

DYNAMIQUE CRISTALLINE DES TRANSITIONS DE PHASES

ETUDIEE PAR

SPECTROSCOPIE RAMAN ET SPECTROSCOPIE HERTZIENNE

P A R

ZANGAR Habib
Faculté des Sciences de Tunis

MLIK Y. et DAUD A.
Faculté des Sciences et Techniques de Sfax

P A R T I E I

SPECTROSCOPIE RAMAN

INTRODUCTION :

L'étude de la stabilité thermodynamique de matériaux cristallins mène particulièrement à un problème de grande importance : les transitions de phases structurales. Ces transitions sont accompagnées de changements brusques de quelques propriétés physiques du matériau considéré (chaleurs spécifiques C_p , constante diélectrique etc...). Ces changements structuraux peuvent être classés en trois grandes catégories :

— Les transitions reconstructives qui font intervenir des modifications profondes de la structure, avec éventuellement changement de système cristallin.

— Les transitions displacives, beaucoup plus douces, qui correspondent à des phénomènes fins liés, à de faibles déplacements des atomes ou des motifs.

— Les transitions ordre-désordre liées à une mise en ordre des motifs dans le cristal. Les cristaux dits "plastiques", dans lesquels existe un désordre relatif à l'orientation des molécules mais où les centres de masse des motifs constituent un réseau ordonné, illustrent parfaitement ce type de transition.

Les transitions reconstructives sont très brutales et par conséquent se prêtent à une étude de leurs mécanismes. Par contre, les transitions ordre-désordre et displacives peuvent avoir lieu de façon continue, ou presque continue, et donner lieu ainsi à des effets prétransitionnels importants.

Différentes méthodes d'investigation des transitions de phases ont été utilisées (1) spectroscopie IR et Raman, diffusion inélastique de la lumière et des neutrons, RPE, NQR, RX, relaxation diélectrique etc...

Nous illustrons dans ce qui suit la première étude théorique faite par L. LANDAU (2) ainsi que les résultats de spectroscopie Raman concernant le KDP ($KH_2 PO_4$).

II. THEORIE DE L. LANDAU

La théorie de LANDAU (2) est basée sur des critères de symétrie ; soit $\rho(\vec{r})$ la fonction de densité électronique déterminant la distribution des probabilités des différentes positions des atomes dans le cristal. Si le cristal subit une transition de phase à une température T_0 , la fonction densité devient $\rho_0(\vec{r})$.

Signalons tout d'abord que $\rho(\vec{r})$ et $\rho_0(\vec{r})$ sont invariants par rapport à toutes les opérations de symétrie du cristal (formant un groupe d'espace) dans la phase considérée. Soient G et G_0 les deux groupes d'espace correspondant à ρ et ρ_0 respectivement où G est un sous groupe de G_0 ; la première idée de LANDAU est la suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \Delta\rho(\vec{r})$$

c-à-d que la transition se fait d'une manière continue ou presque continue. La fonction $\Delta\rho(\vec{r})$ est ensuite développée en termes de fonctions adaptées à la symétrie $\phi_{ij}(\vec{r})$ où les $\phi_{ij}(\vec{r})$ forment une base de dimension j se transformant entre eux suivant la i^e représentation irréductible du groupe d'espace G (3).

La seconde supposition de LANDAU stipule que les changements de phases correspondant à deux représentations irréductibles différentes ne peuvent avoir lieu à la même température que par accident d'où :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_j C_j \phi_j(\vec{r})$$

Au point $T=T_0$ tous les coefficients C_j doivent s'annuler de telle manière à obtenir la nouvelle fonction $\rho_0(\vec{r})$ pour le cristal ; donc au voisinage de T_0 les coefficients C_j sont très faibles. L'énergie libre du cristal $F(P, T, C_j)$ peut donc se développer suivant les puissances de C_j si l'on introduit la désignation.

$$\eta^2 = \sum_j C_j^2$$

$F(P, T, C_j)$ peut aussi bien se développer en puissances de η qui constitue un paramètre d'ordre ; en effet η est nul dans la phase de plus haute symétrie G_0 (tout les C_j nuls à $T < T_0$) et il est différent de zéro dans la phase moins symétrique G. ($T > T_0$) d'où :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{3} B \eta^3 + \frac{1}{4} C \eta^4 + \dots$$

Les conditions de stabilité pour $T > T_0$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} > 0$$

éliminent le terme linéaire en η et imposent un signe positif à A.

Au point T_0 une instabilité du cristal se produit, par conséquent le coefficient A s'annule à cette température :

$$A = A_0(T - T_0)$$

ce qui donne :

$$\eta = \eta_0 |T_0 - T|^{\frac{1}{2}}$$

Le coefficient C est supposé indépendant de T.

Le paramètre d'ordre η peut être lié aux fréquences de vibrations cristallines (modes de réseau). En effet η peut être assimilé à un déplacement d'atomes ou de motifs F étant un potentiel d'où :

$$m \omega^2 = \frac{\partial^2 P}{\partial \eta^2} = A$$

par conséquent :

$$\omega = \omega_0 |T_0 - T|^{\frac{1}{2}}$$

Le mode dont la fréquence tend vers zéro à la température de transition s'appelle mode mou ; la coordonnée normale correspondante à ce mode définit le mouvement responsable de la transition. La notion de mode mou a été introduite en 1960 par Cochran (4) ; il a remarqué que pour un cristal monoatomique cubique simple les coefficients élastiques doivent obéir aux conditions de stabilité suivantes :

$$C_{44} > 0, C_{11} > 0, C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0 \text{ et } C_{11} + 2C_{12} > 0.$$

et que pour les cristaux plus complexes ces conditions se généralisent en :

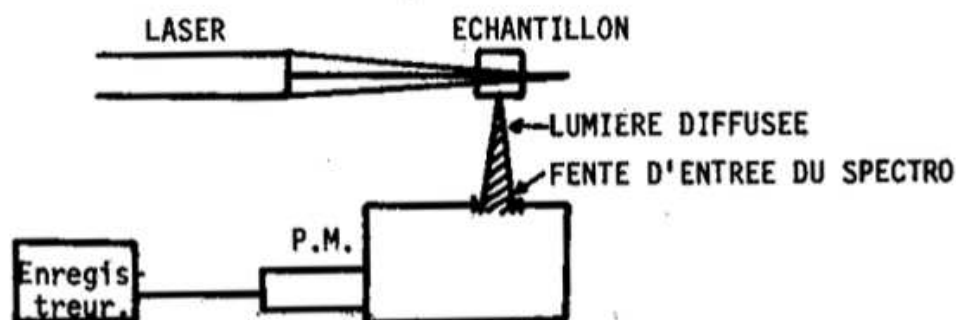
$$\omega_i > 0 \quad \forall i$$

ou ω_i représente la fréquence de modes de vibrations, il est évident que $\omega_i \rightarrow 0$ est équivalent à un coefficient élastique devenant très petit, dans ce cas les forces de cohésion du cristal deviennent très faibles par rapport à certaines déformations et le cristal se ramollit.

III. EXPERIENCE RAMAN

Une expérience de spectroscopie Raman révèle fondamentalement la dépendance en fréquence d'une composante bien déterminée du tenseur polarisabilité électrique de l'échantillon étudié. Dans le cas d'échantillons solides, il est très intéressant de travailler sur des monocristaux de telle manière à obtenir des informations sur les six coefficients du tenseur de polarisabilité (5), (6).

L'expérience Raman consiste à exciter le cristal avec une lumière monochromatique polarisée linéairement provenant d'un Laser et d'analyser la lumière diffusée à 90° à l'aide d'un monochromateur de très bonne qualité à savoir : une fonction d'appareil de largeur très faible (quelques cm^{-1}) ayant en vue que les modes de réseau dont on veut étudier s'étalent entre 0 et 300 cm^{-1} en général, par conséquent une fonction d'appareil trop large escamotera l'information désirée.



IV. APPLICATION DE LA TECHNIQUE RAMAN A L'ETUDE DE TRANSITIONS DE PHASES

- Transition para-ferroélectrique de KH_2PO_4 (KDP)

Un intérêt particulier a été porté aux ferroélectriques du type KDP ; et en particulier au comportement de ces matériaux autour du point de transition. Il a été montré que les hydrogènes jouent un rôle décisif dans le processus de transition de phase (6) (7) ; le mouvement des hydrogènes et des ions responsable de la transition de phase peut causer des changements significatifs des spectres Raman et I.R. Nous montrons dans la suite les effets de ces mouvements sur les spectres Raman et les conclusions que l'on peut tirer de ces expériences.

Dans la phase paraélectrique $T > 122^\circ\text{K}$ le KDP cristallise dans le système tétragonal avec un groupe d'espace D_{2d}^{17} (I 4 2d) ; la maille élémentaire contient deux unités formulaires. Aux températures $T < 122^\circ\text{K}$ il change au système orthorhombique C_{2v}^{19} (Fdd2).

Une analyse des modes normaux de vibrations par la théorie des groupes montre que ces vibrations peuvent être classées suivant les représentations irréductibles des groupes ponctuels associés comme suit :

$$\Gamma_{\text{para}} = 4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 7B_2 + 13E$$

parmi ces vibrations seules $4A_1 + 6B_1 + 6B_2 + 12E$ sont actifs en Raman dans la phase paraélectrique.

$$\Gamma_{\text{ferro}} = 11A_1 + 11A_2 + 13B_1 + 13B_2$$

dans ce cas $10A_1 + 12B_1 + 12B_2$ sont actifs en Raman dans la phase ferroélectrique.

Il est à remarquer que les $4A_1 + 6B_2$ de la phase para deviennent de symétrie A_1 dans la phase ferro et par conséquent l'un des 6 modes B_2 est nécessairement lié au paramètre d'ordre. Le spectre Raman de symétrie B_2 dans la phase para fait intervenir la composante α_{xy} du tenseur de polarisabilité l'évolution du spectre en fonction de la température a été publiée par DAMINOW (1968) (8) il a observé un mode suramorti très intense dépendant de la température, qu'il a décrit en termes d'oscillateur harmonique amorti (1).

$$I(\omega) = A \left(\frac{kT}{h \omega} \right) \frac{\omega_0^2 \Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

où Γ représente le coefficient d'amortissement et ω_0 la fréquence de l'oscillateur non amorti. La dépendance en température de cette dernière quantité ω_0 est reporté (8) DAMINOW a trouvé l'expression suivante :

$$\omega_0 = A \left(\frac{T - T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Pour d'autres informations le lecteur est renvoyé aux travaux suivants (4, 6, 9, 10) ; une discussion détaillée de la nature de la transition et des changements de propriétés physiques impliqués peut être tirée des travaux cités.

REFERENCES

- (1) J.F. SCOTT Rev. Mod. Phys 46, 83 (1974)
- (2) L.D. LANDAU : Phys. Z. Soxjetuniou 11, 26, (1973)
et : L. LANDAU et E. LIFCHITZ.
Physique Statistique T5 éditions Mir (1967)
- (3) Pour une étude détaillée des représentations de groupes d'espace le lecteur peut consulter le livre suivant
C.J. BRADLEY et A.P. CRACKNELL : The mathematical theory of symmetry in solids clarendon Press, Oxford (1972)
- (4) W. COCHRAN : Adv Phys. 9, 387 (1960)
et Adv Phys. 10, 401 (1961)
- (5) H. PULET et J.P. MATHIEU : Spectres de vibrations et symetrie des cristaux, Gordon Breach, PARIS (1970)
- (6) BLINC : Soft modes in ferroélectrics and antiferroelectrics
- (7) M. TOKUNDAGA : Ferroelectrics 1, 195 (1970)
- (8) I.P. KAMINOW et T.C. DAMEN Phys Rev Lett 20, 1105 (1968)
- (9) R.S. KATIYAR et al : Phys. Rev. B4, 2635 (1971)
- (10) C.Y. SHE et al Phys. Rev. B6, 1847 (1972)

PARTIE II

SPECTRONOMIE HERTZIENNE

INTRODUCTION

La relaxation diélectrique est une technique importante dans l'étude des mécanismes de transition de phase appliquée aux substances ferroélectriques par exemple.

Sa mise en œuvre est cependant malaisée car elle nécessite des mesures absolues de permittivité complexe dans un vaste domaine spectral allant des radio-fréquences aux ondes submillimétriques.

Les méthodes de mesure de la permittivité diélectrique d'une substance solide, liquide, ou gazeuse, sont toutes confrontées, dans la bande des micro-ondes, au problème de la multivaluation des valeurs de la constante diélectrique et, à fortiori, de la tangente de l'angle de perte.

Jusqu'à présent, la constante diélectrique des matériaux classiques ne dépassait pas, sauf exception, la valeur dix, et l'indétermination numérique ne constituait pas en soi, un problème annexe fondamental.

Or, depuis une trentaine d'années, la découverte de certains corps, dont les propriétés diélectriques étaient fort surprenantes, a soulevé à nouveau, de façon directe, le problème de la mesure de la permittivité diélectrique complexe. L'étude en hyperfréquence de ces matériaux appelés "Ferroélectriques", s'est avérée extrêmement difficile.

En effet, les méthodes classiques de mesures, se sont révélées pratiquement inefficaces, par suite de la valeur très élevée de la permittivité au voisinage de la température de transition (appelée par analogie aux ferromagnétiques température de Curie).

Les études structurales aux rayons X, montrent qu'au point de curie le cristal subit un changement de phase cristalline : La transformation diélectrique s'accompagne d'une déformation très légère de la structure ce qui se traduit par une modification de la maille cristalline.

La phase ferroélectrique ayant, en général, une structure de symétrie plus faible que celle de la phase paraélectrique (rhomboédrique \rightarrow orthorhombique \rightarrow tétragonale \rightarrow cubique). Ces matériaux ferroélectriques possèdent en général une permittivité très élevée, qui est fonction de divers paramètres tels : le champ électrique, la température, la pression, la fréquence etc...

Nous tenterons dans la présente note de décrire les différentes techniques de mesures que nous utilisons, dans les domaines : centimétrique et millimétrique, pour la détermination de la constante diélectrique complexe de deux substances ferroélectriques : le nitrite de sodium NaNO_2 et le dihydrogène phosphate KH_2PO_4 (KDP) et ceci au voisinage de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, nous donnerons les résultats expérimentaux ainsi qu'un modèle permettant l'interprétation.

II. TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE EN HYPERFREQUENCE.

Les Techniques hyperfréquences offrent plusieurs méthodes de mesure de la conductivité (σ) et de la permittivité (ϵ) de matériau diélectrique. Nous citerons dans cette note trois méthodes :

- Méthode de résonance
- Pont d'impédance
- Méthode Interférométrique invariants de position.

1 - Méthode de résonance : (1, 2)

Cette méthode de mesure concerne spécialement les mesures de résonance de cavités. L'introduction d'un échantillon (de faibles dimensions) dans une cavité résonante modifie légèrement la fréquence de résonance de la cavité et son coefficient de qualité. Etant donné une cavité, qui résonne selon un mode déterminé, soit f_0 sa fréquence de résonance et Q_0 son coefficient de surtension à vide.

En présence d'un échantillon diélectrique, la fréquence de résonance devient : $f_1 = f_0 + \Delta f$ et la surtension en charge est plus faible qu'à vide, par suite de l'absorption due au diélectrique on démontre (3), qu'il est possible de relier les grandeurs diélectriques (ϵ et σ) de l'échantillon aux variations du coefficient de surtension de la fréquence de résonance.

Si Q_1 le coefficient de surtension en charge, selon la cavité choisie, et la configuration du champ électrique dans lequel baigne l'échantillon, la permittivité se déduit des mesures du glissement de fréquence et du coefficient de surtension, par des relations compliquées, faisant généralement appel à des fonctions de Bessel de première et seconde espèce

$$\epsilon_r = \phi(\Delta f) \text{ et } \text{tg } \phi = \psi\left(\Delta f, \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}\right)$$

Cette méthode présente certaines difficultés :

— Il faut pouvoir opérer sur de faibles quantités de matière, ce qui rendra le positionnement de l'échantillon dans la cavité difficile (car il faudra respecter la configuration électromagnétique des champs E et H).

— La mise en équation du phénomène de perturbations (la plupart des calculs faits supposent des perturbations de très faibles amplitudes).

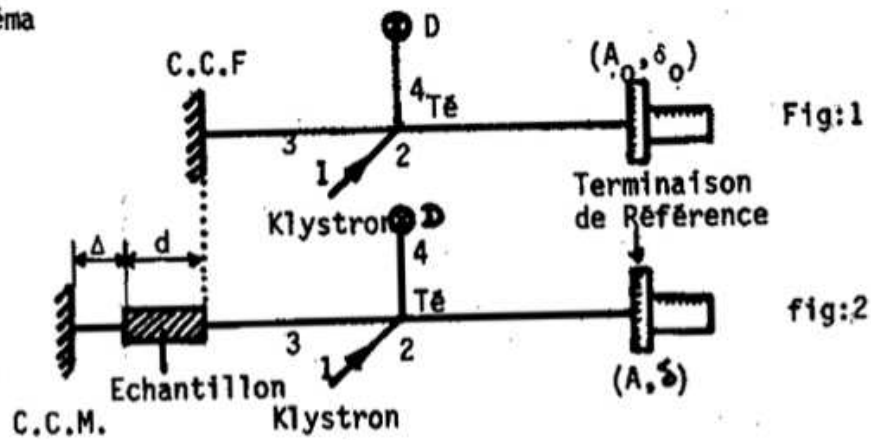
— Il faut faire des mesures dans une large gamme de température incluant la température de transition ferroélectrique.

Pour palier à ces différentes contraintes A. POINSOT (4) a décrit un dispositif de mesure de constantes diélectriques à double cavité.

2 - Le Pont d'impédance

Le pont réalisé par (5) est du type des "impédance bridges" américains (6, 7, 8) dans lequel le té constitue l'organe essentiel. La mesure ainsi que son exploitation sont conduites comme suit :

- Schéma



D : Détecteur. CCM : court-circuit mobile
CCF : court-circuit fixe.

a) Le bras 2 est constitué par un court-circuit fixe figure (1) le bras 3 est constitué par une terminaison de référence donnant module et argument du coefficient de réflexion ; à l'équilibre du pont $V_4 = 0$ nous avons théoriquement : $P_2 = P_3 = -1$ qui fixe le plan de référence du court-circuit mobile.

Expérimentalement on trouve pour le court-circuit :

$$- |A_0| \exp - 4 \frac{\mathcal{J} \pi \delta_0}{g \lambda} \text{ peu différent de } -1 \quad (1)$$

ou

$$\begin{aligned} |A_0| &: \text{ module de la terminaison de référence.} \\ \delta_0 &: \text{ phase de la terminaison de référence.} \end{aligned}$$

b) Le bras 2 est constitué par un court-circuit mobile, le bras 3 est constitué par une terminaison de référence, à l'équilibre du pont nous écrivons :

$$P_i = -|A_1| \exp \frac{-4j \pi}{\lambda g} (\bar{\delta}_i - \delta_0) \quad (2)$$

Cette dernière expression est utilisée pour étalonner le pont.

c) Nous conservons le même montage que précédemment, nous ajoutons notre échantillon figure 2. la face avant étant située sur le plan de référence, le bras 2 reste fermé sur un court-circuit mobile.

L'expression du coefficient de réflexion mesurée est :

$$P_{mes} = - |A|_{mes} \exp \frac{-4j\pi}{\lambda g} (\delta_{mes} - \delta_0) \quad (3)$$

Lors de l'établissement de l'expression (3) nous avons supposé que les éléments du pont sont parfaits ; si l'on tient compte de l'assymétrie du té des imperfections de la terminaison de référence, l'équation (3) devient :

$$P_{vrai} = \frac{A_1 \cdot P_{mes} + A_2 \cdot \sqrt{1 - \sqrt{1 - P_{mes}}} + A_3}{A_4 P_{mes} + 1} \quad (4)$$

dans (4) $A_1 \dots A_4$ sont des coefficients complexes caractéristiques du pont, que l'on détermine à partir de l'étalonnage. Le lieu géométrique du coefficient de réflexion dans le plan complexe est un cercle ceci pour l'étalonnage ainsi que pour la mesure avec échantillon.

La connaissance du centre et du rayon du cercle de mesures corrigé nous donne les valeurs extrémales.

$$A_{m\text{dB}} = -10 \log |R - OC| \text{ et } A_{M\text{dB}} = -10 \log (R + OC)$$

avec

A_m = atténuation minimale (correspond à un maximum de $|\rho|$).

A_M = atténuation maximale (correspond à un minimum de $|\rho|$).

qui dépendent des propriétés diélectriques de la lame employé : sur la base de la relation (3) un programme de calcul nous permet d'obtenir pour une épaisseur et une fréquence données des résultats sous forme de tableau reliant les grandeurs mesurées A_m et A_M aux variables ϵ' et ϵ''

Précision des mesures :

Lorsque le pont d'impédance est formé d'éléments standards, l'atténuation se mesure généralement à 0,1 dB près, soit $\frac{\Delta \rho}{\rho} \approx 1\%$, le déplacement du court-circuit à 20 μ m près, soit une erreur sur la phase de l'ordre de 1° (9).

3 - Méthode interférométrique

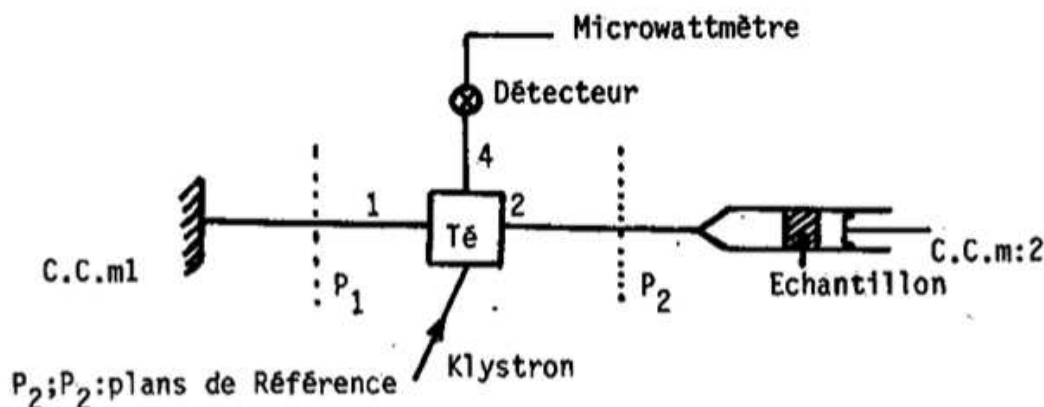
La méthode de mesure que nous décrivons ne faisant pas appel à des mesures de phases. Le montage utilisé est un interféromètre millimétrique (type Michelson optique).

Il comprend un té magique, un court-circuit mobile dans le bras (1) du té CCm 1, le coefficient de réflexion à mesurer ρ_x dans le bras (2), et un détecteur (thermistor dans le bras (4)). (CF : figure), permettant la mesure de la puissance P_4 à la sortie de l'interféromètre ainsi constitué. La puissance (P_4) reçue par le détecteur adapté est : $P_4 = K P_0 |\rho_1 - \rho_x|^2$ (1)

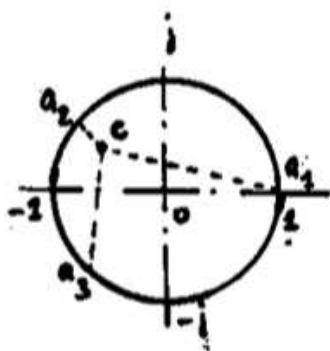
P_0 = puissance incidente. K : une constante (théoriquement = 4).

ρ_1 coefficient de réflexion du court-circuit 1.

Schéma



La représentation de la relation (1) dans le plan complexe montre que trois mesures de $P_4(a_i)$ associées à trois positions a_i du CCm 1, suffisent à déterminer ρ_x sans difficulté



$$\rho_x = a_1 C = |\rho_1 - \rho_x| = \left| \frac{P_4(a_1)}{K P_0} \right|^{1/2}$$

avec a_1 , la position de ρ_1 dans le plan complexe

a_1, a_2, a_3 seront obtenus en déplaçant CC_1 de $\lambda g/8$ à partir de a_1 : position initiale prise comme référence de phase tel que $\rho_1(a_1) = +1$. C est le point représentatif de ρ_x dans le plan complexe.

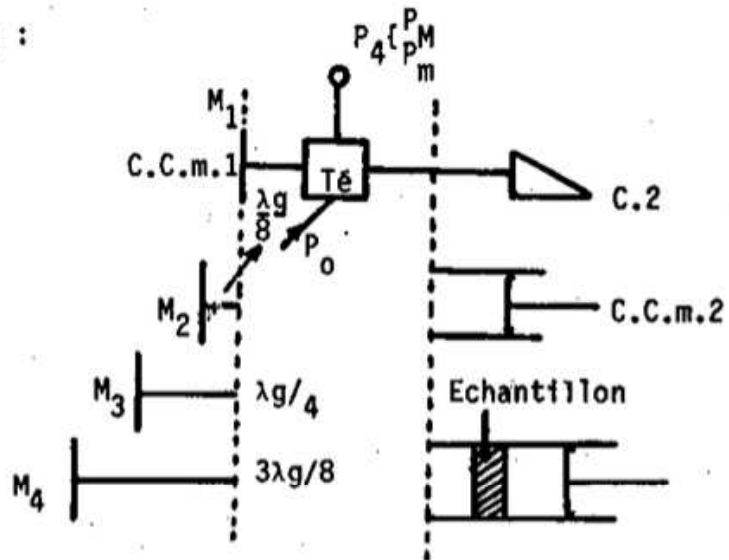
Afin d'améliorer la précision des mesures, et pour compenser les dissymétries résiduelles du té nous utilisons 4 points de référence plutôt que trois (4 positions de CC_1 à $\lambda g/8$ l'une de l'autre).

En plaçant une charge adaptée au bras 2 on détermine ainsi la valeur de $K P_0$. L'étalonnage s'obtient en plaçant la cellule de mesure vide et fermée par un court-circuit mobile CC_2 dans le bras 2.

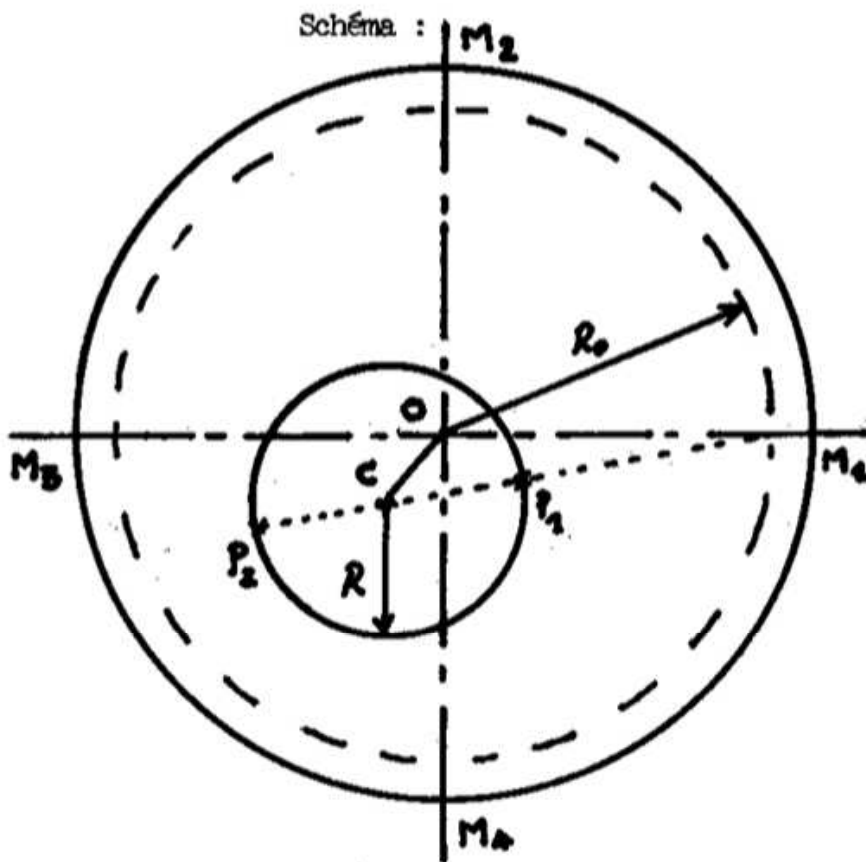
Nous plaçons l'échantillon dans la cellule de mesure et pour chacune des positions particulières M_i du court-circuit CC_1 , nous mesurons le maximum P_M et le minimum P_m de la puissance à la sortie de l'interféromètre.

- Interféromètre et Invariants de positions

Schéma :



A partir de ces mesures nous calculons les invariants de position (R et OC ou A_M et A_m).



$$\begin{cases} M_1 P_1 = \sqrt{\frac{P_M}{K P_D}} \\ M_2 P_2 = \sqrt{\frac{P_m}{K P_O}} \end{cases}$$

$$D'où : \begin{cases} R = \frac{1}{2R_0} \left(\sqrt{\frac{P_M}{K\bar{P}_0}} - \sqrt{\frac{P_m}{K\bar{P}_0}} \right) \\ OC = \frac{1}{2R_0} \left(\sqrt{\frac{P_M}{K\bar{P}_0}} + \sqrt{\frac{P_m}{K\bar{P}_0}} \right) \end{cases}$$

La connaissance de R et OC va nous permettre la détermination de A_m et A_M , et en reportant ces valeurs sur un abaque ad hoc on déterminera ainsi ϵ' et ϵ''

En conclusion : les avantages de la méthode ci-dessus sont les suivants :

Facilité de la mesure, les positions des court-circuits n'ont jamais à être connues avec précision, la lecture de la puissance est immédiate ainsi que l'exploitation des mesures.

— Application de ces différentes techniques :

Nous avons appliqué l'une ou l'autre de ces techniques de mesure afin de déterminer la permittivité complexe des deux ferro-électriques suivants : le nitrite de sodium N_aNO_2 et le dihydrogène phosphore de potassium (KDP) KH_2PO_4 .

Nous donnons dans ce qui suit les valeurs expérimentales et théoriques calculées à partir des modèles d'interprétation défini plus loin, de la permittivité complexe en fonction de la température particulièrement au voisinage de la transition de phase ferro-paraélectrique.

A -) Le Nitrite de Sodium N_aNO_2

Le Nitrite de sodium fournit des spectres de relaxations qui satisfont la relation empirique de KS Cole et R Cole, donc en se basant sur les diagrammes de Cole et Cole tracés par (10) pour nitrite de sodium, la constante diélectrique complexe s'écrit ϵ^* la phase paraélectrique ($T > 16.4^\circ C$)

$$\frac{\epsilon^*(T, \omega) - \epsilon(T, \infty)}{\epsilon(T, 0) - \epsilon(T, \infty)} = \frac{1}{1 + j\omega \tau(T)^B} \quad (1)$$

où : τ : temps de relaxation

B : Indique le degré de distribution du temps de relaxation.

Les expressions de la dispersion ϵ' et de l'absorption ϵ'' sont obtenus en exprimant la partie réelle et la partie imaginaire de la formule (1).

$$(3) \epsilon' = \epsilon_\infty + [\epsilon(T, 0) - \epsilon_\infty] \frac{1 + (\omega\tau)^B \cos\beta \frac{\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^B \cos\beta \frac{\pi}{2} + (\omega\tau)^{2B}}$$

et :

$$(4) \epsilon'' = [\epsilon(T, 0) - \epsilon_\infty] \frac{(\omega\tau)^B \sin\beta \frac{\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^B \cos\beta \frac{\pi}{2} + (\omega\tau)^{2B}}$$

Afin d'étendre l'interprétation de nos résultats aux deux phases ferroélectrique et paraélectrique nous avons basé nos calcul sur la relation de WP Mason (11) appliquée par P R. ANDRADE (12)

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{(3A)\sqrt{1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2}}{1 - A\sqrt{1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2} + j\omega\tau_0} \frac{\exp\left(\frac{\Delta U}{KT}\right)}{\cos\left(h\left(\frac{AP_s}{N\mu}\right)\right)}$$

où :

ϵ_{∞} = permittivité due aux électrons et atomes (ou ions) seulement.

P_s = polarisation spontanée

N = nombre de dipôles par unité de volume

μ = moment électrique du dipôle NO_2

A = cte de Mason, dépendant de T et de la barrière de potentiel entre les deux états mis en jeu dans la relation.

ΔU = énergie d'activation des dipôles.

Les figures ci-contre représentent nos valeurs expérimentales de la permittivité complexe obtenues sur la poudre compressée du nitrite de sodium, celles corrigées à partir de loi de LICHTENECHER, ainsi que nos valeurs théoriques calculées à partir des relations de Cole-Cole et de Mason.

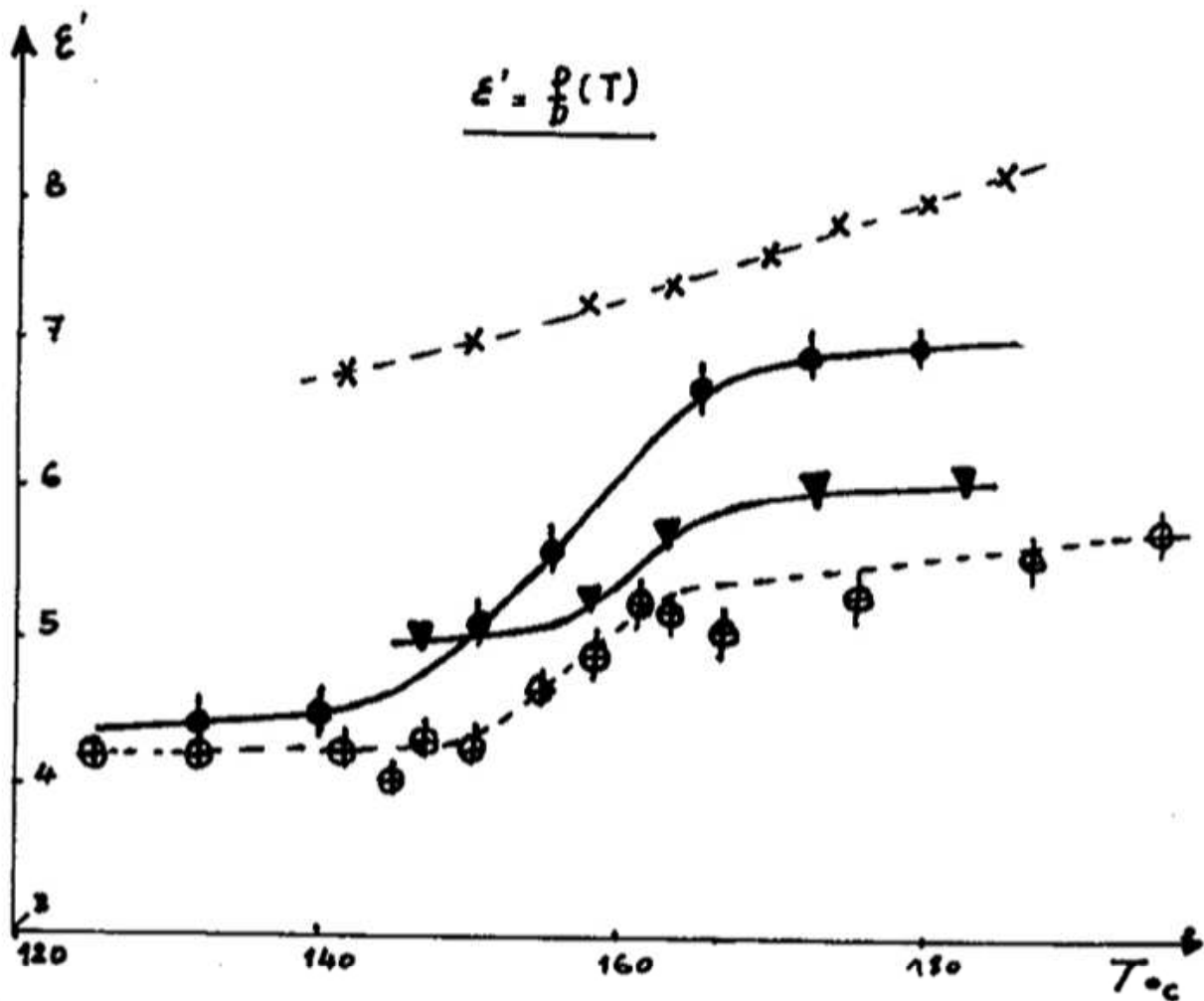
B -) Le Dihydrogène phosphate de potassium : KH_2PO_4 .

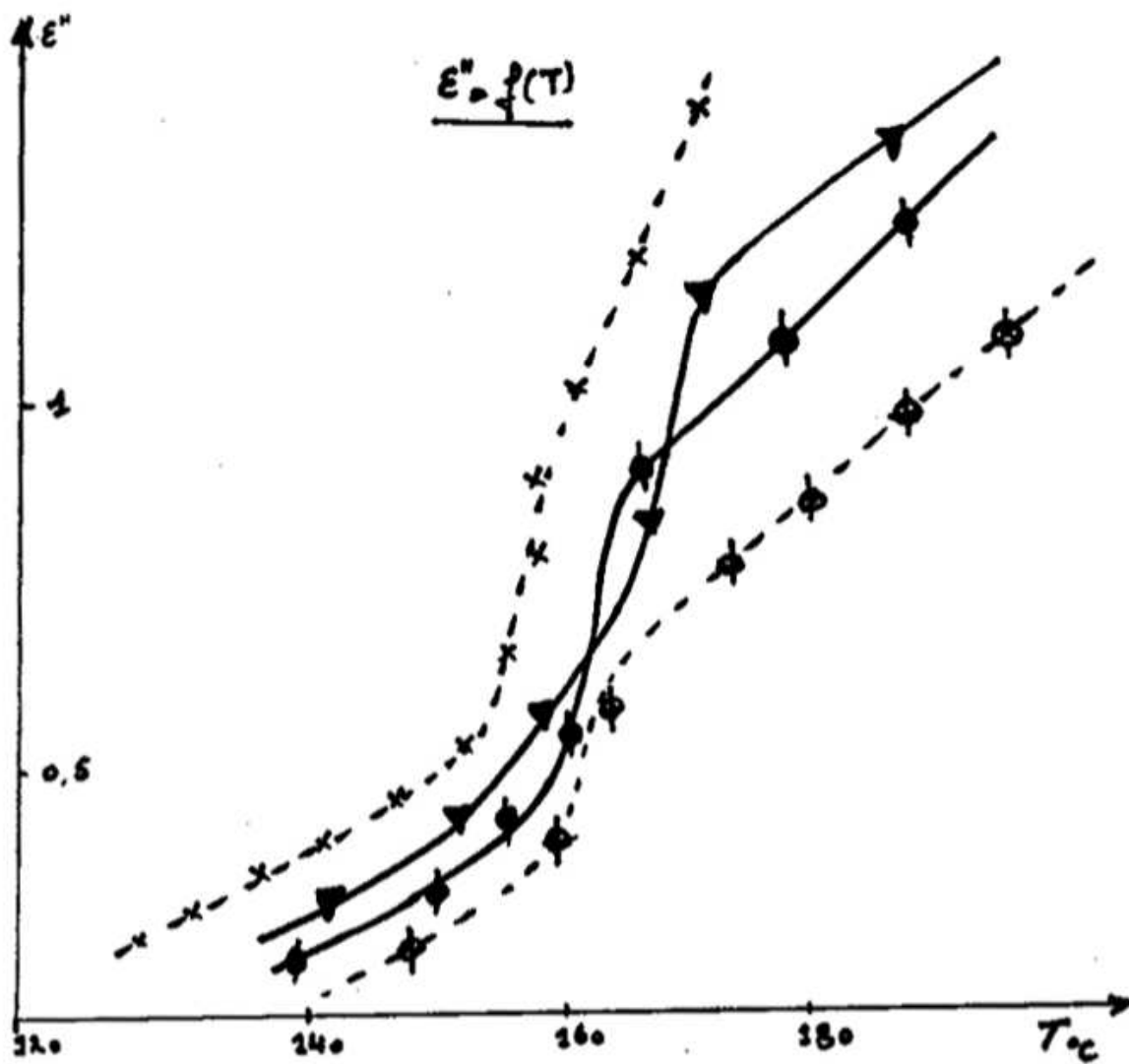
Nous avons déterminé la permittivité complexe du KDP monocristal à 35 GHz, pour $E \parallel c$ (axe ferroélectrique) et $E \perp c$ entre 100 et 300 K (objet de notre communication de Lille 79 (14).

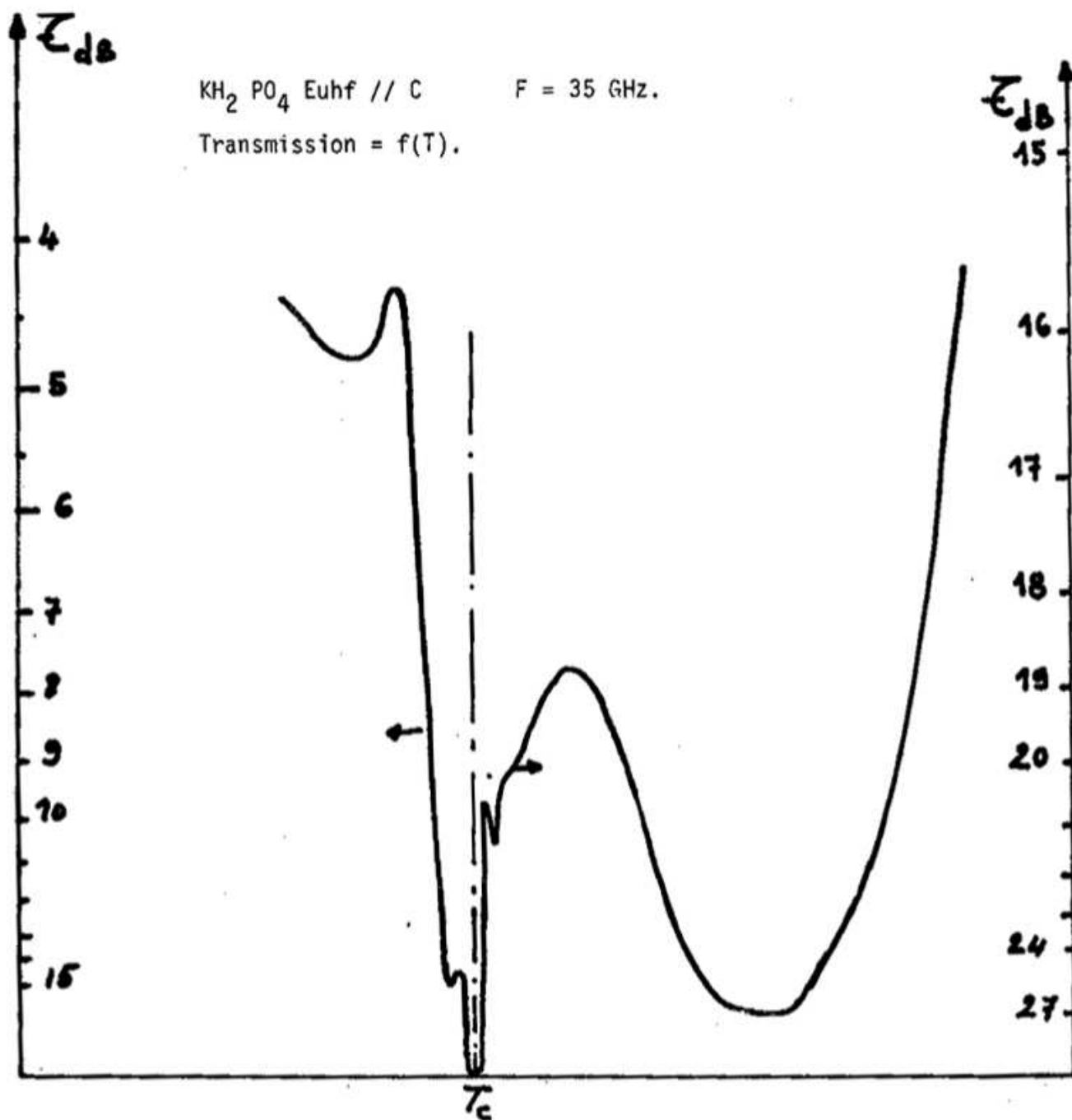
Les résultats obtenus pour $E \parallel c$ sont confrontés à un modèle de type relaxation et au modèle classique à deux oscillateurs couplés, pour $E \perp c$, nous observons un pic très étroit ($DT < 1\text{K}$) à la température de transition à la fois sur ϵ' et sur ϵ'' , à l'heure actuelle ce comportement n'est pas expliqué.

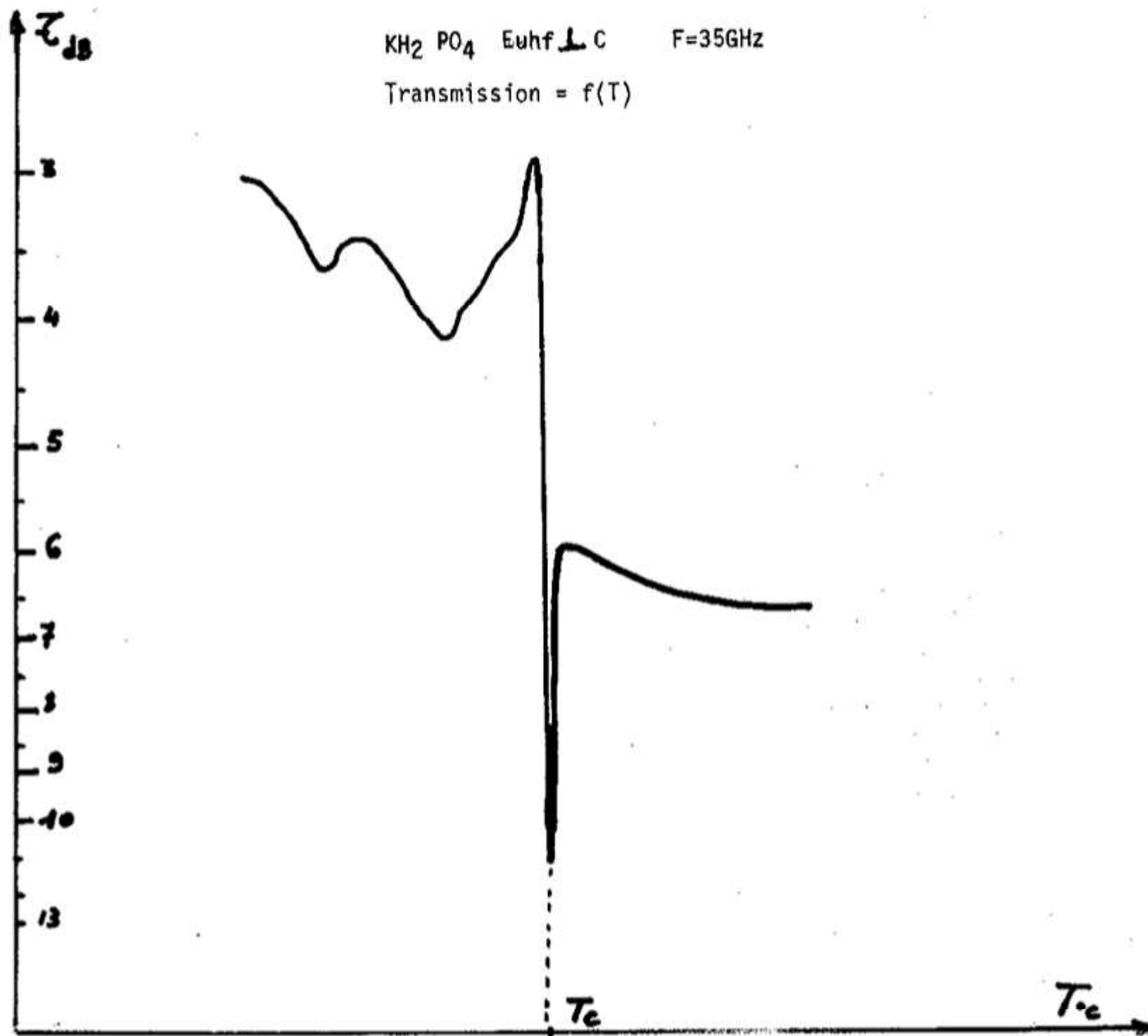
Nous avons porté sur les figures ci-après la transmission en dB en fonction de la température essentiellement au voisinage de la transition de phase ferroélectrique paraélectrique, ceci pour $E \parallel c$ et $E \perp c$.

- ⊕ nos mesures à 35 GHz.
- Mesures corrigées à partir de la loi de LICHTENECKER [13]
- × Mesures obtenues par I. HATTA à 24 GHz [10]
- ▼ Nos calculs théoriques à partir de l'équation de Mason ou de l'équation de Cole-Cole.









C O N C L U S I O N

En conclusion nos techniques de mesures s'avèrent satisfaisantes lors de la détermination de la permittivité complexe en bande Q du nitrite de sodium et celle du KDP dans la mesure où nos résultats expérimentaux correspondent aux calculs théoriques.

Par ailleurs nous remarquons que la valeur numérique de la constante diélectrique du Na NO_2 reste peu élevée en effet comme l'a montré I. HATTA (10) la constante diélectrique du Na NO_2 diminue quand la fréquence augmente. Par contre celle du DKDP conserve une valeur assez élevée variant entre 10 et 150 pour ϵ''/ϵ' 5 et 100 pour ϵ''/ϵ' (14).

B I B L I O G R A P H I E

- (1) E.M. GERSHENSON ; V.N. HARTNINKEVICH : soviet physics semi-conductors, 1970 Vol 4, N 3.
- (2) J.C. CAEROU : Thèse 3e cycle, 1971, Grenoble.
- (3) G. BOUDOURIS : Les cavités Electromagnétiques : Dunod 1971.
- (4) A. POINSOT Laboratoire de Radioélectricité et d'Electronique, Faculté des Sciences de Dijon.
- (5) J.L. MIANE Laboratoire de Physique Expérimentale Bordeaux I.
- (6) P.D. GUNDERSON, Microwave measurement of complex conductivity in semi-conducteurs from the reflection of guided waves (M.S. thèse, University of Minneapolis 1962).
- (7) K.N. CHAMPLIN, D.B., ARMSTRONG et P.D. GUNDERSON Proc. I.E.E.E.M.T.T. 52, 1964 p. 677 - 685.
- (8) H. JACOB, F.A., BRAND, J.D. MEINDZ, S. WEITZ et R. BENJAMIN, IRE Internal Conv Rev, 10 pt. 3, 1962 p 30 - 42
- (9) J.L. MIANE Thèse Docteur Es-Sciences Physique Bordeaux I (1978)
- (10) I. HATTA J. Phys. Soc. Jap an (1968) 24 1043
- (11) W.P. MASSON Phys. Rev (1947) 72 854
- (12) P.D. R. AMDRADE, R.N. DATIYAR S. PN. Porto solid states comm. (1973) 12 847. Ferroélectrics (1974) 8 837
- (13) VICO GILBERT Thèse 3e cycle Bordeaux I (1968)
- (14) J.L. MIANE (H. ZANGAR : Colloque optique Hertzienne et diélectriques, Lille juin (1979).