant le passage du faisceau lumineux.

Un réservoir d'azote liquide d'une capacité de 10 litres environ, muni d'un système de remplissage automatique, est isolé thermiquement de l'extérieur par un vide secondaire. Son autonomie est de 8 heures environ.



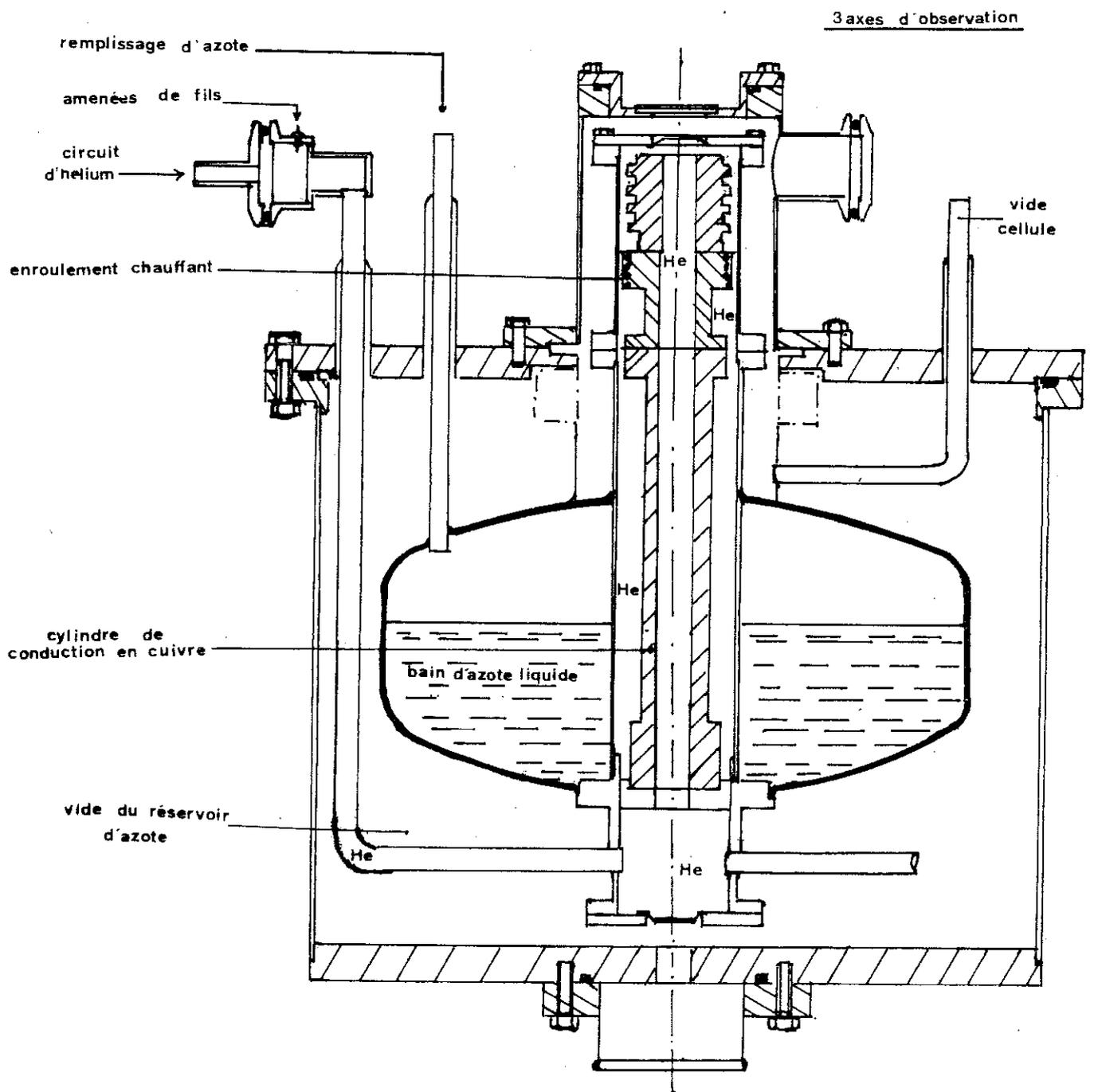


FIGURE 39. Le cryostat.



L'apport de frigories à la cellule à échange gazeux située dans sa partie démontable se fait par un cylindre de conduction en cuivre contenu dans la partie verticale du cryostat.

B5. MESURE DE TEMPERATURE

La mesure de la température est effectuée à l'aide d'une thermosonde de platine (résistance  $R = 100 \Omega$  à 273 K, Lyon Allemand) située très près de l'échantillon et reliée à un multimètre DANA (modèle 5000) qui affiche la valeur de la résistance.

La correspondance est environ de  $0.4 \Omega$  pour 1K. La résolution du DANA est de  $10^{-3}$ .

L'évolution de la température peut être suivie par un enregistreur (le graphispot).

B6. REGULATION DE TEMPERATURE :

La régulation thermique est constituée par des enroulements chauffants situés sur la cellule interne.

Une thermosonde, identique à la précédente, est fixée sur ces derniers et sa résistance est comparée à la valeur affichée d'un pont de Wheatstone alternatif.

L'amplificateur de puissance permet de réguler la température au niveau de la résistance de chauffage.

L'appareil utilisé est l'Artronix (modèle 5301). La stabilité de T sur la thermosonde de mesure est estimée à  $+ 0.001$  K sur une période allant de 1 heure à quelques

heures. A plus long terme, les variations du niveau d'azote dans le réservoir provoquera des dérives et ainsi la stabilité sera affectée. Elle n'excèdera pas le degré Kelvin.

B7. MESURES DIELECTRIQUES

Elles ont été effectuées au moyen de ponts RLC HP 4274A et Général Radio 1680 A.

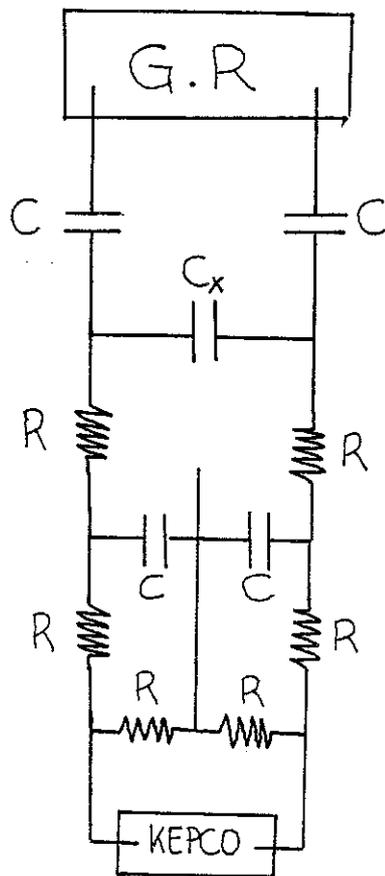
L'utilisation d'un pont de mesure au lieu de l'autre est déterminée par les expériences que nous voulons mener vu que les deux appareils possèdent des modes de fonctionnement différents.

Le pont Général Radio, conçu sur le principe du pont de Wheatstone alternatif, n'est pas en mesure d'effectuer des mesures de paramètres variant rapidement. En effet, la recherche de l'équilibre est alors perturbée et le pont affiche des valeurs erronées ou se met en position "déséquilibre" sans effectuer de mesures.

Quant au Hewlett Packard, il a été conçu pour répondre entre autres, à cette exigence. Sa conception est totalement différente du pont précédent. Il donne une valeur de la capacité à tout moment. Il mesure à la fois la charge  $Q$  qui se développe à la surface des électrodes du condensateur et la tension  $V$  entre ses bornes. Le quotient  $Q/V$  donne la valeur de la capacité du cristal. Le pont Général Radio fut utilisé pour des mesures diélectriques lors d'application de cycles de champs quasi-statiques.

On dispose pour cela d'une source de tension bipolaire (KEPCO modèle BOP 1000 M) placée en parallèle sur le cristal.

Un montage fut introduit dans le circuit (voir le schéma ci-dessous) pour protéger ses différents éléments (pont G. R., cristal et KEPCO) et éviter toute perturbation pouvant entraîner le déséquilibre du pont.

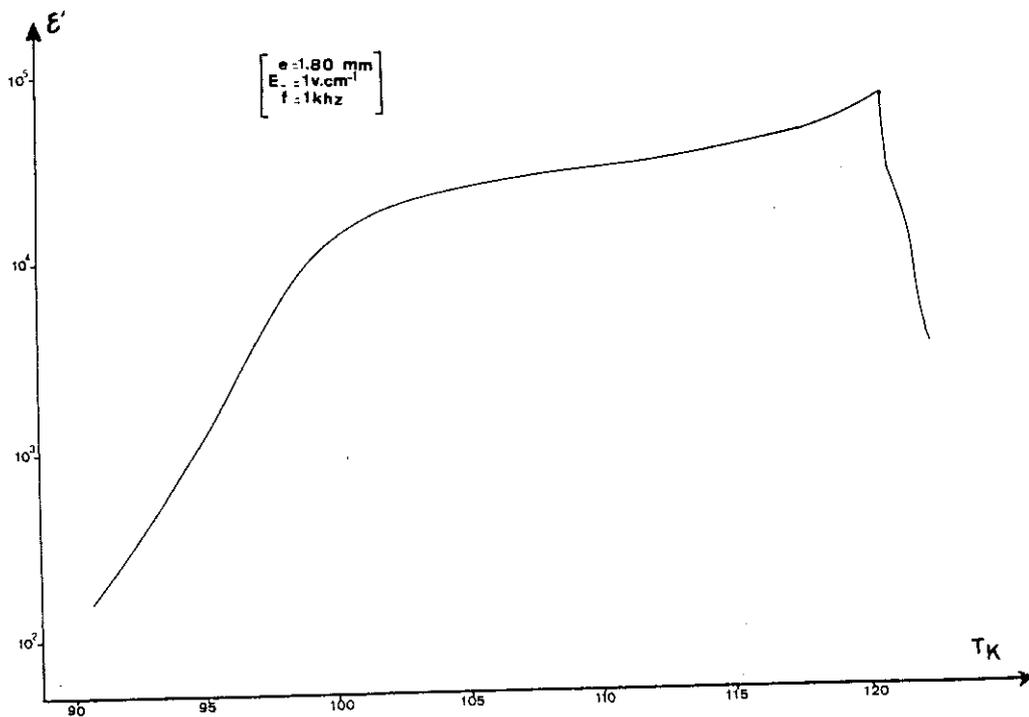
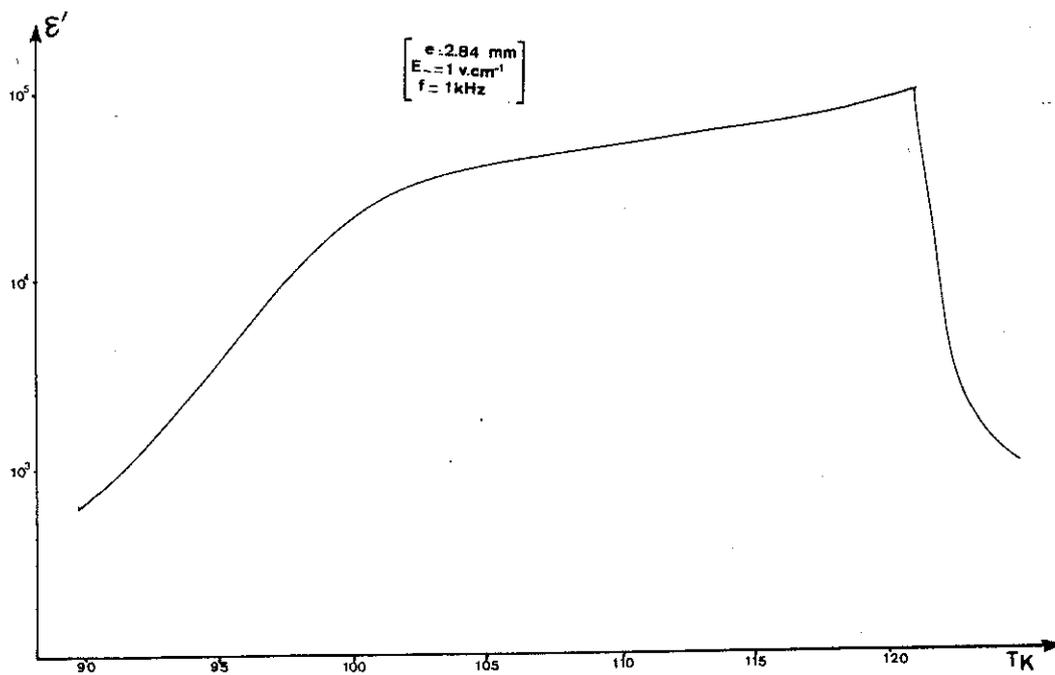


où :  
 $C_x$  : capacité du cristal .  
 $R = 10^6 \Omega$   
 $C = 0.1 \mu F$ .

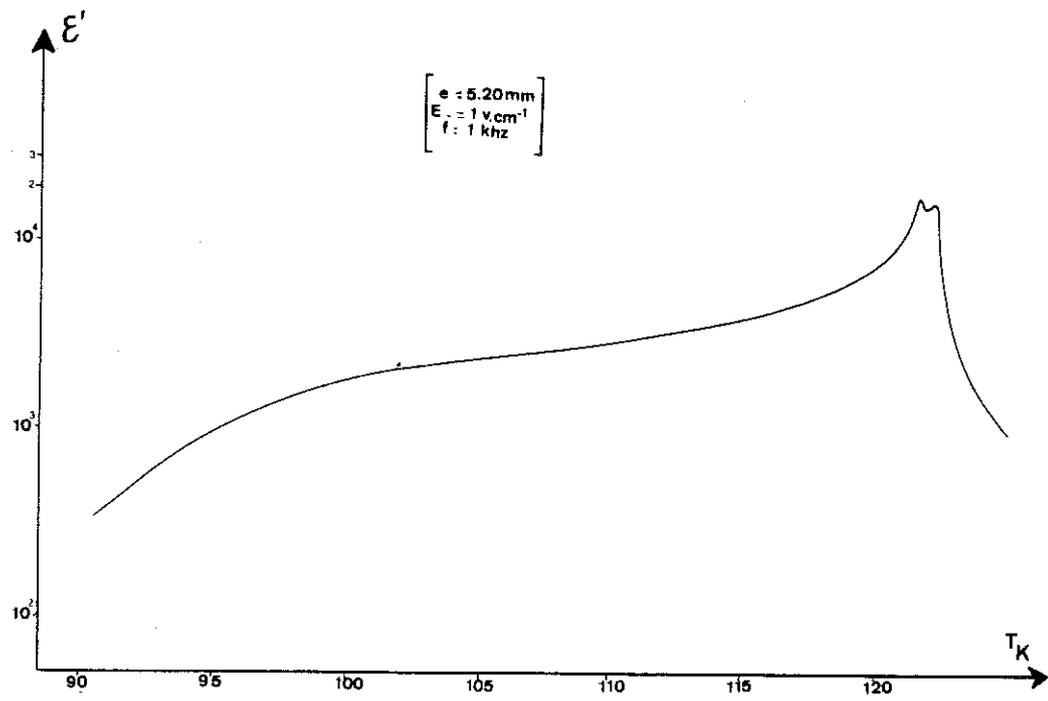
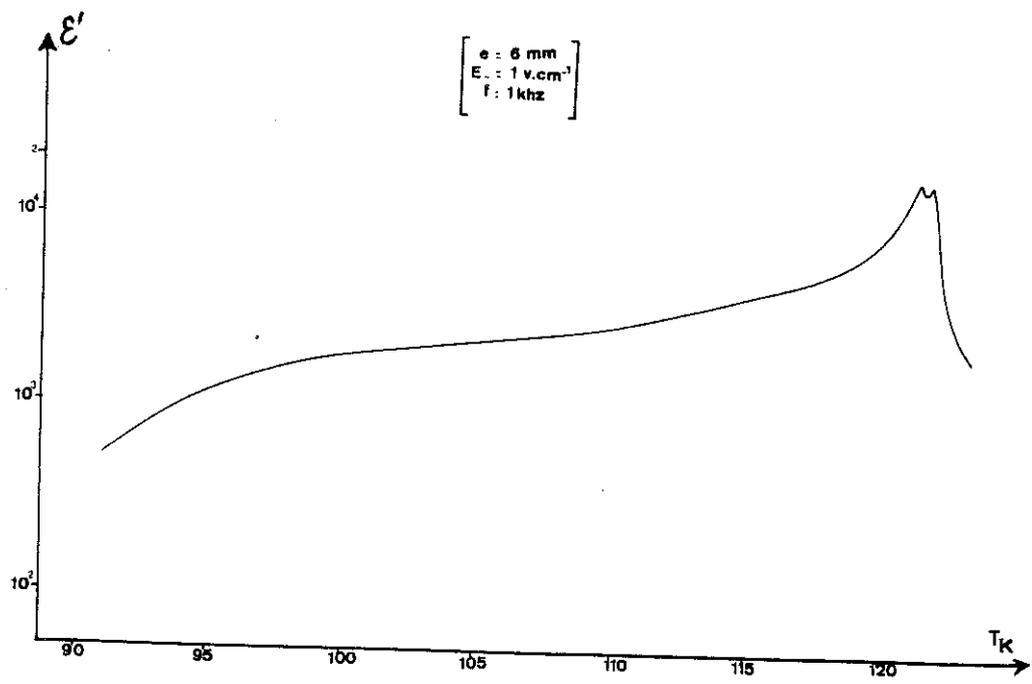


A N N E X E C

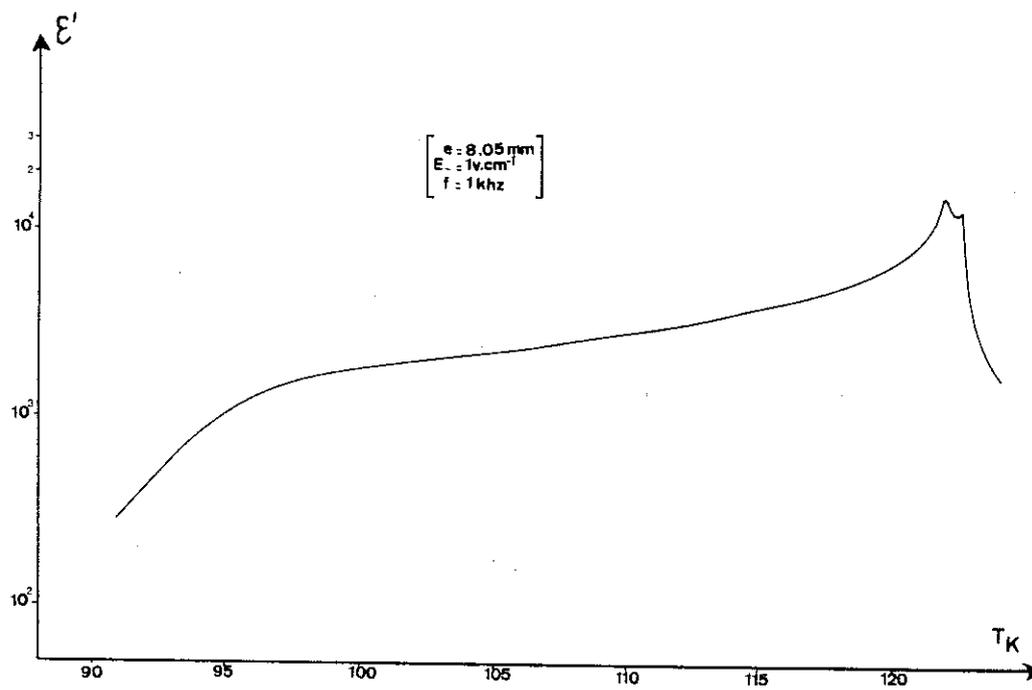
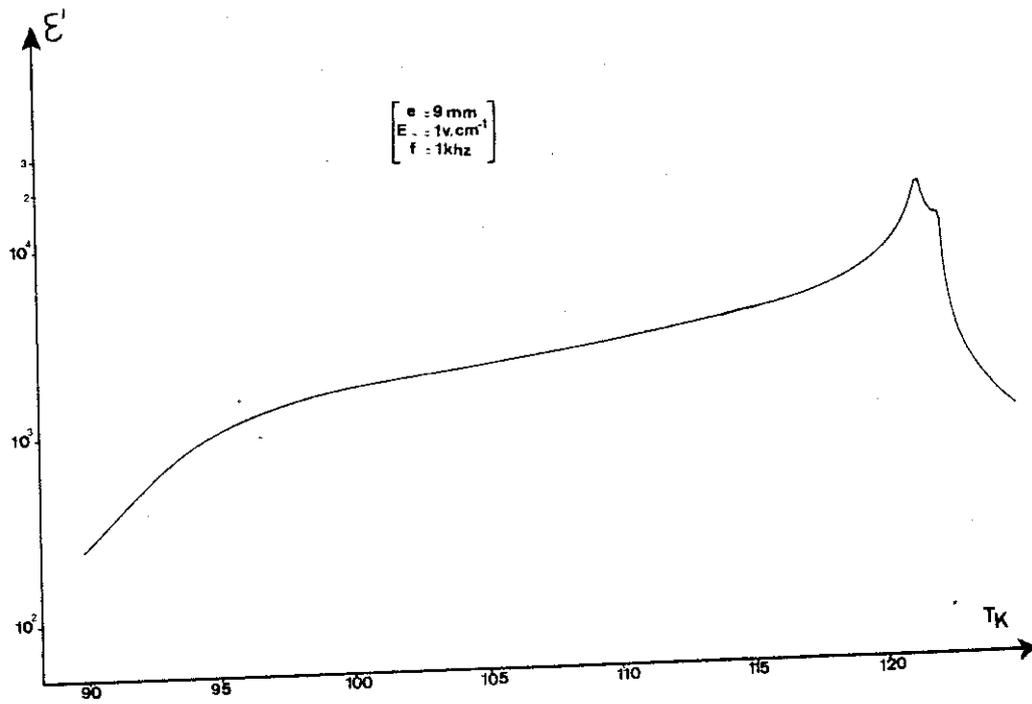




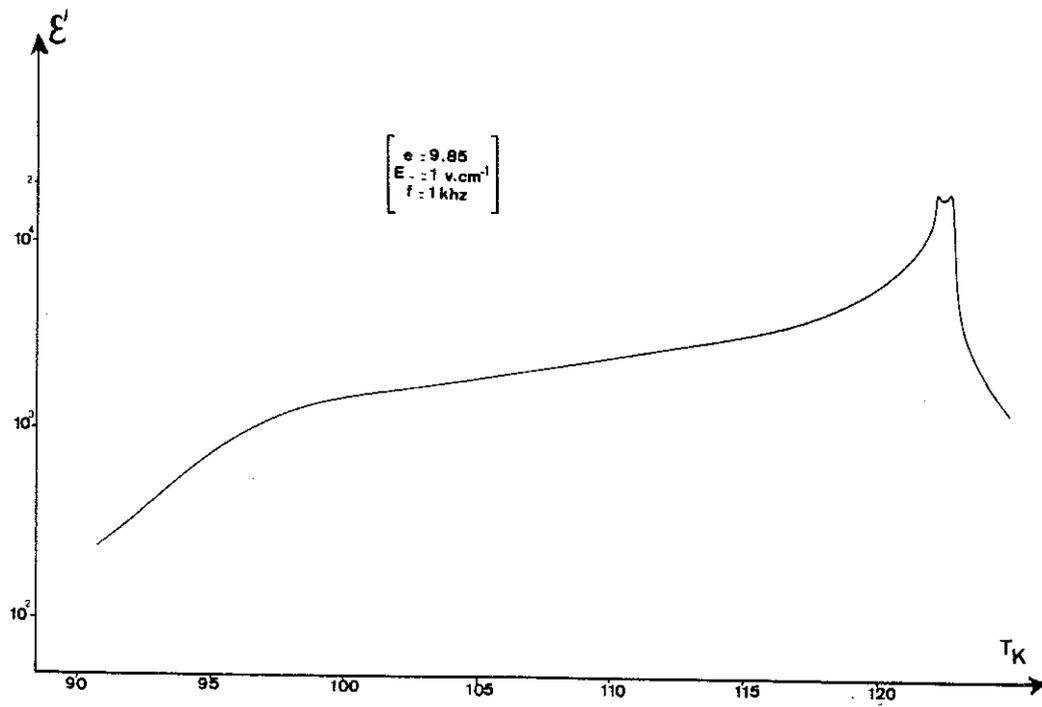
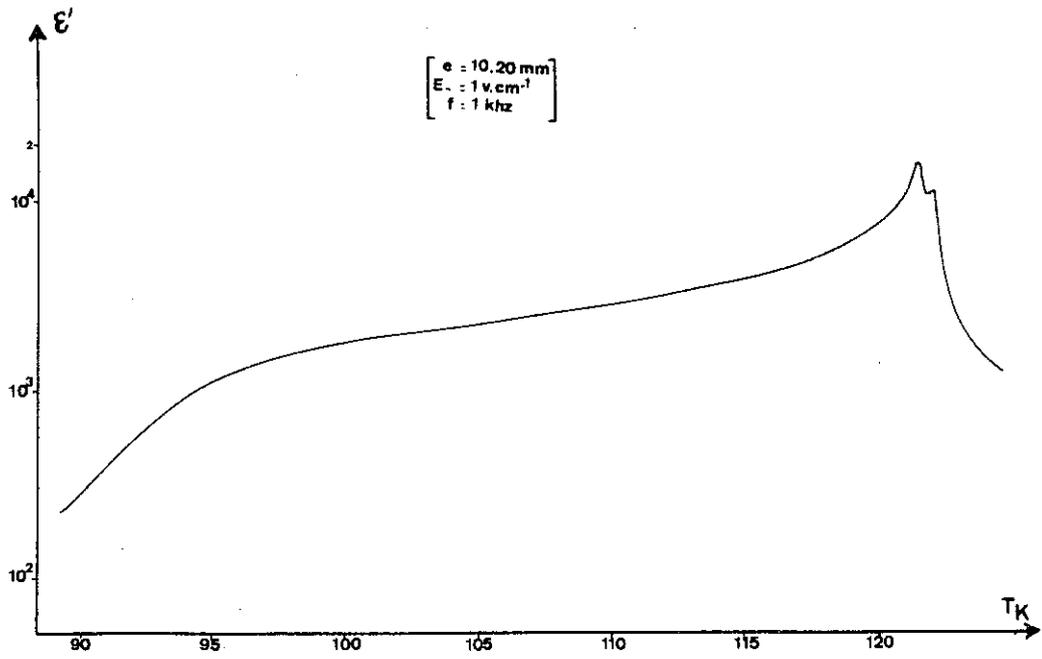




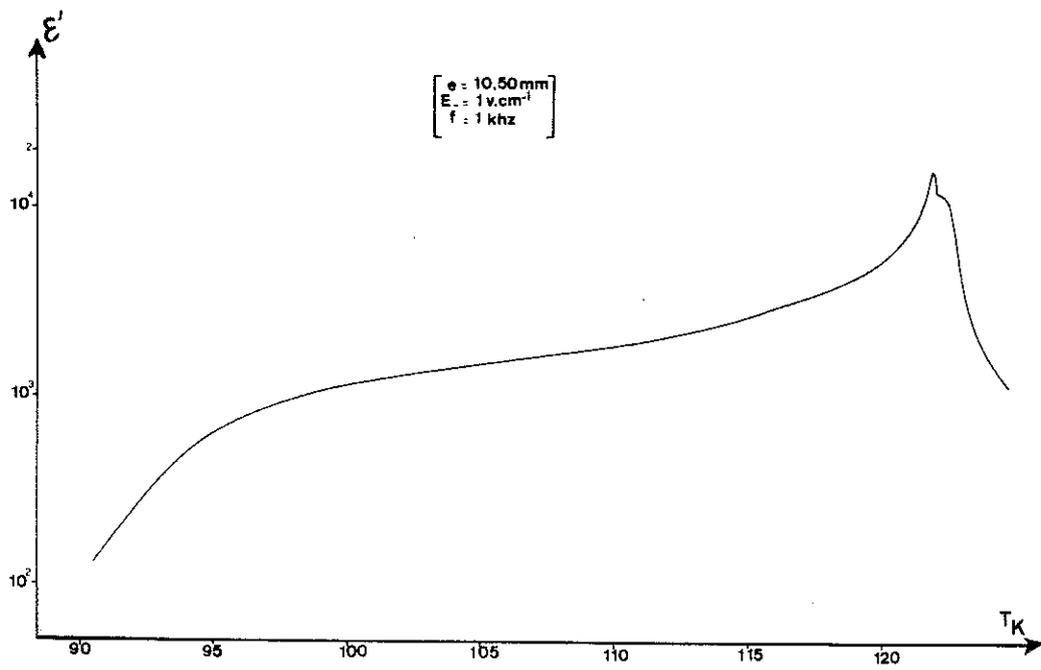
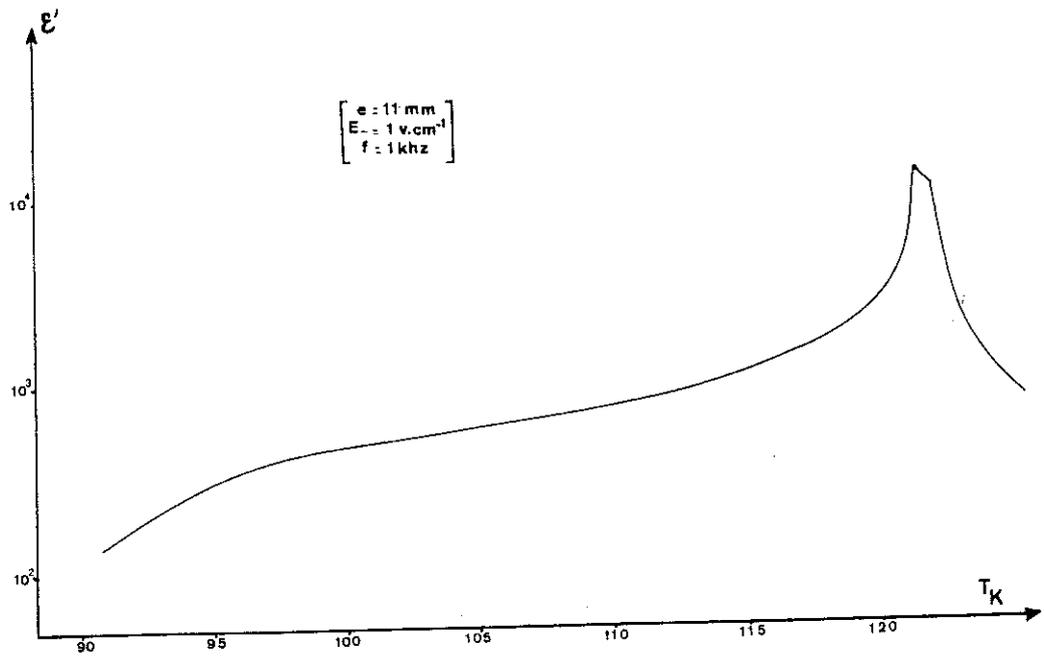




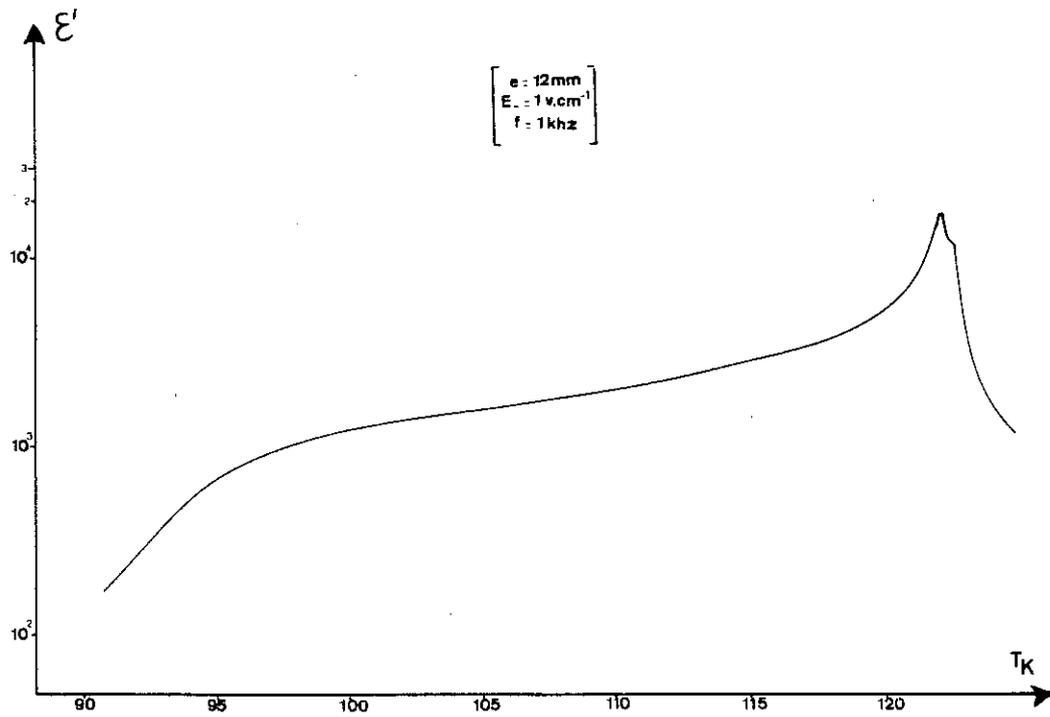
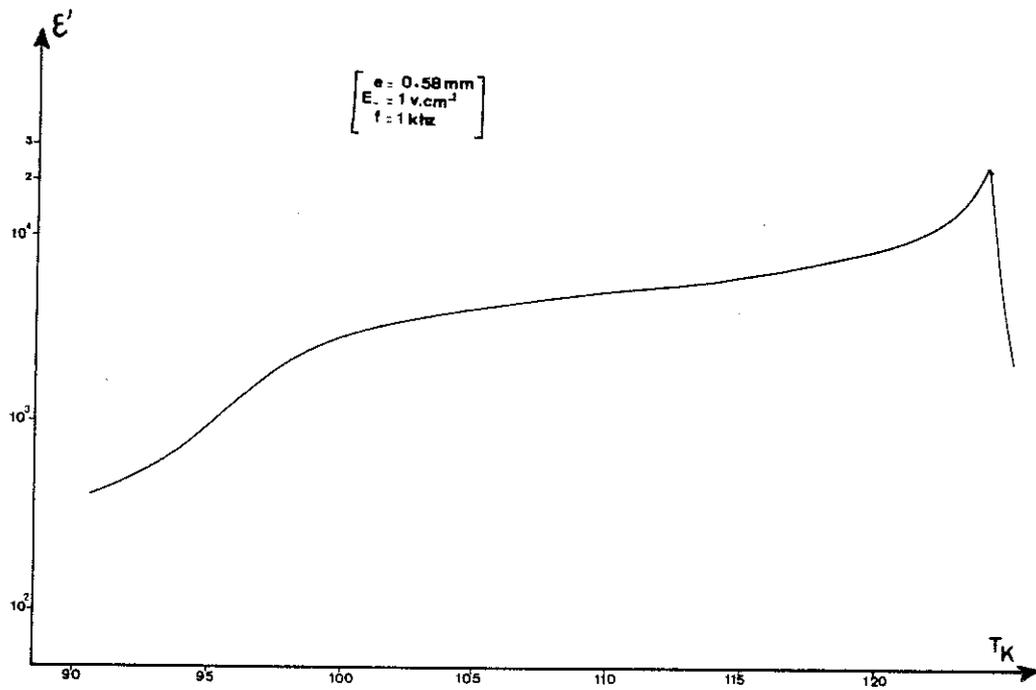




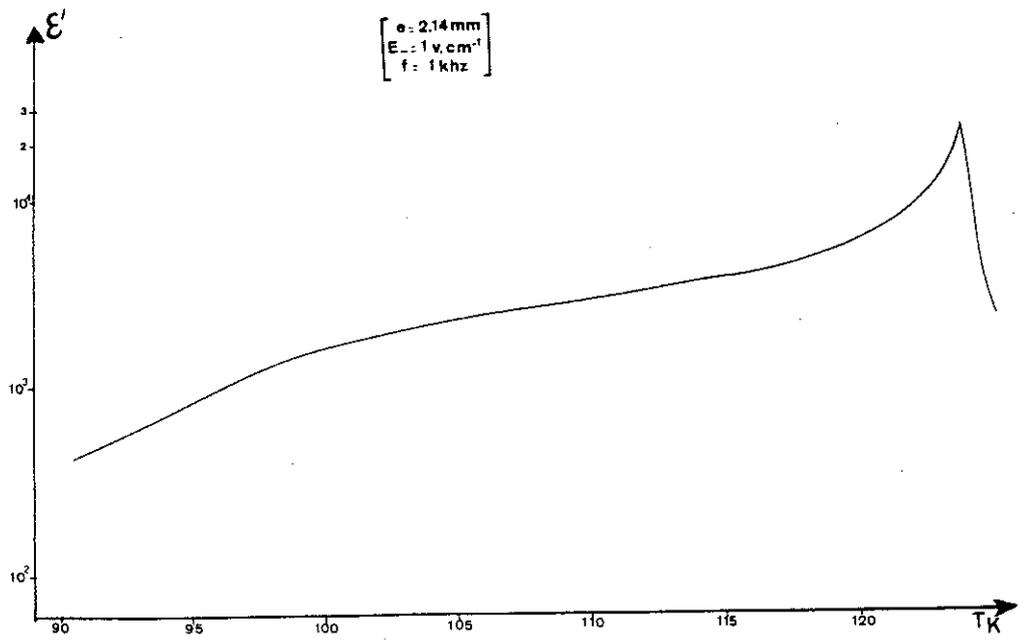
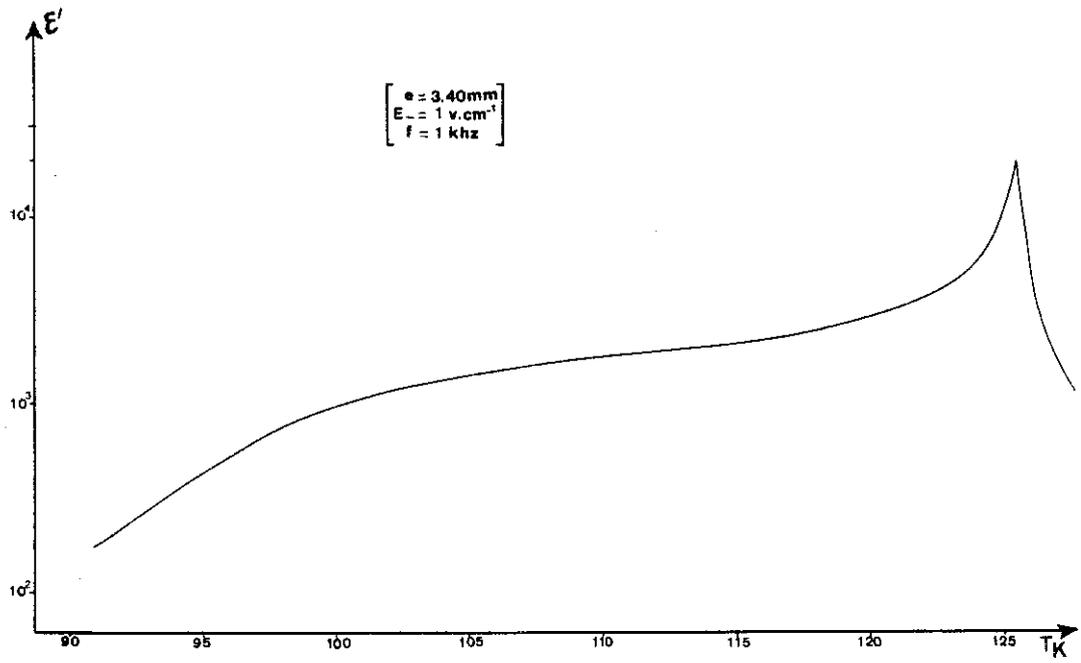




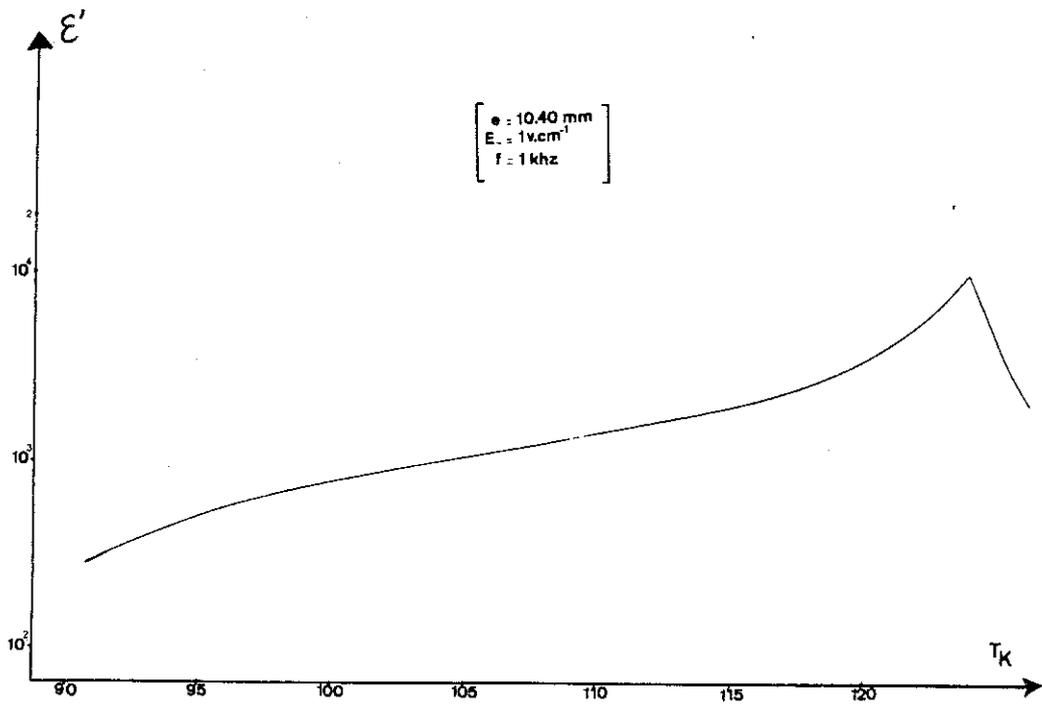
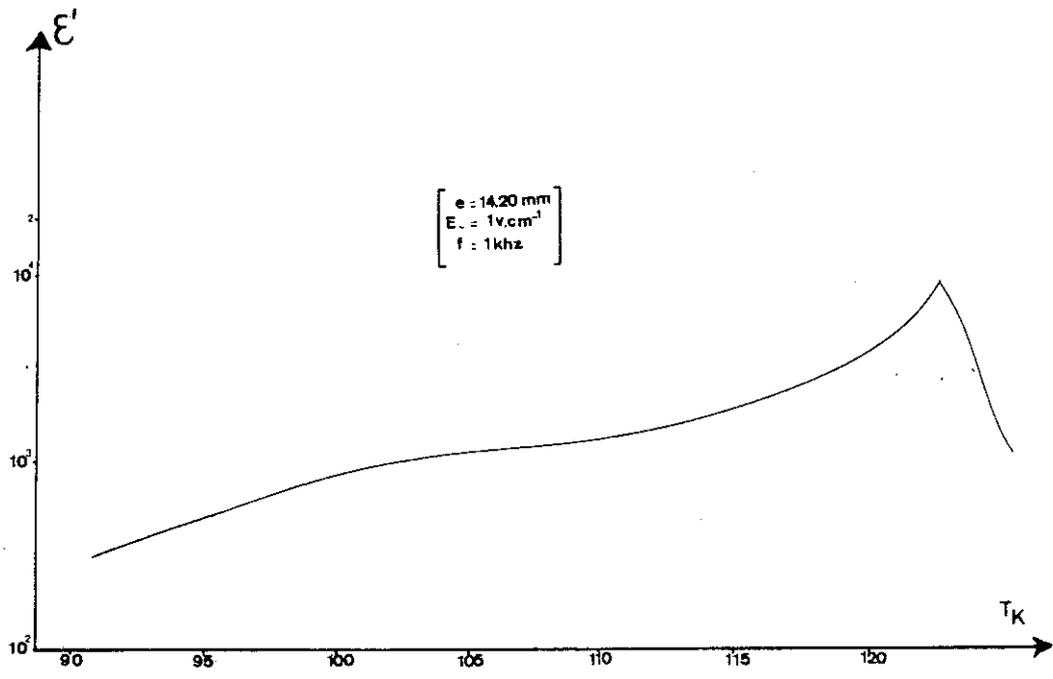




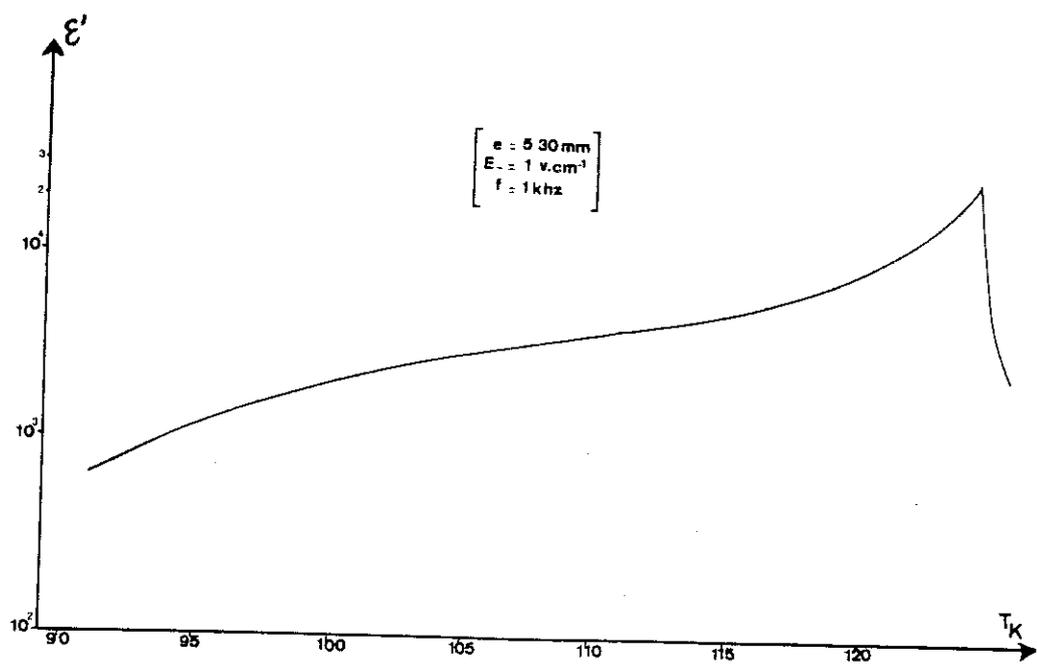
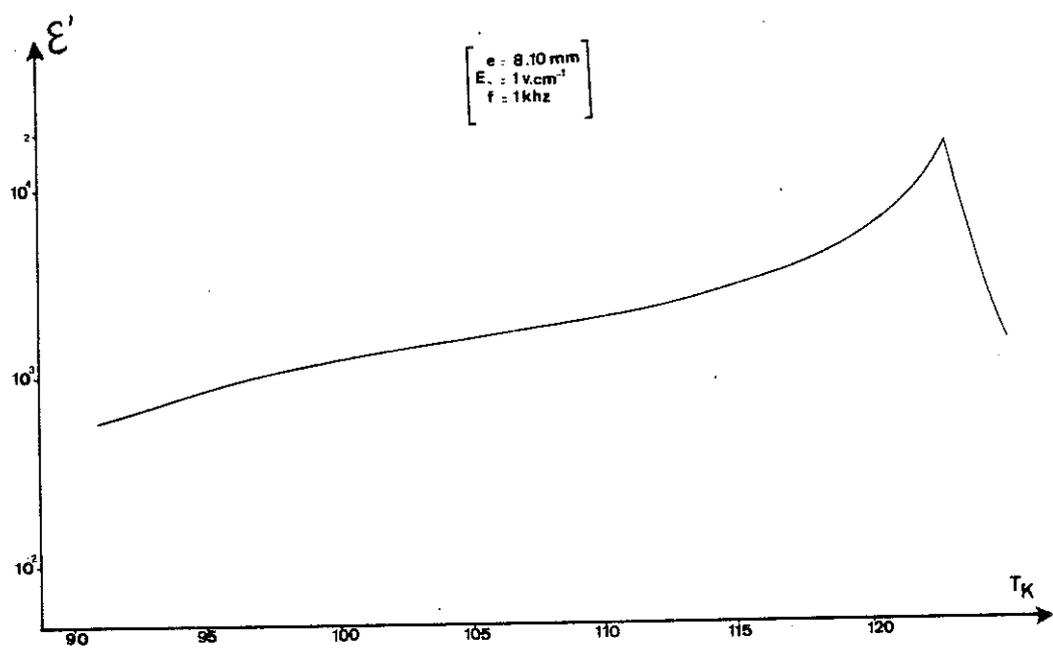






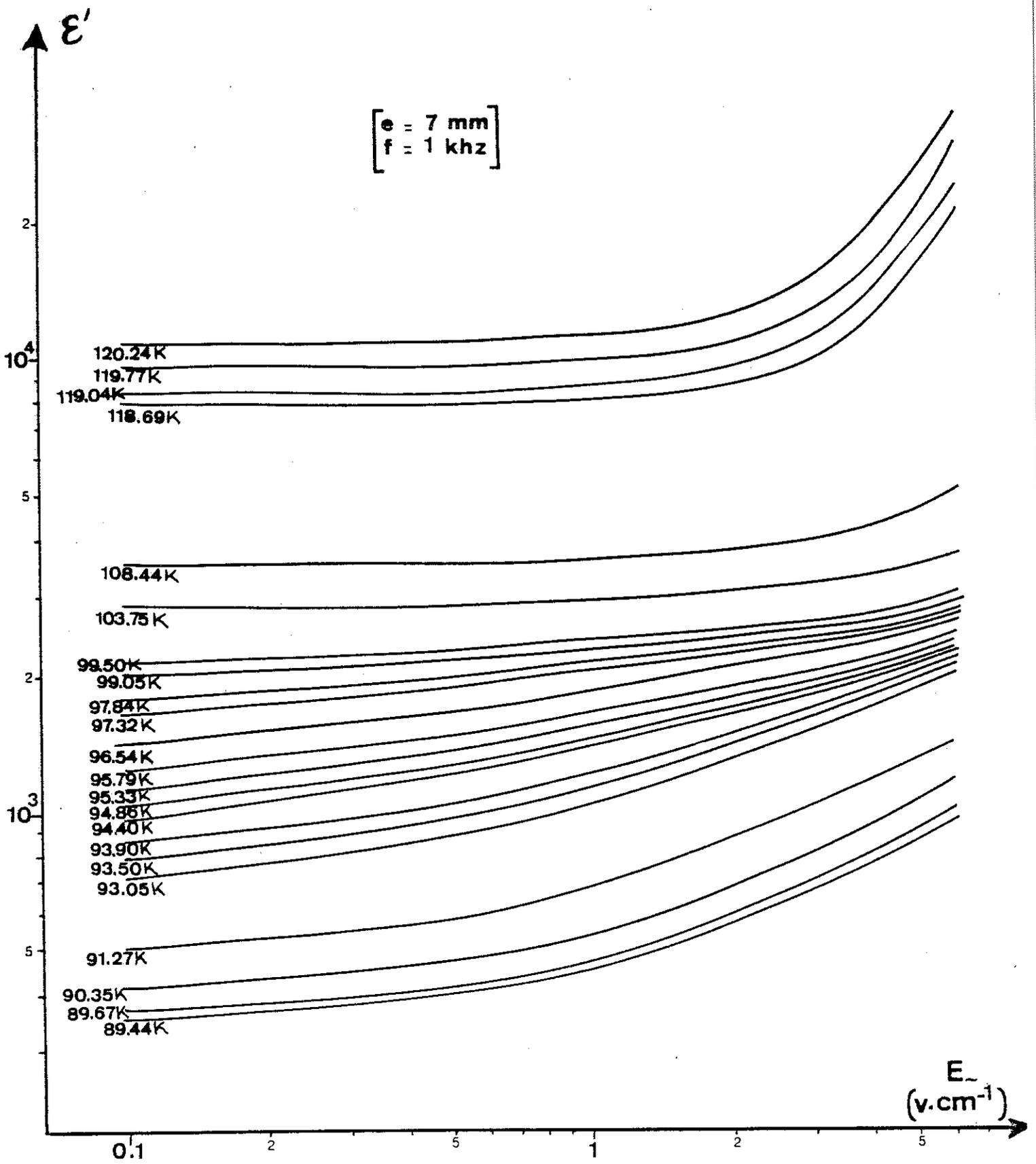






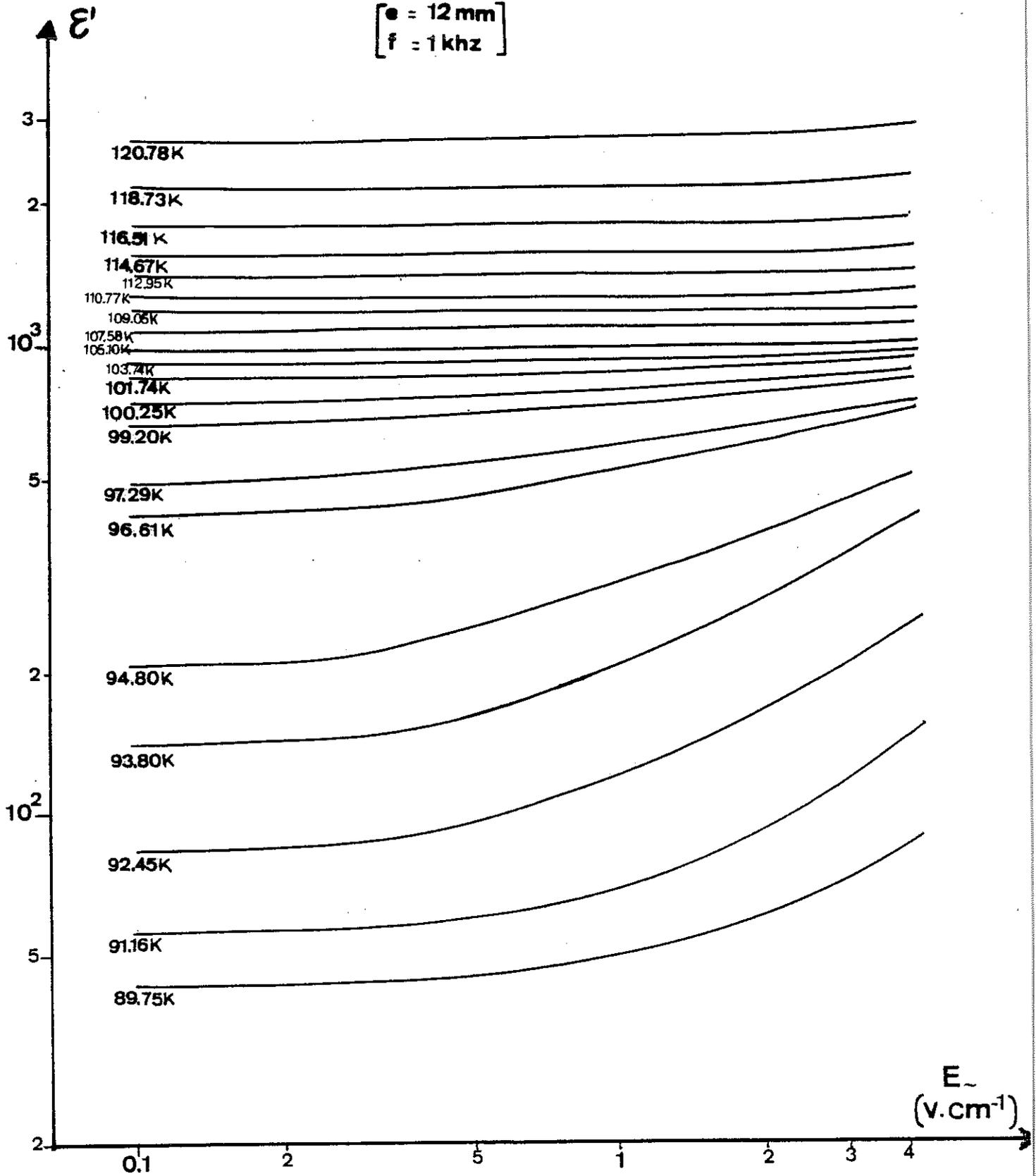


$e = 7 \text{ mm}$   
 $f = 1 \text{ kHz}$

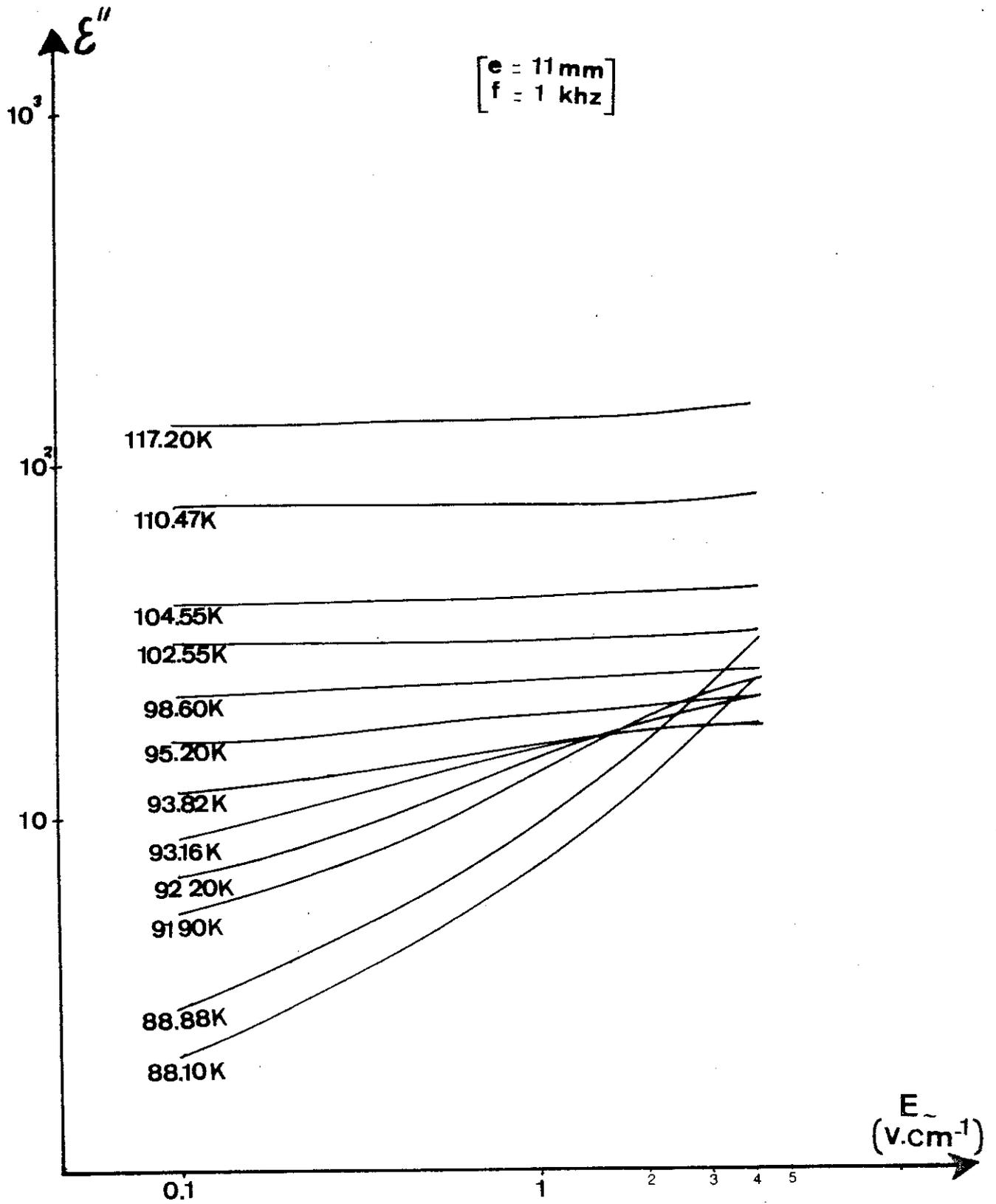




$e = 12 \text{ mm}$   
 $f = 1 \text{ kHz}$

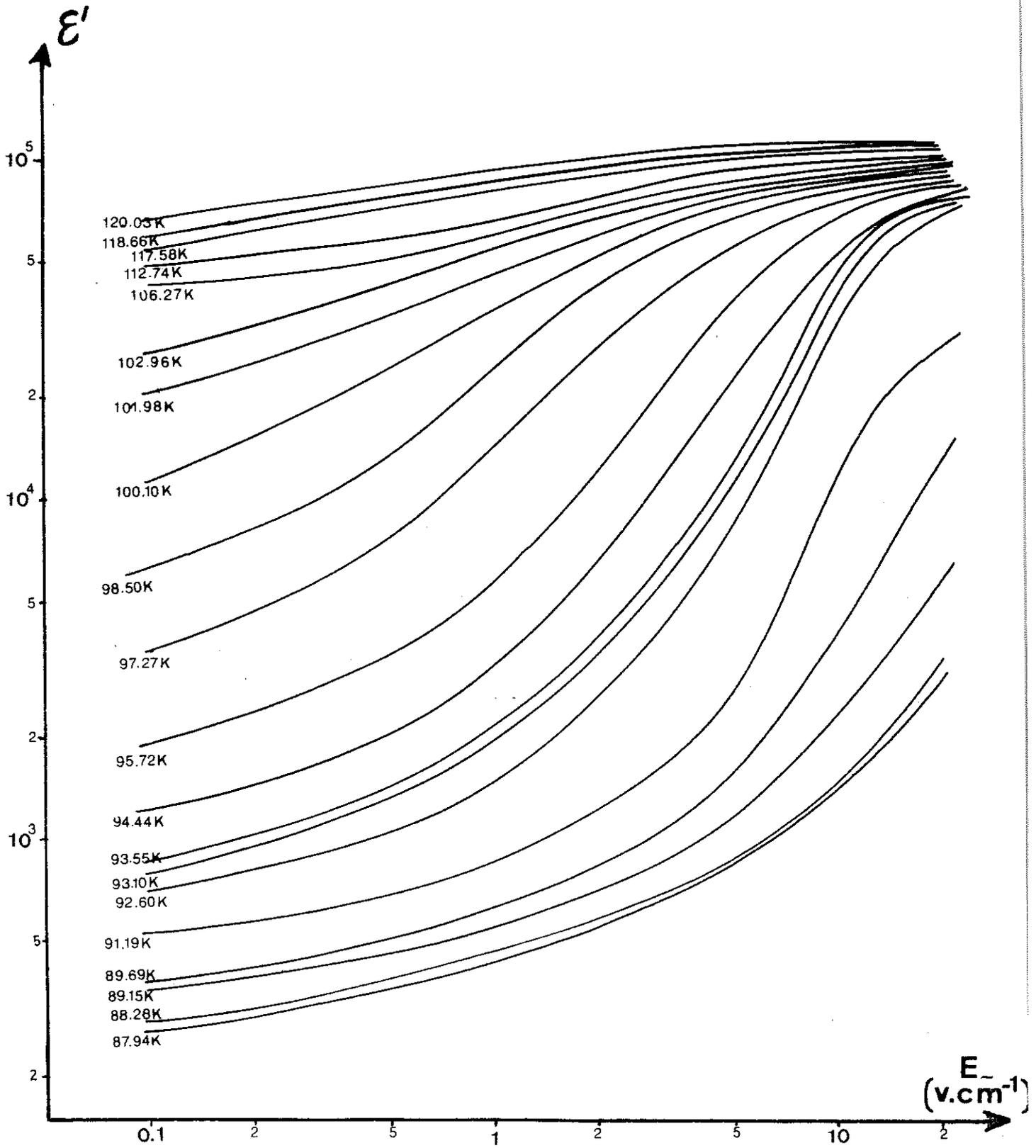








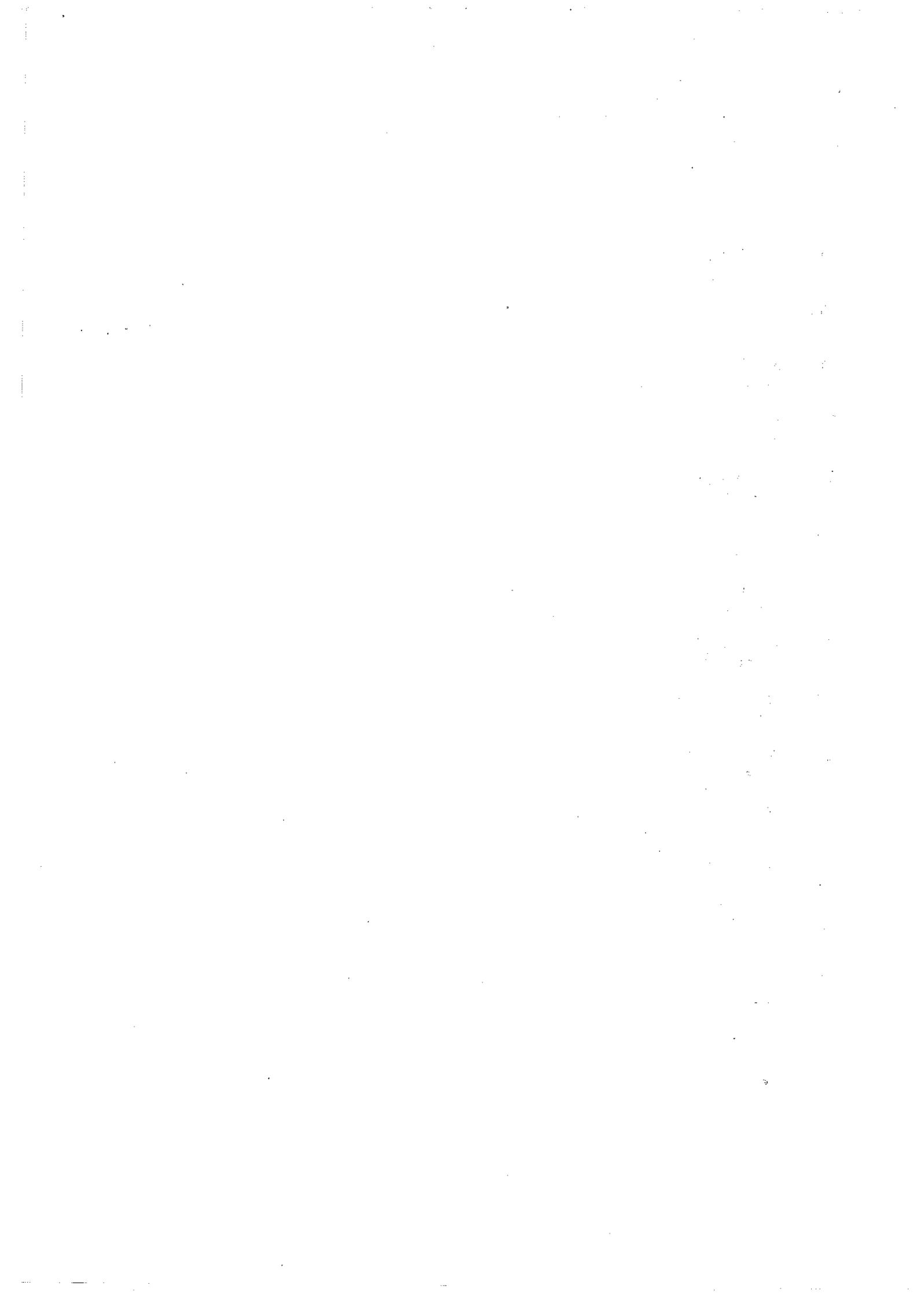
$e = 2.84 \text{ mm}$   
 $f = 1 \text{ kHz}$



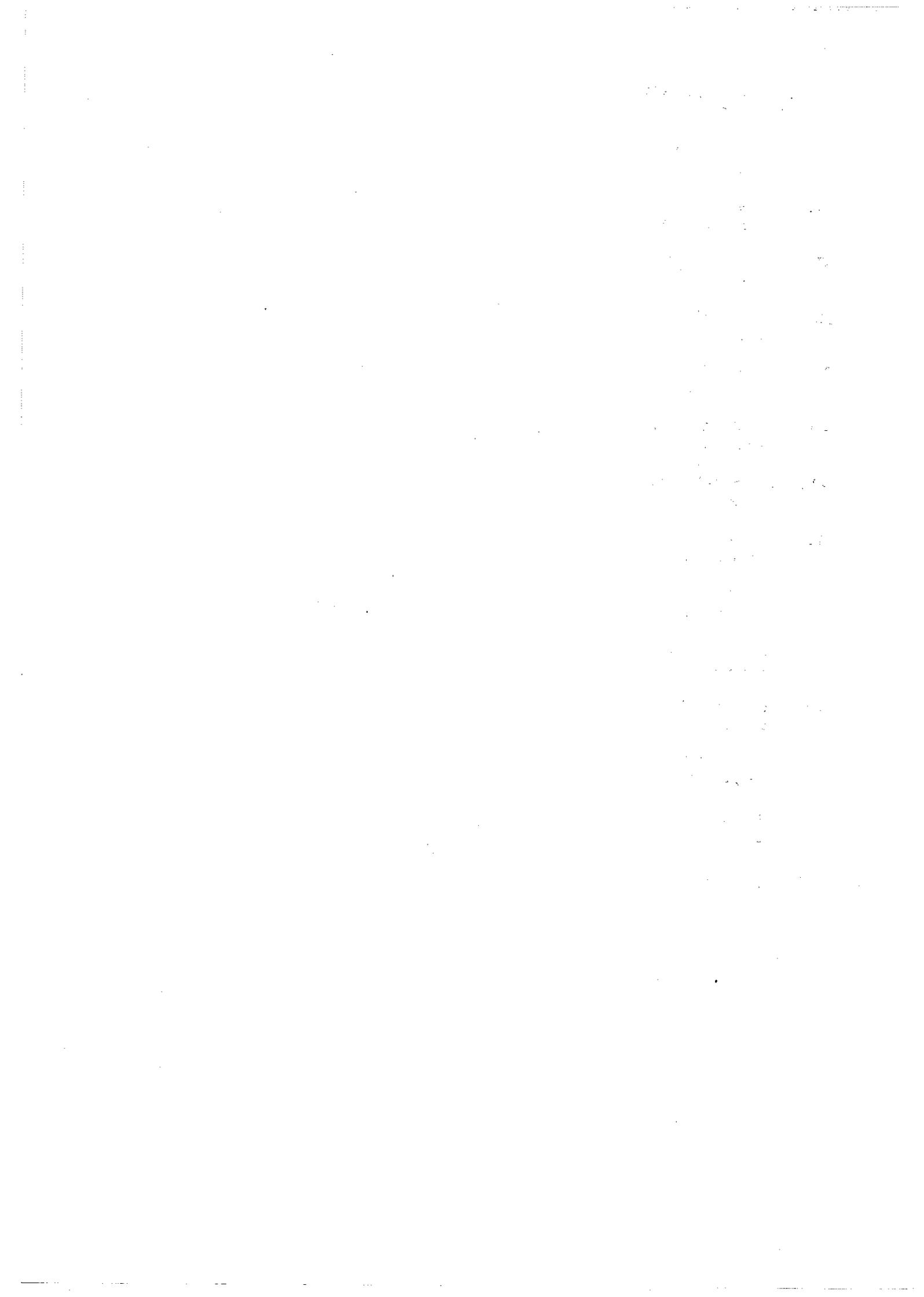


## BIBLIOGRAPHIE

1. G. BUSCH, P. SCHERRER  
Naturwiss 23, 737 (1935)
2. J. WEST  
Z. Krist. 74, 306 (1930)
3. B. C. FRAZER, R. PEPINSKY  
Acta Cryst. 6, 273 (1953)
4. G.E. BACON, R.S. PEASE  
- Proc. Roy. Soc. A220, 397 (1953)  
- Proc. Roy. Soc. A230, 359 (1955)
5. N.S.J. KENNEDY, R. J. NEMES, F. R. THORNLEY, K.D. ROUSE  
Ferroelectrics 14, 591 (1976)
6. A. R. UBBELOHDE, I. WOODWARD  
Proc. Roy. Soc. A188, 358 (1947)
7. W. F. KUHS, R. J. NEMES, J. E. TIBBALLS  
J. Phys. C 16, L 1029 (1983)
8. Y. AIZU  
Phys. Rev. 146, 423 (1966)
9. J. FOUSEK, V. JANOVEC  
J. Appl. Phys. 40, 135 (1969)
10. F. JONA, G. SHIRANE  
Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, Oxford 1962
11. J. W. BENEPE, W. REESE  
Phys. Rev. B3, 3032 (1971)
12. J. KOBAYASHI  
Phys. St. Solid. (b) 45, 293 (1971)
13. M. VALLADE  
Thèse d'état, Grenoble 1974
14. P. M. BASTIE, J. LAJZEROWICZ, M. VALLADE, J.R. SCHNEIDER  
Phys. Rev. 12, 5112 (1975)  
C. M. E. ZEYEN, H. MEISTER  
Ferroelectrics 14, 731 (1976)
15. A. B. WESTERN, A. G. BAKER, C. R. BACON, V. H. SCHMIDT  
Phys. Rev. B17, 4471 (1978)



16. P. M. BASTIE, M. VALLADE, C.M.E. ZEYEN, H. MEISTER  
Journal de Physique 42, 445 (1981)
17. F. TROUSSAUT, M. VALLADE  
Journal de Physique 46, 1173 (1985)
18. J. C. SLATER  
J. Chem. Phys. 9, 16 (1941)
19. Y. TAKAGI  
J. Phys. Soc. Jap. 3, 271 (1948)
20. DE GENNES  
Sol. Stat. Comm. 1, 132 (1963).
21. H. B. SILSBEE, E. A. UEHLING, V. H. SCHMIDT  
Phys. Rev. 133, 165 (1964)
22. R. BLINC, S. SVETINA  
Phys. Rev. 147, 430 (1966)
23. J. BORNAREL  
Thèse d'état, Grenoble 1971
24. J. BORNAREL  
J. Appl. Phys. 43, 845 (1972)
25. BORNAREL, J. LAJZEROWICZ  
Ferroelectrics 4, 177 (1972)
26. J. LAJZEROWICZ, P. BASTIE, J. BORNAREL, J. F. LEGRAND  
Rapport scientifique ATP Plasticité 1973
27. C. B. SAWYER, C. H. TOWER  
Phys. Rev. 35, 269 (1930)
28. P. GUYON  
Thèse de troisième cycle, Grenoble 1966
29. R. E. OETTEL  
M. S. Thesis, Univ. of Washington, Seattle 1965
30. H. BAUMGARTNER  
Helv. Phys. Acta 23, 651 (1950)
31. Y. TOKUMARA, R. ABE  
J. of Appl. Phys. 9, 1548 (1970)
32. E. V. PESHKOV  
Sov. Phys. Sol. Stat. 23, 863 (1981)
33. G. M. LOIACONO, J. F. BALASCIO, W. OSBORNE  
Appl. Phys. Letters 24, 455 (1974)



34. V. N. FEDOSOV, A. S. SIDORKIN  
Sov. Phys. Sol. State 19, 1359 (1977)
35. J. BORNAREL, P. M. BASTIE  
J. Phys. C 13, 5843 (1980)
36. P. M. BASTIE, J. BORNAREL, F. LISSALDE  
Ferroelectrics 21, 451 (1978)
37. P. M. BASTIE, J. BORNAREL  
J. Phys. C 12, 1785 (1979)
38. W. J. MERZ  
J. of Appl. Phys. 27, 938 (1956)
39. M. E. DROUGARD, R. LANDAUER  
J. of Appl. Phys. 30, 1663 (1959)
40. V. S. CHINCHOLKAR, H. G. UNRUH  
Phys. Stat. Sol. 29, 669 (1968)
41. A. MINSINGH, E. P. SRJ  
J. Phys. D., 9, 1379 (1976)
42. A. HADNI, R. THOMAS, S. UNGAR, X. GERBAUX  
Ferroelectrics 47, 201 (1983)
43. T. SEKIDO, T. MITSUI  
J. Phys. Chem. Solids 28, 967 (1967)
44. J. BORNAREL  
Thèse de troisième cycle, Grenoble 1967
45. P. VALLA  
D. E. S., Grenoble 1967
46. J. FOUSEK, V. JANOVSEK  
Phys. Stat. Sol. 13, 195 (1966)
47. A. S. SIDORKIN, N.A. BURDANINA, A. P. LAZAREV  
Sov. Sol. State 26, 861 (1984)
48. V. N. FEDOSOV, A. S. SIDORKIN  
Sov. Phys. Sol. State 19, 952 (1977)



DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3E CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M. MR MALGRANGE.....

M. MR BARBARA.....

M. TORCHE Belkacem..... est autorisé

à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR de l'Université

Scientifique et Médicale de Grenoble.....

Grenoble, le

- 8 JAN. 1986

Le Président de l'Université Scientifique  
et Médicale



p/o M. TANCHE

D. CORDARY

Vice-Président



Thèse : Doctorat de l'Université Scientifique, technologique et médicale de Grenoble

Auteur : Belkacem TORCHE

Titre : Contribution à l'étude des propriétés diélectriques du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans la phase ferroélectrique. Effet lié à la texture en domaines (influence de l'épaisseur des échantillons).

Mots clés :  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), constante diélectrique, transition de phase, domaines ferroélectriques-ferroélastiques, quasi-dislocations.

Résumé :

Nous avons étudié les propriétés diélectriques du dihydrogène phosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans sa phase ferroélectrique en fonction de la forme des échantillons. Les résultats obtenus ont été discutés en distinguant trois régions de température : la zone de températures inférieures au phénomène du gel (les "très basse températures") la zone de températures supérieures au gel (le "plateau") et le gel lui-même. Ce travail a montré que, dans la région de très basses températures, et pour des amplitudes de champ de mesure faibles tendant vers zéro, la constante diélectrique  $\epsilon'$  et la constante de pertes  $\epsilon''$  sont des lois linéaires de la surface latérale totale des parois.

Dans la région du plateau, les valeurs de la constante diélectrique dépendent fortement de la texture en domaines et de la forme des échantillons, ce qui montre l'importance des interactions entre parois.

En ce qui concerne la région du gel, les résultats obtenus au cours de ce travail complètent des mesures faites antérieurement et conduisent à donner la préférence au modèle de champ critique de mise en mouvement d'une assemblée de quasi-dislocations au détriment de celui faisant intervenir une transition de phase dans la paroi.

