



**HAL**  
open science

# Mode mou et fluctuations critique dans les transitions de phase successives de KNbO<sub>3</sub>

Marc Fontana

► **To cite this version:**

Marc Fontana. Mode mou et fluctuations critique dans les transitions de phase successives de KNbO<sub>3</sub>. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1985. Français. NNT: 1985METZ015S. tel-01775690

**HAL Id: tel-01775690**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775690v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

S/MZ

T H E S E

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19850295
Cote	S/Mz 85/15
Loc	

\_\_\_\_\_

présentée à

L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

MARC FONTANA

Maître-Assistant à l'I.U.T. de Metz

\_\_\_\_\_

MODE MOU ET FLUCTUATIONS CRITIQUES DANS LES TRANSITIONS

DE PHASE SUCCESSIVES DE  $\text{KNbO}_3$

\_\_\_\_\_

Soutenu le 11 juillet 1985 devant la Commission d'Examen

MM. les Professeurs A. AUTHIER, . . . . .	Président
H. BILZ, . . . . .	
W. KRESS, . . . . .	
K.A. MÜLLER, . . . . .	Rapporteur
J. LAJZEROWICZ, . . . . .	Rapporteur
M. CERTIER, . . . . .	
C. CARABATOS, . . . . .	Rapporteur

The most unintelligible thing about the world is that it is intelligible.

A. EINSTEIN

A mon épouse  
à ma fille Sarah

A ma mère et à la mémoire de mon père.

Le travail rapporté dans ce mémoire de thèse a été effectué au Laboratoire de Génie Physique (Jeune Equipe C.N.R.S. n° 951910/C.L.O.E.S.) de l'Université de Metz, sous la direction de Monsieur le Professeur C. CARABATOS. A tout moment Monsieur CARABATOS m'a prodigué son expérience et ses conseils avisés. Je tiens à le remercier vivement de l'aide et de la confiance qu'il m'a toujours témoignées dans l'élaboration de cette thèse.

La soutenance de cette thèse a été rendue possible grâce à l'accord de Messieurs les Professeurs A. AUTHIER, H. BILZ, W. KRESS, K.A. MÜLLER, J. LAJZEROWICZ, M. CERTIER, qui ont pu se rendre disponibles malgré leurs nombreuses occupations.

Je suis reconnaissant à Monsieur A. AUTHIER, Professeur à l'Université Paris VI de me faire l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury. J'exprime ma gratitude à l'égard de Monsieur J. LAJZEROWICZ, Professeur à l'Université de Grenoble et à Monsieur K.A. MÜLLER, Professeur à l'IBM de Zürich d'avoir accepté la tâche ingrate de rapporteur. J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs H. BILZ, Professeur à l'Institut Max Planck de Stuttgart, à M. CERTIER, Professeur à l'Université de Metz et à W. KRESS, Chercheur à l'Institut Max Planck de Stuttgart d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je suis particulièrement fier de la participation au jury de Messieurs les Professeurs H. BILZ et K.A. MÜLLER venus de l'étranger qui ont tous deux contribué de manière déterminante à la compréhension du mécanisme des transitions de phase structurales. J'espère me montrer digne de la confiance qu'ainsi ils me témoignent.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la collaboration précieuse et amicale de F. GERVAIS et J.L. SERVOIN du C.N.R.S. d'Orléans, de W. KLEEMANN et F.J. SCHÄFER de l'Université de Duisburg (R.F.A.), ainsi que de G. DOLLING du Centre nucléaire de Chalk River (Canada). Je les remercie de m'avoir fait bénéficier de leur expérience et compétences.

Je suis d'autre part reconnaissant à G. METRAT de l'Université de Lyon de m'avoir fourni gracieusement les échantillons utilisés lors de cette étude.

Je tiens à assurer mon collègue G. KUGEL de ma profonde reconnaissance et de mon amitié. Il a bien voulu m'apporter son aide et ses précieux encouragements, même lorsque son propre travail l'éloignait de ce champ d'activités.

Mes remerciements vont à tous mes collègues de laboratoire qui m'ont entouré de leur sympathie et qui m'ont supporté pendant ce travail. Je voudrais associer également à ces remerciements tout le personnel administratif, technique et enseignant de l'I.U.T.. Enfin, je voudrais exprimer ma gratitude à tous ceux qui m'ont apporté leurs concours lors de la réalisation de ce mémoire, en particulier N. WESTPHAL qui a élaboré les figures et Madame BOMBARDIER qui s'est acquittée avec soin et efficacité de la lourde tâche de dactylographie.

## AVANT PROPOS

Lors de la rédaction de ce mémoire, je me suis trouvé confronté à un problème propre à tout auteur de thèse d'Etat. Il s'agissait en effet de rapporter de la manière la moins obscure et incomplète que possible, un ensemble de travaux de recherche sur un sujet donné ; en l'occurrence cette étude couvre environ cinq années d'investigations, tant expérimentales que théoriques après ma thèse de 3e cycle.

J'ai fait le choix de rendre compte en détail de la totalité des résultats et de leur interprétation, au risque d'allourdir cet ouvrage. J'ai en effet considéré que je devais fournir toutes les étapes de l'agencement de ce travail en incluant les aspects même contradictoires ou les éléments inexplicés afin de pouvoir davantage en débattre. J'ai aussi 'cru bon d'effectuer un certain nombre de rappels théoriques bien connus en les appliquant à mon étude et en les discutant au vu de mes résultats.

Malgré le choix contestable que j'ai opéré, je souhaite vivement qu'en dépit de sa longueur ce travail contribue, même de manière limitée, à la compréhension des transitions de phase structurales, domaine qui est encore loin d'être clos.

Je demande par avance excuse au lecteur .

## TABLE DES MATIERES

	Page
Chapitre I : INTRODUCTION	1
Chapitre II : ELEMENTS THEORIQUES DE LA DYNAMIQUE DES RESEAUX CRISTALLINS *	7
A. Cristal dans l'approximation harmonique	9
B. Cas du cristal anharmonique	16
C. Fonction réponse du réseau cristallin	28
D. Modèles de dynamique cristalline	34
E. Modèle de Cochran et d'Anderson	49
Chapitre III : STRUCTURE ET PROPRIETES DE $\text{KNbO}_3$ DANS SES DIFFERENTES PHASES	65
A. Structure de $\text{KNbO}_3$ dans ses différentes phases	66
B. Propriétés de symétrie des modes de vibration	71
C. Le point sur $\text{KNbO}_3$	72
D. La préparation des cristaux de $\text{KNbO}_3$	75
Chapitre IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX	82
A. Résultats neutroniques	83
B. Mesures et résultats de diffusion Raman	95
C. Mesures et résultats de réflectivité infrarouge	127
D. Comparaison et analyse des résultats spectroscopiques	154
E. Mesures de la biréfringence et de l'indice de réfraction	179
Chapitre V : DYNAMIQUE DE RESEAU DE $\text{KNbO}_3$	188
A. Description du modèle	189
B. Résultats obtenus pour $\text{KNbO}_3$	205

\* Le lecteur averti passera directement au chapitre III (p. 65)



	Page
Chapitre VI : INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS	227
A. Calcul des charges effectives et de la polarisation spontanée	228
B. Interprétation des résultats spectroscopiques et mécanisme des transitions de phase	257
C. Propriétés diélectriques et transitions de phase	267
D. Pic central, anharmonicité et mécanisme des transitions	284
E. Fluctuations corrélées et effets prémonitoires des transitions	313
Chapitre VII : CONCLUSION ET PERSPECTIVES	343
BIBLIOGRAPHIE	349

I N T R O D U C T I O N

A. NOTIONS GENERALES.

La compréhension des phénomènes critiques associés à l'apparition de transitions de phase dans les composés solides présente un intérêt toujours renouvelé. Parmi celles-ci les transitions de phase structurales occupent une place importante ; elles sont reliées à un changement de la structure du réseau cristallin et par conséquent de la disposition des ions ou des molécules. On distingue les transitions reconstructives pour lesquelles il n'existe aucun lien de symétrie entre deux phases et les transitions non reconstructives associées à de faibles distorsions de la maille provoquées par un phénomène physique présent dans la phase mère. On considère deux cas extrêmes du mécanisme transitionnel selon la nature de ce phénomène :

- le mécanisme displacif pour lequel la nouvelle phase provient du déplacement des ions dans la maille ;
- le mécanisme ordre/désordre pour lequel la nouvelle phase trouve son origine dans un réarrangement des ions dans la cellule.

On distingue ces deux mécanismes en fonction de la nature du paramètre d'ordre  $\eta$  de la transition, qui est une quantité dont la valeur est nulle dans la phase mère de haute symétrie (phase haute température,  $T > T_c$ ) mais qui prend une valeur finie différente de zéro dans la phase basse symétrie ( $T < T_c$ ). Dans le premier cas, le paramètre d'ordre correspond à un déplacement d'un ion (ou de plusieurs) par rapport aux autres ; dans le second cas, il se définit en termes de variation de la probabilité de présence d'un ion sur plusieurs sites qui sont équivalents dans la phase mère.

On peut représenter cette distinction entre les mécanismes extrêmes à l'aide du potentiel  $V(Q)$  dans lequel se meut un atome (Müller 1981b):

$$V(Q) = a Q^2 + b Q^4$$

où  $a < 0$  et  $b > 0$  sont des constantes et  $Q$  est la coordonnée reliée au para-

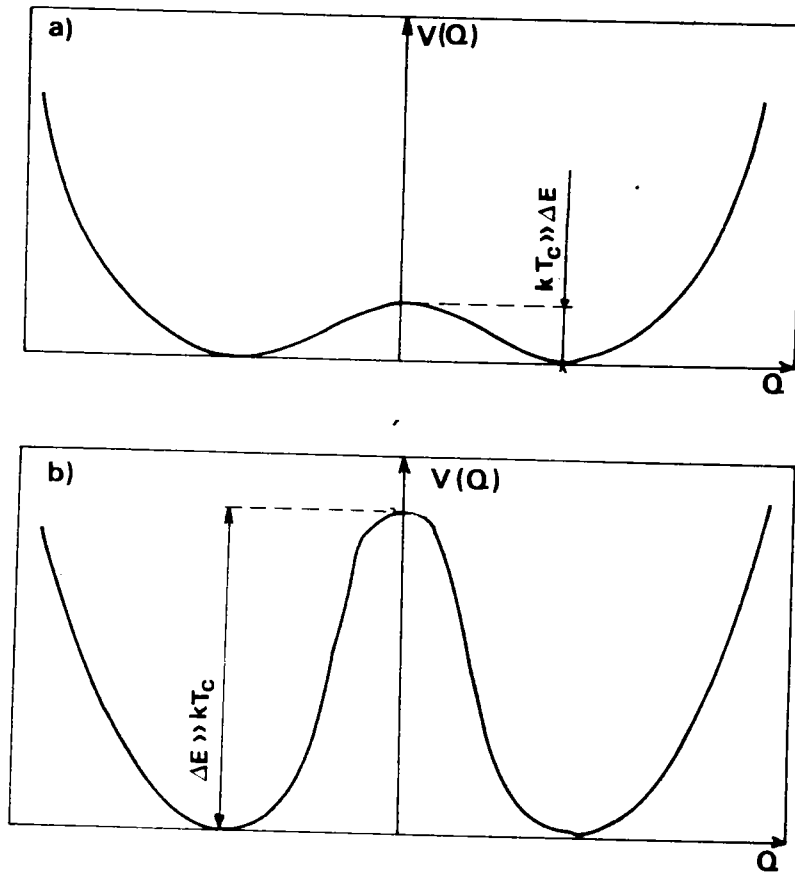


FIGURE 1.1 : Représentation schématique du potentiel d'un atome :  
a) dans le cas d'une transition displacive.  
b) dans le cas d'une transition ordre/désordre.

mètre d'ordre.

Ce potentiel anharmonique présente deux minima de part et d'autre d'un maximum ; la différence énergétique entre un minimum et le maximum est de  $\Delta E = a^2/4 b$ . Les schémas correspondant aux deux mécanismes extrêmes sont reproduits sur la figure 1.1.

Dans le cas d'une transition displacive, la barrière de potentiel  $\Delta E$  est nettement inférieure à l'énergie thermique ( $\Delta E \ll k T_c$ ). Dans la phase mère, à haute température, l'atome oscille au-dessus de la barrière et le potentiel est proche d'un potentiel harmonique ; un tel potentiel ne peut donner lieu à une transition. Lorsque la température diminue, la contribution anharmonique s'accroît au voisinage de la transition et le potentiel a la forme présentée sur la figure 1.1.a. A la transition, l'atome choisit de vibrer dans un des deux minima ( $Q_+$  et  $Q_-$ ). Son état d'équilibre s'est donc déplacé de  $Q = 0$  à  $Q_+$  ou  $Q_-$ . Dans le cas d'un mécanisme displacif, le mouvement de l'atome s'effectue avec une fréquence de plus en plus faible jusqu'au point de transition où il devient statique ; on parle alors de mode mou de vibration (Cochran 1960, Anderson 1960). Au-dessous de la transition, la fréquence de ce phonon augmente à nouveau.

Dans le cas d'une transition ordre/désordre, puisque  $\Delta E \gg k T_c$  (figure 1.1.b) l'atome peut sauter d'un puits à l'autre. Entre deux sauts, l'atome vibre autour d'une position de quasi-équilibre dans un des deux puits. Dans la phase haute température les positions  $Q_+$  et  $Q_-$  correspondant aux deux minima sont strictement équivalentes. Par contre à la transition, une position devient statistiquement plus probable que l'autre ; la structure devient plus ordonnée. La durée de vie  $\tau$  d'un atome dans un puits ou un site donné permet de caractériser une transition de ce type. A l'approche de la transition ce temps  $\tau$  augmente jusqu'à devenir infini dans la phase ordonnée. La distinction entre ces deux mécanismes transitionnels n'est pas toujours aisée. En particulier, on remarque que lorsque la fréquence du mode mou est très faible, l'amplitude de vibration peut être du même ordre de grandeur ( $0.1 \text{ \AA}$ ) que le saut de relaxation impliqué dans un mécanisme ordre/désordre. La séparation entre les deux descriptions est alors uniquement qualitative.

## B. INTERET DE KNbO<sub>3</sub>.

Dans ce travail, nous considérons la famille des composés oxygénés de formule ABO<sub>3</sub> à structure perovskite (CaTiO<sub>3</sub>), présentant une transition de phase de type distorsif. Ces transitions impliquent une translation des ions provoquée par un mode mou au centre de la zone de Brillouin ; par suite, cette transformation s'effectue sans multiplication de la maille élémentaire. Ces cristaux ABO<sub>3</sub> présentent souvent un intérêt technologique en raison de leurs propriétés pyroélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques et surtout électro-optiques.

L'étude exposée dans ce mémoire porte sur le niobate de potassium KNbO<sub>3</sub> qui possède quatre phases successives : cubique, quadratique, orthorhombique et rhomboédrique ; ce cristal subit donc une transition paraélectrique-ferroélectrique et deux transitions entre deux phases ferroélectriques. KNbO<sub>3</sub> est donc un composé approprié pour tester la validité d'un certain nombre de théories concernant les transitions de phase structurales : mode mou, mécanisme displacif ou ordre/désordre, théorie de Landau pour le comportement critique, effets prémonitoires des transitions, particularité d'une transition FE-FE par rapport à une transition PE-FE... Le choix s'est porté sur KNbO<sub>3</sub> car trois des quatre phases sont en principe disponibles sous la forme d'échantillons monodomains, moyennant un certain nombre de précautions. Pour le titanate de baryum, BaTiO<sub>3</sub>, qui présente la même séquence de transitions, seules les structures cubique et quadratique sont effectivement accessibles pour une telle étude. Quant à KTaO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>, les cristaux restent paraélectriques jusqu'à OK. Enfin le titanate de plomb ne subit que la transition cubique-quadratique (l'existence d'une phase supplémentaire est actuellement l'objet de controverses).

## C. OBJET ET PLAN DE NOTRE MEMOIRE.

Dans notre travail on se propose d'effectuer un lien entre la dynamique des modes de vibration et des fluctuations de position des ions avec le mécanisme de déclenchement des transitions de phase successives présentées par  $\text{KNbO}_3$ . Nous tentons ainsi de comprendre l'origine des propriétés structurales, ferroélectriques et diélectriques de ce composé. Cette étude nécessite un certain nombre d'investigations tant expérimentales que théoriques avec la mise au point de modèles semi-phénoménologiques.

Si l'on excepte le chapitre introductif, le mémoire de ce travail comporte 6 Chapitres et 4 Annexes. Dans le chapitre II, nous rappelons un ensemble de fondements théoriques concernant la dynamique des réseaux cristallins, qui seront utilisés et discutés tout au long du mémoire. Ce long chapitre permet à notre avis d'éviter d'importants rappels dans la description et la discussion de nos résultats. En particulier, nous présentons dans ce chapitre le modèle de Cochran-Anderson qui indique le lien entre le déclenchement de la transition de phase, l'existence d'un phonon mou, les propriétés ferroélectriques et diélectriques et certaines variations des charges effectives ou des polarisabilités des ions. Ce modèle suggère en grande partie la procédure suivie pour l'étude de  $\text{KNbO}_3$ .

Dans le chapitre III et les Annexes A et B qui s'y rapportent, nous abordons l'étude proprement dite de  $\text{KNbO}_3$ . Nous présentons les principales propriétés structurales de  $\text{KNbO}_3$  dans ses diverses phases et nous indiquons brièvement les méthodes de préparation des échantillons utilisés dans le chapitre III. Les différentes phases de  $\text{KNbO}_3$  sont conformes aux prévisions tirées de la théorie de Landau et décrites dans l'Annexe A. Pour chaque structure, nous déduisons les propriétés de symétrie des modes de vibration à l'aide de la théorie des groupes, l'ensemble des résultats est reporté dans l'Annexe B. Nous décrivons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans le chapitre IV. De nombreuses mesures de spectroscopie des modes de vibration pour les quatre phases ont été effectuées dans un large domaine de température ( $100 < T < 1\ 200$  K), à la fois par diffusion inélastique de neutrons, diffusion Raman et réflectivité infrarouge. Quelques mesures optiques (biréfringence et indice de réfraction) ont également été réalisées.

Dans le chapitre V nous présentons les modèles de la coquille que nous avons mis au point pour  $\text{KNbO}_3$  ainsi que les résultats obtenus dans la phase cubique en fonction de la température et dans la phase quadratique. La construction de la matrice des interactions à courte portée est fournie dans l'Annexe C.

Le chapitre VI est consacré à l'interprétation des résultats en relation avec le mécanisme des transitions de phase. Les comportements en température de nombreuses quantités telles que les charges effectives, la polarisation spontanée, la fréquence et l'amortissement du mode mou, la constante diélectrique..., sont successivement confrontés aux deux mécanismes extrêmes (désordre et ordre/désordre). Les contradictions qui en découlent aboutissent à la proposition d'un modèle intermédiaire, qui permet d'expliquer également certaines manifestations prémonitoires de l'état ferroélectrique. Nous utilisons pour cela certains aspects de la théorie des fluctuations qui est reportée dans l'Annexe D.

Enfin, dans le chapitre VII, après avoir résumé les principaux résultats et interprétations obtenus, nous donnons quelques éléments de comparaison avec d'autres composés  $ABO_3$ .

ELEMENTS THEORIQUES DE  
LA DYNAMIQUE DES RESEAUX CRISTALLINS

INTRODUCTION.

Ce chapitre est consacré à des rappels théoriques concernant la dynamique de réseau des cristaux. Les notions qui y sont reportées seront utilisées tout au long de ce mémoire, tant pour l'analyse des résultats expérimentaux que pour leur exploitation à l'aide de modèles théoriques.

Il nous a semblé intéressant de rappeler ici les fondements de la dynamique cristalline dans les approximations harmoniques (§ A) et anharmonique (§ B), la forme de la fonction réponse du cristal dans chaque cas (§ C) ainsi que la construction des constantes de force dans les modèles semi-phénoménologiques (§ D). Ces éléments seront discutés plus loin à la lumière de nos résultats expérimentaux et de nos calculs.

Enfin, nous décrivons le modèle d'Anderson-Cochran afin de montrer le lien entre les propriétés dynamiques (mode mou), les propriétés diélectriques, les propriétés électroniques et le mécanisme des transitions de phase structurales (§ E).



REFERENCES GENERALES

DU

CHAPITRE II

- H. BILZ, B. GLISS et W. HANKE 1974 dans "Dynamical Properties of Solids"  
Vol 1, édité par G.K. Horton et A.A. Maradudin (North-Holland,  
New York), p. 343.
- M. BORN et K. HUANG 1954, "Dynamical Theory of Crystal Lattices" (Oxford  
Univ Press).
- P. BRUESCH 1982 : "Phonons : Theory and Experiments I" (Springer Verlag).
- W. COCHRAN 1960, Adv. Phys. 9, 387.
- W. COCHRAN et R.A. COWLEY 1967, Handbuch Phys. 15/2a, 59.
- R.A. COWLEY 1963, Adv. Phys. 12, 421.
- R.A. COWLEY, W. COCHRAN, B.N. BROCKHOUSE et A.D.B. WOODS 1963, Phys. Rev.  
131, 1030.
- R.A. COWLEY 1965, Phil. Mag. 11, 673.
- R.A. COWLEY 1968, Rep. Progr. Phys. 31, 123.
- E.N. ECONOMOU 1983 "Greer's Fonctions in Quantum Physics" (Springer Verlag).
- D. LAPLAZE, A.M. VERGNOUX et C. BENOIT 1971, Ann. Phys. 16, 105.
- A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL et G.H. WEISS 1963, Solid State Phys. Suppl. 3.
- A.A. MARADUDIN 1967 dans "Ferroelectricity" édité par E.F. Weller (Elsevier,  
Amsterdam), p. 72.
- A.A. MARADUDIN 1974 dans "Dynamical Properties of Solids", Vol. 1, édité  
par G.K. Horton et A.A. Maradudin (North-Holland, New York),  
p. 1.
- A.D.B. WOODS, W. COCHRAN et B.N. BROCKHOUSE 1960, Phys. Rev. 119, 980.

## A. CRISTAL DANS L'APPROXIMATION HARMONIQUE.

### A.1. Formalisme classique.

On considère un cristal supposé libre de toute contrainte et constitué de N cellules élémentaires. Chacune de ces cellules est un parallépipède défini par les vecteurs de translation primitive  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . La position d'équilibre de l'ion  $\kappa$  dans la 1.ième cellule élémentaire est donnée par le vecteur :

$$\vec{r}_0 \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \vec{r} (1) + \vec{r} (\kappa) \quad (2.1)$$

où le vecteur  $\vec{r} (\kappa)$  est défini dans la cellule  $l = 0$  et le vecteur  $\vec{r} (1)$  de la 1.ième cellule est rapporté à une origine quelconque.

$$\vec{r} (1) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 = \sum_{\alpha=1}^3 l_\alpha \vec{a}_\alpha \quad (2.2)$$

Sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre et leur position instantanée est fournie par :

$$\vec{r} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \vec{r}_0 \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) + \vec{u} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \quad (2.3)$$

où  $\vec{u} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$  est le vecteur déplacement. En fait, le déplacement de l'atome  $\left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$  a plusieurs composantes selon les directions ( $\alpha = x, y, z$ )

$$\vec{u} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = [ u_x \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right), u_y \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right), u_z \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) ]$$

L'énergie cinétique du cristal peut s'écrire :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa} \sum_{\alpha} m_{\kappa} \dot{u}_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \quad (2.4)$$

où  $m_{\kappa}$  est la masse de l'atome  $\left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$ ,

D'autre part, l'énergie potentielle  $\phi$  peut être écrite en fonction des positions instantanées de tous les atomes :

$$\phi = \phi [ \dots \dots \vec{r}_0 \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) + \vec{u} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \dots \dots ]$$

Pour de faibles déplacements  $\vec{u} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$ ,  $\phi$  peut être développée en une série de Taylor :

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \dots \quad (2.5)$$

Dans le cadre de l'approximation harmonique, les termes d'ordre 3 et ceux d'ordre supérieur sont négligés dans ce développement.

$\phi_0$  est l'énergie potentielle statique du cristal ; elle est par conséquent indépendante des déplacements. Par la suite, on posera  $\phi_0 = 0$ .

Les autres termes du développement sont donnés par les relations suivantes :

$$\phi_1 = \sum_{\kappa \alpha} \phi_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \quad (2.6)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa \alpha \\ \kappa' \beta}} \phi_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) u_{\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right) \quad (2.6')$$

où :

$$\phi_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \left[ \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)} \right]_0 \quad (2.7)$$

$$\phi_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) = \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \partial u_{\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right)} \right]_0 \quad (2.7')$$

où l'indice 0 signifie que les dérivées sont évaluées pour les positions d'équilibre des atomes.

Par définition de l'équilibre :  $\phi_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = 0$  et  $\phi_1 = 0$ .

Par suite, dans l'approximation harmonique, le potentiel s'écrit sous la forme simplifiée suivante :

$$\phi = \phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa \alpha \\ \kappa' \beta}} \phi_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) u_{\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right) \quad (2.8)$$

$-\phi_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right)$  représente la force qui s'exerce dans la direction  $\alpha$  sur l'atome  $\left( \begin{smallmatrix} 1 \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$  lorsque l'atome  $\left( \begin{smallmatrix} 1' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right)$  est déplacé dans la direction  $\beta$  d'une longueur unité.

L'invariance par translation du cristal impose la condition :

$$\phi_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) = - \sum'_{\kappa'} \phi_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) \quad (2.9)$$

où  $\Sigma'$  indique que la somme est effectuée sur tous les termes excepté

$$l' = l, \kappa' = \kappa$$

Les constantes de force  $\phi_{\alpha\beta}$  jouissent d'autres propriétés utiles pour la simplification de l'écriture de l'hamiltonien du cristal et des équations de mouvement des atomes.

Ainsi on a la relation :

$$\phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \phi_{\beta\alpha} \begin{pmatrix} l' & l \\ \kappa' & \kappa \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Si la translation primitive du cristal

$$\vec{t}(m) = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$$

où  $m_i$  est un entier, déplace l'atome  $\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$  en  $\begin{pmatrix} l+m \\ \kappa \end{pmatrix}$  et l'atome  $\begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix}$  en  $\begin{pmatrix} l'+m \\ \kappa' \end{pmatrix}$

on peut écrire :

$$\phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l+m & l'+m \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$$

Par suite, les constantes de force (du 2ème ordre) ne dépendent que de la différence  $L$  entre  $l'$  et  $l$  ( $L = l' - l$ ) puisque :

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} &= \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & l'-l \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l-l' & 0 \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \\ &= \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & L \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dans l'approximation harmonique, l'hamiltonien du cristal s'écrit sous la forme :

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} m_{\kappa} \dot{u}_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{l'\kappa'\beta} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

D'où l'on obtient les équations de mouvement :

$$m_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = - \sum_{l'\kappa'\beta} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

La double périodicité spatiale et temporelle du réseau suggère que les

équations de mouvement admettent pour solutions des ondes planes se propageant avec le vecteur d'onde  $\vec{q}$ .

$$u_{\alpha} \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{(Nm_{\kappa})^{1/2}} \left\{ B(\vec{q}) e_{\alpha} (\kappa/\vec{q}) \times \right. \\ \left. \exp [ i \vec{q} \cdot \vec{r} \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) - \omega(\vec{q}) t ] + C.C. \right\} \quad (2.14)$$

où :

C.C. indique que l'on considère le complexe conjugué du premier terme.

$(Nm_{\kappa})^{-1/2}$  est un facteur de normalisation

$\vec{q} = 2\pi/\lambda$  est le vecteur d'onde à trois composantes  $q_{\alpha} = \frac{2\pi n_{\alpha}}{N}$ ,

où  $n_{\alpha}$  est un nombre entier compris entre 0 et  $N - 1$ .

$\omega(\vec{q})$  est la fréquence angulaire.

$B(\vec{q})$  est l'amplitude de l'onde.

$e_{\alpha} (\kappa/\vec{q})$  représente la composante selon  $\alpha$  du vecteur polarisation

$\vec{e} (\kappa, \vec{q})$ , lequel indique la direction de déplacement des ions.

En substituant l'équation 2.14 dans l'équation 2.13, on obtient :

$$\omega^2(\vec{q}) e_{\alpha} (\kappa/\vec{q}) = \sum_{\kappa'\beta} D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{matrix} \right) e_{\beta} (\kappa'/\vec{q}) \quad (2.15)$$

où les éléments de la matrice dynamique  $D(\vec{q})$  sont donnés par :

$$D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{matrix} \right) = (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) \times \\ \exp \left\{ i \vec{q} \cdot \left[ \vec{r} \left( \begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right) - \vec{r} \left( \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) \right] \right\} \quad (2.16)$$

ou encore en utilisant l'équation 2.11 :

$$D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{matrix} \right) = (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-1/2} \exp \left\{ i \vec{q} \cdot \left[ \vec{r}(\kappa') - \vec{r}(\kappa) \right] \right\} \times \\ \sum_L \phi_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} 0 & L \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}(L) \quad (2.17)$$

La matrice  $D(\vec{q})$  est de dimension  $3n$  où  $n$  est le nombre d'atomes par cellule élémentaire.

L'équation 2.15 peut s'écrire :

$$\sum_{\kappa' \beta} \left[ D_{\alpha \beta} (\vec{q}, \kappa, \kappa') - \delta_{\alpha \beta} \delta_{\kappa \kappa'} \omega^2(\vec{q}) \right] e_{\beta} (\kappa' / \vec{q}) = 0 \quad (2.18)$$

La condition pour que ce système d'équations possède des solutions non triviales est que le déterminant des coefficients s'annule :

$$\left| D_{\alpha \beta} (\vec{q}, \kappa, \kappa') - \delta_{\alpha \beta} \delta_{\kappa \kappa'} \omega^2(\vec{q}) \right| = 0 \quad (2.19)$$

L'équation 2.19 est de degré  $3n$  en  $\omega^2(\vec{q})$ . Les  $3n$  solutions pour chaque valeur de  $\vec{q}$  sont notées  $\omega_j^2(\vec{q})$  avec  $j = 1, 2, \dots, 3n$ .

Comme la matrice  $D(\vec{q})$  est hermitique, les valeurs propres  $\omega_j^2(\vec{q})$  sont réelles de telle sorte que  $\omega_j(\vec{q})$  est soit réel soit purement imaginaire. On peut réécrire l'équation 2.15 sous la forme :

$$\omega_j^2(\vec{q}) e_{\alpha} (\kappa / \vec{q}, j) = \sum_{\kappa' \beta} D_{\alpha \beta} (\vec{q}, \kappa, \kappa') e_{\beta} (\kappa' / \vec{q}, j) \quad (2.20)$$

$e_{\alpha} (\kappa / \vec{q}, j)$  avec  $\alpha = 1, 2, 3$  et  $\kappa = 1, 2, \dots, n$  représente l'une des  $3n$  composantes du vecteur propre  $\vec{e}(\vec{q}, j)$  de la matrice  $D(\vec{q})$  qui correspond à la valeur propre  $\omega_j^2(\vec{q})$ .

On peut écrire cette dernière équation sous la forme matricielle :

$$D(\vec{q}) \vec{e}(\vec{q}, j) = \omega_j^2(\vec{q}) \vec{e}(\vec{q}, j) \quad (2.21)$$

Les composantes  $e_{\alpha} (\kappa / \vec{q}, j)$  sont définies à un facteur constant près. On peut choisir ce facteur de telle sorte que  $e_{\alpha} (\kappa / \vec{q}, j)$  satisfasse aux relations d'orthonormalisation et de fermeture qui s'écrivent respectivement :

$$\sum_{\kappa} e_{\alpha}^* (\kappa / \vec{q}, j) e_{\alpha} (\kappa / \vec{q}, j) = \delta_{jj} \quad (2.22)$$

$$\sum_j e_{\alpha} (\kappa / \vec{q}, j) e_{\beta}^* (\kappa' / \vec{q}, j) = \delta_{\alpha \beta} \delta_{\kappa \kappa'}$$

où le signe \* désigne le complexe conjugué

$$e_{\alpha}^* (\kappa / -\vec{q}, j) = e_{\alpha} (\kappa / \vec{q}, j)$$

A.2. Formalisme quantique.

On peut définir au lieu des coordonnées locales des déplacements  $u \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix}$ , les coordonnées normales par la transformation suivante :

$$Q(\vec{q}, j) = N^{+1/2} \sum_{\kappa} m_{\kappa}^{1/2} e^{*}(\kappa/\vec{q}, j) \times \exp[-i \vec{q} \cdot \vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix}] u \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

où le signe \* indique que l'on prend le complexe conjugué.

On remarque que les coordonnées normales correspondent à un mouvement collectif puisque la somme dans l'équation 2.23 porte sur toutes les coordonnées locales des déplacements atomiques.

L'hamiltonien (équation 2.12) devient :

$$H = T + \Phi = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, j} \{ |\dot{Q}(\vec{q}, j)|^2 + \omega_j^2(\vec{q}) |Q(\vec{q}, j)|^2 \} \quad (2.24)$$

D'autre part, si on définit le moment conjugué de  $Q(\vec{q}, j)$  par :

$$P(\vec{q}, j) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}^*(\vec{q}, j)} = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}^*(\vec{q}, j)} = \dot{Q}(\vec{q}, j)$$

où  $L$  est le Lagrangien, l'hamiltonien s'écrit encore :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, j} \{ |P(\vec{q}, j)|^2 + \omega_j^2(\vec{q}) |Q(\vec{q}, j)|^2 \} \quad (2.25)$$

Par suite, les coordonnées normales satisfont à l'équation de mouvement d'un oscillateur harmonique :

$$\ddot{Q}(\vec{q}, j) + \omega_j^2(\vec{q}) Q(\vec{q}, j) = 0 \quad (2.26)$$

En mécanique quantique  $Q$  et  $P$  sont remplacés par leurs opérateurs correspondants  $\hat{Q}$  et  $\hat{P} = i \hbar \frac{\partial}{\partial Q}$

Les opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon peuvent être définis à partir des opérateurs  $Q$  et  $P$ .

$$a^+ (q, j) = \left(\frac{1}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \sqrt{\omega_j} Q (\vec{q}, j) - \frac{i}{\sqrt{\omega_j}} P (\vec{q}, j) \right] \quad (2.27)$$

$$a (q, j) = \left(\frac{1}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \sqrt{\omega_j} Q (\vec{q}, j) + \frac{i}{\sqrt{\omega_j}} P (\vec{q}, j) \right] \quad (2.28)$$

On a par conséquent les relations suivantes :

$$Q (\vec{q}, j) = \left[ \frac{\hbar}{2 \omega_j (\vec{q})} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ a^+ (-\vec{q}, j) + a (\vec{q}, j) \right] = \quad (2.29)$$

$$= \left[ \frac{\hbar}{2 \omega_j (\vec{q})} \right]^{\frac{1}{2}} A (\vec{q}, j)$$

$$P (q, j) = i \left[ \frac{\hbar \omega_j (\vec{q})}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ a^+ (-\vec{q}, j) - a (\vec{q}, j) \right] = \quad (2.30)$$

$$= - \left[ \frac{\hbar \omega_j (\vec{q})}{2} \right]^{\frac{1}{2}} A^* (-\vec{q}, j)$$

Par suite, l'hamiltonien (équation 2.25) s'écrit sous la forme :

$$H = \sum_q \hbar \omega_j (q) \left[ a^+ (\vec{q}, j) a (\vec{q}, j) + \frac{1}{2} \right] \quad (2.31)$$

et l'équation de Schrödinger :

$$H |n_j\rangle = E_{n_j} |n_j\rangle \quad (2.32)$$

où  $|n_j\rangle$  sont les fonctions propres de l'oscillateur quantique et  $E_{n_j}$  les valeurs propres.

$$E_{n_j} = \hbar \omega_j \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \quad (2.33)$$

Les fonctions propres satisfont aux relations :

$$a^+ |n_j\rangle = (n_j + 1)^{\frac{1}{2}} |n_j + 1\rangle \quad (2.34)$$

$$a |n_j\rangle = n_j^{\frac{1}{2}} |n_j - 1\rangle$$



B. CAS DU CRISTAL ANHARMONIQUE.

Dans l'approximation harmonique, on ne tient compte que des termes du second ordre dans le développement de l'énergie potentielle  $\phi$  (équation 2.5). Dans cette approximation, les interactions entre phonons n'existeraient pas, le temps de vie des phonons serait infini, et les constantes de force, en particulier les composantes  $\phi_{\alpha\beta}$ , seraient indépendantes de la température (et de la pression). En fait, de nombreuses propriétés ne peuvent être expliquées dans le cadre de cette approximation. Il en est ainsi de la grande variation de la fréquence d'un mode de vibration particulier (mode mou) en fonction de la température au voisinage des transitions de phase.

B.1. Le potentiel anharmonique.

Si l'on reprend le développement de Taylor de l'énergie potentielle  $\phi$  au-delà du terme du second ordre, on obtient :

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \dots + \phi_n + \dots \quad (2.35)$$

où :  $\phi_0 = 0$

$\phi_1 = 0$

$\phi_2$  est donné par les équations 2.6 et 2.7.

Pour les autres termes, on a par exemple :

$$\phi_3 = \frac{1}{3!} \sum_{\substack{1 \ \kappa \ \alpha \\ 1' \ \kappa' \ \beta \\ 1'' \ \kappa'' \ \gamma}} \phi_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{matrix} 1 & 1' & 1'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) u_{\beta} \left( \begin{matrix} 1' \\ \kappa' \end{matrix} \right) u_{\gamma} \left( \begin{matrix} 1'' \\ \kappa'' \end{matrix} \right) \quad (2.36)$$

avec :

$$\phi_{\alpha\beta\gamma} \left( \begin{matrix} 1 & 1' & 1'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) = \left( \frac{\partial^3 \phi}{\partial u_{\alpha} \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) \partial u_{\beta} \left( \begin{matrix} 1' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \partial u_{\gamma} \left( \begin{matrix} 1'' \\ \kappa'' \end{matrix} \right)} \right)_0 \quad (2.37)$$

$$\phi_n = \frac{1}{n!} \sum_{\substack{1 \ \kappa \ \alpha \\ 1' \ \kappa' \ \alpha' \\ \vdots \\ 1^{(n)} \ \kappa^{(n)} \ \alpha^{(n)}}} \phi_{\alpha\alpha' \dots \alpha^{(n)}} \left( \begin{matrix} 1 & 1' & \dots & 1^{(n)} \\ \kappa & \kappa' & \dots & \kappa^{(n)} \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) u_{\alpha'} \left( \begin{matrix} 1' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \dots u_{\alpha^{(n)}} \left( \begin{matrix} 1^{(n)} \\ \kappa^{(n)} \end{matrix} \right) \quad (2.38)$$

avec :

$$\phi_{\alpha\alpha' \dots \alpha^{(n)}} = \frac{\partial^n \phi}{\partial u_{\alpha}^{(1)} \dots \partial u_{\alpha}^{(n)}} \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) \dots \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right)^{(n)} \quad (2.39)$$

On peut exprimer les différentes contributions  $\phi_n$  du potentiel (équation 2.35) en fonction des coordonnées normales définies par l'équation 2.23 en remplaçant  $u_{\alpha}(1, \kappa)$  par :

$$u_{\alpha}(1, \kappa/t) = (Nm_{\kappa})^{1/2} \sum_{\vec{q}, j} e_{\alpha}^{\circ}(\kappa/\vec{q}, j) \exp i \vec{q} \vec{r} \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) \times Q_j(\vec{q}, t) \quad (2.40)$$

où l'indice supérieur  $\circ$  se rapporte à la valeur trouvée dans l'approximation harmonique.

On explicite ici la dépendance temporelle de  $u$  et  $Q$ .

A présent  $Q_j(\vec{q}, t)$  est solution de l'équation de mouvement suivante :

$$\ddot{Q}_j(\vec{q}, t) = -\omega_j^{\circ}(\vec{q})^2 Q_j(\vec{q}, t) - \sum_{n=3}^{\infty} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{(n+1)!} \times \quad (2.41)$$

$$\phi \left( \begin{matrix} \vec{q}_1 & \dots & \vec{q}_n \\ j_1 & \dots & j_n \end{matrix} \right) Q_{j_1}(\vec{q}_1) \dots Q_{j_n}(\vec{q}_n)$$

où les coefficients  $\phi \left( \begin{matrix} \vec{q}_1 & \dots & \vec{q}_n \\ j_1 & \dots & j_n \end{matrix} \right)$  sont obtenus à partir de la relation :

$$\phi \left( \begin{matrix} \vec{q}_1 & \dots & \vec{q}_n \\ j_1 & \dots & j_n \end{matrix} \right) = \sum_{\{1, \kappa, \alpha\}} \phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \left( \begin{matrix} 1_1 & \dots & 1_n \\ \kappa_1 & \dots & \kappa_n \end{matrix} \right) \times \quad (2.42)$$

$$\frac{e_{\alpha_1}(\kappa_1, \vec{q}_1) \exp i \vec{q}_1 \vec{r} (1_1)}{(Nm_{\kappa_1})^{1/2}} \dots \frac{e_{\alpha_n}(\kappa_n, \vec{q}_n) \exp i \vec{q}_n \vec{r} (1_n)}{(Nm_{\kappa_n})^{1/2}}$$

En mécanique quantique, dans la représentation de Schrödinger, les coordonnées  $Q_j(\vec{q}, t)$  deviennent des opérateurs  $Q_j(\vec{q})$  indépendants du temps. On préfère alors utiliser l'opérateur (équation 2.29) :

$$A_j(\vec{q}) = \left[ \frac{2 \omega_j^{\circ}(\vec{q})}{\hbar} \right]^{1/2} Q_j(\vec{q}) = a_{-\vec{q}, j}^* + a_{\vec{q}, j} = A_j^*(-\vec{q})$$

A l'aide de ces notations, les termes du 3ème et 4ème ordre du développement (2.35) s'écrivent respectivement :

$$\phi_3 = \overline{\sum_{\substack{\vec{q}_1 \\ j_1} \sum_{\substack{\vec{q}_2 \\ j_2} \sum_{\substack{\vec{q}_3 \\ j_3}}} V \begin{pmatrix} \vec{q}_1 & \vec{q}_2 & \vec{q}_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3) A_1 A_2 A_3 \quad (2.43)$$

$$\phi_4 = \overline{\sum_{\substack{\vec{q}_1 \\ j_1} \sum_{\substack{\vec{q}_2 \\ j_2} \sum_{\substack{\vec{q}_3 \\ j_3} \sum_{\substack{\vec{q}_4 \\ j_4}}} V \begin{pmatrix} \vec{q}_1 & \vec{q}_2 & \vec{q}_3 & \vec{q}_4 \\ j_1 & j_2 & j_3 & j_4 \end{pmatrix} \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 + \vec{q}_4) A_1 A_2 A_3 A_4 \quad (2.44)$$

où :

$$A_1 = A_{j_1}(\vec{q}_1) \quad ; \quad A_2 = A_{j_2}(\vec{q}_2) \quad \dots$$

La fonction de Dirac  $\delta$  exprime le fait que les vecteurs d'onde des phonons obéissent à la loi de conservation du moment :  $\delta(\sum_1 \vec{q}_i) = 1$  si  $\sum_1 \vec{q}_i = \tau$ ,  $\tau$  vecteur du réseau réciproque

ou

$$\delta(\sum \vec{q}_i) = 0 \text{ dans les autres cas. D'autre part, les coefficients } V \begin{pmatrix} \vec{q}_1 & \vec{q}_2 & \vec{q}_3 & \dots \\ j_1 & j_2 & j_3 & \dots \end{pmatrix} \text{ dérivent des coefficients } \phi \begin{pmatrix} 1 & 1' & 1'' & \dots \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' & \dots \end{pmatrix} \text{ de sorte que}$$

le coefficient du 3ème ordre s'écrive :

$$V \begin{pmatrix} \vec{q}_1 & \vec{q}_2 & \vec{q}_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{3!} \sum_{1 \kappa \alpha} \sum_{1' \kappa' \beta} \sum_{1'' \kappa'' \gamma} \left\{ \frac{\bar{h}^3}{N^3 \omega_{j_1}(\vec{q}_1) \omega_{j_2}(\vec{q}_2) \omega_{j_3}(\vec{q}_3)} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\times (m_{\kappa} m_{\kappa'} m_{\kappa''})^{-\frac{1}{2}} \phi_{\alpha \beta \gamma} \begin{pmatrix} 1 & 1' & 1'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} e_{\alpha}(\kappa / j_1) e_{\beta}(\kappa' / j_2) e_{\gamma}(\kappa'' / j_3)$$

$$\times \exp \left[ i (\vec{q}_1 \cdot \vec{r}(\frac{1}{\kappa}) + \vec{q}_2 \cdot \vec{r}(\frac{1'}{\kappa'}) + \vec{q}_3 \cdot \vec{r}(\frac{1''}{\kappa''})) \right] \quad (2.45)$$

## B.2. Résolution à l'aide des fonctions de Green.

### a) Cas harmonique.

La fonction de Green thermodynamique à un phonon s'écrit :

$$G(\vec{q}_j, \vec{q}'_{j'}, t) = \delta(q + q') G(\vec{q}_j j', t) \quad (2.46)$$

$$= \langle T \left\{ A(\vec{q}_j / t) A^+(\vec{q}'_{j'} / t) \right\} \rangle$$

où :

$\langle \dots \rangle$  représente la moyenne thermique.

Les opérateurs A sont dépendants du temps dans la représentation d'Heisenberg.

$$A(\vec{q}_j / t) = \exp(i H t / \hbar) A(\vec{q}_j / 0) \exp(-i H t / \hbar) \quad (2.47)$$

T est l'opérateur chronologique tel que :

$$\begin{aligned} \text{si } t > 0 \quad G(\vec{q}_j j', t) &= \langle A(\vec{q}_j / t) A^+(\vec{q}_j / 0) \rangle \\ \text{si } t < 0 \quad G(\vec{q}_j j', t) &= \langle A(\vec{q}_j / 0) A(\vec{q}_j / t) \rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

La fonction de Green peut être interprétée comme la probabilité pour qu'un "déplacement" décrit par  $A(\vec{q}, j)$  apparaisse au temps t après qu'un "déplacement" décrit par  $A^+(\vec{q}, j)$  ait lieu au temps 0.

Donc par définition :

$$G(\vec{q}_j j', t) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ \exp(-\beta H) T \left\{ A(\vec{q}_j / t) A^+(\vec{q}_j / 0) \right\} \right] \quad (2.49)$$

où :

$$\beta = 1/k_B T$$

Tr indique que l'on prend la trace de l'expression qui suit entre crochets.

Z est la fonction de partition :  $Z = \text{Tr} \exp(-\beta H)$

En remplaçant  $A(\vec{q}_j / t)$  par sa valeur (équation 2.47), l'équation 2.49 devient :

$$\text{Si } \tau > 0 \quad G(\vec{q}_j j', \tau) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ \exp(-\beta H + \tau H / \hbar) A(\vec{q}_j) \exp(-\tau H / \hbar) A^+(\vec{q}'_{j'}) \right] \quad (2.50)$$

$$\text{Si } \tau < 0 \quad G(\vec{q}_j j', \tau) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ \exp(-\beta H) A^+(\vec{q}'_{j'}) \exp(\tau H / \hbar) A(\vec{q}_j) \exp(-\tau H / \hbar) \right]$$

où :  $\tau$  est le temps imaginaire  $\tau = it$

$G$  est une fonction périodique de  $\tau$ , de période  $\beta \hbar$

$$G(qjj', \tau + \beta \hbar) = G(qjj', \tau) \quad \text{si } -\beta \hbar < \tau < 0$$

On peut donc la développer en série de Fourier :

$$G(qjj', \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} G(qjj', i \omega_n) \exp(i \omega_n \tau) \quad (2.51)$$

avec :  $\omega_n = n 2 \pi / \beta \hbar$

Les coefficients de Fourier s'écrivent :

$$G(qjj', i \omega_n) = \frac{1}{\beta \hbar} \int_{-\beta \hbar}^{\beta \hbar} G(qjj', \tau) \exp(-i \omega_n \tau) d\tau \quad (2.52)$$

Le calcul des fonctions de Green dans le cas harmonique donne :

$$G^0(\vec{q}jj', \tau) = \langle \exp(\tau H/\hbar) [ a(\vec{q}_j) + a^+(\vec{-q}_j) ] \exp(-\tau H/\hbar) [ a^+(\vec{q}_{j'}) + a(\vec{-q}_{j'}) ] \rangle \quad (2.53)$$

avec un Hamiltonien :

$$\begin{aligned} H = H_0 = T + \phi_2 &= \sum_{\vec{q}j} \hbar \omega_j(\vec{q}) \times [ a^+(\vec{q}_j) a(\vec{q}_j) + \frac{1}{2} ] = \\ &= \sum_{\vec{q}j} (n_j^\circ(\vec{q}) + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j(\vec{q}) \end{aligned} \quad (2.54)$$

où  $n_j^\circ(\vec{q})$  est le facteur de population de Bose-Einstein dans l'approximation harmonique ou nombre moyen d'occupation de l'état  $(j, \vec{q})$  :

$$n_j^\circ(\vec{q}) = \left\{ \exp[\beta \hbar \omega_j(\vec{q})] - 1 \right\}^{-1} \quad (2.55)$$

Par suite on obtient :

$$G^0(\vec{q}jj', \tau) = \delta_{jj'} \left[ n_j^\circ(\vec{q}) \exp(|\tau| \omega_j^\circ(\vec{q})) + (n_j^\circ(\vec{q}) + 1) \exp(-|\tau| \omega_j^\circ(\vec{q})) \right] = G^0(\vec{q}j, \tau) \quad (2.56)$$

Les coefficients de Fourier du développement (2.51) ont dans le cas harmonique l'expression suivante :

$$G^{\circ}(\vec{q}_j, i\omega_n) = \frac{1}{\beta \hbar} \left( \frac{1}{\omega_j^{\circ}(\vec{q}) + i\omega_n} + \frac{1}{\omega_j^{\circ}(\vec{q}) - i\omega_n} \right)$$

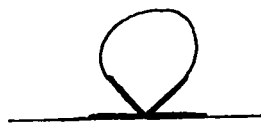
$$= \frac{2\omega_j^{\circ}(\vec{q})}{\beta (\omega_j^{\circ}(\vec{q})^2 + \omega_n^2)} \quad (2.57)$$

b) Cas anharmonique.

Dans le cas d'un cristal faiblement anharmonique, l'hamiltonien s'écrit  $H = H_0 + H'$  et la fonction de Green sous la forme  $G = G^0 + \sum_n G'_n$  où les termes  $G'_n$  peuvent être traités comme une perturbation. Ces termes peuvent donc être exprimés comme des produits de fonctions de Green  $G^0(\vec{q}jj', \tau)$  connues. Cette opération peut être facilitée par l'utilisation des diagrammes topologiques de Feynman. Chaque fonction de Green  $G^0(\vec{q}jj', \tau)$  sera représentée par un trait joignant deux opérateurs et chaque coefficient du développement par un vertex dont le nombre de branches est égal au nombre d'opérateurs  $A_j(q)$  que ce terme fait intervenir. Ainsi on utilise le symbole  $\wedge$  pour les termes  $\phi_3$ , le symbole  $\times$  pour les termes  $\phi_4$ . Seules les contributions reliant entre elles toutes les branches du vertex sont non nulles. Ainsi pour les termes provenant de  $\phi_3$ , le premier ordre est nul car il fait apparaître un nombre impair d'opérateurs. Les termes d'ordre  $n = 2$  sont obtenus en considérant par exemple le diagramme suivant où trois phonons interviennent à deux reprises.



La contribution au premier ordre des termes  $\phi_4$  correspond au diagramme suivant où on a 4 phonons pour une seule interaction.



On a l'équation suivante pour chaque fonction de Green :

$$\frac{1}{\beta \hbar} G(\vec{q}jj', i\omega_n) = \frac{1}{\beta \hbar} G^0(\vec{q}jj', i\omega_n) - \sum_{j''} G^0(\vec{q}jj', i\omega_n) \times \Pi(\vec{q}jj', i\omega_n) G(\vec{q}j''j', i\omega_n) \quad (2.58)$$

où  $\Pi(\vec{q}jj', i\omega_n)$  est la self-énergie que l'on peut calculer à l'aide d'un certain nombre d'approximations.

En remplaçant  $G^0(\vec{q}jj', i\omega_n)$  par sa valeur on obtient l'équation de Dyson :

$$\sum_{j''} \{ [\omega_j^2(q) + \omega_n^2] \delta_{jj''} + 2 \omega_j^0(\vec{q}) \Pi(\vec{q}jj', i\omega_n) \} \times G(\vec{q}j''j', i\omega_n) = \delta_{jj'} \frac{2 \omega_j^0(\vec{q})}{\beta \hbar} \quad (2.59)$$

Cette équation permet de déterminer  $G(\vec{q}jj', i\omega_n)$  si on sait calculer la self-énergie  $\Pi$ . Si les termes non diagonaux de  $\Pi$  sont nuls ou négligeables on obtient pour  $G$  une expression plus simple :

$$G(\vec{q}jj', i\omega_n) = \frac{\delta_{jj'} \frac{2 \omega_j^0(\vec{q})}{\beta \hbar}}{\beta \hbar [(\omega_j^0(\vec{q}) + \omega_n^2) + 2 \omega_j^0(\vec{q}) (\Delta(\vec{q}jj', i\omega_n) - i\Gamma(\vec{q}jj', i\omega_n))]} \quad (2.60)$$

dans laquelle on a remplacé  $\Pi$  par  $\Delta - i\Gamma$ .  $\Delta$  provoque un glissement en fréquence tandis que l'amortissement  $\Gamma$  est lié à la durée de vie des phonons. Les fonctions  $G(\vec{q}jj', i\omega_n)$  (équations 2.57 et 2.60) ne sont définies que sur l'ensemble des points  $i\omega_n = i2\pi n / \beta \hbar$  de l'axe imaginaire. On peut prolonger analytiquement ces fonctions pour des valeurs réelles des fréquences en effectuant la transformation :  $i\omega_n \rightarrow \Omega + i\epsilon$  ( $\epsilon > 0, \epsilon \rightarrow 0$ ) Dans le cas harmonique, l'équation donnant la fonction de Green devient :

$$G^0(\vec{q}j, \Omega) \beta \hbar (\omega_j^0(\vec{q})^2 - \Omega^2) = 2 \omega_j^0(\vec{q}) \quad (2.57')$$

tandis que l'équation de Dyson (équation 2.59) s'écrit dans le cas général :

$$\beta \hbar \left[ \sum_{j''} (\omega_j^0(\vec{q})^2 - \Omega^2) \delta_{jj''} + 2 \omega_j^0(\vec{q}) \Pi(\vec{q}jj', \Omega + i\epsilon) \right] \times G(\vec{q}j''j', \Omega + i\epsilon) = 2 \omega_j^0(\vec{q})^2 \delta_{jj'} \quad (2.59')$$

avec la self-énergie sous la forme :

$$\Pi(\vec{q}jj', \Omega + i\epsilon) = \Delta(\vec{q}jj', \Omega + i\epsilon) - i\Gamma(\vec{q}jj', \Omega + i\epsilon)$$

Dans le cas particulier où l'on ne tient pas compte des termes non diagonaux de  $\Pi$ , on obtient simplement :

$$\beta \hbar \left[ \omega_j^0(\vec{q})^2 - \Omega^2 + 2\omega_j^0(\vec{q})^2 (\Delta(\vec{q}j, \Omega) - i\Gamma(\vec{q}, j, \Omega)) \right] \times G(\vec{q}j, \Omega + i\epsilon) = 2\omega_j^0(\vec{q})^2 \quad (2.60')$$

Le membre de gauche des équations 2.57', 2.59', 2.60' joue le rôle qu'a la matrice dynamique dans l'approximation harmonique.

D'autre part, il faut noter que  $\Delta$  et  $\Gamma$  ne sont pas uniquement fonction de la température, mais aussi de la fréquence appliquée  $\Omega$ .

Si dans l'équation 2.60' on pose  $\Delta = 0$  et  $\Gamma = 0$  on retrouve la forme de l'équation 2.57' correspondant à l'approximation harmonique.

Mais à présent la fréquence de résonance  $\omega_j^0(q)^2$  est remplacée par :

$$\omega_j(\vec{q}, \Omega)^2 = \omega_j^0(\vec{q})^2 + 2\omega_j^0(\vec{q})^2 [\Delta(\vec{q}, j, \Omega) - i\Gamma(\vec{q}j, \Omega)]$$

L'approximation pseudo-harmonique consiste à remplacer la fréquence harmonique  $\omega_j^0(\vec{q})^2$  par  $\text{Re}(\omega_j(\vec{q}, \Omega)^2) = \omega_j(q)^2$ .

En adaptant la fréquence pseudo-harmonique  $\omega_j(q)$  pour chaque température, on peut calculer plus facilement la fonction self-énergie. Cette approximation est valable si la partie imaginaire de la self-énergie est relativement faible. La partie réelle est incluse dans la renormalisation de la fréquence  $\omega_j^0(q)$  qui fournit  $\omega_j(q)$ . Cet aspect sera discuté en détail plus loin.

### B.3. Calcul de la self-énergie.

La fonction self-énergie  $\Pi(\vec{q}, j, \Omega, T)$  est calculée dans le cas où l'hamiltonien anharmonique est limité au 4ème ordre :

$$H = H_0 + H'$$



avec :

$$H_0 = T + \phi_2$$

$$H' = \phi_3 + \phi_4$$

La partie anharmonique de l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H' = & \sum_{\lambda \lambda_1 \lambda_2} V(\lambda \lambda_1 \lambda_2) A_{\lambda} A_{\lambda_1} A_{\lambda_2} + \\
 & + \sum_{\lambda \lambda_1} V(\lambda, -\lambda, \lambda_1, -\lambda_1) A_{\lambda} A_{-\lambda} A_{\lambda_1} A_{-\lambda_1}
 \end{aligned}
 \tag{2.61}$$

où :

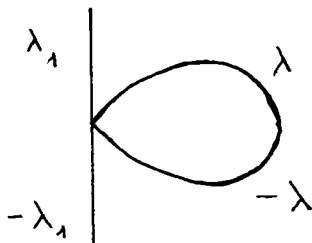
$$\lambda_1 = (\vec{q}_1, j_1)$$

$$-\lambda_1 = (-\vec{q}_1, j_1)$$

Les vecteurs  $\vec{q}_i$  obéissent à la loi de conservation du moment :

$$\vec{q} + \vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{\tau} \qquad \vec{q} + \vec{q}_1 - \vec{q} - \vec{q}_1 = 0$$

On se limitera aux contributions jusqu'au deuxième ordre. Dans cette approximation, deux termes contribuent à la self-énergie. Le premier est dû à une contribution du premier ordre de l'hamiltonien  $H_4$  : 4 phonons interviennent pour donner lieu à une seule interaction :



Ce terme est réel et contribue au déplacement en fréquence :

$$\begin{aligned}
 \Delta^{(4)}(\vec{q}, j, \Omega, T) = & \frac{12}{\hbar} \sum_{q_1 j_1} V \begin{pmatrix} \vec{q} & -\vec{q} & \vec{q}_1 & -\vec{q}_1 \\ j & j & j_1 & j_1 \end{pmatrix} (2 \bar{n}_1 + 1)
 \end{aligned}
 \tag{2.62}$$

où :

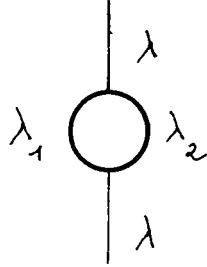
$$\bar{n}_1 = n(\vec{q}_1, j_1) = \left[ \exp \left[ \frac{\hbar \omega(\vec{q}_1, j_1)}{k_B T} \right] - 1 \right]^{-1}$$

est le nombre d'occupation du phonon  $(\vec{q}_1 j_1)$  à la fréquence  $\omega_1 = \omega_{j_1}(\vec{q}_1)$  pour la température T.

(4)

La dépendance en température de  $\Delta$  ne provient que du facteur  $\bar{n}_1$ .

Le deuxième terme de la self-énergie provient d'une contribution du second ordre provenant de  $H_3$ . Il concerne trois phonons qui interviennent à deux reprises :



Ce terme complexe se décompose en une partie réelle  $\Delta^{(6)}$  et une partie imaginaire  $\Gamma^{(6)}$ .

$$\Delta^{(6)}(\vec{q}, j, \Omega, T) = \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}_1 j_1} \sum_{\vec{q}_2 j_2} \left| v \begin{pmatrix} \vec{q} & -\vec{q}_1 & -\vec{q}_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \right|^2 \delta(\vec{q} - \vec{q}_1 - \vec{q}_2) \times \left\{ (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) \left[ P \frac{1}{\Omega - \omega_1 - \omega_2} - P \frac{1}{\Omega + \omega_1 + \omega_2} \right] \right. \\ \left. \times (\bar{n}_1 - \bar{n}_2) \left[ P \frac{1}{\Omega + \omega_1 - \omega_2} - P \frac{1}{\Omega - \omega_1 + \omega_2} \right] \right\} \quad (2.63)$$

$$\Gamma^{(6)}(\vec{q}, j, \Omega, T) = \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}_1 j_1} \sum_{\vec{q}_2 j_2} \left| v \begin{pmatrix} \vec{q} & -\vec{q}_1 & -\vec{q}_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \right|^2 \delta(\vec{q} - \vec{q}_1 - \vec{q}_2) \times \left\{ (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) [ \delta^*(\omega_1 + \omega_2 - \Omega) - \delta^*(\omega_1 + \omega_2 + \Omega) ] \right. \\ \left. + (\bar{n}_2 - \bar{n}_1) [ \delta^*(\omega_1 - \omega_2 - \Omega) - \delta^*(\omega_1 - \omega_2 + \Omega) ] \right\} \quad (2.64)$$

où les fonctions  $P \frac{1}{x}$  et  $\delta^*(x)$  représentent la partie principale et la fonction delta, lesquelles peuvent être approchées par les relations :

$$P(1/x) = \frac{x}{x^2 + \epsilon^2} \qquad \delta^*(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2}$$

où  $\epsilon$  est un paramètre très faible à choisir.

Par conséquent, le déplacement en fréquence lié à l'anharmonicité s'écrit en définitive :

$$\Delta(\vec{q}, j, \Omega, T) = \Delta^{(0)}(\vec{q}, j, \Omega, T) + \Delta^{(4)}(\vec{q}, j, \Omega, T) + \Delta^{(6)}(\vec{q}, j, \Omega, T) \tag{2.65}$$

où le terme  $\Delta^{(0)}$  non considéré jusqu'ici provient de la dilatation thermique du cristal tandis que les autres contributions reflètent l'interaction directe entre modes normaux de vibration.

La contribution  $\Delta^{(0)}$  provient du fait que lorsque la température change, les distances interatomiques, et par conséquent les forces sont modifiées. Cet effet sera discuté séparément plus loin lors de l'exposé du modèle de constantes de force (Chapitre V). Il est à noter que la contribution  $\Delta^{(4)}$  est indépendante de la fréquence, contrairement au terme  $\Delta^{(6)}$ . Lorsque le potentiel d'ordre 4 est positif, le déplacement en fréquence  $\Delta^{(4)}$  est positif tandis que la contribution  $\Delta^{(6)}$  est négative au voisinage de la fréquence de résonance  $\Omega$ . Ces deux contributions ont donc tendance à s'opposer. On verra plus loin que la première d'entre elles  $\Delta^{(4)}$  peut être considérée comme responsable de la stabilisation du mode non ferroélectrique.

Dans la limite des hautes températures  $\bar{n}_i \ll k_B T$  on a :

$$\bar{n}_i = \frac{k_B T}{\hbar \omega_i}$$

Par conséquent,  $\Delta^{(4)}$  et  $\Delta^{(6)}$  varient linéairement avec la température.

Examinons à présent l'amortissement ou l'inverse du temps de vie du phonon.

Dans notre approximation on a :

$$\Gamma(\vec{q}, j, \Omega, T) = \Gamma^{(6)}(\vec{q}, j, \Omega, T)$$

Dans l'expression de  $\Gamma^{(6)}$  (équation 2.64) les processus soustractifs (deuxième terme du facteur entre crochets) peuvent être négligés par rapport aux processus additifs (premier terme). D'autre part, les fréquences des phonons qui interagissent avec le phonon  $(\vec{q}, j)$  sont généralement considérées comme

réparties de part et d'autre de la fréquence moyenne  $\Omega_j/2$ . Dans ces conditions, l'équation 2.64 peut se simplifier sous la forme :

$$\left[ \Gamma(\vec{q}, j, \Omega, T) \right]_{\Omega = \Omega_j} = \frac{1}{2} a_j \left[ n\left(\frac{\Omega_j(T)}{2}\right) + \frac{1}{2} \right] \quad (2.66)$$

où  $a_j$  est un paramètre ne dépendant que de  $j$ .

Cette relation implique une variation linéaire de l'amortissement dans la limite des températures élevées.

C. FONCTION REPOSE DU RESEAU CRISTALLIN.

C.1. Forme générale.

La réponse d'un cristal à une perturbation extérieure de fréquence  $\Omega$  est décrite de manière générale par la susceptibilité généralisée  $\chi(\Omega)$ .

Dans le cas particulier où l'excitation externe est le champ électrique  $\vec{E}$  la fonction réponse est la susceptibilité diélectrique. La fonction réponse  $R(\Omega)$  n'est pas seulement nécessaire à l'analyse de la fonction diélectrique  $\epsilon(\Omega)$  reliée aux mesures de spectroscopie infrarouge mais aussi à l'exploitation d'expériences de diffusion inélastique de neutrons ou de lumière (Raman).

On étudie ici le cas particulier de la réponse diélectrique du cristal à l'excitation par un champ électrique  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\Omega t + \epsilon t) \exp(-i\vec{k}\vec{r})$ . On se placera dans le cas où  $k \rightarrow 0$ . Le couplage du cristal avec le champ se traduit par un hamiltonien supplémentaire  $H' = -\vec{M}\vec{E}$  où  $\vec{M}$  est le moment dipolaire. La réponse du cristal à la fréquence  $\Omega$  est donnée par la susceptibilité diélectrique dont les composantes s'écrivent :

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \chi_{\alpha\beta}(\infty) + \bar{\beta} G(M_\beta M_\alpha, \Omega + i\epsilon) \quad (\epsilon > 0, \epsilon \rightarrow 0) \quad (2.67)$$

où  $\bar{\beta} = 1/k_B T$  ;  $\chi(\infty)$  est la contribution électronique de la susceptibilité et où la fonction de Green est définie selon l'équation 2.52 par :

$$G(M_\beta M_\alpha, i\omega_n) = \frac{1}{2\bar{\beta}\hbar} \int_{-\bar{\beta}\hbar}^{\bar{\beta}\hbar} G(M_\beta M_\alpha, \tau) \exp(-i\omega_n \tau) d\tau \quad (2.68)$$

où :  $i\omega_n = \Omega + i\epsilon$

$G(M_\beta M_\alpha, \tau)$  est donnée selon l'équation 2.48 par :

$$\begin{aligned} G(M_\beta M_\alpha, \tau) &= \langle M_\beta(\tau) M_\alpha(0) \rangle & \tau > 0 \\ &= \langle M_\alpha(0) M_\beta(\tau) \rangle & \tau < 0 \end{aligned} \quad (2.69)$$

On peut développer les opérateurs  $M_\alpha(0)$  et  $M_\beta(0)$  en fonction des opérateurs  $A_j^{(q)}$  :

$$\begin{aligned}
M_{\alpha} = & \sum_j M_{\alpha} \binom{0}{j} A \binom{0}{j} + \sum_{\vec{q}, j, j'} M_{\alpha} \binom{\vec{q} \quad -\vec{q}}{j \quad j'} A \binom{\vec{q}}{j} A \binom{-\vec{q}}{j'} \\
& (2.70) \\
& + \sum_{\substack{\vec{q}_1 \quad \vec{q}_2 \quad \vec{q}_3 \\ j \quad j' \quad j''}} M_{\alpha} \binom{\vec{q}_1 \quad \vec{q}_2 \quad \vec{q}_3}{j \quad j' \quad j''} \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3) A \binom{\vec{q}_1}{j} A \binom{\vec{q}_2}{j'} A \binom{\vec{q}_3}{j''} + \dots
\end{aligned}$$

On se ramène donc ainsi au calcul de la fonction de Green du § B.2. Si on se limite au terme linéaire du développement 2.70 on a :

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \chi_{\alpha\beta}^{(\infty)} + \bar{\beta} \sum_{jj'} M_{\alpha} \binom{0}{j} M_{\beta} \binom{0}{j'} G(0jj', \Omega + i\epsilon) \quad (2.71)$$

où la fonction de Green  $G(\vec{q}jj', \Omega + i\epsilon)$  pour  $q = 0$  est définie à partir des opérateurs  $A \binom{\vec{q}}{j} / t$  (§ B.2).

Comme cet opérateur est relié à la coordonnée généralisée  $Q \binom{\vec{q}}{j} / t$  par la relation 2.29, on peut aussi écrire la susceptibilité à un phonon sous la forme :

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \chi_{\alpha\beta}^{(\infty)} + \bar{\beta} \sum_{jj'} M_{\alpha} \binom{0}{j} M_{\beta} \binom{0}{j'} \langle Q \binom{0}{j} / t \rangle Q^+ \binom{0}{j} / 0 \rangle \quad (2.72)$$

La fonction réponse  $R(\Omega)$  du cristal peut donc être décrite par une fonction de Green  $G(0jj', \Omega + i\epsilon)$ . On envisage plusieurs formes de  $R(\omega)$  selon le cadre de l'approximation (harmonique ou anharmonique).

### C.2. Cas du cristal harmonique.

En remplaçant dans l'équation générale (2.71) la fonction de Green donnée par l'équation 2.57' dans l'approximation harmonique, on obtient :

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \chi_{\alpha\beta}^{(\infty)} + \sum_j \frac{2 \omega_j(0) M_{\alpha} \binom{0}{j} M_{\beta} \binom{0}{j}}{\hbar[\omega_j(0)^2 - \Omega^2]} \quad (2.73)$$

La fonction réponse pour un phonon s'écrit alors :

$$R_j (0, \Omega) = \left[ \omega_j (0)^2 - \Omega^2 \right]^{-1} \quad (2.74)$$

Elle est réelle et présente une résonance pour la fréquence d'un phonon TO  $\Omega = \omega_j (0)$ . C'est donc une fonction de Dirac centrée sur  $\omega_j (0)$  (figure 2.1).

### C.3. Cas du cristal faiblement anharmonique.

#### a) Oscillateur amorti.

On considère dans ce premier cas que l'interaction entre phonons peut être représentée dans le cadre de l'approximation harmonique par une force supplémentaire de frottement. Le cristal faiblement anharmonique serait donc représenté par un ensemble d'oscillateurs harmoniques amortis. La susceptibilité diélectrique s'écrit dans ce cas :

$$\chi_{\alpha\beta} (\Omega) = \chi_{\alpha\beta} (\infty) + \sum_j \frac{2 \omega_j (0)}{\hbar} M_{\alpha} (j) M_{\beta} (j) R_j (0, \Omega) \quad (2.75)$$

$$\text{avec : } R_j (0, \Omega) = \left[ \omega_j (0)^2 + i \gamma_j \Omega - \Omega^2 \right]^{-1} \quad (2.76)$$

où  $\gamma_j$  est l'amortissement du mode  $j$ .

A présent la fonction réponse ne présente plus nécessairement une résonance pour  $\Omega = \omega_j (0)$ . Le pôle de  $R_j (0, \Omega)$  est complexe et est solution de l'équation :

$$\omega (0)^2 + i \gamma \Omega - \Omega^2 = 0 \quad (2.77)$$

Deux cas sont à considérer :  $\gamma/\omega (0) > 2$  et  $\gamma/\omega (0) < 2$

$\alpha)$  1er cas :  $\gamma/\omega (0) < 2$

Le pôle est un nombre complexe :

$$\frac{\Omega}{\sim} \pm = i \gamma^* \pm \omega (0) \quad (2.78)$$

où  $\gamma^* = \gamma/2$  est l'amortissement effectif et

$\omega^* (0) = (\omega (0)^2 - \gamma^2/4)^{1/2}$  est la fréquence réelle effective du mode.

La fréquence harmonique  $\omega (0)^2$  n'est que le module du pôle complexe :

$$\tilde{\omega} \pm = \pm [ \omega (0)^2 - \gamma^2/4 ]^{1/2} - i \frac{\gamma}{2} \quad (2.78')$$

La fonction réponse  $R (\Omega)$  est bien entendu complexe :

$$R (\Omega) = R' (\Omega) - i R'' (\Omega) \quad (2.79)$$

avec :

$$R' (\Omega) = \frac{\omega^2 (0) - \Omega^2}{(\omega^2(0) - \Omega^2)^2 + \gamma^2 \Omega^2} \quad (2.79')$$

$$R'' (\Omega) = \frac{\gamma \Omega}{(\omega^2(0) - \Omega^2)^2 + \gamma^2 \Omega^2}$$

Si  $\gamma^2 \ll \omega^2(0)$   $R'' (\Omega)$  a la forme d'une Lorentzienne centrée sur  $\omega (0)$  et de largeur à mi-hauteur égale à l'amortissement (figure 2.1).

Si ce n'est pas le cas, la fréquence de résonance ne coïncide plus avec la fréquence harmonique  $\omega (0)$ . C'est ce qui se passe lorsque le rapport  $\gamma / \omega (0)$  s'approche de la valeur 1, limite du sous-amortissement. Lorsque  $\gamma / \omega (0) > \sqrt{2}$  le mode est dit suramorti et la différence entre la fréquence de résonance et  $\omega (0)$  s'accroît.

B) 2ème cas :  $\gamma / \omega (0) > 2$

Dans ce cas, le pôle  $\tilde{\omega}$  de la fonction réponse  $R_j (0, \Omega)$  (équation 2.76) est un imaginaire pur solution de l'équation 2.77.

$$\tilde{\omega} \pm = i \left[ \frac{\gamma}{2} \pm \left( -\frac{\gamma^2}{4} - \omega^2 (0) \right)^{1/2} \right] \quad (2.80)$$

On n'a plus affaire alors à une oscillation mais à une relaxation. On dit que le mode est superamorti ou encore diffus. On définit dans ce cas le temps de relaxation de Debye par :

$$\tau = \gamma / \omega (0)^2 \quad (2.81)$$



La fonction réponse s'écrit :

$$R(\Omega) = \left\{ \omega(0)^2 [1 + i\tau\Omega - \Omega / \omega(0)^2] \right\}^{-1} \quad (2.82)$$

Si on néglige  $\Omega^2$  devant  $\gamma\Omega$  on obtient :

$$R(\Omega) = \left\{ \omega(0)^2 [1 + i\tau\Omega] \right\}^{-1} \quad (2.82')$$

La fonction  $R(\Omega)$  présente un maximum pour  $\omega(0) = 0$ .

b) Oscillateur anharmonique.

Si à présent l'interaction entre phonons est décrite par la fonction self-énergie, la fonction réponse pour un phonon est déduite de la fonction de Green donnée par l'équation (2.60') :

$$R_j(0, \Omega) = [\omega_j(0)^2 - \Omega^2 + 2\omega_j(0)^2 \Pi(0, j, \Omega)]^{-1} \quad (2.83)$$

où la self-energie s'écrit :

$$\Pi(0, j, \Omega) = \Delta(0, j, \Omega) - i\Gamma(0, j, \Omega)$$

On retrouve la forme précédente de la fonction réponse (équation 2.76) en posant :

$$\omega^2(0, \Omega) = \omega^2(0) + 2\omega(0) \Delta(0, \Omega) \quad (2.84)$$

$$\Omega\gamma = 2\omega(0) \Gamma(0, \Omega)$$

Dans ce cas, l'amortissement dépend de la fréquence  $\Omega$  de l'excitation.  $\omega^2$  est la fréquence pseudo-harmonique renormalisée pour tenir compte des effets d'interaction. L'équation 2.83 fournit par conséquent une généralisation de l'équation 2.76 en permettant une dépendance en fréquence de l'amortissement et de la fréquence pseudo-harmonique.

Si  $\Delta$  et  $\Gamma$  sont faibles devant  $\omega(0)$  la fonction réponse s'écrit :

$$R(0, \Omega) = [(\omega(0) + \Delta - i\Gamma)^2 - \Omega^2]^{-1} \quad (2.83')$$

$\Omega = \omega(0) + \Delta - i \Gamma$  est le pôle complexe de cette fonction qui peut s'écrire :

$$R(\omega, \Omega) = R'(\omega, \Omega) - i R''(\omega, \Omega) \tag{2.84}$$

avec : 
$$R''(\omega, \Omega) = \frac{2 \omega(0) \Gamma}{(\omega(0)^2 + 2 \omega(0) \Delta - \Omega^2) + 4 \omega(0)^2 \Gamma^2}$$

Ces différentes formes de la fonction réponse du réseau cristallin seront appliquées plus loin aux résultats expérimentaux obtenus pour  $\text{KNbO}_3$ .

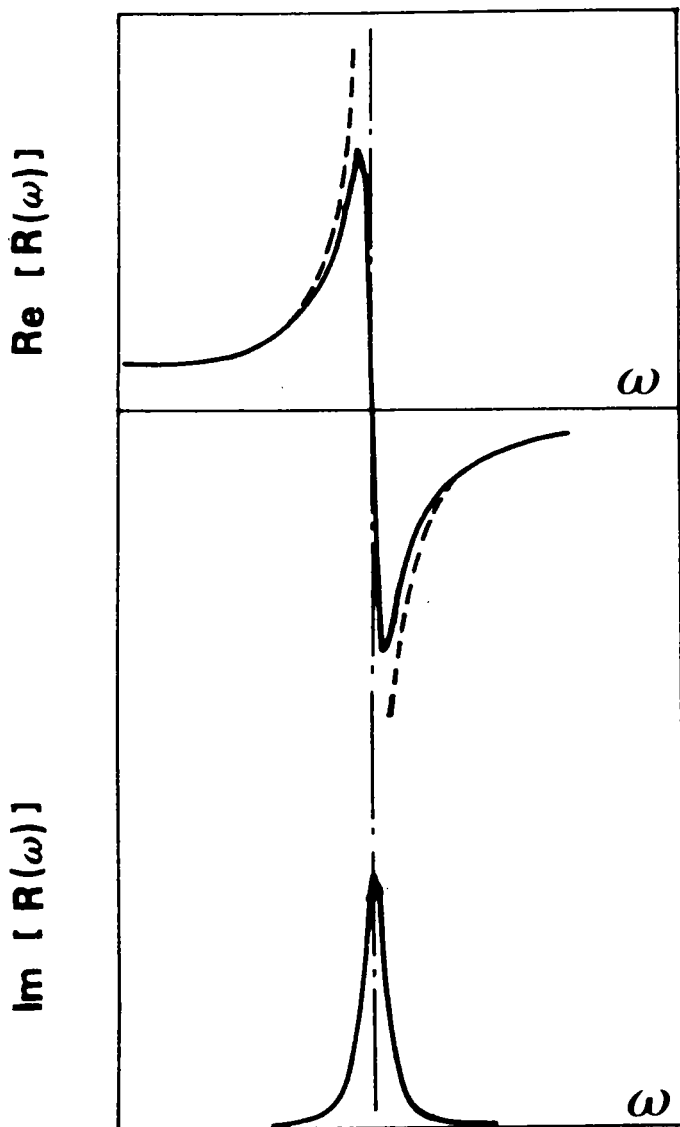


FIGURE 2.1 : Forme schématique des parties réelle et imaginaire de la fonction réponse  $R(\omega)$  dans le cas harmonique (équation 2.79').

## D. MODELES DE DYNAMIQUE CRISTALLINE.

La connaissance du potentiel interatomique permet d'accéder à la détermination des fréquences et des vecteurs de polarisation des modes propres de vibration. Les calculs ab-initio à partir de la structure électronique sont généralement très complexes. On préfère souvent traiter ce problème dans le cadre d'un modèle semi-phénoménologique pour lequel les forces interatomiques ont des formes particulières imposées au départ ou des formes paramétrisées. Le calcul consiste dans ce dernier cas à ajuster les paramètres afin de reproduire les résultats expérimentaux.

Dans l'approximation harmonique (ou quasi-harmonique) la construction d'un modèle nécessite la connaissance :

- de la structure précise du cristal, de ses propriétés de symétrie, des positions d'équilibre des ions.

- du type de forces interatomiques donnant les constantes de force interatomique  $\phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$  dans le cadre de certaines hypothèses "raisonnables" qui dépendent du modèle choisi. Les forces sont de deux catégories pour les cristaux ioniques : les forces à courte portée et les forces à longue distance d'origine Coulombienne. Deux types de modèles sont généralement utilisés : le modèle à ions rigides et le modèle à ions polarisables, dit modèle de la coquille.

La matrice dynamique est ensuite calculée et diagonalisée pour obtenir valeurs propres (fréquences) et vecteurs propres (vecteur de polarisation).

L'influence de la température et des effets anharmoniques compliquent la résolution du problème. Néanmoins, on peut obtenir le comportement en température des modes de vibration en effectuant certaines approximations.

On ne décrira ici que les fondements de chaque modèle dans l'approximation harmonique. Les effets anharmoniques spécifiques dont on a tenu compte dans nos calculs seront exposés dans le chapitre V.

### D.1. Modèle à ions rigides.

#### a) Equation du mouvement.

Pour ce modèle, chaque ion  $\kappa$  est considéré comme une particule rigide ne subissant pas de déformations et possédant une charge ponctuelle  $Z_{\kappa} e$ .

Dans ce modèle, les forces agissant entre les ions sont de deux types :

- les forces à longue portée, d'origine Coulombienne,
- les forces répulsives à courte portée, dues au recouvrement des orbitales électroniques des ions voisins.

Dans l'approximation harmonique, le potentiel d'interaction entre deux ions s'écrit :

$$\phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} + \phi_{\alpha\beta}^R \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

où les indices C et R indiquent le type d'interaction : Coulombien ou Répulsif.

La force totale agissant sur l'ion  $\begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix}$  s'écrit donc :

$$F_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} = - \sum_{1' \kappa' \beta} \phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} 1' \\ \kappa' \end{pmatrix} - \sum_{1' \kappa' \beta} \phi_{\alpha\beta}^R \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} 1' \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

Par suite l'équation du mouvement a pour expression :

$$\begin{aligned} F_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} &= m_{\kappa} \frac{d^2 u_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix}}{d t^2} = m_{\kappa} \omega_j^2(\vec{q}) u_{\alpha}(\kappa/qj) \\ &= \sum_{\kappa' \beta} \left[ R_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + Z_{\kappa} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Z_{\kappa'} \right] u_{\beta}(\kappa'/qj) \end{aligned} \quad (2.87)$$

où :

$$R_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) = \sum_{1'} \phi_{\alpha\beta}^{(R)} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \exp i \vec{q} [ \vec{r} \begin{pmatrix} 1' \\ \kappa' \end{pmatrix} - \vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} ] \quad (2.88)$$

$$C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Z_{\kappa} Z_{\kappa'} = \Gamma_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) = \sum_{1'} \phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \exp i \vec{q} [ \vec{r} \begin{pmatrix} 1' \\ \kappa' \end{pmatrix} - \vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} ] \quad (2.89)$$

$$u_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} = \sum_{q,j} u_{\alpha}(\kappa/\vec{q}, j) \exp i [ \vec{q} \vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} - \omega_j(\vec{q}) t ] \quad (2.90)$$

Sous la forme matricielle l'équation 2.87 s'écrit :

$$\omega^2 m u = M u \quad (2.91)$$

où :  $m$  est la matrice des masses :  $m_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = m_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta}$

M est la matrice dynamique modifiée définie par :

$$M_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/q) = \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) \exp i\vec{q} \cdot [ \vec{r} \left( \begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right) - \vec{r} \left( \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) ]$$

et :

$$M = \Gamma + R = Z C Z + R \quad (2.92)$$

où : C matrice de Coulomb, R matrice des interactions à courte portée et Z la matrice des charges :  $Z_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = Z_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta}$

A présent, calculons chaque contribution.

b) Matrice de Coulomb.

Le calcul de la matrice de Coulomb C, définie par l'équation 2.89 s'effectue en ne tenant que de la structure du cristal, en particulier des seules distances interatomiques dans la maille élémentaire. En raison de la nature à longue portée du potentiel Coulombien, la série donnée par l'équation 2.89 n'est pas nécessairement convergente. D'autre part, le coefficient Coulombien  $C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q})$  ne tend pas vers une seule et unique valeur pour  $\vec{q} \rightarrow 0$ . Sa valeur dépend en fait de la direction du vecteur d'onde  $\vec{q}$  par rapport à la polarisation du champ électrique. La méthode d'Ewald permet de calculer C ( $\vec{q}$ ) sous la forme d'une somme de deux séries rapidement convergentes, une série impliquant une sommation sur l'espace réciproque, l'autre sur l'espace direct.

Le potentiel d'interaction entre deux ions  $\kappa$  et  $\kappa'$  séparés de la distance  $r_{\kappa\kappa'}$ , s'écrit :

$$\phi_{\alpha\beta}^C(\kappa\kappa'/r_{\kappa\kappa'}) = Z_{\kappa} Z_{\kappa'} e^2 |r_{\kappa\kappa'}|^{-1}$$

et les constantes de force : (2.93)

$$\phi_{\alpha\beta}^C(\kappa\kappa'/r_{\kappa\kappa'}) = \frac{\partial^2 \phi^C(\kappa\kappa'/r_{\kappa\kappa'})}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}}$$

Le champ de Coulomb  $E^C$  est un vecteur à 3n dimensions dont les composantes

$E_{\alpha}^C(\kappa/q, j)$  sont données par :

$$E_{\alpha}^C(\kappa/q, j) = - \frac{1}{e^2} \sum_{\kappa' \beta} C_{\alpha \beta}(\kappa \kappa' / \vec{q}) Z_{\kappa'} e u_{\beta}(\kappa' / \vec{q}, j) \quad (2.94)$$

On a :

$$E^C = - \frac{1}{e} C Z u$$

$E_{\alpha}^C(\kappa/q, j)$  est l'amplitude selon  $\alpha$  du champ dipolaire créé sur le site  $\kappa$  par les dipôles oscillants des sites  $\kappa'$  lors d'un mode de vibration  $(q, j)$ . L'amplitude de la polarisation produite par le déplacement des ions de type  $\kappa'$  est le moment dipolaire par unité de volume.

$$P_{\alpha}(\kappa' / q, j) = \frac{1}{v} Z_{\kappa'} e u_{\alpha}(\kappa' / q, j) \quad (2.95)$$

Par suite, le champ de Coulomb (équation 2.94) a pour expression :

$$E_{\alpha}^C(\kappa / \vec{q}, j) = - \frac{v}{e^2} \sum_{\kappa' \beta} C_{\alpha \beta}(\kappa \kappa' / \vec{q}) P_{\beta}(\kappa' / \vec{q}, j)$$

$$\text{ou : } E^C = - \frac{v}{e^2} C P \quad (2.96)$$

$$\text{avec : } P = \frac{e}{v} Z u \quad (2.97)$$

Les coefficients Coulombiens s'écrivent sous la forme générale :

$$C_{\alpha \beta}(\kappa \kappa' / \vec{q}) = e^2 \left[ \frac{4 \pi}{v} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2} - Q_{\alpha \beta}(\kappa \kappa' / \vec{q}) + \delta_{\kappa \kappa'} Z_{\kappa'} \sum_{\kappa''} Z_{\kappa''} Q_{\alpha \beta}(\kappa \kappa'' / 0) \right] \quad (2.98)$$

où les coefficients  $Q_{\alpha \beta}(\kappa \kappa' / \vec{q})$  sont déterminés par la méthode d'Ewald. Si on substitue l'équation 2.98 dans l'équation 2.96, on obtient :

$$E^C = E^M + E^L + E^S \quad (2.99)$$

où  $E^M$  est le champ macroscopique.

L'interaction entre deux ions ne dépend donc que de la distance  $r$  qui les sépare :

$$\phi_{\alpha\beta}^R(l_{\kappa}, l_{\kappa'}) = \phi_{\alpha\beta}(\vec{r})$$

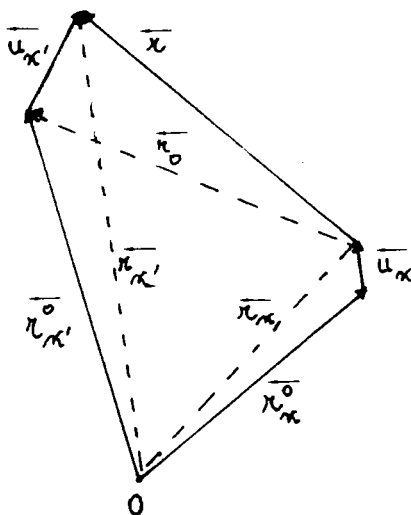
$$\text{avec : } \vec{r} = \vec{r}(l_{\kappa'}) - \vec{r}(l_{\kappa})$$

où :  $\vec{r}(l_{\kappa'})$  et  $\vec{r}(l_{\kappa})$  sont les vecteurs positions des ions soumis à l'agitation thermique, tels qu'ils ont été définis au § A.1. Par suite, on a :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}$$

$$\text{avec : } \vec{r}_0 = \vec{r}^0(l_{\kappa'}) - \vec{r}^0(l_{\kappa})$$

$$\vec{u} = \vec{u}(l_{\kappa'}) - \vec{u}(l_{\kappa})$$



Si on développe le potentiel  $\phi(r)$  en une série de Taylor on obtient :

$$\phi(r) = \phi(r_0) + \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(r) u_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}(r) u_{\alpha} u_{\beta} + \dots \quad (2.104)$$

$$\text{avec : } \phi_{\alpha} = \left( \frac{\partial \phi}{\partial r_{\alpha}} \right)_0 = \left( \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}} \right)_0 \quad (2.105)$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right)_0 = \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}} \right)_0$$

Dans le cas particulier des forces centrales (forces à symétrie axiale) les équations 2.105 deviennent :

$$\phi_{\alpha} (r) = \frac{\partial \phi}{\partial r_{\alpha}} = \frac{\partial r}{\partial r_{\alpha}} \phi' = \frac{r_{\alpha}}{r} \phi' \quad (2.106)$$

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\beta} (r) &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} = \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \left( \frac{\partial \phi}{\partial r_{\beta}} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial r_{\alpha}} \left( \frac{\partial r}{\partial r_{\beta}} \phi' \right) \\ &= \frac{r_{\alpha}}{r} \frac{r_{\beta}}{r} \phi'' + \frac{1}{r} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r^2} \right) \phi' \end{aligned} \quad (2.107)$$

$$\text{où :} \quad \phi' = \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad \phi'' = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2}$$

et où  $r_{\alpha}$  et  $r_{\beta}$  sont les projections de  $\vec{r}$  selon les axes  $\alpha$  et  $\beta$ .

L'équation 2.107 s'écrit aussi :

$$\phi_{\alpha\beta} (r_{\kappa\kappa'}) = \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r^2_{\kappa\kappa'}} \left[ \phi'' (r_{\kappa\kappa'}) - r_{\kappa\kappa'}^{-1} \phi' (r_{\kappa\kappa'}) \right] + \delta_{\alpha\beta} r_{\kappa\kappa}^{-1} \phi' (r_{\kappa\kappa'}) \quad (2.107')$$

Chaque constante de force  $\phi_{\alpha\beta} (r_{\kappa\kappa'})$  peut être exprimée en fonction d'une composante radiale :

$$\phi'' (r_{\kappa\kappa'}) = \frac{e^2}{2 v} A_{\kappa\kappa'} \quad (2.108)$$

et d'une composante tangentielle :

$$\frac{1}{r_{\kappa\kappa'}} \phi' (r_{\kappa\kappa'}) = \frac{e^2}{2 v} B_{\kappa\kappa'} \quad (2.108')$$

où  $A_{\kappa\kappa'}$  et  $B_{\kappa\kappa'}$  sont des paramètres d'interaction à courte portée (sans dimension) qui ne dépendent que du type d'interaction.

Par suite, l'équation 2.107' prend la forme :

$$\phi_{\alpha\beta} (r_{\kappa\kappa'}) = \frac{e^2}{2 v} \left[ \left( A_{\kappa\kappa'} - B_{\kappa\kappa'} \right) \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r_{\kappa\kappa'}^2} + \delta_{\alpha\beta} B_{\kappa\kappa'} \right] \quad (2.109)$$

Cette constante de force ne dépend que des paramètres spécifiques à l'inter-



action entre les ions  $\kappa\kappa'$  et de la distance entre eux  $r_{\kappa\kappa'}$ . On a par conséquent :

$$\phi_{\alpha\beta}(r_{\kappa\kappa'}) = -\phi_{\alpha\beta}(r_{\kappa'\kappa}) = \phi_{\beta\alpha}(r_{\kappa\kappa'}) \quad (2.110)$$

La constante de force correspondant à la self-interaction a pour expression :

$$\phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = -\sum_{\kappa'}' \phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') \quad (2.111)$$

où le signe prime indique que la sommation se fait pour  $\kappa' \neq \kappa$ .

Comme il possède la symétrie de la liaison  $\kappa - \kappa'$ , le tenseur  $\phi(r_{\kappa\kappa'})$  doit permuter avec toute opération de symétrie qui conserve invariante cette liaison.

L'utilisation des propriétés de symétrie de la liaison permettent donc de réduire le nombre d'éléments indépendants  $\phi_{\alpha\beta}$  du tenseur  $\phi(r_{\kappa\kappa'})$ . En particulier, grâce à la propriété décrite par l'équation 2.110, le tenseur  $\phi(r_{\kappa\kappa'})$  est symétrique par rapport à la diagonale principale.

Pour chaque interaction  $\kappa\kappa'$  la constante de force à courte portée ne dépend donc que de deux paramètres  $A_{\kappa\kappa'}$  et  $B_{\kappa\kappa'}$ .

$A_{\kappa\kappa'}$  correspond à une élongation ou un raccourcissement de la liaison tandis que  $B_{\kappa\kappa'}$  correspond à un cisaillement axialement symétrique de celle-ci.

On détermine la matrice R des interactions à courte portée par la transformée de Fourier de  $\phi^R$  (équation 2.88).

#### d) Limites du modèle à ions rigides.

Les masses des atomes et les distances interatomiques étant connues, les coefficients Coulombiens pouvant être calculés, la résolution de l'équation dynamique 2.91 dans le cadre du modèle à ions rigides nécessite seulement l'ajustement des paramètres d'interaction à courte portée et des charges ioniques  $Z_{\kappa}$  qui doivent respecter la condition de neutralité électrique de la maille élémentaire.

Ce modèle simple a permis de décrire qualitativement les propriétés dynamiques de composés tels que les halogénures alcalins. Par contre, ce modèle est incapable de rendre compte des propriétés diélectriques du cristal parce que la polarisabilité électronique des ions est supposée négligeable.

Ainsi la constante diélectrique optique  $\epsilon(\omega)$  est toujours égale à 1 dans un

tel modèle. Or seuls les électrons sont sensibles au champ électromagnétique pour les fréquences optiques. De plus, la représentation des charges ioniques par des points est très contestable. En effet, lorsqu'un ion se déplace, son nuage électronique est déplacé mais peut ainsi se déformer sous l'effet des interactions interioniques.

## D.2. Modèle de la coquille.

### a) Description du modèle.

Dans ce modèle, chaque ion est constitué de :

- un coeur non polarisable, comprenant le noyau et les électrons internes qui lui sont fortement liés.
- une coquille polarisable formée des électrons externes (électrons de valence).

La coquille est reliée au coeur de manière isotrope par une constante de rappel  $k$ . Elle peut par conséquent se déplacer ou se déformer par rapport au coeur. Les dipôles électriques qui en résultent interagissent entre eux et avec les déplacements des coeurs. Il s'ensuit d'importantes modifications dans l'expression du potentiel d'interaction. On appelle  $X_{\kappa}e$  la charge du coeur et  $Y_{\kappa}e$  la charge de la coquille de l'ion  $\kappa$  de sorte que  $(X_{\kappa} + Y_{\kappa})e = Z_{\kappa}e$ . Pour la suite nous considérons le modèle de la coquille rigide qui implique une approximation dipolaire : chaque ion a six degrés de liberté, trois pour le déplacement du coeur, 3 pour le moment dipolaire correspondant au mouvement relatif coeur-coquille. Comme pour le modèle à ions rigides, les coefficients Coulombiens sont calculés directement tandis que les forces à courte portée sont définies en fonction de paramètres ajustables.

### b) Forme du potentiel.

Si on tient compte de la polarisabilité des ions, le champ de Coulomb (équation 2.94) prend la nouvelle forme :

$$E_{\alpha}^C(\kappa/\vec{q}) = - \frac{1}{e^2} \sum_{\kappa'\beta} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) \left[ Z_{\kappa'} e u_{\beta}(\kappa'/\vec{q}) + \alpha_{\kappa'} E_{\beta}^C(\kappa'/\vec{q}) \right] \quad (2.112)$$

où  $\alpha_{\kappa'}$  est la polarisabilité électronique de l'ion  $\kappa'$ .

L'interaction entre dipôles comme l'interaction entre ions n'est pas une interaction d'origine purement Coulombienne, en particulier lorsque les plus proches voisins sont impliqués. Il existe donc deux mécanismes de polarisation d'un ion ; l'un provient de l'action du champ à longue portée, l'autre de l'interaction à travers les coquilles avec les ions les plus proches. Ces mécanismes agissent en sens opposés pour un anion. Les différents types d'interaction sont représentés sur la figure 2.2. Le potentiel harmonique  $\phi_2$  contient les interactions coeur-coeur, coeur-coquille et coquille-coquille qui sont notées respectivement par les symboles D, F et S. Si on considère l'interaction notée R entre deux ions tous deux polarisables, on a par conséquent :

$$\phi_{\alpha\beta}^R \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) = \phi_{\alpha\beta}^D \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) + 2 \phi_{\alpha\beta}^F \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) + \phi_{\alpha\beta}^S \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) \quad (2.113)$$

Si on considère l'interaction notée T entre un ion et la coquille de l'ion voisin, on a :

$$\phi_{\alpha\beta}^T \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) = \phi_{\alpha\beta}^S \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) + \phi_{\alpha\beta}^F \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) \quad (2.114)$$

Le développement du potentiel harmonique  $\phi_2$  s'effectue en fonction non seulement des déplacements des noyaux  $u_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right)$  mais aussi des déplacements relatifs coeur-coquille  $w_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right)$  et des termes croisés :

$$\begin{aligned} \phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{1 \kappa \alpha} \left\{ \sum_{1' \kappa' \beta} \left[ \phi_{\alpha\beta}^R \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) u_\beta \left( \begin{matrix} 1' \\ \kappa' \end{matrix} \right) + \right. \\ \left. \phi_{\alpha\beta}^T \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) w_\beta \left( \begin{matrix} 1' \\ \kappa' \end{matrix} \right) + \phi_{\alpha\beta}^T \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_\beta \left( \begin{matrix} 1' \\ \kappa' \end{matrix} \right) w_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) + \right. \\ \left. \phi_{\alpha\beta}^S \left( \begin{matrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) w_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) w_\beta \left( \begin{matrix} 1' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \right] + k_\kappa w_\alpha^2 \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) - \\ \left. \left[ Y_\kappa e w_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) + Z_\kappa e u_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) \right] E_\alpha \left( \begin{matrix} 1 \\ \kappa \end{matrix} \right) \right\} \quad (2.115) \end{aligned}$$

### c) Equations du mouvement et matrice dynamique.

Les équations de mouvement s'écrivent :

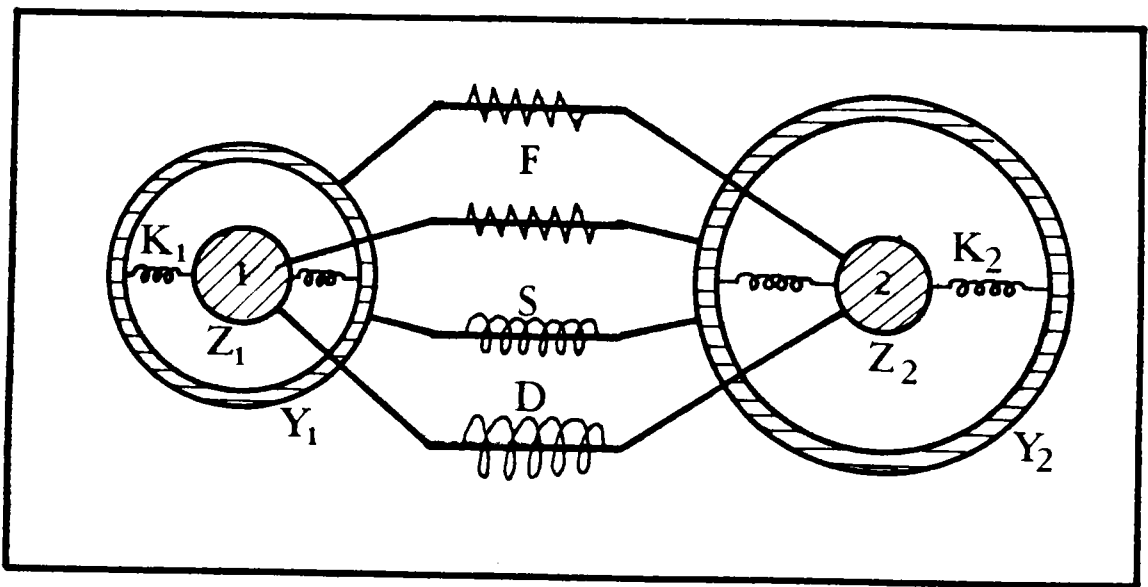
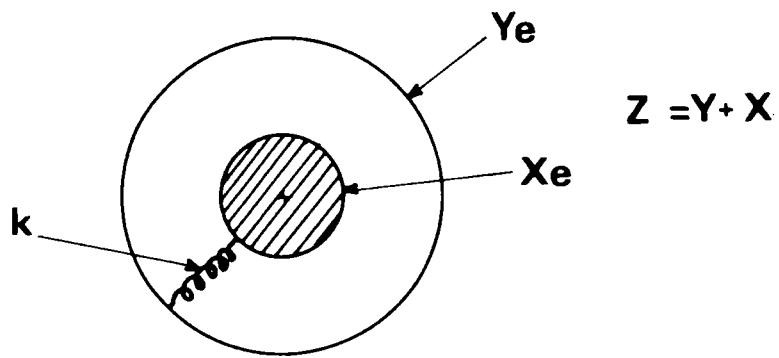


FIGURE 2.2 : Les différentes interactions entre deux ions polarisables (modèle de la coquille).

$$m_{\kappa} \frac{d^2}{dt^2} u_{\alpha} \left( \frac{1}{\kappa} \right) = - \frac{d \phi_2}{d u_{\alpha} \left( \frac{1}{\kappa} \right)} \quad (2.116)$$

et

$$0 = \frac{d \phi_2}{d w_{\alpha} \left( \frac{1}{\kappa} \right)}. \quad (2.117)$$

La seconde équation exprime l'approximation adiabatique. On introduit des solutions de la forme :

$$u_{\alpha} \left( \frac{1}{\kappa} \right) = \sum_{\vec{q}} u_{\alpha} \left( \kappa / \vec{q} \right) \exp i \left[ \vec{q} \cdot \vec{r} \left( \frac{1}{\kappa} \right) - \omega \left( \vec{q} \right) t \right] \quad (2.118)$$

$$w_{\alpha} \left( \frac{1}{\kappa} \right) = \sum_{\vec{q}} w_{\alpha} \left( \kappa / \vec{q} \right) \exp i \left[ \vec{q} \cdot \vec{r} \left( \frac{1}{\kappa} \right) - \omega \left( \vec{q} \right) t \right] \quad (2.119)$$

Le moment dipolaire induit par le déplacement relatif du coeur par rapport à la coquille s'écrit :

$$\vec{P} \left( \frac{1}{\kappa} \right) = Y_{\kappa} \vec{e} \quad \vec{w} \left( \frac{1}{\kappa} \right) = \alpha_{\kappa} \vec{E} \left( \frac{1}{\kappa} \right) \quad (2.120)$$

L'amplitude du champ électrique (équation 2.112) s'écrit donc aussi :

$$\begin{aligned} E \left( \kappa / \vec{q} \right) &= - \sum_{\kappa' \beta} C_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) \left[ Z_{\kappa'} \vec{e} u_{\beta} \left( \kappa' / \vec{q} \right) + Y_{\kappa'} w_{\alpha} \left( \kappa' / \vec{q} \right) \right] \\ &= E \left( \frac{1}{\kappa} \right) \exp - i \left[ \vec{q} \cdot \vec{r} \left( \frac{1}{\kappa} \right) - \omega \left( \vec{q} \right) t \right] \end{aligned} \quad (2.121)$$

En injectant les définitions données par les équations 2.115, 2.118, 2.119 et 2.121, les équations 2.116 et 2.117 deviennent respectivement :

$$\begin{aligned} m_{\kappa} \omega_j^2 \left( \vec{q} \right) u_{\alpha} \left( \kappa / \vec{q}, j \right) &= \sum_{\kappa' \beta} \left[ R_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) + Z_{\kappa} C_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) Z_{\kappa'} \right] u_{\beta} \left( \kappa' / \vec{q} \right) + \\ &\left[ T_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) + Z_{\kappa} C_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) Y_{\kappa'} \right] w_{\alpha} \left( \kappa' / \vec{q} \right) \end{aligned} \quad (2.122)$$

$$0 = \sum_{\kappa' \beta} \left[ T_{\beta \alpha}^* \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) + Y_{\kappa} C_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) Z_{\kappa'} \right] u_{\beta} \left( \kappa' / \vec{q} \right) +$$

$$\left[ S_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) + Y_{\kappa} C_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) Y_{\kappa'} \right] w_{\alpha} \left( \kappa' / \vec{q} \right) \quad (2.123)$$

$$\text{où } S_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) = S_{\alpha \beta} \left( \kappa \kappa' / \vec{q} \right) + \delta_{\alpha \beta} \delta_{\kappa \kappa'} k_{\kappa} \quad (2.124)$$

et où les éléments des matrices T et S sont définis de la même manière que

ceux de la matrice R (équation 2.88). C'est à dessein que la même notation R utilisée dans le modèle à ions rigides subsiste dans ce modèle car elle désigne le même type d'interaction (ion-ion). Le signe \* désigne la quantité complexe conjuguée.

Les équations 2.122 et 2.123 s'écrivent sous forme matricielle :

$$m \omega^2 u = (R + Z C Z)u + (T + Z C Y)w \quad (2.123')$$

$$0 = (T^{*t} + Y C Z) u + (J + Y C Y) w \quad (2.124')$$

On suppose en général que :

$$\phi_{\alpha\beta}^T \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \phi_{\beta\alpha}^T \begin{pmatrix} 1' & 1 \\ \kappa' & \kappa \end{pmatrix}$$

ce qui rend la matrice T hermitique :  $T^{t*} = T$

En éliminant w entre les équations 2.123' et 2.124' on obtient :

$$\omega^2 m u = M u \quad (2.125)$$

avec la matrice dynamique modifiée donnée par la relation :

$$M = (R + Z C Y) - (T + Z C Y) (J + Y C Y)^{-1} (T^{t*} + Y C Z) \quad (2.126)$$

où Z, Y sont des matrices diagonales  $3n \times 3n$ .

Le premier terme de l'expression de M correspond à la contribution au modèle à ions rigides tandis que le second provient de l'effet de la polarisabilité des ions.

On se place souvent dans l'approximation où les forces à courte portée agissent uniquement à travers les coquilles. On a alors :

$$\begin{aligned} D &= 0 & F &= 0 \\ \text{et} \quad R &= T = S \end{aligned} \quad (2.127)$$

Dans le cadre de cette approximation, le modèle de la coquille nécessite l'ajustement non seulement des paramètres  $A_{\kappa\kappa'}$ ,  $B_{\kappa\kappa'}$ ,  $Z_{\kappa}$  utilisés dans le modèle à ions rigides mais aussi des charges  $Y_{\kappa}$  des coquilles et des interactions coeur-coquille  $k_{\kappa}$ .

La polarisabilité électronique  $\alpha_{\kappa}$  et la polarisabilité mécanique  $d_{\kappa}$

sont parfois utilisées comme paramètres à la place de  $k_\kappa$  et  $Y_\kappa$ . Elles sont définies de la façon suivante :

$$\alpha_\kappa = \frac{Y_\kappa^2}{k_\kappa + (T_{\kappa\kappa})_0} \quad d_\kappa = - \frac{Y_\kappa (T_{\kappa\kappa})_0}{k_\kappa + (T_{\kappa\kappa})_0} \quad (2.128)$$

où  $(T_{\kappa\kappa})_0$  est la trace de la matrice  $T(\kappa\kappa'/q)$  obtenue pour  $q = 0$ .

d) Autre formulation.

L'expression (2.126) donnant la matrice dynamique est extrêmement complexe. Il est parfois utile de la reformuler de manière plus simple en introduisant des constantes de force et des charges effectives.

Les conditions d'équilibre des charges s'écrivent (pour  $q = 0$ ) :

$$R u_c + T w_c = E e Z_c \quad (2.129)$$

$$T u_c + f w_c = E e Y_c$$

où l'indice  $c$  désigne la matrice colonne.

La polarisation par unité de volume est définie par :

$$P = \frac{\alpha}{v} E$$

Par suite, on obtient en éliminant  $w_c$  :

$$\begin{aligned} P &= \frac{e}{v} (Z_r u_c + Y_r w_c) \quad (2.130) \\ &= \frac{e}{v} \{ (Z_r - Y_r f^{-1} T^*) u_c + e E Y_r f^{-1} Y_c \} \end{aligned}$$

où l'indice  $r$  désigne la matrice rangée.

On définit la charge effective de Szigeti par le facteur du premier terme de  $P$ .

$$Z_r^* = Z_r - Y_r f^{-1} T^* \quad (2.131)$$

ou  $Z_c^* = Z_c - T f^{-1} Y_c$

et la contribution électronique de la polarisabilité par le deuxième terme :

$$\alpha_e = e^2 Y_r f^{-1} Y_c \quad (2.132)$$

La contribution ionique de la polarisabilité a pour expression :

$$\alpha_i = e^2 Z_r^* R'^{-1} Z_c^* \quad (2.133)$$

où :  $R' = R - T f^{-1} T^{*t}$  (2.134)

est la matrice effective à courte portée.

En utilisant la relation de Clausius-Mosotti reliant  $\epsilon(\infty)$  et  $\alpha_e$  :

$$\frac{4 \pi \alpha_e}{3 v} = \frac{\epsilon(\infty) - 1}{\epsilon(\infty) + 2} \quad (2.135)$$

et celle reliant  $\epsilon(0)$  et  $\alpha_i$ , la polarisation devient :

$$P = \frac{e}{v} \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} Z_r^* u_c \quad (2.136)$$

La charge effective transverse est définie par :

$$Z_T^* = \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} Z_c^* \quad (2.137)$$

Par suite, la matrice dynamique M (équation 2.126) peut être reformulée à l'aide de ces définitions :

$$M = R' + Z^* C' Z^* \quad (2.138)$$

où R' est donné par l'équation 2.134, Z\* par l'équation 2.131 et où C' est la matrice de coulomb effective fournie par :

$$C' = (C I + C Y f^{-1} Y)^{-1} C \quad (2.139)$$

où I représente la matrice identité (diagonale).



## E. MODELE DE COCHRAN ET D'ANDERSON.

Afin d'effectuer le lien entre les propriétés vibratoires du réseau et le mécanisme des transitions de phase structurales, nous reportons ici les traits essentiels de la théorie de Cochran-Anderson (Cochran 1960, 1961 Anderson 1960).

A partir d'une application simple du modèle à la coquille qui vient d'être décrit (§ D.2.) à une chaîne linéaire diatomique, on peut écrire les conditions que doivent respecter à la transition de phase des grandeurs aussi diverses que la fréquence d'un mode TO de vibration (mode mou), la constante diélectrique statique, les charges effectives ou la polarisabilité des ions.

A partir de ce modèle simplifié, on peut ainsi constater la nécessité de l'étude de ces différentes grandeurs physiques pour la compréhension des transitions de phase.

### E.1. Description du modèle.

#### a) Hypothèses de base.

On considère une chaîne linéaire diatomique (figure 2.3.) comportant N cellules élémentaires. Chaque cellule élémentaire est de dimension a et comporte deux atomes de masses respectives  $m_+$  et  $m_-$  et de charges  $Z_+e$  et  $Z_-e$  où e est la charge élémentaire. On suppose que seul l'ion négatif est polarisable et qu'il est par conséquent constitué d'un coeur comportant le noyau et les électrons internes, et d'une coquille électronique sphérique à l'extérieur. Coeur et coquille sont couplés de manière isotrope par un ressort de constante k. Le coeur de l'ion négatif porte la charge X e et la coquille la charge Y e de sorte que  $X + Y = Z_-$ . La condition de neutralité électrique de la cellule élémentaire impose d'autre part que  $Z_+ = -Z_- = Z$ . Les déplacements respectifs du cation, du coeur et de la coquille de l'anion sont respectivement notés  $u_+(l)$ ,  $u_-(l)$  et  $v(l)$  où l désigne le numéro de la cellule élémentaire ( $l = 1, 2, \dots, N$ ).

La force de rappel f qui s'oppose au déplacement du cation s'exerce entre celui-ci et la coquille de l'anion. D'autre part, chaque particule chargée est soumise à des forces Coulombiennes qui s'exercent à longue distance et qui dépendent de sa charge et du champ local (ou champ effectif)  $\xi^*$ .

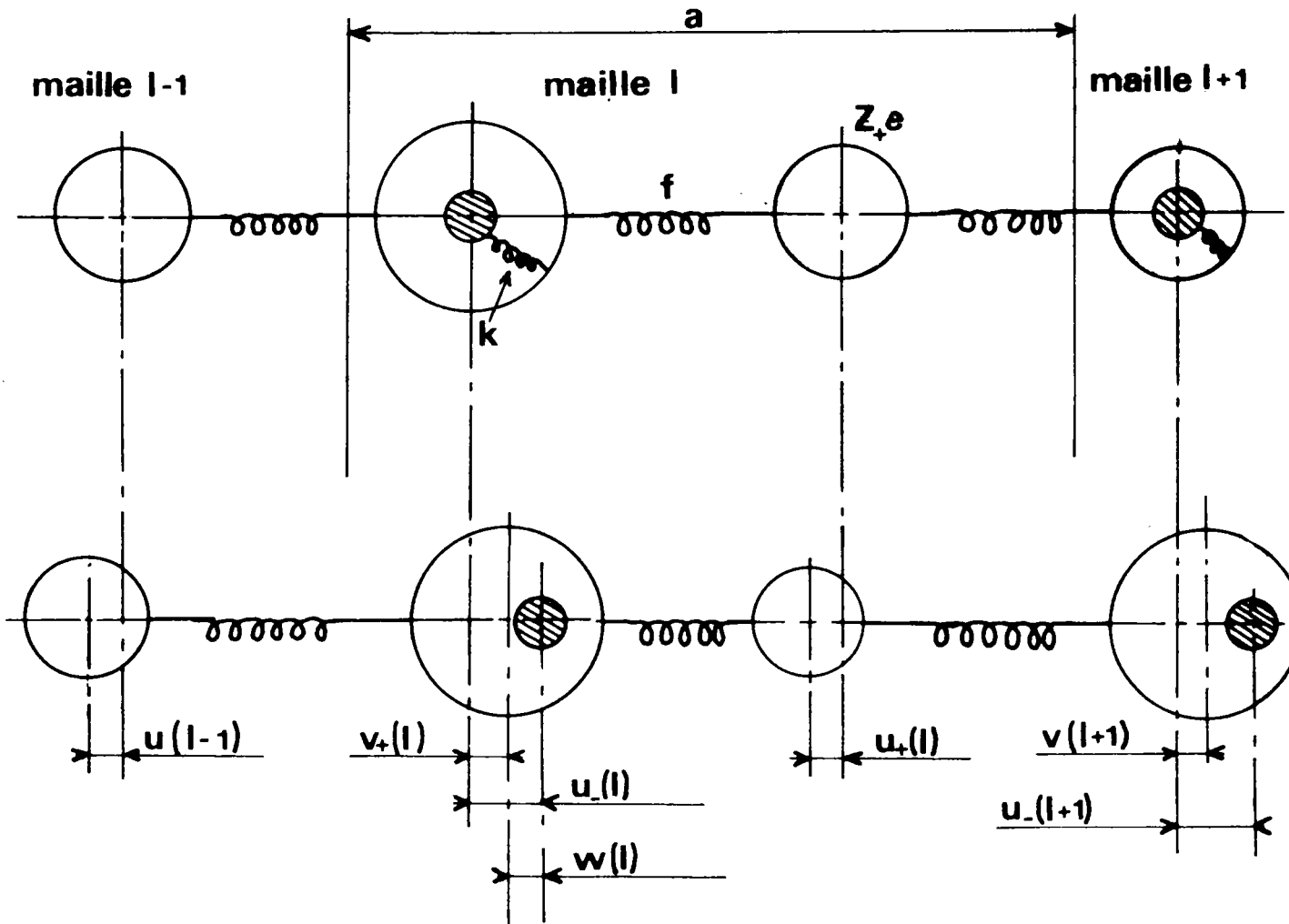


FIGURE 2.3 : Modèle de la chaîne linéaire diatomique à un atome polarisable.

La masse totale de la coquille est supposée égale à zéro, hypothèse équivalente à l'approximation adiabatique qui exprime l'idée que lors du mouvement des ions, les électrons se meuvent comme si les ions étaient fixes.

Le champ  $\vec{\xi}^*$  a la forme générale :

$$\vec{\xi}^* = E^* \vec{p} \exp [ i (\vec{k} \vec{r} - \omega t) ] \quad (2.140)$$

où  $\omega$  est la fréquence,  $\vec{k}$  le vecteur de propagation,  $\vec{p}$  le vecteur de polarisation (unitaire) et  $E^*$  l'amplitude du rayonnement électromagnétique. On se place dans le cas où le champ transverse est uniforme dans la couche considérée (par suite  $\exp (i \vec{k} \vec{r}) = 1$ ) et où seuls les phonons de vecteur d'onde  $q = 0$  sont étudiés (par suite  $\exp (i \vec{q} \vec{r}) = 1$ ). Par conséquent, seule la dépendance en  $\exp (-i \omega t)$  du champ électrique et des déplacements atomiques est considérée.

#### b) Equations du mouvement.

Les équations de mouvement s'écrivent :

- pour le cation :

$$m_+ \ddot{u}_+(1) = f [ v(1) + v(1+1) - 2 u_+(1) ] + Ze E^* \quad (2.141)$$

- pour le coeur de l'anion :

$$m_- \ddot{u}_-(1) = k [ v(1) - u_-(1) ] + Xe E^* \quad (2.142)$$

- pour la coquille de l'anion :

$$0 = k [ u_-(1) - v(1) ] + f [ u_+(1) + u_+(1-1) - 2 v(1) ] + Ye E^* \quad (2.143)$$

Les solutions se présentent sous la forme d'ondes planes :

$$u_+(1) = U_+ \exp i \omega t$$

$$u_-(1) = U_- \exp i \omega t$$

$$v(1) = V \exp i \omega t$$

Les équations de mouvement deviennent :

$$m_+ \omega^2 U_+ = F (U_+ - V) - Ze E^* \quad (2.141')$$

$$m_- \omega^2 U_- = k (U_- - V) - Xe E^* \quad (2.142')$$

$$0 = k (U_- - V) + F (U_+ - V) + Ye E^* \quad (2.143')$$

où :  $F = 2 f$

Si on définit les déplacements relatifs par :

$$U = U_+ - U_- \quad \text{et} \quad W = U_- - V$$

on obtient :

$$m_+ \omega^2 U_+ = F (U + W) - Ze E^* \quad (2.141'')$$

$$m_- \omega^2 U_- = k W - Xe E^* \quad (2.142'')$$

$$0 = k W + F (U + W) + Ye E^* \quad (2.143'')$$

De cette dernière équation, on déduit le déplacement relatif W du coeur de l'anion par rapport à sa propre coquille :

$$W = - \frac{F U + Ye E^*}{k + F} \quad (2.144)$$

Si dans les équations (2.141'') et (2.142'') on remplace W par cette valeur, on obtient :

$$m_+ \omega^2 U_+ = F^* U - Z^* e E^* \quad (2.141''')$$

et

$$m_- \omega^2 U_- = - F^* U + Z^* e E^* \quad (2.142''')$$

$$\text{où :} \quad F^* = \frac{F k}{F + k} \quad (2.145)$$

est la constante de rappel effective qui tient compte des forces à courte portée qu'elles soient interioniques ou intraioniques.

et où :

$$Z^* = Z + \frac{F}{F + k} Y \quad (2.146)$$

est la charge ionique effective ou charge de Szigeti définie auparavant (équation 2.131) et qui inclut en plus de la charge

ponctuelle Z les effets de déformation dus aux interactions à courte distance.

En soustrayant membre à membre les équations 2.141''' et 2.142''' on obtient finalement :

$$\mu \omega^2 U = (F^* U - Z^* e E^*) \quad (2.147)$$

où :  $\mu$  représente la masse réduite  $\mu = \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-}$

### c) Champ effectif et polarisation.

Le déplacement des ions par rapport à leurs positions d'équilibre produit des dipôles  $Z_+ U_+$ ,  $X U_-$ ,  $Y V$  qui donnent lieu à un moment dipolaire oscillant  $P$ . En un noeud du réseau, le champ effectif  $E^*$  est la somme du champ de Lorentz lié à la polarisation  $P$  et du champ externe  $E$  :

$$E^* = E + \frac{4 \Pi}{3} \gamma P \quad (2.148)$$

où :  $\gamma$  est le coefficient de Lorentz qui vaut 1 si l'onde est transverse ou -2 si l'onde est longitudinale.

Si  $v$  est le volume de la cellule élémentaire, la polarisation par unité de volume s'écrit :

$$P = \frac{1}{v} e (Z_+ U_+ + X U_- + Y V) \quad (2.149)$$

ou encore en tenant compte des définitions de  $Z$ ,  $U$  et  $W$  :

$$P = \frac{1}{v} e (Z U - Y W) \quad (2.149')$$

et enfin, en remplaçant  $W$  par sa valeur donnée par l'équation 2.144 :

$$P = \frac{Z^* e}{v} U + \frac{(Ye)^2}{v(k + F)} E^* \quad (2.150)$$

Comme la polarisation  $P$  inclut à la fois la contribution liée aux déplacements

des ions et celle due à la déformation électronique, on peut définir la polarisabilité de la "molécule" constituée du cation et de l'anion par :

$$\alpha = \frac{P v}{E^*} = v \frac{p_i + p_e}{E^*} = \alpha_i + \alpha_e \quad (2.151)$$

où :  $\alpha_i$  et  $\alpha_e$  sont respectivement les polarisabilités ionique et élec-

Si on considère l'anion libre, l'équilibre de la coquille est obtenu lorsque la force électrostatique  $Ye E^*$  est égale à la force de rappel intraionique  $kW$ . Par suite :

$$p_e = \frac{Ye W}{v} = \frac{(Ye)^2 E^*}{k v} = \frac{\alpha_e^0}{v} E^* \quad (2.152)$$

avec :  $\alpha_e^0 = \frac{(Ye)^2}{k} \quad (2.153)$

En fait dans la chaîne linéaire l'anion n'est pas libre mais soumis à une force d'interaction  $F$ . On trouve alors :

$$\alpha_e = \frac{(Ye)^2}{(k + F)} \quad (2.154)$$

Contrairement à  $\alpha_e^0$  qui est la polarisabilité intraionique,  $\alpha_e$  est la polarisabilité électronique qui tient compte à la fois des contributions inter-ionique et intraionique. La partie purement ionique  $p_i$  de la polarisation est due au déplacement relatif  $U$  des deux ions. L'équilibre est obtenu lorsque la force électrostatique  $Z^* e E^*$  est égale à la force de rappel  $F^* U$ . Par suite :

$$p_i = \frac{e}{v} Z^* U = \frac{1}{v} \frac{(Z^* e)^2}{F^*} E^* = \frac{\alpha_i}{v} E^* \quad (2.155)$$

avec :  $\alpha_i = \frac{(Z^* e)^2}{F^*} \quad (2.156)$

Par conséquent l'équation 2.150 fournissant la polarisation totale  $P$  peut s'écrire :

$$P = \frac{Z^* e}{v} U + \frac{\alpha_e}{v} E^* \quad (2.157)$$

et en remplaçant le champ effectif par sa valeur (équation 2.148) :

$$P = \frac{1}{v} \frac{Z^* e U + \alpha_e E}{1 - \frac{4 \Pi}{3 v} \gamma \alpha_e} \quad (2.158)$$

## E.2. Résolution des équations.

### a) Fréquences des modes TO et LO.

Si à présent on remplace P par sa valeur (équation 2.158) dans l'équation de mouvement (2.147) on obtient :

$$\mu \omega^2 = F^* - \frac{4 \Pi}{3 v} \gamma \frac{(Z^* e)^2}{1 - \gamma B_e} - \frac{E}{v U} \frac{Z^* e}{1 - \gamma B_e} \quad (2.159)$$

$$\text{avec : } B_e = \frac{4 \Pi \alpha_e}{3 v} \quad (2.160)$$

Si le champ extérieur E est nul on a simplement :

$$\mu \omega^2 = F^* - \frac{4 \Pi}{3} \frac{\gamma}{v} \frac{(Z^* e)^2}{1 - \gamma B_e} \quad (2.159')$$

Comme le coefficient  $\gamma$  peut prendre deux valeurs différentes selon que soit concerné le mode TO ou le mode LO, on obtient en définitive :

$$\omega^2_{TO} = \frac{1}{\mu} \left[ F^* - \frac{4 \Pi}{3 v} \frac{(Z^* e)^2}{1 - B_e} \right] \quad (2.161)$$

$$\omega^2_{LO} = \frac{1}{\mu} \left[ F^* + \frac{8 \Pi}{3 v} \frac{(Z^* e)^2}{1 + 2 B_e} \right] \quad (2.162)$$

où le coefficient  $B_e$  est donné par l'équation 2.160.

b) Fonction diélectrique complexe.

On peut tirer l'expression du champ électrique E de l'équation 2.159 :

$$E = \left[ F^* - \frac{4 \Pi}{3 v} \gamma \frac{(Z^* e)^2}{1 - \gamma B_e} - \mu \omega^2 \right] \frac{U v (1 - \gamma B_e)}{Z^* e}$$

ou, en fonction de  $\omega_{TO}^2$  (équation 2.161) en faisant  $\gamma = 1$  :

$$E = \mu (\omega_{TO}^2 - \omega^2) \frac{1 - B_e}{Z^* e} U v \quad (2.163)$$

La fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  est définie par la relation :

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4 \Pi \chi(\omega) \quad (2.164)$$

où :  $\chi(\omega)$  est la susceptibilité diélectrique donnée par le rapport P/E. A partir des expressions respectives de P (équation 2.158) et de E (équation 2.163) on trouve :

$$\chi(\omega) = \frac{(Z^* e)^2}{(1 - B_e)^2} \frac{1}{v^2} \frac{1}{\mu (\omega_{TO}^2 - \omega^2)} + \frac{1}{v} \frac{\alpha_e}{1 - B_e} \quad (2.165)$$

D'où :

$$\epsilon(\omega) = \frac{4 \Pi}{\mu v^2} \frac{(Z^* e)^2}{(1 - B_e)^2} \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} + \frac{4 \Pi \alpha_e}{v} \frac{1}{1 - B_e} + 1 \quad (2.166)$$

On peut décomposer cette fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  en deux contributions suivant le domaine de fréquence :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{réseau}}(\omega) + \epsilon(\infty) \quad (2.167)$$

$$\text{avec : } \epsilon_{\text{réseau}}(\omega) = \frac{4 \Pi}{\mu v^2} \frac{(Z^* e)^2}{(1 - B_e)^2} \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad (2.168)$$

$$\text{et : } \epsilon(\infty) = 1 + \frac{4 \Pi \alpha_e}{v} \frac{1}{1 - B_e} \quad (2.169)$$



$\epsilon(\infty)$  est la valeur de  $\epsilon(\omega)$  obtenue dans la limite des hautes fréquences  $\omega \gg \omega_{T0}$ . C'est la constante diélectrique optique ou haute fréquence qui correspond à la contribution électronique de la réponse diélectrique au champ excitateur E. C'est aussi le carré de l'indice de réfraction n du cristal.

L'équation 2.169 n'est rien d'autre que la relation bien connue de Clausius-Mosotti :

$$\epsilon(\infty) = n^2 = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \alpha_e}{1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_e} \quad (2.169')$$

La constante diélectrique optique ne dépend que de la valeur de la polarisabilité électronique  $\alpha_e$ , corrigée afin de tenir compte des effets liés au champ de Lorentz :

$$\alpha_e = \frac{3v}{4\pi} \frac{\epsilon(\infty) - 1}{\epsilon(\infty) + 2} = \frac{3v}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.170)$$

Au vu de l'équation 2.168 on s'aperçoit que  $\epsilon_{\text{réseau}}(\omega)$  présente une résonance pour une fréquence égale à la fréquence  $\omega_{T0}$  du mode T0.  $\omega_{T0}$  est donc un pôle de  $\epsilon_{\text{réseau}}(\omega)$  mais aussi de la fonction diélectrique globale  $\epsilon(\omega)$  puisque  $\epsilon(\infty)$  peut être considéré comme indépendant de  $\omega$  dans le domaine de fréquence caractéristique des phonons.

### c) Charge ionique effective transverse.

On définit la charge effective transverse  $Z_T^*$  par une relation analogue à l'équation 2.137 :

$$Z_T^* = \frac{Z^*}{1 - B_e} = \frac{Z^*}{1 - \frac{4\pi}{3v} \alpha_e} = \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} Z^* \quad (2.171)$$

et la charge effective longitudinale  $Z_L^*$  par :

$$Z_L^* = \frac{Z^*}{1 + 2B_e} = \frac{Z^*}{1 + \frac{8\pi}{3v} \alpha_e} = \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3\epsilon(\infty)} Z^* \quad (2.172)$$

On a par conséquent la relation :

$$Z_L^* = Z_T^* / \epsilon(\infty)$$

Il faut noter que les charges effectives transverse et longitudinale incluent contrairement à la charge effective de Szigeti  $Z^*$ , la déformation due aux effets à longue distance du champ macroscopique.

On peut exprimer la polarisation P (équation 2.158), le champ effectif (équation 2.148), les fréquences des modes propres de vibration  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  (équations 2.161 et 2.162) ainsi que la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  (équation 2.166) en fonction des charges  $Z_T^*$ ,  $Z_L^*$  et de la constante diélectrique optique  $\epsilon(\infty)$ .

$$P = \frac{Z_T^* e}{v} U + \frac{\epsilon(\infty) - 1}{4 \pi} E \quad (2.173)$$

$$E^* = \frac{4 \pi}{3 v} Z_T^* e U + \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} E \quad (2.174)$$

$$\omega_{TO}^2 = \frac{1}{\mu} \left[ F^* - \frac{4 \pi}{3 v} \frac{(Z_T^* e)^2}{\epsilon(\infty) + 2} \right] \quad (2.175)$$

$$\omega_{LO}^2 = \frac{1}{\mu} \left[ F^* + \frac{8 \pi}{v} \frac{(Z_T^* e)^2}{(\epsilon(\infty) + 2) \epsilon(\infty)} \right] \quad (2.176)$$

ou :

$$\omega_{LO}^2 = \frac{1}{\mu} \left[ F^* + \frac{8 \pi}{v} \frac{(Z_L^* e)^2 \epsilon(\infty)}{\epsilon(\infty) + 2} \right] \quad (2.176')$$

$$\epsilon(\omega) = \frac{4 \pi}{\mu v} \frac{(Z_T^* e)^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} + \epsilon(\infty) \quad (2.177)$$

Les charges effectives transverse  $Z_T^*$  et longitudinale  $Z_L^*$  peuvent être déterminées à partir des valeurs de  $\omega_{LO}$ ,  $\omega_{TO}$  et  $\epsilon(\infty)$ . On a en effet à partir des équations 2.175, 2.176 et 2.177 :

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{4 \pi}{\mu v} \frac{(Z_T^* e)^2}{\epsilon(\infty)} = \frac{4 \pi}{\mu v} (Z_L^* e)^2 \epsilon(\infty) \quad (2.178)$$

d) Force d'oscillateur.

Dans le cas particulier où  $\omega = \omega_{LO}$  l'équation 2.177 devient :

$$\epsilon(\omega_{LO}) = \frac{4\pi}{\mu v} \frac{(Z_T^* e)^2}{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2} + \epsilon(\infty) = 0 \quad (2.179)$$

La fréquence du mode LO est donc le zéro de la fonction diélectrique. La figure 2.4. exprime le fait que  $\epsilon(\omega_{TO}) \rightarrow \infty$  et que  $\epsilon(\omega_{LO}) = 0$

Dans le cas où  $\omega = 0$ ,  $\epsilon(\omega)$  est la constante diélectrique statique :

$$\epsilon(0) = \frac{4\pi}{\mu v} \frac{(Z_T^* e)^2}{\omega_{TO}^2} + \epsilon(\infty) \quad (2.180)$$

Par suite la différence :

$$\epsilon(0) - \epsilon(\infty) = \frac{4\pi}{\mu v} \frac{(Z_T^* e)^2}{\omega_{TO}^2} = S \quad (2.181)$$

définit la force de l'oscillateur S du mode TO.

Par conséquent, l'équation 2.178 peut s'écrire :

$$\epsilon(\omega) = \frac{S \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} + \epsilon(\infty) \quad (2.182)$$

On a donc pour  $\omega = 0$  la relation :

$$\epsilon(0) = S + \epsilon(\infty) \quad (2.182')$$

qui constitue la règle de somme de la constante diélectrique statique.

En tenant compte de la définition de la force d'oscillateur S (équation 2.181)

l'équation 2.177 devient :

$$\epsilon(\omega_{LO}) = 0 = \frac{S \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2} + \epsilon(\infty)$$

ce qui implique la relation :

$$\frac{S}{\epsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (2.183)$$

La force d'oscillateur S est donc reliée à l'importance de l'éclatement d'un mode polaire en composantes TO et LO. En utilisant l'équation 2.178 on a par

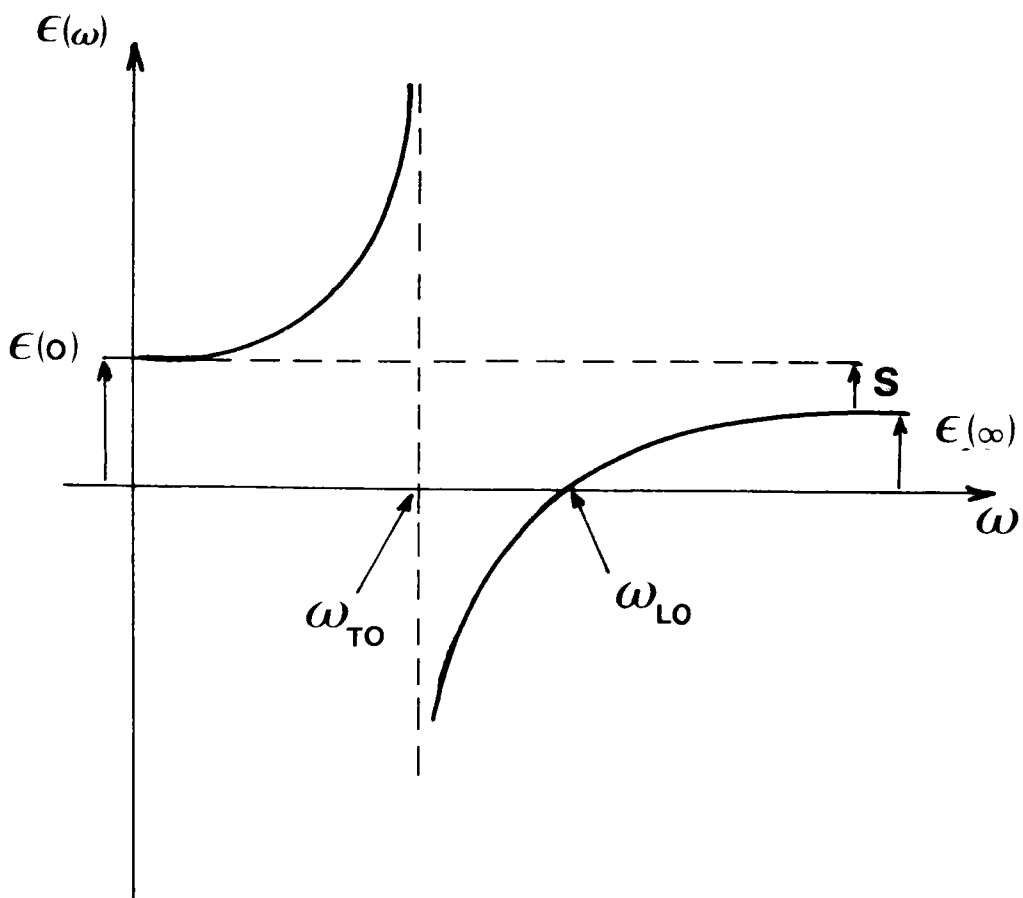


FIGURE 2.4 : Fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  dans le cas d'un oscillateur harmonique.

conséquent :

$$S = \frac{4 \pi}{\mu v} \frac{(Z_T^* e)^2}{\omega_{TO}^2} \quad (2.184)$$

e) Relation de Lyddane-Sachs-Teller.

Si dans l'équation 2.182 on remplace S par sa valeur déduite de l'équation 2.183 on obtient :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad (2.185)$$

qui est la forme factorisée de la fonction diélectrique.

Dans le cas particulier où  $\omega = 0$ , on accède à la relation bien connue de Lyddane-Sachs-Teller (LST) :

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \quad (2.186)$$

On peut réécrire la relation de LST en fonction des polarisabilités ionique et électronique définies par les équations 2.154, 2.156 et 2.170. En effet en fonction de  $B_e$  (équation 2.160) et de  $B_i$  donné par :

$$B_i = \frac{4 \pi}{3 v} \alpha_i = \frac{4 \pi}{3 v} \frac{(Z^* e)^2}{F^*} \quad (2.187)$$

les équations 2.161 et 2.162 deviennent :

$$\omega_{TO}^2 = \frac{1}{\mu F^*} \left( 1 - \frac{B_i}{1 - B_e} \right) \quad (2.188)$$

$$\omega_{LO}^2 = \frac{1}{\mu F^*} \left( 1 + \frac{2 B_i}{1 - 2 B_e} \right) \quad (2.189)$$

Par suite la relation de LST (équation 2.186) devient :

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{(1 + 2 B) (1 - B_e)}{(1 - B) (1 + 2 B_e)} = \frac{1 + 2 B}{1 - B} \frac{1}{\epsilon(\infty)} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \quad (2.190)$$

où :  $\epsilon(\infty)$  est donné par l'équation 2.169' et où B est défini par :

$$B = B_e + B_i = \frac{4 \Pi}{3 v} \alpha$$

L'équation 2.190 implique que :

$$\epsilon(0) = \frac{1 + 2 B}{1 - B} = \frac{1 + \frac{8 \Pi}{3 v} \alpha}{1 - \frac{4 \Pi}{3 v} \alpha} \quad (2.191)$$

et pour la susceptibilité diélectrique :

$$\chi(0) = \frac{\epsilon(0) - 1}{4 \Pi} = \frac{3}{4 \Pi} \frac{B}{1 - B} = \frac{\alpha}{1 - \frac{4 \Pi}{3 v} \alpha} \quad (2.192)$$

### E.3. Mode mou et catastrophe de la polarisation.

La relation de LST (équation 2.186) implique que l'anomalie de la constante diélectrique statique au voisinage du point de transition  $\epsilon_0 = C/(T - T_C)$  (cf Annexe A) entraîne une anomalie correspondante de la fréquence d'un mode TO particulier :  $\omega_{TO} \rightarrow 0$  lorsque  $T \rightarrow T_C$  ; ceci à condition que  $\omega_{LO}$  et  $\epsilon(\infty)$  ne varient que très peu avec la température. On parle alors de mode TO mou.

Au vu des équation 2.175 et 2.176 on remarque que, alors que  $\omega_{LO}$  ne peut jamais s'annuler,  $\omega_{TO} = 0$  lorsque :

$$F^* = \frac{4 \Pi}{3 v} \frac{(Z_T^* e)^2}{\epsilon(\infty) + 2} \quad (2.193)$$

$\omega_{TO}$  peut donc s'annuler lorsque les forces à courte portée  $F^*$  et les forces à longue distance de type Coulombien ont tendance à se compenser.

Le cristal devient instable par rapport au mode TO mou car la somme de toutes les forces est alors nulle. L'édifice cristallin redevient stable après la transition lorsque chaque ion aura trouvé une nouvelle position d'équilibre stable. Une telle instabilité ne peut pas par exemple avoir lieu dans le cas des halogénures alcalins car la force de rappel  $F^*$  est environ deux fois plus grande que la force électrostatique.

La condition d'instabilité (équation 2.193) peut aussi s'écrire :

$$F^* = \frac{4 \pi}{9 v} \frac{(Z^* e)^2}{1 - \frac{4 \pi}{3 v} \alpha_e} \quad (2.194)$$

La compensation des deux types de forces peut donc avoir lieu lorsque la polarisabilité électronique est suffisamment grande pour accroître les forces dipolaires. Lorsque les ions sont déplacés de la quantité  $U$ , ils sont soumis à une force de rappel  $-F^* U$  mais la force électrostatique due au champ de Lorentz  $\frac{4 \pi}{3} P$  s'y oppose. Cette force dépend de la polarisation  $P = \frac{Z_T^* e}{v} U$  elle-même liée au déplacement  $U$ . Une polarisation plus grande conduit donc à un champ dipolaire plus grand qui à son tour provoque un accroissement de la polarisation (catastrophe de la polarisation).

En plus de l'étude du comportement en température de la fréquence du mode mou, il semble intéressant, au vu des équation 2.193 et 2.194, de suivre l'évolution de la charge effective transverse  $Z_T^*$  (ou encore du rapport  $Z_T^{*2} / [\epsilon(\infty) + 2]$ ), de la charge effective de Szigeti  $Z^*$  et de la polarisabilité électronique des ions  $\alpha_e$ . Il apparaît aussi utile d'étudier la dépendance en température de la force d'oscillateur du mode mou. Elle permet de déterminer à la fois le caractère plus ou moins polaire d'un mode (équation 2.183) mais aussi la contribution de chaque mode à la constante diélectrique statique (équation 2.182').

Au vu des équations 2.193 et 2.194 il semble délicat de relier l'anomalie de la constante diélectrique  $\epsilon(0)$  et par conséquent de la fréquence  $\omega_{T0}$  du mode mou à une seule grandeur physique car les quantités  $F^*$ ,  $Z^*$ ,  $Z_T^*$  et  $\alpha_e$  ne sont pas indépendantes les unes des autres. Par contre, si on utilise l'équation 2.191 ou 2.192, on remarque que l'anomalie de  $\epsilon(0)$  ou de  $\chi(0)$  est reliée à la condition suivante :

$$\frac{4 \pi}{3} \alpha = 1 \quad (2.195)$$

Dans le cadre de la formulation 2.191 ou 2.192, la fréquence du mode mou n'est fonction que de la seule polarisabilité  $\alpha$  des ions. Pour les composés ne subissant pas de transition ferroélectrique on a la relation :

$$\frac{4 \Pi}{3} \alpha (T) < 1$$

quelle que soit la température.

La compensation des forces suppose (équation 2.194) que la polarisabilité électronique  $\alpha_e$ , donc la polarisabilité totale  $\alpha$  soit suffisamment grande.

La polarisabilité  $\alpha(T)$  augmente donc lorsque la température diminue.

La température de transition  $T_C$  est définie par :

$$\frac{4 \Pi}{3} \alpha (T_C) = 1$$

Dans la phase paraélectrique ( $T > T_C$ ) on a donc  $\alpha (T) < 3/4 \Pi$  et dans la phase ferroélectrique ( $T < T_C$ )  $\alpha(T) > 3/4 \Pi$ .



STRUCTURE ET PROPRIETES DE  $\text{KNbO}_3$   
DANS SES DIFFERENTES PHASES

INTRODUCTION.

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude du niobate de potassium  $\text{KNbO}_3$  proprement dite, en donnant ses caractéristiques structurales dans les phases successives qu'il présente. En faisant le point sur les résultats antérieurs obtenus sur  $\text{KNbO}_3$ , nous cernons le cadre de notre étude propre. Après avoir décrit brièvement la méthode de croissance cristalline employée par notre collègue, Gérard Métrat, qui nous a gracieusement fourni les échantillons utilisés lors de nos expériences, nous présentons les différentes méthodes qui ont servi à rendre les cristaux monodomaines.

A. STRUCTURE DE KNbO<sub>3</sub> DANS SES DIFFERENTES PHASES.

Le niobate de potassium KNbO<sub>3</sub> fut découvert en 1876 par Joly (Joly 1876) à partir d'un mélange stoéchiométrique de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suivant la relation exothermique suivante :



La médiocre qualité des échantillons préparés avant les années 70 explique qu'une investigation complète des propriétés de KNbO<sub>3</sub> ne fut abordée que ces dernières années.

A très haute température, le cristal de niobate de potassium appartient au groupe spatial cubique  $O_h^1 = Pm3m$ . La cellule élémentaire, représentée sur la figure 3.1 possède la structure type perovskite (CaTiO<sub>3</sub>) avec les ions K aux sommets du cube, les ions oxygène aux centres des faces et l'ion Nb au centre du cube. Comme cette structure est centro-symétrique, le cristal est paraélectrique (PE) et non piézoélectrique dans la phase cubique.

Plusieurs transformations de phase, toutes ferroélectriques (FE) apparaissent successivement à partir de la phase cubique, au-dessous de la température de Curie. Cette séquence de transitions est attendue d'après des considérations simples basées sur la théorie de Landau, et redémontrées dans l'annexe A (§ 2.b). Ces changements de phase successifs sont effectivement mis en évidence expérimentalement par des mesures de constante diélectrique et de paramètres cristallins en particulier (Matthias 1945, Matthias et Remeika 1951, Wood 1951). En effet, à chaque transition, la maille élémentaire est distordue selon une direction différente le long de laquelle apparaît également un moment dipolaire permanent provoqué par un déplacement d'anions et de cations dans des sens opposés. La figure 3.2 montre la succession des différentes phases en indiquant les déformations de la maille par rapport à la cellule cubique de départ ainsi que la réorientation de la polarisation spontanée. Ainsi le cristal devient d'abord quadratique (Q) (tétragonal) avec le groupe spatial  $C_{4v}^1$  par élongation le long d'une arête  $\langle 100 \rangle$  du cube. Puis il se transforme dans la structure orthorhombique (O) avec le groupe spatial  $C_{2v}^{14}$  par élongation le long d'une diagonale  $\langle 101 \rangle$  du cube. Enfin il devient rhomboédrique (R) avec le groupe  $C_{3v}^5$  par élongation le long d'une diagonale principale  $\langle 111 \rangle$  du cube initial.

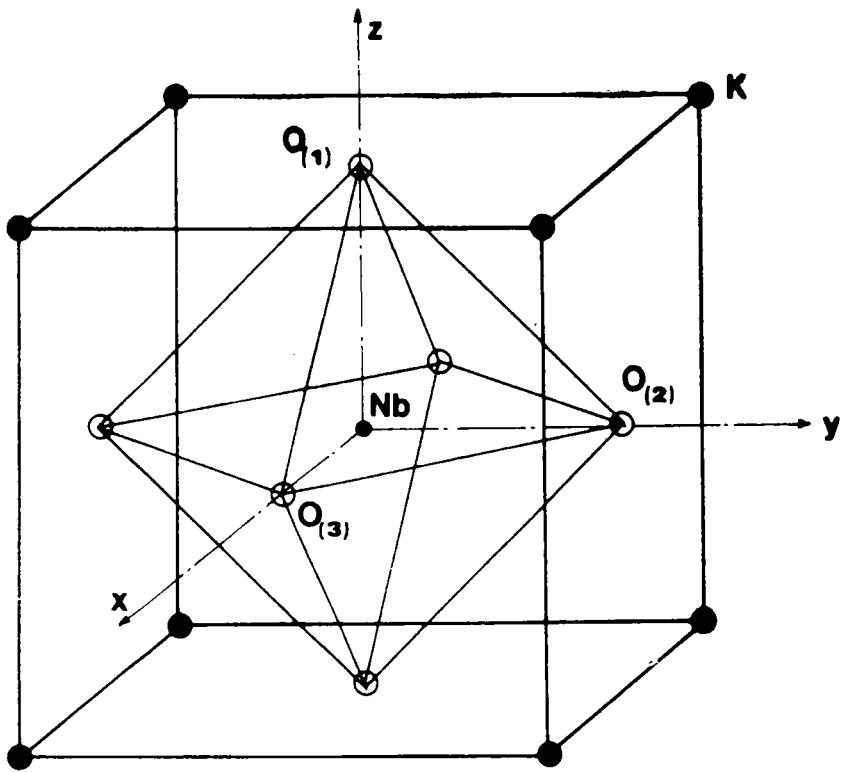


FIGURE 3.1 : Structure du type perovskite présentée par  $\text{KNbO}_3$  dans sa phase cubique.

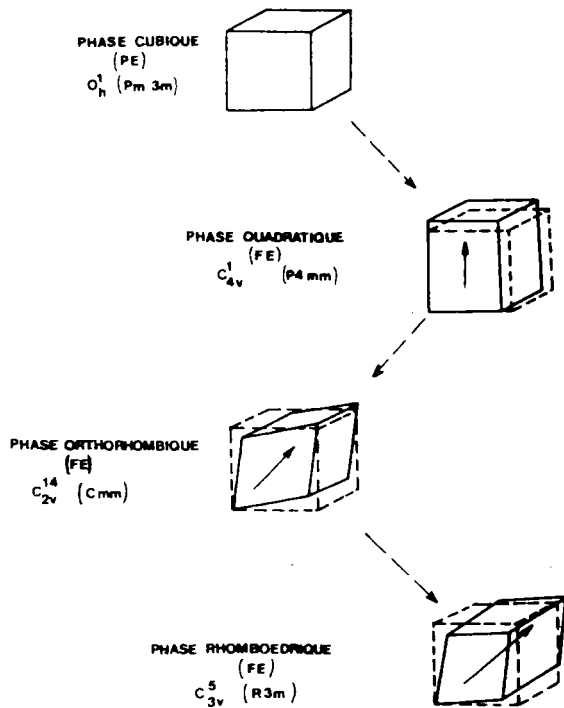


FIGURE 3.2 : Transformations de phase successives subies par  $\text{KNbO}_3$ . Les distorsions de la maille sont présentées par rapport à la structure cubique de référence. Les flèches indiquent la direction de l'axe polaire dans chaque phase FE.

Du point de vue symétrie, le groupe spatial de chaque phase FE est un sous-groupe du groupe  $O_h^1$  de la phase cubique mais les groupes des phases FE ne sont pas sous-groupes entre eux. Chaque transition FE-FE est donc obligatoirement du premier ordre.

Les températures de transition varient d'un échantillon à l'autre en fonction de la méthode de préparation et du degré de pureté cristallin. Un net effet d'hystérésis thermique est constaté à chacune des transitions ; il est d'autant plus important que la température de transition est plus basse.

La figure 3.3 montre les déplacements ioniques qui apparaissent dans chaque phase par rapport aux positions centrosymétriques pour donner lieu à un moment dipolaire permanent. En raison de l'équivalence des trois axes cubiques, plusieurs domaines ferroélectriques apparaissent à chacune des transitions. Ainsi en phase quadratique, on compte jusqu'à 6 orientations possibles de domaines à  $90^\circ$  et à  $180^\circ$  tandis que l'on en a 12 et 8 respectivement pour les phases orthorhombique et rhomboédrique. Par commodité on choisira pour la suite une direction particulière de l'axe polaire pour phase FE :  $[001]$  pour la phase Q,  $[101]$  pour la phase O,  $[111]$  pour la phase R. Le tableau 3.a fournit les valeurs des paramètres cristallins et des déplacements ioniques à une température particulière pour chaque phase. Ces résultats ont été obtenus par Hewat (1973b) à partir de mesures de diffraction neutronique réalisées à la fois sur de la poudre et sur des monocristaux.

Des résultats proches avaient préalablement été reportés dans la phase orthorhombique par Katz et Megaw à l'aide de la diffraction de rayons X (Katz et Megaw 1967).

Dans la phase O, il est souvent commode de définir, au lieu de la maille simple pseudo-cubique, une maille double orthorhombique (elle contient deux molécules de  $\text{KNbO}_3$ ). La figure 3.4 indique le lien entre ces deux repères. A 300 K la maille orthorhombique a les dimensions  $a' = 5.695 \text{ \AA}$ ,  $b' = 3.973 \text{ \AA} = b$  et  $c' = 5.721 \text{ \AA}$  (Hewat 1973 b) respectivement le long des axes pseudocubiques  $[\bar{1}01]$ ,  $[010]$  et  $[101]$  (ou encore notés X, Y, Z).

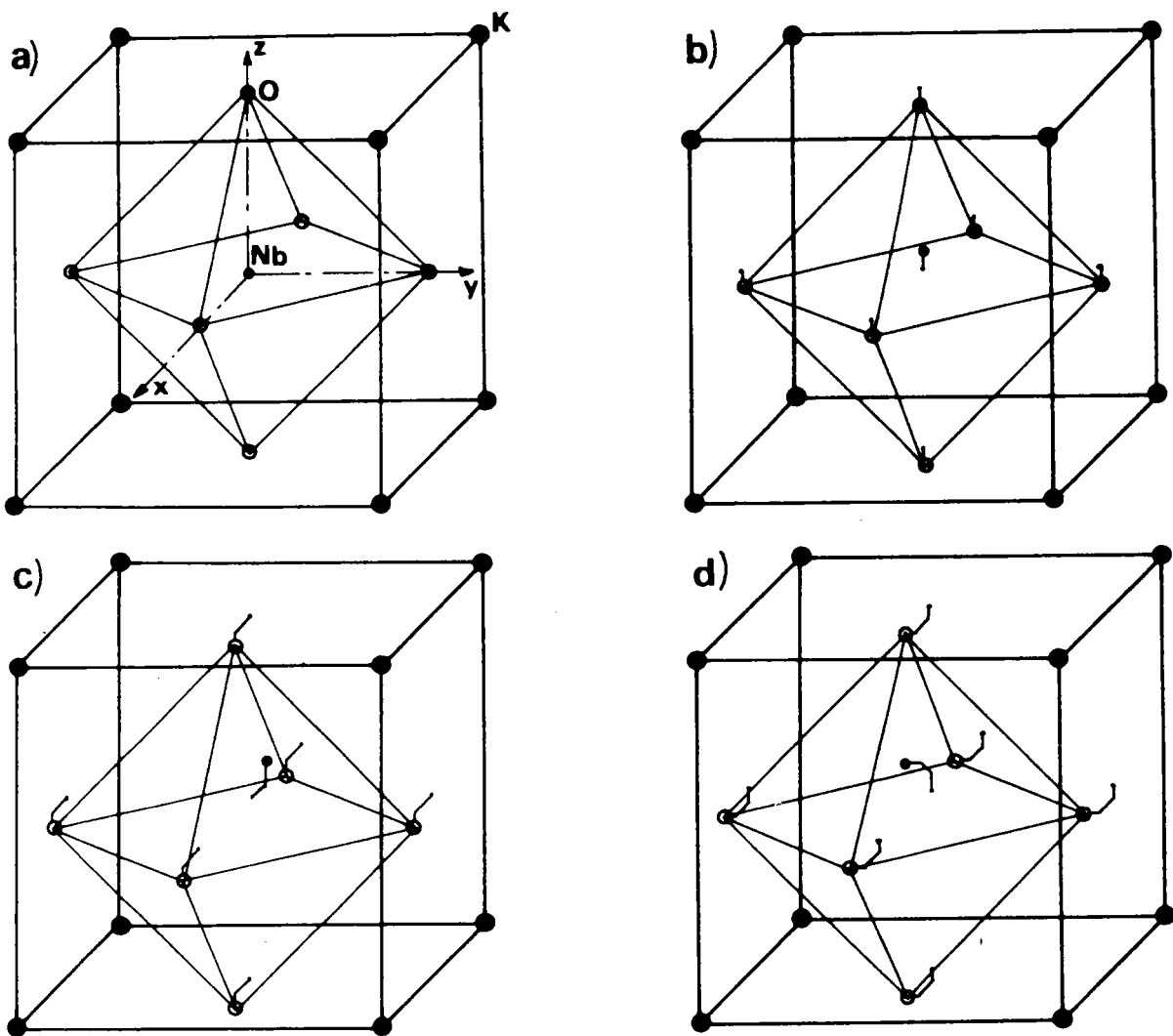


FIGURE 3.3 : Déplacements des ions par rapport à leurs positions cubiques (a) dans les phases quadratique (b), orthorhombique (c) et rhomboédrique (d).

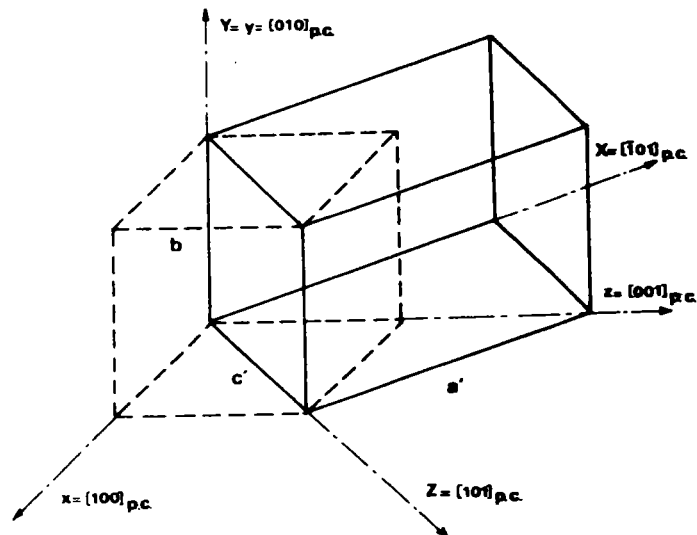


FIGURE 3.4 : Relation dans la phase orthorhombique entre la maille pseudo-cubique et la maille double orthorhombique.

Phase de $\text{KNbO}_3$	Cubique	Quadratique	Orthorhombique	Rhomboédrique
Groupe spatial	$O_h^1$	$C_{4v}^1$	$C_{2v}^{14}$	$C_{3v}^5$
Axe polaire		[001]	[101]	[111]
Paramètres de réseau (Å)				
a	4.022	3.997	4.035	4.016
b	4.022	3.997	3.973	4.016
c	4.022	4.063	4.035	4.016
Angles de la cellule élémentaire	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 90.27^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 89.92^\circ$
Coordonnées atomiques (en unités $a\text{Å}, b\text{Å}, c\text{Å}$ )				
K	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \Delta(K)$	$\frac{1}{2} + \Delta(K), \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \Delta(K)$	$\frac{1}{2} + \Delta(K), \frac{1}{2} + \Delta(K), \frac{1}{2} + \Delta(K)$
Nb	0,0,0	0,0, $\Delta(Nb)$	$\Delta(Nb), 0, \Delta(Nb)$	$\Delta(Nb), \Delta(Nb), \Delta(Nb)$
O <sub>1</sub>	0,0, $\frac{1}{2}$	0,0, $\frac{1}{2} + \Delta(O_1)$	$\Delta(O_1), 0, \frac{1}{2} + \Delta(O_1)$	$\Delta(O_2), \Delta(O_2), \frac{1}{2} + \Delta(O_1)$
O <sub>2</sub>	0, $\frac{1}{2}$ ,0	0, $\frac{1}{2}$ , $\Delta(O_2)$	$\Delta(O_2), \frac{1}{2}, \Delta(O_2)$	$\Delta(O_2), \frac{1}{2} + \Delta(O_1), \Delta(O_2)$
O <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \Delta(O_3)$	$\frac{1}{2} + \Delta(O_3), 0, \Delta(O_3)$	$\frac{1}{2} + \Delta(O_1), \Delta(O_3), \Delta(O_3)$
Déplacements atomiques relatifs (en unités $c\text{Å}$ )				
$\Delta(K)$		0.018	0.00974	0.0130
$\Delta(Nb)$		0	0	0
$\Delta(O_1)$		0.044	0.02568	0.00301
$\Delta(O_2)$		0.040	0.02413	0.00333
$\Delta(O_3)$		0.040	0.02413	0.00333
Déplacements atomiques absolus le long de l'axe polaire (en Å)				
$\delta(K)$		- 0.014	- 0.009	- 0.013
$\delta(Nb)$		0.063	0.07	0.078
$\delta(O_1)$		- 0.117	- 0.138	- 0.140
$\delta(O_2)$		- 0.099	- 0.125	- 0.140
$\delta(O_3)$		- 0.099	- 0.125	- 0.140

TABLEAU 3.a : Paramètres structuraux dans les différentes phases de  $\text{KNbO}_3$  (Hewat 1973 b). Les mesures ont été effectuées à 708, 543, 295 et 235 K respectivement dans les phases C, Q, O et R. Les paramètres a, b et c se réfèrent aux axes cubiques x, y et z.

B. PROPRIETES DE SYMETRIE DES MODES DE VIBRATION.

Une analyse détaillée des propriétés de symétrie des modes de vibration a été effectuée à l'aide de la théorie des groupes dans les phases C, Q et O de  $\text{KNbO}_3$ . Cette étude a été développée à l'occasion de la thèse de 3ème cycle de l'auteur de ce mémoire. Elle permet d'obtenir pour chaque phase, pour chaque vecteur d'onde  $\vec{q}$ , la décomposition de la représentation mécanique en représentations irréductibles ainsi que la forme des vecteurs symétrisés adaptés à chaque représentation irréductible trouvée. D'autre part, on a pu déduire les relations de compatibilité entre modes de vibration de différentes phases pour le même vecteur d'onde en utilisant le théorème de Birman (Birman 1966, Gdrrich et Birman 1968).

et le fait que chaque groupe FE est un sous-groupe de la phase PE. Nous ne donnons dans le tableau 3.b que les résultats obtenus pour  $q = 0$  tandis que l'ensemble des résultats est rassemblé en Annexe B. Au centre de zone ( $q = 0$ ) les trois modes  $F_{1u}^{(3)}$  (TO) de la phase cubique sont numérotés 1, 2, 3 par valeurs croissantes de leur fréquence ; les composantes LO qui y sont associées portent les numéros correspondants. Le mode unique  $F_{2u}$  est noté n° 4. Les phonons qui sont issus de ces modes dans les phases FE portent la numérotation d'origine.

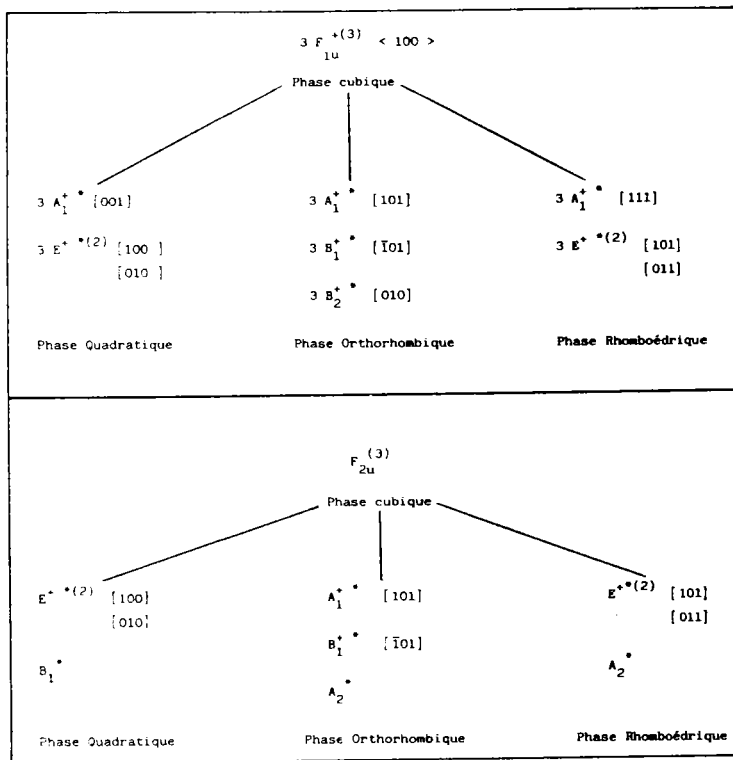


TABLEAU 3.b : Relations de compatibilité pour les phonons optiques centre de zone entre d'une part la phase cubique et d'autre part les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique. Les indices supérieurs de chaque phonon indiquent successivement l'activité infrarouge (+), l'activité Raman (\*) et le degré de dégénérescence. La direction du moment dipolaire associé à chaque mode polaire est également fournie entre parenthèses.

## C. LE POINT SUR $\text{KNbO}_3$ .

### C.1. Les résultats antérieurs.

Depuis 1945, date de la mise en évidence expérimentale de la séquence des transitions de phase dans  $\text{KNbO}_3$  (Matthias 1945) jusqu'aux années 70, aucune mesure spectroscopique (infrarouge, Raman ou neutron) ne fut tentée sur  $\text{KNbO}_3$ , à l'opposé de ce qui se passa pour le titanate de barium  $\text{BaTiO}_3$ , composé présentant les mêmes transitions de phase. La raison essentielle réside dans la difficulté d'obtenir et d'étudier alors un monocristal sous la forme monodomaine, même à température ambiante, dans la phase O. Une meilleure connaissance des propriétés diélectriques et structurales fut néanmoins fournie durant cette période, grâce à des expériences sur des échantillons polydomaines réalisées par Shirane et al (1954a,b) et par Triebwasser (1956). Ce n'est qu'à partir du moment où furent résolus les problèmes de préparation d'échantillons à haute température et de leur passage en phase orthorhombique sous la forme monodomaine, qu'une investigation des propriétés de  $\text{KNbO}_3$  fut abordée. De plus, cette étude fut souvent limitée à la seule phase orthorhombique car phase à température ambiante.

Nous reviendrons plus loin dans le chapitre suivant sur les divers résultats reportés dans la littérature, à l'occasion de l'exposé et de l'interprétation de nos propres mesures. Nous n'indiquons ici que les résultats de diffraction de rayons X, obtenus par Comes et al (1968, 1970).

Les mesures et le modèle de transitions de phase qui en découlent remettent complètement en cause la structure idéale de  $\text{KNbO}_3$  dans les diverses phases, telle qu'elle a été précédemment présentée (§ A), au vu des résultats de Hewat (1973b) et de Katz et Megaw (1967). Ce modèle et les questions qu'il soulève, furent déterminants dans les investigations sur  $\text{KNbO}_3$  qui ont suivi, en particulier pour notre propre étude.

### C.2. La structure de $\text{KNbO}_3$ en question.

Par diffraction de rayons X, Comes et al (1968, 1970) ont mis en



évidence l'existence inattendue de traînées de diffusion diffuse, très intenses, entre les taches de Bragg qui correspondent à la diffusion élastique. Cette diffusion diffuse est fortement localisée dans les plans du type  $\{100\}$  du réseau réciproque pour la phase cubique, dans les plans (010) et (100) pour la phase quadratique et enfin dans les plans (010) pour la phase orthorhombique. Dans la dernière phase, la phase rhomboédrique, il n'existe plus aucun plan de diffusion diffuse et le cliché de rayons X a un aspect tout à fait classique. Des observations analogues ont été reportées dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  (Harada et al 1965, 1967 ; Comes et al 1968, 1969). Ces mesures sont à l'origine d'une nouvelle interprétation de la séquence des transitions de phase dans  $\text{KNbO}_3$  (et  $\text{BaTiO}_3$ ) qui se distingue nettement du modèle displacif lié à la théorie du mode mou de Cochran-Anderson (Chapitre II, § E). Le modèle de Comes et al suppose que toutes les phases sont désordonnées, exceptée la phase R et que toutes les transitions sont guidées par un mécanisme de type ordre-désordre. Ce désordre résulterait du fait que la position d'équilibre de l'atome dit "central" Nb se déplacerait de manière statistique le long des 8 diagonales  $\langle 111 \rangle$  du cube, et cela quelle que soit la phase (C, Q ou O).

Ces déplacements aléatoires du niobium sont supposés corrélés selon les axes  $\langle 100 \rangle$  du cube. Ce sont ces chaînes de corrélation qui donneraient lieu aux traînées diffuses lors des expériences de diffraction de rayons X. C'est le changement statistique de la distribution de Nb entre les différents sites qui provoquerait la transition de phase et l'apparition d'un moment dipolaire permanent. Par conséquent, selon cette interprétation, les structures déterminées par exemple par Hewat (1973 b) ne correspondraient qu'à des structures moyennes. Ainsi dans la phase cubique, les huit positions possibles de Nb suivant  $\langle 111 \rangle$  sont équiprobables et par conséquent en moyenne l'atome de Nb apparaît au centre. Dans la phase quadratique, l'atome Nb ne peut occuper que les 4 sites du plan supérieur (001), ce qui assure une polarisation moyenne selon la direction  $[001]$ . Dans la phase orthorhombique, il ne reste que deux sites équiprobables. Enfin, seul un site  $\langle 111 \rangle$  est occupé par le niobium dans la phase rhomboédrique qui apparaît ainsi comme la seule phase ordonnée.

### C.3. Le cadre de notre étude.

Un nombre important de résultats avaient été obtenus dans la phase

orthorhombique à la fois par diffusion Raman et par diffusion inélastique de neutrons. Mais seules quelques rares mesures avaient été effectuées dans les autres phases. Aussi bien qu'un mode basse fréquence eut été détecté dans la phase orthorhombique, son origine et plus encore son caractère mou étaient très discutés. La raison résidait surtout dans le manque de résultats en fonction de la température, dans les diverses phases, surtout les phases cubique et quadratique. De plus, l'origine microscopique du mécanisme des transitions de phase n'était pas bien compris et certains résultats expérimentaux apparaissaient contradictoires.

C'est pourquoi il nous est apparu nécessaire d'effectuer de nombreuses mesures dans les phases autres que orthorhombique au moyen des techniques habituelles de spectroscopie (infrarouge, Raman et neutronique) afin d'accéder aux propriétés dynamiques de  $\text{KNbO}_3$  et à son lien avec le mécanisme des transitions de phases successives. La principale difficulté pour les mesures en phase quadratique résidait dans l'obtention d'un cristal monodomaine à haute température.

Les résultats obtenus sont décrits et analysés dans les chapitres suivants, ainsi que comparés aux mesures reportées précédemment par divers chercheurs. De même, afin de mieux comprendre l'ensemble des résultats, il nous a semblé intéressant de discuter les mesures antérieures de constantes diélectriques, de constantes élastiques, d'indice de réfraction et de biréfringence, et de les comparer soit avec de nouvelles mesures que nous avons entreprises, soit avec des résultats déduits de nos calculs.

## D. LA PREPARATION LES CRISTAUX DE $\text{KNbO}_3$ .

### D.1. Croissance des échantillons.

Les échantillons de  $\text{KNbO}_3$  utilisés pour nos expériences ont été préparés par G. Métrat de l'Université de Lyon I, selon une méthode originale de croissance cristalline (Métrat 1980).

Un cristal flottant est obtenu à partir d'un germe créé spontanément à la surface du bain fondu dans un creuset. Il y est maintenu par la tension superficielle du liquide. Un gradient thermique radial est utilisé pour réduire la zone de nucléation et pour contrôler ainsi le nombre de germes critiques. A partir d'un seul germe choisi et détecté automatiquement grâce à une caméra de télévision, un cristal peut croître de façon continue à partir des cinq faces immergées. Pour extraire le cristal du bain avant qu'il ne colle au creuset ou qu'il ne se dissolve par immersion, il faut le faire flotter afin de l'aspirer par sa face supérieure à l'aide d'une canne.

Cette méthode ne rivalise pas avec le tirage en ce qui concerne les dimensions des échantillons obtenus ni avec la fusion de zone pour ce qui est de la pureté cristalline mais elle s'avère particulièrement appropriée au niobate de potassium. De plus, la qualité optique des échantillons obtenus est en général remarquable tel que l'on a pu le constater par nos mesures spectroscopiques ou de biréfringence. En outre, certains échantillons obtenus possèdent un volume ( $> 1 \text{ cm}^3$ ) très appréciable du point de vue de la diffusion inélastique des neutrons. Enfin, la forme naturelle parallélépipédique des échantillons permet d'éviter en principe coupes et polissages, traitements souvent perturbateurs.

### D.2. Caractéristiques des échantillons.

Les échantillons ainsi préparés présentent des transitions successives C-Q à 701 K (428 C), Q-O à 488 K (215 C) et enfin O-R à 210 K (- 63 C). Une hystérésis thermique est observée à chacune des transitions ; elle est d'autant plus prononcée que la température de transition est plus basse. Ainsi lorsqu'on augmente la température à partir de la phase rhomboédrique, les transitions ont lieu successivement à 265 K (- 8 C), 493 K

(220 C) et 704 K (431 C). Quelques faibles variations de ces températures de transition ont pu être constatées d'un échantillon à l'autre. Les températures des transitions  $C \leftrightarrow Q$ ,  $Q \leftrightarrow O$  ont pu être déterminées à la fois par des mesures du paramètre cristallin en fonction de la température et à la fois par des mesures de biréfringence (Chapitre IV, § E).

Les paramètres cristallins ont été mesurés par diffraction de rayons X en fonction de la température à partir de l'ambiante jusqu'à 800 K. Les résultats obtenus (Métrat et al 1984) sont représentés sur la figure 3.5 et comparés avec des mesures analogues effectuées par Flückiger et Arend (1978) et Shirane et al (1958) sur leurs propres échantillons. Les hystérésis thermiques sont clairement observées. Par rapport aux résultats précédents, le comportement des paramètres cristallins près des transitions est davantage clarifié. Les résultats obtenus sont également en accord avec ceux reportés par Hewat (1973b) et Katz et Megaw (1967) pour des températures particulières.

La racine cubique du volume de la cellule élémentaire  $a_0 = v^{1/3}$  est également représentée sur la figure 3.5 ;  $a_0$  suit une variation linéaire en fonction de la température dans le domaine étudié ( $300 \text{ K} < T < 730 \text{ K}$ ). Le coefficient de dilatation thermique du cristal est par conséquent fourni par la relation :

$$\alpha = \frac{\partial \ln a_0}{\partial T} \approx 5.11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (3.1)$$

Dans la phase cubique, pour  $T > 750 \text{ K}$  là où les mesures ne sont plus disponibles, on peut donc considérer que le paramètre  $a$  du réseau est donné par la relation :

$$a_T = a_{300 \text{ K}} \exp [\alpha(T - 300)] \quad (3.2)$$

L'hystérésis thermique, ainsi que la forte discontinuité du paramètre cristallin  $a$  le long de l'axe  $x(y)$  constatées à la transition C-Q, montrent que comme les transitions FE - FE, la transition C-Q est au premier ordre bien que du point de vue de la théorie des groupes, le deuxième ordre eut été possible. La transition C-Q est une transition faiblement du premier ordre, qu'on qualifie encore de deuxième ordre troublé. Pour certaines approches, on considèrera cette transition comme du second ordre. C'est ce qui est admis pour déduire par exemple les relations de compatibilités

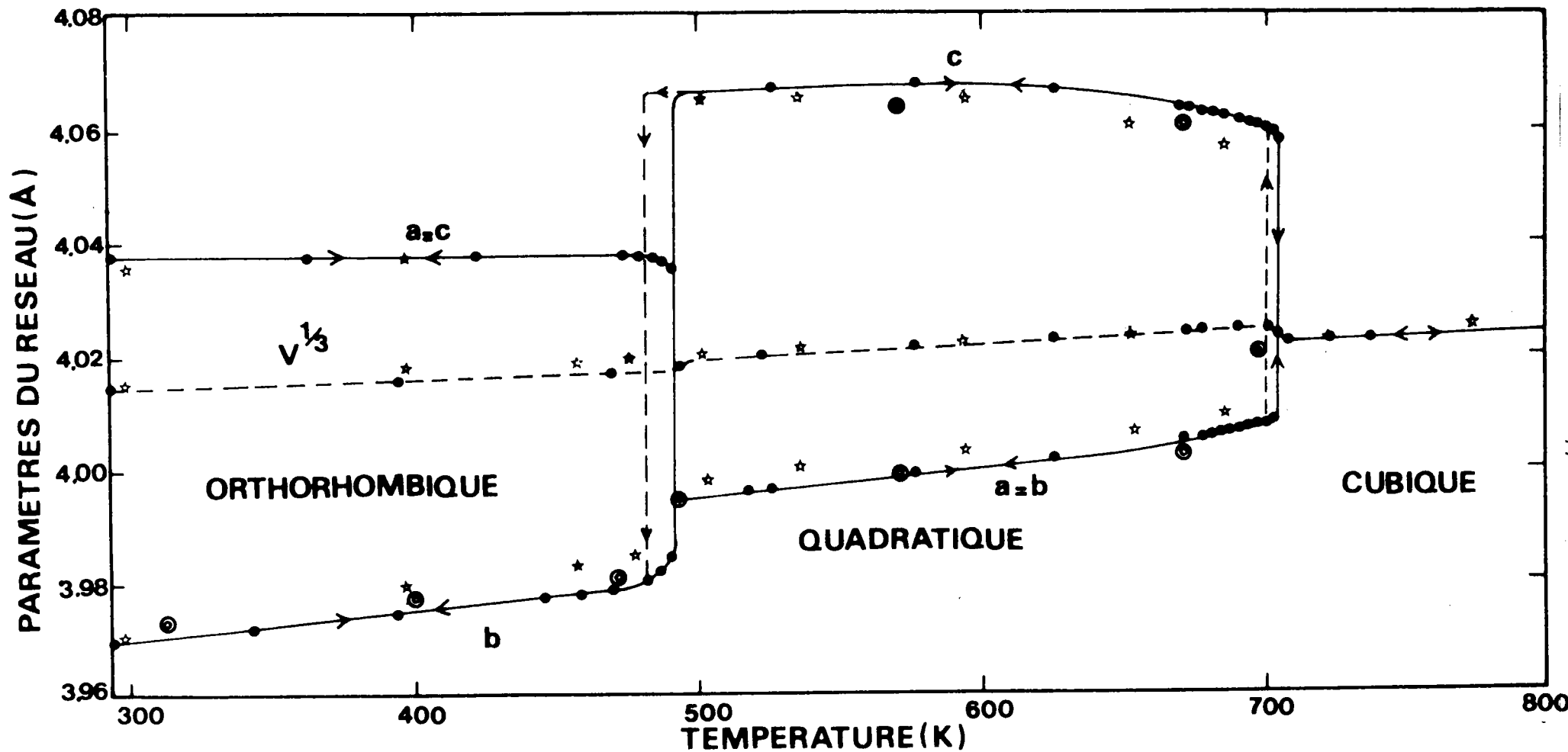


FIGURE 3.5 : Dépendance en température des paramètres cristallins de nos échantillons de KNbO<sub>3</sub> à travers les transitions de phase O-Q et Q-C (Métrat et al 1984). Les résultats obtenus par Shirane et al (1954 b) (symbole ☆) et par Flückiger et Arend (1978) (⊙) sont données à titre de comparaison.

entre les différentes phases pour un mode de vibration de vecteur d'onde  $\vec{q}$  donné (Annexe B).

### D.3. Obtention d'un cristal monodomaine dans la phase quadratique.

#### a) Principe de la méthode de polarisation par gradient thermique.

Pour nos expériences spectroscopiques, le problème le plus délicat auquel nous devons faire face était celui de l'existence de plusieurs domaines dans chaque phase FE. Or l'analyse des propriétés de symétrie des modes de vibration nécessite des mesures sur des échantillons monodomaines. Ainsi un soin très particulier a été apporté par G. Métrat pour l'obtention de cristaux monodomaines à température ambiante dans la phase orthorhombique. Mais il fallait aussi préparer et maintenir sous la forme monodomaine à haute température des échantillons pour nos mesures en phase quadratique. C'est là que réside la nouveauté et l'originalité de ce travail mené en collaboration avec G. Métrat. Le problème délicat du passage en phase quadratique sous la forme monodomaine, soit à partir de la phase cubique, soit à partir de la phase orthorhombique, a pu être résolu grâce à la méthode de la polarisation du cristal à l'aide du gradient thermique. C'est à notre avis la première fois qu'un cristal ferroélectrique a pu être à la fois préparé, maintenu, contrôlé et étudié sous la forme monodomaine dans une phase haute température.

Le passage en phase Q doit s'effectuer en absence non seulement de toute contrainte interne ou externe qui provoquerait des cassures, mais aussi de plusieurs parois de phase. L'application d'un gradient thermique à l'échantillon permet de limiter le nombre de parois de phase entre les phases O et Q qui coexistent au moment de la transition (Métrat et Deguin 1976). En effet, si des germes de la nouvelle phase sont créés en différents points du cristal, ils donnent lieu à plusieurs parois avec l'ancienne phase. Lorsque la température augmente, ces parois progressent et de petits cristaux d'orientations différentes sont obtenus (cristal polydomaine). Lorsque ces parois se rencontrent, les tensions importantes entre les plans de raccordement des différents cristaux peuvent provoquer des cassures. Ainsi si l'on choisit un gradient thermique vertical, c'est-à-dire parallèle à la direction [100] de l'échantillon, quatre parois peuvent se

développer dans les quatre coins du cube pendant la transition (figure 3.6). Par contre, si l'on choisit un gradient orienté selon une direction diagonale du type  $\langle 110 \rangle$ , seule une paroi peut se développer quand la température de transition est approchée (figure 3.6). Progressivement, la nouvelle phase s'étend et tout l'échantillon devient quadratique sans cassure. Lors de la transition, la nouvelle phase doit se raccorder à l'ancienne sans tension importante sur la paroi entre les deux phases. Avec un gradient thermique normal au plan de la paroi de la nouvelle phase qui se développe, le plan de raccordement garde une orientation constante pendant la transition. C'est une raison supplémentaire de choisir un gradient exactement diagonal (donc selon  $\langle 110 \rangle$ ). Il faut par conséquent que la forme de l'échantillon se prête à l'application d'un tel gradient. Il est bien entendu très difficile de réussir une telle opération sur des échantillons trop petits ( $< 50 \text{ mm}^3$ ) ou sphériques mais pour de gros cristaux le raccordement entre phases est délicat car des déformations peuvent se former le long de la paroi de phase.

#### b) Application à nos expériences.

Lors de nos expériences, diverses méthodes d'obtention d'un cristal monodomaine dans la phase quadratique furent envisagées selon la technique considérée. Ainsi pour les mesures de diffusion neutronique et de réflectivité infrarouge, la méthode du gradient thermique fut utilisée avec succès tandis que pour les expériences de diffusion Raman, la méthode plus habituelle du champ électrique fut employée avec moins d'efficacité semblait-il.

Pour les expériences de diffusion neutronique, un gradient thermique diagonal d'environ  $7$  à  $10^\circ$  est appliqué à l'échantillon lorsque la température de la transition O-Q est approchée d'une trentaine de degrés. Un champ électrique est également appliqué selon les faces perpendiculaires à l'axe choisi comme futur axe ferroélectrique  $[001]$  afin d'obtenir un parfait alignement des domaines (environ  $2\ 000 \text{ V/cm}$ ). Le maintien du champ électrique au-dessus de la transition O-Q risquerait d'accélérer la transition vers la phase cubique. Aussi est-il coupé dès que la totalité du cristal a transité dans la phase quadratique. Après un premier échec, le passage O-Q du cristal sous la forme monodomaine est réussi à l'aide de cette méthode.

Du moins il est estimé que 95 % du cristal est monodomaine, d'après des clichés photographiques placés en position de diffusion de Bragg, sur le trajet du faisceau neutronique, à la sortie de l'échantillon.

Lors des mesures de diffusion Raman, la forme lamellaire des échantillons utilisés interdit l'usage de la méthode du gradient thermique. Seul un champ électrique est appliqué près de la transition O-Q. Le résultat est difficile à considérer quantitativement. Bien que le cristal étudié soit admis comme monodomaine en grande partie, en raison d'une certaine sensibilité du spectre Raman aux effets de polarisation, il est à noter que ces effets ne sont pas très nets à cause vraisemblablement de l'action d'autres domaines mais aussi à cause d'autres problèmes liés à la technique elle-même.

Lors des expériences de réflectivité infrarouge, le fait qu'une surface du cristal serve de fenêtre au spectromètre interdit l'utilisation de la méthode du gradient thermique telle que décrite ci-dessus. De plus, cette disposition entraîne l'existence d'un important gradient thermique vertical dans le four au niveau de l'échantillon. On choisit par conséquent de faire transiter le cristal préalablement dans une cellule de transition en lui appliquant le gradient approprié, avant de le transférer à l'aide d'une pipette aspirante dans le four du spectromètre, préalablement chauffé à une température suffisante (Métrat et al 1983).

Le passage à la phase Q s'effectue à partir d'un cristal préparé dans la phase cubique, auquel on applique le gradient thermique au moment de la transition. Cela permet de réduire le nombre de parois de phase possibles et d'éviter d'éventuels effets de mémoire causés par la phase orthorhombique FE (Métrat et al 1984). En effet, les domaines orthorhombiques étant désorientés par rapport aux domaines quadratiques peuvent donner lieu à des tensions gênantes. D'autre part l'opération s'effectuant dans un four autre que celui du spectromètre, on peut s'assurer de la qualité monodomaine de l'échantillon ainsi préparé (à l'aide de polariseurs croisés par exemple) avant de réaliser les mesures proprement dites. Le caractère monodomaine du cristal est également confirmé lors des expériences, en étudiant la dépendance du spectre mesuré en fonction de la polarisation du faisceau. En effet, ainsi qu'on le verra plus loin (Chapitre IV, § C.2), la réflectivité à basse fréquence est nettement plus élevée si le faisceau est polarisé selon l'axe a que s'il est dans la direction de l'axe c ferroélectrique. Ce moyen de



contrôle est assez efficace car un cristal polydomaine donnerait lieu à une réflectivité basse fréquence élevée quelle que soit la direction de la polarisation. La sensibilité du spectre de réflexion au caractère monodomaine de l'échantillon a été mise particulièrement en lumière par des mesures analogues aux nôtres effectuées sur des cristaux de  $\text{BaTiO}_3$  dont la qualité monodomaine était imparfaite (Sanjurjo et al 1979).

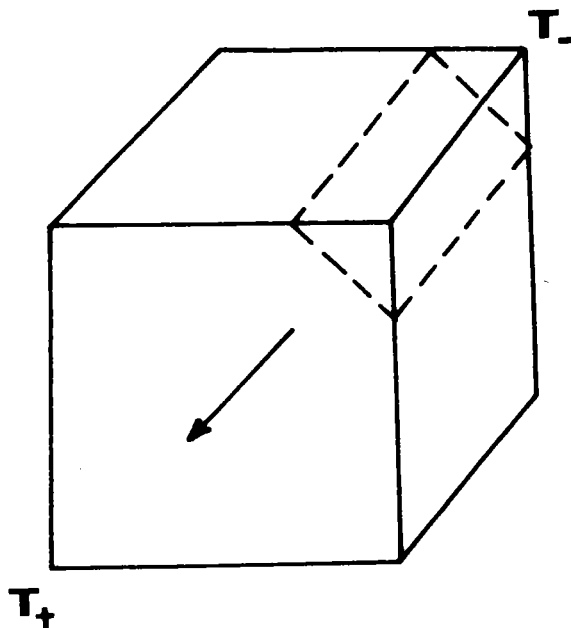


FIGURE 3.6 : Orientation du gradient thermique lors du passage de la phase cubique à la phase quadratique.

- CHAPITRE IV -

---

RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION.

Nous présentons dans ce chapitre les expériences de spectroscopie neutronique (§ A), Raman (§ B) et infrarouge (§ C), que nous avons réalisées dans les différentes phases en fonction de la température. Les résultats obtenus sont comparés entre eux et confrontés à d'autres reportés dans la littérature. Le regroupement de l'ensemble des résultats permet de décrire la dépendance en température de la fréquence de chaque phonon optique centre de zone à travers les transitions de phase successives. Leur comportement en fonction de la direction du vecteur de propagation et de la direction de la polarisation est analysé. La variation en température de l'amortissement et de la force d'oscillateur est également reportée pour chaque mode (§ D). Enfin nous décrivons les mesures de la biréfringence naturelle et de l'indice de réfraction réalisées en fonction de la température (§ E).

## A. RESULTATS NEUTRONIQUES.

Les expériences de diffusion inélastique de neutrons décrites ici ont été effectuées durant deux séjours au centre nucléaire de "l'Energie Atomique du Canada Limitée", à Chalk River (Ontario, Canada). Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre à trois axes N5 du réacteur NRU, en collaboration avec Dr G. Dolling. L'utilisation de la technique de diffusion cohérente inélastique de neutrons ainsi que l'ensemble des résultats obtenus ont été largement décrits dans le mémoire de thèse de 3ème cycle de l'auteur.

### A.1. Mesures en phase orthorhombique.

Nos expériences avaient pour but d'essayer de résoudre le désaccord apparent qui existait entre la valeur de la constante élastique  $C_{55}^E$  mesurée par Wiesendanger (1974) et la valeur déduite de la pente de la branche transverse acoustique (TA) correspondante mesurée par Currat et al. (1974). Or, cette constante élastique semble reliée à la transition de phase O-Q au vu de sa forte décroissance lorsque cette transition est approchée (figure 4.1, Wiesendanger, 1974). Afin d'essayer de clarifier ce point, nous avons effectué quelques mesures en fonction de la température de la branche TA correspondant aux phonons se propageant suivant la direction Z ( $[101]_{pc}$ ) et polarisés le long de l'axe X ( $[10\bar{1}]_{pc}$ ). Bien entendu, le domaine des faibles vecteurs d'onde correspondant aux ondes élastiques fut particulièrement étudié.

L'échantillon étudié de forme parallélépipédique et de volume égal à  $1.4 \text{ cm}^3$  était placé dans un four avec l'axe b vertical. Les mesures ont été réalisées uniquement avec la méthode à "Q constant", en utilisant comme monochromateur et analyseur respectivement le plan (113) d'un cristal de silicium et le plan (002) du cuivre. Un soin particulier s'est avéré nécessaire pour ajuster l'énergie finale des neutrons diffusés afin d'obtenir un compromis acceptable entre une intensité diffusée appréciable et une bonne résolution rendue nécessaire pour des mesures à faible  $q$ . Ainsi, l'énergie des neutrons diffusés fut fixée à 3.6 THz (14.9 meV). La contamination par des pics parasites ("spurions") due à des réflexions d'ordre supérieur à un sur le monochromateur ou l'analyseur a pu être évitée en grande partie grâce

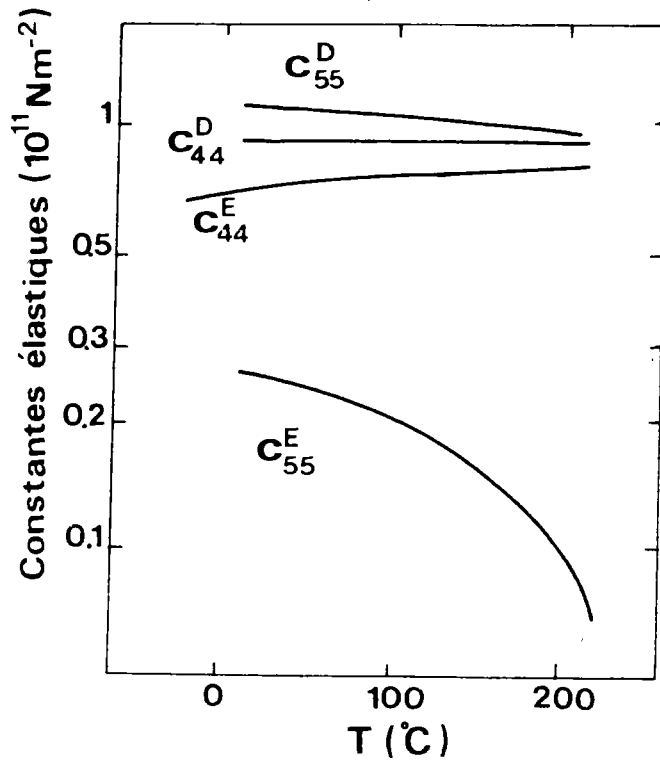


FIGURE 4.1 : Comportement en température des constantes élastiques déterminées par Wiesendanger (1974) dans la phase orthorhombique. On note en particulier l'anomalie présentée par la constante  $C_{55}^E$  au voisinage de la transition O-Q.

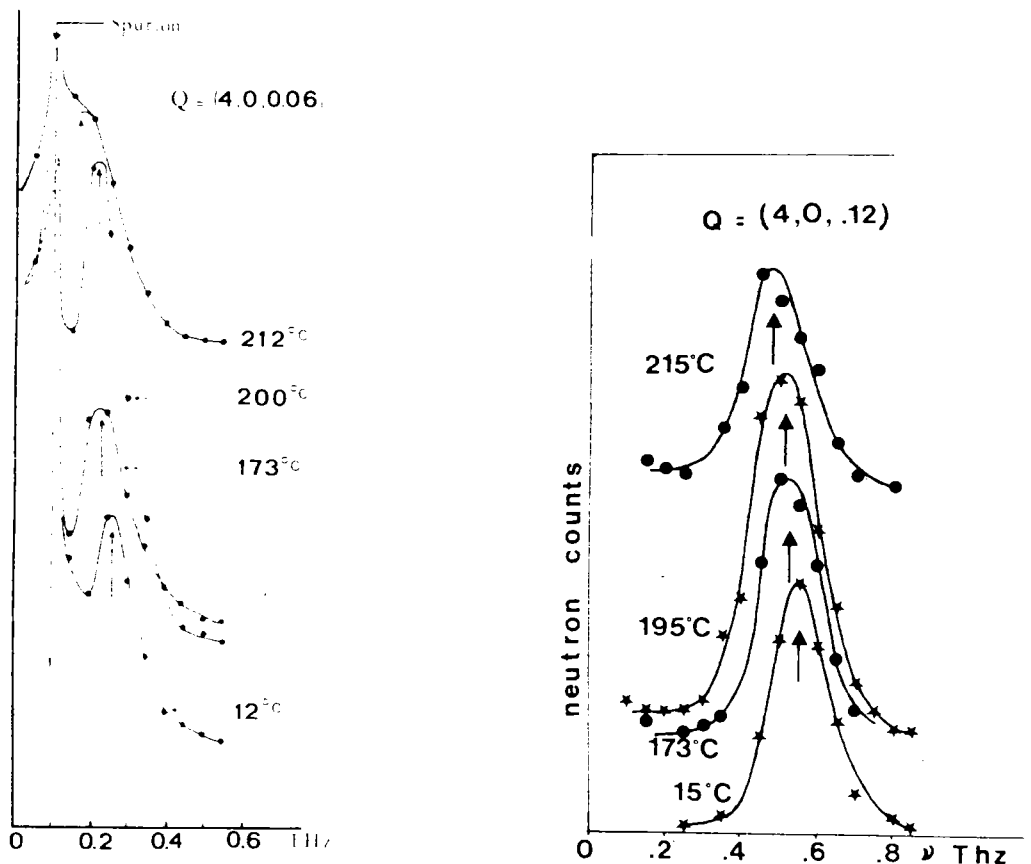


FIGURE 4.2 : Variation en température du spectre neutronique correspondant au phonon 1A ( $\vec{q} // [101]_{pc}$ ,  $\vec{e} // [\bar{1}01]_{pc}$ ) pour deux vecteurs d'onde réduits  $\xi = 0.06$  et  $\xi = 0.12$ . Les flèches indiquent le déplacement du maximum du pic.

à l'interposition d'un filtre en graphite pyrolytique dans le trajet du faisceau neutronique.

On observe un déplacement important avec la température de la fréquence du phonon TA pour chaque vecteur d'onde  $\vec{q}$  considéré (figure 4.2). Ce déplacement n'est pas identique en tout point de la zone de Brillouin mais dépend fortement du vecteur d'onde. Ainsi la dépendance en température de la fréquence du phonon devient d'autant moins accentuée que  $\vec{q}$  s'éloigne du centre de la zone de Brillouin. Elle est pratiquement nulle pour  $\zeta = 0.3$  0.4 et 1 (en unités réduites  $\zeta = q c' / 2 \Pi$ ) de sorte que l'amollissement de la branche TA constaté lorsque la température augmente est essentiellement limité à la région des faibles vecteurs d'onde  $\zeta < 0.2$  (pour un bord de zone  $\zeta = 1$ ). C'est précisément la région des ondes élastiques.

La figure 4.3 représente pour plusieurs températures la dispersion de la branche TA pour de faibles vecteurs d'onde. A partir de ces résultats on peut aisément calculer la constante élastique  $C_{55}^E$  puisque la pente de la branche extrapolée à l'origine est donnée par la vitesse de propagation :

$$v = \frac{C_{55}^E}{\rho} = \frac{v c'}{\zeta} \quad (4.1)$$

où :  $\rho$  est la densité de  $\text{KNbO}_3$  dans la phase orthorhombique

:  $c'$  le paramètre de la maille double orthorhombique le long de Z

:  $v$  la fréquence du phonon pour un faible vecteur d'onde réduit  $\zeta$ .

Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles reportées par Wiesendanger (1974) puisqu'on trouve à 20° C :  $0.066 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$  comparé à  $0.069 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ . Cet accord est également illustré sur la figure 4.3 où l'on a reporté les pentes calculées à partir des valeurs mesurées de la constante  $C_{55}^E$ . Il n'existe par conséquent pas de réelle contradiction entre les mesures de la dépendance en température de la constante élastique  $C_{55}^E$  et celles déduites d'expériences neutroniques. Le désaccord constaté auparavant par Currat et al. (1974) est dû à la concavité importante tournée vers le haut de la branche TA pour de faibles vecteurs d'onde. L'amollissement des phonons acoustiques lorsque la transition O-Q est approchée est donc confirmé par ces résultats.

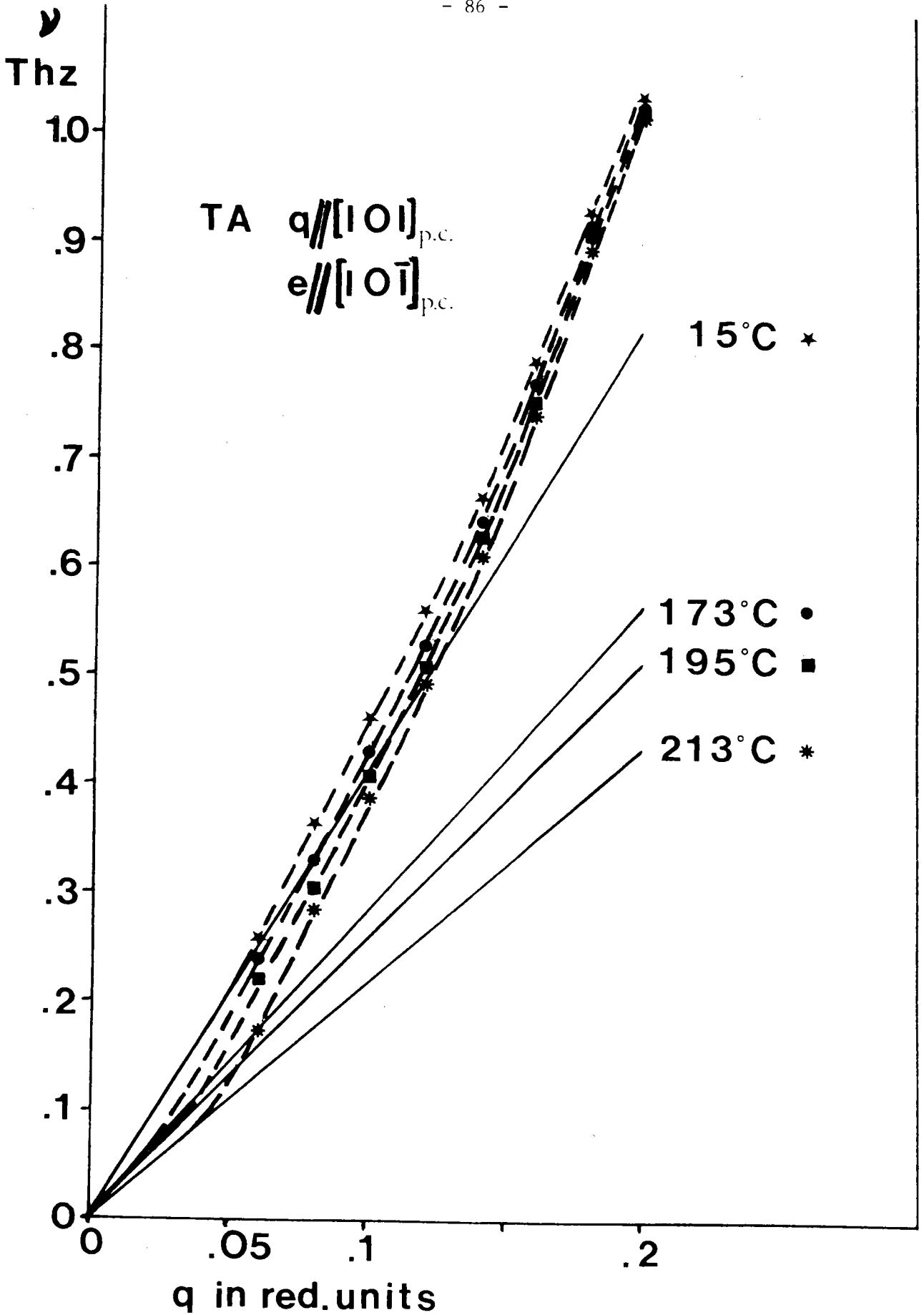


FIGURE 4.3 : Dépendance en température de la branche TA pour de faibles vecteurs d'onde ( $\xi = 0.2$  correspond au 1/5 de la zone de Brillouin). Pour chaque courbe de dispersion, la droite représente la pente à l'origine déduite des mesures élastiques (Wiesendanger 1974).

## A.2. Mesures en phase quadratique.

### a) Conditions expérimentales.

En raison du manque total de mesures dans la phase Q, il s'avèrait important de réaliser des expériences de diffusion inélastique de neutrons dans les directions principales de symétrie. Le passage de l'échantillon de la phase orthorhombique à la phase quadratique a été effectué selon la méthode du gradient thermique décrite au chapitre précédent (chapitre III). Les expériences ont été effectuées en deux temps afin d'étudier deux plans de diffusion différents.

La première fois, l'échantillon était placé dans le four avec l'axe a ([100] ou [010]) vertical. Dans cette configuration, on pouvait détecter les modes longitudinaux de symétrie  $\Lambda_1$  et  $\Lambda_3$  qui correspondent à des phonons se propageant selon [001], les phonons transverses doublement dégénérés  $\Lambda_5$  polarisés selon [100] et se propageant suivant [001]. Enfin, on peut observer les projections transverses des modes de symétrie mixte  $\Delta_1$  qui présentent une section efficace favorable ; en effet, ces phonons possèdent un vecteur d'onde  $\vec{q}$  parallèle à l'axe [100] et un vecteur de polarisation dans le plan (cf vecteurs symétrisés/Annexe B).

Lors d'une seconde série de mesures, l'échantillon était placé avec le futur axe quadratique c vertical. On pouvait ainsi mesurer les modes transverses de symétrie  $\Delta_2$  correspondant à des phonons se propageant selon [100] (ou [010]) et polarisés selon [010] (ou [100]) ainsi que les projections longitudinales des branches de polarisation mixte  $\Delta_1$ . On pouvait également détecter dans cette configuration du plan de diffusion du cristal, les phonons de symétrie  $\Sigma_2$  se propageant selon [110] et de polarisation mixte proche de la direction  $[\bar{1}10]$  de même que les projections longitudinales des modes  $\Sigma_1$  de vecteur d'onde parallèle à [110] et de polarisation mixte, si la section efficace était favorable.

Dans le cas de la première configuration, les mesures furent effectuées avec le plan (002) du beryllium comme analyseur et le plan (113) du silicium comme monochromateur ; la méthode de mesure à Q constant fut surtout employée avec une énergie des neutrons diffusée fixée successivement à 6.5, 8 et 10 THz. Pour la deuxième série de mesures, le plan (113) du silicium et le plan (002) du cuivre furent utilisés respectivement comme monochromateur et comme analyseur. De nouveau, la méthode à Q constant fut la plus employée en raison de la forme des courbes de dispersion, et ce pour une énergie des neutrons diffusée correspondant à 6.3, 7.5 et 9 THz.

La figure 4.4 représente certains groupes de neutrons obtenus. Les mesures des courbes de dispersion ont été effectuées dans les directions principales de symétrie :  $\Delta$ ,  $\Sigma$ ,  $\Lambda$ , généralement jusqu'à 8 THz, pour deux températures différentes 245 et 300 °C. Entre ces températures, aucun changement appréciable n'est observé. En raison du temps nécessaire à ces mesures mais aussi de certains problèmes évoqués plus bas, nous n'avons pas eu la possibilité d'étudier de façon plus approfondie le comportement de certains modes en fonction de la température. Néanmoins, on peut affirmer que cet aspect de notre étude pouvait être abordé de manière plus souple et plus rapide par des techniques complémentaires à la diffusion inélastique des neutrons. C'est le choix que nous avons opéré ainsi qu'on le verra plus loin. Au cours de mesures de diffusion élastique, nous avons déterminé les paramètres cristallins dans la phase quadratique, à 245 °C :  $a = 3.9944 \text{ \AA}$  et  $c = 4.0628 \text{ \AA}$ , en bon accord avec ceux reportés par ailleurs (cf chapitre III). Nous ne donnons ici que les résultats des courbes obtenues pour 245 °C.

b) Résultats.

a) Direction  $\Delta$ : ( $\vec{q} // [\zeta 00]$ ) (figure 4.5)

Dans la direction  $[\zeta 00]$  (ou  $[0\zeta 0]$ ) on a d'après la théorie des groupes (Annexe B) 10 branches de symétrie  $\Delta_1$  et 5 branches de symétrie  $\Delta_2$ . Les modes  $\Delta_2$  polarisés selon  $[0\zeta 0]$  sont purement transverses et sont détectés dans les zones de Brillouin  $(0, 4, 0)$ ,  $(0, 3, 0)$  et  $(1, 4, 0)$ . Les modes  $\Delta_1$  par contre ont une polarisation mixte ; on peut néanmoins les qualifier de pseudo-transverses ou pseudo-longitudinaux selon que leurs projections transverses ou longitudinales aient été mesurées, et ce avec une grande section efficace. Ainsi, les modes pseudo-transverses, représentés sur la figure 4.5 par le symbole  $\star$  ont été détectés dans la zone  $(0, 0, 4)$  tandis que les phonons pseudo-longitudinaux représentés par le symbole  $\bullet$ , ont été mesurés près du noeud  $(4, 0, 0)$  ou  $(4, 1, 0)$  du réseau réciproque. Les symboles correspondent à la fréquence au maximum du pic tandis que les segments représentent la largeur à mi-hauteur du groupe de neutrons. La forme des branches de dispersion pour les symétries  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  apparaît complètement différente.



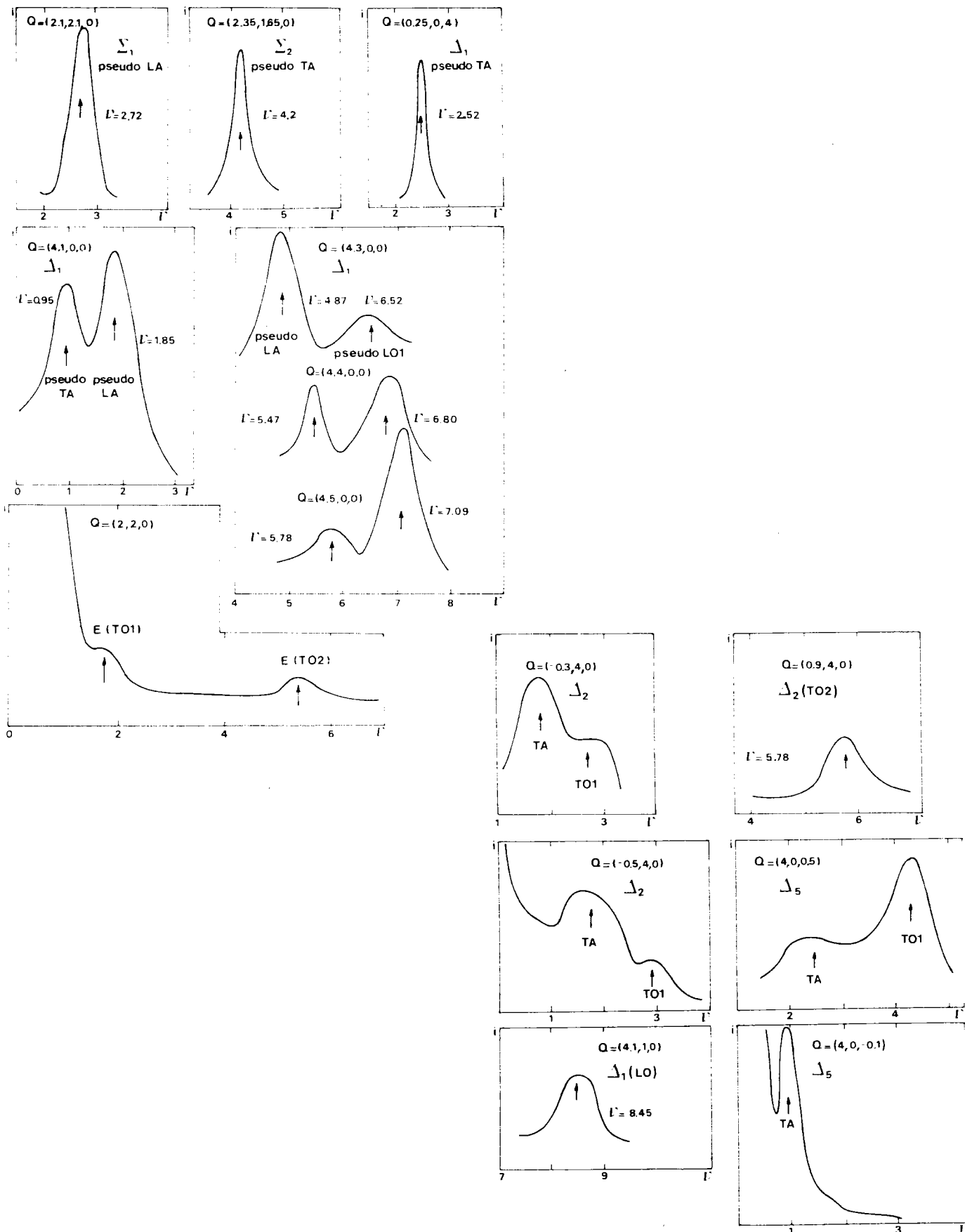


FIGURE 4.4 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons dans la phase quadratique. Ces exemples concernent tous une diffusion avec un transfert de vecteur d'onde  $\vec{Q}$  constant. La fréquence  $\nu$  est donnée en THz. Pour chaque spectre sont indiqués le vecteur  $\vec{Q}$ , la symétrie et le caractère du phonon associé au pic détecté ; la fréquence du phonon est déterminée dans les cas simples par la fréquence correspondant au maximum du pic.

\* Phonons  $\Delta_1$  :

Les phonons  $\Delta_1$  apparaissent bien définis puisque les groupes de neutrons correspondants sont bien résolus et qu'aucun élargissement anormal n'est constaté.

Les branches  $\Delta_1$  pseudo-TA et pseudo-LA ont un comportement normal par rapport au vecteur d'onde  $\vec{q}$ , c'est-à-dire qu'à chaque fois la fréquence du phonon augmente régulièrement avec le vecteur d'onde. Une branche pseudo-LO relativement plate est observée entre 6 et 7 THz. D'autre part une autre branche a été mesurée aux environs de 8 THz uniquement pour de faibles vecteurs d'onde. Les phonons à cette fréquence nécessitent des transferts d'énergie, et donc des temps de comptage assez importants pour une résolution généralement médiocre. Aucun mode optique n'est détecté dans le domaine des basses fréquences ( $\nu < 4$  THz) au centre de la zone de Brillouin.

\* Phonons  $\Delta_2$  :

Les phonons des 2 branches les plus basses ne sont pas bien définis, ainsi que le révèlent les largeurs à mi-hauteur des groupes de neutrons correspondants. La fréquence des phonons TA est anormalement basse dans toute la zone de Brillouin ; elle est même pratiquement égale à 1.6 THz entre  $\zeta = 0.2$  et le bord de zone  $\zeta = 0.5$ . La fréquence de la branche TO la plus basse est également faible pour tout vecteur d'onde. Au centre de zone, la branche  $\Delta_2$  (TO) correspond à un mode de symétrie E ( $\Gamma_5$ ) pour une fréquence d'environ 1.6 THz. L'importance présumée de ce mode basse fréquence dans le mécanisme des transitions de phase nous a incité à un traitement du groupe de neutrons correspondants (figure 4.4) par divers oscillateurs afin d'en déterminer fréquence ( $82 \text{ cm}^{-1}$ ) et amortissement ( $68 \text{ cm}^{-1}$ ). On s'aperçoit aisément qu'en raison de son fort amortissement, la fréquence de ce mode est bien plus élevée que celle qui correspond au maximum du pic associé.

L'élargissement des groupes de neutrons témoigne de la forte anharmonicité de ces modes de vibration, qui est due en grande partie à l'important couplage entre les phonons TA et TO ; ce couplage est rendu possible ici par la fréquence exceptionnellement basse de la branche TO dans toute la zone de Brillouin et par le fait que les 2 branches appartiennent à la même représentation irréductible quel que soit le vecteur d'onde. Ce couplage se manifeste aussi par un phénomène d'anti-croisement entre les deux branches pour  $\zeta$  environ égal à 0.2. Tout se passerait comme si on avait affaire à une branche TO plate pour une fréquence presque constante de 2 THz, et à une branche TA dont la dispersion est faible avec le vecteur d'onde. Cet

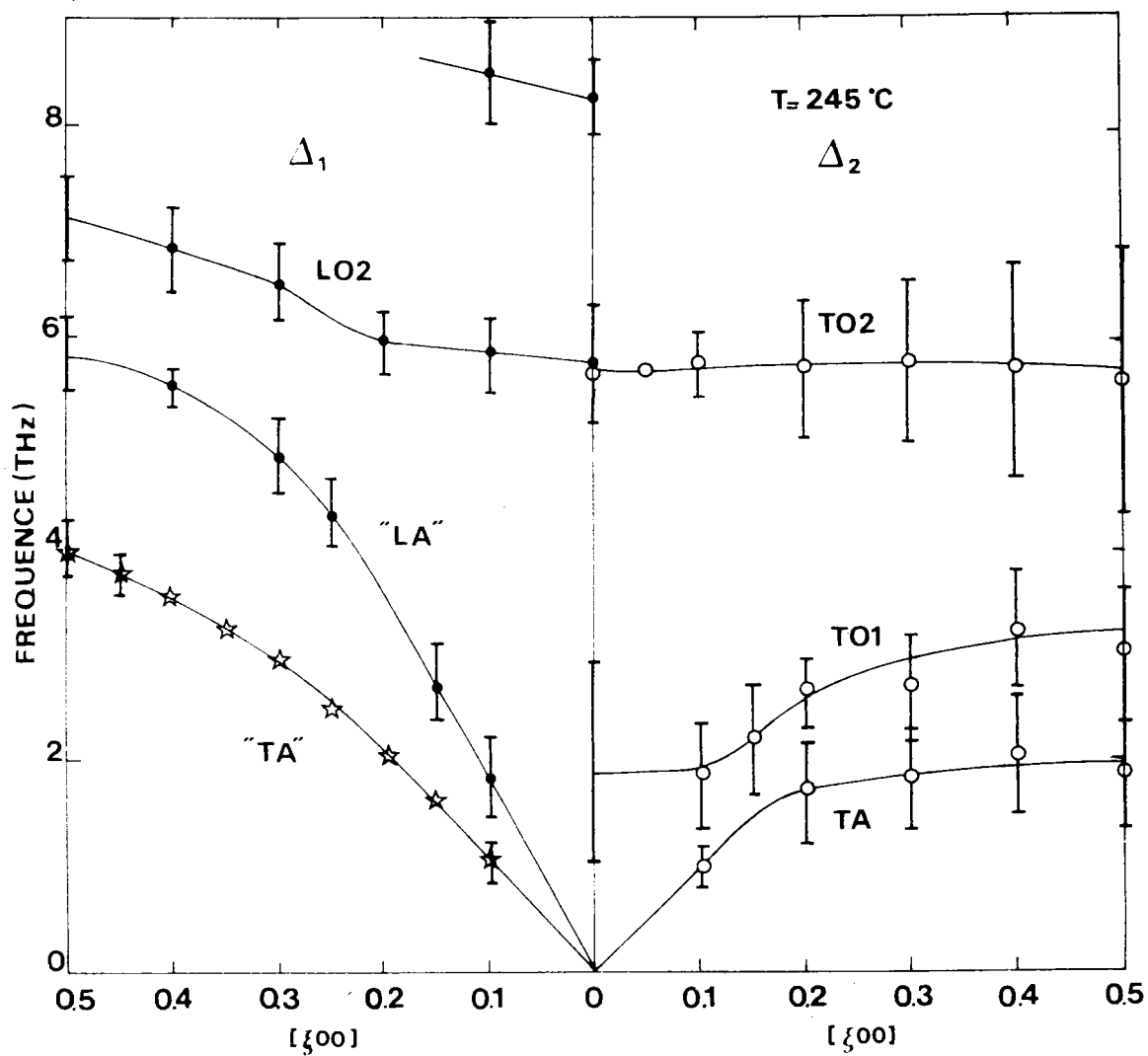


FIGURE 4.5 : Courbes de dispersion mesurées dans la phase quadratique à  $245^\circ\text{C}$  pour les phonons de symétrie  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . Les traits continus constituent un guide pour les yeux.

anti-croisement se manifeste par conséquent par l'échange des vecteurs propres des deux modes TA et TO. Nous reviendrons plus loin (Chapitre V) sur cet aspect à l'occasion des calculs de dynamique cristalline.

En plus des deux branches basse fréquence, une branche TO plate a été mesurée aux environs de 6 THz. On peut noter l'augmentation de la largeur du pic correspondant avec le vecteur d'onde, probablement à cause du facteur de structure qui devient moins favorable. Au centre de la zone de Brillouin le mode de symétrie E ( $\Gamma_5$ ) est déterminé à la fréquence de 5.8 THz.

$\beta$ ) Direction  $\Sigma$  ( $\vec{q} // [\zeta\zeta 0]$ )

Les courbes de dispersion mesurées dans cette direction sont reproduites sur la figure 4.6. Au vu des résultats de théorie des groupes (cf Annexe B), les 9 modes  $\Sigma_1$  et les 6 modes  $\Sigma_2$  ne sont ni purement transverses, ni purement longitudinaux. Toutes les mesures ont été effectuées dans la zone de Brillouin (2, 2, 0) en configuration transverse (symbole  $\Sigma_2$ ) ou longitudinale (symbole  $\Sigma_1$ ). Tous ces phonons sont bien définis et aucun élargissement ni effet d'interaction n'est observé. Le comportement de la branche pseudo-TA ( $\Sigma_2$ ) et de la branche pseudo-LA ( $\Sigma_1$ ) est très semblable à celui des branches correspondantes de symétrie  $\Delta_1$  (figure 4.5). En effet, la fréquence de ces phonons augmente régulièrement et normalement avec le vecteur d'onde.

D'autre part, une branche pseudo-TO de symétrie  $\Sigma_2$  est détectée dans la gamme des faibles vecteurs d'onde. Sa fréquence est basse au centre de la zone de Brillouin où elle est compatible avec le mode E ( $\Gamma_5$ ) à 1.6 THz, puis augmente très rapidement avec q. La dispersion de cette branche est si importante que même la méthode de détection à énergie constante, qui est généralement appropriée à ce type de courbe, ne permet pas de mesurer des sections efficaces suffisantes.

$\gamma$ ) Direction  $\Lambda$  ( $\vec{q} // [00\zeta]$ )

Les courbes de dispersion de plus basse fréquence mesurées dans cette direction sont représentées sur la figure 4.6. Dans la direction  $[00\zeta]$

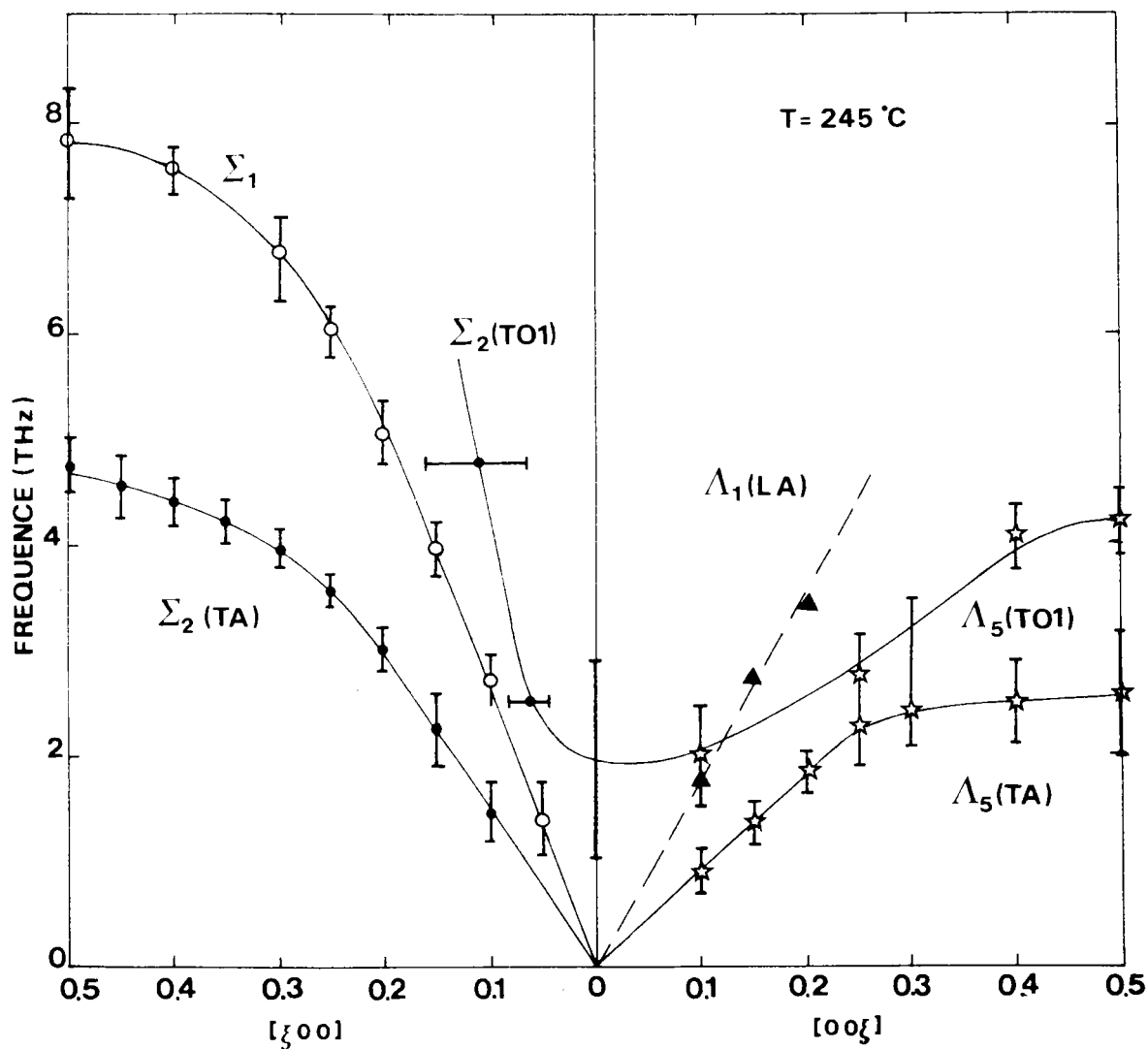


FIGURE 4.6 : Courbes de dispersion mesurées dans la phase quadratique à 245° C le long des directions  $\Lambda$  et  $\Sigma$ . Les traits constituent un guide pour les yeux.

les modes  $\Lambda_1$  et  $\Lambda_2$  sont strictement longitudinaux tandis que les modes  $\Lambda_5$  doublement dégénérés sont transverses avec un vecteur de polarisation dirigé selon  $[100]$  ou  $[010]$  (cf Annexe B). Toutes les mesures ont été effectuées près des noeuds (004) et (401) du réseau réciproque. La pente de la branche LA ( $\Lambda_1$ ) est proche de celle de la branche pseudo-LA ( $\Delta_1$ ) tandis que le comportement des branches TA et TO ( $\Lambda_5$ ) apparaît très semblable à celui des branches analogues de symétrie  $\Delta_2$ . En effet, les pics de phonons sont mal définis et des phénomènes d'élargissement et d'anti-croisement sont aussi observés. La portion plate de la branche TA ( $\Lambda_5$ ) est plus petite que dans le cas de la branche TA ( $\Delta_2$ ), probablement en raison de la plus petite dimension du réseau réciproque dans cette direction.

## B. MESURES ET RESULTATS DE DIFFUSION RAMAN.

Afin de compléter les résultats obtenus par diffusion neutronique, nous avons entrepris de nombreuses expériences de diffusion Raman en fonction de la température dans les différentes phases. En raison des difficultés de préparation évoquées plus haut (Chapitre III), c'est surtout la phase à température ambiante (la phase 0) qui avait été précédemment étudiée à l'aide de cette technique par plusieurs chercheurs. Alors que quelques mesures seulement avaient été reportées en phases cubique et rhomboédrique, aucun résultat n'avait été publié à notre connaissance pour la phase quadratique. C'est pourquoi une attention particulière a été portée à l'étude du spectre Raman dans cette phase, ce qui nécessita l'obtention d'un cristal monodomaine à haute température. D'autre part, des mesures soignées ont été effectuées au voisinage des diverses transitions O-R, O-Q et Q-C en maintenant constantes les conditions expérimentales.

Toutes nos mesures ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un double monochromateur Spex (modèle 1401) et d'un système de comptage électronique et d'amplification. L'échantillon fut excité soit par la raie verte 5145 Å d'un laser à argon ionisé (avec une puissance fixée généralement à 800 mW), soit par la raie rouge 6328 Å d'un laser à He-Ne (de puissance 60 mW).

### B.1. Spectre en phase orthorhombique.

#### a) Généralités.

On rappelle (Annexe B) que la décomposition des modes de vibration au centre de zone suivant les représentations irréductibles s'écrit dans la phase orthorhombique :

$$T_{\Gamma} = 5 A_1 (Z) + 5 B_1 (X) + 4 B_2 (Y) + A_2$$

où les lettres entre parenthèses indiquent la direction de polarisation du mode : X, Y, Z qui sont les axes principaux du repère orthorhombique défini au Chapitre III. Trois de ces modes sont des phonons acoustiques. Tous les modes optiques possèdent une activité Raman avec les tenseurs dérivés de polarisabilité suivants, écrits selon le système d'axes orthorhombiques :

$$\alpha(A_1) = \begin{matrix} a & . & . \\ . & b & . \\ . & . & c \end{matrix} \qquad \alpha(B_1) = \begin{matrix} . & . & d \\ . & . & . \\ d & . & . \end{matrix}$$

$$\alpha(A_2) = \begin{matrix} . & e & . \\ e & . & . \\ . & . & . \end{matrix} \qquad \alpha(B_2) = \begin{matrix} . & . & . \\ . & . & f \\ . & f & . \end{matrix}$$

Antérieurement à notre étude, successivement Winter et al (1974), Fukumoto et al (1975), Bozinis et Hurrell (1975, 1976), Quittet et al (1976, 1978) avaient mesuré de manière complète le spectre Raman de  $\text{KNbO}_3$  à température ambiante dans sa phase orthorhombique. Comme ces expériences avaient été effectuées sur des cristaux monodomains, l'analyse des spectres en fonction de la polarisation du faisceau avait pu être généralement établie.

Nos propresexpériences en phase 0 ont été réalisées sur des échantillons monodomains, taillés ou non selon les faces orthorhombiques. Pour cette phase notre but essentiel consistait en la caractérisation des spectres à l'ambiante, en les comparant aux travaux effectués auparavant, afin de suivre leur dépendance en température au voisinage des transitions.

Le spectre représenté sur la figure 4.7 est obtenu dans la configuration géométrique Z (YZ) X pour laquelle seuls les trois phonons  $B_2$  (TO) sont en principe détectés. Or ce spectre est contaminé par des raies, généralement moins intenses, provenant de symétries différentes de  $B_2$ . Cette observation n'est pas due à un caractère monodomaine imparfait de l'échantillon utilisé ; celui-ci fut préalablement contrôlé au moyen de la diffusion de rayons X ou à l'aide de polariseurs croisés. Cette contamination d'un spectre par des modes de symétrie normalement interdite avait aussi été constatée par Quittet et al (1976, 1978) dans leurs propres spectres. Elle peut être provoquée par de légères désorientations du polariseur et de l'analyseur, mais surtout par une dépolarisation partielle du signal dans le cristal due à la biréfringence importante (voir plus loin) de celui-ci.

Si on a affaire à un cristal monodomaine (ou presque) on constate un effet de polarisation sur le spectre Raman, en ce sens que même si l'on n'observe pas d'activation ou d'extinction complète de certaines raies, pour les raisons évoquées plus haut, on remarque des changements notables dans



l'intensité relative de certaines raies ou encore des transferts d'intensité d'une raie à l'autre. Ainsi le spectre Z (YZ) X (modes  $B_2$ ) de la figure 4.7 est nettement différent du spectre Z (XZ) Y représenté sur la figure 4.8 ; ce dernier correspond en principe aux seuls modes  $B_1$  (TO). Par contre, le changement de configuration, donc de polarisation, est sans effet sur le spectre fourni par un cristal polydomaine pour lequel dans chaque configuration on obtient un spectre proche du spectre complètement dépolarisé.

Rendue difficile par les problèmes de contamination des spectres par des modes de symétrie différente, l'assignation des diverses raies observées a malgré tout pu être réalisée en comparant nos mesures aux résultats obtenus par Quittet et al (1976, 1978) et par Bozinis et Hurrell (1975, 1976).

b) Etude des différents spectres à l'ambiante.

Le spectre de la figure 4.7 présente des raies  $B_2$  (TO) autour de 40, 203 et 515  $\text{cm}^{-1}$ . Les autres raies observées correspondent à une contamination due à des modes d'autres symétries, principalement  $A_1$ . La caractéristique principale de ce spectre réside dans la présence de la raie très intense autour de 40  $\text{cm}^{-1}$ . A température ambiante, cette raie a été traitée à l'aide d'un oscillateur amorti sous la forme d'une lorentzienne :

$$I(\omega) = K [n(\omega) + 1] \frac{\omega \gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (4.2)$$

où  $I(\omega)$  est la section efficace,  $n(\omega)$  le facteur de population de Bose-Einstein,  $\omega_0$  la fréquence propre et  $\gamma$  l'amortissement du mode de vibration, et enfin  $K$  un facteur d'intensité.  $\omega_0$ ,  $\gamma$  et  $K$  constituent les trois paramètres ajustables. On trouve ainsi pour  $\omega_0$  et  $\gamma$  les valeurs respectives 55 et 45  $\text{cm}^{-1}$ . Le résultat pour  $\omega_0$  est en très bon accord avec les valeurs de 57 et 56  $\text{cm}^{-1}$  reportées précédemment par Quittet et al (1981) et Bozinis et Hurrell (1976) ainsi qu'avec la fréquence déduite de nos mesures infra-rouge (59  $\text{cm}^{-1}$ ) (voir plus loin). Le fait de trouver une fréquence propre  $\omega_0$  bien plus élevée que la fréquence qui correspond au maximum du pic est caractéristique d'un mode amorti.

Le spectre de la figure 4.8 présente deux bandes très intenses et très larges près de 250 et 532  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que deux raies fines à 193 et 270  $\text{cm}^{-1}$ .

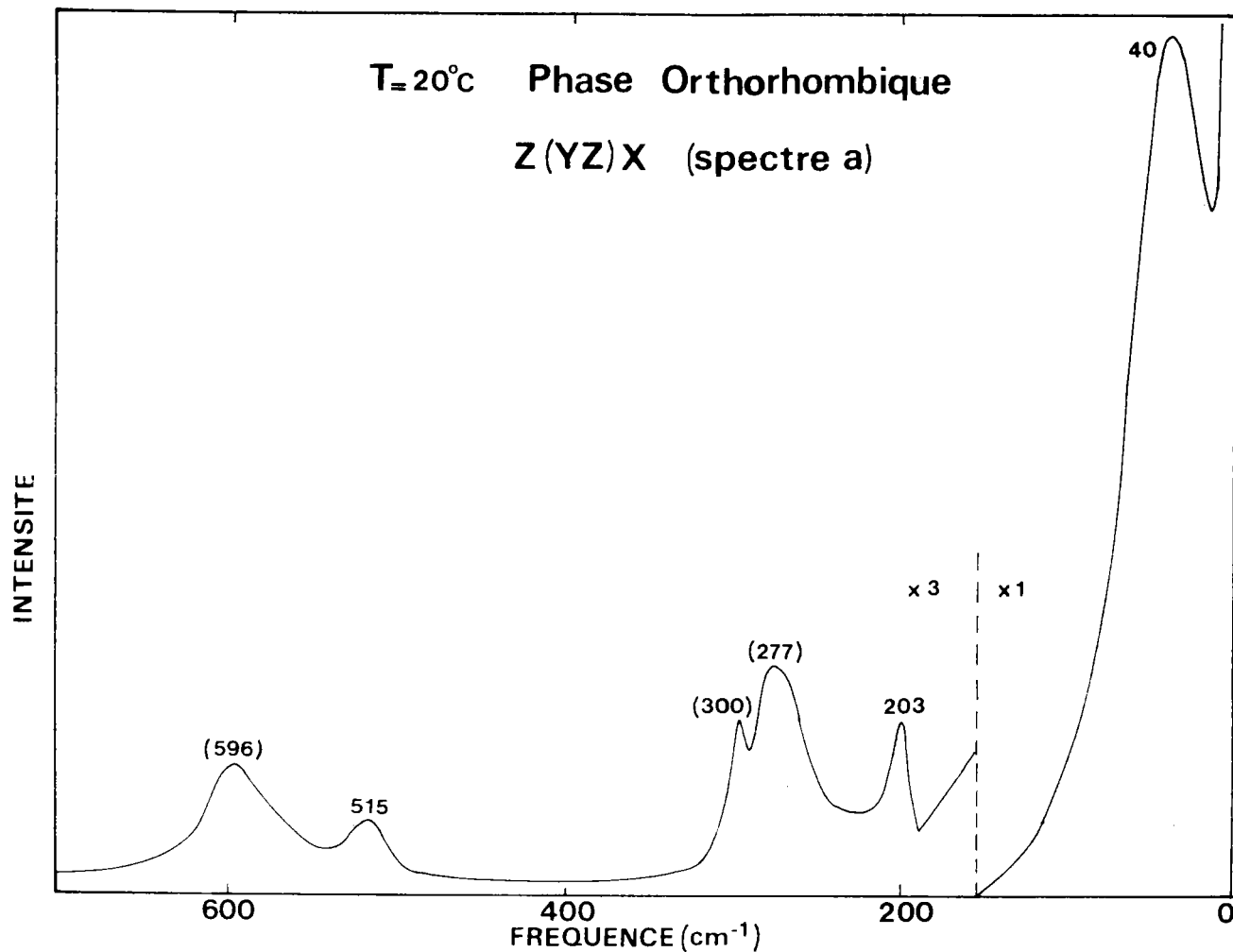


FIGURE 4.7 : Spectre Raman associé aux phonons B<sub>2</sub> (T<sub>O</sub>) mesuré à température ambiante.

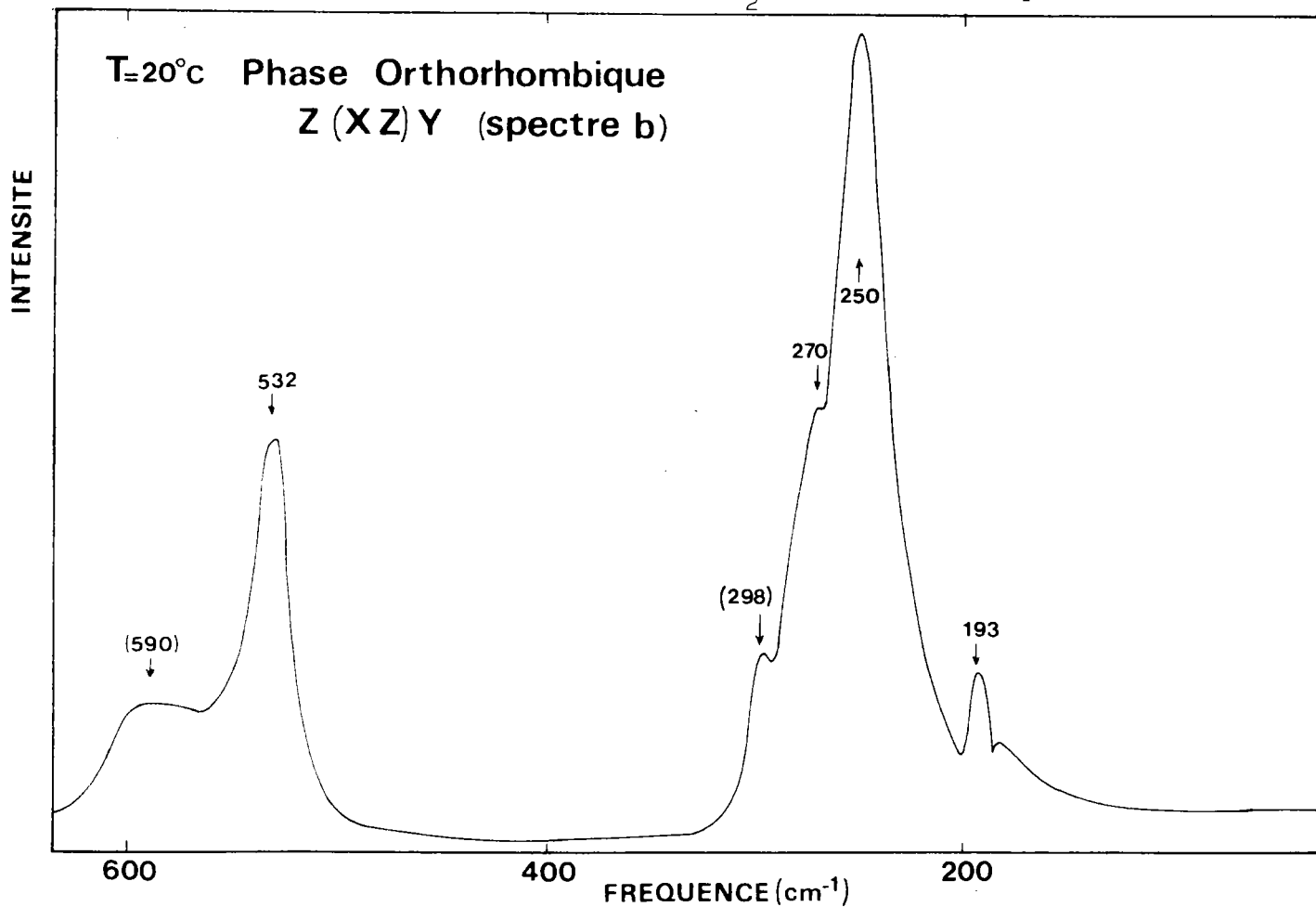


FIGURE 4.8 : Spectre Raman correspondant aux modes B<sub>1</sub> (T<sub>O</sub>) à température ambiante

Tous ces pics correspondent effectivement à des modes de symétrie  $B_1$ . L'observation de deux raies près de 300 et 590  $\text{cm}^{-1}$ , déjà présentes dans le spectre  $B_2$  (TO) (figure 4.7) est due à la contamination par des phonons de symétrie  $A_1$ . Il faut noter l'absence complète de raie à basse fréquence dans ce spectre ( $\omega < 180 \text{ cm}^{-1}$ ). La chute abrupte de la raie Rayleigh, qui n'excède pas 10  $\text{cm}^{-1}$  de largeur, est remarquable.

En plus de ces mesures effectuées sur un cristal taillé selon les faces orthorhombiques, nous avons réalisé des expériences sur un échantillon non taillé, présentant donc les faces naturelles de croissance (100). Le spectre obtenu alors dans la configuration géométrique  $x$  (zz)  $y$  est reproduit sur la figure 4.9. Les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  se référant au repère pseudocubique, cette configuration équivaut à la non nullité des éléments  $XX$ ,  $ZZ$  et  $XZ$  des tenseurs de polarisabilité, et par conséquent à l'activation des modes de symétrie  $A_1$  et  $B_1$ . Mais comme les précédents spectres, le spectre  $x$  (zz)  $y$  est contaminé par les raies les plus intenses qui proviennent d'autres symétries. Les raies observées sont notées de manière générale  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ... Le spectre comporte à très basse fréquence une large bande notée  $a$  qui correspond à la raie  $B_2$  (TO) déjà observée dans le spectre de la figure 4.7, et qui ici est relativement beaucoup moins intense. Puis à plus haute fréquence, le spectre se compose d'une raie à 196  $\text{cm}^{-1}$  et d'un groupe de trois raies très proches  $c$ ,  $d$ ,  $e$  à environ 275, 285 et 302  $\text{cm}^{-1}$ . La raie  $c$  se manifeste sous la forme d'un épaulement du pic plus intense  $d$  tandis que la raie  $e$  est extrêmement fine. Après une bosse de très faible intensité  $f$  vers 430  $\text{cm}^{-1}$  on observe un doublet de deux raies larges très dissymétriques à 538 et 608  $\text{cm}^{-1}$  et enfin une raie  $i$  à 836  $\text{cm}^{-1}$ . Les raies  $b$  à 196  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c$  près de 275  $\text{cm}^{-1}$ ,  $e$  à 302  $\text{cm}^{-1}$  et  $h$  à 608  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux 4 modes  $A_1$  (TO). Les pics  $f$  et  $i$  sont probablement dus à des modes  $A_1$  (LO) tandis que la raie  $d$  peut être assignée au mode unique  $A_2$  et le pic  $g$  à un mode  $B_1$  (TO). De plus, on montrera plus loin (figure 4.12) à l'aide de la dépendance du spectre en température, que la dissymétrie des pics  $d$  et  $c$  est provoquée par des modes  $B_1$  (dont la raie notée  $p$ ) moins intenses situés à des fréquences voisines (figure 4.8).

Une importante caractéristique du spectre  $x$  (zz)  $y$  réside dans la forme des raies à basse fréquence, telle que le révèle la figure 4.10 qui ne représente qu'une partie du spectre. Ainsi la bande  $a$  présente un aspect très différent de celui observé pour la configuration  $Z$  (YZ)  $X$  (figure 4.7) ; elle

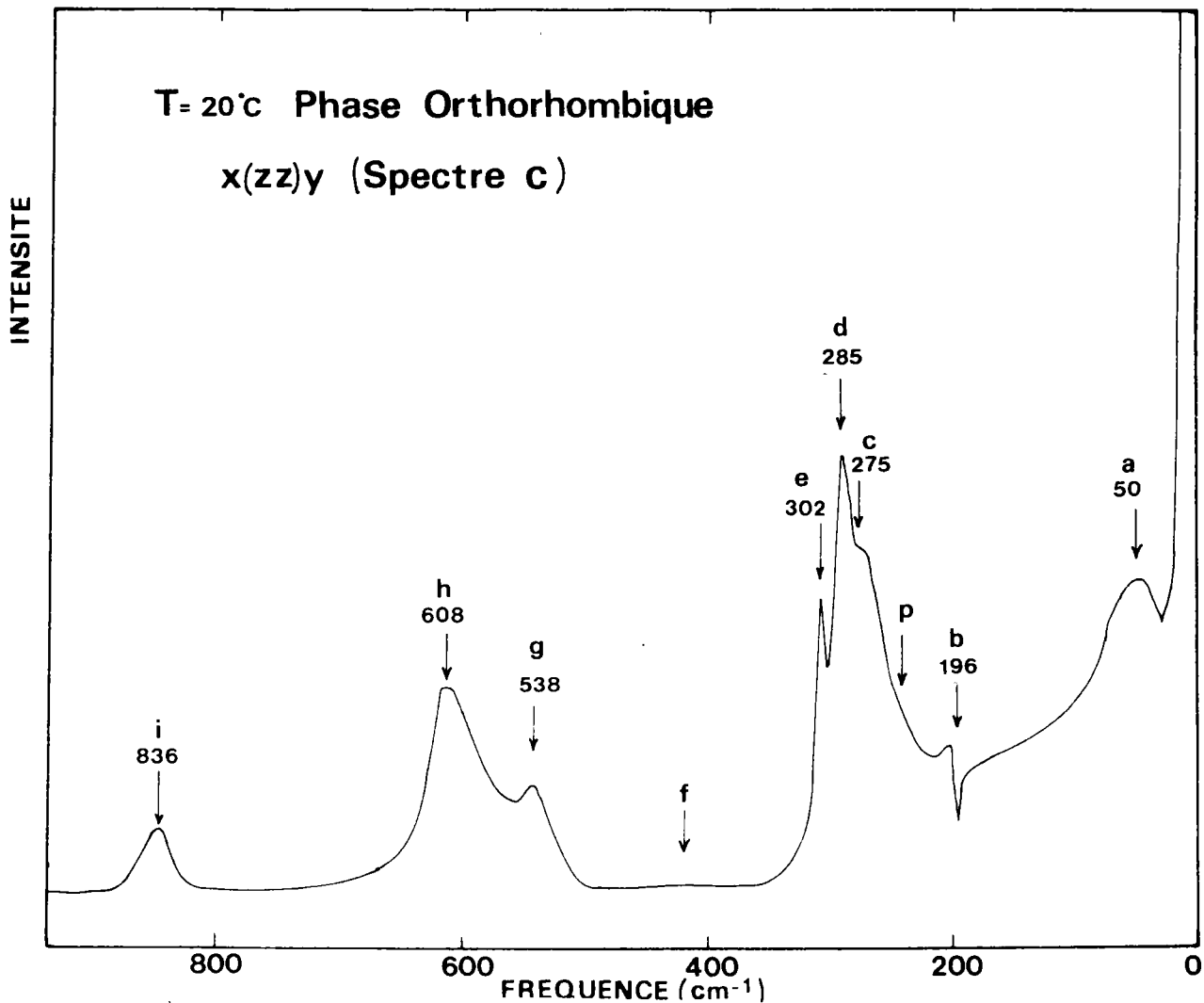


FIGURE 4.9 : Spectre Raman mesuré à l'ambiante dans la configuration x(zz)y.

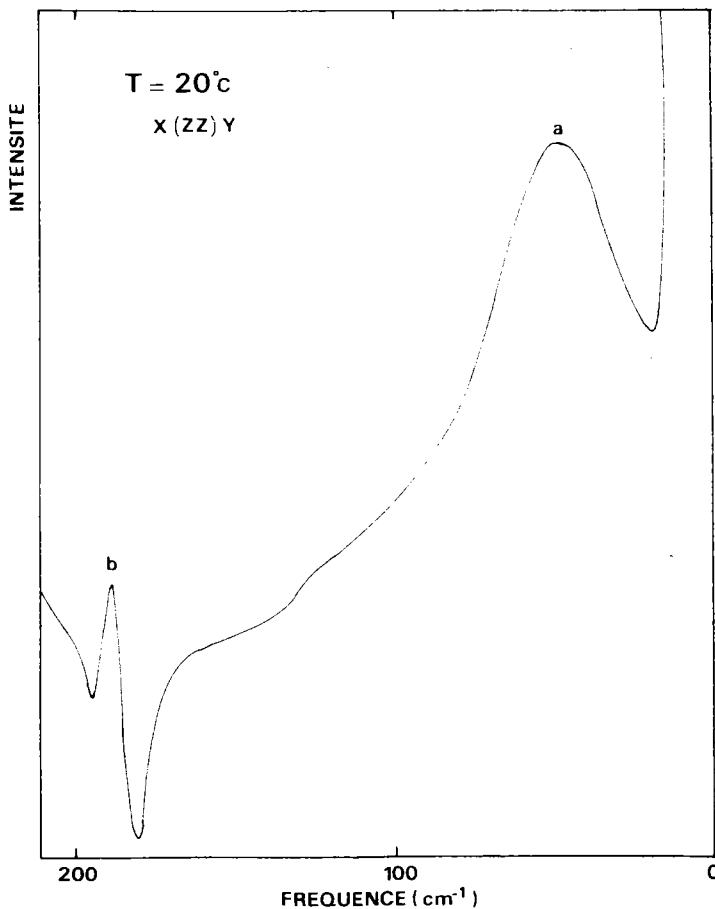


FIGURE 4.10 : Partie basse fréquence du spectre x(zz)y.

est à présent très dissymétrique du côté des hautes fréquences. C'est un fond continu très intense, sur lequel se superpose la raie Raman  $B_2$  (T0), qui est responsable de cet épaulement. Cette diffusion supplémentaire a une intensité qui décroît continuellement à partir de la raie excitatrice jusqu'à environ  $400 \text{ cm}^{-1}$ . La diffusion due aux raies Raman normales s'ajoute à ce fond continu pour donner lieu au spectre particulier observé. Ce fond continu cause également une interférence avec la seconde raie à  $196 \text{ cm}^{-1}$  (figure 4.10); cette interférence de Fano, ou de Breit-Wigner, est due à l'interaction d'une raie Raman du premier ordre avec un continuum d'états ; elle a été analysée en détails dans le cas de  $\text{KNbO}_3$  par Quittet et al (1976).

c) Classification des modes à l'ambiante.

Si on compare nos spectres obtenus dans différentes configurations ainsi que les résultats antérieurs à température ambiante, on peut dresser une classification des modes orthorhombiques en fonction de leur fréquence et des modes dont ils sont issus en phase cubique (cf relations de compatibilité, Tableau 3.b). Vers  $300 \text{ cm}^{-1}$  se situent les raies issues du mode silencieux  $F_{2u}$  de la phase cubique :  $A_2$ ,  $A_1$  et  $B_1$ . Ce mode noté 4 est peu dépendant du vecteur de polarisation et donne lieu à des raies fines. Dans la bande de fréquence  $500$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$  sont localisés les modes  $B_2$ ,  $B_1$  et  $A_1$  (T03) ; toutes ces bandes sont relativement larges. D'autre part, une raie apparaît dans tous les spectres près de  $200 \text{ cm}^{-1}$  :  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$  (T02) ; les fréquences longitudinales L02 de ces phonons sont également proches de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Près de  $430$  et  $810 \text{ cm}^{-1}$  sont localisés les modes notés L01 et L03, de symétrie  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$ .

Le mode le plus intéressant est celui labellé T01 et qui est issu du mode de plus basse fréquence  $F_{1u}$  (T01) de la phase cubique. Il est extrêmement dépendant de la direction de la polarisation puisqu'on trouve sa fréquence près de  $50 \text{ cm}^{-1}$  pour la symétrie  $B_2$  et la polarisation Y, à  $250 \text{ cm}^{-1}$  pour la symétrie  $B_1$  et la polarisation X, et près de  $275 \text{ cm}^{-1}$  pour la symétrie  $A_1$  et la polarisation Z. Ces trois composantes du mode T01 donnent lieu à des raies larges, ce qui reflète un amortissement non négligeable. La composante basse fréquence ( $B_2$ ) était appelée communément mode mou avant que son caractère mou ne soit bien établi par la série de mesures que nous avons effectuées dans les différentes phases en fonction de la température. A l'opposé, les composantes  $A_1$  et  $B_1$  sont appelées modes durs car situés à des fréquences



beaucoup plus élevées.

Après cette description des caractéristiques du spectre Raman à température ambiante, qui nous a permis entre autres de rappeler les résultats antérieurs à notre étude, nous présentons le comportement de ces différents spectres à la fois vers les hautes et vers les basses températures. Ainsi nous suivrons la dépendance en température des modes  $B_1$  (T0) (figure 4.8, spectre noté b) dans la phase O et au voisinage de la transition O-Q. Nous décrirons également le comportement du spectre c (figure 4.9) de 100 jusqu'à 900 K à travers les différentes transitions. Nous avons choisi l'étude de ce spectre car en plus du mode mou, il présente l'effet d'interférence de Fano et un mode dur. Les mesures du spectre a (figure 4.7) en fonction de la température n'ont pas été effectuées car elles l'ont été préalablement à la fois par Quittet et al (1981) et par Bozinis et Scalabrin (1976) qui en ont déduit la dépendance en température des caractéristiques du mode mou (fréquence et amortissement) dans la phase orthorhombique. Nous reproduisons sur la figure 4.11 les résultats qu'ils ont obtenus.

## B.2. Etude en température vers la transition orthorhombique-rhomboédrique.

On étudie le comportement du spectre c (figure 4.9) lorsque la température décroît jusqu'au voisinage de la température de transition O-R (210 K). Les spectres mesurés à 268 et 228 K sont représentés sur la figure 4.12. Dans la gamme de température étudiée ( $300 > T > 220$  K) on n'observe aucun déplacement appréciable des raies Raman en fréquence, excepté pour le mode  $B_2$  (T01). Le déplacement du maximum du pic correspondant à ce mode est clairement visible sur la figure 4.12. On ne remarque pas de changement notable au niveau du fond continu ou de l'interférence de Fano. Le seul fait à noter, exception faite de la décroissance lente de la fréquence du mode  $B_2$  (T01), réside dans la diminution de l'intensité des raies et dans la meilleure résolution de celles-ci. Ces effets sont attendus lorsque la température décroît. Ils permettent de mieux mettre en évidence la structure du groupe de raies dans la gamme  $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi une raie non visible à température ambiante apparaît à  $247 \text{ cm}^{-1}$  ; elle correspond au mode dur  $B_1$  (T01) (cf spectre b / Figure 4.8) qui rendait dissymétrique le pic c à température ambiante (Figure 4.9).

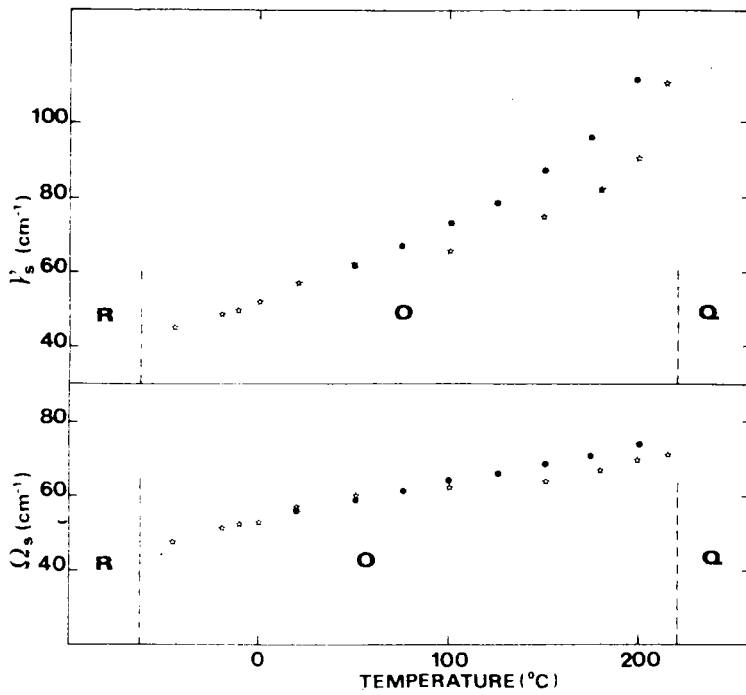


FIGURE 4.11 : Dépendance en température de la fréquence  $\Omega_s$  et de l'amortissement  $\gamma_s$  du phonon mou  $B_2$  dans la phase orthorhombique. Les valeurs reportées sont celles obtenues par Bozinis et Scalabrin (symbole ●) et par Quittet et al (symbole ☆).

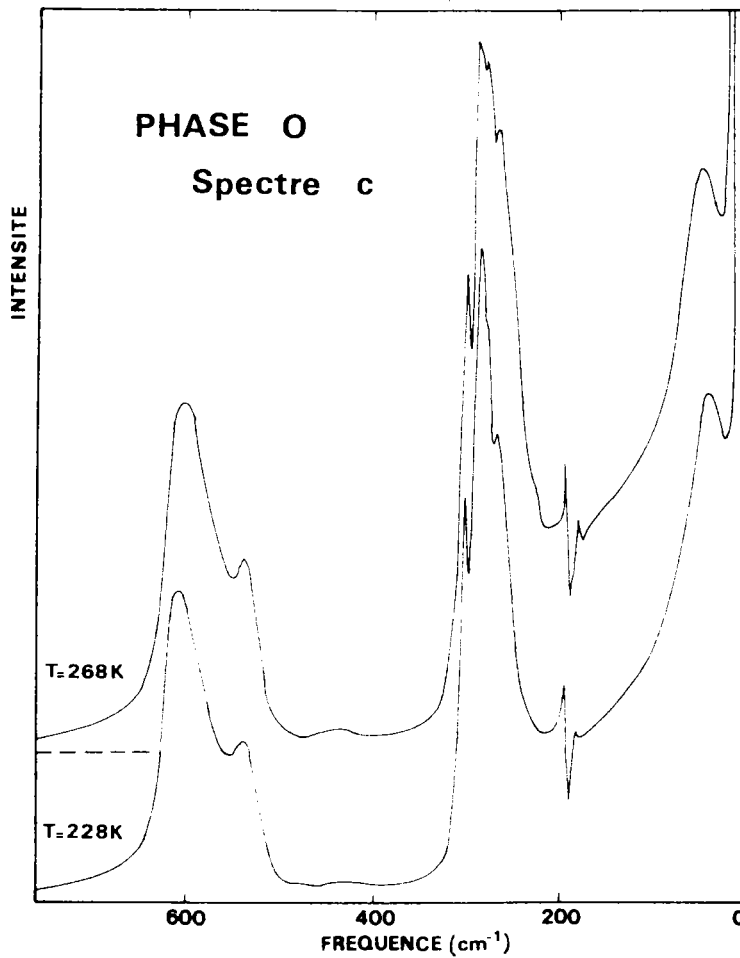


FIGURE 4.12 : Comportement du spectre c lorsque la température diminue en s'approchant de la transition orthorhombique-rhomboédrique (210 K).

A la transition O-R ( $T = 210$  K) le spectre change complètement et brusquement d'aspect. La figure 4.13 représente les spectres mesurés dans les mêmes conditions de part et d'autre de la transition. Ainsi à la transition disparaissent de façon abrupte la raie basse fréquence (mode mou), le fond continu et l'interférence de Fano. Tandis qu'on retrouve dans la phase R les deux raies dans la bande  $500-600 \text{ cm}^{-1}$ , mais légèrement déplacées en fréquence par rapport à la phase O, on observe que la structure du groupe de raies entre  $200$  et  $300 \text{ cm}^{-1}$  est nettement modifiée. En raison de ce brusque changement du spectre, la diffusion Raman peut être utilisée pour déterminer de manière précise la température de la transition O-R. Il est à noter que tous les effets remarquables à la transition O-R sont réversibles lorsqu'on remonte en température et qu'on traverse la transition R-O ( $T = 265$  K).

### B.3. Etude en phase rhomboédrique.

Le cristal étant devenu polydomaine à la transition, aucun effet de polarisation ne modifie le spectre ainsi mesuré. L'ensemble des modes de vibration peut par conséquent être observé ; l'assignation des raies détectées à des représentations irréductibles du groupe ponctuel  $C_{3v}$  rhomboédrique ne peut donc être effectuée que par analogie avec les résultats obtenus dans les autres phases, en particulier la phase O.

On rappelle toutefois que dans la phase R, la décomposition des modes pour  $q = 0$  s'écrit selon les représentations irréductibles (Cf Tableau 3.b) :

$$\Gamma = 4 A_1 + 5 E^{(2)} + A_2$$

Trois de ces phonons sont acoustiques :  $A_1 + E^{(2)}$  tandis que les modes optiques sont tous actifs en diffusion Raman.

Le spectre dans la phase R (figure 4.13) est remarquable par l'absence complète de raie dans le domaine des basses fréquences jusqu'à  $190 \text{ cm}^{-1}$ . Il apparaît ainsi semblable au spectre b de la phase O (figure 4.8). Comme la diffusion supplémentaire n'existe plus, le signal décroît brusquement à partir de la raie Rayleigh, l'interférence de Fano n'apparaît plus et le bruit de fond (du cristal) a la même intensité pour  $100$ ,  $400$  ou  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Du côté des basses fréquences, après un faible épaulement, on observe une raie



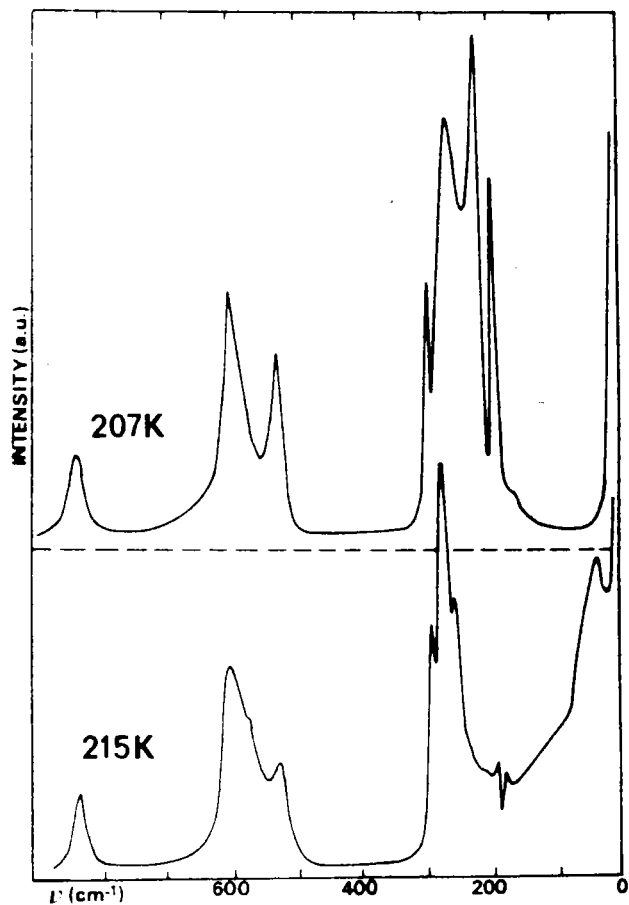


FIGURE 4.13 : Spectre Raman mesuré de part et d'autre du point de la transition orthorhombique-rhomboédrique.

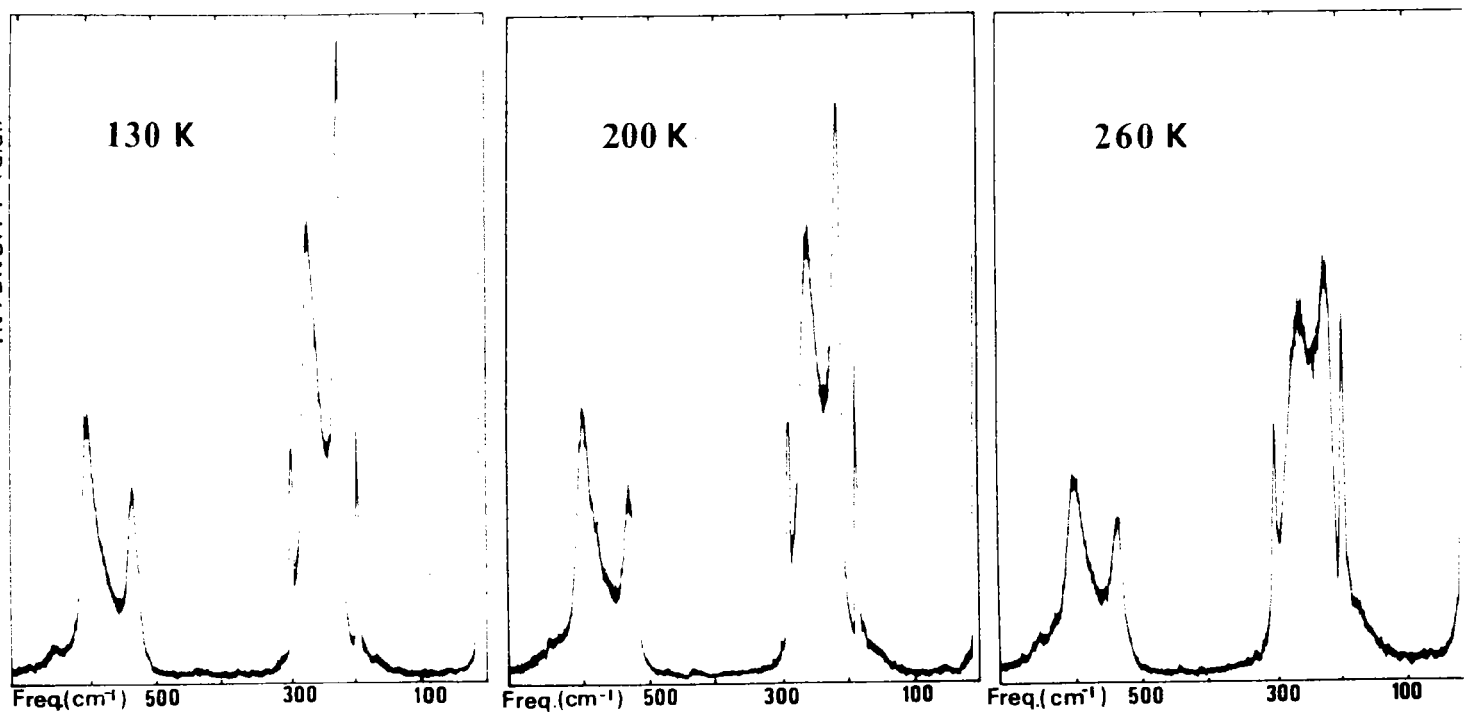


FIGURE 4.14 : Comportement en température du spectre Raman dans la phase rhomboédrique.

intense très fine à  $188 \text{ cm}^{-1}$  que l'on assigne à un "quasi-mode"  $A_1 + E$  (T02). Ensuite, le spectre présente deux raies larges à  $218$  et  $257 \text{ cm}^{-1}$  et une raie très étroite et moins intense à  $290 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est très semblable à la raie e de la phase 0 ; elle correspond aux composantes T04 du mode silencieux de la phase cubique, donc au quasi-mode  $A_2 + E$  (T04). Quant aux raies larges, elles présentent les particularités des modes durs de  $B_1$  (T01) et  $A_1$  (T01) de la phase 0. Ces bandes à  $218$  et  $257 \text{ cm}^{-1}$  correspondent donc respectivement au mode doublement dégénéré E (T01) et au mode  $A_1$  (T01). A plus haute fréquence, les bandes larges à  $530$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ , semblables à celles observées dans la phase 0, sont dues respectivement aux modes E (T03) et  $A_1$  (T03). Enfin la faible bosse vers  $430 \text{ cm}^{-1}$  et le pic à  $840 \text{ cm}^{-1}$  (non représenté sur la figure 4.13) correspondent respectivement à des modes L01 et L03, de symétrie  $A_1 + E$ .

Des observations analogues avaient été préalablement reportées par Marco Fontana et Razzetti (1975) ainsi que par Quittet et al (1976) : si la brusque disparition du mode  $B_2$  (T01) avait été notée, l'analyse des modes dans la phase R n'avait pas été donnée alors qu'elle est très utile à la compréhension et à la description des transitions de phase. De plus, comme l'étude de dépendance en température de ce spectre n'avait pas été entreprise, nous avons effectué des mesures du spectre jusqu'à 100 K. Certains résultats sont indiqués sur la figure 4.14 pour diverses températures. Ceux-ci ont été obtenus lors de la remontée en température. On remarque un comportement en température anormal des raies  $A_1$  (T01) et E (T01). En effet, alors que l'intensité des raies fines situées de part et d'autre de ces dernières augmente logiquement avec la température, l'intensité des bandes larges semble décroître ; cet effet s'accroît lorsque la transition R-0 est approchée. En fait, l'intensité intégrée de ces raies reste pratiquement constante et l'effet observé est dû à une augmentation de l'amortissement de ces modes tandis que leurs fréquences varient peu. Nous avons effectué des calculs d'ajustement de ces raies à l'aide de modèle d'oscillateurs amortis (équation 4.2). La figure 4.15 montre l'accord réalisé entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées tirées du meilleur ajustement des paramètres  $\omega_0$ ,  $\gamma$  et K pour  $T = 200 \text{ K}$ . La figure 4.16 indique le net accroissement de l'amortissement de chacun des modes durs  $A_1$  (T01) et E (T01) lorsque la température de transition R-0 est approchée alors que la fréquence reste presque constante. Il est à noter que dans nos calculs on ne fait intervenir aucun couplage entre les deux oscillateurs correspondant aux modes

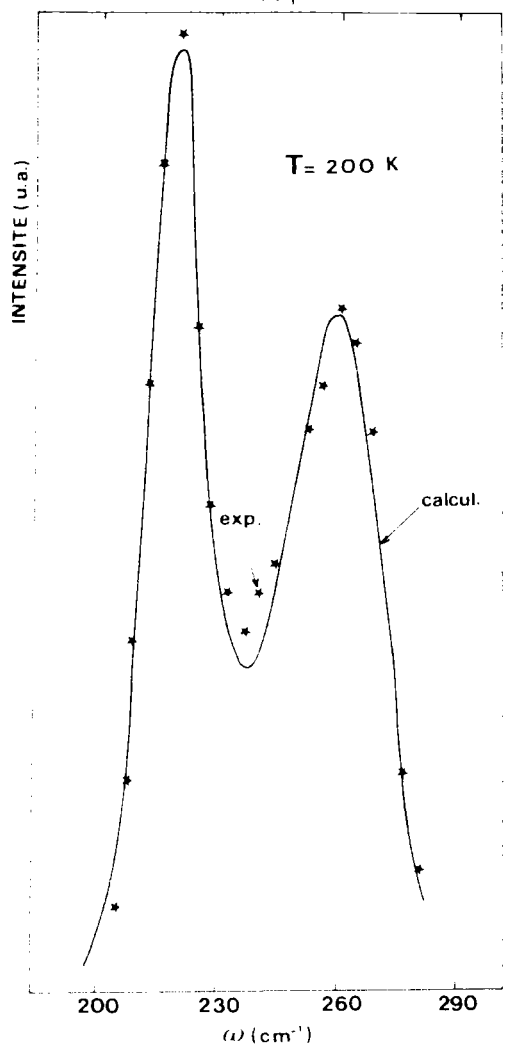


FIGURE 4.15 : Ajustement du spectre expérimentale à l'aide du profil de l'oscillateur amorti (Cf équation 4.2).

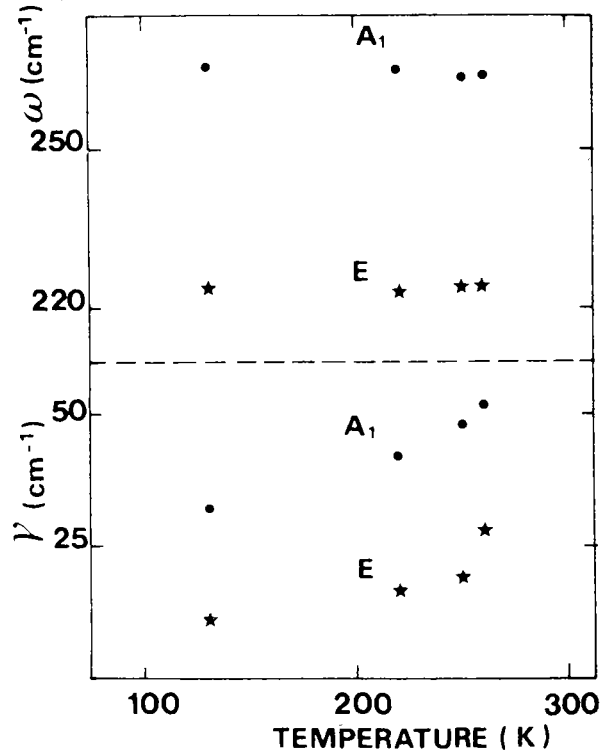


FIGURE 4.16 : Résultats de l'ajustement : dépendance en température de la fréquence et de l'amortissement des phonons rhomboédriques E (T01) et  $A_1$  (T01).

durs puisqu'ils ne font pas intervenir la même symétrie.

#### B.4. Etude en température vers la transition orthorhombique-quadratique.

On se propose de suivre le comportement des spectres b et c lorsqu'on augmente la température.

##### a) Spectre c.

Le spectre c mesuré à diverses températures dans la phase O est représenté sur la figure 4.17. Du côté des fréquences élevées, on n'observe aucun changement ni déplacement notable de la raie i ( $A_1$  (LO3)) en fonction de la température ; on retrouve cette raie pratiquement à la même fréquence dans le spectre de la phase Q. D'autre part, lorsque la température augmente, les raies g et h qui correspondent respectivement aux phonons  $B_1$  (TO3) et  $A_1$  (TO3) s'élargissent de sorte que la raie moins intense g n'apparaît plus que comme un épaulement de la bande h en phase Q. Dans cette gamme spectrale aucune modification nette du spectre liée au caractère 1er ordre n'apparaît à la transition O-Q.

On note un changement important avec la température du groupe de raies entre 200 et 320  $\text{cm}^{-1}$ , tant dans sa structure que dans sa forme générale. La raie e (mode  $A_1$  (TO4), située à 302  $\text{cm}^{-1}$  à température ambiante, reste fine à une fréquence presque inchangée dans la gamme de température étudiée ; elle a tendance à être obscurcie par les raies voisines qui à l'opposé s'élargissent avec la température. La raie d (mode  $A_2$ ) ne s'élargit et ne se déplace que très peu en fonction de la température, contrairement à la bande c qui se déplace vers les plus basses fréquences, et surtout s'amortit considérablement. Ainsi à peine visible sous la forme d'un épaulement de la raie d plus intense à température ambiante, le pic c devient de plus en plus intense avec la température de sorte qu'à 210 °C, c'est le pic d qui est difficilement observable. L'analyse quantitative de la raie c (mode  $A_1$  (TO1)) à l'aide d'un oscillateur (équation 4.2) est pratiquement impossible. Cela est dû en outre à la dissymétrie de cette bande du côté basse fréquence,

qui par ailleurs s'accroît avec la température. La raison de cette dissymétrie réside vraisemblablement dans la présence d'une raie supplémentaire  $p$  ( $B_1$  (T01)) à  $250 \text{ cm}^{-1}$  qui est bien résolue à basse température (figure 4.12) et qui s'élargit nettement quand la transition O-Q est approchée ainsi qu'on le verra plus loin. D'autre part, une contribution à l'intensité diffusée provenant de processus du second ordre ne peut être écartée dans ce domaine de fréquence ( $200 < \omega < 320 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette contribution a en effet été clairement mise en évidence à plus haute température en phase Q (voir plus loin). Enfin, il faut remarquer que c'est dans ce domaine de fréquence qu'a lieu la modification la plus importante du spectre Raman lors de la transition O-Q. En effet, à  $225 \text{ °C}$  on observe un pic très intense à  $280 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un épaulement à plus basse fréquence.

Du côté des très basses fréquences, on constate un élargissement important de la bande  $a$ , qui correspond au mode mou  $B_2$  (T01) au point où elle disparaît complètement dans la diffusion Rayleigh sous la forme d'un épaulement. Ce phénomène est lié à l'augmentation de l'amortissement de ce mode lorsque la température augmente. L'analyse détaillée de la dépendance en température de la fréquence propre et de l'amortissement de ce mode avait été fournie par Quittet et al (1981) et Bozinis et Scalabrin (1976) et reportée sur la figure 4.11.

En fait, la réponse basse fréquence du cristal est bien plus complexe ; elle est en effet constituée de plusieurs contributions dépendantes de la température, ainsi qu'on peut clairement l'observer sur la figure 4.18. Ainsi l'élargissement de la raie Raman  $B_2$  (T01) est accompagné par un accroissement important de la diffusion quasi-élastique lorsque la température augmente. Cette diffusion quasi-élastique peut être distinguée de la diffusion élastique (Rayleigh) qui possède sa propre dépendance en température : l'élargissement de la raie Rayleigh est faible dans le domaine de température considéré. Cette diffusion quasi-élastique consiste en un fond continu intense qui décroît en fréquence. Tel que l'on avait déjà constaté à température ambiante (figure 4.9), le spectre des raies Raman se superpose à ce fond continu. Sur les spectres enregistrés à  $100$  et  $200 \text{ °C}$  (figure 4.18) on peut clairement discerner les trois types de diffusion par les changements successifs de pente : la diffusion Rayleigh très étroite et très abrupte, la diffusion quasi-élastique beaucoup plus large en fréquence et la diffusion Raman du mode  $B_2$  (T01) qui se superpose sur celle-ci. Lorsque la transition

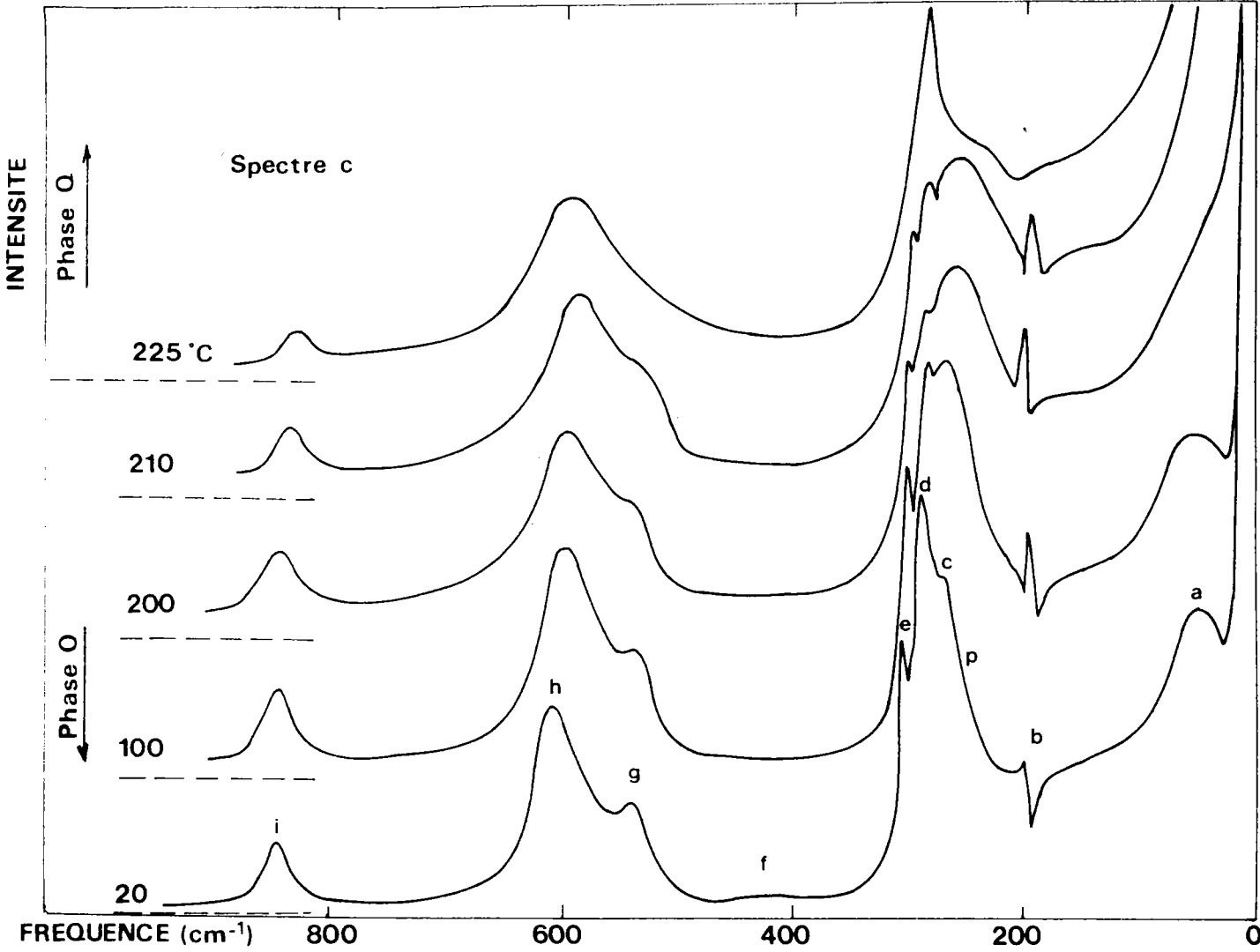


FIGURE 4.17 : Comportement en température du spectre c au voisinage et à travers la transition orthorhombique quadratique (220° C).

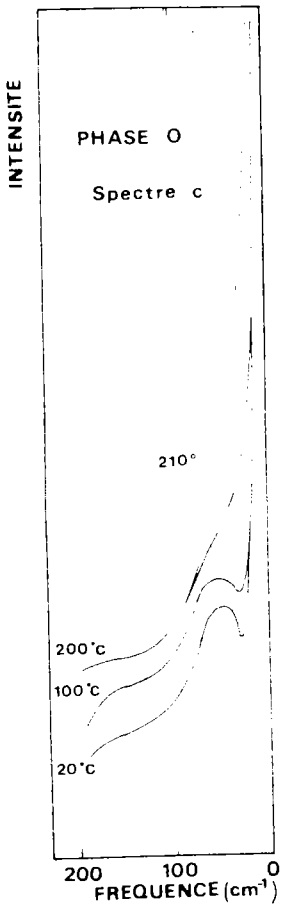


FIGURE 4.18 : Comportement en température du spectre basse fréquence au voisinage de la transition orthorhombique-quadratique (220° C). Ces résultats sont reportés en considérant le fond contenu sur le même niveau d'intensité.

O-Q est approchée, on ne peut plus distinguer la diffusion quasi-élastique de la diffusion du mode mou qui devient suramorti, de sorte que l'on observe un pic central très large (ou raie Raman diffuse). Ce pic central persiste de l'autre côté de la transition dans la phase Q, sans apparente discontinuité.

D'autre part, l'augmentation de la diffusion quasi-élastique est aussi particulièrement visible au niveau de la disparition progressive de l'effet d'interférence qu'il crée avec la raie  $A_1$  (T02) (figure 4.17) ; cette raie disparaît complètement sous la forme d'un épaulement à la transition O-Q.

L'analyse quantitative de la diffusion quasi-élastique est extrêmement délicate. En effet, elle se superpose à la diffusion très intense de la raie Raman correspondant au mode mou sans qu'on puisse évaluer la contribution de chaque diffusion. D'autre part, lorsque la température augmente, la contribution à la diffusion par des processus à 2 (ou plusieurs) phonons ne peut pas être exclue. Néanmoins, les faits observés ne peuvent pas être simplement expliqués par un simple effet de température, donc par l'augmentation du facteur  $n(\omega)$ . En effet, si on relève la hauteur de l'intensité diffusée pour différentes fréquences et plusieurs températures, on remarque que l'intensité à  $20 \text{ cm}^{-1}$  est presque inchangée entre l'ambiante et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (c'est la diffusion élastique). Par contre, l'intensité à  $50 \text{ cm}^{-1}$  voit sa valeur doubler entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (en phase O) et  $215 \text{ }^\circ\text{C}$  (juste au-dessus de la transition O-Q) ; de plus, cet accroissement de l'intensité (à  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) semble s'accélérer au voisinage de la transition.

#### b) Spectre b.

Nous avons suivi le comportement en température du spectre b (figure 4.8) qui fournit principalement les raies  $B_1$  (T0), de l'ambiante jusqu'à la transition O-Q. La figure 4.19 représente la partie  $0 < \omega < 350 \text{ cm}^{-1}$  de ce spectre enregistré dans les mêmes conditions pour les températures  $60$  et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour la partie du spectre  $350 < \omega < 900 \text{ cm}^{-1}$  on observe en température des effets analogues à ceux discutés pour le spectre c. Il faut tout d'abord noter à basse fréquence l'augmentation et l'élargissement important de la diffusion quasi-élastique avec la température. La contribution de la diffusion de la raie 1er ordre  $B_2$  (T01) ne peut être invoquée dans le cas de cette configuration, contrairement à ce qui se passe dans le spectre b,

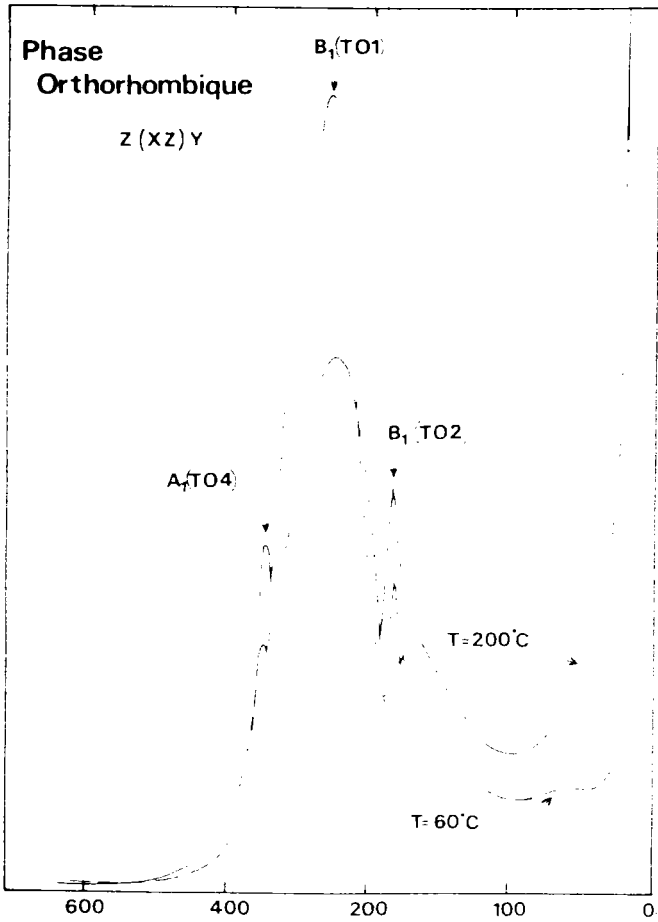


FIGURE 4.19 : Evolution du spectre  $B_1(TO)$  en fonction de la température dans la phase orthorhombique.

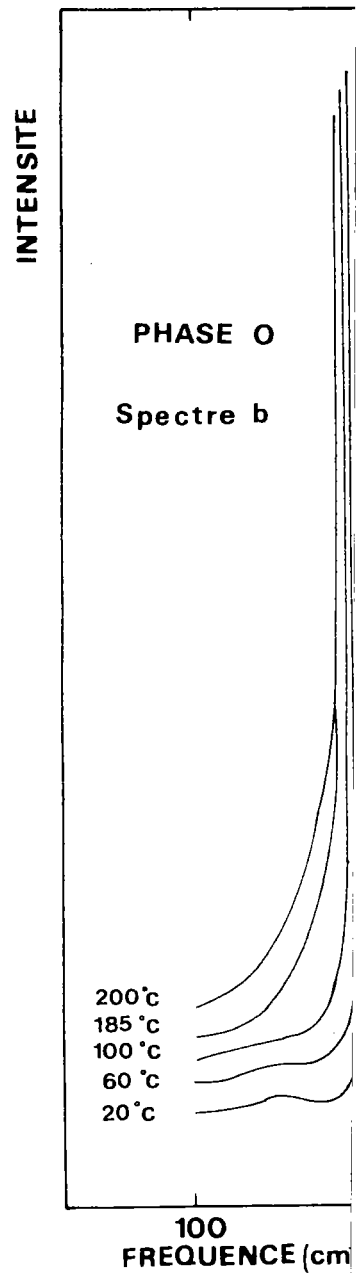


FIGURE 4.20 : Dépendance en température de la diffusion quasi-élastique au voisinage de la transition O-Q pour la configuration b.

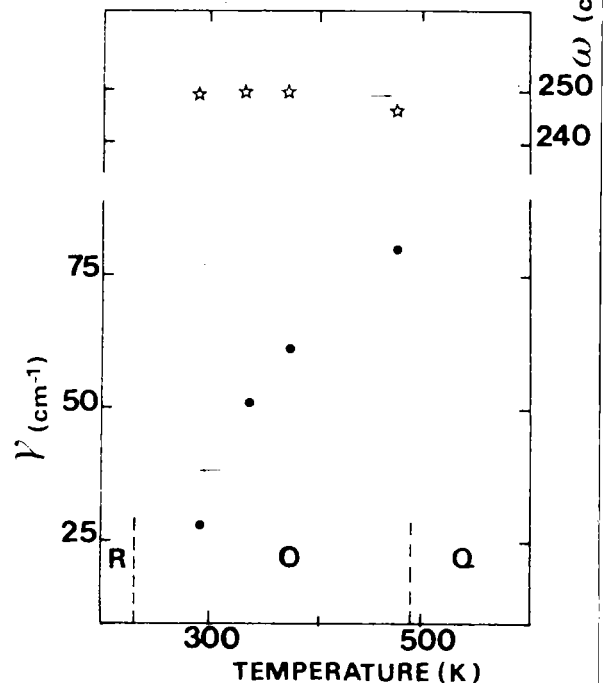
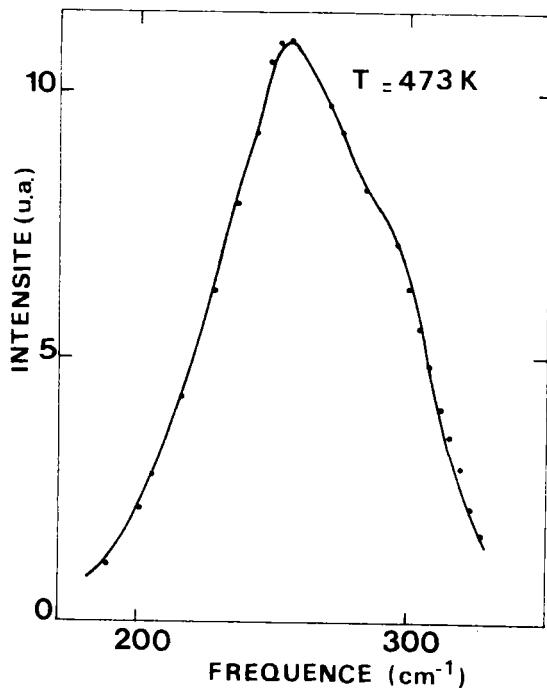


FIGURE 4.21 : Résultats d'ajustement sur le spectre b : variation en température de la fréquence et de l'amortissement du mode  $B_1(TO1)$ .



car elle n'intervient que sous l'aspect d'une faible bosse à 60 °C uniquement. L'augmentation et l'élargissement de la diffusion quasi-élastique sont mis particulièrement en évidence sur la figure 4.20 où les spectres sont reportés pour plusieurs températures avec la même ligne de base ; il semble même que les effets observés s'accélèrent au voisinage de la transition. D'autre part, si on revient à la figure 4.19, on peut noter que l'intensité de la raie à  $193 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$  (T02)) augmente avec la température tandis que celle de la raie  $B_1$  (T01) qui est bien plus importante à température ambiante, diminue nettement. En fait, l'intensité intégrée de cette bande  $B_1$  (T01) augmente légèrement. Son élargissement témoigne donc d'un accroissement de l'amortissement de ce mode dur. Les résultats des calculs effectués à l'aide de l'équation 4.2 et reportés sur la figure 4.21 le montrent clairement, en plus de la légère diminution de la fréquence.

Tandis que la raie "parasite"  $A_1$  (T04) située à  $298 \text{ cm}^{-1}$  à  $T = 20 \text{ °C}$ , subsiste en température avec une fréquence à peu près constante, le pic  $B_1$  (T04) visible à  $270 \text{ cm}^{-1}$  à l'ambiante (figure 4.8) disparaît rapidement dans le pic plus intense et plus large  $B_1$  (T01) ; cette raie  $B_1$  (T04) est responsable de la légère dissymétrie de la bande  $B_1$  (T01) constatée du côté haute fréquence pour  $T = 60 \text{ °C}$ . Enfin, le curieux épaulement, du côté basse fréquence de la raie  $B_1$  (T02), déjà constaté à l'ambiante, s'accroît avec la température ; il est probablement provoqué par l'effet d'interaction avec le pic  $B_1$  (T01) qui s'élargit nettement.

#### B.5. Etude en phase quadratique.

##### a) Etude en température sur un échantillon polydomaine.

En plus des expériences effectuées sur un cristal rendu monodomaine dans la phase Q et reportées plus loin, nous avons continué l'étude en température du spectre de référence c de la phase O (figure 4.9) dans la phase Q et à travers la transition Q-C. Bien entendu, comme aucune précaution particulière n'avait été prise lors du passage de la transition O-Q, l'échantillon étudié était polydomaine dans la phase Q. Afin de pouvoir effectuer certaines comparaisons, nous avons maintenu les mêmes conditions expérimentales durant toutes les mesures.

Le spectre obtenu pour quelques températures est reporté sur la

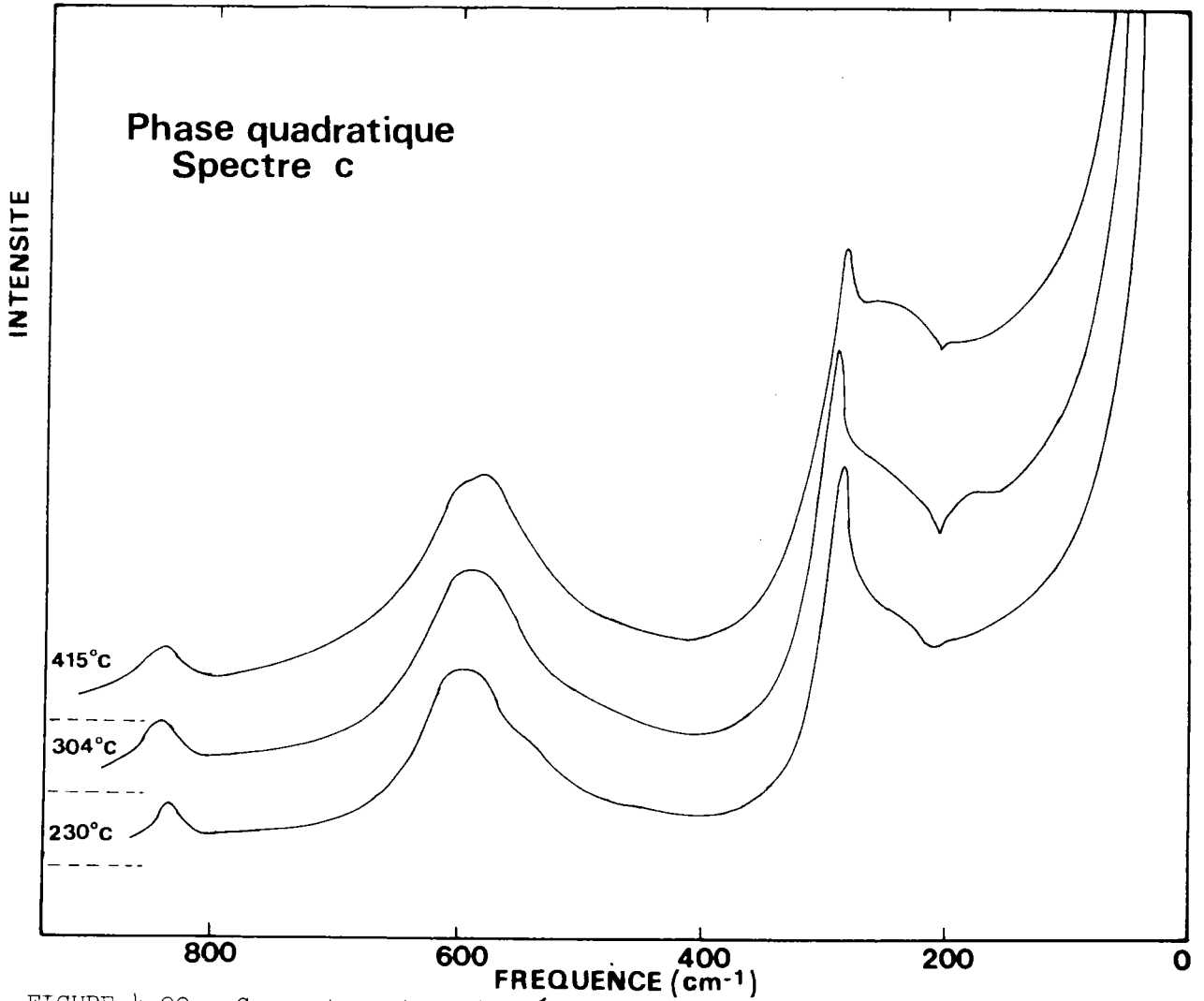


FIGURE 4.22 : Comportement en température du spectre c dans la phase quadratique. Ces mesures ont été effectuées sur un cristal polydomaine.

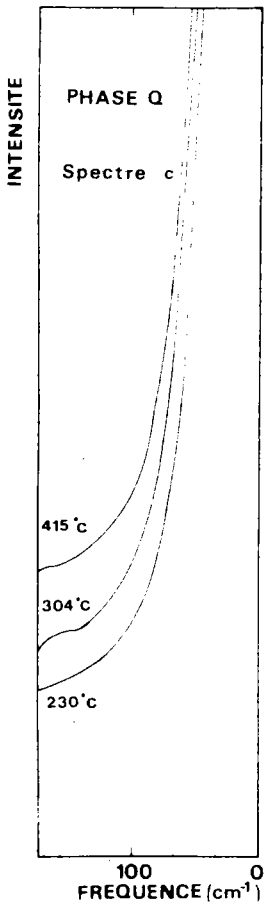


FIGURE 4.23 : Evolution en température de la partie basse fréquence du spectre c dans la phase Q.

figure 4.22 en ce qui concerne tout le domaine de fréquence étudiée ( $0 < \omega < 900 \text{ cm}^{-1}$ ) et sur la figure 4.23 pour la partie basse fréquence uniquement. Dans cette dernière figure, il est à noter que les spectres sont représentés sans être décalés, ce qui permet de comparer leur intensité en fonction de la température et de la fréquence. On remarque ainsi aisément que la diffusion quasi-élastique continue à augmenter en fonction de la température, comme dans la phase O (figure 4.18). Du même coup, elle s'étale davantage en fréquence comme on peut le constater sur la figure ; ainsi l'effet de cette diffusion se fait sentir au-delà de  $900 \text{ cm}^{-1}$  à  $415 \text{ }^\circ\text{C}$  alors qu'il était pratiquement limité à  $450 \text{ cm}^{-1}$  à  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ . Son effet se manifeste par une contribution additionnelle à l'intensité du signal.

La température a aussi pour conséquence un accroissement considérable de l'intensité de bandes larges qu'il y a lieu de considérer comme dues à un processus de 2ème ordre. C'est le cas des bandes situées autour de  $120$ ,  $170$  et  $240 \text{ cm}^{-1}$  qui voient leur intensité augmenter considérablement avec la température. Ces bandes obscurcissent les raies du 1er ordre qui sont attendues mais dont l'intensité s'accroît moins vite. La seule raie qui semble effectivement du 1er ordre dans le domaine basse fréquence est le pic situé à  $285 \text{ cm}^{-1}$ . Son intensité n'augmente que faiblement avec la température de sorte qu'il apparaît de plus en plus recouvert par les bandes du second ordre.

A plus haute fréquence, on trouve encore une large bande autour de  $600 \text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement du côté basse fréquence ; lorsque la température s'accroît, l'épaulement disparaît dans la bande qui s'élargit nettement. Le caractère 1er ou 2ème ordre de cette bande est difficile à déterminer, probablement en raison de la superposition dans le même domaine de fréquence de raies du 1er et du 2ème ordre. Enfin, le pic à  $840 \text{ cm}^{-1}$  du premier ordre est pratiquement insensible à la température.

#### b) Généralités de l'étude du cristal monodomaine.

Comme aucune expérience de diffusion Raman n'avait été reportée dans la phase Q, une attention très particulière a été portée à l'étude de cette phase, en essayant d'obtenir un cristal monodomaine à haute température, indispensable à l'analyse de nos mesures. A cette fin, un échantillon de  $\text{KNbO}_3$  aux faces apparentes perpendiculaires aux axes pseudocubiques fut

orienté dans un four avec la direction désirée de l'axe quadratique c vertical. De plus, un champ électrique important fut appliqué selon les faces (001) lors du passage de la transition O-Q. Comme les électrodes ne doivent pas être dans le faisceau de lumière, une telle orientation limite le nombre de configurations à l'aide desquelles on peut mesurer les fréquences des modes de vibration.

On rappelle (cf Annexe B) que la décomposition des modes à  $q = 0$  suivant les représentations irréductibles s'écrit dans la phase quadratique :

$$T_{\Gamma} = 4 A_1 (Z) + B_1 + 5 E^{(2)} (X, Y)$$

où les lettres entre parenthèses indiquent la direction de la polarisation des modes selon les axes de la maille quadratique. Trois de ces modes sont acoustiques :  $A_1 + E^{(2)}$ . On rappelle d'autre part que l'exposant (2) exprime la double dégénérescence du mode. Tous les modes optiques possèdent une activité Raman et présentent les tenseurs dérivés de polarisabilité suivants :

$$\alpha (A_1) = \begin{pmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & b \end{pmatrix}$$

$$\alpha (B_1) = \begin{pmatrix} c & . & . \\ . & c & . \\ . & . & . \end{pmatrix}$$

$$\alpha (E_x) = \begin{pmatrix} . & . & d \\ . & . & . \\ d & . & . \end{pmatrix}$$

$$\alpha (E_y) = \begin{pmatrix} . & . & . \\ . & . & d \\ . & d & . \end{pmatrix}$$

Pour  $q \neq 0$  l'action du champ électrostatique associé aux phonons polaires permet de séparer les composantes LO et TO de chaque mode ; le phonon  $B_1$  non polaire n'est pas soumis à une telle interaction.

Les configurations de diffusion suivantes ont été utilisées lors de nos expériences :

Y (ZX)  $\bar{Y}$  qui fournit les modes E (TO)

X (ZX) Y qui donne les modes E mixtes, c'est-à-dire polarisés selon l'axe x et se propageant dans le plan (xy) à 45 ° de x

X (ZZ) Y qui fournit les modes  $A_1$  (TO)

Y (XX)  $\bar{Y}$  qui donne les modes  $A_1$  (TO) et  $B_1$ .

L'exploitation des résultats obtenus s'avère délicate car chaque

spectre est contaminé plus ou moins par des bandes larges provenant probablement de processus de diffusion au 2ème ordre, ainsi que par des raies 1er ordre provenant d'une symétrie différente qui est en principe exclue. Tout d'abord, malgré les précautions apportées au passage de la transition O-Q, nous n'avons aucunement l'assurance que le cristal est globalement monodomaine. Une fois la transition passée, il est en effet impossible de contrôler le caractère monodomaine de l'échantillon placé dans le four. Le seul moyen dont nous disposons consiste à mesurer le spectre Raman pour diverses configurations géométriques.

La figure 4.24 représente le spectre complètement dépolarisé juste au-dessus de la transition O-Q. Après une large diffusion diffuse à basse fréquence, déjà présente en phase O et discutée dans les paragraphes ci-dessus, le spectre est constitué d'un épaulement près de  $140 \text{ cm}^{-1}$ , puis de trois pics à environ  $190$ ,  $260$  et  $285 \text{ cm}^{-1}$  et enfin d'une large bande autour de  $600 \text{ cm}^{-1}$  masquant un épaulement du côté des basses fréquences. Comme on le verra plus loin, les spectres mesurés dans les diverses configurations apparaissent différents entre eux et sensiblement différents du spectre dépolarisé qui rassemble normalement toutes les raies possibles.

Au vu de l'effet notable de la polarisation du faisceau lumineux sur le spectre Raman, on peut affirmer que le cristal étudié est en grande partie monodomaine dans la phase quadratique. Néanmoins, on ne peut pas complètement exclure, même sur une faible partie du volume cristallin étudié, la présence d'un autre domaine ferroélectrique dont la paroi, en réfléchissant une partie du faisceau incident créerait un nouveau faisceau de vecteur d'onde  $k'_i \neq k_i$ ; ce faisceau serait alors diffusé et recueilli dans le spectromètre avec un vecteur d'onde  $k'_f \neq k_f$ . Le transfert de vecteur d'onde serait donc différent de celui qui est initialement attendu et donnerait ainsi lieu à un pic parasite qui ne correspondrait pas à la géométrie de diffusion considérée. On considère que cette possibilité, même si elle existe, est minime et que de toutes façons, elle ne donnerait lieu qu'à des structures de faible intensité.

Toutefois, même si on néglige l'effet des domaines, ou des défauts et impuretés qui peuvent également briser les règles de sélection, la contamination des spectres polarisés par des pics parasites existe de manière non négligeable. Nous estimons, comme dans la phase O, que pour une part la contamination des spectres est provoquée par une dépolarisation partielle du faisceau dans le cristal biréfringent en phase Q. Mais plus encore que cette contami-

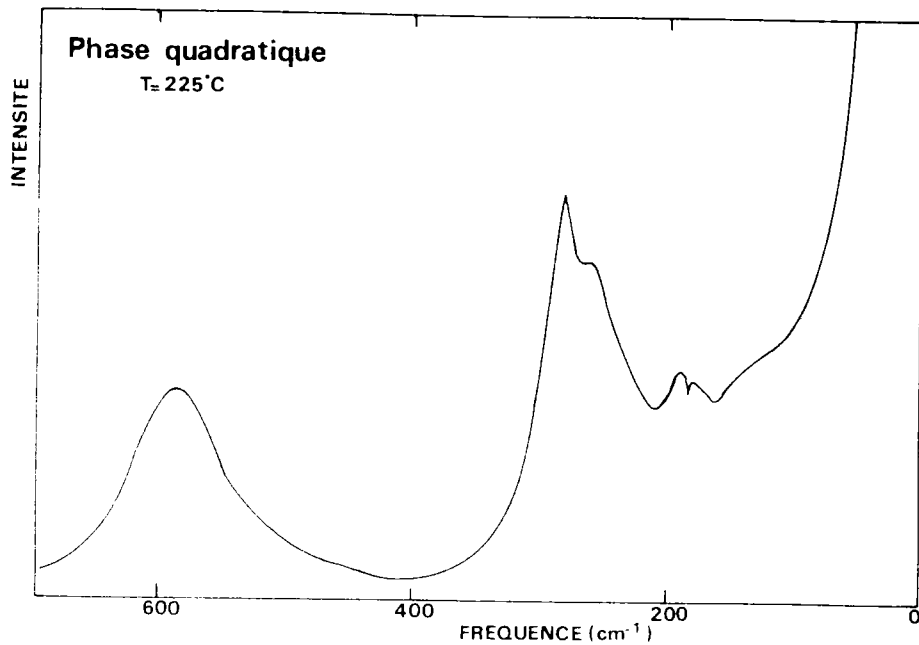


FIGURE 4.24 : Spectre Raman dépolarisé mesuré juste au-dessus de la transition O-Q ( $220^{\circ}\text{C}$ ) sur un cristal monodomaine.

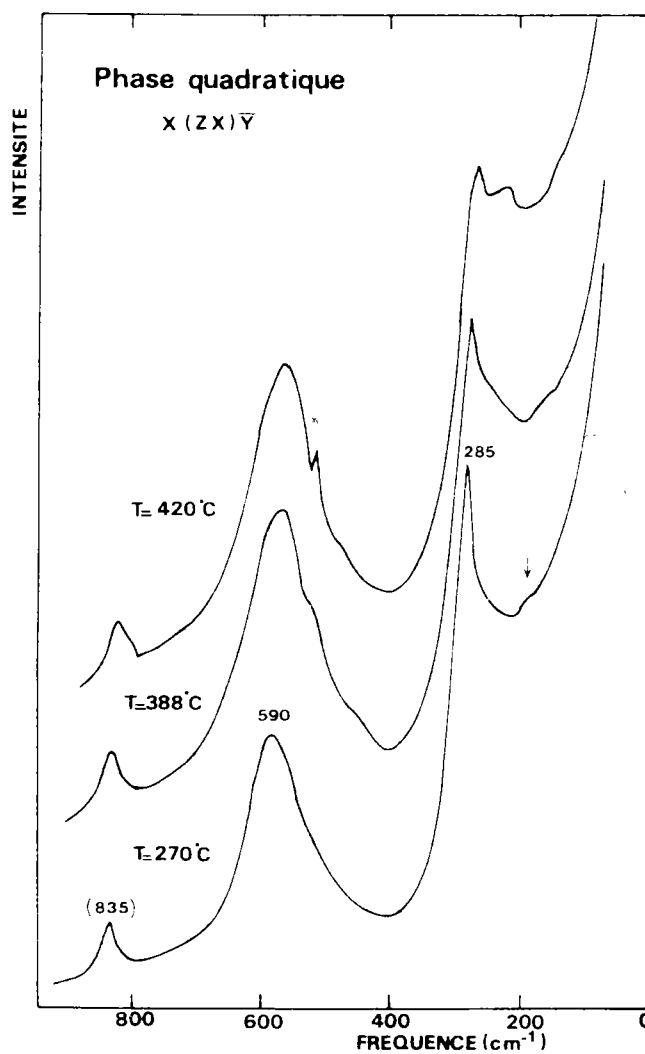


FIGURE 4.25 : Spectre E (TO) dans la phase quadratique mesuré pour trois températures.

nation par des raies 1er ordre d'une symétrie différente, les spectres sont pollués par une forte diffusion qu'il y a lieu de considérer comme du 2ème ordre, ainsi qu'on le démontrera plus loin (Chapitre V). Ici on se réfèrera uniquement à la dépendance en température de l'intensité intégrée des raies observées pour prédire, comme précédemment, leur caractère 1er ou 2ème ordre.

L'élargissement des raies causé par l'effet normal de la température mais surtout l'intervention d'une forte diffusion diffuse et celle d'intenses bandes du second ordre empêche la détermination précise des fréquences des modes de vibration dans la phase quadratique.

### c) Spectres E.

Les phonons E (T0) ont été détectés par rétrodiffusion dans la configuration Y (ZX)  $\bar{Y}$ . La figure 4.25 représente le spectre enregistré pour différentes températures. Le signal basse fréquence réside dans une raie centrale très large et centrée sur 0 ; elle avait été préalablement observée au voisinage de la transition 0-Q (figure 4.17, 4.18). Il est constitué par une importante diffusion diffuse et un mode mou très amorti, qui ne peuvent plus être discernés pour les températures correspondant à la phase Q. Le mode mou préalablement détecté par diffusion inélastique de neutrons (§ A.2) ne peut donc être déterminé dans cette phase au moyen de la diffusion Raman. Un mode mou sous la forme d'une raie centrale fut également observé dans la phase Q de BaTiO<sub>3</sub>, par exemple par Scalabrin et al (1977).

La diffusion diffuse obscurcit une grande partie du spectre et empêche en particulier l'observation de la raie E (T02) attendue près de 190 cm<sup>-1</sup> d'après nos résultats neutroniques. D'autre part, on a déjà remarqué (figure 4.22, 4.23) que cette diffusion s'étend davantage lorsque la température augmente et que son effet peut se faire sentir jusqu'à 900 cm<sup>-1</sup>.

A 270 °C le spectre Y (ZX)  $\bar{Y}$  présente après un épaulement un pic très intense et bien défini à 285 cm<sup>-1</sup> ; cette raie est assignée au mode E (T04). A plus haute fréquence, on observe après un épaulement une large bande centrée sur 590 cm<sup>-1</sup> et supposée due au mode E (T03), ainsi qu'un pic à 835 cm<sup>-1</sup> correspondant à E (L03).

Lorsque la température augmente, en plus de l'intensification de la diffu-

sion diffuse déjà notée, on remarque l'apparition progressive de deux bandes autour de 150 et 240  $\text{cm}^{-1}$ . L'accroissement de leur intensité avec la température, plus rapide que celle de la raie 1er ordre E (T04), montre le caractère 2ème ordre de ces bandes. C'est cette contribution du 2ème ordre qui rend dissymétrique le pic E (T04) à 270 °C. Ce pic semble rester pratiquement à la même fréquence dans toute la phase Q.

La contribution de la diffusion du 2ème ordre intervient aussi à plus haute fréquence où, entre 400 et 700  $\text{cm}^{-1}$  elle s'ajoute aux raies du 1er ordre. Elle est particulièrement visible sur les spectres enregistrés à 390 et 420 °C, où elle donne lieu à un épaulement des côtés basse et haute fréquences à côté des pics observés à 520 et 590  $\text{cm}^{-1}$  ; le pic à 520  $\text{cm}^{-1}$  est vraisemblablement dû à une symétrie différente.

La diffusion à angle droit X (ZX) Y fournit les phonons E de caractère mixte, c'est-à-dire ni purement L0, ni purement T0 ; la fréquence de tels phonons doit donc se situer entre les fréquences T0 et L0 correspondantes.

La figure 4.26 représente la partie basse fréquence du spectre enregistré pour cette configuration à 240 et 410 °C ; elle fournit également une comparaison avec le spectre E (T0) pour 410 °C. Comme ces spectres ont été mesurés avec une meilleure résolution que précédemment, ils permettent d'observer la 2ème raie E, près de 185  $\text{cm}^{-1}$  pour le phonon mixte et près de 190  $\text{cm}^{-1}$  pour le phonon T0. D'après le principe énoncé plus haut, ce fait relève d'une anomalie qui sera discutée plus loin lors de l'exposé des mesures infrarouges. Les expériences en température mettent de nouveau en évidence les bandes larges du 2ème ordre autour de 180 et 240  $\text{cm}^{-1}$ , à côté du pic intense du 1er ordre, qui correspond au mode E mixte (4) et qui est situé à 285  $\text{cm}^{-1}$  pour T = 240 °C.

#### d) Spectres A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>.

La diffusion à 90 ° X (ZZ) Y permet d'observer uniquement les modes A<sub>1</sub> (T0) tandis que la rétrodiffusion Y (XX)  $\bar{Y}$  implique également les phonons B<sub>1</sub>. Les deux spectres correspondants enregistrés pour 270 °C sont comparés sur la figure 4.27. Le spectre A<sub>1</sub> (T0) montre un léger épaulement à 185  $\text{cm}^{-1}$  dû vraisemblablement au phonon A<sub>1</sub> (T02), un creux à 200  $\text{cm}^{-1}$  qui est peut-être une rémanence de l'interférence de Fano observée en phase 0, puis après une bosse du 2ème ordre qui s'intensifie avec la température, un



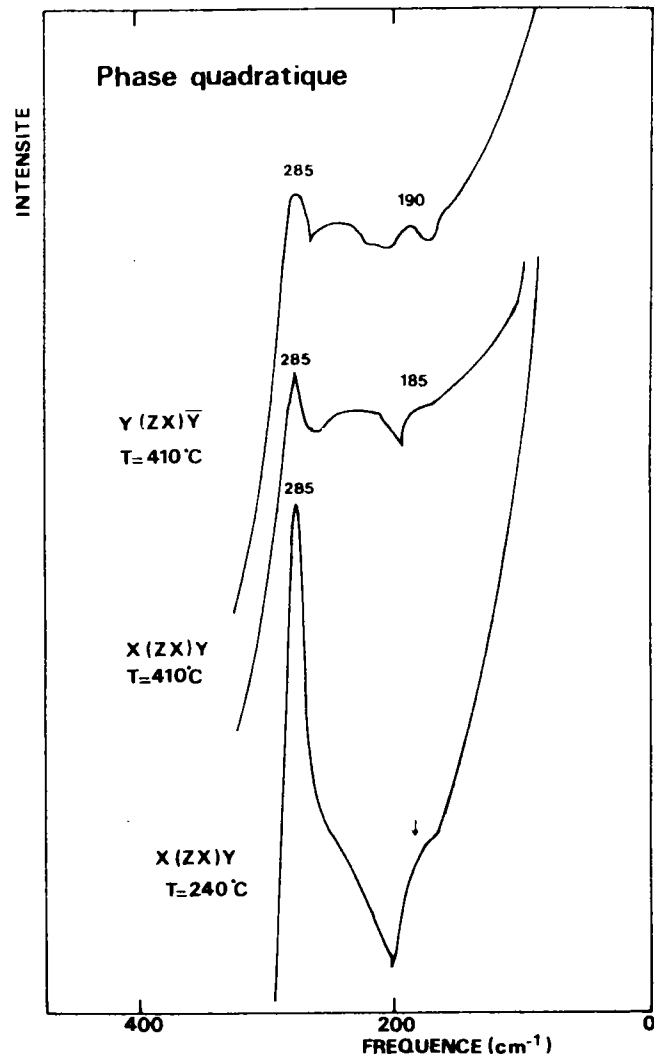


FIGURE 4.26 : Comparaison des profils de raie correspondant aux phonons E de polarisation mixte (configuration X (ZX) Y) et aux phonons E purement transverses (configuration Y (ZX)  $\bar{Y}$ ).

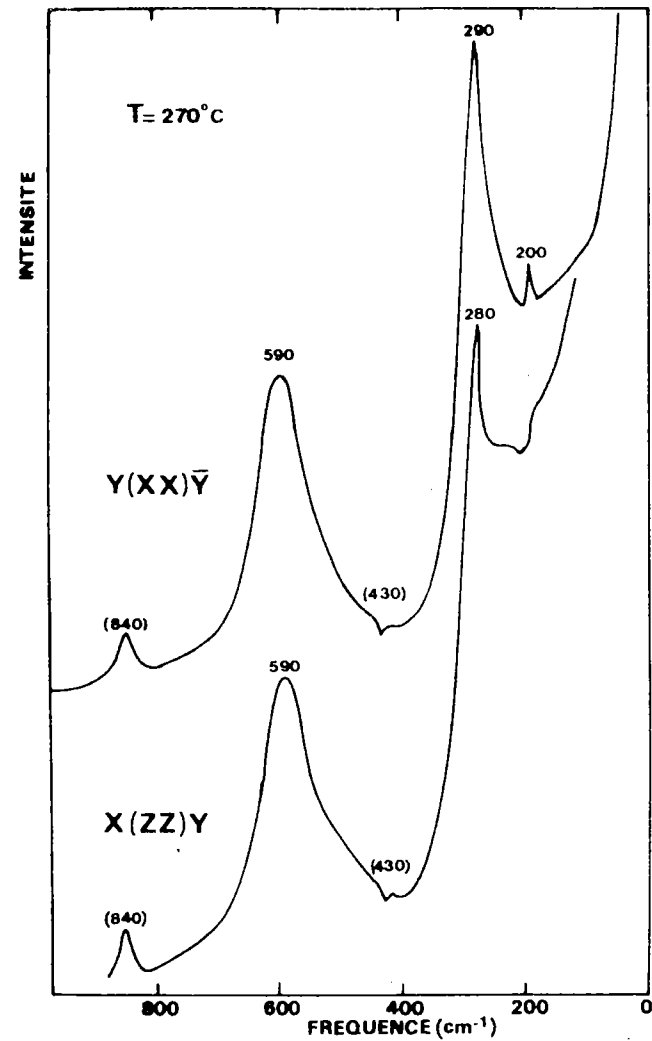


FIGURE 4.27 : Comparaison des spectres  $A_1$  (TO) (configuration X (ZZ)  $\bar{Y}$ ) et  $A_1$  (TO) +  $B_1$  (configuration Y (XX)  $\bar{Y}$ ).

pic bien défini et symétrique à la fréquence  $280 \text{ cm}^{-1}$  dû au mode dur  $A_1$  (T01). Ensuite, ce spectre présente un léger effet d'interférence avec le phonon  $A_1$  (L01) vers  $430 \text{ cm}^{-1}$  puis une bande large centrée sur  $590 \text{ cm}^{-1}$  très dissymétrique du côté basse fréquence, causé par le mode  $A_1$  (T03). Enfin on trouve une petite raie  $A_1$  (L03) à  $840 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre  $Y$  (XX)  $\bar{Y}$  présente quant à lui un épaulement du 2ème ordre autour de  $140 \text{ cm}^{-1}$ , un pic de faible intensité à  $200 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $A_1$  (T02) et un pic à  $290 \text{ cm}^{-1}$  qui est large, très intense et dissymétrique du côté basse fréquence. Cette forme particulière de ce pic est causée par la superposition de la raie  $B_1$ , effectivement à  $290 \text{ cm}^{-1}$  et de la raie  $A_1$  (T01) légèrement plus basse ( $280 \text{ cm}^{-1}$ ).

Des spectres analogues déterminés dans les mêmes configurations ont été obtenus pour la phase Q de  $\text{BaTiO}_3$  (Scalabrin et al 1979).

Il est à noter que bien qu'aucune des deux configurations ne puisse détecter en principe le mode mou E (T01), le signal basse fréquence est extrêmement intense et étendu. En fait, il se réduit dans ce cas à la diffusion quasi-élastique, comme dans le spectre des modes  $B_1$  (T0) de la phase O (figure 4.20). De plus, comme la température est bien plus élevée, on est obligé d'admettre en plus dans ce domaine des basses fréquences, la contribution de la diffusion du 2ème ordre, qui suit certaines règles de sélection et qui peut par exemple impliquer le mode mou E (T01) dans un processus à deux phonons.

#### B.6. Etude en température à travers la transition quadratique-cubique.

Nous avons mesuré le comportement en température du spectre c à travers la transition Q-C puis dans la phase cubique. Ce même spectre a été reporté en fonction de la température depuis l'ambiante (figure 4.9) dans la phase O au voisinage de la transition O-Q (figure 4.17, 4.18) dans la phase Q (figures 4.22 et 4.23) et ce en maintenant inchangées les conditions expérimentales afin de faciliter la comparaison.

La plupart des aspects constatés plus haut dans les autres phases subsiste et s'accroît même dans la phase C. Mais la première observation que l'on peut faire est la présence inattendue d'un spectre très intense dans la phase C (figure 4.28 et 4.29). Or, en principe dans la phase cubique toutes les raies du 1er ordre sont invisibles car le cristal est centro-

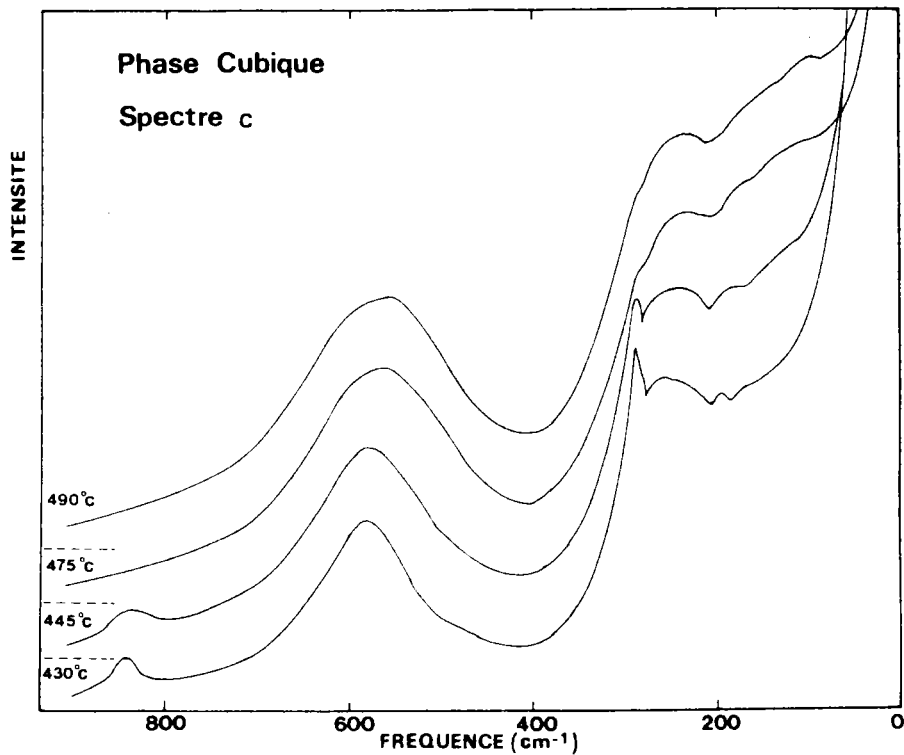


FIGURE 4.28 : Comportement en température du spectre c au-dessus de la transition quadratique-cubique (430°C).

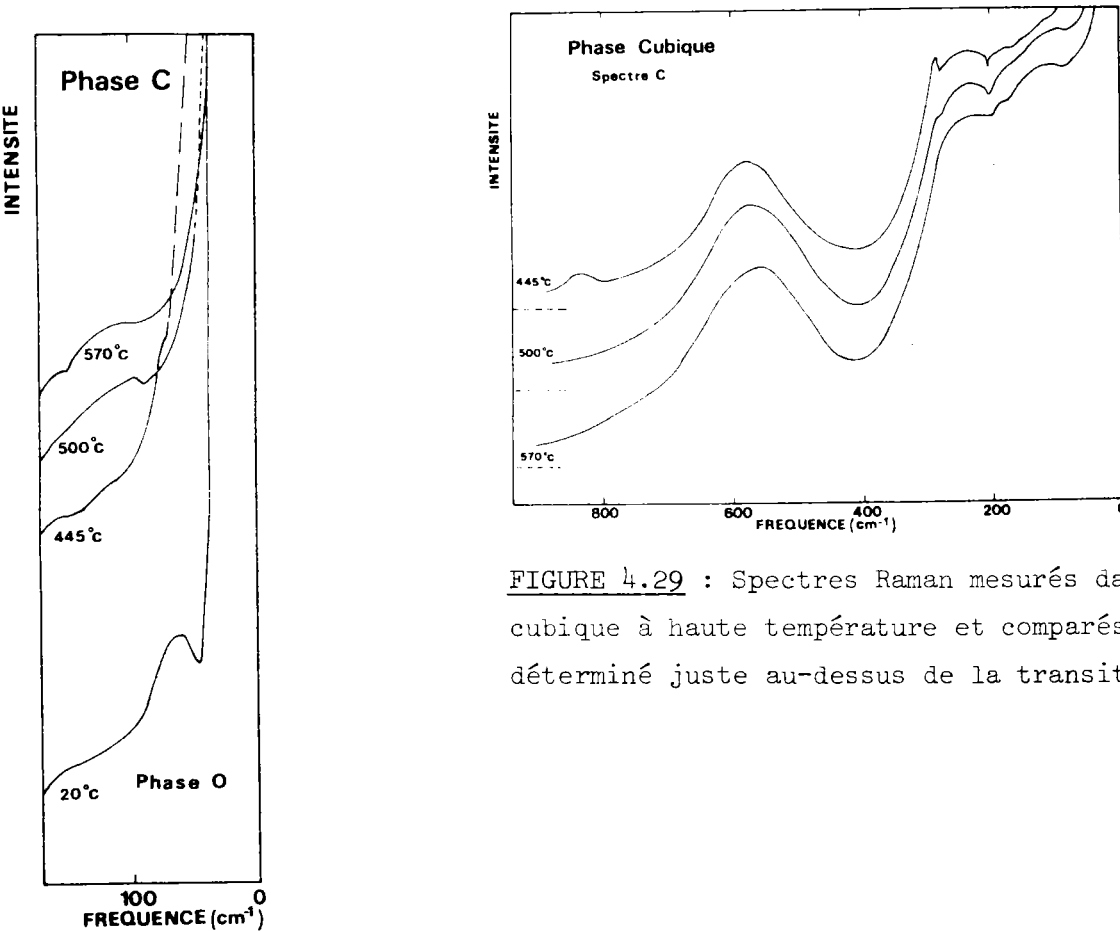


FIGURE 4.29 : Spectres Raman mesurés dans la phase cubique à haute température et comparés au spectre déterminé juste au-dessus de la transition Q-C (430° C).

FIGURE 4.30 : Variation en température de la diffusion quasi-élastique dans la phase cubique. Le spectre correspondant mesuré à température ambiante est reporté à titre de comparaison.

symétrique. L'existence d'un spectre important dans la phase cubique semble d'ailleurs être une particularité de nombreux composés  $ABO_3$  à structure perovskite. Cette anomalie est l'objet de nombreuses controverses (par exemple pour  $BaTiO_3$  : Barbosa et al 1972, Quittet et Lambert 1973). Trois hypothèses sont en général avancées. D'une part, la diffusion du second ordre, qui elle est autorisée, peut donner lieu à un tel spectre si elle est particulièrement intense. D'autre part, la présence d'impuretés dans le cristal mais aussi l'existence d'un désordre inhérent à la structure peut provoquer la rupture des règles de sélection, de sorte que tous les phonons dans toute la zone de Brillouin sont visibles sous la forme d'un spectre type densités d'états.

Or si on compare les spectres reportés dans les figures 4.22 et 4.28 de part et d'autre de la transition Q-C (430 °C) on s'aperçoit de l'apparente continuité du spectre Raman en fonction de la température en dépit du caractère 1er ordre de la transition constaté par d'autres méthodes expérimentales (Chapitre III). On en conclut donc que le spectre Raman dans la phase C a la même origine que celui observé dans la phase Q, à savoir à la fois une diffusion du 1er ordre par des modes centre de zone et une diffusion du 2ème ordre. Ainsi, les bandes larges du second ordre autour de 120, 170 et 240  $cm^{-1}$ , à peine observables à 300 °C dans la phase Q, continuent à s'accroître nettement dans la phase C jusqu'à constituer à 570 °C l'ensemble du signal entre 50 et 400  $cm^{-1}$ . De même la bande autour de 600  $cm^{-1}$  continue à s'élargir progressivement en même temps qu'elle se déplace vers les plus basses fréquences lorsque la température augmente. A 570 °C, cette bande couvre tout le spectre entre 400 et 900  $cm^{-1}$ .

Si à présent on observe le comportement de la partie basse fréquence du spectre, reportée sur la figure 4.30, on remarque que la diffusion quasi-élastique continue à augmenter et à s'élargir considérablement. Cet effet est mis particulièrement en évidence si on compare les spectres "extrêmes" enregistrés à 20 et 570 °C avec la même échelle. En ce qui concerne l'extension en fréquence du fond continu, on constate qu'à 20 °C les intensités à 400 et 800  $cm^{-1}$  sont identiques et égales au bruit de fond (du cristal) (figure 4.9) ; par contre, l'écart entre ces intensités devient très important à 570 °C et le bruit de fond ne se retrouve qu'à plus de 1000  $cm^{-1}$  (figure 4.29). Encore plus que dans la phase Q, il est nécessaire de considérer que l'intense diffusion du second ordre contribue à augmenter le signal à basse fréquence. D'autre part, il est à noter (figure 4.30) que la

diffusion Rayleigh (élastique) cesse de s'élargir avec la température en phase C ; ainsi à 570 °C on retrouve l'intensité de la raie Rayleigh pour 20 °C. Cette apparente anomalie peut être due au fait que, la diffusion élastique étant sensible aux domaines FE et aux autres imperfections, ces effets disparaîtraient en raison de la symétrie cubique.

A l'opposé de la présence des bandes larges du second ordre, la persistance dans la phase C de pics du 1er ordre de la phase Q, à 285 et 830  $\text{cm}^{-1}$ , a de quoi surprendre (figure 4.28). Si le pic à 830  $\text{cm}^{-1}$  disparaît du spectre à partir de 460 °C, la raie à 285  $\text{cm}^{-1}$  subsiste à la même fréquence jusqu'à 500 °C, donc jusqu'à 70 ° au-dessus de la transition Q-C. Au-dessus de cette température, cette raie disparaît dans le signal intense créé à la fois par la diffusion quasi-élastique et par les processus du second ordre (figure 4.29). Il en est certainement de même à 460 °C pour la raie à 840  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont reproductibles après plusieurs cycles successifs autour de la transition ; ils apparaissent de la même manière que l'on augmente ou que l'on diminue la température.

Il est à noter qu'après avoir augmenté avec la température dans la phase Q jusqu'à la transition, l'intensité de la raie du 1er ordre à 285  $\text{cm}^{-1}$  décroît dans la phase C.

A propos de la persistance de cette raie de la phase Q dans la phase C, il peut se poser a priori trois questions :

1°) Est-ce effectivement une raie du 1er ordre ? La forme du pic, la dépendance en température de son intensité ainsi que la continuité du spectre à la transition Q-C nous incitent à le penser. Une autre indication sera donnée plus loin (Chapitre V) par le calcul du spectre du second ordre dans la phase C.

2°) Quelle est la symétrie du mode quadratique qui correspond à la raie à 285  $\text{cm}^{-1}$  ? L'assignation est difficile car dans la phase Q on a trouvé dans les spectres polarisés plusieurs raies proches de cette fréquence ; elles correspondent aux phonons  $B_1$ , E (T04) et  $A_1$  (T01). La forme relativement large de la raie observée dans le spectre c semble indiquer qu'elle provient du mode dur  $A_1$  (T01) car les phonons numérotés 4 provenant du mode silencieux de la phase cubique donnent lieu à des raies fines.

3°) Cette raie du 1er ordre correspondant à un mode centre de zone dur ou silencieux ne peut-elle pas être activée en phase C, par exemple par des impuretés dans le cristal ? On verra plus loin, à l'aide des mesures infra-

rouges dans la phase cubique qu'il n'existe aucun phonon centre de zone qui puisse être activé près de cette fréquence. La raie observée semble donc être intrinsèquement une raie de la phase Q.

## C. MESURES ET RESULTATS DE REFLECTIVITE INFRAROUGE.

### C.1. Généralités.

#### a) Objet des expériences.

En plus des expériences de diffusion Raman, nous avons effectué des mesures de réflectivité infrarouge afin d'étudier le comportement dans les différentes phases des modes de vibration pour  $q = 0$ . Cette technique est indispensable à l'investigation de la phase cubique pour laquelle les trois modes optiques centre de zone  $F_{1u}^{(3)}$  présentent uniquement une activité infrarouge. Or l'étude de cette phase C est fort utile à la compréhension du mécanisme des transitions de phase dans  $\text{KNbO}_3$  puisqu'elle constitue la phase mère des phases FE successives. D'autre part, comme elle s'étend sur un grand domaine de température entre 703 K (430 °C) et le point de fusion 1 333 K (1060 °C), cette phase est propice pour tester en température l'éventuel caractère mou du mode basse fréquence  $T01$  qui est observé dans la phase O par diffusion Raman ou dans la phase Q par diffusion inélastique de neutrons.

En ce qui concerne la phase Q, nous avons précédemment noté que le spectre Raman 1er ordre est en grande partie obscurci par une forte diffusion diffuse et des raies larges du second ordre. Ces mécanismes de diffusion empêchent en phase Q l'observation du mode mou qui disparaît dans un pic central et rendent équivoque l'interprétation de certaines parties du spectre comme celle située entre 500 et 600  $\text{cm}^{-1}$  où se superposent sans possibilité de les discerner des raies 1er et 2ème ordre. On peut en principe observer tous les phonons centre de zone qui sont actifs infrarouge et suivre en particulier le comportement en température du mode mou dans les phases Q et C.

Afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit, l'utilisation de monocristaux présentant de grandes surfaces est nécessaire aux expériences de réflectivité infrarouge. En raison de la faible profondeur de pénétration du rayonnement infrarouge, surtout pour les basses fréquences, la qualité optique de ces surfaces s'avère également très importante, afin d'obtenir les véritables propriétés du volume. La méthode de préparation des cristaux de  $\text{KNbO}_3$  qui est utilisée (Chapitre III § D.3) s'avère très

appropriée pour respecter ces conditions ; ainsi comme les faces de l'échantillon peuvent croître sans contrainte perpendiculairement aux axes cubiques, la découpe, le polissage ou tout autre traitement perturbateur pour la surface ont pu être évités du moins pour l'étude dans les phases C et Q.

D'autre part, dans les phase FE étudiées, le caractère monodomaine des échantillons est nécessaire à l'analyse des modes de symétries différentes qui peuvent être distingués en tournant la direction de la polarisation du faisceau. Les expériences ont par conséquent été réalisées en trois étapes successives distinctes, l'étude de chaque phase nécessitant une préparation spéciale de l'échantillon et une mesure particulière. Pour rendre monodomaine le cristal dans la phase Q, on a utilisé la méthode de polarisation par gradient thermique (Chapitre III, § D.3). De plus, cette opération ayant été effectuée hors du four du spectromètre, le caractère monodomaine a pu être contrôlé et de ce fait les résultats obtenus sont moins soumis à équivoque.

Quelques mesures ont aussi été réalisées dans la phase O en fonction de la température bien que cette phase soit la plus connue. Aucun essai ne fut effectué pour l'étude de la phase R, dans la mesure où avec un cristal obligatoirement polydomaine on ne pouvait attendre de résultats meilleurs que ceux obtenus par diffusion Raman (§ B.3) ; au contraire, l'analyse aurait même été plus délicate à cause de la superposition des niveaux de réflectivité correspondant aux différentes polarisations des modes de vibration.

#### b) Conditions expérimentales.

Nos mesures de réflectivité infrarouge ont été réalisées au CRPHT-CNRS à Orléans en collaboration avec F. Gervais et J.L. Servoin. L'appareil utilisé est un interféromètre Bruker à balayage dont le principe est basé sur la spectroscopie par transformée de Fourier. Les avantages de cette technique et les conditions pratiques d'utilisation sont décrites en détail dans la thèse de J.L. Servoin (1980).

La face arrière du cristal jouant le rôle de fenêtre du spectromètre, il existe un important gradient thermique au niveau de l'échantillon placé dans le four. Par suite, la température effective de la face étudiée est déterminée de manière plus précise à partir de l'émission thermique de cette surface



comparée à celle d'un corps de référence (quartz) qu'à l'aide de thermocouple placé au niveau de la face avant de l'échantillon. Toutefois, en raison de ce gradient thermique, les mesures n'ont pas été effectuées au voisinage immédiat des températures de transition.

c) Susceptibilité et fonction diélectrique.

Par les mesures de réflectivité infrarouge, on accède à la variation en fonction de la fréquence  $\omega$  du facteur de réflexion  $R(\omega)$  de la surface du cristal. En fait, l'onde électromagnétique réfléchie normalement par le cristal subit un déphasage  $\psi$  lié au coefficient de réflexion  $r$  :

$$r = |r| e^{i\psi}$$

avec :  $R = |r|^2$

$r$  est relié à l'indice complexe de réfraction  $N$  ou à la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  elle-même complexe par les relations de Fresnel :

$$r = \frac{N - 1}{N + 1} = \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} = \sqrt{|R|} \quad (4.3)$$

On définit généralement :

$$N = n - ik \quad \epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$$

où :  $n$  est l'indice réel de réfraction,  
 $k$  le coefficient d'extinction,  
 $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

On obtient alors :

$$\epsilon' = n^2 + k^2 \quad \epsilon'' = 2nk \quad (4.4)$$

Le facteur de réflexion  $R$  est donc donné par :

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (4.3')$$

On a vu précédemment (Chapitre II § E) que les fréquences des modes

TO et LO sont respectivement données par les pôles et les zéros de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . La mesure du facteur de réflexion  $R(\omega)$  permet de calculer  $\epsilon(\omega)$  et par suite de déduire les caractéristiques des modes de vibration (fréquence et amortissement). En effet, la susceptibilité diélectrique (qui est reliée à  $\epsilon(\omega)$ ) peut se définir comme une somme sur plusieurs oscillateurs de produits de composantes du moment dipolaire par les fonctions réponses des oscillateurs (Chapitre II, § C) :

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\hbar V} \sum_{0,j} M_{\alpha j} M_{\beta j} R_j(0, \omega) \frac{2\omega_{TOj}}{\omega^2 - \omega_{TOj}^2} \quad (4.5)$$

où :  $V$  est le volume du cristal,

$M_{\alpha j}$  et  $M_{\beta j}$  sont les composantes (du 1er ordre) du tenseur moment dipolaire  $M$  associé au phonon ( $q = 0, j$ )

$\omega_{TOj}$  est la fréquence harmonique du phonon TO ( $q = 0, j$ )

$R_j(0, \omega)$  est la fonction réponse pour  $q = 0$ .

En reprenant la discussion du Chapitre II (§ C) on distingue les cas harmonique et anharmonique.

α) Cas harmonique :

D'après l'équation 2.73 on obtient :

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\hbar V} \sum_{0,j} \frac{M_{\alpha j} M_{\beta j}}{\omega^2 - \omega_{TOj}^2} \frac{2\omega_{TOj}}{\omega^2 - \omega_{TOj}^2} \quad (4.6)$$

et par suite :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\alpha\beta}(\omega) &= \epsilon_{\alpha\beta}(\infty) + 4\pi \chi_{\alpha\beta}(\omega) \\ &= \epsilon_{\alpha\beta}(\infty) + \frac{4\pi}{\hbar V} \sum_{0,j} \frac{M_{\alpha j} M_{\beta j}}{\omega^2 - \omega_{TOj}^2} \frac{2\omega_{TOj}}{\omega^2 - \omega_{TOj}^2} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Les composantes  $M_{\alpha j}$  et  $M_{\beta j}$  sont reliées à la force d'oscillateur  $S_j$  du mode polaire ( $0, j$ ) par la relation :

$$S_j \omega_{TOj}^2 = \frac{8\pi}{\hbar V} M_{\alpha j} M_{\beta j} \omega_{TOj} \quad (4.8)$$

On obtient alors la fonction diélectrique sous la forme somme, en fonction des  $S_j$  et  $\omega_{TOj}$  :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \sum_j \frac{S_j \omega^2_{TOj}}{\omega^2_{TOj} - \omega^2} \quad (4.9)$$

ou sous la forme produit, en fonction des  $\omega_{TOj}$  et  $\omega_{LOj}$  :

$$\epsilon(\infty) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\omega^2_{LOj} - \omega^2}{\omega^2_{TOj} - \omega^2} \quad (4.10)$$

### β) Cas anharmonique :

D'après la définition de la fonction réponse anharmonique (équation 2.83) on obtient pour la susceptibilité :

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\hbar V} \sum_{0,j} \frac{2 \omega_{TOj} M_{\alpha j} M_{\beta j}}{\omega^2_{TOj} + 2 \omega \Delta_j(\omega) - \omega^2 - 2 i \omega_{TOj} \Gamma_j(\omega)} \quad (4.11)$$

La fonction diélectrique s'écrit alors sous la forme somme :

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_{\alpha\beta}(\infty) + \sum_{0,j} \frac{S_j}{\omega^2_{TOj} + 2 \omega \Delta_j(\omega) - \omega^2 - 2 i \omega_{TOj} \Gamma_j(\omega)} \quad (4.12)$$

Ici deux cas sont à considérer selon la dépendance en fréquence de la self-énergie  $\Pi(\omega) = \Delta(\omega) - i \Gamma(\omega)$  (cf Chapitre II, § B).

La variation en fréquence de  $\Pi(\omega)$  est faible si les composantes TO et LO d'un mode polaire sont proches, ce qui correspond à une bande de réflexion étroite. La self-énergie est alors supposée constante dans le domaine de fréquence séparant les deux composantes.

Dans ce cas, on remplace  $\omega^2_{TOj} + 2 \omega \Delta_j(\omega)$  par  $\Omega^2_{TOj}$  et  $2 \omega_{TOj} \Gamma_j(\omega)$  par  $\omega \gamma_j$  (cf Chapitre II, § C).

On obtient la forme classique de la fonction diélectrique à partir de l'équation 4.12 :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \sum_j \frac{S_j}{\Omega^2_{TOj} - \omega^2 - i \gamma_{TOj} \omega} \quad (4.13)$$

La partie imaginaire donne la structure des modes TO. Ainsi pour un seul mode on a :

$$\epsilon'' = \frac{S \omega \gamma_{TO} \Omega_{TO}^2}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{TO}^2 \omega^2} \quad (4.14)$$

Les fréquences des modes LO sont les racines de  $\epsilon(\omega) = 0$  et par conséquent les pôles de la fonction diélectrique inverse :

$$\eta(\omega) = 1/\epsilon(\omega) = \eta' + i \eta'' \quad (4.15)$$

La structure des modes LO apparaît dans  $\eta''(\omega)$  :

$$\eta''(\omega) = \frac{S}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \frac{\omega \gamma_{LO} \Omega_{LO}^2}{(\Omega_{LO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{LO}^2 \omega^2} \quad (4.16)$$

Si les modes de vibration sont peu amortis, on obtient donc ces importantes simplifications de l'équation générale (4.12).

Par suite, les caractéristiques d'un spectre de réflexion (fréquence et amortissement de chaque mode) peuvent être généralement déterminées à partir des profils des fonctions  $\epsilon''(\omega)$  et  $\eta''(\omega)$ . Ainsi les positions des fréquences TO et LO sont respectivement les points d'inflexion basse et haute fréquence de chaque bande de réflexion. Elles correspondent respectivement aux pics de résonance de  $\epsilon''(\omega) = \text{Im}(\epsilon)$  et de  $\eta''(\omega) = \text{Im}(1/\epsilon)$ . Les fréquences LO sont également données par les valeurs de  $\omega$  pour lesquelles  $\epsilon'(\omega) = \text{Re}(\epsilon)$  s'annule en passant de valeurs négatives à des valeurs positives. Les amortissements  $\gamma_{TO}$  et  $\gamma_{LO}$  sont fournis par les pentes des bandes de réflexion aux points qui correspondent à  $\Omega_{TO}$  et  $\Omega_{LO}$ ; ils peuvent être évalués par la largeur à mi-hauteur des pics de  $\epsilon''(\omega)$  et de  $\eta''(\omega)$ . La force d'oscillateur quant à elle, est déterminée soit à partir de l'aire du pic de résonance de  $\epsilon''(\omega)$  correspondant (voir équation 4.26) qui lui est proportionnelle, soit à partir de l'écartement des fréquences TO et LO (cf Chapitre II, § E).

Les valeurs des caractéristiques d'un spectre déterminées de cette manière ne constituent en fait que des valeurs approchées. Le plus souvent, il est nécessaire de faire appel à des méthodes de calcul plus élaborées (voir plus loin). Néanmoins ce moyen donne une bonne idée des fréquences et amortissements lorsque ces derniers ne sont pas trop importants (Cf figure 4.36).

A l'opposé, si l'amortissement  $\Gamma(\omega)$  est une fonction variant ra-

pidement en fréquence entre les positions correspondant aux composantes TO et LO on utilise pour la fonction diélectrique une forme différente de celle donnée par l'équation 4.13 :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \prod_j \frac{\omega_{LOj}^2 + 2\omega_{LOj} \Delta_j(\omega) - \omega^2 + 2i\omega_{LOj} \Gamma_j(\omega)}{\omega_{TOj}^2 + 2\omega_{TOj} \Delta_j(\omega) - \omega^2 + 2i\omega_{TOj} \Gamma_j(\omega)} \quad (4.17)$$

On peut poser :

$$\begin{aligned} \Omega_{LOj}^2 &= \omega_{LOj}^2 + 2\omega_{LO} \Delta_j(\omega) \\ \Omega_{TOj}^2 &= \omega_{TOj}^2 + 2\omega_{TO} \Delta_j(\omega) \end{aligned} \quad (4.18)$$

Si la fonction amortissement  $\Gamma(\omega)$  est supposée augmenter de manière monotone avec la fréquence  $\omega$  entre les fréquences des composantes TO et LO d'un même mode, on a :

$$\frac{2\omega_{TO} \Gamma(\omega)}{\omega} = \gamma_{TO} - (\gamma_{LO} - \gamma_{TO}) \frac{\Omega_{TO}^2 - \omega^2}{\Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2} \quad (4.19)$$

On obtient alors la forme factorisée (ou forme quantique) de la fonction diélectrique :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\Omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj}\omega}{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}\omega} \quad (4.20)$$

A présent  $\Omega_{TOj}^2$  est le module du pôle complexe et non sa partie réelle. On peut écrire la fonction diélectrique inverse :

$$\eta(\omega) = \eta_\infty \prod_j \frac{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TOj}\omega}{\Omega_{LOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{LOj}\omega} \quad (4.21)$$

Par suite, pour un mode unique, on obtient :

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega^3(\gamma_{TO} - \gamma_{LO}) + \omega(\Omega_{TO}^2 \gamma_{LO} - \Omega_{LO}^2 \gamma_{TO})}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{TO}^2 \omega^2} \quad (4.22)$$

et :

$$\eta''(\omega) = \frac{1}{\epsilon_\infty} \frac{\omega^3(\gamma_{LO} - \gamma_{TO}) + \omega(\Omega_{LO}^2 \gamma_{TO} - \Omega_{TO}^2 \gamma_{LO})}{(\Omega_{LO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{LO}^2 \omega^2} \quad (4.23)$$

$\epsilon''(\omega)$  et  $\eta''(\omega)$  présentent des résonances au voisinage des fréquences quasi-harmoniques  $\Omega_{TO}^2$  et  $\Omega_{LO}^2$ .

d) Exploitation des spectres de réflexion.

L'exploitation des spectres de réflexion peut s'opérer de deux manières différentes :

- on utilise les relations d'inversion de Kramers-Kronig. Les paramètres inconnus, fréquence et amortissement, sont tirés directement.

- on calcule le spectre de réflexion théorique à partir d'un modèle de fonction diélectrique (donné par l'équation 4.13 ou 4.20) et on ajuste les paramètres (fréquences, amortissements, forces d'oscillateur) afin de retrouver le spectre expérimental.

α) Analyse de Kramers-Kronig :

De manière tout à fait générale, les relations d'inversion de Kramers-Kronig permettent de relier entre elles parties réelle et imaginaire d'une grandeur complexe.

Pour une fréquence quelconque  $\omega_0$  du spectre on a les relations suivantes :

$$\epsilon'(\omega_0) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \mathfrak{P} \int_0^\infty \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (4.24)$$

$$\epsilon''(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega_0}{\omega_0^2 - \omega_0^2} \mathfrak{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon'(\infty)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (4.25)$$

où  $\mathfrak{P}$  représente la partie principale de l'expression.

La valeur à une fréquence donnée  $\omega_0$  de la partie réelle (imaginaire) de la fonction diélectrique peut donc être calculée par intégration sur toutes les fréquences de la partie imaginaire (réelle). Il est à noter que la principale contribution de ces intégrales provient des fréquences autour de la fréquence de résonance  $\omega_0$ .

Dans le cas d'un mode unique, la fonction  $\epsilon''$  a un pic centré sur la fréquence  $\omega_{T0} = \omega_0$  et a une valeur nulle partout ailleurs. Dans ce cas, la partie réelle  $\epsilon'$  s'écrit pour  $\omega_0 = 0$  :

$$\epsilon' (0) = \epsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'' (\omega) d\omega}{\omega} \quad (4.26)$$

Par conséquent, la force d'oscillateur  $S = \epsilon (0) - \epsilon (\infty)$  du mode est définie comme l'aire du pic de résonance de  $\epsilon''$  au voisinage de  $\omega_{T0}$ .

On s'aperçoit d'après la relation (4.26) que  $\epsilon' (\omega_0)$  doit être négatif pour toutes les fréquences  $\omega_0$  supérieures à  $\omega_{T0}$  c'est-à-dire pour le domaine de fréquence au-dessus de la résonance. Or  $\epsilon' (\omega_0)$  tend vers  $\epsilon (\infty) > 0$  à très haute fréquence. Il existe donc une fréquence particulière  $\omega_{L0}$  située entre  $\omega_{T0}$  et  $\infty$  où  $\epsilon' (\omega_{L0}) = 0$  en passant d'une valeur négative à une valeur positive.

En fonction du coefficient de réflexion  $r_{\nu} = |r| \exp i\psi$  avec  $|r| = \sqrt{R}$  on peut calculer les constantes optiques  $n$  et  $k$  :

$$n = \frac{1 - R}{1 - 2\sqrt{R} \cos \psi + R} \quad k = \frac{-2\sqrt{R} \sin \psi}{1 - 2\sqrt{R} \cos \psi + R} \quad (4.27)$$

qui permettent à l'aide des définitions données par les équations 4.3 de déduire  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de  $R$  et de  $\psi$  :

$$\epsilon' = \frac{1 - 2R \cos \psi + R^2}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \psi)^2} \quad (4.28)$$

$$\epsilon'' = - \frac{4\sqrt{R} \sin \psi (1 - R)}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \psi)^2} \quad (4.29)$$

La dépendance en fréquence  $\omega$  de  $R$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  est omise pour simplifier l'écriture.

En injectant ces dernières équations dans les relations d'inversion (équations 4.24 et 4.25) on obtient  $\epsilon' (\omega_0)$  et  $\epsilon'' (\omega_0)$  pour une valeur particulière  $\omega_0$ .

Bien que seul le facteur de réflexion  $R (\omega)$  soit mesuré expérimentalement, le déphasage  $\psi$  inaccessible par cette technique directement peut être calculé à l'aide de la relation :

$$\psi(\omega_0) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{d |\text{Log } R(\omega)|}{d\omega} \text{Log} \left| \frac{\omega + \omega_0}{\omega - \omega_0} \right| d\omega \quad (4.30)$$

Par conséquent à partir de la mesure de  $R(\omega)$ , on accède au déphasage  $\psi(\omega_0)$  puis à  $\epsilon'(\omega_0)$  et  $\epsilon''(\omega_0)$ , et ainsi à la structure respective des modes LO et TO.

En fait, tel que l'on a montré dans le paragraphe précédent les fonctions  $\epsilon''(\omega)$  et  $\epsilon'(\omega)$  (ou  $\eta''(\omega)$ ) ne permettent d'accéder aux fréquences  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  ainsi qu'aux amortissements qu'à la condition où l'anharmonicité reste faible. Lorsque l'amortissement devient grand, la structure des fonctions  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  et  $\eta''$  se complique et il devient illusoire de tirer les caractéristiques des modes de vibration d'une telle méthode. En fait, tel que l'on le verra plus loin, la méthode par ajustement est plus précise. Néanmoins, l'analyse de Kramers-Kronig permet d'obtenir une vue qualitative intéressante. Ainsi elle peut fournir l'évolution en fonction de la température de la structure des modes et de la variation des forces d'oscillateurs ou des intensités.

### β) Méthode d'ajustement.

Elle consiste à ajuster les paramètres caractérisant les modes de vibration en essayant de faire correspondre au spectre de réflexion expérimental le spectre calculé à l'aide de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . La méthode dépend par conséquent de la forme de la fonction qui est choisie. Néanmoins, elle permet toujours, contrairement à la méthode de Kramers-Kronig, de s'affranchir du fait que les pôles des fonctions  $\epsilon''(\omega)$  et  $\eta''(\omega)$  peuvent se situer à des fréquences différentes de  $\Omega_{TO}^2$  et  $\Omega_{LO}^2$ .

La forme classique de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  (équation 4.13) est généralement la plus utilisée. Elle fournit un modèle à trois paramètres ajustables par mode polaire : la fréquence quasi-harmonique  $\Omega_{TO}$ , l'amortissement  $\gamma_{TO}$  et la force d'oscillateur  $S$  du phonon transverse. Ce modèle donne des résultats satisfaisants dans le cas de composés présentant des bandes étroites ou bien séparées, donc des modes peu polaires. L'accord entre spectre expérimental et spectre théorique est moins bon pour des bandes larges, comme c'est le cas dans les composés  $ABO_3$  à structure perovskite qui furent



traités par Spitzer et al (1962). En fait, comme on l'a montré plus haut, la forme classique de  $\epsilon(\omega)$  n'est valable que dans le cas où la self-énergie est constante entre les positions des composantes TO et LO d'un même mode. Ce modèle suppose implicitement l'égalité  $\gamma_{TO} = \gamma_{LO}$  pour que les formes données par les équations 4.13 et 4.20 se correspondent. Cette hypothèse n'est bien sûr plus raisonnable dans le cas de bandes larges (modes très polaires) et/ou d'un amortissement variant rapidement avec la fréquence.

On utilise alors la forme de  $\epsilon(\omega)$  donnée par l'équation 4.20. Un 4ème paramètre est introduit : l'amortissement du phonon LO  $\gamma_{LO}$ , qui peut être différent de  $\gamma_{TO}$ .  $\gamma_{LO}$  et  $\gamma_{TO}$  sont alors considérés comme les valeurs limites d'une fonction  $\Gamma(\omega)$  variant avec la fréquence selon l'équation 4.19. Cette variation impose la condition  $\gamma_{LO} > \gamma_{TO}$  qui, lorsqu'elle n'est pas respectée nécessite l'utilisation d'une fonction  $\gamma_{TO}(\omega)$  particulière.

Remarque :

Pour palier à l'impossibilité de traiter correctement le spectre de réflexion des composés  $ABO_3$  à l'aide du modèle à trois paramètres, un modèle basé sur le couplage de modes fut proposé à la place du modèle à 4 paramètres, par Barker et Hopfield (1964). Dans le cadre de ce formalisme, au lieu de deux fonctions réponse découplées pour deux modes 1 et 2 :

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{4\pi z_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1} \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi z_2^2}{\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2} \quad (4.31)$$

où  $z_1$  et  $z_2$  sont des charges effectives, on utilise une fonction diélectrique où le couplage des deux modes est considéré :

$$\epsilon(\omega) = \frac{4\pi z_1^2 + i 4\pi z_1 z_2 \omega \gamma_{12} / [\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_2 + \gamma_{12})]}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_1 + \gamma_{12}) + \omega^2 \gamma_{12}^2 / [\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_2 + \gamma_{12})]} \quad (4.32)$$

où le terme de couplage entre les phonons 1 et 2,  $\gamma_{12}$ , constitue un paramètre supplémentaire pour chaque paire de modes couplés.

On a ainsi 7 paramètres pour deux modes.

Nous verrons plus loin que ce modèle à modes couplés n'est pas nécessaire et que ce couplage est parfois artificiel et injustifié.

## C.2. Description des résultats.

A présent, nous présentons les résultats que nous avons successivement obtenus dans les différentes phases.

### a) Phase cubique.

Dans cette phase, la réflectivité ne dépend pas de la polarisation du rayonnement infrarouge puisque les trois axes de type  $\langle 100 \rangle$  sont équivalents. Seuls les 3 modes optiques de symétrie  $F_{1u}$  peuvent être étudiés, le mode  $F_{2u}$  étant inactif. L'échantillon utilisé pour cette expérience provenant de la découpe d'un plus gros cristal, un recuit à très haute température fut opéré afin de régénérer la surface altérée par le polissage effectué.

Le spectre de réflectivité fut mesuré à 710 K près de la transition cubique-quadratique (701 K) et pas trop loin du point de fusion du cristal, à 1180 K. Il eut été intéressant de s'approcher davantage de ces deux points limite. Malheureusement, en raison de l'important gradient thermique existant autour de l'échantillon, le risque de dégradation de l'échantillon était trop grand.

Des mesures intermédiaires ont été effectuées à 730, 805, 910 et 1035 K. Le spectre de réflexion obtenu en phase cubique et reporté sur la figure 4.31 comporte trois larges bandes. En cela il apparaît très semblable à celui trouvé pour d'autres composés perovskites  $ABO_3$  dans la phase cubique :  $BaTiO_3$  (Luspin et al 1980),  $SrTiO_3$  (Servoin et al 1980b)  $NaNbO_3$  (Gervais et al 1982)  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (Rytz et al 1983).

On remarque que le niveau de réflexion basse fréquence est extrêmement plat de telle sorte que le point d'inflexion caractéristique de la première résonance correspondant au phonon  $TO_1$  n'est pas observé. Ceci constitue une indication de l'important amortissement du mode  $F_{1u}$  ( $TO_1$ ). D'autre part, l'accroissement continu du niveau de réflexion basse fréquence lorsque la température diminue prouve la décroissance de la fréquence du phonon  $TO_1$ . La valeur de celle-ci peut en effet être estimée à partir du niveau basse fréquence  $R_0$  par l'expression suivante :

$$\Omega(TO_1) = \Omega_s = \sqrt{\epsilon_\infty} \cdot \frac{1 - \sqrt{R_0}}{1 + \sqrt{R_0}} \cdot \frac{\prod_j \Omega_{LOj}}{\prod_{j \neq 1} \Omega_{TOj}} \quad (4.33)$$

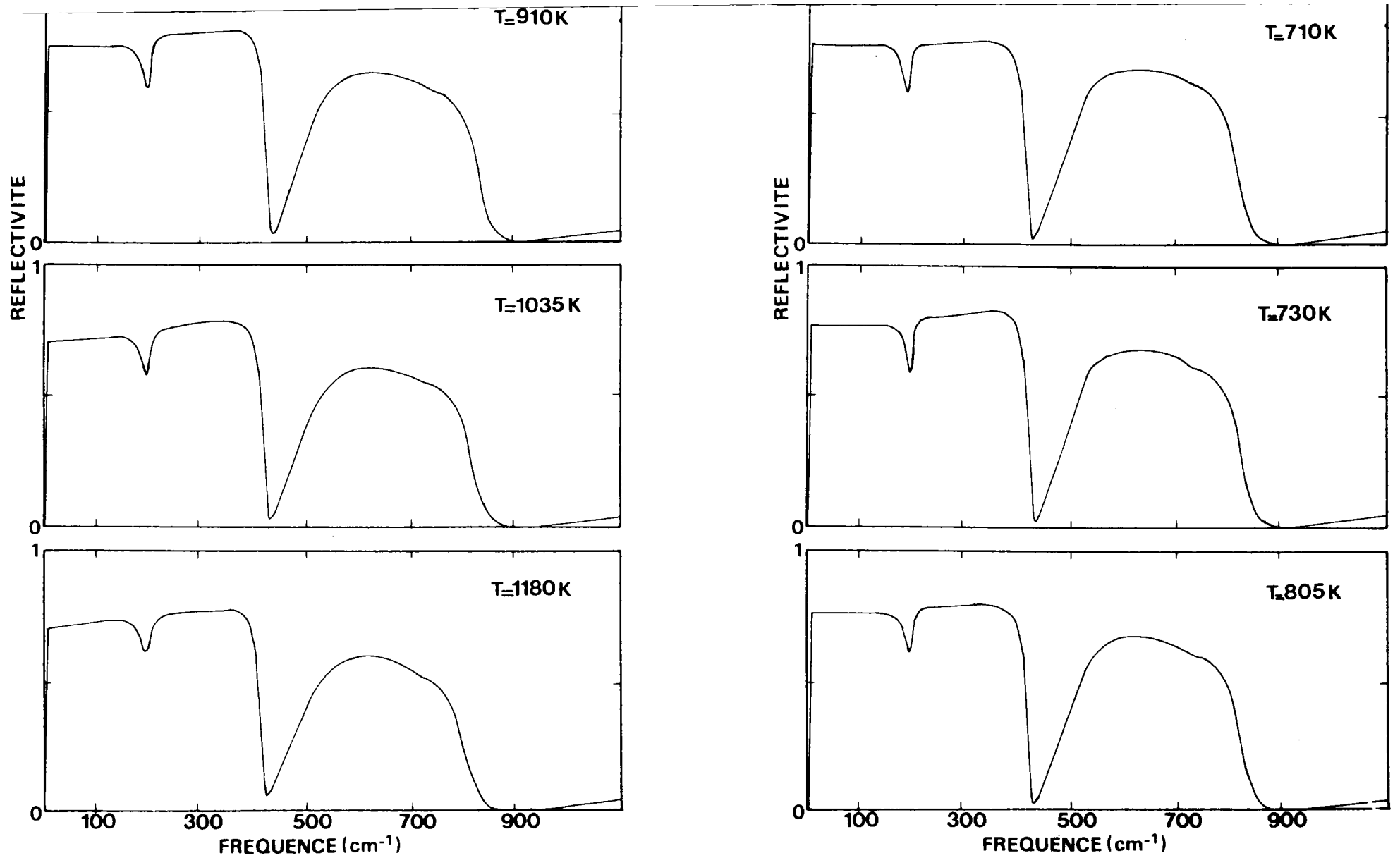


FIGURE 4.31 : Spectre de réflexion infrarouge mesuré dans la phase cubique pour six températures différentes. Noter l'évolution du niveau pour les fréquences les plus faibles.

Cette relation est une conséquence directe de la relation de Lyddane-Sachs-Teller (équation 2.186) et de l'équation 4.3'. Ce n'est qu'une approximation car le niveau  $R_0$ , bien que parfaitement déterminé ne l'est qu'à  $10 \text{ cm}^{-1}$  (limite inférieure du spectre) et non pas à  $0 \text{ cm}^{-1}$ . On suppose donc ainsi que le niveau reste plat entre  $10$  et  $0 \text{ cm}^{-1}$ . On s'aperçoit néanmoins avec cette relation que si  $\epsilon_\infty$  et les autres fréquences sont pratiquement indépendantes de la température, l'augmentation du niveau  $R_0$  implique une diminution de la fréquence du mode T01, donc son amollissement avec la température. L'indice  $s$  se réfère au caractère mou (soft) de ce mode.

L'analyse de Kramers-Kronig de ces mesures fournit la structure des modes TO et LO respectivement à l'aide des fonctions  $\epsilon''(\omega)$  et  $\eta''(\omega)$ . La variation de  $\epsilon''(\omega)$  avec la température, reportée sur la figure 4.32 constitue une preuve supplémentaire de l'amollissement du mode T01. En effet, la fréquence correspondant au maximum du pic le plus bas diminue nettement avec la température ; la forte intensité et la dissymétrie de ce pic sont remarquables. De plus, il est à noter qu'en raison de l'important amortissement du mode T01, la fréquence de résonance de ce pic ne correspond pas avec la véritable fréquence  $\omega_{T01}$  de ce mode, telle que l'on peut la déterminer à l'aide de la méthode d'ajustement. L'analyse de Kramers-Kronig ne peut donc fournir qu'une indication qualitative de l'amollissement du mode T01 dans  $\text{KNbO}_3$ . Enfin, on peut remarquer également sur la figure 4.32, le net accroissement de la force d'oscillateur du mode T01 lorsque la température diminue, lequel est reflété par la dépendance de l'aire du premier pic de  $\epsilon''(\omega)$  (équation 4.26).

#### b) Phase quadratique.

Les mesures en phase Q ont nécessité une préparation particulière de l'échantillon afin de le rendre monodomaine (chapitre III, § D.3). Les spectres ont été déterminés à partir de la réflexion sur une surface ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) contenant l'axe ferroélectrique  $z$ . La lumière fut polarisée suivant l'axe  $z$  ou l'axe perpendiculaire  $x$  ( $y$ ) afin de détecter respectivement les phonons de symétrie  $A_1$  et E. Les mesures ont été effectuées à 515, 585 et 690 K.

La figure 4.33 montre le spectre de réflexion obtenu à 585 K pour les deux polarisations. Les deux spectres apparaissent nettement différents

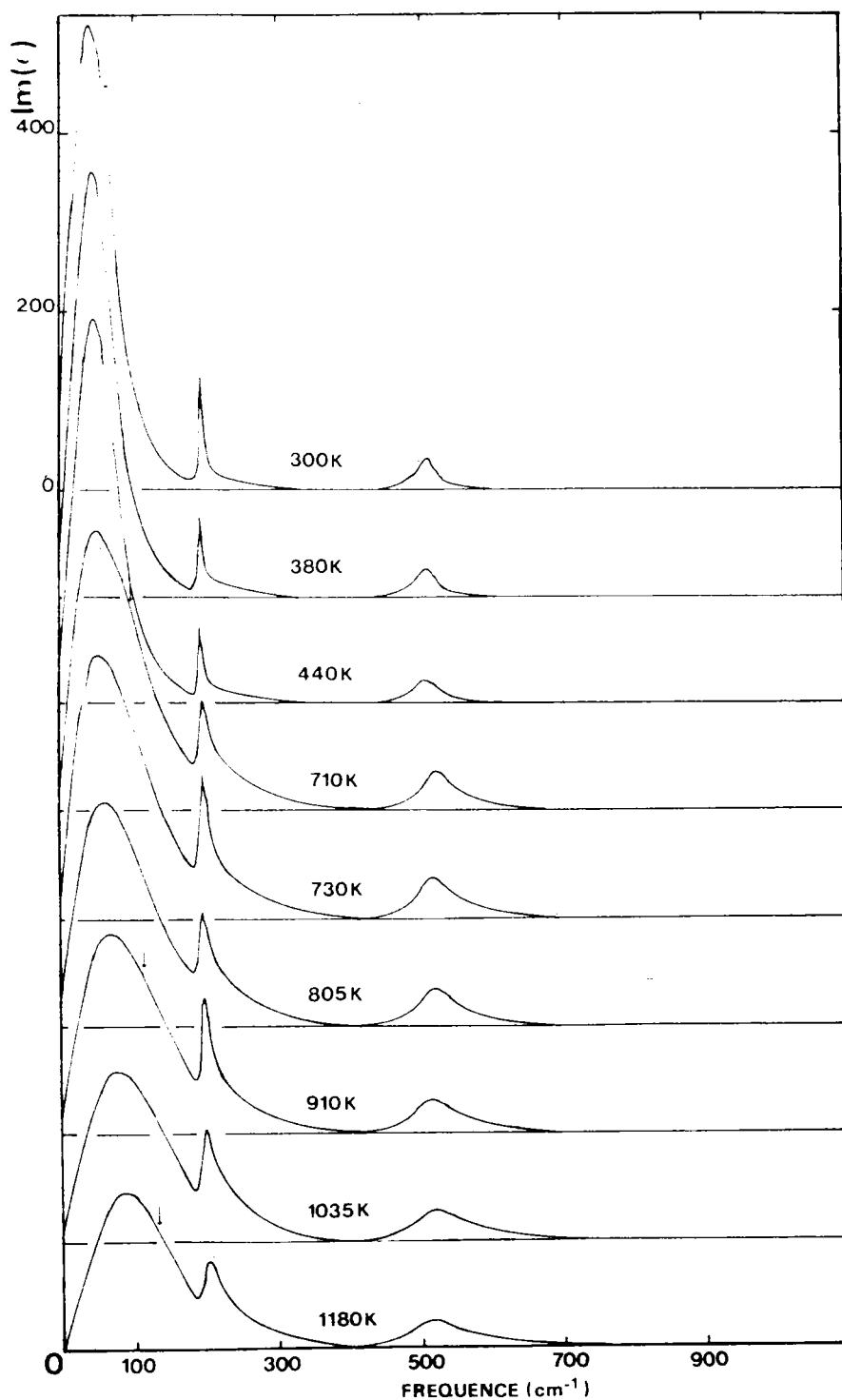


FIGURE 4.32 : Evolution en fonction de la température de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  déduite d'une analyse de Kramers-Kronig. Les mesures à 300, 380 et 440 K ont été effectuées dans la phase orthorhombique, les autres dans la phase cubique. La flèche indique la valeur de la fréquence  $\Omega$  (T01) obtenue à partir de la procédure d'ajustement.

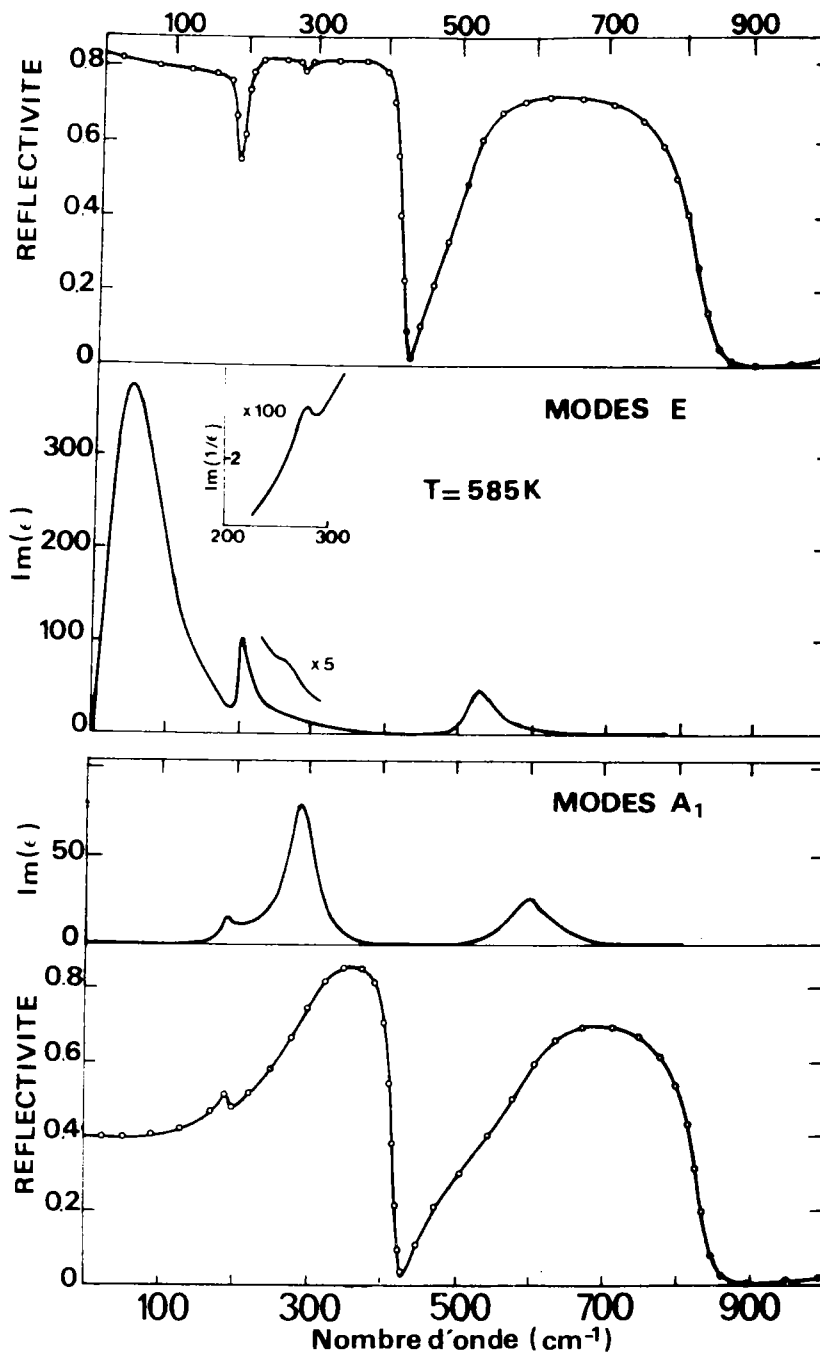


FIGURE 4.33 : Spectre de réflexion infrarouge mesuré à 585 K dans la phase quadratique pour les deux polarisations possibles de la lumière. La différence dans la structure des modes T<sub>0</sub> entre les symétries A<sub>1</sub> et E est clairement indiquée par les courbes Im( $\epsilon$ ). On peut noter l'excellent accord obtenu entre les valeurs expérimentales (symbolisées par des cercles) et les valeurs déduites d'un ajustement à l'aide de l'équation 4.35.

jusqu'à environ  $400 \text{ cm}^{-1}$ . En particulier le niveau de réflexion  $R_0$  est égal à 0.40 pour le spectre  $A_1$  mais à 0.82 pour le spectre E. L'importante différence du niveau  $R_0$  entre les spectres E et  $A_1$  provient du fait que pour la polarisation z, on mesure la composante dure (haute fréquence) du mode T01. Le mode T01 qui est le mode dont la force d'oscillateur est la plus grande, correspond pour la symétrie  $A_1$ , non plus au 1er mode, mais au 2ème mode en fréquence. Cette preuve de son durcissement peut être aisément observée à partir des aires relatives des différents pics de la fonction  $\epsilon''(\omega)$  (figure 4.33). Le contraste est frappant entre les fonctions  $\epsilon''(\omega)$  reportées pour les deux symétries.

Cette nette différence entre les spectres mesurés pour les deux symétries à considérer dans la phase quadratique prouve a posteriori la qualité monodomaine de l'échantillon utilisé et l'efficacité de la méthode originale employée.

En plus de la différence dans la partie basse fréquence, le spectre  $A_1$  présente un pic près de  $190 \text{ cm}^{-1}$  au lieu d'un minimum à la même fréquence pour le spectre E (et les spectres cubique  $F_{1u}$  et orthorhombique  $B_2$ ). La figure 4.34 qui représente la partie réelle  $\epsilon'(\omega)$  de la fonction diélectrique pour chacune des polarisations, permet de comprendre cette différence entre les spectres. On a vu auparavant (§ C.1/d) que les phonons TO correspondent aux zéros de  $\epsilon'(\omega)$  lorsqu'on passe d'une valeur positive à une valeur négative, et la situation inverse pour les phonons LO ; on peut donc situer approximativement les fréquences respectives des phonons T01, L01, T02, L02. La fréquence L02 serait donc inférieure à la fréquence T02 dans le spectre E. Cette situation est contraire au fait que le champ macroscopique apporte une contribution supplémentaire à la composante LO d'un mode. La situation est normale par contre dans le spectre  $A_1$ . En fait, il faut tenir compte du fait que dans le spectre E le mode n° 2 peu polaire n'est qu'un "petit accident" dans la large bande de réflexion ( $0 < \omega < 420 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondant au mode très polaire n°1. Par suite, on ne peut utiliser l'équation 4.26 qui ne s'applique qu'à un seul mode. On a bien  $\Omega(L02) > \Omega(T02)$  mais on ne peut plus considérer que la fréquence LO correspond au zéro de  $\epsilon'(\omega)$  lorsqu'on passe d'une valeur négative à une valeur positive.

Cette anomalie diélectrique explique le minimum près de  $190 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de réflexion, à la fois pour les modes cubiques  $F_{1u}$ , quadratiques E et orthorhombiques  $B_2$  mais aussi le second minimum observé près de  $290 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre E de la phase Q (figures 4.31 et 4.33).

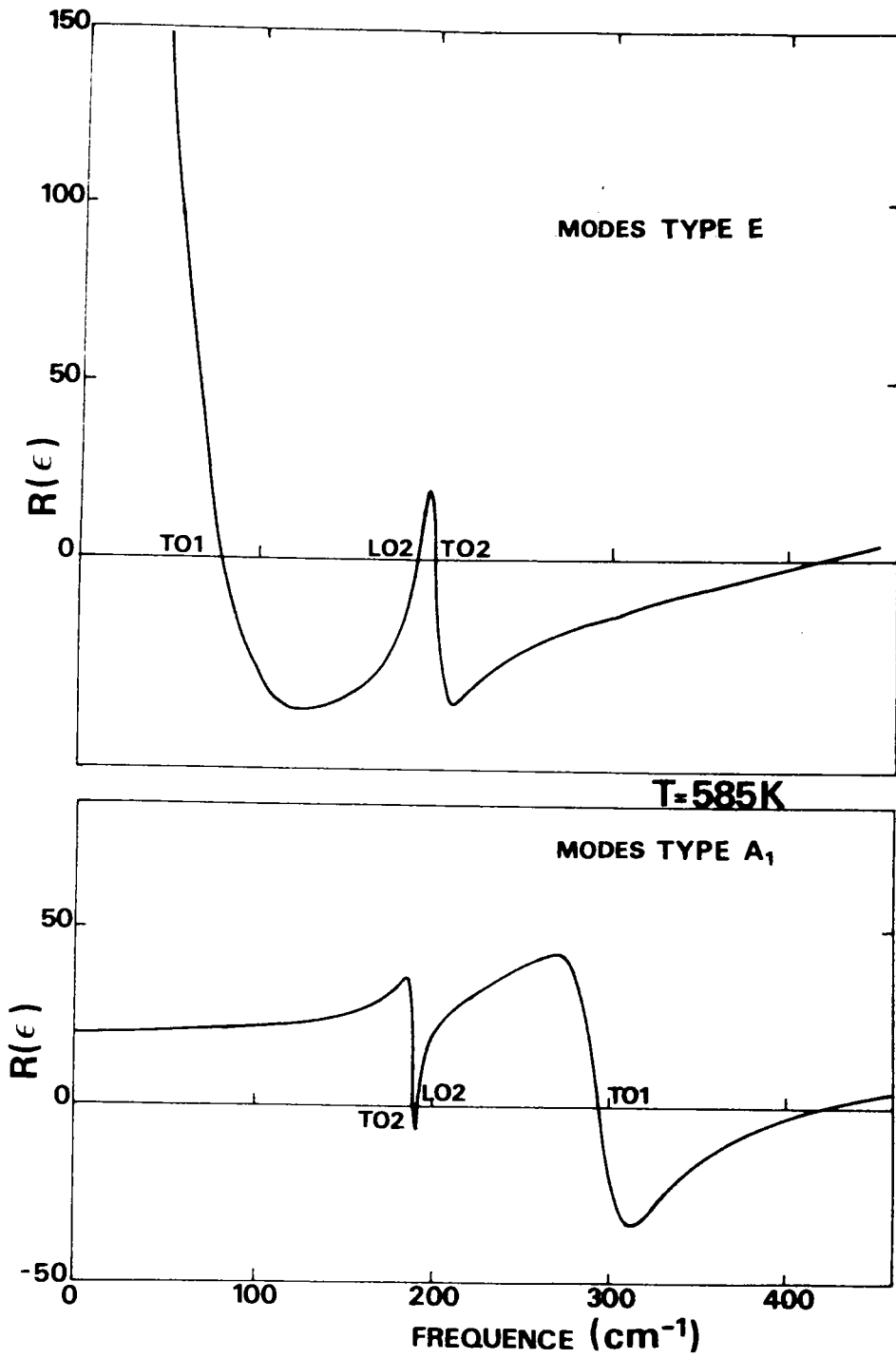


FIGURE 4.34 : Partie réelle de la fonction diélectrique dans la phase quadratique pour les modes de symétries A<sub>1</sub> et E.



Ce type d'anomalie n'est, bien entendu, pas particulier à  $\text{KNbO}_3$  ; il apparaît dans un spectre chaque fois qu'un mode se situe à une fréquence intermédiaire des fréquences TO et LO d'un mode très polaire. Il a été expliqué en détails par Gervais (1977) qui par contre en conclut que  $\Omega(\text{TO}) > \Omega(\text{LO})$ .

Cette situation n'apparaît pas dans le spectre  $A_1$  quadratique pour lequel la grande force d'oscillateur  $S_1$  correspond au 2ème mode en fréquence  $\Omega(\text{T02}) < \Omega(\text{T01})$  et non au premier.

A présent, si on compare les spectres de la phase Q avec ceux obtenus pour la phase C, on s'aperçoit que le spectre E est semblable au spectre cubique (figure 4.31).

Ce fait n'est pas tout à fait surprenant puisque les phonons  $F_{1u}$  et les phonons E sont polarisés selon une même direction, qui est conservée lors de la transition Q/C : [100] ou [010]. Toutefois, il faut noter une légère différence dans la seconde bande de réflexion où un petit minimum apparaît dans le spectre E de la phase Q (figure 4.33). Ce minimum rend compte d'un mode supplémentaire : il correspond à l'activation dans la phase Q du phonon  $F_{2u}$  qui est non polaire dans la phase C. Enfin, il est à noter que le niveau de réflexion basse fréquence du spectre E à 585 K est moins élevé mais en concordance avec les spectres reportés en phase cubique.

### c) Phase orthorhombique.

Dans la phase O, l'échantillon utilisé fut préparé à partir de la phase haute température, en lui appliquant un gradient thermique à chacune des transitions C-Q et Q-O (chapitre III, § D.3) ; un échantillon monodomaine à 95 % fut ainsi obtenu à température ambiante. Le cristal fut ensuite coupé selon les faces orthorhombiques, tournées de  $45^\circ$  par rapport aux faces naturelles cubiques (chapitre III, § A) puis poli avec soin.

Seul le spectre  $B_2$  obtenu pour une polarisation de la lumière le long de l'axe  $b'$  ( $b$ ) a pu être mesuré. Pour les autres polarisations à considérer, c'est-à-dire celles le long des axes  $c'$  et  $a'$ , qui correspondent respectivement aux phonons  $A_1$  et  $B_1$ , les spectres détectés sont apparus erronés car peu sensibles à la direction de polarisation. En fait, ces spec-

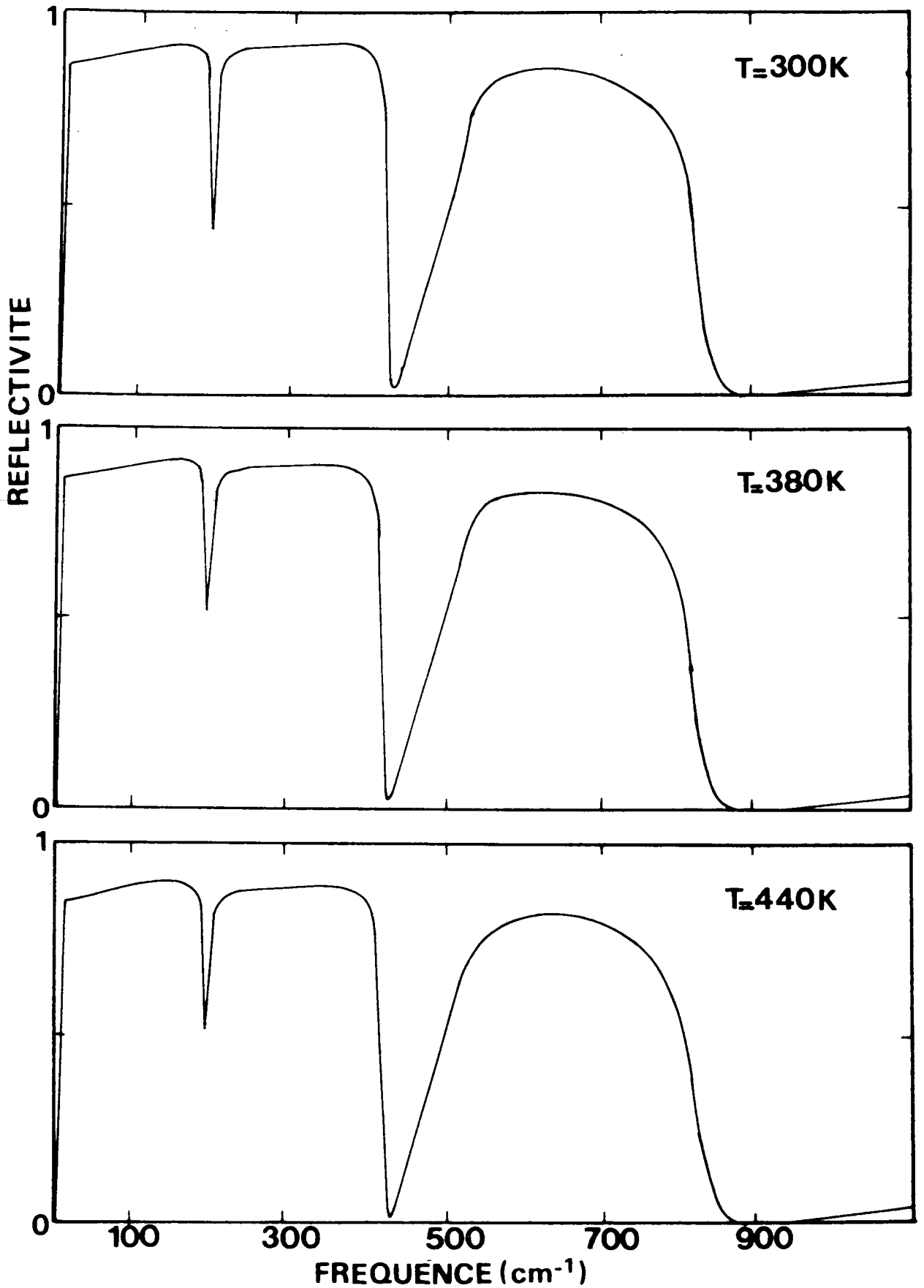


FIGURE 4.35 : Spectre de réflexion infrarouge mesuré dans la phase orthorhombique pour trois températures.

tres sont dominés par le haut niveau de réflexion des modes  $B_2$  à basse fréquence.

Ce résultat est certainement provoqué par des désorientations locales de domaines près des surfaces étudiées, qui ont été causées par les opérations de coupe et de polissage de l'échantillon. La technique du recuit utile pour régénérer les surfaces altérées, ne pouvait être employée dans ce cas. Le fait que seul le spectre correspondant à la polarisation suivant un axe cubique ait été correctement mesuré, confirme cette interprétation.

Les mesures du spectre orthorhombique  $B_2$  ont été effectuées à 300, 380 et 440 K et sont reportées sur la figure 4.35. La transition vers la phase Q n'a pas été approchée en raison du gradient thermique dans le four déjà évoqué plus haut. A température ambiante, notre spectre est en bon accord avec celui obtenu antérieurement par Bozinis et Hurrell (1976). De plus, son comportement en température paraît en parfaite continuité avec le spectre cubique  $F_{1u}$  et le spectre quadratique E (figures 4.31 et 4.33). Ainsi son niveau de réflexion basse fréquence continue à augmenter lorsque la température diminue ; la fréquence du phonon T01 continue par conséquent à décroître. D'autre part, le changement de pente à faible fréquence en fonction de la température est indicatif de l'évolution de l'amortissement de ce mode T01. Ainsi tandis que le niveau à basse fréquence est plat ou même de pente positive à 730 K et dans la phase Q, il présente une pente négative laissant apparaître un point d'inflexion pour les températures 300 et 1180 K. Cela constitue une indication d'un amortissement moindre du phonon T01 pour les températures extrêmes étudiées. Les autres comportements en température déjà constatés dans la phase C se prolongent non seulement en phase Q mais aussi en phase O, comme si les transitions successives n'avaient aucun effet le long de la direction cubique [010] qui est conservée (figure 4.32). Enfin la figure 4.36 représente pour 300 K le spectre  $R(\omega)$  et les fonctions  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$ ,  $n''(\omega)$  qui permettent dans une bonne approximation de déduire les caractéristiques des modes de vibration  $B_2$  excepté pour le phonon  $B_2$  (T01). Pour celui-ci des calculs s'avèrent nécessaires.

### C.3. Analyse des résultats infrarouges.

Une détermination précise des différents paramètres des modes de vibration (fréquence, amortissement, force d'oscillateur) a été effectuée par

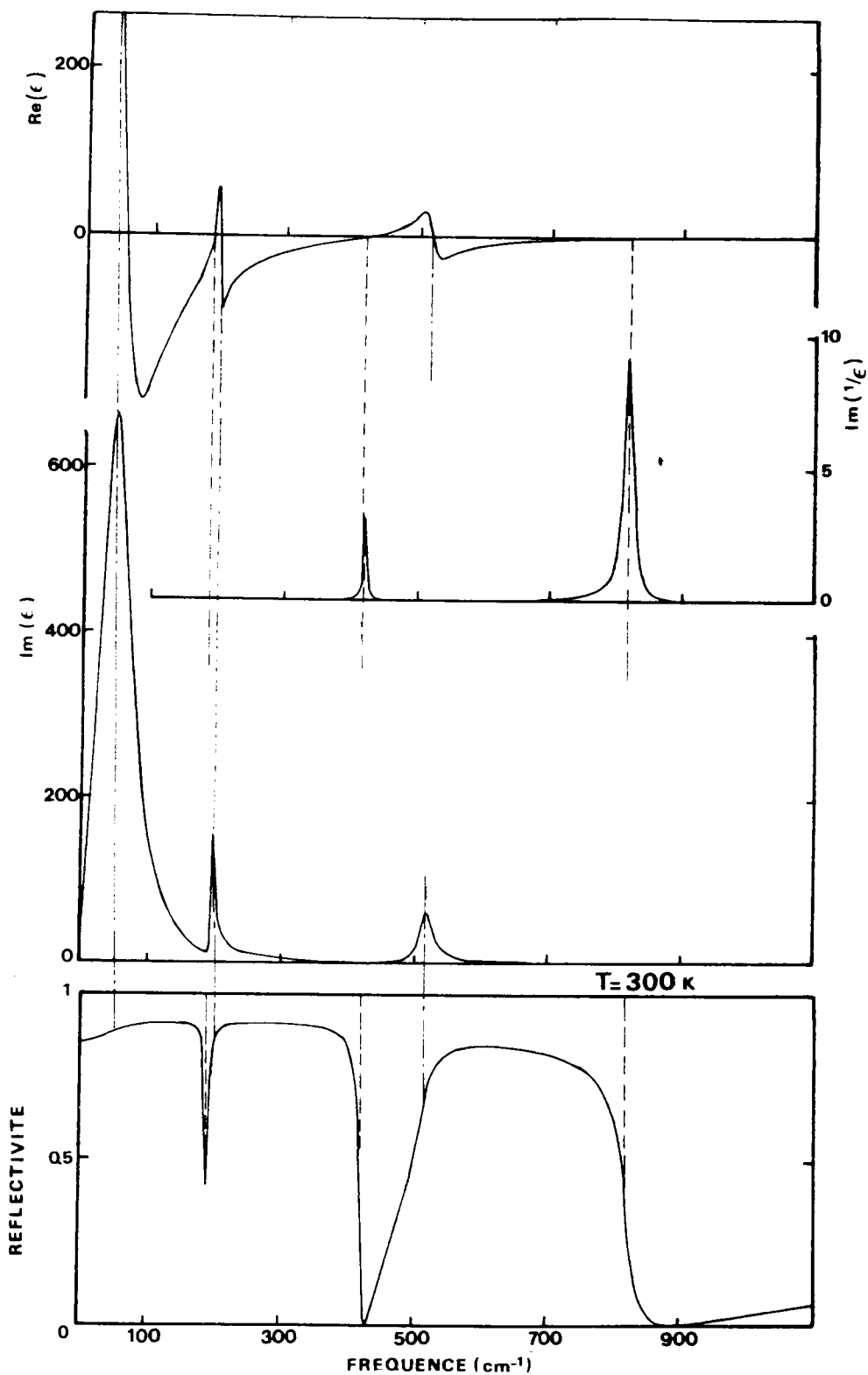


FIGURE 4.36 : Spectre de réflexion mesuré à 300 K et fonctions  $Im(\epsilon)$ ,  $R(\epsilon)$  et  $Im(1/\epsilon)$  déduites de l'analyse de Kramers-Kronig. Les traits en pointillés indiquent les positions respectives des fréquences des phonons TO et LO.

ajustement d'un spectre théorique sur le spectre expérimental mesuré pour chaque température, dans les diverses phases. Les valeurs des paramètres obtenues par l'analyse de Kramers-Kronig vue précédemment, ont servi de valeurs initiales pour l'ajustement.

Afin de calculer le spectre théorique, on a utilisé la forme quantique de la fonction diélectrique, donnée par l'équation 4.20 et non pas la forme classique (équation 4.13) car le spectre présente de larges bandes de réflexion. Dans ce modèle de  $\epsilon(\omega)$ , on a quatre paramètres à ajuster par mode  $j$  de vibration : les fréquences  $\Omega(T0j)$  et  $\Omega(L0j)$  et les amortissements  $\gamma(T0j)$  et  $\gamma(L0j)$ . La valeur de la constante diélectrique optique  $\epsilon(\infty)$  utilisée dans ces calculs est celle qui est déduite de mesures d'indice de réfraction  $\epsilon(\infty) = n^2$  (Wiesendanger 1970).

Ce modèle fournit des résultats satisfaisants pour la phase orthorhombique, ainsi qu'on peut le constater sur la figure 4.37. La validité de ce modèle peut être démontrée par le très bon accord qui existe entre les fonctions  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$  et  $n''(\omega)$  déduites de l'expérience directement par analyse de Kramers-Kronig et leurs homologues déterminées théoriquement à partir du modèle de fonction diélectrique dans lequel on a injecté les paramètres ajustables obtenus. La figure 4.37 présente un exemple d'un tel accord. En particulier, on s'aperçoit que l'on retrouve les profils de raies très dissymétriques de l'expérience sans avoir fait appel dans notre modèle de  $\epsilon(\omega)$  à un quelconque couplage entre modes.

L'insuffisance de la théorie des modes couplés (équations 4.31 et 4.32) est mise particulièrement en évidence si on compare nos résultats à ceux reportés par Bozinis et Hurrell (1976) qui avaient utilisé un tel modèle pour ajuster leurs spectres. Tout d'abord, ce modèle ne fournit qu'un accord médiocre entre spectres expérimental et calculé ; l'ajustement est même complètement incorrect pour les deux premières bandes de réflexion. D'autre part, les valeurs trouvées pour les paramètres de couplage utilisés (cf équation 4.32)  $\gamma_{12} = 27 \pm 8$  et  $\gamma_{13} = 27 \pm 3$  sont de l'ordre de grandeurs des fréquences quasi-harmoniques du phonon mou  $B_2(T01)$ . Ce résultat rend discutable l'approximation de faible perturbation qui est à la base du formalisme des modes couplés utilisé.

Nos résultats de calcul pour les phonons  $B_2$  de la phase orthorhombique sont en bonne concordance avec ceux que nous avons obtenus par diffusion Raman mais aussi avec ceux reportés par ailleurs (Bozinis et Hurrell 1976,

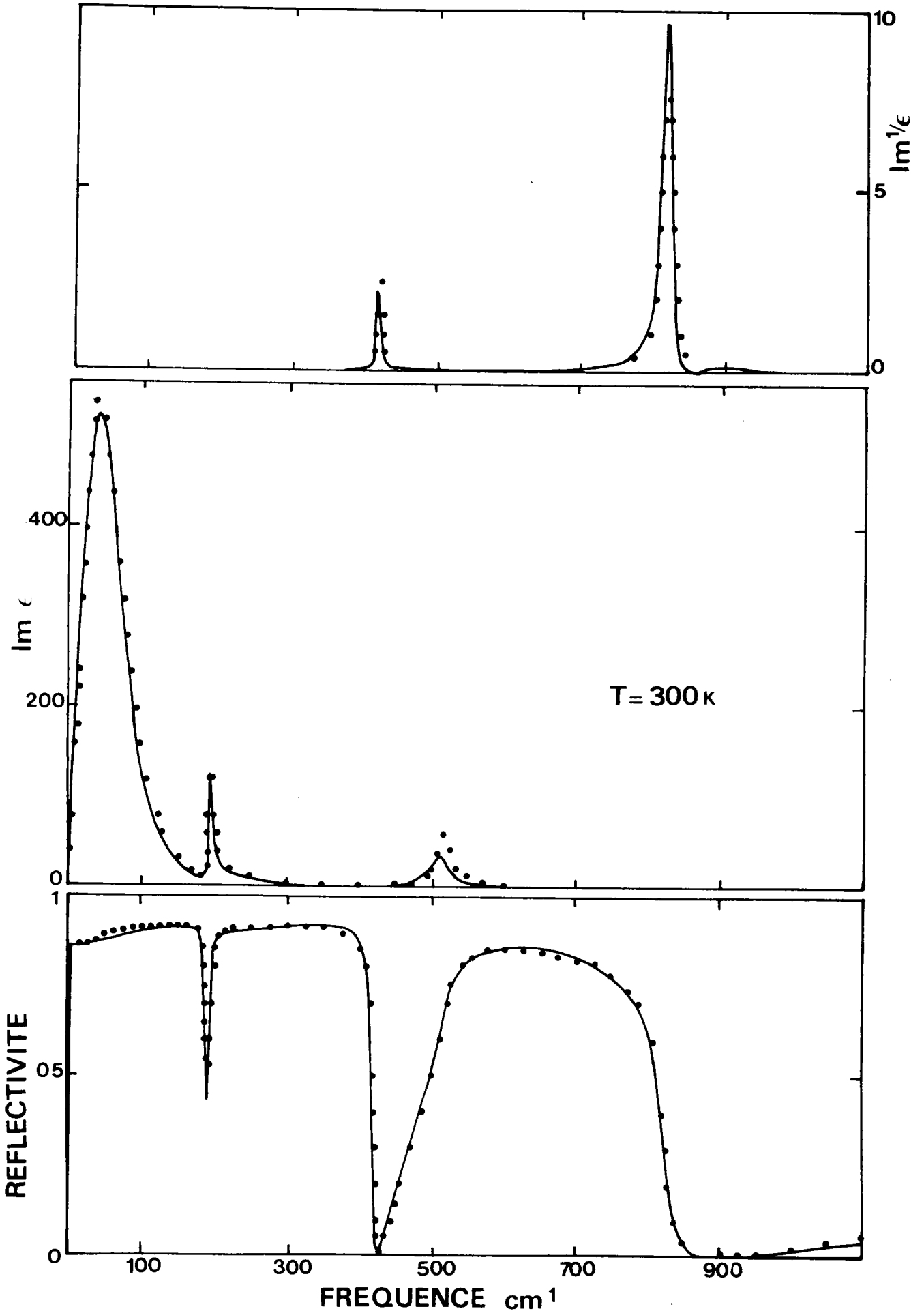


FIGURE 4.37 : Accord entre l'expérience et le modèle de la fonction diélectrique (équation 4.20) réalisé pour  $T = 300$  K. Les traits continus correspondent aux calculs tandis que les cercles indiquent les valeurs mesurées.

Quittet et al 1981). Cet accord entre nos résultats infrarouges et les mesures Raman reportées dans la littérature, en particulier pour le phonon basse fréquence  $B_2$  (T01), prouve indirectement que nos mesures reflètent bien les propriétés du volume du cristal et ne sont pas perturbées par des problèmes de surface (du moins si on considère les faces non coupées). Comme l'accord est obtenu à 300 K dans le cas où le niveau de réflexion est le plus élevé, donc l'absorption la plus faible, notre affirmation est aussi valable pour les températures plus élevées.

Le fait d'étudier par infrarouge des surfaces non altérées afin d'accéder aux véritables propriétés du volume est d'une importance capitale, en particulier dans le cas d'un niveau de réflexion élevé, donc d'un mode mou. Ainsi à titre d'exemple, à 710 K la profondeur de pénétration du rayonnement, calculée à partir du coefficient d'absorption, est de  $13 \mu\text{m}$  à la fréquence  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Les résultats obtenus dans les phases C et Q avec le modèle de  $\epsilon(\omega)$  décrit par l'équation 4.20 sont moins satisfaisants que dans la phase O. On peut toutefois réaliser un meilleur accord entre le spectre expérimental et le spectre calculé avec un modèle quelque peu différent qui tienne compte du fort amortissement du phonon T01, reflété par le niveau plat du niveau de réflexion à basse fréquence. Dans le nouveau modèle utilisé, on suppose que l'amortissement  $\gamma(\text{T01})$  est une fonction variant fortement avec la fréquence. Dans le modèle précédent,  $\gamma(\text{T01})$  était considéré comme presque constant au voisinage de  $\Omega(\text{T01})$ .

La nouvelle fonction diélectrique s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \frac{\Omega^2(\text{LO1}) - \omega^2 + i \omega \gamma(\text{LO1})}{\Omega^2(\text{T01}) - \omega^2 + i \omega \gamma(\omega)} \prod_{j \neq 1} \frac{\Omega^2(\text{LOj}) - \omega^2 + i \omega \gamma(\text{LOj})}{\Omega^2(\text{TOj}) - \omega^2 + i \omega \gamma(\text{TOj})}$$

(4.35)

La fonction  $\gamma(\omega)$  utilisée est reportée sur la figure 4.38. L'amortissement  $\gamma(\text{T01})$  est défini simplement comme la valeur de cette fonction pour  $\omega = \Omega(\text{T01})$ . Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle (équation 4.35) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'apport de ce modèle comparé à la forme précédente (équation 4.20) est mis particulièrement en évidence sur la figure 4.39 où sont reportées à la fois les valeurs expérimentales et les valeurs déduites des deux modèles successivement employés.

D'autre part, il est nécessaire de noter qu'aucune interférence significative

n'intervient entre les deux modes basse fréquence T01 et T02, et ceci même à la température la plus haute (1180 K) pour laquelle le mode T01 a la fréquence la plus élevée. Il est donc tout à fait justifié de négliger le couplage entre phonons dans l'analyse des résultats, et ce quelle que soit la phase. En conclusion, comme pour  $\text{BaTiO}_3$  (Servoin et al 1980 a) on peut donc ajuster de façon satisfaisante de larges bandes de réflexion de  $\text{KNbO}_3$  et reproduire des profils de raies dissymétriques avec le modèle de  $\epsilon(\omega)$  donné par l'équation 4.20, ou sous une forme différente par l'équation 4.35, sans invoquer aucun couplage entre modes.

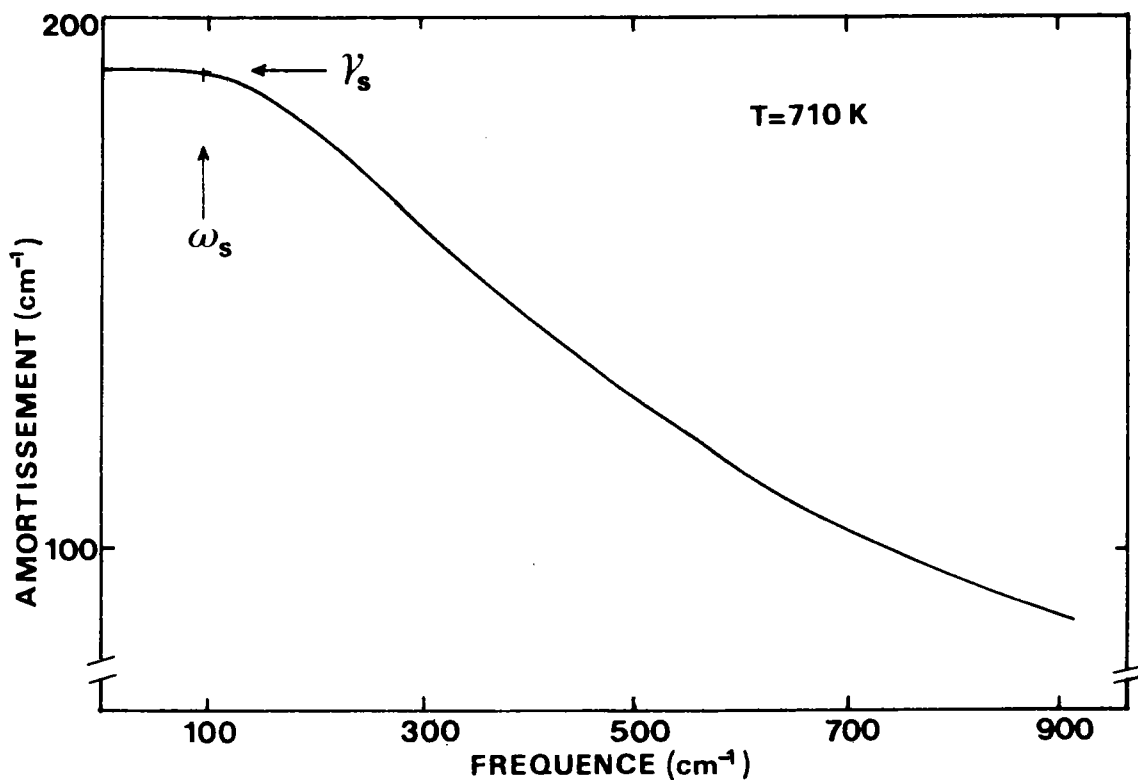


FIGURE 4.38 : Fonction  $\gamma(\omega)$  utilisée dans la procédure d'ajustement des spectres cubiques et quadratiques à l'aide du modèle de la fonction diélectrique décrit par l'équation 4.35.



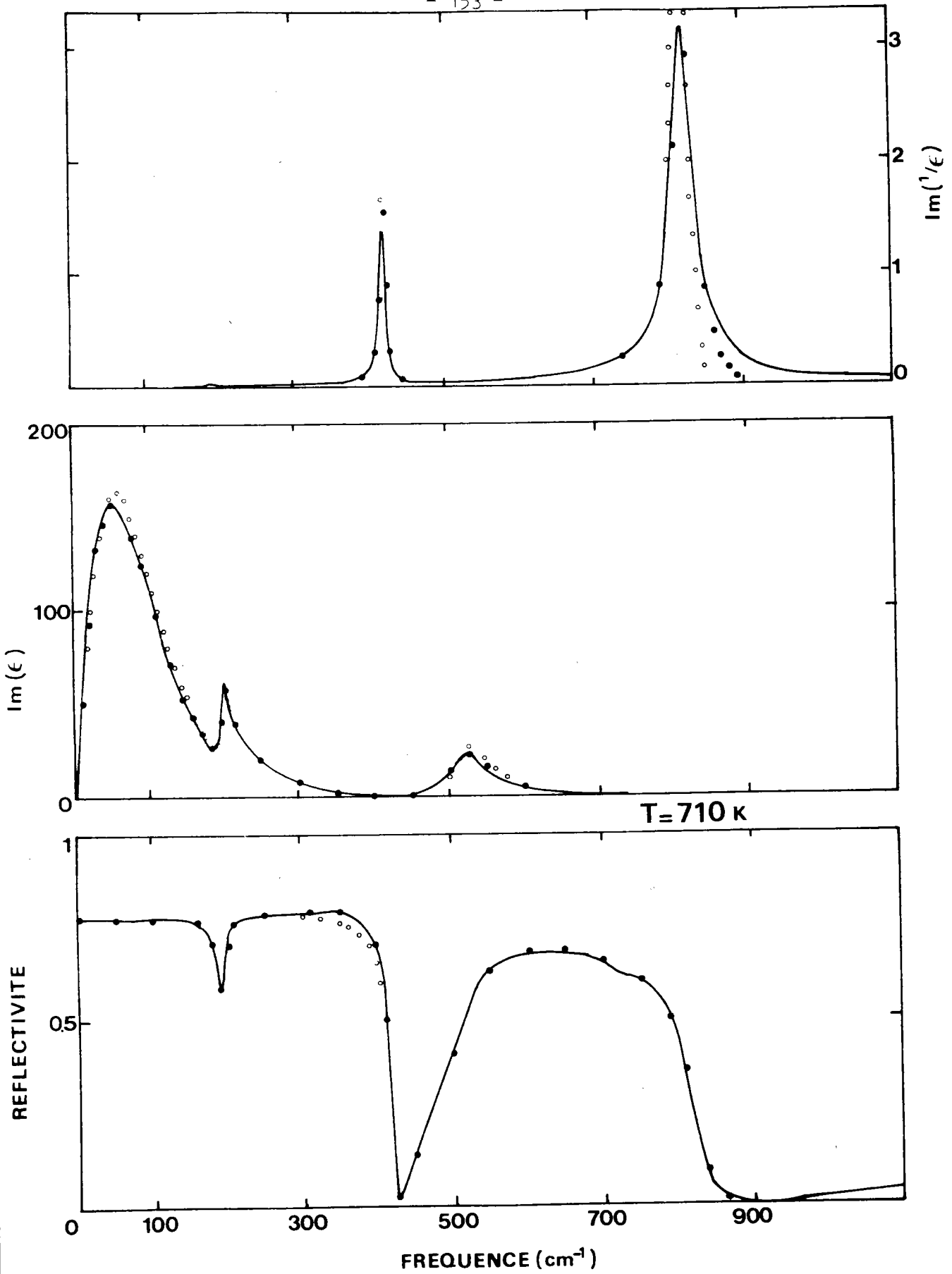


FIGURE 4.39 : Spectre de réflexion et fonctions  $\epsilon''(\omega)$  et  $\eta''(\omega)$  pour 710 K. Les valeurs expérimentales (traits continus) sont comparées aux valeurs déduites du modèle donné par l'équation 4.20 (cercles blancs) et à celles obtenues à partir de l'équation 4.35 (cercles pleins).

## D. COMPARAISON ET ANALYSE DES RESULTATS SPECTROSCOPIQUES.

Nous analysons ici les divers résultats obtenus par les trois techniques de spectroscopie des modes de vibration. On peut ainsi donner une description de la dépendance en température et dans les différentes phases, des fréquences de tous les modes au centre de zone. Nous présentons aussi l'évolution de leur amortissement et de leur force d'oscillateur. Enfin, en regroupant toutes les mesures disponibles, nous discutons du comportement des différents modes de vibration en fonction de leur vecteur d'onde et de leur vecteur de polarisation dans toutes les phases.

### D.1. Fréquences des modes de vibration au centre de zone.

#### a) Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques.

Dans la phase cubique, nos résultats déduits de mesures de réflectivité infrarouge ne peuvent malheureusement être confrontés à d'autres expériences. Par contre, dans la phase quadratique, nous pouvons comparer entre elles nos propres mesures infrarouges, Raman et neutroniques. On obtient un accord relativement bon entre toutes ces valeurs si on tient compte des réserves exprimées plus haut concernant la détermination précise des fréquences à l'aide des techniques de diffusion neutronique et Raman. Ainsi la fréquence du phonon E (T01) déduite des mesures neutronique ( $80 \text{ cm}^{-1}$  à 573 K) est proche de celle trouvée par réflectivité ( $78 \text{ cm}^{-1}$  à 585 K) ; mais la précision pour cette dernière valeur est de loin meilleure que pour la première. D'autre part, la fréquence du phonon E (T02) est détectée à 193, 190 et  $199 \text{ cm}^{-1}$ . L'apport spécifique des mesures de réflectivité infrarouge est particulièrement visible en ce qui concerne les composantes  $A_1$  et E du mode T03 pour lesquelles elles ont permis de lever une ambiguïté dans l'interprétation du spectre Raman causée par la présence d'une diffusion intense du second ordre dans le domaine de fréquences de ces raies ( $500 < \omega < 600 \text{ cm}^{-1}$ ). Les fréquences des phonons  $A_1$  et E (T03) ont pu être clairement déterminées sur les spectres infrarouges (figure 4.33).

Néanmoins, pour ce qui implique d'autres aspects que la seule détermination des caractéristiques des raies du premier ordre, la diffusion Raman apporte des renseignements complémentaires quant à la dynamique de  $\text{KNbO}_3$ , qui sont absents dans les mesures infrarouges. Il en est ainsi de la forte diffusion

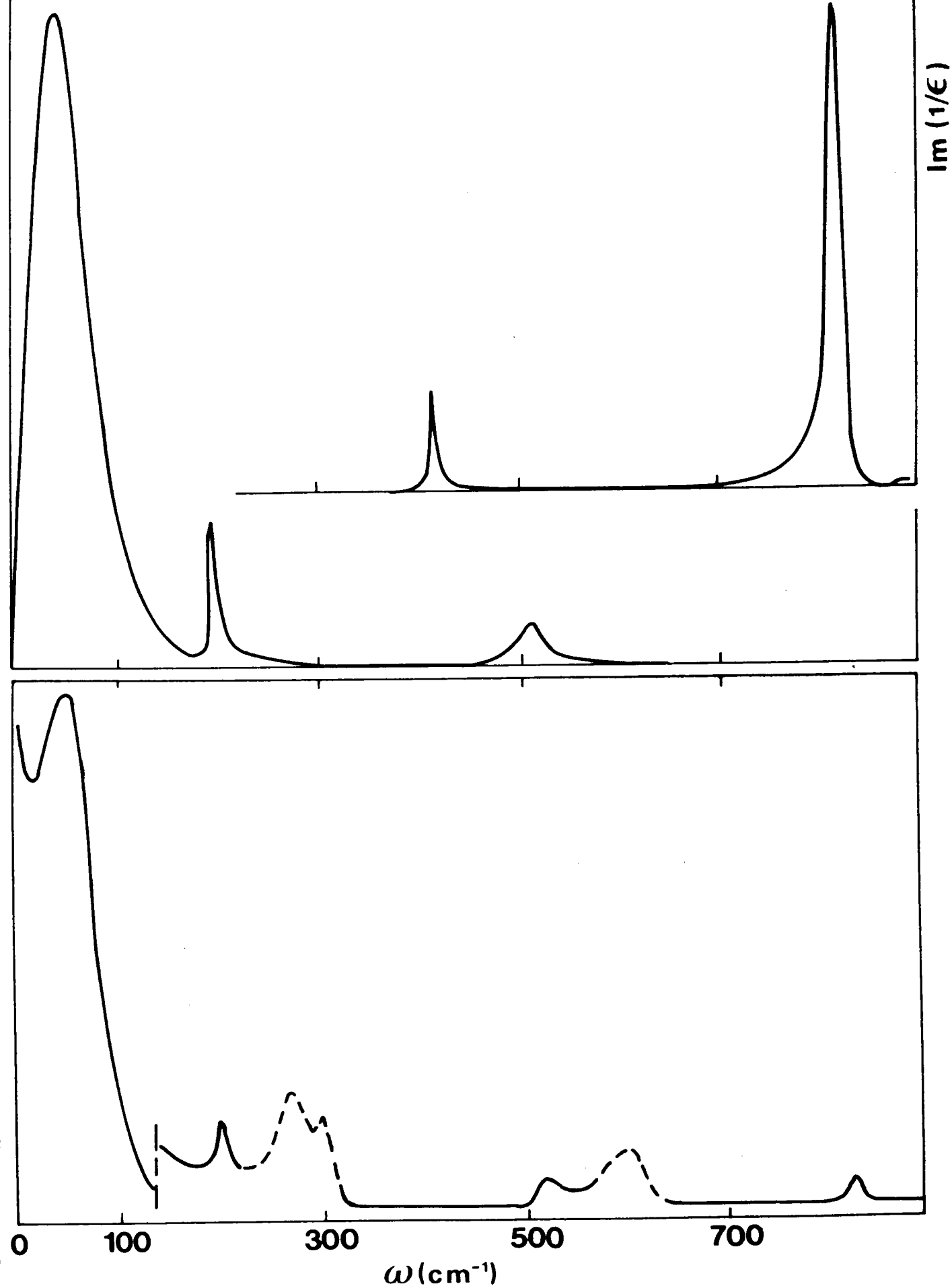


FIGURE 4.40 : Comparaison du spectre Raman mesuré à 300 K et de la partie imaginaire de la constante diélectrique, telle qu'elle est déduite des mesures infrarouges. Les pics en pointillés désignent des raies correspondant à des modes normalement interdits (voir explication dans le texte).

du 2ème ordre (en particulier dans la phase cubique), de l'existence d'une raie centrale, et de la persistance d'une raie interdite (1er ordre) dans la phase cubique.

Il s'agit donc de considérer comme essentiellement complémentaires les résultats déduits des trois techniques spectroscopiques utilisées.

En ce qui concerne la phase orthorhombique, nous avons déjà signalé l'accord qui existe pour les modes  $B_2$  entre les valeurs déduites de nos mesures Raman ou infrarouges, et celles reportées dans la littérature.

D'autre part, il est intéressant de comparer le profil des raies données à la fois par la diffusion Raman et par les fonctions  $\epsilon''(\omega)$  et  $\eta''(\omega)$  tirées des mesures de réflectivité infrarouge. La similitude de la forme des raies entre les deux techniques est remarquable pour les modes  $B_2$  (TO) dans la phase O (figure 4.40). Ce type de comparaison est utile pour confirmer en particulier le caractère  $A_1$  (TO1) de la raie Raman à  $285 \text{ cm}^{-1}$  qui est observée en phase Q et qui persiste de manière inattendue en phase C (cf figures 4.22 et 4.34). On voit aussi clairement sur les fonctions  $\epsilon''(\omega)$  et  $\eta''(\omega)$  reportées dans la phase C (figure 4.39) qu'aucun phonon centre de zone ne peut être activé dans cette phase dans ce domaine de fréquence.

On rassemble sur les figures 4.41 a, b l'ensemble de nos résultats obtenus par diffusion Raman (dans les phases R et Q), par diffusion inélastique de neutrons au centre de zone (dans la phase Q) et par réflectivité infrarouge (dans les phases C, Q et O). On y a également reporté quelques mesures complémentaires de diffusion Raman dans la phase O effectuées par d'autres auteurs (Quittet et al 1981, Bozinis et Hurrell 1976). De multiples symboles sont utilisés dans ces figures afin de distinguer chaque phonon mesuré en fonction de la technique utilisée, de sa symétrie, de son caractère TO ou LO.

En utilisant les notations et les relations de compatibilité données au chapitre III (§ B), on peut ainsi réaliser une classification de tous les modes de vibration, et suivre leur comportement en température à travers les diverses transitions de phase entre 100 et 1200 K.

b) Dépendance en température des fréquences à travers les transitions.

Afin de caractériser la fréquence de chaque mode de vibration, il

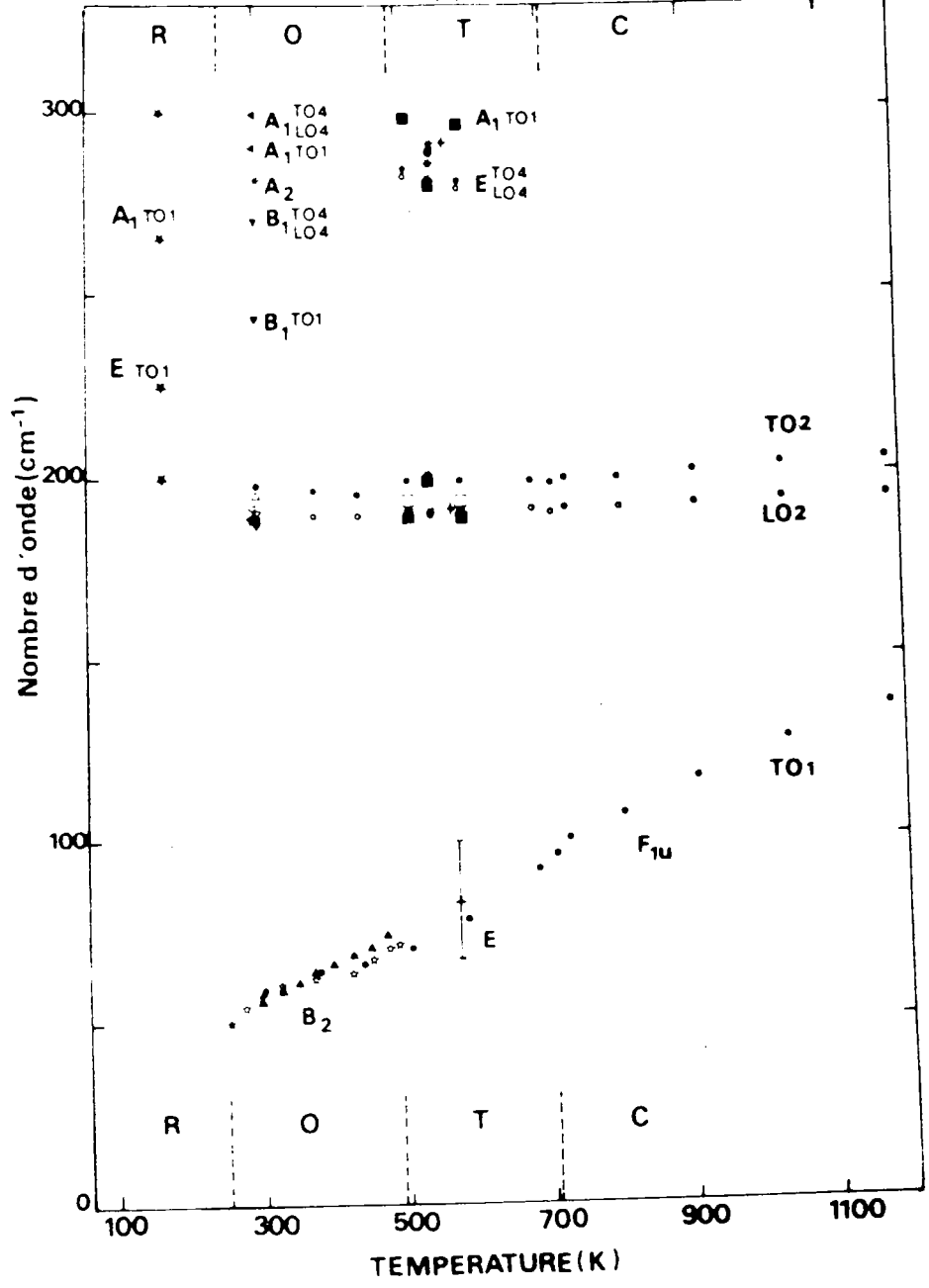


FIGURE 4.41 a : Dépendance en température des fréquences des modes optiques jusqu'à  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences TO et LO déduites de nos mesures infrarouges sont notées par les symboles  $\bullet$  et  $\circ$  le long de l'axe mou (modes cubiques  $F_{1u}$ , quadratiques E et orthorhombiques  $B_2$ ) et par les symboles  $\blacksquare$  et  $\square$  le long de l'axe dur [001] de la phase Q (modes  $A_1$ ). Les autres symboles correspondent aux résultats suivants :  $\star$  quasi-phonons obtenus dans la phase R,  $\star$  mesures du phonon  $B_2$  (TO1) dans la phase O (Quittet et al 1981),  $\blacktriangleright$   $A_1$  (TO),  $\blacktriangleright$   $A_1$  (LO),  $\blacktriangledown$   $B_1$  (TO),  $\blacktriangledown$   $B_1$  (LO),  $\blacktriangle$   $B_2$  (TO),  $\triangle$   $B_2$  (LO),  $\ast$   $A_2$  : phonons déterminés dans la phase O par Bozinis et Hurrell 1976 et Bozinis et Scalabrin 1976.  $\blacksquare$   $A_1$  (TO),  $\square$   $A_1$  (LO),  $\bullet$  E (TO),  $\circ$  E (LO),  $\ast$   $B_1$  : résultats que nous avons obtenus par diffusion Raman dans la phase Q. Symbole + indique les valeurs déduites des mesures neutroniques.

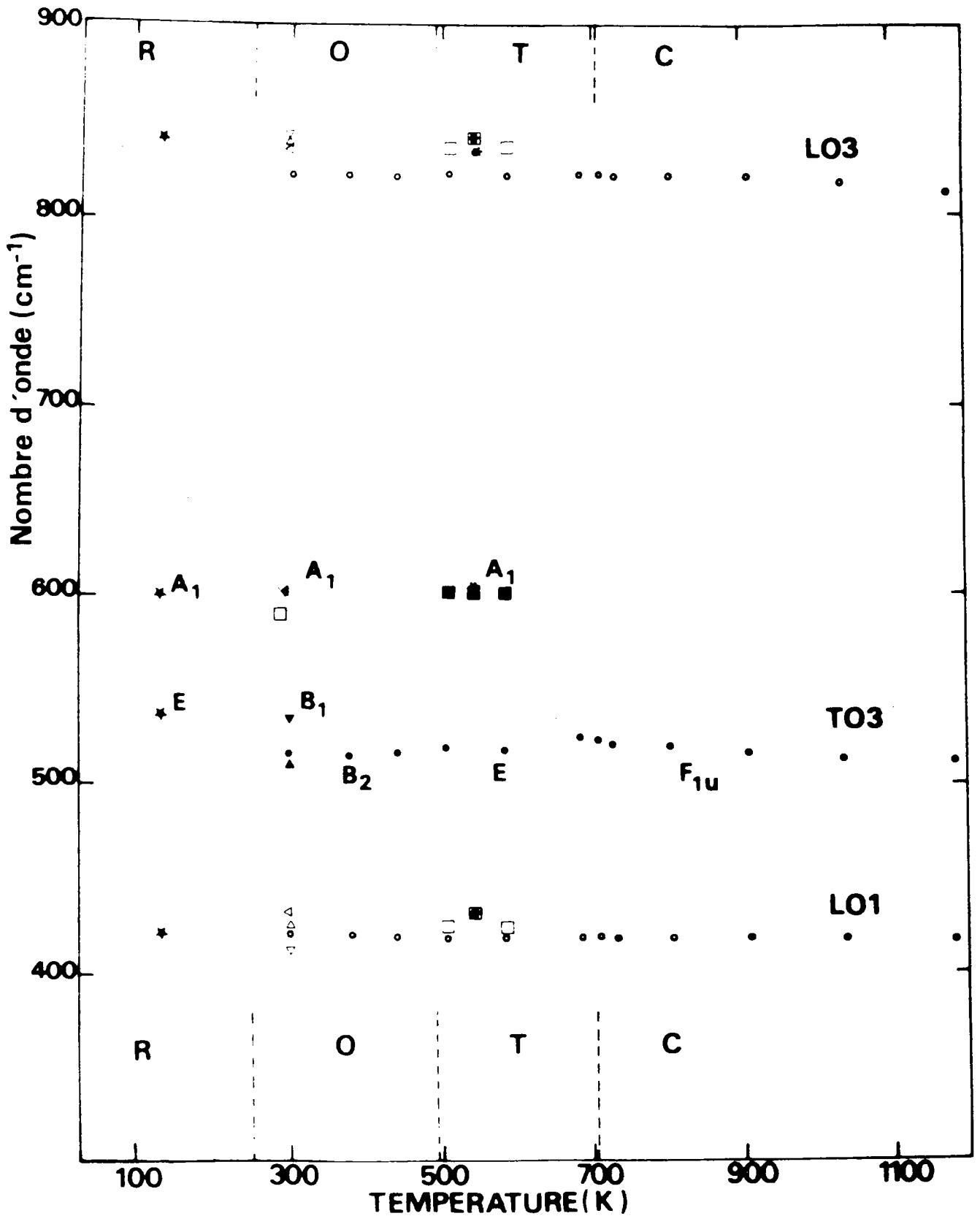


FIGURE 4.41 b : Dépendance en température des fréquences des modes au-dessus de 400 cm<sup>-1</sup>. Les symboles sont identiques à ceux utilisés dans la figure 4.41 a.

est nécessaire de distinguer l'effet du champ électrique qui sépare un mode en composantes TO et LO, l'effet de la direction de polarisation du mode, l'effet du changement de phase et l'effet propre de la température.

L'influence du champ électrique montre la variation de la fréquence d'un phonon en fonction de sa direction de propagation ; la séparation en fréquences TO et LO qui est obtenue, est reliée au caractère polaire du mode, donc à sa force d'oscillateur. Le deuxième aspect concerne le changement de symétrie qui accompagne chaque transition. Ainsi dans la phase cubique, la fréquence d'un phonon (TO ou LO) est indépendante d'une direction particulière de type  $\langle 100 \rangle$  du vecteur polarisation ; par contre, elle peut en dépendre plus ou moins fortement dans les phases FE car les axes cubiques ne sont plus équivalents. L'anisotropie spatiale d'un phonon en fonction de sa polarisation reflète l'influence du changement de symétrie et de structure. D'autre part, si on suit le comportement en température d'un même phonon (TO ou LO) polarisé selon une direction particulière, à travers les transitions de phase successives, on a accès à l'effet des transitions FE sur les modes cubiques initiaux. Dans cette étude, il faut discerner l'influence "normale" de la température sur la fréquence, les déplacements et discontinuités de la fréquence qui ont lieu au point de transition et la dépendance "anormale" en température liée au mécanisme même des transitions. Tous ces aspects sont successivement étudiés et les observations qui en découlent sont rassemblées schématiquement sur la figure 4.42 qui fournit le comportement global des différents modes.

Une classification analogue a été reportée pour  $\text{BaTiO}_3$  (Luspin et al 1981) mais elle est limitée aux seules phases C et Q. Avec  $\text{KNbO}_3$  c'est la première fois qu'a pu être établie l'évolution de tous les modes de vibration en température à travers 4 phases successives.

\* Phonons TO1.

Si on examine la figure 4.41a on note tout d'abord que dans les phases C, Q et O le phonon TO1 se sépare en une composante basse fréquence ( $\omega < 150 \text{ cm}^{-1}$ ) et une (ou plusieurs) composante haute fréquence ( $\omega > 250 \text{ cm}^{-1}$ ); ces composantes sont respectivement appelées composantes molles et composantes dures. Le phonon mou TO1 possède la symétrie  $F_{1u}$  dans la phase C, la symétrie E dans la phase Q et la symétrie  $B_2$  dans la phase O. Il est donc

toujours polarisé selon une direction cubique de type  $\langle 100 \rangle$  qui est conservée lors de la transition de phase, c'est-à-dire toutes les trois directions  $\langle 100 \rangle$  pour la phase C, les directions  $[100]$  et  $[010]$  pour la phase Q et la direction  $[010]$  pour la phase O. On parle de direction de polarisation molle. Les phonons durs T01 issus du même mode cubique  $F_{1u}$  (T01) sont eux polarisés selon des axes distordus lors d'un changement de phase ; on parle alors de directions dures de polarisation. Dans la phase R les trois composantes T01 sont des composantes dures et aucune autre transition n'a lieu à température plus basse. Le degré de dégénérescence du mode T01 dans la phase C (égal à 3) est donc égal au nombre de transitions successives observées, une composante devenant dure à chacune des transitions

Chaque phonon T01 est associé à une composante L01 à une fréquence bien plus élevée, aux alentours de  $410-430 \text{ cm}^{-1}$ . Ce fait révèle un caractère fortement polaire du mode n° 1, qui sera également mis en évidence par une force d'oscillateur correspondante importante. Ce caractère polaire diminue largement lorsqu'on passe d'une direction molle à une direction dure.

La forte anisotropie du mode T01 en fonction de sa direction de polarisation constatée dans les phases Q et O ne peut s'expliquer seulement par l'effet du changement de symétrie et de structure par rapport à la phase C où le mode T01 est isotrope. La grande séparation en composantes molles d'une part, et en composantes dures d'autre part, est donc directement reliée aux changements de phase FE et à leur mécanisme. Le mode T01 est par conséquent appelé mode ferroélectrique. A l'opposé, l'écart en fréquence beaucoup plus faible entre plusieurs composantes dures peut lui s'interpréter comme le simple effet de la distorsion de la maille cristalline. Ainsi dans la phase O on peut remarquer que la différence de fréquence entre les composantes dures  $B_1$  et  $A_1$  (T01) peut être simplement due au faible écart entre les valeurs des paramètres de la maille orthorhombique  $a'$  et  $c'$  le long desquelles elles sont respectivement polarisées.

Il est à noter que les composantes dures dans les différentes phases FE sont toutes situées dans le même domaine de fréquence ; aucune comparaison ne peut être effectuée entre elles pour deux phases différentes car elles ne sont jamais polarisées selon une même direction. Dans une phase donnée, chaque composante dure garde une fréquence pratiquement constante en température.



A l'opposé, on peut suivre la dépendance en température du mode mou T01 à travers les transitions successives en considérant une seule direction de polarisation, la direction [ 010 ] qui est conservée par les changements structuraux C-Q et Q-O. Le phonon  $F_{1u}$  (T01) de la phase cubique présente une fréquence qui décroît nettement lorsque la température diminue (de 139 à 96  $\text{cm}^{-1}$ ) ; la fréquence du phonon T01 continue à décroître dans les phases Q et O. Cette forte diminution de la fréquence (de 139 à 50  $\text{cm}^{-1}$ ) du mode T01 s'effectue apparemment sans aucune discontinuité aux transitions C-Q et Q-O. Ce résultat peut sembler surprenant en regard du caractère 1er ordre non négligeable de ces transitions. De toute manière, il montre sans aucune équivoque le caractère amollissant du phonon T01 dans la gamme de température comprise entre 1200 et 220 K.

Au contraire, si on considère la direction de polarisation [ 001 ] on observe pour le mode T01 un saut important et brusque à la transition C-Q entre la fréquence basse du phonon  $F_{1u}$  et la fréquence élevée du phonon  $A_1$ .

Toutes ces observations basées sur l'analyse des résultats expérimentaux des figures 4.41 a, b sont reprises sur le schéma descriptif de la figure 4.42 ; sur cette figure, les modes triplement dégénérés sont représentés par trois traits distincts dans la phase cubique afin de montrer clairement la séparation effective de ces modes à chacune des transitions.

\* Phonons T02 et L02.

Les phonons L02 et T02 sont tous localisés dans une bande de fréquence entre 190 et 200  $\text{cm}^{-1}$  pour tout le domaine de température étudié et pour n'importe quelle phase (figure 4.41 a). Ceci indique d'une part le caractère peu polaire du mode n° 2 et la faible dépendance de chaque composante (T02 ou L02) en vecteur de polarisation dans les phases FE. On peut par conséquent considérer le mode n° 2 comme complètement dégénéré dans la phase cubique comme dans les phases FE : sa fréquence est pratiquement indépendante de la direction de propagation et de la direction de polarisation du phonon. On représente sur la figure 4.42 ce comportement particulier par une bande étroite hachurée entre 190 et 200  $\text{cm}^{-1}$  qui s'étend sur toute la gamme de température.

Rien entendu, tous ces phonons L02 et T02 ne dépendent que très peu de la température. Néanmoins, on peut noter que pour la direction molle de

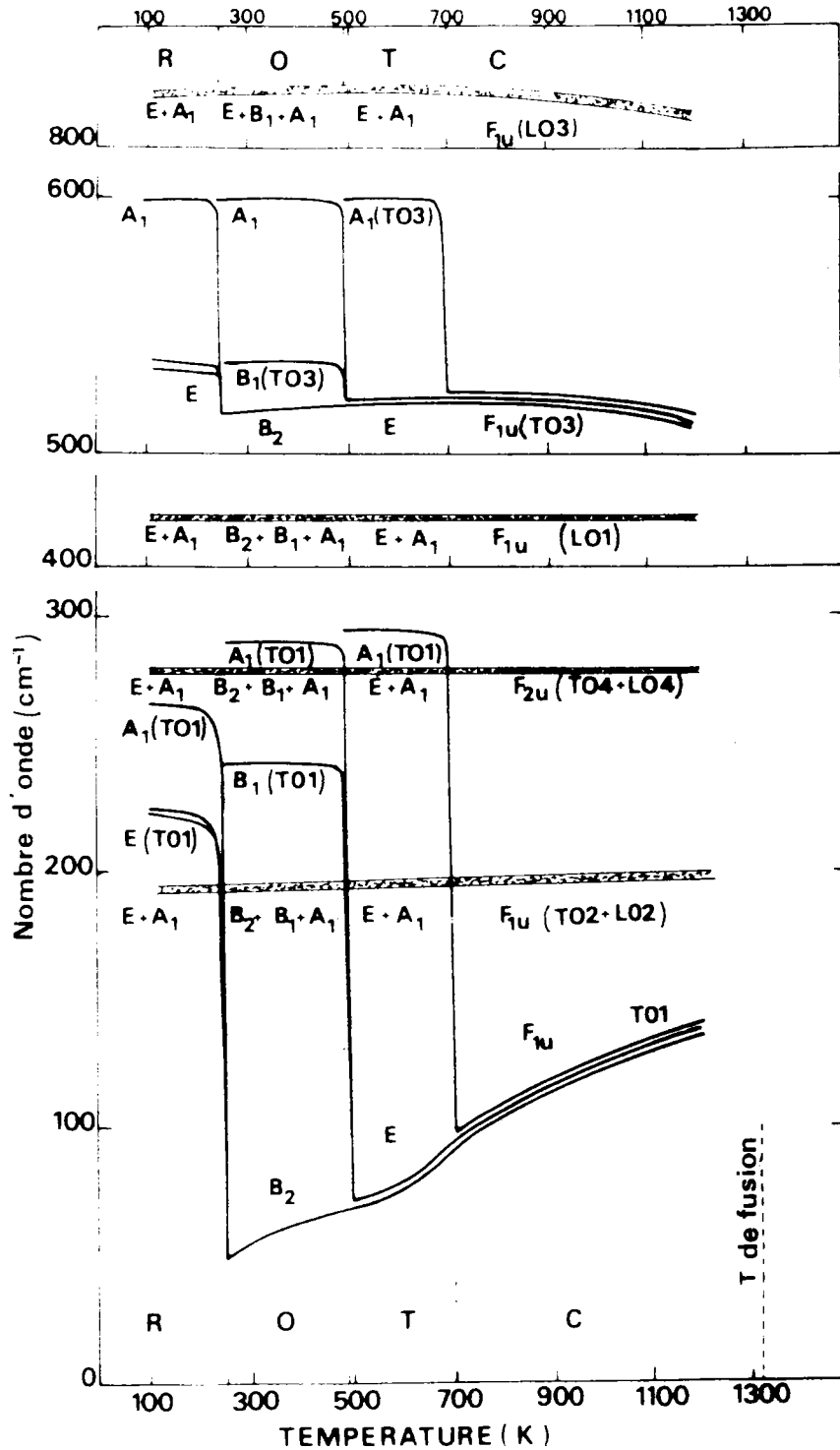


FIGURE 4.42 : Comportement de chaque phonon optique à travers les transitions de phases successives. On dénote artificiellement la triple dégénérescence des modes cubiques  $F_{1u}$  par trois courbes distinctes. La séparation de ces modes à chaque transition se réfère toujours à la phase mère cubique. Les bandes étroites qui s'étendent dans tout le domaine de température correspondent à des phonons dont la fréquence ne dépend que faiblement de la direction de polarisation et de la direction de propagation. Les modes 2 et 4 sont par conséquent considérés comme triplement dégénérés dans cette description schématique.

polarisation, ces phonons présentent un léger accroissement de leur fréquence lorsque la température augmente (figure 4.41 a). Cet effet assez inattendu peut s'expliquer par l'interaction, même si elle est faible, avec le phonon mou T01 dont la fréquence augmente considérablement.

\* Phonons à haute fréquence.

A fréquence plus élevée, on trouve entre 280 et 300  $\text{cm}^{-1}$  toutes les composantes T04 et L04, quelle que soit la phase considérée (figure 4.41 a). Les conclusions tirées pour le mode n° 2 sont donc aussi valables pour le mode n° 4. Ainsi, le mode n° 4 est peu polaire, même dans les phases FE, peu sensible à la direction de polarisation et faiblement affecté par les transitions successives. On peut donc le considérer comme complètement dégénéré dans toutes les phases et admettre que dans la phase cubique où il correspond au mode  $F_{2u}$  non détectable car silencieux (inactif Raman et infrarouge) il possède une fréquence proche de 290  $\text{cm}^{-1}$  (figure 4.42). Ce mode n° 4 est appelé mode silencieux également dans les phases FE bien qu'il ne le soit pas effectivement.

On trouve ensuite sur la figure 4.41 b les composantes L01 du mode FE n° 1. Ici aussi quelle que soit la phase considérée, la température et la direction de polarisation, la fréquence du phonon L01 se situe toujours entre 420 et 430  $\text{cm}^{-1}$ . Pour une direction particulière, ce phonon L01 est peu sensible à la température et aux changements de phase. Des observations analogues peuvent être faites pour le phonon L03 dont la fréquence est toujours comprise entre 810 et 840  $\text{cm}^{-1}$  dans tout le domaine de température. Ces modes longitudinaux peuvent donc être représentés par une bande horizontale très étroite dans la description schématique de la figure 4.42.

Enfin, on observe les fréquences des phonons T03 entre 510 et 600  $\text{cm}^{-1}$  (figure 4.41 b). Isotrope dans la phase cubique, le mode T03 se sépare dans les phases FE en plusieurs composantes selon la direction de polarisation. Les écarts en fréquence sont plus importants que pour les autres phonons, excepté bien entendu pour le mode FE. On peut noter par ailleurs qu'en phase 0, les fréquences des diverses composantes  $B_2$ ,  $B_1$  et  $A_1$  sont dans l'ordre croissant des paramètres de la maille orthorhombique  $b'$ ,  $a'$  et  $c'$ , le long desquels elles sont respectivement polarisées. D'autre part, pour la

polarisation molle, la fréquence du mode T03 reste pratiquement constante à travers les transitions C-Q et Q-0.

\* Influence sur les fréquences des transitions successives.

Ce dernier résultat semble être général. La continuité (ou pseudo-continuité) constatée aux points des transitions C-Q et Q-0 entre les composantes polarisées selon une direction molle concerne en effet le phonon mou T01, les modes transverses T02 et T03 comme les modes longitudinaux L01, L02 et L03. Il apparaît donc qu'un phonon polarisé selon la direction [010] n'est pas affecté en fréquence par les transitions successives C-Q et Q-0.

Par contre, selon les directions de polarisation autres que molles, des sauts parfois importants comme dans le cas du mode T03, apparaissent aux transitions. Si l'on excepte le cas particulier du mode FE T01, ces discontinuités semblent dues uniquement au changement de symétrie et à la légère distorsion de la maille cristalline qui accompagnent chaque transition.

En ce qui concerne l'action du champ électrique sur les fréquences, le mode n° 1 apparaît très polaire, les modes n° 2 et n° 4 faiblement et le mode n° 3 moyennement polaire.

Si on examine à présent le comportement en température des modes initiaux cubiques à travers les transitions, on s'aperçoit que seul le mode T01 présente une dépendance anormale. La faible augmentation de la fréquence des phonons T02 et L02 avec la température a été expliquée précédemment par l'effet du couplage avec le phonon mou T01. Quant aux phonons L01, L03 et T03, ils présentent en température un comportement anharmonique que l'on peut qualifier de classique ; en effet, leur fréquence diminue légèrement lorsque la température augmente, particulièrement dans la phase cubique. Cette évolution est attendue au regard de la dilatation thermique du réseau cristallin (chapitre III, figure 3.5) qui implique une diminution des constantes de force lorsque la température s'élève ; ce déplacement en fréquence provient de la contribution  $\Delta^{(0)}$  à l'anharmonicité (chapitre II, § B.3). Le couplage anharmonique du 3ème ordre contribue également à la diminution de la fréquence lorsque la température augmente ; il correspond au terme  $\Delta^{(6)}$  de l'équation 2.63. Le phonon T03 apparaît plus sensible que les autres phonons

à cette contribution, au vu de son plus grand rapport  $\gamma/\Omega$  (cf § D.3).

En conclusion, seul le mode très polaire  $F_{1u}$  (TO1) de la phase cubique semble relié au mécanisme des transitions de phase FE successives qui surviennent dans  $\text{KNbO}_3$ .

Nous reviendrons plus loin (chapitre V) sur la dépendance en température des différents modes de vibration, mais surtout sur celle anormale du mode ferroélectrique, en tentant d'expliquer à la fois son amollissement lorsque la température décroît, et sa séparation en composantes molles et dures dans les phases FE, à l'aide du modèle de dynamique cristalline.

#### D.2. Force d'oscillateur de mode de vibration.

On rappelle ici que les forces d'oscillateurs  $S_j$  des différents modes  $j$  sont définies à partir de la règle de somme (équation 2.182') :

$$\epsilon(0) - \epsilon(\infty) = \sum_j S_j = \sum_j \Delta \epsilon_j \quad (4.36)$$

On a également vu que la force d'oscillateur  $S_j$  peut être déterminée comme l'aire du pic de résonance de la fonction  $\epsilon''(\omega)$  correspondant au mode TOj (équation 4.26).

Ici on calcule la force d'oscillateur à partir des écarts entre les fréquences TO et LO, en généralisant l'équation 2.183, à plusieurs modes polaires :

$$S_j = \epsilon(\infty) \Omega^{-2}(\text{TO}j) \frac{\prod_k [\Omega^2(\text{LO}k) - \Omega^2(\text{LO}j)]}{\prod_{k \neq j} [\Omega^2(\text{TO}k) - \Omega^2(\text{TO}j)]} \quad (4.37)$$

Cette équation est déduite de la forme factorisée de la fonction diélectrique (équation 4.20).

Pour ces calculs, nous avons utilisé uniquement nos mesures infrarouges des différentes fréquences. En effet, comme l'intensité d'un oscillateur particulier dépend d'après l'équation 4.37 des séparations TO-LO de tous les oscillateurs, le calcul nécessite la connaissance précise de tou-

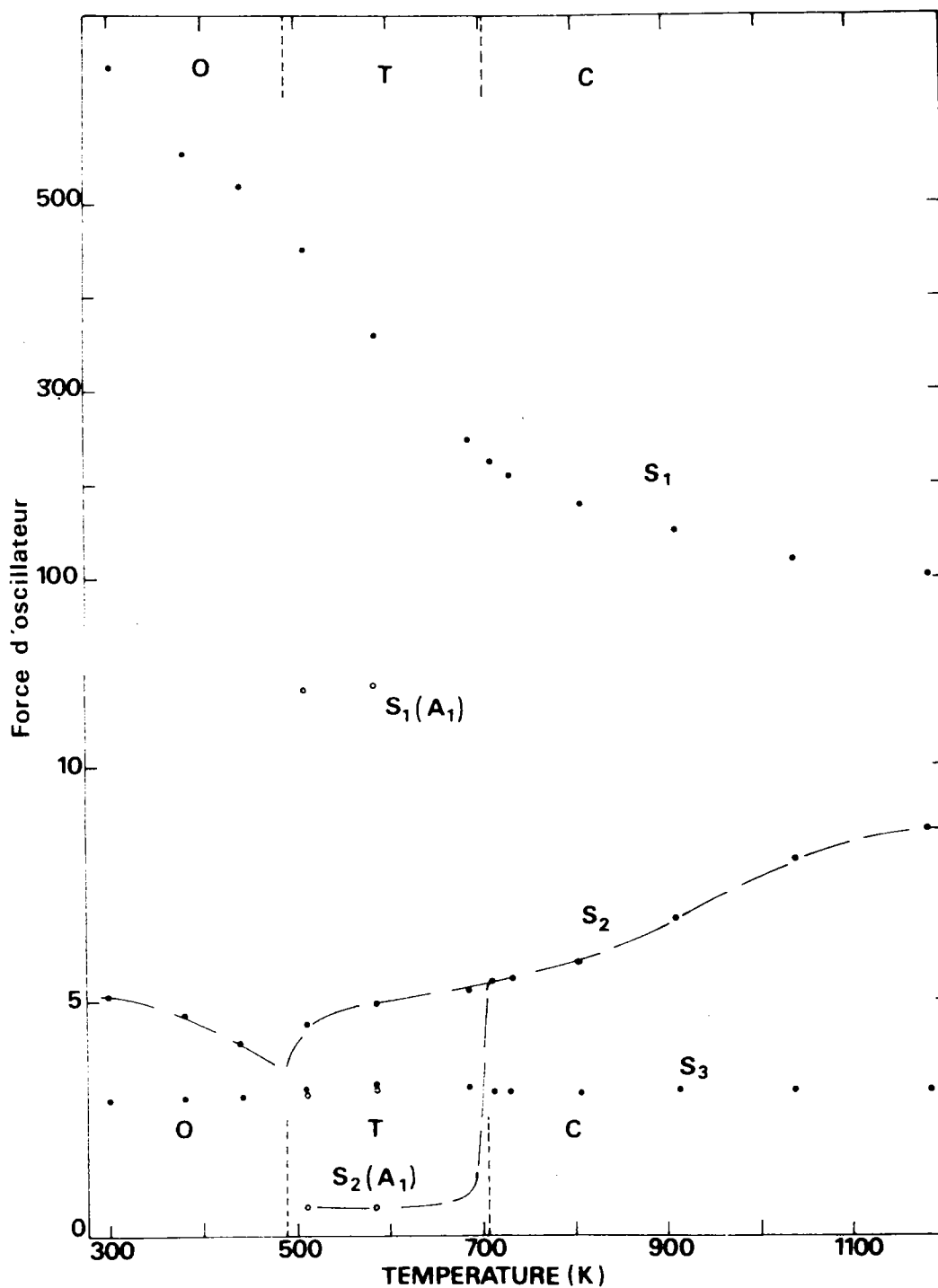


FIGURE 4.43 : Dépendance en température des forces d'oscillateur obtenue à partir de l'équation 4.37. Les cercles pleins correspondent aux modes polarisés le long de l'axe mou, les cercles blancs à ceux polarisés selon l'axe dur (modes  $A_1$  dans la phase Q). Les lignes en traits discontinus constituent des guides pour les yeux.

tes les fréquences ; aussi aucune détermination même approchée n'a été tentée dans la phase R.

La dépendance en température des valeurs des  $S_j$  obtenues dans les phases C, Q et O est représentée sur la figure 4.43. On peut remarquer aisément que si l'on considère la même direction molle de polarisation, la force d'oscillateur  $S_1$  du mode FE est bien plus importante que les intensités  $S_2$  et  $S_3$  des modes n° 2 et n° 3 ; ainsi dans la phase O la valeur de  $S_1$  est plus de 100 fois supérieure à celles de  $S_2$  et  $S_3$ . Il s'ensuit d'après l'équation 4.36 que la force d'oscillateur  $S_1$  du mode mou fournit la quasi-totalité de la contribution des modes polaires à la constante diélectrique statique du réseau :

$$\epsilon(\text{rés.}) = \sum_j S_j + \epsilon(\infty) \approx \epsilon(\infty) + S_1 \quad (4.38)$$

D'autre part, la force  $S_1$  présente une forte croissance lorsque la température diminue de 1200 à 300 K, ce qui indique une nette augmentation du caractère polaire du mode mou T01.

A présent, si on considère la dépendance de  $S_1$  selon la direction de polarisation du mode T01, on s'aperçoit qu'en phase Q sa valeur est beaucoup plus grande le long de la direction molle, que le long de la direction dure ( $S_1(A_1)$ ). Toutefois, la force  $S_1$  du mode  $A_1$  (T01) est plus importante que la force  $S_2$  du deuxième mode  $A_1$  (T02), bien qu'il possède une fréquence nettement plus élevée que ce dernier  $\Omega(T01) > \Omega(T02)$ .

D'autre part, alors que l'intensité d'oscillateur  $S_2$  du mode T02 présente une certaine anisotropie selon la direction de polarisation du mode la force  $S_3$  est essentiellement isotrope.

Enfin, si on considère la variation en température des forces  $S_2$  et  $S_3$  pour une direction molle de polarisation, on remarque que  $S_3$  est pratiquement constante dans toute la gamme de température étudiée tandis que la force  $S_2$  augmente lentement et continuellement lorsque la température s'élève de 500 à 1200 K. Cet accroissement de  $S_2$  avec la température reflète le début d'un transfert d'intensité entre  $S_1$  et  $S_2$ , et constitue par conséquent une indication d'un faible couplage existant entre les deux phonons TO les plus bas. La température de fusion est malheureusement atteinte avant qu'un

échange important n'ait pu se produire entre les deux moments dipolaires.

### D.3. Amortissement des modes de vibration.

Pour l'étude de l'amortissement des différents modes de vibration, il nous semble nécessaire de distinguer l'amortissement du mode mou, celui des modes durs et encore ceux des autres modes non pathologiques.

La dépendance en température de l'amortissement des phonons durs a été reportée précédemment pour les phonons  $A_1$  et E (TO1) de la phase rhomboédrique (figure 4.16) et les phonons  $B_1$  et  $A_1$  (TO1) de la phase orthorhombique (figure 4.21). Nous ne donnons ici que les amortissements des modes tels qu'ils ont été déduits des mesures infrarouges par ajustement des spectres de réflexion à l'aide des équations 4.13 et 4.20. Le seul phonon dur qui ait été déterminé par cette technique est le phonon  $A_1$  (TO1) de la phase quadratique : le nombre insuffisant de mesures n'a pas permis de déceler un comportement particulier de l'amortissement de ce phonon dur, comme ce fut le cas dans les autres phases.

#### a) Phonons non pathologiques.

Le comportement de l'amortissement en fonction de la température pour chaque phonon excepté le phonon mou est représenté sur la figure 4.44. On peut tout de suite remarquer que ce sont les phonons dont la fréquence est la plus élevée, c'est-à-dire les modes TO3 et LO3 qui possèdent les plus forts amortissements.

Afin de comprendre la variation de  $\gamma$  en température pour les différents phonons de fréquence  $\Omega_j$ , on procède à un ajustement des valeurs expérimentales à l'aide de l'équation suivante (2.66) démontrée au chapitre II :

$$\gamma (\Omega_j, T) = \frac{1}{2} a_j \left[ n \left( \frac{\Omega_j (T)}{2} \right) + \frac{1}{2} \right] \quad (4.39)$$

Dans cette équation on rappelle que  $n (\Omega_j/2)$  est le nombre moyen de phonons situés à une fréquence autour de  $\Omega_j/2$  :  $n (\Omega_j/2) = [ \exp (\hbar \Omega_j / k_B T) - 1 ]^{-1}$ .



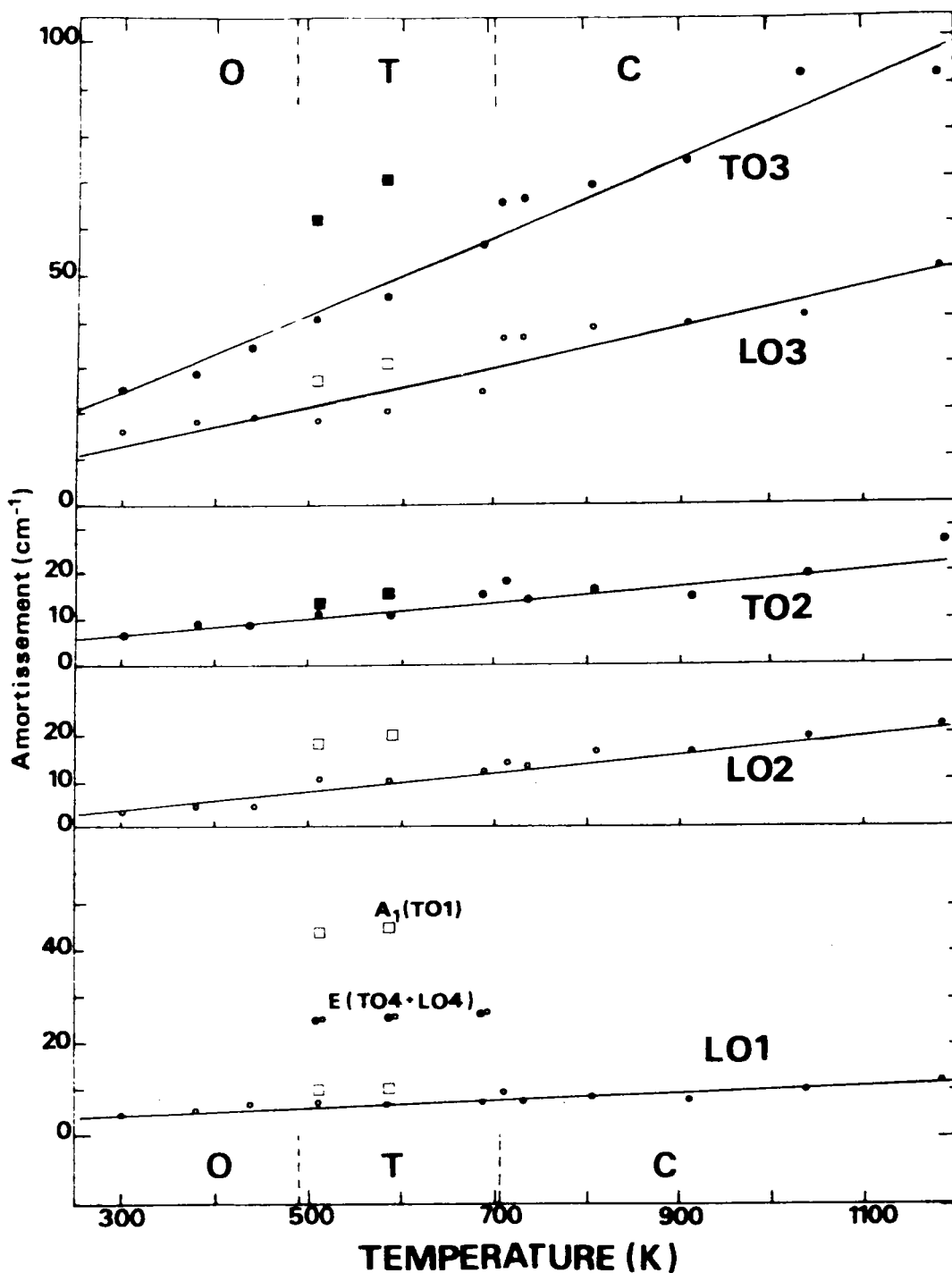


FIGURE 4.44 : Dépendance en température de l'amortissement de chaque phonon optique à travers les transitions de phase. Pour les phonons polarisés selon l'axe mou les cercles pleins et les cercles blancs correspondent respectivement à l'amortissement des composantes TO et LO. Les droites constituent les résultats d'un ajustement réalisé à partir de l'équation 4.39. Les symboles  $\blacksquare$  et  $\square$  dénotent respectivement les amortissements des modes  $A_1$  (TO) et  $A_1$  (LO).

vés sont nettement différents bien qu'à température élevée  $\Omega(T02) \neq \Omega(T01)$ .

D'autre part, on peut noter que  $\gamma(T01)$  est grand même pour la composante dure du mode FE.

A présent, si on ajuste les valeurs expérimentales de  $\gamma_s$  sur l'expression de la dépendance en température donnée par l'équation 4.39, on trouve un accord raisonnable pour d'une part les phases C et Q, et d'autre part la phase O, mais avec deux valeurs très différentes du paramètre  $a_j$  à ajuster. Toutefois, ce traitement semble incorrect car l'équation 4.39 utilisée s'applique à un cristal faiblement anharmonique alors que  $\gamma_s$  est très important. De plus, on trouve que  $\gamma_s$  dévie fortement d'une loi linéaire en température, ce qui ne constitue pas vraiment une surprise puisque la fréquence  $\Omega_s$  du phonon mou décroît nettement lorsque la température diminue. Par conséquent, on ne peut employer l'équation 4.39 pour décrire le comportement en température de  $\gamma_s$  car cette équation suppose également que la fréquence du mode est pratiquement constante.

L'extrême amortissement du phonon mou représente une particularité importante des propriétés dynamiques de  $\text{KNbO}_3$ . Son traitement théorique et son interprétation sont loin d'être aisés ; il faudrait en effet tenir compte d'effets anharmoniques d'ordre supérieur au troisième, et de diverses combinaisons de phonons qui sont modifiées au fur et à mesure que le phonon s'amollit.

#### D.4. Courbes de dispersion dans les différentes phases.

Dans ce paragraphe, nous revenons sur les courbes de dispersion que nous avons mesurées dans la phase quadratique pour les directions de symétrie principale (§ A.2). Nous analysons ici la variation en vecteur d'onde et en vecteur de polarisation des phonons dans cette phase en tenant compte des résultats obtenus au centre de zone (§ D.1). Nous tentons de généraliser nos observations aux autres phases en considérant les résultats neutroniques reportés dans la littérature pour les phases O et C. Tout au long de cette étude, nous faisons appel aux relations de compatibilité entre phonons appartenant à des phases différentes, et ce pour divers vecteurs d'onde ainsi qu'à la forme des vecteurs symétrisés pour chaque phonon (Annexe B).

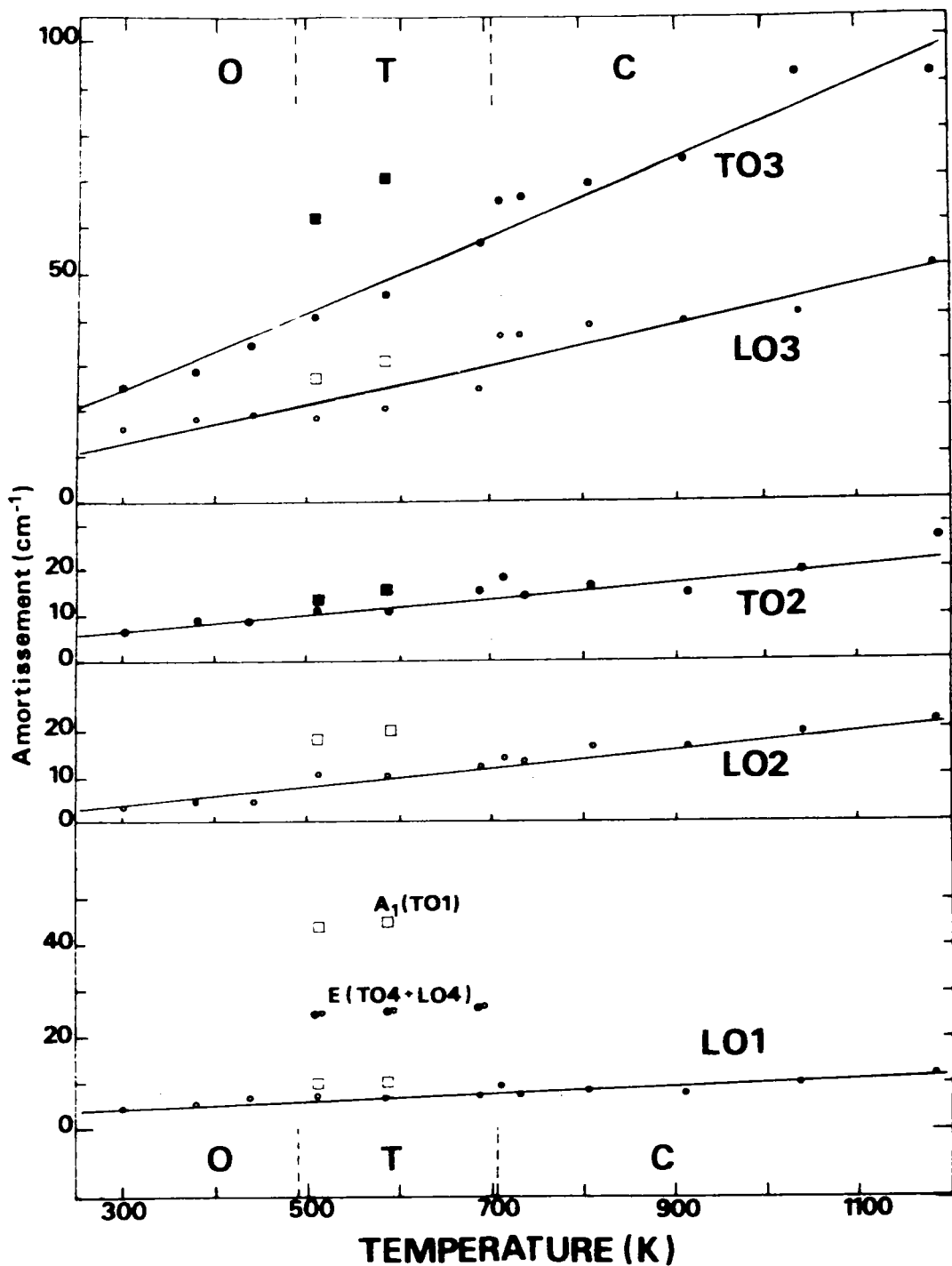


FIGURE 4.44 : Dépendance en température de l'amortissement de chaque phonon optique à travers les transitions de phase. Pour les phonons polarisés selon l'axe mou les cercles pleins et les cercles blancs correspondent respectivement à l'amortissement des composantes TO et LO. Les droites constituent les résultats d'un ajustement réalisé à partir de l'équation 4.39. Les symboles ■ et □ dénotent respectivement les amortissements des modes A<sub>1</sub> (TO) et A<sub>1</sub> (LO).

D'autre part,  $a_j$  constitue le seul paramètre ajustable pour chaque mode  $j$  ;  $\frac{1}{2} a_j$  correspond à l'amortissement  $\gamma(\omega_j, 0)$  obtenu pour  $T = 0$  K.

Une telle relation implique une variation linéaire de l'amortissement pour toutes les températures supérieures à la température de Debye.

Les valeurs calculées sont reportées sur la figure 4.44 sous la forme de droites continues. On remarque que l'accord est presque parfait entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, à l'exception du voisinage immédiat de la température de la transition C-Q. Ce résultat prouve la validité de l'équation 4.39 qui permet de décrire la variation en température de l'amortissement de chaque mode dans toutes les phases.

Cet accord montre que le temps de vie de chaque phonon (excepté le phonon T01) est dû aux termes anharmoniques du 3ème ordre dans l'énergie potentielle du cristal.

En effet, on rappelle que l'équation 4.39 utilisée pour l'ajustement provient du couplage à 3 phonons (cf chapitre II, § B.3) ; les termes d'ordre supérieur à 3 produiraient une dépendance en  $T^2$  ou en une puissance plus grande de  $T$ .

La discontinuité de l'amortissement constatée pour les températures de transition est à noter car pour les directions molles de polarisation aucun saut n'est observé pour la fréquence ou la force d'oscillateur du mode. D'autre part, la déviation par rapport à la loi linéaire près des transitions, prouve qu'au voisinage de celles-ci, l'équation 4.39 n'est plus valable et qu'il faut considérer d'autres processus de couplage en particulier avec des excitations présentant un comportement critique.

#### b) Phonon mou.

La variation en température de l'amortissement  $\gamma_s$  du phonon mou T01 est reportée sur la figure 4.45. L'amortissement  $\gamma_s$  est exceptionnellement grand dans les phases C et Q ; par contre, dans la phase O, sa valeur est plus proche de celle trouvée pour d'autres phonons (figure 4.44). On constate que l'amortissement du second mode  $\gamma(T02)$  reste toujours extrêmement faible par rapport à  $\gamma_s$  même à très haute température. On ne peut donc pas invoquer la densité d'états à deux phonons pour expliquer la grande valeur de  $\gamma_s$  car pour des fréquences voisines les modes T01 et T02 possèderaient alors des amortissements très proches. Cet aspect est encore plus clair pour  $\text{BaTiO}_3$  qui présente les mêmes particularités que  $\text{KNbO}_3$  : les amortissements trou-

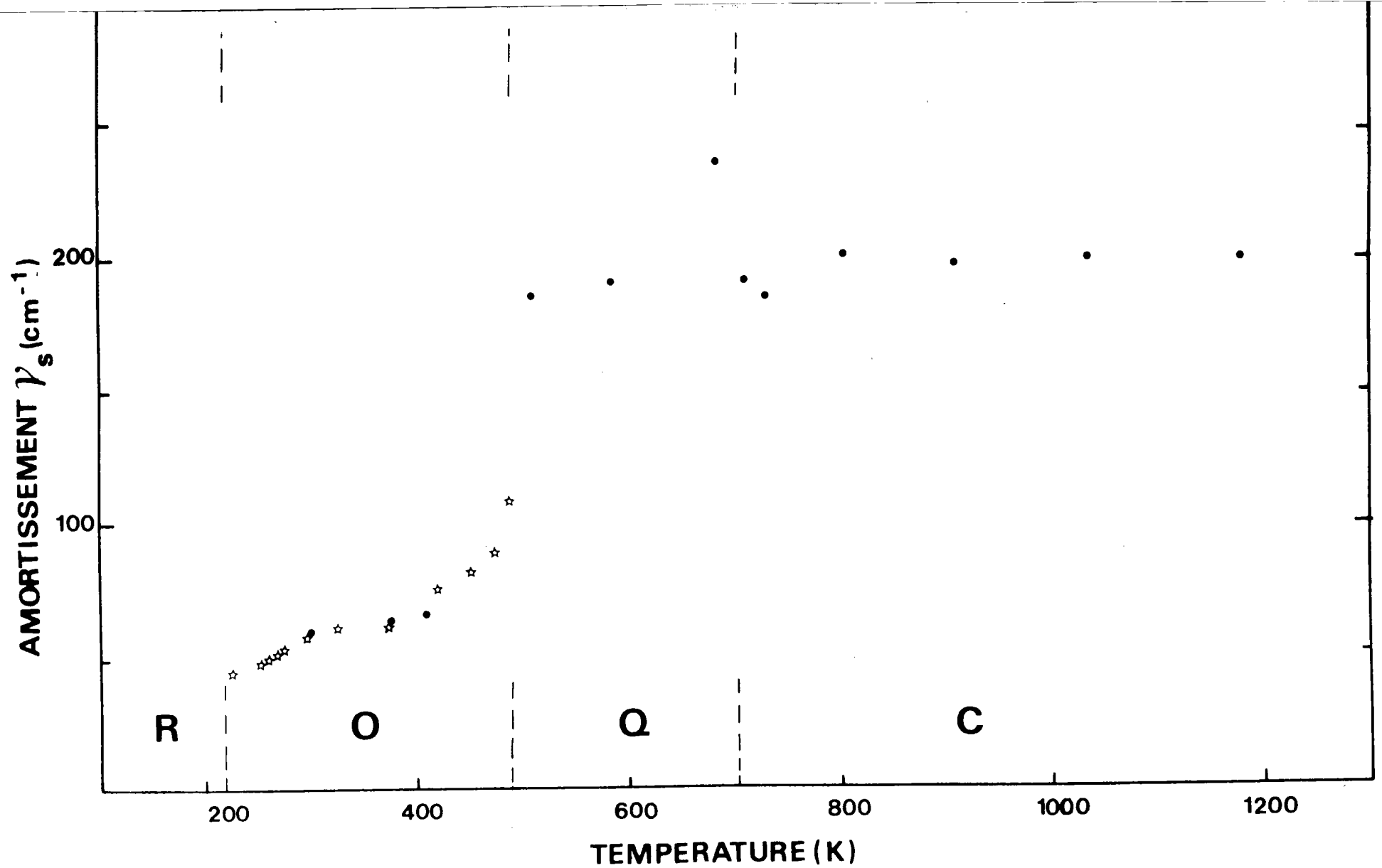


FIGURE 4.45 : Dépendance en température de l'amortissement  $\gamma_s$  du phonon optique mou T01. Les points correspondent à nos mesures infrarouges, les étoiles aux résultats obtenus par Quittet et al (1981).

vés sont nettement différents bien qu'à température élevée  $\Omega(T02) \neq \Omega(T01)$ .

D'autre part, on peut noter que  $\gamma(T01)$  est grand même pour la composante dure du mode FE.

A présent, si on ajuste les valeurs expérimentales de  $\gamma_s$  sur l'expression de la dépendance en température donnée par l'équation 4.39, on trouve un accord raisonnable pour d'une part les phases C et Q, et d'autre part la phase O, mais avec deux valeurs très différentes du paramètre  $a_j$  à ajuster. Toutefois, ce traitement semble incorrect car l'équation 4.39 utilisée s'applique à un cristal faiblement anharmonique alors que  $\gamma_s$  est très important. De plus, on trouve que  $\gamma_s$  dévie fortement d'une loi linéaire en température, ce qui ne constitue pas vraiment une surprise puisque la fréquence  $\Omega_s$  du phonon mou décroît nettement lorsque la température diminue. Par conséquent, on ne peut employer l'équation 4.39 pour décrire le comportement en température de  $\gamma_s$  car cette équation suppose également que la fréquence du mode est pratiquement constante.

L'extrême amortissement du phonon mou représente une particularité importante des propriétés dynamiques de  $\text{KNbO}_3$ . Son traitement théorique et son interprétation sont loin d'être aisés ; il faudrait en effet tenir compte d'effets anharmoniques d'ordre supérieur au troisième, et de diverses combinaisons de phonons qui sont modifiées au fur et à mesure que le phonon s'amollit.

#### D.4. Courbes de dispersion dans les différentes phases.

Dans ce paragraphe, nous revenons sur les courbes de dispersion que nous avons mesurées dans la phase quadratique pour les directions de symétrie principale (§ A.2). Nous analysons ici la variation en vecteur d'onde et en vecteur de polarisation des phonons dans cette phase en tenant compte des résultats obtenus au centre de zone (§ D.1). Nous tentons de généraliser nos observations aux autres phases en considérant les résultats neutroniques reportés dans la littérature pour les phases O et C. Tout au long de cette étude, nous faisons appel aux relations de compatibilité entre phonons appartenant à des phases différentes, et ce pour divers vecteurs d'onde ainsi qu'à la forme des vecteurs symétrisés pour chaque phonon (Annexe B).

a) Analyse des résultats dans la phase quadratique (figures 4.5, 4.6)

L'allure des courbes de dispersion de la branche T01 la plus basse et de la branche TA dépend fortement des directions de propagation et de polarisation des phonons considérés dans ces branches (cf § A.2). Ainsi les phonons TA et T01 ont une fréquence basse dans toute la zone de Brillouin lorsqu'ils possèdent les symétries  $\Delta_2$  ( $\vec{q} // [\zeta 00]$ ) et  $\Lambda_5$  ( $\vec{q} // [00\zeta]$ ) donc lorsqu'ils sont polarisés selon les directions  $[100]$  ou  $[010]$ . Ces directions de polarisation sont justement les directions que l'on a qualifiées de molles dans la phase Q (cf § D.1/b). En effet, les branches TO les plus basses de symétrie  $\Lambda_5$  et  $\Delta_2$  correspondent bien au mode mou E (T01) pour  $q = 0$ .

A l'opposé, pour les directions de polarisation autres que les directions molles, les branches TA et T01 présentent une dispersion normale avec le vecteur d'onde. C'est le cas des branches pseudo-transverses de symétrie  $\Delta_1$  ( $q // [\zeta 00]$ ) et  $\Sigma_2$  ( $q // [\zeta \zeta 0]$ ) qui concernent des phonons de polarisation "mixte" distincte des directions  $[100]$  et  $[010]$ . Toutefois, il est à remarquer que tandis que la branche très plate  $\Delta_1$  (T01) située aux alentours de 8 THz aboutit à la composante dure  $A_1$  du mode ferroélectrique, au centre de zone, la branche  $\Sigma_2$  (T01) très dispersive correspond à la composante molle E (T01) pour  $q = 0$ . Ce résultat montre bien que la dispersion des branches TA et T01 n'est anormale que si les phonons gardent la même direction de polarisation dans toute la zone de Brillouin ; cette direction de polarisation est fournie par la forme des vecteurs symétrisés (Annexe B).

D'autre part, on peut relier les effets anharmoniques constatés pour les phonons basse fréquence  $\Delta_2$  et  $\Lambda_5$  (§ A.2) avec l'important amortissement  $\gamma_S$  observé au centre de zone pour le phonon mou E (T01) (§ D.3). Par contre, aucun couplage entre modes n'est révélé pour les autres symétries  $\Delta_1$  et  $\Sigma_2$ .

Toutes ces remarques montrent que la notion et le caractère de mode mou ferroélectrique qui concernent le mode optique T01 au centre de zone, peuvent être étendus à tous les phonons T01 quel que soit leur vecteur d'onde dans le cas de  $\text{KNbO}_3$ .

Ce résultat semble surprenant a priori si on se réfère aux changements structuraux qui accompagnent chaque transition (cf chapitre III) ; en

effet, les déplacements des ions qui ont lieu à une transition doivent impliquer seulement la condensation d'un phonon mou pour  $q = 0$  (cf chapitre I).

b) Analyse des résultats dans la phase cubique.

Seules les branches de dispersion des modes TA dans les directions  $[\zeta 0 0]$  et  $[\zeta \zeta 0]$  ont été mesurées par Nunes et al (1971) ; les résultats obtenus pour  $T = 460$  °C sont reproduits sur la figure 4.46. Les phonons  $\Delta_5$  correspondent à des pics très larges de diffusion tandis que les modes  $\Sigma_3$  sont bien résolus. D'autre part, Nunes et al (1971) ont noté la présence d'un mode mou suramorti sous une forme diffuse à  $q = 0$  pour tout vecteur de polarisation parallèle à une direction de type  $\langle 100 \rangle$ .

En raison du manque de mesures plus complètes, il est difficile d'affirmer que les branches de dispersion dans la phase C sont aussi anisotropes qu'elles le sont dans la phase Q. Néanmoins, on peut remarquer un contraste certain entre les deux branches TA reportées. La courbe cubique  $\Delta_5$  a une forme comparable à la branche quadratique  $\Lambda_5$  ; la fréquence des phonons  $\Delta_5$  (TA) ne semble pas dépasser 3 THz et des effets anharmoniques sont constatés : la branche  $\Delta_5$  (TA) correspond à des phonons polarisés selon une direction molle  $\langle 100 \rangle$  de la phase C.

Par contre, la branche  $\Sigma_3$  (TA) présente une dispersion normale avec le vecteur d'onde, comme la branche  $\Sigma_2$  (TA) de la phase Q : la branche  $\Sigma_3$  (TA) correspond à des phonons de vecteur de polarisation le long de la direction  $\langle 110 \rangle$  distincte de la direction molle.

c) Analyse des résultats dans la phase orthorhombique.

Des résultats beaucoup plus nombreux ont été reportés à température ambiante, dans la phase orthorhombique, à la fois par Currat et al (1974) et par Perry et al (1978). Ces mesures très complètes sont reproduites sur la figure 4.47.

Une forte anisotropie de la branche TA est observée selon les directions de propagation et de polarisation des phonons. Mais contrairement



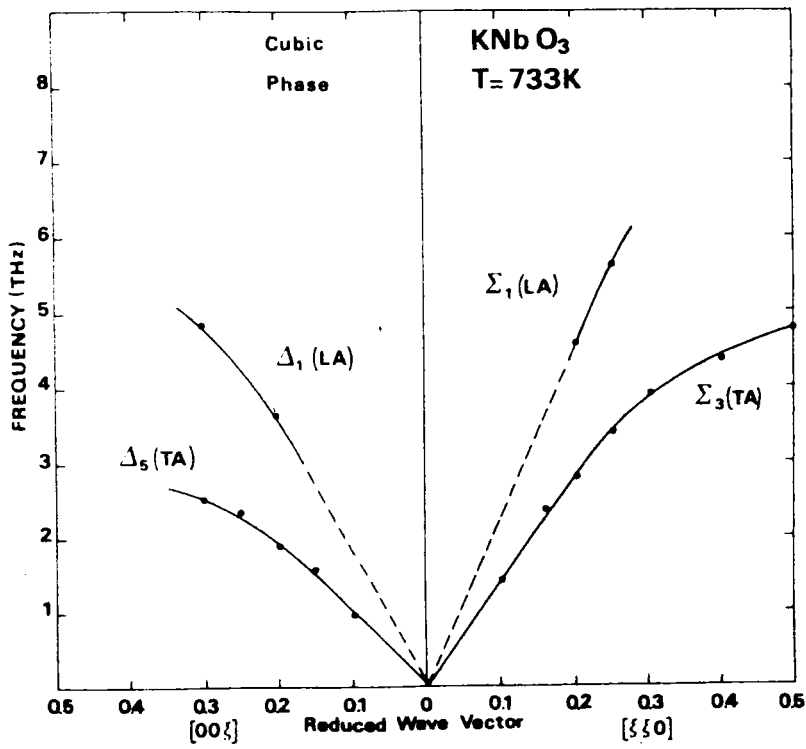


FIGURE 4.46 : Courbes de dispersion mesurées par Nunes et al (1971) dans la phase cubique ( $T = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

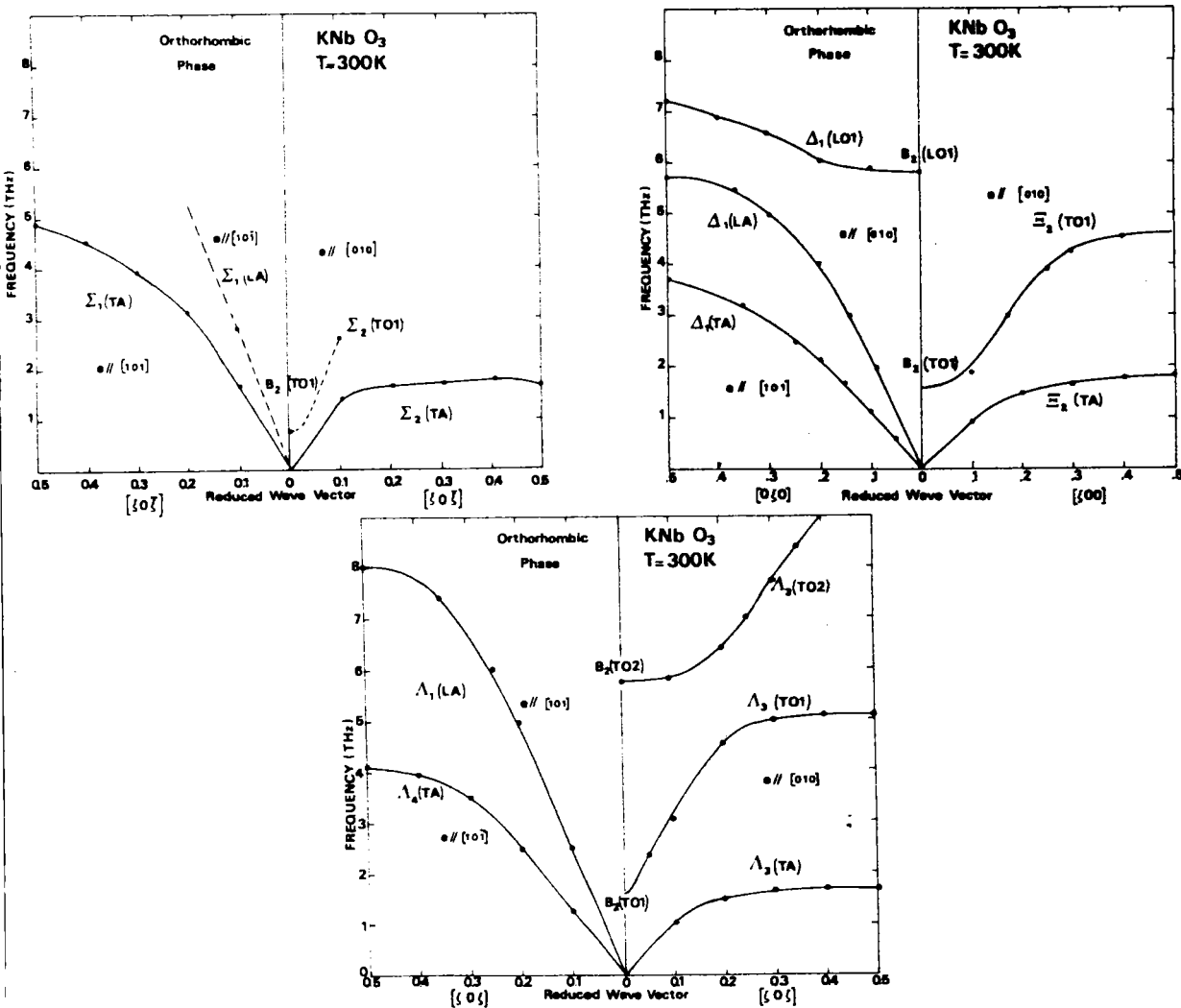


FIGURE 4.47 : Courbes de dispersion mesurées dans la phase orthorhombique ( $T = 300 \text{ K}$ ) par Currat et al (1974) ainsi que par Perry et al (1978).

à ce qui se passe dans la phase Q, les fréquences des phonons sont toujours bien définies et aucune interaction importante entre modes n'est visible ; de plus, la branche T01 molle présente un comportement pratiquement normal avec le vecteur d'onde. Avant de tester la validité des observations effectuées pour les phases Q et C à la phase O, il est nécessaire de faire deux remarques.

La première contradiction notée entre les comportements en phases O et Q concernant les effets anharmoniques n'est pas effective ; en effet, l'absence de couplage entre phonons basse fréquence dans la phase O peut être reliée à la valeur plus raisonnable de l'amortissement  $\gamma_s$  trouvée dans cette phase (§ D.3/b), ou encore aux spectres mieux résolus et plus faciles à analyser, déterminés dans cette même phase par diffusion Raman (figure 4.7) et réflectivité infrarouge (figure 4.36).

D'autre part, le fait que dans la phase Q l'anisotropie importante dans la dispersion concerne à la fois les branches TA et T01, est probablement dû au fort couplage qui existe entre les phonons correspondants de même symétrie. Par suite, on peut comprendre que comme les effets anharmoniques sont moins intenses dans la phase O, l'anisotropie spatiale soit limitée à une seule branche pour cette phase ; néanmoins, le fait que cette branche soit la branche TA et non la branche T01 qui correspond pourtant au mode mou pour  $q = 0$  constitue un résultat surprenant donc intéressant.

On peut vérifier que les branches TA qui présentent une fréquence basse dans toute la zone de Brillouin correspondent toujours à des phonons dont le vecteur de polarisation est parallèle à la direction molle  $[010]$ . C'est le cas des branches TA de symétrie  $\Sigma_2$  ( $\vec{q} // [\bar{z}0z]$ ),  $\Xi_2$  ( $\vec{q} // [z00]$ ) et  $\Lambda_3$  ( $\vec{q} // [z0z]$ ). Les branches T0 correspondantes présentent une fréquence basse seulement pour les faibles vecteurs d'onde ( $z < 0.1$ ).

Pour les autres directions de polarisation, la branche TA possède une fréquence qui augmente régulièrement avec le vecteur d'onde réduit  $z$  ; ces branches TA sont associées à des branches T01 haute fréquence qui correspondent au centre de zone à des phonons durs  $A_1$  (T01) ou  $B_1$  (T01).

En conclusion, l'anisotropie spatiale extrêmement importante des courbes de dispersion TA et T01 dans les phases C, Q et O peut toujours être interprétée en fonction des directions molles et dures de la polarisation des phonons correspondants.

d) Dépendance en température des courbes de dispersion.

Dans chaque phase (C, Q et O) les branches de dispersion n'ont été déterminées que pour une seule température. Nous n'avons donc jamais accès à la variation en température d'une branche dans une phase donnée. Toutefois, si on se réfère aux résultats très complets qui sont reportés pour les phonons centre de zone (§ D.1), aucune variation importante n'est attendue dans une phase donnée pour toutes les courbes de dispersion, excepté pour les branches TA et T01 molles qui sont connectées au mode mou centre de zone. On peut par conséquent avoir une idée sur la dépendance en température d'une branche particulière non pathologique en observant sa forme dans deux phases différentes de part et d'autre d'une transition. Pour cela, il faut utiliser la même procédure que celle suivie pour l'analyse des phonons centre de zone, à savoir considérer les mêmes directions de propagation et de polarisation dans les deux phases. On peut effectuer de telles comparaisons entre deux phases en se référant au même système d'axes pseudo-cubiques car les distorsions de la maille cubique sont très faibles (cf Chapitre III, § A). Pour cette analyse on utilise le tableau reporté en Annexe B indiquant les relations de compatibilité entre les modes appartenant à des phases distinctes (Cf Tableau B.q).

Si on considère tout d'abord la direction de propagation  $[0\zeta0]$  dans les trois phases C, Q et O, on peut observer une remarquable identité de la branche LA de symétrie  $\Delta_1$  entre les trois phases (figures 4.5, 4.46, 4.47). Le phonon  $\Delta_1$  présente exactement la même dépendance en vecteur d'onde dans les trois phases à des températures nettement différentes (20, 245 et 460 °C). On peut d'autre part noter d'autres similitudes pour les phonons  $\Delta_1$  entre les phases Q et O. Ainsi les phonons  $\Delta_1$  (TA) possèdent pour le même vecteur d'onde  $\zeta$  des fréquences proches entre ces deux phases (figures 4.5, 4.47). De plus, les branches  $\Delta_1$  (LO) autour de 6 et 7 THz peuvent pratiquement se superposer malgré la différence de température et de structure.

On compare à présent les branches de phonons TA et T01 se propageant le long de la direction  $[\zeta00]$  et polarisés suivant la direction  $[010]$  qui reste molle pour les trois phases C, Q et O. Entre les phases Q et O (figures 4.5, 4.47) la branche TA très plate reste pratiquement inchangée tandis que la branche T01 ne semble différente que pour les grands vecteurs d'onde ( $\zeta > 0.15$ ). Ce dernier résultat est assez inattendu puisque c'est

surtout près du centre de zone que le mode optique T01 devrait dépendre de la température, si on se rapporte aux fréquences respectives présentées par les composantes molles E (T01) et  $B_2$  (T01) dans ces phases (§ D.1). Une similitude très importante peut être aussi observée entre les phases C et Q pour les phonons TA se propageant selon  $[00z]$  et polarisés suivant  $[100]$  ou  $[010]$  (figures 4.6, 4.45).

Comme les branches  $\Lambda_5$  (TA) et  $\Lambda_5$  (TA), les courbes  $\Lambda_1$  (LA) et  $\Lambda_1$  (LA) sont également superposables.

Entre les phases C et Q, les modes  $\Sigma_3$  (TA) et  $\Sigma_2$  (TA) se propageant le long de  $[z\bar{z}0]$  présentent la même dispersion (figures 4.6, 4.46) ; les branches  $\Sigma_1$  (LA) et  $\Sigma_1$  (pseudo LA) ont aussi la même pente. On peut également noter l'extrême similitude entre les branches LA ( $\Sigma_1$ ) des phases Q et O (figures 4.6, 4.47). Par contre, les branches TA correspondantes sont différentes surtout pour les grands vecteurs d'onde.

En conclusion, en ce qui concerne les modes longitudinaux et les modes transverses polarisés selon une direction dure, la fréquence  $\Omega_j(q)$  d'un phonon est peu sensible aux changements de phase successifs qui ont lieu ; elle varie donc peu avec la température. Ce résultat est en accord avec celui énoncé pour les phonons centre de zone (§ D.1) à savoir que les modes non pathologiques sont peu affectés par les transitions et que les petits déplacements de fréquence observés sont dus uniquement à l'effet de la faible distorsion de la maille. Autrement dit, si on suit le comportement en température de phonons se propageant selon une direction fixée, et polarisés selon un axe particulier, tout se passe au niveau de la dispersion de ces phonons comme si les transitions C-Q et Q-O n'avaient pratiquement pas lieu. Pour les modes transverses TA et T01 polarisés selon une direction molle, il existe une continuité des branches de dispersion entre deux phases ; les déplacements de fréquence selon le vecteur d'onde sont ici difficiles à analyser en raison des effets d'interaction plus ou moins forts entre phonons.

## E. MESURES DE LA BIREFRINGENCE ET DE L'INDICE DE REFRACTION.

### E.1. Intérêt des mesures.

Le changement de symétrie qui se produit lors d'une transition de phase implique en général une modification de la structure électronique donc des propriétés optiques du cristal. Ainsi si on considère une transition de phase entre les structures cubique et quadratique, l'indice absolu de réfraction  $n$ , qui fournit la racine carrée de la constante diélectrique optique, prend une valeur différente selon que la lumière soit polarisée suivant l'axe polaire  $c$  ou dans une direction perpendiculaire  $a$  ( $b$ ).

$$n_a = n_b \neq n_c$$

Par suite le cristal présente dans la phase quadratique une biréfringence naturelle :

$$\Delta n = n_c - n_a$$

L'application première de ces propriétés d'anisotropie du cristal consiste en l'observation entre polariseurs croisés des domaines ferroélectriques qui apparaissent dans les phases basse symétrie. Ainsi pour la structure  $Q$ , les domaines de type  $c$  (ceux pour lesquels la polarisation est parallèle à l'axe  $c$ ) sont caractérisés par le fait qu'ils apparaissent sombres pour n'importe quelle rotation des polariseurs autour de l'axe polaire tandis que les domaines de type  $a$  apparaissent transparents tant que l'axe polaire et les axes des polariseurs ne sont pas coplanaires. Les propriétés de biréfringence sont par conséquent très utiles pour la détermination des températures de transition et l'établissement des diagrammes de phase (voir par exemple Lines et Glass 1977). Toutefois, ce n'est que récemment que ces propriétés sont employées de manière plus quantitative grâce à la mise au point de méthodes précises de mesures. Les propriétés de biréfringence peuvent ainsi servir à la compréhension des phénomènes critiques, en particulier en permettant la détermination d'exposants critiques à partir du comportement du paramètre d'ordre. En effet, la biréfringence est liée à une certaine puissance du paramètre d'ordre. D'autre part, la biréfringence  $\Delta n$ , comme l'indice absolu  $n$  sont sensibles aux fluctuations

du paramètre d'ordre ; les mesures de  $\Delta n$  et de  $n$  peuvent donc permettre d'accéder aux effets prémonitoires au voisinage des transitions de phase. Une excellente revue de cet aspect est fournie par Fousek et Petzelt (1979).

## E.2. Expériences.

Nous avons effectué des mesures de l'indice de réfraction  $n$  et de la biréfringence dans  $\text{KNbO}_3$  afin d'étudier le comportement du paramètre d'ordre effectif et de ses fluctuations. Ces mesures donnent lieu à des informations complémentaires aux résultats de spectroscopie des modes de vibration.

Les expériences ont été réalisées à l'Université de Duisbourg (RFA) en collaboration avec W. Kleemann et F.J. Schäfer.

Notre attention s'est portée principalement sur l'étude en phase cubique afin de déceler d'éventuels effets prétransitionnels à l'aide de l'une ou l'autre des techniques. Cet aspect particulier n'avait pas été envisagé dans l'étude antérieure de Wiesendanger (1970) qui par ailleurs, avait reporté des résultats relativement complets dans les phases Q et O. Nous avons néanmoins répété les mesures de biréfringence dans ces mêmes phases. Nos résultats révèlent des écarts non négligeables par rapport à ses mesures ; malheureusement, une étude complète n'a pu être accomplie en phase O en raison de la difficulté de détecter des parties monodomains. Nos expériences ont été effectuées à l'aide de la technique classique de modulation, pour ce qui concerne la biréfringence (voir par exemple Benard et Walker 1976, Kleemann et al 1979) et au moyen d'un interféromètre Jamin-Lebedeff pour la mesure de l'indice de réfraction (Schäfer et Kleemann 1984). Des lamelles rectangulaires de  $\text{KNbO}_3$  de dimensions voisines de  $2 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3$  taillées et polies selon les arêtes cubiques  $\langle 100 \rangle$ , sont utilisées pour ces mesures. Généralement un recuit est réalisé jusqu'à 1 000 K préalablement aux mesures, ceci afin d'éliminer les contraintes internes liées à la préparation et au traitement de l'échantillon. La température du four, dans lequel est placé le cristal, est connue avec une incertitude absolue de 0.5 K, la bonne conduction thermique étant assurée par l'hélium sous une pression de 0.4 bar. Le faisceau lumineux utilisé provient de la raie verte d'une lampe à vapeur de mercure ( $\lambda = 589.3 \text{ nm}$ ). Enfin un microscope polarisant permet de régler in situ la position et l'orientation de l'échantillon ainsi que la sélection de parties monodomains pour les phases FE.

Lors des expériences de biréfringence, on mesure la différence de phase  $\psi$  entre deux composantes de la polarisation correspondant aux rayons ordinaire et extraordinaire. Le faisceau final présente alors un déphasage  $\psi + \phi$  où  $\phi = \omega t$  est le déphasage propre introduit par un modulateur optique en quartz ( $\omega$  étant la fréquence d'excitation du modulateur). Le signal à la sortie est analysé sous la forme suivante :

$$I(t) = I_0 + I_1 [J_1 \sin \omega t \sin \psi + J_2 \sin 2\omega t \cos \psi + \dots] \quad (4.40)$$

Le déphasage  $\psi$  introduit par un cristal biréfringent, d'épaisseur  $d$  et excité par une lumière de longueur d'onde  $\lambda$  est donné par :

$$\psi = 2\pi \Delta n d / \lambda$$

Le déphasage  $\psi$ , donc la différence de chemin optique

$$\Gamma = \psi \lambda / 2\pi$$

permet de calculer la biréfringence  $\Delta n$  via la relation :

$$\Gamma = d \Delta n$$

On remarque aisément au vu de ces relations qu'une variation de l'épaisseur de l'échantillon, provenant par exemple d'un faible changement de position, peut provoquer des erreurs considérables dans la détermination de la biréfringence. Ces erreurs sont d'autant plus importantes que la valeur de  $\Delta n$  est grande, ce qui est le cas pour  $\text{KNbO}_3$  d'après les mesures antérieures (Wiesendanger 1970). Par suite, une précision  $\delta(\Delta n) = 5 \times 10^{-6}$  est établie pour un échantillon de 0.2 mm d'épaisseur.

D'autre part, il faut noter que lorsqu'on règle le compensateur afin d'obtenir l'extinction, l'angle de déphasage  $\psi$  obtenu n'est connu qu'à un multiple de  $\pi$  près :

$$\psi_c = 2\pi \Delta n \frac{d}{\lambda} \pm m\pi \quad (m \text{ entier}) \quad (4.41)$$

Par suite on a :

$$\Delta n = \frac{\Gamma + p\lambda}{d} \quad (p \text{ entier}) \quad (4.42)$$

Le calcul de  $\Delta n$  présente donc une indétermination, qui nécessita une autre méthode de mesure de  $\Delta n$  complètement indépendante de la première. Cette méthode consiste, en plaçant le cristal entre polariseurs croisés, à rechercher les minima d'intensité lumineuse en faisant varier la longueur d'onde  $\lambda$ . Les minima sont obtenus pour les valeurs :

$$\lambda_N = d \Delta n / N \quad (N \text{ entier}) \quad (4.43)$$

A partir des positions correspondant à deux minima successifs  $\lambda_N$  et  $\lambda_{N+1}$  on obtient facilement :

$$\Delta n = \frac{(\lambda_N^{-1} - \lambda_{N+1}^{-1})^{-1}}{d} \quad (4.44)$$

Cette méthode permet de déterminer la valeur du nombre entier  $p$  (équation 4.42) à  $\pm 1$  près.

Pour mesurer l'indice de réfraction dans la phase cubique, on utilise l'interferomètre biréfringent de Jamin-Lebedeff. Il permet la mesure du retard de phase entre, d'une part le faisceau pénétrant dans l'échantillon, et d'autre part le faisceau direct dans l'atmosphère. Des variations de la valeur de l'indice  $n$  de l'ordre de  $\delta n = 10^{-6}$  sont ainsi détectées sur des échantillons de 0,2 mm d'épaisseur. La cause principale d'erreur qui peut survenir lors de ces mesures consiste en petits changements dans la position et l'orientation de l'échantillon lorsque la température évolue. On considère que ce fait limite la précision à  $\delta n \sim 5 \cdot 10^{-4}$  dans notre cas. La différence de chemin optique s'écrit :

$$\Gamma = d (n - n_0) \quad (4.45)$$

où  $n_0 = 1$  est l'indice de l'atmosphère.

Il est important de tenir compte en principe des corrections liées à la dilatation thermique du cristal (cf figure 3.5) à la fois pour les mesures de l'indice de réfraction et pour celles de la biréfringence. En effet, à une variation de température  $\delta T = T - T_0$  à partir de la température ambiante  $T_0 = 300$  K, à laquelle est déterminée l'épaisseur  $d_0$ , correspondent des variations de la biréfringence et de l'indice de réfraction qui s'écrivent dans l'approximation linéaire (cf équations 4.42 et 4.45) :



$$\delta (\Delta n) = \delta \Gamma / d_0 - \Delta n \alpha \delta T \quad (4.46)$$

$$\delta n = \delta \Gamma / d_0 - (n - n_0) \alpha \delta T \quad (4.47)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique défini par l'équation 3.1.

### E.3. Résultats expérimentaux.

#### a) Mesures de biréfringence.

La biréfringence linéaire a été mesurée en fonction de la température de l'ambiante jusqu'à 1 000 K. Si on néglige l'effet de la dilatation thermique, l'erreur commise sur les résultats obtenus ne dépasse pas 0.3 %. La figure 4.48 représente les valeurs mesurées de  $\Delta n$  dans les phases Q et O. Ces expériences ont de plus permis de déterminer précisément l'hystérésis thermique qui se produit lors des transitions de phase C-Q et Q-O. Les résultats obtenus, en bon accord avec ceux trouvés par diffraction de rayons X (cf Chapitre III, § D.2), sont les suivants :

$$T_{Q-C} = T_1^+ = 707.4 \text{ K} \quad ; \quad T_{C-Q} = T_1^- = 701.5 \text{ K} \quad ; \quad T_{O-Q} = T_2^+ = 493.7 \text{ K}$$

$$T_{Q-O} = T_2^- = 476.9 \text{ K}$$

Seule une des trois valeurs de la biréfringence a pu être déterminée dans la phase O, à cause des difficultés rencontrées dans la sélection des parties monodomains dans l'échantillon. La biréfringence effectivement mesurée dans la phase O, est celle dont la valeur est la plus grande si on se réfère à l'étude antérieure de Wiesendanger (1970) ; elle correspond par conséquent à  $\Delta n_{yz} = n_y - n_z$ . Si on compare nos résultats avec ceux préalablement reportés, on observe que tandis que l'accord est relativement bon dans la phase O, les valeurs diffèrent notablement dans la phase Q. Ainsi le bond de la biréfringence  $\Delta n$  à la température  $T_1^-$  est d'environ 45 % supérieur à celui donné antérieurement. De même, le saut à  $T_2^-$  est de 20 % plus grand que celui reporté par Wiesendanger (1970). De plus, on peut noter que ce second saut à la transition Q-O s'effectue vers des valeurs plus faibles de la biréfringence, et non plus grandes comme dans l'étude antérieure. L'écart entre les mesures de Wiesendanger (1970) et nos résultats provient pro-

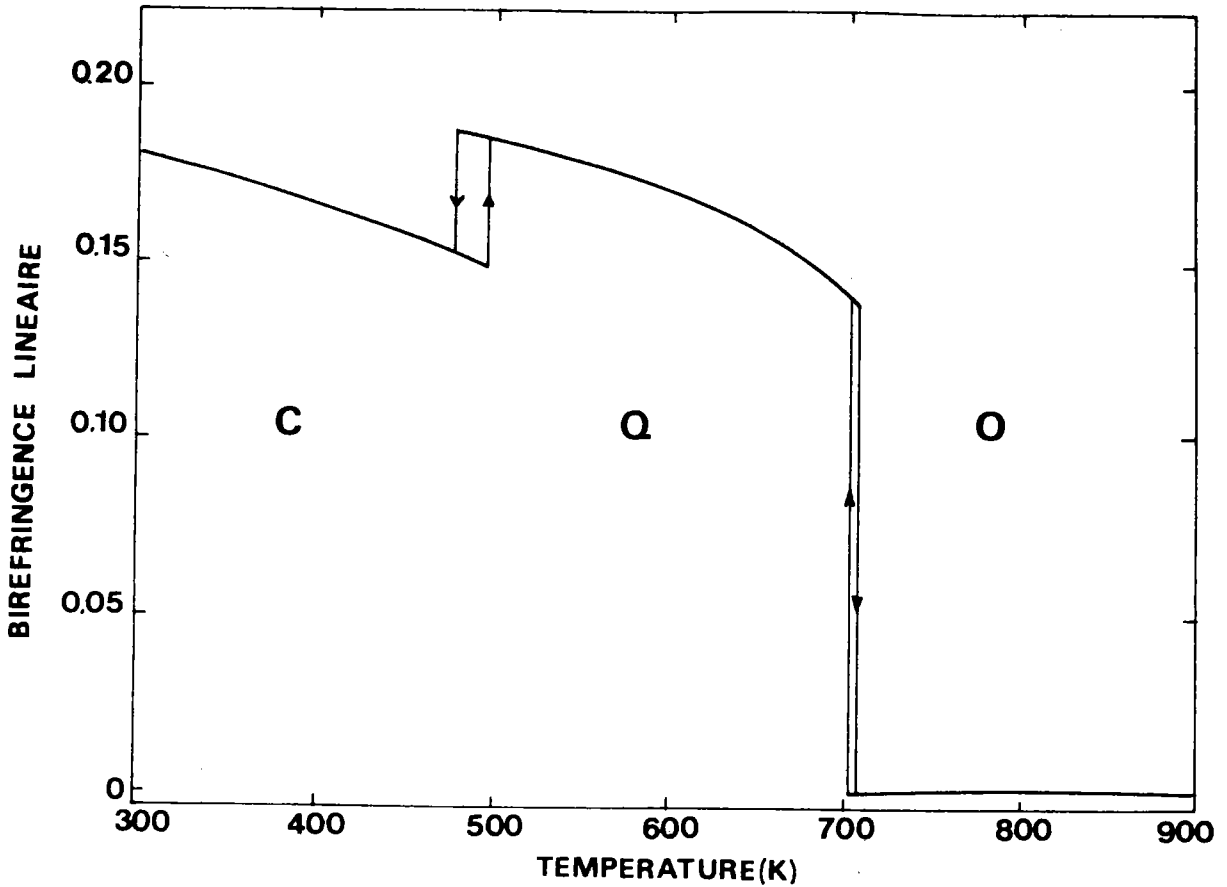


FIGURE 4.48 : Dépendance en température de la biréfringence linéaire dans les phases C ( $\Delta n$ ) Q ( $\Delta n = n_z - n_y$ ) et O ( $n_{z'} - n_y$ ). Les hystérésis déterminées à chaque transition sont indiquées par des traits verticaux.

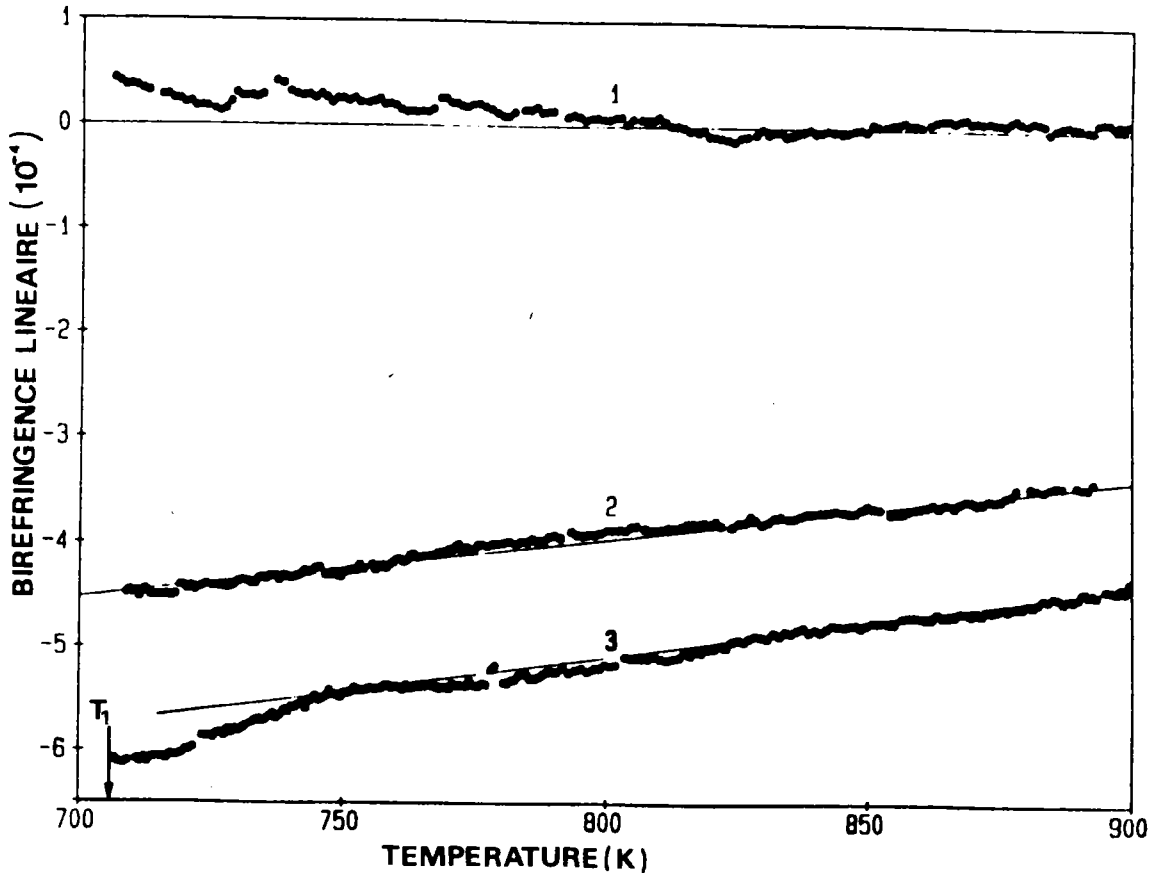


FIGURE 4.49 : Queues de biréfringence au-dessus du point  $T_1$  de la transition C-Q ; ces queues sont détectées en trois points différents de l'échantillon. Les droites correspondent au comportement linéaire de la contribution photoélastique.

bablement de la présence de domaines invisibles lors de la première étude, ces domaines causant une diminution de la biréfringence. Ces nouvelles mesures de la biréfringence ont donc permis de trouver un ensemble de valeurs plus grandes dans la phase Q. Mais au-delà des simples résultats de  $\Delta n$ , ces mesures fournissent la variation en température du paramètre d'ordre des transitions, qui dans notre cas s'identifie à la polarisation spontanée. Cet aspect de l'interprétation de nos expériences sera discuté en détail plus loin (Cf Chapitre VI, § A.2).

Dans la phase cubique, nos mesures de biréfringence révèlent un fait nouveau, totalement absent dans l'étude de Wiesendanger (1970). En effet, une biréfringence résiduelle faible subsiste au dessus de la température de la transition Q-C. Ce résultat a été mis en évidence par des mesures à haute résolution sur un échantillon ayant subi un recuit. Il apparait pour les trois portions étudiées du cristal, de surface  $50 \mu\text{m}^2$  chacune. Les courbes numérotées 1, 2, 3 et reportées sur la figure 4.49 représentent les mesures en ces trois points. On peut immédiatement observer que la queue de biréfringence rémanente peut être positive (courbe 1) comme négative (courbes 2 et 3). Ce fait s'explique par la présence de champs de déformation locale à l'intérieur du cristal, lesquels induisent une biréfringence par effet élasto-optique. Des résultats analogues avaient auparavant été remarqués dans les composés perovskites fluorés (Kleemann et al 1979). L'interprétation de ces résultats est plutôt délicate en raison des effets opposés qui peuvent conduire à des queues de biréfringence rémanente. Ainsi la contribution élasto-optique qui suit une dépendance linéaire en température est représentée par des droites sur la figure 4.49. Si on soustrait cette partie photo-élastique de la biréfringence résiduelle, on accède à la contribution provenant uniquement des fluctuations du paramètre d'ordre. Plusieurs cas sont à considérer. La contribution photo-élastique est virtuellement nulle pour la courbe n° 1, tandis qu'elle correspond à toute la biréfringence rémanente pour la courbe n° 2 ; enfin pour la courbe n° 3, elle laisse apparaître une partie liée aux fluctuations qui se développent près de la transition. Une courbe de cette dernière espèce, inversée de signe et multipliée par 50 est représentée sur la figure 4.50 (courbe n° 1).

La non-reproductibilité des résultats, le comportement différent d'un point à l'autre du cristal, la difficulté de séparer les deux contributions de la biréfringence rémanente montrent qu'un traitement quantitatif des résultats obtenus s'avère délicat. De plus, contrairement au cas des composés fluorés

(Kleemann et al 1979) les queues de biréfringence sont presque toujours négatives pour  $\text{KNbO}_3$ . Ceci est certainement dû à l'existence de déformations anisotropes qui se développent en surface et qui proviennent de cycles successifs autour de la transition de phase (qui est improprement ferroélastique).

b) Mesures de l'indice de réfraction.

Pour l'étude des effets prétransitionnels dans la phase cubique, il est possible de surpasser les difficultés évoquées plus haut qui sont inhérentes à la biréfringence, en effectuant des mesures de l'indice absolu de réfraction  $n$ . En effet, l'indice  $n$  est sensible aux fluctuations isotropes et non pas aux fluctuations anisotropes comme la biréfringence.

Les résultats des mesures de l'indice de réfraction en phase cubique sont reproduits sur la figure 4.50. La courbe n° 2 y représente la variation relative du rapport  $\Gamma / d_0$  (cf équation 4.45) comparée à la valeur pour la température la plus élevée  $T' = 1\ 000\ \text{K}$ , qui est supposée nulle :  $\Gamma (T') = 0$ . Afin d'obtenir la dépendance en température de l'indice de réfraction, du moins de sa valeur relative  $n (T) - n (T')$ , il est nécessaire d'introduire dans la différence de chemin optique, la correction liée à la dilatation thermique du cristal. A cette fin, on utilise la relation suivante obtenue à partir de l'équation 4.47 :

$$n (T) - n (T') = \frac{\Gamma (T)}{d_0} - \alpha [ n (T') - 1 ] (T - T') \quad (4.48)$$

Pour effectuer ces calculs, on prend les valeurs  $n (T') = 2.36$  (Wiesendanger 1970) et  $\alpha = 5.1\ 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$  (équation 3.1). Cette dernière valeur déterminée pour la gamme de température comprise entre 300 et 750 K est supposée également valable pour les températures supérieures, jusqu'à 1 000 K. Contrairement au cas de la biréfringence pour laquelle on pouvait les négliger, les effets de la dilatation thermique permettent d'obtenir une correction d'environ 5 % dans le calcul de l'indice de réfraction ; cette correction est représentée par la différence entre les courbes 2 et 3 sur la figure 4.50. La variation relative de l'indice de réfraction avec la température sera calculée par la suite dans le cadre d'un modèle phénoménologique (Cf Chapitre VI, § A.2). On montrera que la déviation de la courbe expérimentale  $n (T)$  par rapport à la loi théorique linéaire met en évidence une contribution re-

liée au mécanisme de la transition de phase par l'intermédiaire des fluctuations du paramètre d'ordre qui augmentent lorsque la température de transition est approchée.

On peut noter que des déviations de la courbe  $n(T)$  par rapport à une variation linéaire ont également été observées sur  $\text{BaTiO}_3$  (Hofmann et al 1970 ; Burns et Dacol 1982).

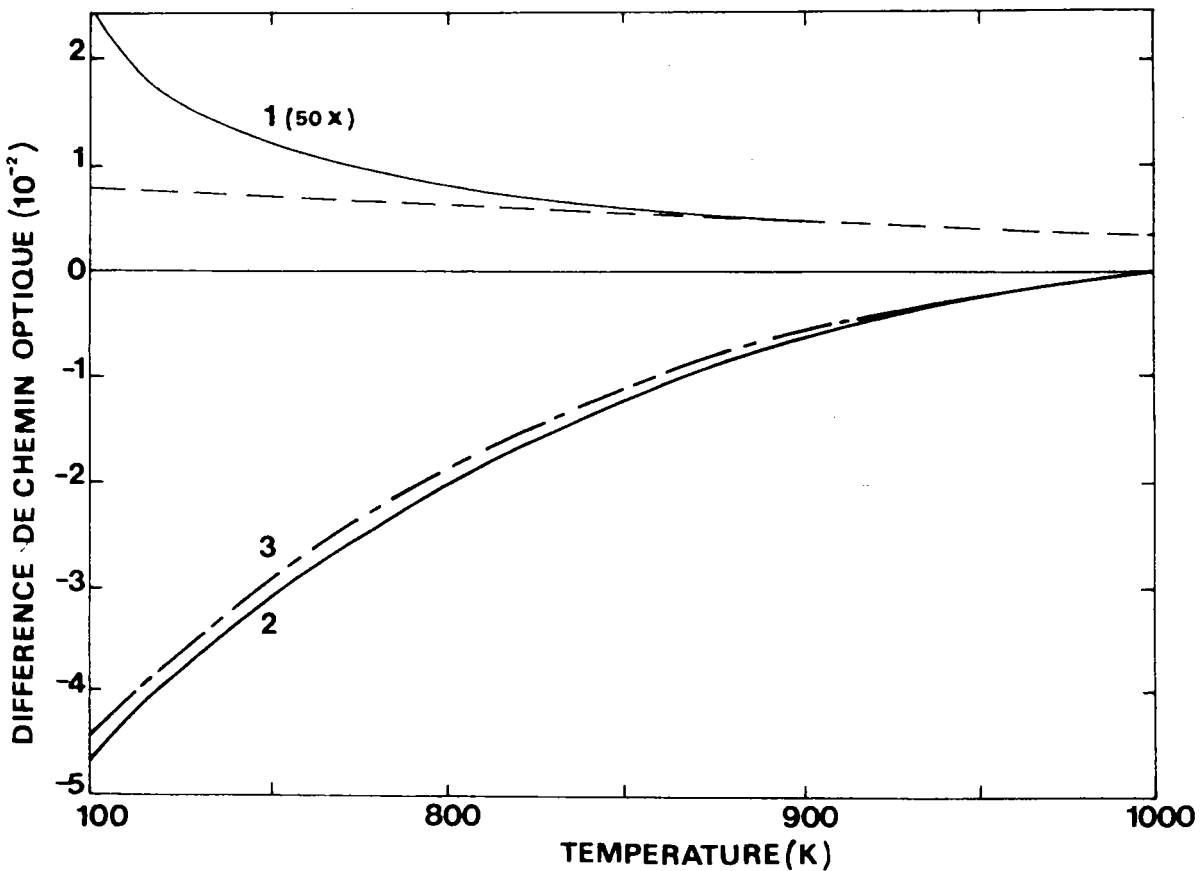


FIGURE 4.50 : Sur cette figure sont représentées successivement :

- courbe n° 1 : queue de biréfringence rémanente ; cette courbe provient de la courbe n° 3 de la figure 4.49, inversée de signe et multipliée par 50. Les traits en pointillés correspondent à la variation linéaire due au seul effet photoélastique.
- courbe n° 2 : variation relative de la différence du chemin optique mesurée par rapport à  $\Gamma(1\ 000\ \text{K}) = 0$ .
- courbe n° 3 : variation relative de l'indice de réfraction par rapport à  $n(1\ 000\ \text{K})$  déduite de l'équation 4.48.

- CHAPITRE V -

---

DYNAMIQUE DE RESEAU DE  $\text{KNbO}_3$

INTRODUCTION.

Nous présentons dans ce chapitre les modèles semi-phénoménologiques de la coquille que nous avons construits pour  $\text{KNbO}_3$  afin de décrire les courbes de dispersion de phonon dans les phases cubique et quadratique (§ A). Les résultats obtenus permettent de reproduire le comportement des phonons à la transition cubique-quadratique (§ B.1), la dépendance en température du mode mou dans la phase cubique (§ B.2), le spectre Raman 2ème ordre dans la phase cubique (§ B.3). Ces résultats mettent particulièrement en évidence le rôle de la polarisabilité anisotrope et non linéaire de l'ion oxygène.

## A. DESCRIPTION DU MODELE.

### A.1. Aspects généraux.

#### a) Cadre de ce travail.

Nous nous proposons de décrire ici le modèle de dynamique de réseau que nous avons appliqué à  $\text{KNbO}_3$ . Nous avons évidemment porté notre choix sur le modèle de la coquille en raison de la valeur importante de la constante diélectrique optique  $\epsilon(\infty) \approx 5.5$  (Wiesendanger 1970). De plus, le modèle de Cochran-Anderson suggère que la polarisabilité des ions puisse jouer un rôle important au voisinage du point de transition (Cf Chapitre II § E.3) ; c'est l'ion  $\text{O}^{2-}$  qui devrait présenter cette polarisabilité anormale, ainsi qu'on le verra plus loin.

Nous nous fixons deux types d'objectifs dans cette étude. Dans un premier stade, nous voulons décrire la transition de phase PE-FE entre les phases cubique et quadratique à partir de la même série de paramètres, afin de mettre en évidence le lien entre la catastrophe de la polarisation et l'effet de la polarisabilité électronique de l'oxygène. A cette fin, nous construisons à partir de la phase C un modèle dans la phase Q, pour lequel les constantes de force sont fonction de la distorsion du réseau et de la réduction de symétrie, sans introduire de paramètres supplémentaires. Dans une seconde étape, le modèle de la phase cubique est utilisé pour reproduire la variation en température des courbes de dispersion. Or, dans l'approximation harmonique, la fréquence du phonon mou est imaginaire puisque les forces à courte portée sont compensées par les forces électrostatiques (Cf équation 2.193) ; le phonon mou est stabilisé dans le cas anharmonique, soit par une diminution des forces à longue portée, soit par un accroissement des forces à court rayon d'action. Cette dernière hypothèse a été envisagée par Bruce et Cowley (1973) dans leur traitement de  $\text{SrTiO}_3$ . Pour  $\text{KNbO}_3$ , nous choisissons au contraire de faire encaisser la contribution anharmonique par le potentiel d'interaction coeur-coquille de l'ion oxygène.

Dans le cadre du modèle général de la coquille (Cf Chapitre II § C) nous émettons les mêmes hypothèses simplificatrices que celles initialement appliquées à  $\text{SrTiO}_3$  par Cowley (1964) et Stirling (1971). Toutefois, nous utilisons comme paramètres ajustables de notre modèle les charges  $Y_K$  des co-

quilles et les constantes de ressort coeur-coquille  $k_{\kappa}$  au lieu des polarisabilités mécaniques  $d_{\kappa}$  et électroniques  $\alpha_{\kappa}$  (Cf équation 2.128). Ce modèle initialement construit pour la phase C, est étendu à la phase Q. Il est ensuite modifié afin de pouvoir considérer une dépendance en température.

b) Hypothèses simplificatrices.

Afin de construire notre modèle de la coquille appliquée à la dynamique de réseau de  $\text{KNbO}_3$ , nous utilisons les hypothèses suivantes (Cowley 1964, Stirling 1971) :

\* on suppose que les constantes de force à courte portée entre deux ions dérivent d'un potentiel central, et ne dépendent que de la distance entre eux ; ces constantes sont définies en fonction de deux seuls paramètres A et B par type d'interaction.

\* on ne considère que les interactions entre premiers voisins.

\* on néglige l'interaction entre les ions K et Nb puisque la distance entre ces ions est la plus grande de celles considérées.

\* on suppose que les forces à courte portée agissent uniquement à travers les coquilles des ions, ce qui implique que l'on a  $R = T = S$  (Cf équation 2.127).

\* les matrices d'interaction électrostatique ZCY, YCY et YCZ (Cf équation 2.126) sont déterminées à partir de relations de la forme de l'équation 2.98, dans laquelle les coefficients de Coulomb  $Q_{\alpha\beta}$  ( $\kappa \kappa' / q$ ) sont calculés à l'aide de la méthode d'Ewald.

c) Rôle spécifique de la polarisabilité électronique de l'oxygène.

Selon une idée originale de Bilz à l'occasion de travaux menés en commun avec Migoni (Migoni et al 1976 a, 1976 b, 1978), la polarisabilité électronique de l'oxygène devrait jouer un rôle particulier dans l'apparition de l'état ferroélectrique pour les composés perovskites  $\text{ABO}_3$ . Cette idée repose sur la conjonction de nombreux arguments.

En premier lieu, on peut remarquer qu'environ 90 % des composés ferroélectriques contiennent de l'oxygène ; à l'opposé, tous les perovskites fluorés  $\text{AMF}_3$  présentent des transitions antidistorsives. Or la polarisabilité électronique de l'oxygène est connue dépendre fortement du volume à occuper



(Tessmann et al 1953, Watson 1958). L'oxygène est en effet instable dans l'état d'ion libre  $O^{2-}$  ; il n'est stabilisé que par son environnement. Dans la structure perovskite  $ABO_3$ , la polarisabilité de l'oxygène s'accroît par l'hybridisation des orbitales p de  $O^{2-}$  par les états d du métal B ; cette propriété est vérifiée dans le cas de  $KNbO_3$  par les calculs de structure de bande électronique (Michel-Calendini 1979). Cet effet se fait particulièrement sentir en raison de l'environnement anisotrope de  $O^{2-}$ , qui favorise une polarisabilité plus forte le long des liaisons avec l'ion B, que dans le plan perpendiculaire à celles-ci. Le rôle spécifique de la polarisabilité de  $O^{2-}$  a également été avancé afin d'expliquer l'intense spectre Raman du 2ème ordre détecté dans la phase cubique de tous les perovskites oxygénés (Migoni et al 1976 a).

Les diverses contributions à la polarisabilité électronique de  $O^{2-}$  (effet de covalence et effet d'anisotropie) ont été estimées à partir d'un modèle électronique simple (Bussmann et al 1981) ; ces calculs indiquent une dépendance de la polarisabilité selon une loi en  $\alpha \approx V^n$  (n compris entre 3 et 4) au lieu d'une loi en  $\alpha \approx V$ , où V est le volume de la maille.

Il s'agit par conséquent de construire un modèle tenant compte de l'importance quantitative de la polarisabilité électronique de  $O^{2-}$  (effet de covalence), de sa valeur plus grande dans la direction de l'ion B (effet d'anisotropie) et de son lien avec la catastrophe de la polarisation et le déclenchement de la transition de phase (effet non linéaire). On considère par suite pour l'oxygène, une constante de force coeur-shell possédant une valeur plus faible  $k_{OB}$  dans la direction de l'ion Nb que dans le plan perpendiculaire à la liaison O-Nb :  $k_{OA}$ . De plus on suppose que le potentiel dans la direction de Nb dépend de la température par l'intermédiaire de sa contribution du 4ème ordre ; le terme du 3ème ordre disparaît du développement type de l'équation 2.35 en raison de la symétrie cubique.

## A.2. Modèle dans la phase cubique.

### a) Constantes de force à courte portée.

Dans la phase cubique, on peut distinguer trois types d'interaction : l'interaction entre les ions K et O, l'interaction entre les ions Nb et O, et enfin celle entre deux oxygènes appartenant à deux sites non équivalents. Par conséquent, six paramètres (deux par type d'interaction)  $A_i$  et

$B_i$  sont nécessaires à décrire les forces de recouvrement. Aucun paramètre supplémentaire n'est utile pour les self-interactions puisque ces constantes de force sont déterminées par la condition d'équilibre (Cf équation 2.111). Les constantes de force ainsi que les matrices R calculées dans la phase cubique à l'aide de l'équation générale 2.109 sont reportées dans l'Annexe C.

b) Polarisabilité interionique et polarisabilité intraionique.

En premier lieu, en accord avec les hypothèses énoncées ci-dessus, on considère pour l'interaction coeur-coquille de l'oxygène le tenseur anisotrope suivant :

$$k(O_3) = \begin{pmatrix} k_{OB} & \cdot & \cdot \\ \cdot & k_{OA} & \cdot \\ \cdot & \cdot & k_{OA} \end{pmatrix}$$

dans lequel la composante  $k_{OB}$  est susceptible de varier avec la température. Nous choisissons d'autre part la formulation avec  $k_\kappa$  et  $Y_\kappa$  dans notre modèle car elle nous semble plus juste et plus appropriée au cas des perovskites ainsi que nous le montrons ci-dessous. On peut noter que les équations 2.128 fournissant  $\alpha_\kappa$  et  $d_\kappa$  ne constituent que des relations approchées. Elles sont valables uniquement si la condition  $k_\kappa > (T_{\kappa\kappa})_0$  est respectée. Dans ce cas, les formulations avec  $(\alpha_\kappa, d_\kappa)$  d'une part et avec  $(Y_\kappa, k_\kappa)$  d'autre part doivent aboutir à des résultats analogues.

Si la condition ci-dessus n'est pas satisfaite, la polarisabilité électronique est fournie par la relation :

$$\alpha = e^2 Y f^{-1} Y$$

où  $f$  est défini par l'équation 2.124.

Il s'agit alors de choisir plutôt la formulation avec  $(Y_\kappa)$  et  $(k_\kappa)$  comme paramètres du modèle.

Appliquons ces considérations à la structure perovskite.

On rappelle que  $(T_{\kappa\kappa})_0$  constitue pour chaque self-interaction la trace de la matrice  $T_{\kappa\kappa}$  obtenue pour  $q = 0$  ; d'autre part, on a émis l'hypothèse que  $T = R$ . En utilisant les résultats reportés en Annexe C on obtient :

$$(T_{AA})_0 = 2 A_1 + 4 B_1 = (T_{AA}^{xx})_0 = (T_{AA}^{yy})_0 = (T_{AA}^{zz})_0$$

$$(T_{BB})_0 = A_2 + 2 B_2 = (T_{BB}^{xx})_0 = (T_{BB}^{yy})_0 = (T_{BB}^{zz})_0$$

$$(T_{O_1O_1}^{xx})_0 = (T_{O_1O_1}^{yy})_0 = A_1 + B_1 + B_2 + A_3 + 3 B_3$$

$$(T_{O_1O_1}^{zz})_0 = 2 B_1 + A_2 + 2 A_3 + 2 B_3$$

Bien entendu tous les ions oxygène sont équivalents et il suffit d'effectuer une rotation sur les axes x, y, z pour obtenir  $(T_{O_2O_2})$  et  $(T_{O_3O_3})$ .

On note d'une part qu'avec les séries de paramètres que nous utilisons pour  $\text{KNbO}_3$  la condition  $k_\kappa > (T_{\kappa\kappa})_0$  n'est pas respectée. C'est également le cas pour  $\text{SrTiO}_3$  (Cowley 1964). D'autre part, on constate que  $(T_{OO})_0$  est anisotrope ; il faudrait par suite considérer deux paramètres  $\alpha_0$  pour définir la polarisabilité électronique de l'oxygène. Pour cela, il nous semble très discutable de prendre comme Cowley (1964) la moyenne :

$$(T_{OO})_0 = \frac{1}{3} [ (T_{OO}^{xx})_0 + (T_{OO}^{yy})_0 + (T_{OO}^{zz})_0 ]$$

La polarisabilité électronique de l'oxygène est donc anisotrope sous l'effet de l'anisotropie des forces interioniques à courte portée T. Puisque cette propriété provient directement de la symétrie de la structure perovskite, il s'agit d'en tenir compte dans notre modèle.

En reprenant les termes définis lors du modèle simple diatomique (Cf Chapitre II § E.1), cette anisotropie de  $\alpha_0$  provient de la contribution inter-ionique de la polarisabilité électronique. Cette anisotropie est à distinguer de celle que nous avons considérée auparavant, laquelle concerne la contribution intraionique par l'intermédiaire de la constante de rappel coeur-coquille k.

### c) Paramètres du modèle.

Dans la phase cubique, 15 paramètres sont utilisés pour l'ajustement du modèle sur les courbes de dispersion mesurées :

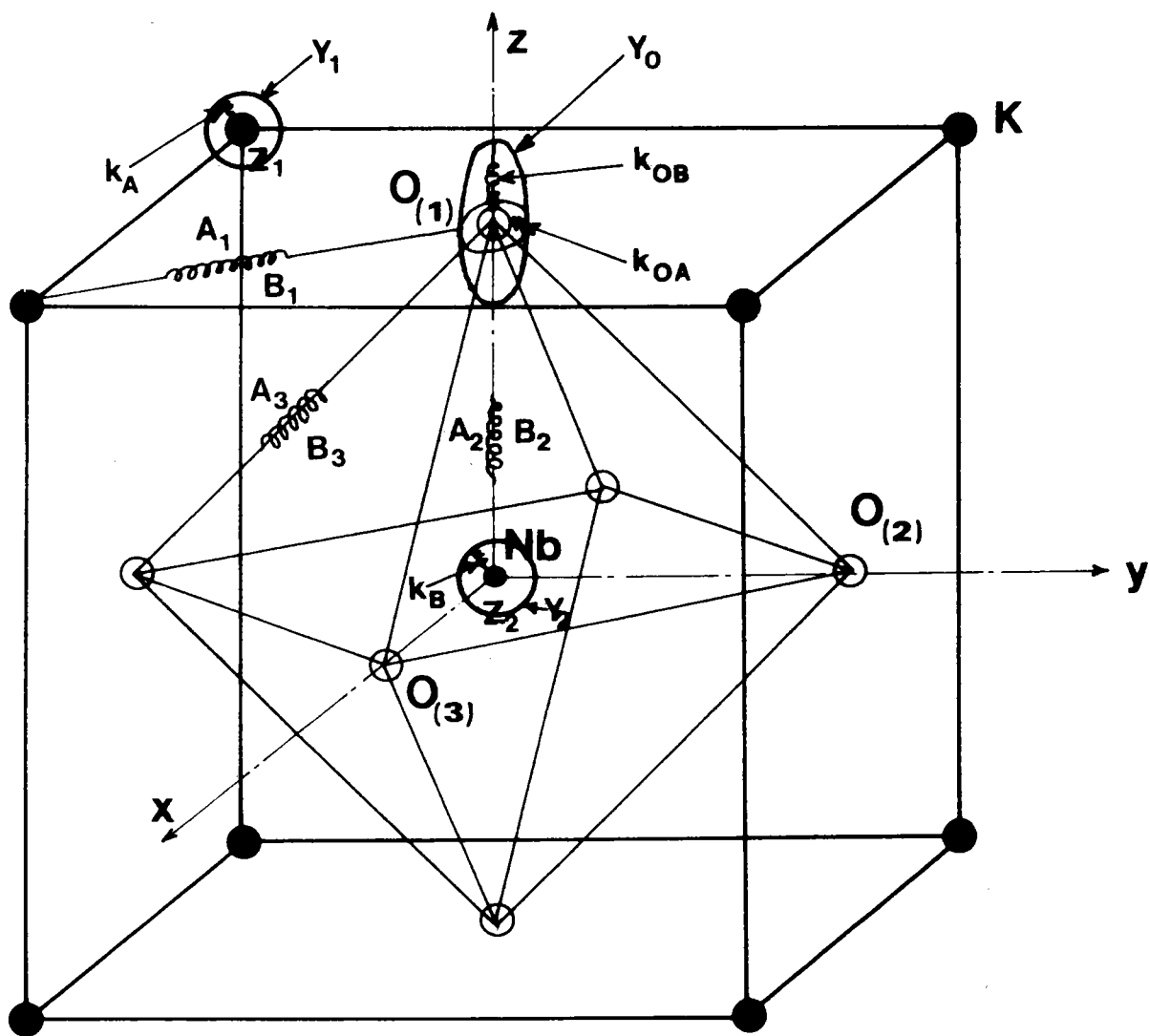


FIGURE 5.1 : Modèle de la coquille appliqué à la phase cubique de KNbO<sub>3</sub>.  
Les 15 paramètres de ce modèle sont représentés schématiquement.

6 paramètres d'interaction à courte portée :

$A_1, B_1$  pour l'interaction K - O

$A_2, B_2$  pour l'interaction Nb - O

$A_3, B_3$  pour l'interaction entre deux oxygènes sur des sites différents.

2 paramètres de charge ionique :

$$Z_1 = Z_K, \quad Z_2 = Z_{Nb}$$

la troisième charge étant déterminée par la condition de neutralité électrique de la cellule :

$$Z_0 = -\frac{1}{3}(Z_K + Z_{Nb})$$

3 paramètres pour les charges des coquilles :

$$Y_1 = Y_K; \quad Y_2 = Y_{Nb}; \quad Y_3 = Y_0$$

4 paramètres pour les forces de rappel intraionique coeur-coquille :

$$k_A = k_K; \quad k_B = k_{Nb}; \quad k_{OA}; \quad k_{OB}$$

L'ensemble de ces paramètres est représenté schématiquement sur la figure 5.1.

### A.3. Modèle dans la phase quadratique.

La transformation de phase cubique-quadratique provoque les effets suivants :

- distorsion de la maille élémentaire ; les paramètres du réseau a et c sont différents ; le volume v est modifié ;
- déplacement statique des ions par rapport à leurs positions cubiques ;
- changement des propriétés de symétrie des liaisons interioniques ;
- non équivalence entre l'oxygène  $O_1$  situé le long de la liaison Nb-O parallèle à l'axe c et les oxygènes  $O_2$  et  $O_3$  localisés dans le plan perpendiculaire ;
- existence d'un moment dipolaire permanent selon l'axe c.

Il s'agit de tenir compte de ces différents aspects dans le traitement de la

phase Q et de la transition C-Q.

On redétermine ainsi les coefficients coulombiens dans la phase quadratique en tenant compte des nouvelles distances entre les ions (Cf équation 2.93). On procède d'une manière analogue pour les constantes de force à courte portée et on modifie le tenseur  $k_{O_1B}$  pour l'oxygène  $O_1$ . Mises à part ces considérations du changement structural, nous reprenons pour la phase Q les hypothèses générales énoncées auparavant pour la phase C.

a) Constantes de force à courte portée.

On se propose de traiter les phases C et Q à l'aide d'un formalisme unique et de la même série de paramètres de modèle. Or lorsqu'on passe de la phase Q à la phase C le nombre de paramètres doit en principe augmenter puisque la symétrie s'est réduite. On distingue ainsi 9 types d'interaction interionique différents dans la phase Q au lieu de 3 dans la phase C : une interaction  $O_1-K$ , deux interactions  $O_2-K$  (ou  $O_3-K$ ), deux interactions  $O_1-Nb$ , une interaction  $O_2-Nb$  (ou  $O_3-Nb$ ), deux interactions  $O_2-O_1$  (ou  $O_3-O_1$ ) et une interaction  $O_2-O_3$  (strictement semblable à celle de la phase C). Cela provient directement du changement des distances entre les ions ainsi que de la discernabilité des ions oxygène.

Afin de limiter le nombre de paramètres du modèle, nous déterminons les constantes de force à courte portée dans la phase Q à partir de leurs expressions correspondantes dans la phase cubique. Nous appliquons pour cela la relation générale 2.109 en y insérant les nouvelles distances interioniques. Les constantes  $\phi^{(R)}$  dans la phase Q sont ainsi fonction des mêmes paramètres  $A_i$  et  $B_i$  que dans la phase cubique, des paramètres du réseau quadratique  $a$  et  $c$  et des déplacements statiques  $\delta(\kappa)$  des ions par rapport à leurs positions cubiques. L'ensemble des résultats obtenus est reporté sur des tableaux dans l'Annexe C ; on s'aperçoit que l'on peut aisément retrouver le cas cubique en posant  $a = c$  et  $\delta(\kappa) = 0$ . Ce procédé de calcul permet de définir dans la phase Q les forces à courte portée à partir des six mêmes paramètres ajustables que dans la phase C, sans émettre d'hypothèse supplémentaire. Seule l'interaction  $O_1-Nb$  pose un problème dans le cadre de cette description. On peut toutefois remarquer que dans l'équation 2.109, il serait nécessaire de tenir compte, non seulement du changement des distances interioniques mais aussi de la modification des paramètres  $A_i$  et  $B_i$ . En effet, d'après les équations 2.105 et 2.108, ces paramètres résultent de dérivées

secondes du potentiel définies pour les valeurs à l'équilibre des positions des ions. Or ces positions ne sont pas identiques de part et d'autre du point de transition C-Q. Ces mêmes considérations devraient également concerner le simple effet de la dilatation thermique dans une phase donnée. Nous négligeons ces effets dans notre modèle bien qu'ils donnent lieu au léger déplacement  $\Delta^0$  de la fréquence de chaque mode (Cf équation 2.65 ). Il est en effet difficile d'en tenir compte en raison du nombre restreint de mesures des courbes de dispersion en fonction de la température. D'autre part, nous nous focalisons ici sur les effets qui provoquent l'amollissement du mode TO1 dans la phase cubique et sur sa séparation en composantes molles et dures à la transition C-Q. L'influence de la dilatation thermique est considérée uniquement dans la variation du volume  $v$  de la maille qui intervient dans le facteur  $e^2/v$  pour chaque constante de force. Nous tenons compte de l'effet de la distorsion du réseau sur la définition des paramètres  $A_i$  et  $B_i$  dans la phase Q pour la seule liaison  $O_1$ -Nb qui posait problème.

#### b) Polarisabilité électronique de l'oxygène.

Nous reprenons dans la phase Q les considérations avancées précédemment pour la phase C concernant la polarisabilité électronique de l'oxygène. Polarisabilité intraionique et polarisabilité interionique sont toutes deux fortement anisotropes. Il s'agit en plus dans la phase Q de distinguer les ions oxygène entre eux et de tenir compte de la polarisation spontanée le long de l'axe C. C'est pourquoi nous considérons les tenseurs d'interaction coeur-coquille suivants :

$$k(O_1) = \begin{pmatrix} k_{OA} & \cdot & \cdot \\ \cdot & k_{OA} & \cdot \\ \cdot & \cdot & k_{O_1B} \end{pmatrix} \quad k(O_2) = \begin{pmatrix} k_{OA} & \cdot & \cdot \\ \cdot & k_{OB} & \cdot \\ \cdot & \cdot & k_{OA} \end{pmatrix}$$

$$k(O_3) = \begin{pmatrix} k_{OB} & \cdot & \cdot \\ \cdot & k_{OA} & \cdot \\ \cdot & \cdot & k_{OA} \end{pmatrix}$$

On admet que le paramètre  $k_{OB}$  intervenant dans les tenseurs  $k(O_2)$  et  $k(O_3)$  est semblable à celui utilisé dans la phase cubique puisque la liaison Nb- $O_2$  (Nb- $O_3$ ) n'est pas modifiée le long de l'axe y (x) lors de la transformation

de phase C-Q. On suppose également que le paramètre  $k_{OA}$  a la même définition que dans la phase C. Enfin on émet l'hypothèse que le paramètre  $k_{O_1B}$  est bien supérieur à  $k_{OB}$ . On peut en effet s'attendre à une déformabilité moindre de l'oxygène  $O_1$  dans la direction du niobium en raison de l'augmentation de la distance de la liaison Nb- $O_1$  et de l'apparition du moment dipolaire permanent selon l'axe c parallèle à cette liaison.

c) Paramètres du modèle.

Notre modèle dans la phase Q comporte 16 paramètres : les 15 paramètres utilisés dans la phase C avec la même signification et le paramètre supplémentaire  $k_{O_1B}$ . La constante  $k_{O_1B}$  est posée égale à  $k_{OB}$  dans la phase C. On peut ainsi analyser l'effet de chaque paramètre sur la transition C-Q à partir d'un seul et même modèle de constantes de force.

A.4. Modèle quasi-harmonique.

a) Expression du potentiel d'interaction coeur-coquille de l'oxygène.

D'après les hypothèses présentées ci-dessus, on discerne pour l'interaction coeur-coquille de l'oxygène le potentiel harmonique dans le plan contenant les ions K (A) :

$$\phi(O-A) = \phi_2(O-A) = \frac{1}{2} k_{OA} \sum_{\beta \neq \alpha} W_{\beta}^2 \left( \frac{1}{O_{\alpha}} \right) \quad (5.1)$$

du potentiel le long des liaisons O-Nb :

$$\begin{aligned} \phi(O-B) &= \phi_2(O-B) + \phi_4(O-B) \\ &= \frac{1}{2} k_2 \sum_{\alpha} W_{\alpha}^2 \left( \frac{1}{O_{\alpha}} \right) + \frac{1}{4!} k_4 \sum_{\alpha} W_{\alpha}^4 \left( \frac{1}{O_{\alpha}} \right) \end{aligned} \quad (5.2)$$

D'après les notations précédentes (Cf Chapitre II § B.1) on définit :

$$k_{OA} = \frac{\partial^2 \phi(OA)}{\partial W_{\beta} \left( \frac{1}{O_{\alpha}} \right)^2} \quad k_2 = \frac{\partial \phi_{OB}}{\partial W_{\alpha} \left( \frac{1}{O_{\alpha}} \right)^2}$$



$$k_4 = \frac{\partial^4 \phi_{OB}}{\partial W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right)^4}$$

On rappelle que  $W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right)$  représente le déplacement relatif selon la direction  $\alpha$  de la coquille de l'oxygène  $O_\alpha$  par rapport à son propre coeur (Cf Chapitre II § D.2).

On peut réécrire les équations 5.1 et 5.2 en exprimant ces déplacements  $W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right)$  en fonction des amplitudes  $W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right)$  :

$$W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) \exp i \vec{q} \cdot \vec{r} \left( \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) \quad (5.3)$$

Dans cette relation analogue à l'équation 2.90 pour les déplacements des ions,  $N$  représente le nombre de mailles élémentaires dans le cristal ou encore le nombre de vecteurs d'onde  $\vec{q}$  sur lesquels s'effectue la sommation ;  $N$  joue le rôle d'un facteur de normalisation.

En utilisant la propriété :

$$\frac{1}{N} \int \exp i \vec{q} \cdot \vec{r} (1) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{q} \text{ est un vecteur du réseau réciproque} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

les équations 5.1 et 5.2 deviennent :

$$\phi(O-A) = \frac{1}{2} k_{OA} \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha \neq \beta} W_\alpha^2 \left( \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) \quad (5.4)$$

$$\phi(O-B) = \frac{1}{2} k_2 \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha} W_\alpha^2 \left( \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) + \frac{1}{4! N} k_4 \sum_{q_1 q_2 q_3 q_4} \sum_{\alpha} \quad (5.5)$$

$$W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} \vec{q}_1 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} \vec{q}_2 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} \vec{q}_3 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) W_\alpha \left( \begin{smallmatrix} \vec{q}_4 \\ 0 \\ \alpha \end{smallmatrix} \right)$$

où  $\vec{q}_1$ ,  $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_3$  et  $\vec{q}_4$  sont reliés par :

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 + \vec{q}_4 = \vec{\tau}$$

$\vec{\tau}$  étant un vecteur du réseau réciproque.

Dans ce qui suit, on s'intéresse exclusivement au terme  $\phi_4(O-B)$ .

Afin de simplifier son expression, on utilise l'approximation du champ moyen qui consiste à remplacer une paire d'opérateurs  $W_1 W_2$  par leur moyenne thermique  $\langle W_1 W_2 \rangle$ . On effectue cette opération sur chacune des 3 ! paires afin de tenir compte de l'effet du couplage moyen d'une paire sur l'autre paire.

Exprimons tout d'abord l'amplitude  $w_{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ 0_{\alpha} \end{pmatrix}$  en fonction des vecteurs propres de la coquille  $f(O_{\alpha}/\vec{q}, j)$  selon une relation analogue à l'équation 2.40 :

$$w_{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ 0_{\alpha} \end{pmatrix} = \sum_j m_0^{-1/2} f_{\alpha}(O_{\alpha}/\vec{q}, j) Q(\vec{q}, j) \quad (5.6)$$

où  $m_0$  est la masse de l'oxygène et  $Q(\vec{q}, j)$  est la coordonnée généralisée pour le mode  $j$  et le vecteur d'onde  $\vec{q}$  définie à partir des opérateurs de création et d'annihilation de phonon, selon l'équation 2.29.

On a donc aussi :

$$w_{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ 0_{\alpha} \end{pmatrix} = \left( \frac{\hbar}{2 m_0} \right)^{1/2} \sum_j \frac{1}{\omega_j(\vec{q})^{1/2}} f_{\alpha}(O_{\alpha}/\vec{q}, j) A(\vec{q}, j) \quad (5.7)$$

avec

$$A(\vec{q}, j) = a(\vec{q}, j) + a^{\dagger}(-\vec{q}, j)$$

La moyenne thermique d'une paire s'écrit par conséquent :

$$\begin{aligned} \langle w_{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ 0_{\alpha} \end{pmatrix} w_{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{q}' \\ 0_{\alpha} \end{pmatrix} \rangle &= \langle w(\vec{q}) w(\vec{q}') \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2 m_0} \sum_{jj'} \frac{1}{[\omega_j(\vec{q}) \omega_{j'}(\vec{q}')]^{1/2}} f_{\alpha}(O_{\alpha}/\vec{q}, j) f_{\alpha}(O_{\alpha}/\vec{q}', j') \times \\ & \quad \langle A(\vec{q}, j) A(\vec{q}', j') \rangle \end{aligned} \quad (5.8)$$

Or la moyenne du produit de deux opérations est différente de zéro uniquement si les vecteurs d'onde correspondants sont égaux en module :

$$\langle A(\vec{q}, j) A(\vec{q}', j') \rangle = \langle A(\vec{q}, j) A(-\vec{q}', j') \rangle \delta(\vec{q} + \vec{q}')$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{q}, j) A(\vec{q}', j') \rangle &= \langle [a(\vec{q}, j) a^{\dagger}(-\vec{q}', j') + a^{\dagger}(-\vec{q}, j) a(\vec{q}', j')] \rangle \\ &= (1 + 2 \langle a^{\dagger}(-\vec{q}, j) a(\vec{q}, j) \rangle) \delta(\vec{q} + \vec{q}') \delta_{jj'} \end{aligned} \quad (5.9)$$

ou encore en fonction du nombre d'occupation de Bose

$$\bar{n}_j(\vec{q}) = [\exp \hbar \beta \omega_j(\vec{q}) - 1]^{-1} \quad \text{avec } \beta = (k_B T)^{-1} :$$

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{q}, j) A(\vec{q}', j') \rangle &= [1 + 2 \bar{n}_j(\vec{q})] \delta(\vec{q} + \vec{q}') \delta_{jj'} \\ &= \coth \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{2 k_B T} \delta(\vec{q} + \vec{q}') \delta_{jj'} \end{aligned} \quad (5.9')$$

Ce qui fournit d'après l'équation 5.8 :

$$\langle W(\vec{q}) W(\vec{q}') \rangle = \frac{\hbar}{2 m_0} \delta(\vec{q} + \vec{q}') \sum_j \frac{|f_\alpha(O_\alpha / \vec{q}_j)|^2}{\omega_j(\vec{q})} \coth \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{2 k_B T} \quad (5.10)$$

Le potentiel anharmonique (Cf équation 5.5) devient ainsi une fonction explicite de la température :

$$\phi_4(O-B) = \frac{1}{4 N} k_4 \sum_q \sum_\alpha W_\alpha \begin{pmatrix} \vec{q} \\ O_\alpha \end{pmatrix} W_\alpha \begin{pmatrix} -\vec{q} \\ O_\alpha \end{pmatrix} \langle W_\alpha \begin{pmatrix} \vec{q} \\ O_\alpha \end{pmatrix} W_\alpha \begin{pmatrix} -\vec{q} \\ O_\alpha \end{pmatrix} \rangle \quad (5.11)$$

On définit la moyenne thermique du carré du déplacement relatif coeur-coquille de l'oxygène en direction de l'ion voisin 3 par :

$$\langle W_{OB}^2 \rangle_T = \frac{1}{N} \sum_q \langle W_\alpha \begin{pmatrix} \vec{q} \\ O_\alpha \end{pmatrix} W_\alpha \begin{pmatrix} -\vec{q} \\ O_\alpha \end{pmatrix} \rangle \quad (5.12)$$

ou en utilisant l'équation 5.10 :

$$\langle W_{OB}^2 \rangle_T = \frac{1}{N} \frac{\hbar}{2 m_0} \sum_q \sum_j \frac{|f_\alpha(O_\alpha / \vec{q}_j)|^2}{\omega_j(\vec{q})} \coth \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{2 k_B T} \quad (5.12')$$

Par suite l'équation 5.11 peut se réécrire sous la forme :

$$\phi_4(O-B) = \frac{1}{4} \langle W_{OB}^2 \rangle_T \sum_q \sum_\alpha W_\alpha \begin{pmatrix} \vec{q} \\ O_\alpha \end{pmatrix} W_\alpha \begin{pmatrix} -\vec{q} \\ O_\alpha \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

Le potentiel effectif du couplage coeur-coquille (équation 5.5) devient :

$$\begin{aligned} \phi (O-B) &= \frac{1}{2} k_2 \sum_q \sum_\alpha W_\alpha^2 \left( \begin{matrix} \vec{q} \\ 0 \end{matrix} \right) + \frac{1}{4} k_4 \langle W_{OB}^2 \rangle \sum_q \sum_\alpha |W_\alpha \left( \begin{matrix} \vec{q} \\ 0 \end{matrix} \right)|^2 \\ &= \frac{1}{2} k_{OB} (T) \sum_q \sum_\alpha W_\alpha^2 \left( \begin{matrix} \vec{q} \\ 0 \end{matrix} \right) \end{aligned} \quad (5.14)$$

où la constante de force dépendant de la température  $k_{OB}(T)$  est définie par la relation :

$$k_{OB} (T) = k_2 + \frac{1}{2} k_4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T \quad (5.15)$$

b) Equations de mouvement et renormalisation de la fréquence.

Il s'agit à présent de déterminer la fréquence renormalisée du mode de vibration par l'effet du potentiel anharmonique exprimé par l'équation 5.13. Pour cela, on réécrit l'équation dynamique aux valeurs propres et on définit la fréquence renormalisée  $\omega^2$  (quasi-harmonique) en fonction de la fréquence harmonique  $\omega_0^2$ .

Tout d'abord on reprend les équations générales 2.125 et 2.126 du modèle de la coquille dans le cas harmonique sous la forme :

$$\omega_0^2 e_0 = D e_0 = m^{-1/2} (\tilde{R} - \tilde{T} \tilde{S}^{-1} \tilde{T}^+) m^{1/2} e_0 \quad (5.16)$$

avec :

$$\tilde{R} = R + ZCZ$$

$$\tilde{T} = T + ZCY$$

$$\tilde{S} = S + YCY$$

Les matrices  $R, T, S, C, m$  ont été définies au Chapitre II (§ D.2).

Dans l'équation 5.16, la matrice  $\tilde{R}$  représente la contribution des constantes de force lorsque les ions sont supposés rigides tandis que le second terme correspond à l'effet de la polarisabilité des ions. Dans l'hypothèse harmonique, si ce second terme est supérieur au premier, on a affaire à un mode mou.

En rappelant la définition des composantes de la matrice  $S$  (Cf équation 2.124), on peut écrire pour le cas harmonique :

$$\tilde{S}_{\alpha\beta} (\kappa \kappa' / \vec{q}) = S_{\alpha\beta} (\kappa \kappa' / \vec{q}) + k_2 (\kappa) \delta_{\kappa \kappa'} \delta_{\alpha\beta} + Y_\kappa C_{\alpha\beta} (\kappa \kappa' / \vec{q}) Y_{\kappa'} \quad (5.17)$$

et pour le cas anharmonique :

$$S_{\alpha\beta}^{AN}(\kappa\kappa'/\vec{q}) = S_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + k_2(\kappa) \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} + \quad (5.17')$$

$$\frac{1}{2} k_4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa O_\alpha} \delta_{\kappa' O_\alpha} + Y_\kappa C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Y_{\kappa'}$$

On remarque qu'effectivement la contribution du 4ème ordre n'intervient que pour les éléments diagonaux du tenseur k de l'oxygène.

En définissant la matrice diagonale L par :

$$L = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa O_\alpha} \delta_{\kappa' O_\alpha}$$

l'équation 5.17' peut se réécrire :

$$S_{\alpha\beta}^{AN}(\kappa\kappa'/\vec{q}) = \tilde{S}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + \frac{1}{2} k_4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T L \quad (5.18)$$

En prenant l'inverse, on obtient :

$$S^{AN-1} = \tilde{S}^{-1} - \frac{1}{2} k_4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T \tilde{S}^{-1} L \tilde{S}^{-1} \quad (5.18')$$

L'équation aux valeurs propres s'écrit dans le cas anharmonique :

$$\begin{aligned} \omega^2 e &= m^{-\frac{1}{2}} (\tilde{R} - \tilde{T} S^{AN-1} \tilde{T}^+) m^{\frac{1}{2}} e \\ &= m^{-\frac{1}{2}} (\tilde{R} - \tilde{T} \tilde{S}^{-1} \tilde{T}^+) m^{\frac{1}{2}} e \\ &+ \frac{1}{2} m^{-\frac{1}{2}} k_4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T \tilde{T} \tilde{S}^{-1} L \tilde{S}^{-1} \tilde{T}^+ m^{\frac{1}{2}} e \end{aligned} \quad (5.19)$$

Le premier terme de l'équation 5.19 correspond au cas harmonique décrit par l'équation 5.16. D'autre part, des équations de mouvement 2.122 et 2.123, on tire une relation entre les vecteurs propres e et f :

$$f = - m^{\frac{1}{2}} \tilde{S}^{-1} \tilde{T}^+ m^{-\frac{1}{2}} e \quad (5.20)$$

qu'on injecte dans l'équation 5.19.

En se plaçant dans l'approximation quasi-harmonique ( $e = e_0$ ) cette équation 5.19 fournit la fréquence renormalisée :

$$\tilde{\omega}^2 = \omega_0^2 + \frac{1}{2} k_4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T f_0^2 \quad (5.21)$$

$f_0$  correspond ici au vecteur propre du déplacement de la coquille de l'ion oxygène  $O_\alpha$  dans la direction  $\alpha$ , calculé dans le cas harmonique. On note au vu de l'équation 5.21 que l'interaction du 4ème ordre stabilise le mode mou. Cette contribution dépend de la constante de force  $k_4$ , de  $f_0^2$  et de la moyenne thermique  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$  exprimée par l'équation 5.12', qui consiste en l'influence du bain des phonons de fréquences  $\omega_j(\vec{q})$  (la sommation  $\sum_{\vec{q}} \sum_j$  s'effectue sur tous les modes). Dans la limite haute température, cette moyenne thermique s'écrit :

$$\langle W_{OB}^2 \rangle_T = \frac{1}{N} \frac{k_B T}{m_0} \sum_{\vec{q}} \sum_j \left| \frac{f_\alpha(O_\alpha / \vec{q} j)}{\omega_j(\vec{q})} \right|^2 \quad (5.22)$$

Elle est proportionnelle à la température et inversement proportionnelle au carré des fréquences. Par conséquent, seuls les modes basse énergie contribuent à  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$  et à la renormalisation de la fréquence du mode instable. On peut d'autre part remarquer que la fréquence renormalisée  $\tilde{\omega}^2$  intervient dans les deux membres de l'équation 5.21. Ceci indique que l'on doit utiliser dans nos calculs une méthode autocohérente de détermination du paramètre  $k_{OB}(T)$  en fonction de  $k_2$  et  $k_4$ . La valeur de  $k_{OB}(T)$  doit satisfaire simultanément à l'ajustement de  $\Omega_s(T)$  et à l'équation 5.15.

## B. RESULTATS OBTENUS POUR KNbO<sub>3</sub>.

### B.1. Transition cubique-quadratique.

#### a) Procédure d'ajustement.

Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus dans les phases C et Q à partir du modèle harmonique décrit au § A.2 et A.3. Le fait de calculer explicitement les effets de la distorsion et du changement de symétrie, qui surviennent à la transition, dans les expressions des constantes de force de la phase cubique, permet d'utiliser la même série de paramètres dans les deux phases.

Les valeurs des 15 paramètres de notre modèle (14 paramètres indépendants en phase C) résultent du meilleur compromis entre des ajustements sur les résultats expérimentaux, effectués dans chacune des phases prise séparément. Dans cette procédure, on tient compte, dans la phase C des courbes de dispersion mesurées à 730 K par Nunes et al (1971) ainsi que des résultats infrarouges pour cette même température, et dans la phase Q de nos mesures neutroniques, Raman et infrarouges reportées précédemment (Cf Chapitre IV § A, B, C).

Les valeurs obtenues des paramètres sont reportées sur le tableau 5.a. Elles sont strictement identiques dans les deux phases à l'exception de la valeur de la constante  $k_{OB}$  qui est supposée dépendre implicitement de la température et qui est fonction de l'oxygène considéré dans la phase Q.

$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$	$A_3$	$B_3$	$Z_1$	$Z_2$	
26	- 2.9	385	- 60	2.2	0.7	1	4.1	
$Y_1$	$Y_2$	$Y_0$	$k_1$	$k_2$	$k_{OA}$	$k_{O_1B}$	$k_{OB}$	
2.2	- 1.5	- 2.7	65	1 460	560	128.9	128.9	730 K
						155	128.8	520 K

Tableau 5.a : Paramètres du modèle décrivant la transition C-Q de KNbO<sub>3</sub>.

Les paramètres courte portée sont exprimés en unités  $e^2/v$  tandis que les charges sont définies en unités e.

b) Résultats.

Les courbes de dispersion calculées dans la phase cubique à 730 K sont reproduites sur la figure 5.2, où elles sont comparées aux résultats expérimentaux. L'accord est relativement satisfaisant pour les branches transverses  $\Delta_5$  et  $\Gamma_3$ . Par contre, quelques écarts apparaissent pour les phonons LA ; l'ajustement de ces courbes est délicat parce que les constantes élastiques ne sont malheureusement pas connues dans la phase C.

Les branches de dispersion obtenues dans la phase quadratique pour 520 K sont reportées sur la figure 5.3. L'accord entre valeurs calculées et valeurs expérimentales est bon pour les différentes directions, excepté pour la branche  $\Delta_2$  (T01) près du bord de zone. On peut en particulier noter la bonne reproductibilité de la courbe  $\Delta_2$  (TA) qui est pratiquement plate entre  $\xi = 0.2$  et  $\xi = 0.5$ . Les résultats sont également très satisfaisants pour les branches qui présentent une dispersion importante avec le vecteur d'onde, telles que les branches acoustiques  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  et les courbes "LA" et "TA" de symétrie  $\Delta_1$ .

Analysons tout d'abord l'effet de la transition C-Q sur les différents phonons.

On remarque en premier lieu qu'une faible variation de la valeur de  $k_{OB}(T)$  provoque un amollissement important du phonon T01 tandis que les fréquences des autres phonons centre de zone ne sont pas affectées. Ainsi lorsque la valeur de  $k_{OB}(T)$  varie de 128.9 à 128.8, la fréquence du mode mou passe de 3 à 2 THz. Les essais effectués en fonction de la température illustrent parfaitement l'effet catastrophe : le réseau devient instable en raison d'une modification dans les conditions d'équilibre entre les deux types de forces opposées, laquelle est causée par une petite variation de l'une d'elles. Cet effet est si dramatique que nous renonçons à utiliser cette série de paramètres (tableau 5.a) pour le calcul explicite de la dépendance en température.

A la transition C-Q, nos calculs reproduisent parfaitement la séparation du mode ferroélectrique  $F_{1u}$  (T01) (à 3 THz) en une composante E (T01) molle (à 2 THz) et une composante  $A_1$  (T01) dure (à 8.55 THz). Cet écart important entre les composantes polarisées respectivement selon [010] (ou [100]) et [001], provient essentiellement du fait que la constante  $k_{O_1B}$  pour l'oxygène  $O_1$  a une valeur plus grande que  $k_{OB}$  qui concerne les oxygènes  $O_2$  et  $O_3$  (Cf tableau 5.a) ; l'influence spécifique du changement de structure n'in-



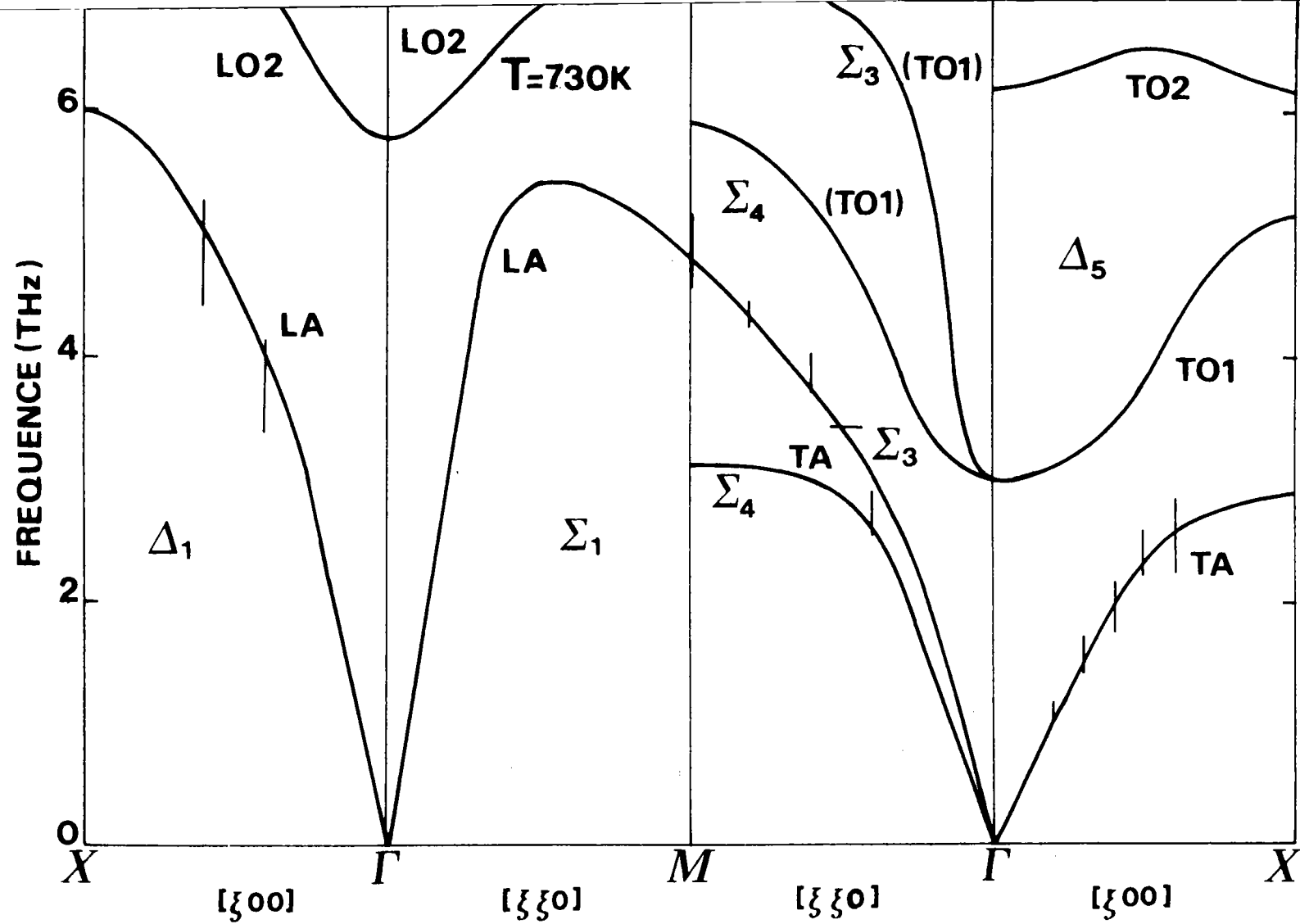


FIGURE 5.2 : Courbes de dispersion calculées dans la phase cubique ( $T = 730 \text{ K}$ ) (modèle harmonique ; paramètres du tableau 5.a).  
 Les segments correspondent aux résultats neutroniques de Nunes et al (1971).

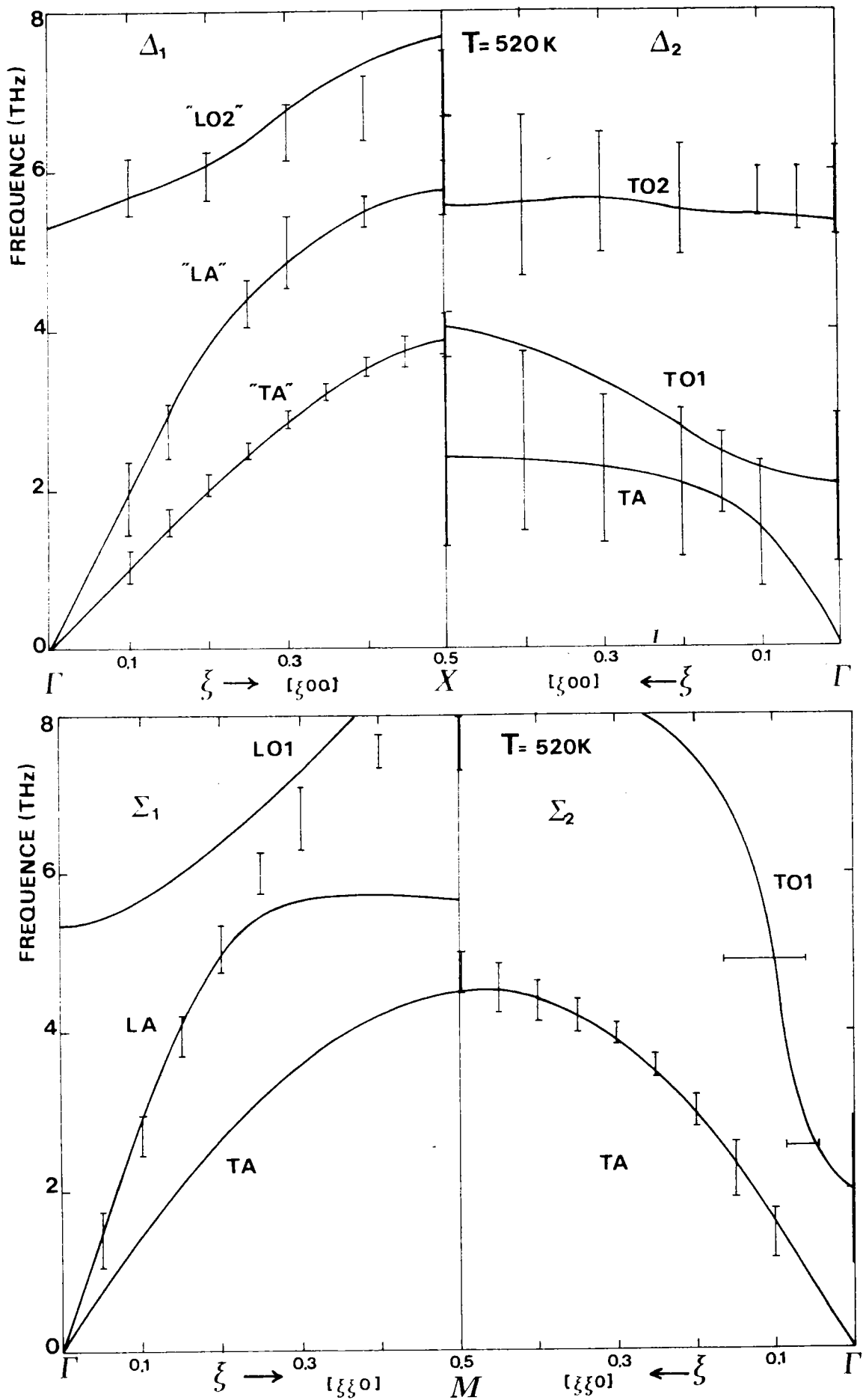


FIGURE 5.3 : Courbes de dispersion calculées dans la phase quadratique ( $T = 520 \text{ K}$ ) (modèle harmonique ; paramètres du tableau 5.a). Les segments correspondent à nos résultats neutroniques.

tervient que pour 0.5 THz dans cette différence de fréquence.

On peut analyser l'effet de la transition sur chacune des branches à l'aide des relations de compatibilité entre les phases C et Q (Cf tableau B.q). On détecte ainsi quelques petites variations en fréquence des phonons initiaux de la phase cubique, lesquelles sont directement reliées aux facteurs géométriques introduits dans notre modèle (voir figures 5.2 et 5.3). Ainsi le long de la direction  $\Delta$ , la branche TO2 polarisée selon un axe mou est dans son ensemble déplacée, à la transition C-Q, d'environ  $10 \text{ cm}^{-1}$ . A l'opposé, la parfaite similitude que présente la branche  $\Delta_1$  (LA) dans les deux phases prouve que la distorsion a peu d'influence sur ces phonons. Une toute autre situation est fournie par l'évolution de la branche TA dans la direction  $\Delta$ . Cette branche présente en effet une allure complètement différente entre d'une part la phase C (symétrie  $\Delta_5$ ) et d'autre part, la phase Q, le long d'un axe dur (symétrie  $\Delta_1$ ) ou le long d'un axe mou (symétrie  $\Delta_2$ ). Ces modifications sont provoquées à la fois par la différence entre les valeurs  $k_{OB}$  et  $k_{O_1B}$  et par les effets purement structuraux.

A côté de l'influence du couplage coeur-coquille de l'ion oxygène sur la transition C-Q, un important résultat de nos calculs consiste en la mise en évidence d'une forte anisotropie dans la dispersion des branches de basse énergie dans les deux phases (voir figures 5.2 et 5.3). A titre d'exemple, comparons, dans la phase C, le long de la direction  $\Sigma$  ( $\vec{q} // [110]$ ), les phonons transverses de symétrie  $\Sigma_3$  polarisés selon l'axe  $[\bar{1}10]$  et ceux de symétrie  $\Sigma_4$  polarisés selon l'axe  $[001]$ . On constate que la branche  $\Sigma_4$  (TA) est presque plate entre  $\xi = 0.2$  et  $\xi = 0.5$  tandis que la courbe  $\Sigma_3$  (TA) présente une dispersion normale en fonction de  $\xi$ . D'autre part, la branche  $\Sigma_4$  (TO1) est peu dispersive alors que la fréquence du mode  $\Sigma_3$  (TO1) augmente très rapidement avec le vecteur d'onde. On peut également remarquer l'extrême similitude qui existe pour la dispersion de la branche TA entre les phonons de symétrie  $\Delta_5$  et  $\Sigma_4$  tous polarisés selon la direction  $[001]$ . Cette anisotropie importante des branches TA et TO1 dans la phase C de  $\text{KNbO}_3$  n'avait pu être détectée expérimentalement ; elle était néanmoins prévisible puisqu'elle a été observée dans les phases Q et O (Cf Chapitre IV § A) et qu'elle fut reportée dans la phase C de  $\text{BaTiO}_3$  (Harada et al 1971).

Nous analysons à présent les vecteurs propres obtenus. Les vecteurs propres présentent bien entendu la forme générale des vecteurs symé-

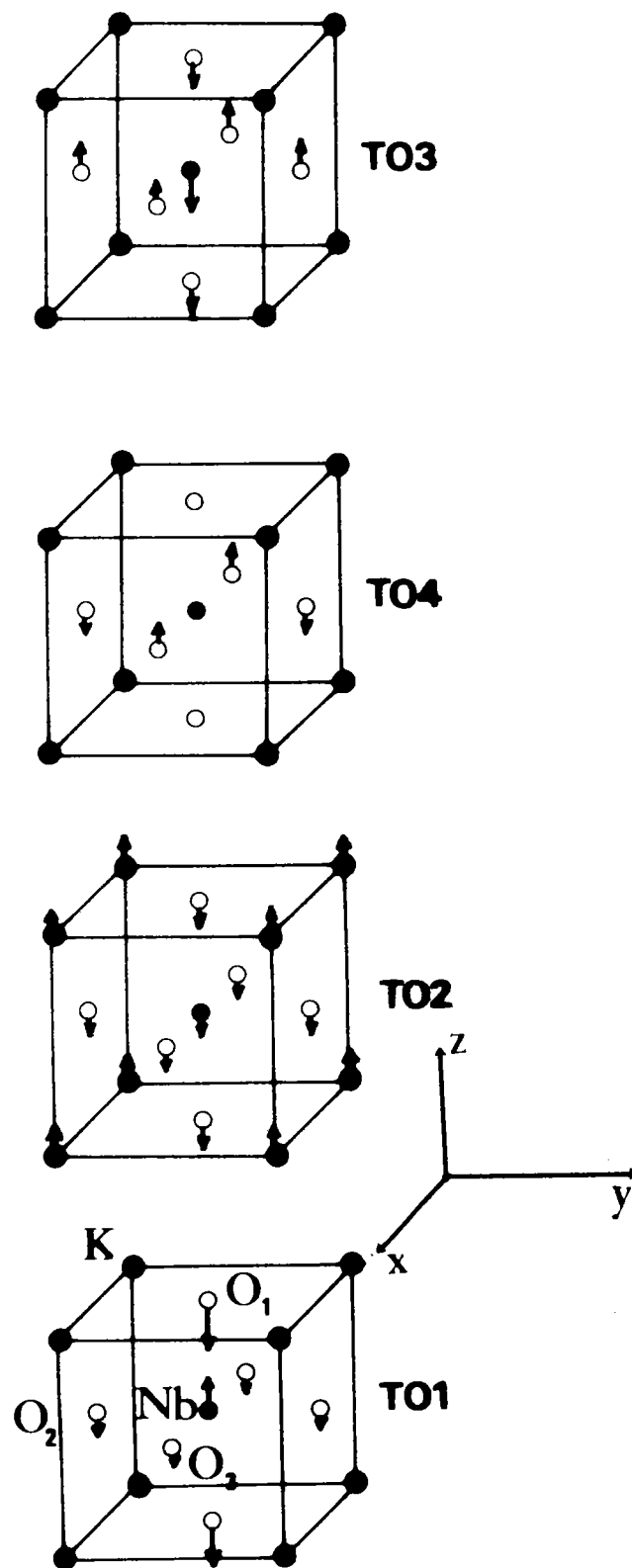


FIGURE 5.4 : Forme des vecteurs propres déterminés pour chaque phonon optique centre de zone dans la phase cubique.

trisés reportés dans l'Annexe B ; les calculs permettent de préciser les amplitudes relatives des ions pour chaque mode de vibration. Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure 5.4 pour les phonons centre de zone dans la phase C. On considère par exemple les modes se propageant selon x ou y et polarisés selon z. On observe que le phonon  $F_{1u}$  (T01) correspond à la vibration du niobium en opposition de phase avec l'octaèdre d'oxygène. Le mode  $F_{1u}$  (T02) consiste au déplacement des ions K (avec une grande amplitude) par rapport au bloc  $NbO_6$ . Le phonon unique  $F_{2u}$  (n° 4) correspond de par sa symétrie uniquement à la vibration en opposition des oxygènes  $O_2$  et  $O_3$ . Enfin le phonon de fréquence la plus élevée  $F_{1u}$  (T03) concerne les vibrations des oxygènes  $O_2$  et  $O_3$  en opposition de phase par rapport à celles de l'oxygène  $O_1$  et du potassium (d'amplitude beaucoup plus faible).

Dans la phase Q, ces phonons présentent à peu près les mêmes formes de vibration le long des directions molles (de polarisation). On peut toutefois constater une importante modification dans les amplitudes de vibration des ions pour le mode T01 lorsque celui-ci s'amollit ; le phonon mou implique essentiellement la vibration du niobium en opposition avec celle de l'oxygène  $O_1$  qui est justement celui dont la liaison avec le niobium est parallèle à la direction de polarisation du mode. D'autre part, le phonon  $A_1$  (T01) qui correspond à la composante stabilisée du mode ferroélectrique, consiste au déplacement des ions oxygènes par rapport à K et à Nb.

L'analyse des vecteurs propres permet d'observer un certain nombre d'anticroisements et d'échanges de vecteurs propres entre deux branches de même symétrie. Ainsi, dans la phase Q, on met en évidence un échange de vecteurs propres près du bord de zone entre les phonons des branches LA et LQ2 de symétrie  $\Delta_1$  (Cf figure 5.3). Cet échange permet d'expliquer le transfert d'intensité constaté expérimentalement entre les groupes de neutrons correspondant à ces phonons lorsque le vecteur  $\xi$  augmente (Cf figure 4.4). On remarque également un anticroisement entre les branches TA et T01 de symétrie  $\Delta_2$ , à environ 1/3 de la zone de Brillouin. Cette interaction entre phonons optiques mous et phonons acoustiques se manifeste aussi par un couplage anharmonique important. Ainsi le caractère très anharmonique du phonon E (T01) reflété par son fort amortissement ( $68 \text{ cm}^{-1}$ ) (Cf Chapitre IV § D.4), semble se prolonger le long de toute la branche T01 ainsi qu'en témoigne la largeur importante pour tout vecteur d'onde des spectres neutroniques correspondants (Cf figure 4.4). Par suite, ce couplage anharmonique TA - T01 permet d'expliquer le désaccord observé entre calculs et résultats expérimentaux, pour la branche  $\Delta_2$  (T01) entre  $\xi = 0.3$  et  $\xi = 0.5$ .

Nous reviendrons plus loin sur les échanges de vecteurs propres de manière plus quantitative.

B.2. Dépendance en température des phonons dans la phase cubique.

a) Procédure d'ajustement.

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats obtenus en fonction de la température, dans la phase cubique, à partir du modèle quasi-harmonique décrit au § A.4. Pour cette description, nous utilisons la série des paramètres qui est reportée sur le tableau 5.b et qui résulte d'un ajustement du même modèle sur les courbes de dispersion de  $\text{KTaO}_3$  (Migoni et al 1985). Il est remarquable, en effet, de constater que ces valeurs fournissent, pour la phase C de  $\text{KNbO}_3$ , un accord relativement satisfaisant entre les résultats mesurés et les calculs, ainsi qu'en témoigne la figure 5.5.

$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$	$A_3$	$B_3$	$Z_1$	$Z_2$
14.65	- 1.01	359	- 68	3.22	1.085	0.82	4.84
$Y_1$	$Y_2$	$Y_0$	$k_1$	$k_2$	$k_{OA}$	$k_{OB}$	
- 0.42	7.83	- 3.01	1 000	1 283	410	fonction de T	

Tableau 5.b : Paramètres du modèle utilisé pour décrire la variation en température des phonons dans la phase cubique.

Dans ce modèle, seul le paramètre  $k_{OB}(T)$  dépend des résultats expérimentaux obtenus pour  $\text{KNbO}_3$  : sa valeur est ajustée sur la fréquence  $\Omega_S(T)$  du mode mou uniquement puisque c'est la seule à dépendre fortement de la température (Cf figures 4.41 a, b). Il faut noter que cette même série de paramètres est également utilisée pour l'étude du comportement des phonons en fonction de la concentration  $x$  de niobium dans le système mixte  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (Kugel et

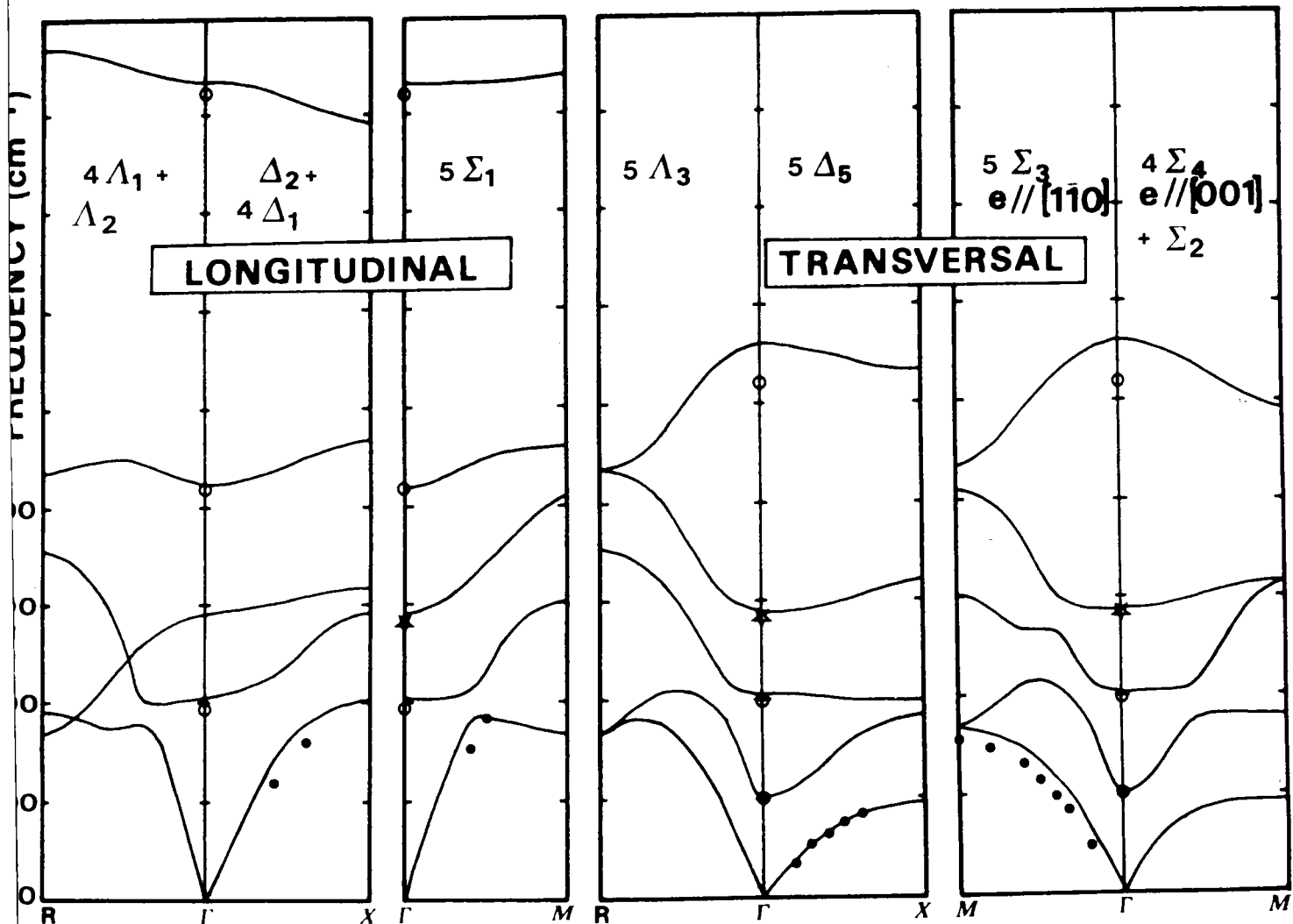


FIGURE 5.5 : Courbes de dispersion calculées dans la phase cubique (modèle anharmonique ; paramètres du tableau 5.b). Ces résultats sont comparés à nos mesures infrarouges (symboles O ) et aux mesures neutroniques de Nunes et al (1971) (symbole • ). Le symbole ☆ correspond à une extrapolation de la valeur du phonon silencieux (Cf figure 4.41 a).

al 1985). L'usage d'une même série de paramètres dans tout le système  $\text{KTaO}_3$ - $\text{KNbO}_3$  n'est pas en fait, complètement surprenant, si on se réfère aux mesures des fréquences des phonons centre de zone obtenues en fonction de la concentration de niobium. Les résultats expérimentaux montrent en effet, qu'à une température donnée, seule la fréquence du mode mou dépend fortement de celle-ci. Ceci explique pourquoi les paramètres obtenus pour  $\text{KTaO}_3$  permettent de reproduire approximativement les fréquences des phonons centre de zone dans  $\text{KNbO}_3$ .

Les courbes de dispersion calculées le long des lignes de haute symétrie présentent des caractéristiques commentées dans le paragraphe précédent. Nous nous focalisons ici sur la variation en température de la fréquence des phonons.

Pour l'étude en fonction de la température, toutes les valeurs des paramètres reportées sur le tableau 5.b sont gardées constantes, excepté  $k_{\text{OB}}(T)$ . La procédure auto-cohérente permet de déterminer  $k_2$  et  $k_4$  (Cf équation 5.15) qui sont des paramètres effectifs du modèle, indépendants de la température. On opère de la manière suivante : pour chaque température  $T$  et une valeur initiale correspondante  $k_{\text{OB}}(T)$ , on calcule les fréquences  $\omega_j(\vec{q})$ , les vecteurs propres des déplacements du coeur  $\vec{e}_j(\vec{q})$  et de la coquille  $\vec{f}_j(\vec{q})$  (Cf équations 5.19 et 5.20). On détermine ensuite la moyenne thermique  $\langle W_{\text{OB}}^2 \rangle_T$  à l'aide de l'équation 5.12'. On obtient ainsi, en rassemblant toutes les températures considérées, un système surdéterminé de  $n$  équations de type 5.15 à deux inconnues  $k_2$  et  $k_4$ . Les valeurs de  $k_2$  et  $k_4$  déduites d'une procédure de moindres carrés sont alors réintroduites pour chaque température dans l'équation 5.15 ; elles définissent ainsi une nouvelle valeur de  $k_{\text{OB}}(T)$ , elle-même insérée dans l'équation dynamique 5.19. On répète cette opération un certain nombre de fois jusqu'à obtenir la convergence des solutions  $k_2$  et  $k_4$ . On trouve ainsi les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} k_2 &= 268.7 && e^2/v \\ k_4 &= 5.7 \cdot 10^4 && e^2/v \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

Ce travail étant réalisé, on peut calculer pour chaque température les courbes de dispersion des phonons. Analysons les résultats obtenus.



b) Comportement en température du mode mou.

En premier lieu, nous représentons sur la figure 5.6 la variation de la valeur calculée  $\Omega_s$  en fonction de la valeur de  $k_{OB}(T)$  insérée dans la série de paramètres du tableau 5.b. On constate que la dépendance en température de la fréquence du mode mou (Cf figure 4.41) est parfaitement reproduite en modifiant la seule valeur de  $k_{OB}(T)$ . Les fréquences des autres phonons centre de zone sont peu ou pas affectées par une variation de  $k_{OB}(T)$ . Ceci montre clairement que l'amollissement du mode ferroélectrique TO1 est provoqué par la dépendance en température de l'interaction coeur-coquille de l'oxygène dans la direction de sa liaison avec le niobium.

Estimons à présent la part relative des contributions harmonique et anharmonique à la valeur de  $k_{OB}(T)$  (Cf équation 5.15). On remarque immédiatement que le paramètre de couplage harmonique est extrêmement anisotrope puisque  $k_2 < k_{OA}$ . Conjuguée à l'anisotropie de la polarisabilité interionique (Cf § A.2/b) ce fait est à l'origine de l'instabilité importante du réseau dans l'approximation harmonique. Par conséquent, la contribution anharmonique est extrêmement forte, afin de renormaliser la fréquence du mode mou qui est toujours supérieure à  $100 \text{ cm}^{-1}$  dans la phase cubique. Cette contribution représente plus du tiers de la quantité  $k_{OB}(T)$ . La figure 5.7 représente le comportement en température du paramètre  $k_{OB}$  qui est déduit de la courbe de la figure 5.6. Puisque  $k_2$  et  $k_4$  sont des constantes, la dépendance linéaire de  $k_{OB}(T)$  qui est observée provient de la variation de la moyenne thermique  $\langle W_{OB}^2 \rangle$  (Cf équations 5.15 et 5.22). Cette quantité est reproduite en fonction de la température sur la figure 5.7. A partir de ces dépendances en température, on peut écrire les relations approchées suivantes (Cf équations 5.15, 5.22 et 5.21) :

$$\langle W_{OB}^2 \rangle_T = a + b T$$

$$k_{OB}(T) = k_2 + \frac{a}{2} k_4 + \frac{b}{2} k_4 T = a' + b' T$$

$$\Omega_s^2 = \omega_0^2 + \frac{1}{2} f_0^2 (a k_4 + b k_4 T)$$

ou encore :

$$\Omega_s^2 = A (T - T_0)$$

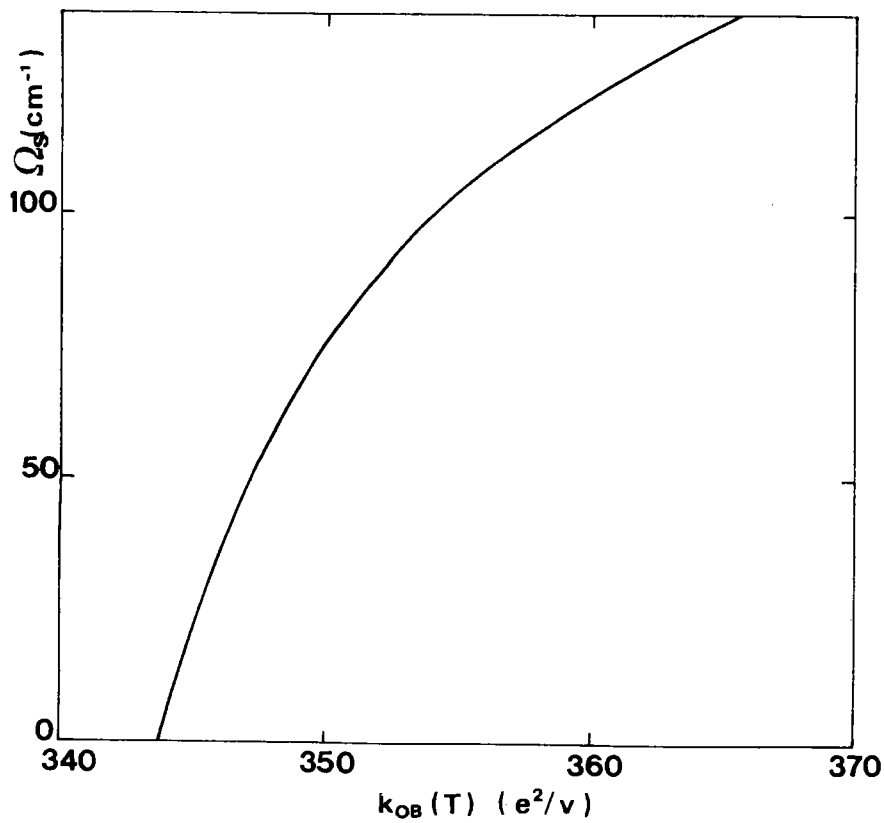


FIGURE 5.6 : Comportement de la fréquence  $\Omega_s$  du mode mou en fonction de la valeur du paramètre  $k_{OB}(T)$ .

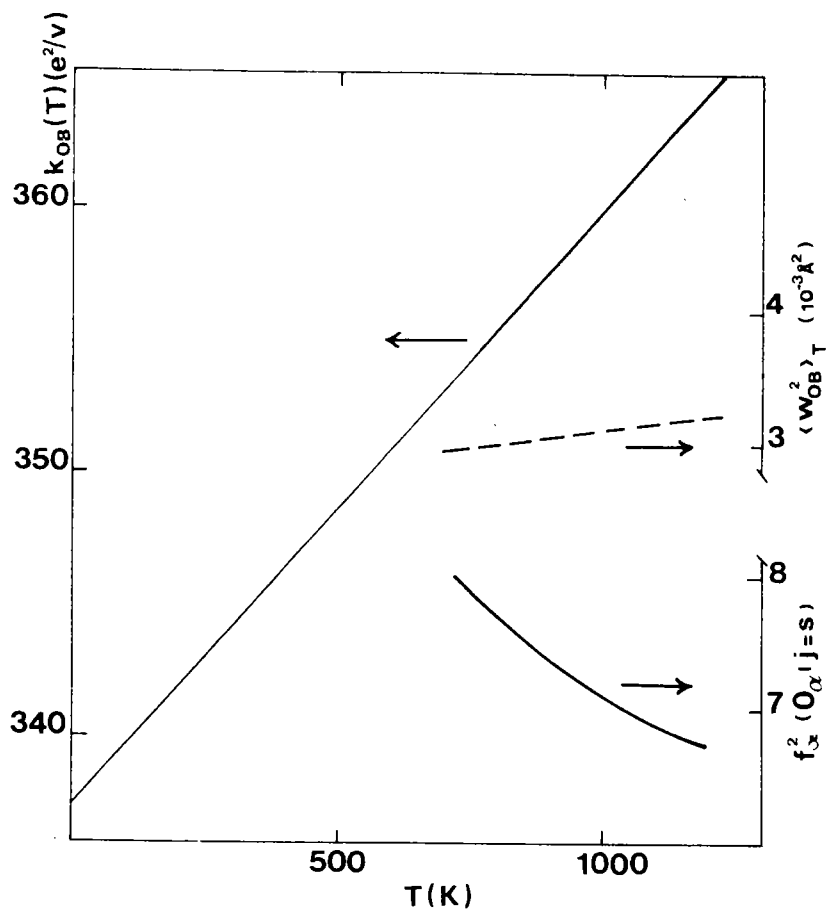


FIGURE 5.7 : Cette figure fournit la dépendance en température :  
 - du paramètre d'interaction coeur-coquille de l'oxygène  $k_{OB}$   
 - de la moyenne thermique  $\langle w_{OB}^2 \rangle_T$  ( Cf équation 5.12' )  
 - du carré du déplacement relatif de la coquille de l'oxygène par rapport au coeur dans la direction  $\langle 100 \rangle$   $f_\alpha^2$  ( $O_\alpha | j=s$ ) pour le mode mou  $j=s$ .

avec :

$$A = \frac{1}{2} f_0^2 b k_4$$

$$T_0 = \frac{1}{\frac{1}{2} f_0^2 b k_4} (\omega_0^2 - \frac{1}{2} f_0^2 a k_4)$$

où  $\omega_0^2$  est valeur propre de l'équation dynamique dans le cas harmonique (Cf équation 5.16) pour lequel  $k_{OB}(T) = k_2$ .

Par conséquent, on constate que la diminution de  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$  avec T est responsable de l'amollissement du mode ferroélectrique T01. La limite de stabilité  $T_0$  est surtout fonction du paramètre  $k_2$  tandis que la vitesse avec laquelle la fréquence du phonon mou décroît est déterminée par le paramètre  $k_4$ . D'autre part, l'interaction du phonon mou avec le bain des phonons basse fréquence, reflétée par  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$  contribue à l'augmentation de la partie anharmonique de  $k_{OB}(T)$ . Par suite, la variation du couplage coeur-coquille de l'oxygène dans la direction du niobium  $k_{OB}(T)$  provient d'un renforcement sous la forme dynamique de l'hybridation des orbitales 2p de l'oxygène avec les états 4d du niobium.

Cette augmentation dynamique du recouvrement des orbitales 2p-4d est également illustrée par la variation importante de la quantité  $f_\alpha^2 (O_\alpha / j = s)$  (Cf figure 5.7) : l'amplitude du déplacement selon  $\langle 100 \rangle$  de la coquille de l'oxygène par rapport à son propre coeur s'accroît lorsque la température diminue.

### c) Dépendance en température des courbes de dispersion des phonons "pathologiques".

Analysons à présent le comportement en température des branches de dispersion (Cf figure 5.5). Les branches de phonons issues de modes autres que TA et T01 sont trouvées dans nos calculs pratiquement insensibles à la température, et ce conformément aux résultats expérimentaux (Cf Chapitre IV § D). Au contraire, les phonons qui appartiennent à la branche T01 ou la branche TA correspondant, dépendent fortement de la température pour chaque vecteur d'onde.

La figure 5.8 représente les courbes de dispersion TA et T01 dans la direction  $\Delta$ , calculées pour les températures 1180, 910 et 730 K. On cons-

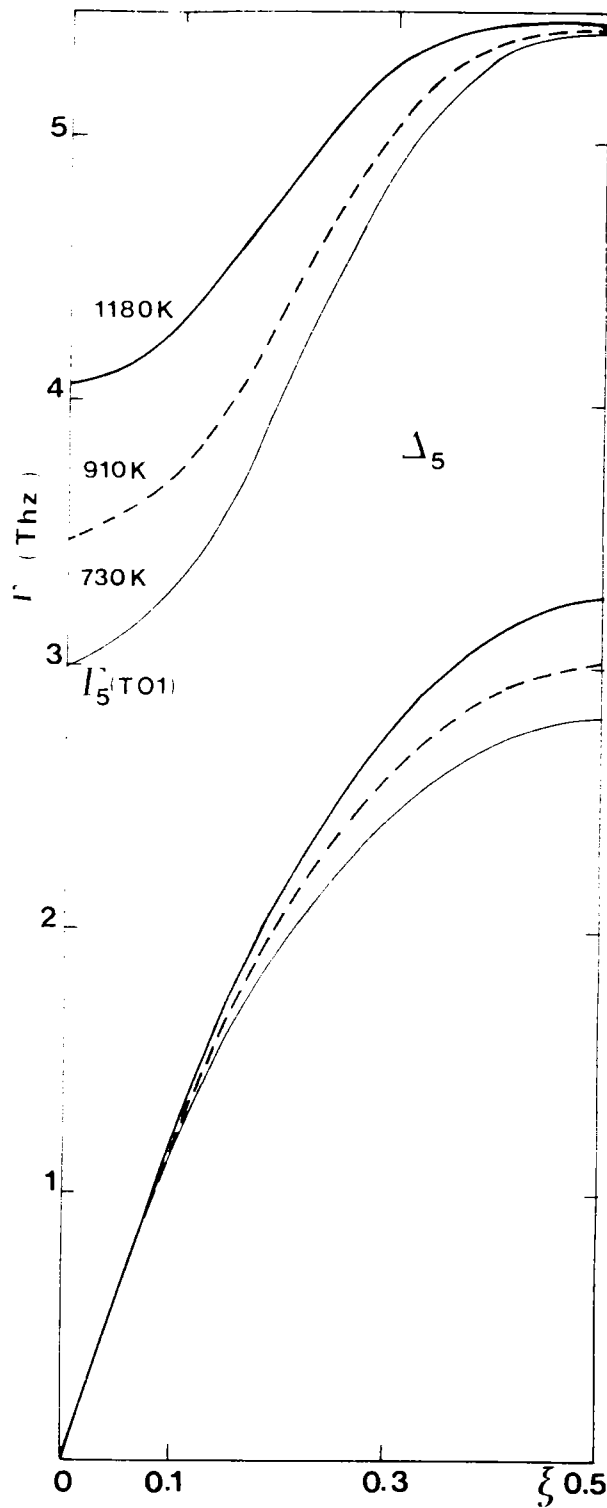


FIGURE 5.8 : Calcul de la dépendance en température des courbes de dispersion des phonons TA et TO1 pour la symétrie  $\Delta_5$  ( $\vec{q} // [\xi 0 0]$   $\vec{e} // [0 \xi 0]$ ).

tate que, pour la branche T01, la variation en température de la fréquence est très forte pour le centre de zone, s'amenuise lorsque le vecteur d'onde augmente jusqu'à s'annuler pour le bord de zone. En ce point  $X_5$  (T01), on trouve une fréquence indépendante de la température à 5.42 THz. A l'opposé, pour la branche TA, la dépendance en température est d'autant plus importante que le vecteur d'onde est plus grand. Ainsi le déplacement de la fréquence avec la température est pratiquement nul dans le régime élastique mais devient très grand pour le bord de zone.

Tandis que le comportement en température de la branche T01 peut sembler normal pour un composé présentant une instabilité au centre de zone, la forte variation de la fréquence du phonon TA pour de grands vecteurs d'onde peut paraître surprenante. Ainsi, le phonon  $X_5$  (TA) est déplacé en fréquence d'environ 0.5 THz entre 1180 et 730 K, alors que le phonon  $\Delta_5$  (T01) varie de 0.7 THz pour  $\xi = 0.2$ . Ce résultat peut être expliqué en analysant la variation en fonction du vecteur d'onde de l'amplitude de vibration pour chaque ion dans les modes les plus bas en fréquence (branches TA, T01 et T02).

On représente sur la figure 5.9 les vecteurs propres  $e(\kappa/q, j)$  solutions de l'équation dynamique 5.19 en fonction du vecteur d'onde réduit  $\xi$  pour les modes TA, T01 et T02 et la température  $T = 730$  K. Les branches sont notées  $j = 1, j = 2$  et  $j = 3$  par ordre d'énergie croissante. On cherche à détecter d'éventuels échanges de vecteurs propres entre deux branches ou un changement de caractère  $TA \rightarrow TO$  ou  $TO \rightarrow TA$ . Les vecteurs propres  $e(\kappa/\vec{q}, j)$  sont normalisés ; pour un vecteur d'onde  $\vec{q}$  et un mode  $j$  donnés, ils sont donc reliés par l'équation :

$$\sum_{\kappa} e(\kappa/\vec{q}, j)^2 = 1$$

On peut pour chaque mode  $j$  séparer le comportement de l'amplitude de vibration de chaque ion, en fonction du vecteur d'onde  $\xi$  en deux domaines situés de part et d'autre d'une limite  $\xi = 0.3$  qui sera justifiée plus loin.

Pour  $\xi < 0.3$  la forme des amplitudes de vibration pour les branches n° 2 et n° 3 est conforme à celle donnée auparavant pour les modes  $F_{1u}$  (T01) et  $F_{1u}$  (T02) tandis que le mode n° 1 implique essentiellement le déplacement du niobium. A partir de  $\xi = 0.3$  on observe d'importantes modifications et des transferts entre deux branches. De plus, le caractère même de certaines branches change ; ainsi la branche n° 1 qui correspond à un mode TA pour des faibles vecteurs d'onde présente un caractère faible TO à partir de  $\xi = 0.3$  ;

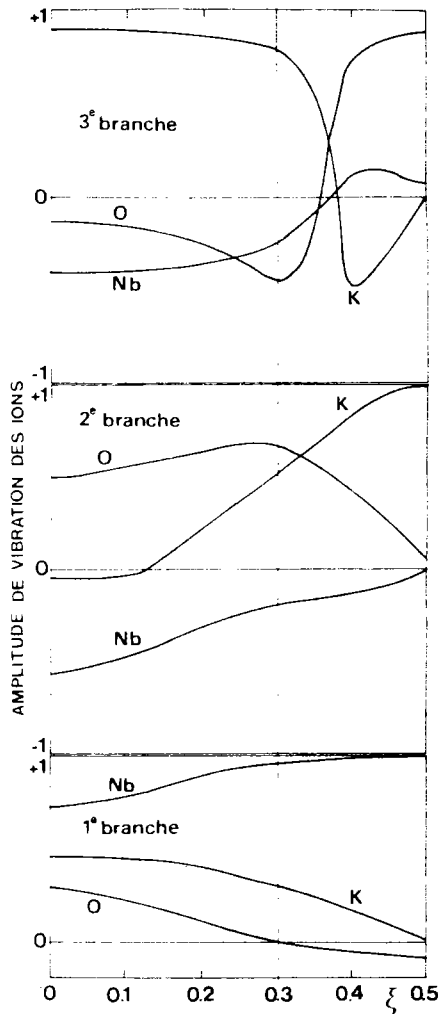


FIGURE 5.9 : Variation en fonction du vecteur d'onde  $\xi$  de l'amplitude de vibration de chaque ion, calculée pour les trois modes basse fréquence (TA, TO1 et TO2) dans la direction  $\Delta_5$  ( $T = 730$  K).

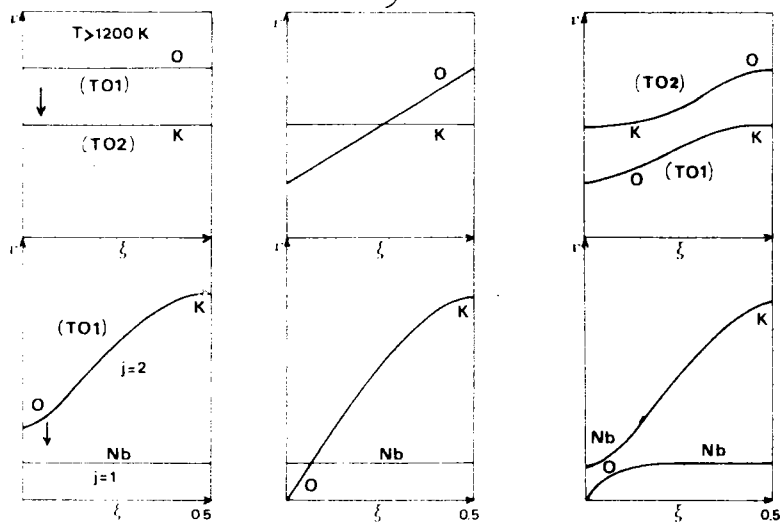


FIGURE 5.10 : Description schématique des deux croisements et échanges de vecteurs propres qui se produisent pour les phonons  $\Delta_5$  entre les 3 branches de plus faible énergie.

- a) Croisement entre les branches  $j = 2$  (TO1) et  $j = 3$  (TO2)
- b) Croisement entre les branches  $j = 2$  (TO1) et  $j = 1$  (TA)

Sur chaque branche est indiqué l'ion dont l'amplitude de vibration est la plus importante, conformément à la figure 5.9.

le mode n° 2 prend lui le caractère TA pour  $\xi = 0.5$ .

De l'observation de la figure 5.9, on peut tirer l'interprétation suivante. Le vecteur propre de vibration est en accord avec la classification des modes par énergie croissante, prévisible d'après les masses respectives des ions, uniquement pour les grands vecteurs d'onde proches de  $\xi = 0.5$ . On trouve en effet successivement le mode n° 1 qui consiste en la vibration du niobium, l'ion le plus lourd des trois ; puis le mode n° 2 associé au déplacement de K et enfin le mode n° 3 qui correspond à la vibration des ions oxygène. Cette situation ne se retrouve pas à faible vecteur d'onde. On observe en effet un échange des vecteurs propres respectifs des modes T01 et T02 à partir de  $\xi = 0.3$ . On remarque ainsi que la perte de l'énergie dans la vibration des ions O pour le mode n° 3 (T02) est "gagnée" par le mode n° 2 tandis que l'inverse se produit pour l'amplitude du potassium. Par suite, il semble que l'on retrouve la symétrie du point  $X_5$  (T02) au point  $\Gamma_{15}$  (T01) et celle du point  $\Gamma_{15}$  (T02) au point  $X_5$  (T01) (si l'on ne tient pas compte de la vibration du niobium, dont le rôle sera élucidé plus loin).

Ce transfert de vecteurs propres semble provenir lorsque la température diminue, d'un croisement entre la branche T02 et la branche T01, dont l'énergie, initialement plus élevée, décroît. Puisque l'amollissement du mode ferroélectrique T01 se produit au centre de zone, il est normal que ce croisement se fasse davantage sentir pour les faibles vecteurs d'onde. Le croisement entre les branches T01 et T02, qui doit s'effectuer pour une température supérieure à 1 200 K, n'a pu être effectivement détecté expérimentalement. Il a par contre été observé sur  $\text{SrTiO}_3$  (Servoin et al 1980b) pour qui cette analyse reste valable. On représente schématiquement le croisement entre les branches T01 et T02 sur la figure 5.10 a, dans laquelle on simule une variation de température.

Des effets assez similaires concernant le niobium semblent se produire lors d'un second croisement entre les branches T01 et TA. Ce second croisement également provoqué par l'amollissement du phonon T01 en  $\Gamma$  est schématisé sur la figure 5.10.b ; l'échange des vecteurs propres est manifeste à partir de  $\xi = 0.3$  (Cf figure 5.9). Par suite, la symétrie du mode n° 2 en  $\Gamma_5$  se retrouve à peu près dans celle du mode n° 1 au bord de zone ; ceci explique l'apparent changement de caractère TA  $\rightarrow$  T0 de la branche la plus basse, observé lorsque  $\xi > 0.3$ . On peut par conséquent considérer que, si l'anticroisement entre deux modes de même symétrie n'avait pas lieu, le mode T01 consisterait effectivement en une branche presque plate qui croi-

serait une branche TA dont la dispersion en fonction du vecteur d'onde serait normale. Ceci permet d'expliquer l'amollissement de la branche n° 1 constaté pour de grands vecteurs (voir figure 5.8), là même où elle perd son caractère TA. Selon cette interprétation, on peut admettre que le phonon T01 mou, peu dispersif, correspond essentiellement en une intense vibration du niobium par rapport aux oxygènes ; l'amplitude du niobium reste pratiquement constante d'un bout à l'autre de la zone de Brillouin (Cf figure 5.9).

Alors que la symétrie du mode n° 2 en  $\Gamma_5$  se retrouve pratiquement dans celle du mode n° 1 pour de grands vecteurs d'onde, la branche n° 1 ne transfère pas la symétrie qu'elle présente pour  $\xi < 0.3$  à la branche n° 2 pour  $\xi > 0.3$ . La situation est plus complexe en raison de l'existence de deux croisements successifs. Le caractère TA du mode n°1 perdu pour de grands vecteurs d'onde se retrouve dans le mode n° 2 uniquement pour le bord de zone. Ce fait permet de comprendre que ce point, improprement noté  $X_5$  (T02) est insensible à la variation de température.

Cette analyse peut être corroborée par les résultats de nos calculs obtenus pour des températures autres que 730 K. On observe que l'échange des vecteurs propres entre les branches n° 1 et n° 2, notées TA et T01, a lieu pour un vecteur d'onde d'autant plus petit que la température est plus faible. Ainsi, tandis que le premier croisement entre les branches n° 2 et n° 3 s'effectue pour des températures très élevées supérieures à 1 200 K, le second croisement entre les branches n° 2 et n° 1 ne se produit pas encore pour  $T = 1\ 180$  K. A cette température, en effet, la branche n° 1 présente un caractère de mode TA dans toute la zone ; il faut noter que le mode mou en  $\Gamma_5$  est alors calculé à la fréquence à 4.1 THz tandis que le bord de zone de la branche TA est trouvé à 3.3 THz. Lorsque la température diminue, le croisement entre les deux branches apparaît sous la forme d'un échange ou un mélange des vecteurs propres initiaux correspondants. Cela est rendu possible par le caractère amollissant du phonon  $\Gamma_5$  (T01) au centre de zone. Cette interprétation permet également de comprendre l'extension des propriétés du phonon T01 à tout vecteur d'onde (Cf Chapitre IV § D.4) ; il en est ainsi de son caractère mou et son fort amortissement.



### B.3. Calcul du spectre Raman du 2ème ordre dans la phase cubique.

Une des applications des calculs de dynamique de réseau consiste en la détermination du spectre Raman du second ordre. Cet aspect présente un intérêt particulier dans le cas de  $\text{KNbO}_3$  en raison de l'exceptionnelle intensité que révèle le spectre Raman mesuré dans la phase cubique (Cf Chapitre IV, § B ; figures 4.28 et 4.29). Cette caractéristique propre aux composés perovskites  $\text{ABO}_3$  fut d'ailleurs invoquée pour justifier initialement le rôle particulier de la polarisabilité électronique de l'oxygène (Migoni et al 1976 a). Ici notre objectif est quelque peu différent. Notre but consiste à localiser dans nos spectres expérimentaux les bandes du second ordre qui, même dans les phases ferroélectriques, recouvrent partiellement ou totalement les raies du 1er ordre. En effet, l'origine de la présence de bandes larges dans les spectres mesurés est l'objet de nombreuses controverses : elles peuvent provenir d'une diffusion du 1er ordre induite par des défauts ou un quelconque désordre dans le cristal, ou d'une diffusion du 2ème ordre (Quittet et al 1973, Scott 1977).

Dans le spectre mesuré de la phase cubique, où la diffusion du 1er ordre est normalement interdite, nous nous proposons de mettre en évidence d'éventuelles raies du 1er ordre après avoir calculé la diffusion du 2ème ordre. Nous déterminons en fait la densité d'états à deux phonons que nous comparons au spectre expérimental dépolarisé.

Nous rappelons que l'intensité diffusée Raman prend les formes respectives suivantes pour les processus de Stokes à un phonon et à deux phonons (Bruce et Cowley 1981) :

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^1 = \sum_j P_{\alpha\beta}^* (\vec{q}_j) P_{\gamma\delta} (\vec{q}_j) [\eta(\vec{q}_j) + 1] \delta [\omega - \omega(\vec{q}_j)] \quad (5.23)$$

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^2 = \sum_{\vec{q}} \sum_{j_1 j_2} P_{\alpha\beta}^* (\vec{q}_{j_1} \vec{q}_{j_2}) P_{\gamma\delta} (\vec{q}_{j_1} \vec{q}_{j_2}) \{ [\eta(\vec{q}_{j_1}) + 1] [\eta(\vec{q}_{j_2}) + 1] \delta [\omega - \omega(\vec{q}_{j_1}) - \omega(\vec{q}_{j_2})] + \eta(\vec{q}_{j_1}) [\eta(\vec{q}_{j_2}) + 1] \delta [\omega + \omega(\vec{q}_{j_1}) - \omega(\vec{q}_{j_2})] \} \quad (5.24)$$

où  $\eta(\vec{q}_j)$  est le facteur de population et les composantes  $P_{\alpha\beta} (\vec{q}_{j_1} \vec{q}_{j_2})$  sont les coefficients de polarisabilité qui peuvent être exprimés en fonction des déplacements atomiques ; ils sont posés égaux à 1 dans nos calculs.

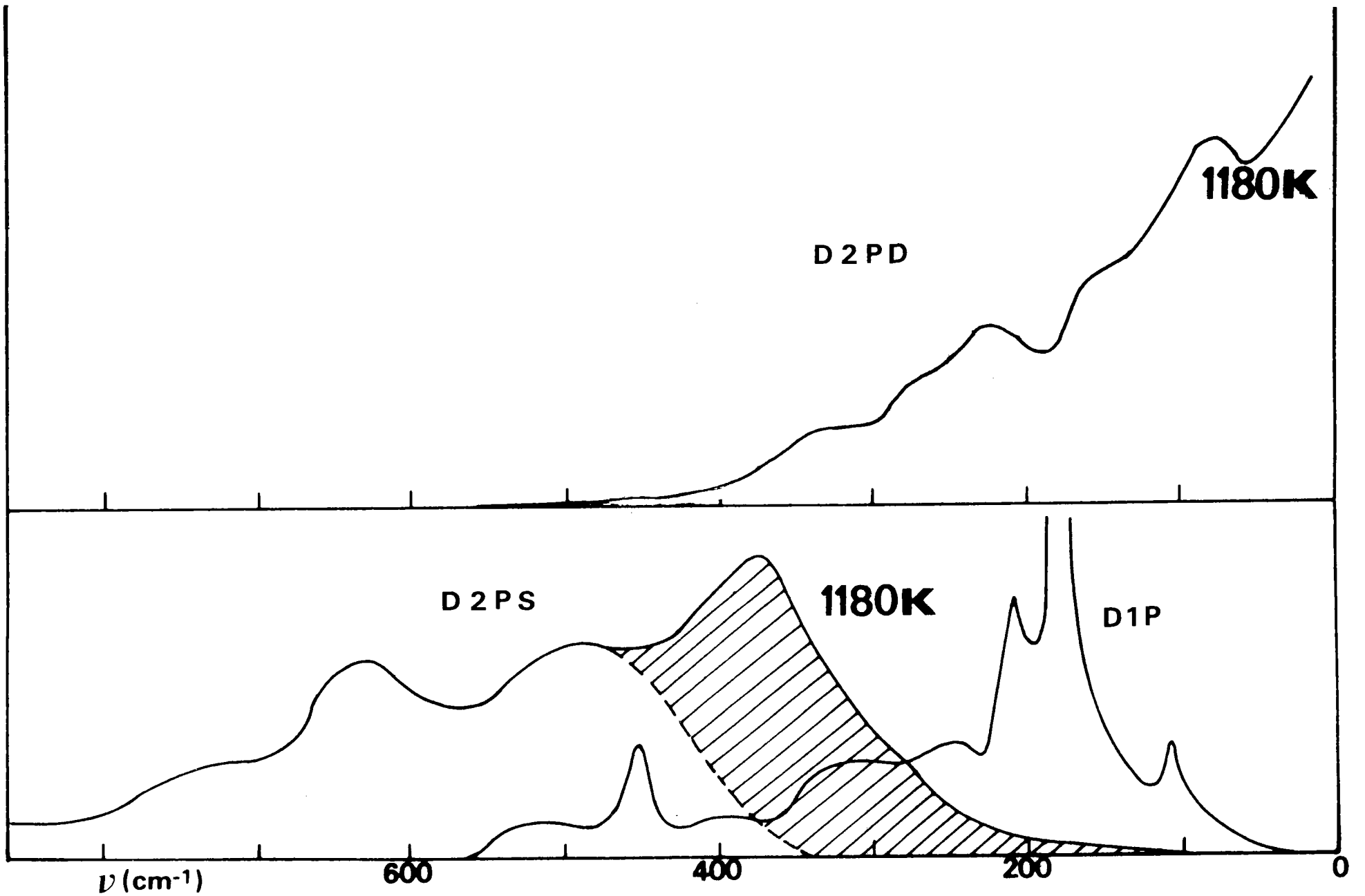


FIGURE 5.11 : Résultats des calculs du spectre de densité d'état dans la phase cubique (1 180 K) D1P : densité à un phonon. D 2PD : densité à deux phonons pour un processus différence. D 2PS : densité à

Les fonctions  $\delta$  représentent les fonctions de densités d'états pour la diffusion à un phonon (équation 5.23) et pour la diffusion à deux phonons, successivement dans un processus de différence puis de somme (équation 5.24). Ces densités sont déterminées à partir des fréquences des phonons déduites de notre modèle (tableau 5.b). Les résultats obtenus dans la phase cubique sont reproduits sur la figure 5.11 dans laquelle on distingue les diverses contributions. Ces résultats correspondent aux densités d'états pondérées par les facteurs de population et l'inverse des fréquences des phonons qui interviennent dans les coefficients de polarisabilité.

Il apparaît avec évidence que les bandes larges observées dans le spectre expérimental (Cf figure 4.28) ne peuvent provenir de la densité d'états à un phonon. Au contraire, on constate que les pics autour de 100 et de 240  $\text{cm}^{-1}$  résultent probablement d'un processus de différence dans la densité d'états à deux phonons. L'intensité de ces pics devrait même se trouver renforcée dans un calcul complet tenant compte des polarisabilités puisqu'ils impliquent certains modes sensibles à la polarisabilité électronique de l'oxygène tels que les phonons T01 et TA. La bande très large autour de 560  $\text{cm}^{-1}$  trouve vraisemblablement son origine dans le processus somme de deux phonons. Enfin une contradiction importante semble apparaître entre le spectre mesuré (figure 4.28) et le spectre calculé (figure 5.11) concernant le pic intense déterminé autour de 380  $\text{cm}^{-1}$  qui n'est pas visible expérimentalement. En fait une analyse détaillée indique que ce pic provient de la combinaison des modes TA et T01 avec des phonons "silencieux" T04 et L04 qui n'incluent aucune déformabilité de l'oxygène ; le pic à 380  $\text{cm}^{-1}$  devrait donc disparaître dans le cas d'un calcul complet.

Enfin on constate sur la figure 5.11 que la raie détectée à 285  $\text{cm}^{-1}$  dans la phase cubique (Cf figure 4.28) ne provient pas à l'évidence d'une densité d'états à un ou à deux phonons. Cette raie a donc bien la même origine que dans la phase quadratique.

#### B.4. Conclusion.

Nos calculs à l'aide d'un modèle de la coquille impliquant une polarisabilité anisotrope et non linéaire de l'oxygène ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- l'amollissement du mode T01 dans la phase cubique est lié à un accroissement de la polarisabilité intraionique de l'oxygène dans la direction du

niobium, laquelle est renforcée dynamiquement par l'hybridation entre les orbitales p de l'oxygène et d du niobium.

- la séparation du mode ferroélectrique T01 en composantes molles et dure à la transition cubique-quadratique. La stabilisation du phonon  $A_1(T01)$  est connectée au changement de la valeur de  $k(O_1 - Nb)$  le long de l'axe polaire.
- la dispersion anormale de la branche TA et sa forte dépendance en température sont reliées à un phénomène d'anticroisement des branches TA et T01 et à un échange de leurs vecteurs propres respectifs.

La validité des deux séries de paramètres envisagées dans nos calculs (Cf tableaux 5.a et 5.b) est démontrée par l'accord satisfaisant qui est obtenu entre les courbes de dispersion calculées dans les phases cubique et quadratique et les résultats expérimentaux ; en particulier l'anisotropie spatiale des branches de plus basses énergies est parfaitement reproduite. Par delà leurs différences, les deux séries de paramètres indiquent une prépondérance dans l'interaction à court rayon d'action entre le niobium et l'oxygène (paramètres  $A_2$  et  $B_2$ ). D'autre part, les contributions intraionique et inter-ionique de la polarisabilité de l'oxygène vont toutes deux dans le sens de l'accroissement selon la direction de la liaison avec le niobium.

Les calculs indiquent également que le mode mou consiste essentiellement en une vibration du niobium par rapport aux ions oxygène, principalement par rapport à l'oxygène dont la liaison avec le niobium est parallèle à la direction de polarisation du mode. Le caractère unidimensionnel des déplacements impliqués par le mode mou montre la validité du modèle simplifié de la chaîne linéaire qui permet également de décrire le comportement du mode mou dans les perovskites (Bilz et al 1980).

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

INTRODUCTION.

Dans ce chapitre nous reprenons l'essentiel des résultats expérimentaux (Chapitre IV) et théoriques (Chapitre V) afin de les analyser par rapport au mécanisme des transitions de phase présentées par  $\text{KNbO}_3$ . C'est pourquoi nous discutons successivement du comportement en température à travers les transitions de nombreuses quantités telles que les charges effectives des ions et la polarisation spontanée (§ A), les caractéristiques (fréquence et amortissement) du mode mou ferroélectrique (§ B), des constantes diélectriques (§ C). Les anomalies et contradictions qui découlent de ces discussions aboutissent à la formulation d'un modèle intermédiaire entre les mécanismes extrêmes (displacif et ordre/désordre) (§ D). Nous confrontons ensuite notre interprétation du mécanisme transitionnel à l'observation d'une forte anisotropie dans la diffusion diffuse et dans les courbes de dispersion basse fréquence ainsi qu'à la détection expérimentale d'effets prémonitoires de l'ordre polaire dans la phase cubique (§ E).

A. CALCUL DES CHARGES EFFECTIVES DES IONS ET DE LA POLARISATION SPONTANEE.

A.1. Calcul des charges effectives.

a) Intérêt.

Une transition de phase structurale se manifeste par une modification des liaisons chimiques entre les ions. Par conséquent, il apparaît intéressant d'étudier l'effet d'une transition de phase sur la distribution électronique donc sur la covalence (ou l'ionicté) des différents ions dans la maille élémentaire. On peut indirectement accéder aux changements de ces propriétés lors d'une transition par l'étude de la variation des charges effectives des ions. En effet, la charge effective définie au Chapitre II (§ E) est reliée à la modification du cortège électronique des ions sous l'effet de diverses interactions. D'autre part, dans le cadre d'un modèle purement displacif (Cochran-Anderson) nous avons indiqué le lien qui pouvait exister entre la variation des charges effectives et le déclenchement de la transition de phase, via le changement de polarisabilité et la catastrophe de la polarisation (Cf équation 2.194).

Nous avons défini au Chapitre II (§ E) deux types de charges effectives :

- la charge effective dite de Szigeti  $Z^*$  donnée par l'équation 2.131 ou 2.146 qui est reliée à la déformation due aux interactions à courte distance,

- la charge effective transverse  $Z_T^*$  définie par l'équation 2.137 ou 2.171 qui inclut en plus l'effet des forces à longue distance ; la charge  $Z_T^*$  est encore appelée charge apparente (Cochran 1960).

Ces charges effectives sont reliées par l'équation suivante pour un cristal diagonalement cubique :

$$Z_T^* = \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} Z^* \quad (6.1)$$

Pour des raisons qui apparaîtront clairement plus loin, nous utiliserons ici la définition de charge effective introduite par Scott (1971) et que nous notons simplement  $Z$  :

$$Z = \frac{Z_T^*}{\epsilon(\infty)^{1/2}} = \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3 \epsilon(\infty)^{1/2}} Z^* \quad (6.2)$$

A partir de la charge effective  $Z$ , on peut encore définir pour chaque ion le facteur d'ionicité par :

$$f(\kappa) = Z(\kappa) / Z_0(\kappa) \quad (6.3)$$

où  $Z_0(\kappa)$  constitue la charge nominale de l'ion  $\kappa$ .

$f(\kappa)$  peut donc varier entre les valeurs 0 et 1; de la même manière, on peut définir le facteur de covalence par  $1 - f(\kappa)$ .

Il existe deux méthodes de calcul des charges effectives  $Z$  ( $Z^*$ ,  $Z_T^*$ ) :

- d'une part, à l'aide de l'équation 2.131 en utilisant pour les charges des ions, des coquilles électroniques et des constantes de force interioniques et intraioniques les valeurs déduites du calcul de dynamique cristalline (Chapitre V) ;

- d'autre part, à partir de la relation 2.178 qui ne fait intervenir que les valeurs expérimentales des fréquences des modes  $TO$  et  $LO$ . Nous choisissons la seconde méthode car elle tient compte directement de mesures et non pas de paramètres ajustés.

#### b) Méthode de calcul.

Les charges effectives  $Z_\kappa$  des ions  $\kappa$  sont déterminées à partir de la relation suivante :

$$\frac{1}{v} \sum_{\kappa} (Z_{\kappa} e)_{\alpha}^2 \frac{1}{m_{\kappa}} = \epsilon_v \sum_j [ \omega^2(LO_j) - \omega^2(TO_j) ]_{\alpha}$$

$$= \epsilon_v (2 \pi c)^2 \sum_j [ \Omega^2(LO_j) - \Omega^2(TO_j) ]_{\alpha} \quad (6.4)$$

où :  $\omega$  est la fréquence angulaire (en rd/sec)

$\Omega$  la fréquence exprimée en  $\text{cm}^{-1}$

$\epsilon_v$  la constante diélectrique du vide

$e$  la charge électrique élémentaire

$c$  la vitesse de la lumière

$v$  le volume de la maille élémentaire

$m_{\kappa}$  la masse de l'ion  $\kappa$ .

$\alpha$  désigne la direction de polarisation car un ion particulier peut posséder une charge effective (donc une charge dynamique) dont la valeur est différente

selon la direction de la polarisation des modes de vibration qui influent sur elle. La sommation qui apparaît dans le membre de gauche de l'équation 6.4 est prise sur tous les ions  $\kappa$  appartenant à la maille élémentaire tandis que la sommation à droite s'effectue sur tous les modes actifs infrarouges correspondant à la polarisation donnée  $\alpha$ .

Cette procédure de calcul des charges effectives décrite par l'équation 6.4 fut initialement proposée par Scott (1971) mais ne fut en fait démontrée que récemment par Gervais et Arend (1983). L'équation 6.4 résulte de l'extension à plusieurs modes polaires de l'équation 2.178 démontrée dans le cas simple d'un seul mode.

Une seconde équation est nécessaire à la détermination des charges effectives :

$$\sum_{\kappa} Z_{\kappa} = 0 = Z(K) + Z(Nb) + 3 Z(O) \quad (6.5)$$

Cette relation exprime la condition de neutralité électrique de la cellule. Les trois charges  $Z(K)$ ,  $Z(Nb)$  et  $Z(O)$  ne peuvent pas en principe être déterminées uniquement à l'aide des équations 6.4 et 6.5. Le problème est néanmoins soluble si l'on admet que la charge de l'un des ions présente une valeur particulière. On suppose ici que la charge  $Z(K)$  est égale à la charge nominale 1. Cette hypothèse implique une ionicité maximale pour le potassium. Cette hypothèse repose sur le fait que sa polarisabilité électronique est faible d'après les résultats de calculs de dynamique cristalline (Chapitre V). D'autre part, on observe que les charges effectives  $Z(Nb)$  et  $Z(O)$  ne sont que très peu sensibles à de grandes variations de la valeur de  $Z(K)$  à partir de sa valeur nominale 1. Ces résultats sont décrits sur la figure 6.1. Ainsi la charge  $Z(Nb)$  n'est modifiée que de 10 % lorsque la charge  $Z(K)$  est réduite de moitié (de 1 à 0.5) tandis que la charge  $Z(O)$  subit une variation inférieure à 2 % de sa valeur. Tous ces faits montrent qu'il ne semble pas du tout déraisonnable d'émettre l'hypothèse  $Z(K) = 1$ , afin de déterminer précisément les charges effectives du niobium et de l'oxygène à l'aide des seules équations 6.4 et 6.5.

Toutefois, nous sommes obligés d'avancer une hypothèse supplémentaire propre à la structure perovskite. En effet, l'équation 6.4 n'est valable que si l'on considère que chaque ion "voit" un champ effectif isotrope. Bien que les ions K et Nb remplissent cette condition, ce n'est pas le cas pour l'ion O. Chaque ion O est entouré en effet de deux ions Nb dans la direction  $\langle 100 \rangle$  et de quatre ions K dans le plan perpendiculaire à la liaison Nb-O.



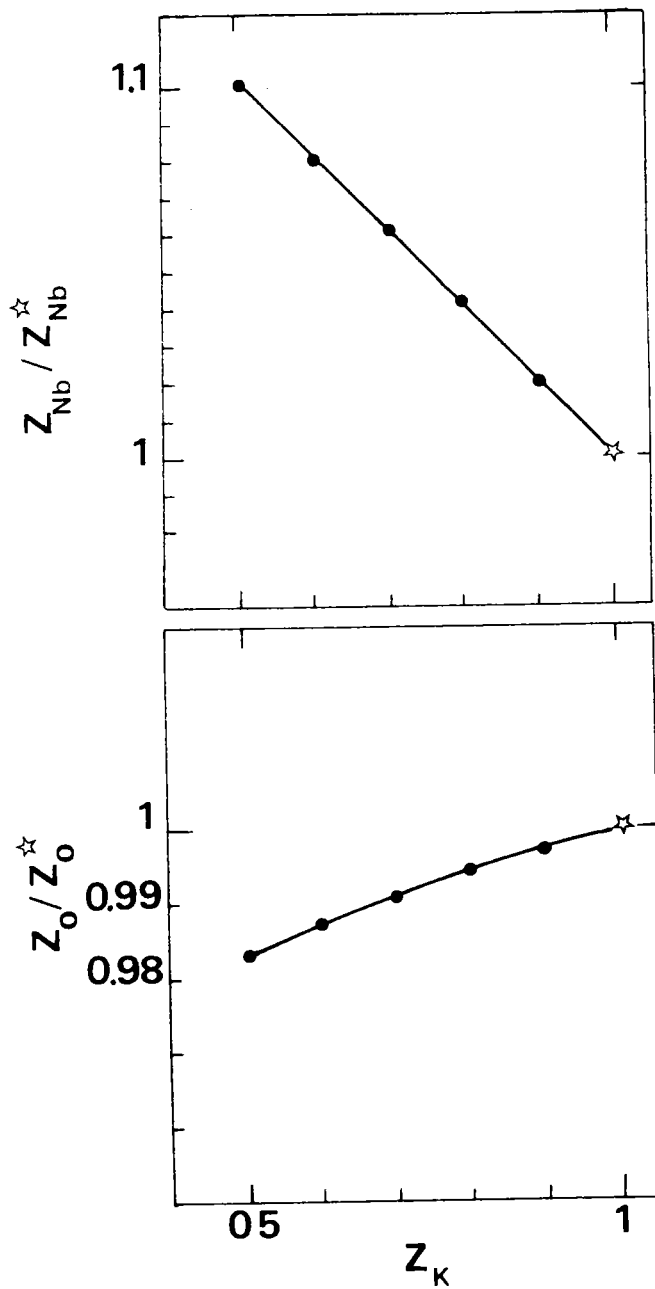


FIGURE 6.1 : Variation relative des charges effectives du niobium et de l'oxygène en fonction de la valeur  $Z_K$  de la charge effective du potassium.  $Z_O^*$  et  $Z_{Nb}^*$  se réfèrent aux valeurs prises lorsque  $Z_K = 1$ .

Par conséquent, deux charges effectives différentes devraient être considérées pour chaque ion oxygène ; l'une pour les déplacements le long de l'axe Nb-O, l'autre pour les déplacements perpendiculaires à cette liaison. Ainsi une anisotropie, analogue à celle concernant la polarisabilité électronique (Chapitre V), devrait être introduite pour la charge effective de l'oxygène. En fait, on considère que chaque ion oxygène "voit" un champ rendu isotrope par l'effet de moyenne sur tous les ions qui l'entourent car il est délicat d'estimer quantitativement une telle anisotropie.

Enfin, comme la charge effective peut dépendre fortement de la direction de polarisation des modes (Cf équation 6.4), il est nécessaire d'en distinguer plusieurs valeurs dans les phases FE. Ainsi dans la phase Q, on discerne pour chaque charge effective la valeur le long de l'axe polaire [001] de celle le long d'une direction molle [100] ou [010]. De la même manière, trois charges effectives différentes pour chaque ion doivent être considérées dans la phase O au lieu d'une seule dans la phase C.

### c) Résultats.

Les charges effectives du niobium et de l'oxygène dans  $\text{KNbO}_3$  sont déterminées à partir des équations 6.4 et 6.5 et ce pour chaque température à laquelle toutes les fréquences  $\Omega(\text{TO})$  et  $\Omega(\text{LO})$  sont disponibles. On calcule également le facteur d'ionicté, la charge effective de Szigeti  $Z^*$  et la charge effective transverse  $Z_T^*$ . Dans ces calculs, on utilise pour le volume  $v$  de la maille élémentaire les mesures de la dilatation thermique du réseau reportées sur la figure 3.5 pour  $300 < T < 750$  K et les valeurs déduites des équations 3.1 et 3.2 pour  $T > 750$  K. En ce qui concerne la constante diélectrique optique  $\epsilon(\infty)$  on introduit les valeurs  $\epsilon(\infty) = n^2$  reportées par Wiesendanger (1970).

La dépendance en température des charges effectives  $Z(\text{Nb})$  et  $Z(\text{O})$  est reproduite sur la figure 6.2, tandis que certaines valeurs caractéristiques de  $Z$ ,  $Z^*$ ,  $Z_T^*$ ,  $f$  sont données dans le tableau 6.a. On peut en particulier remarquer que, à chaque température, pour l'ion Nb, la charge de Szigeti  $Z^*$  diffère peu de la charge effective  $Z$ .

Pour chaque ion, la charge effective déterminée le long de l'axe qui est conservé par les transformations de phase successives (la direction molle de polarisation) présente une valeur presque constante dans un large domaine de température ( $300 < T < 1\ 200$  K), et ce sans pratiquement aucune discon-

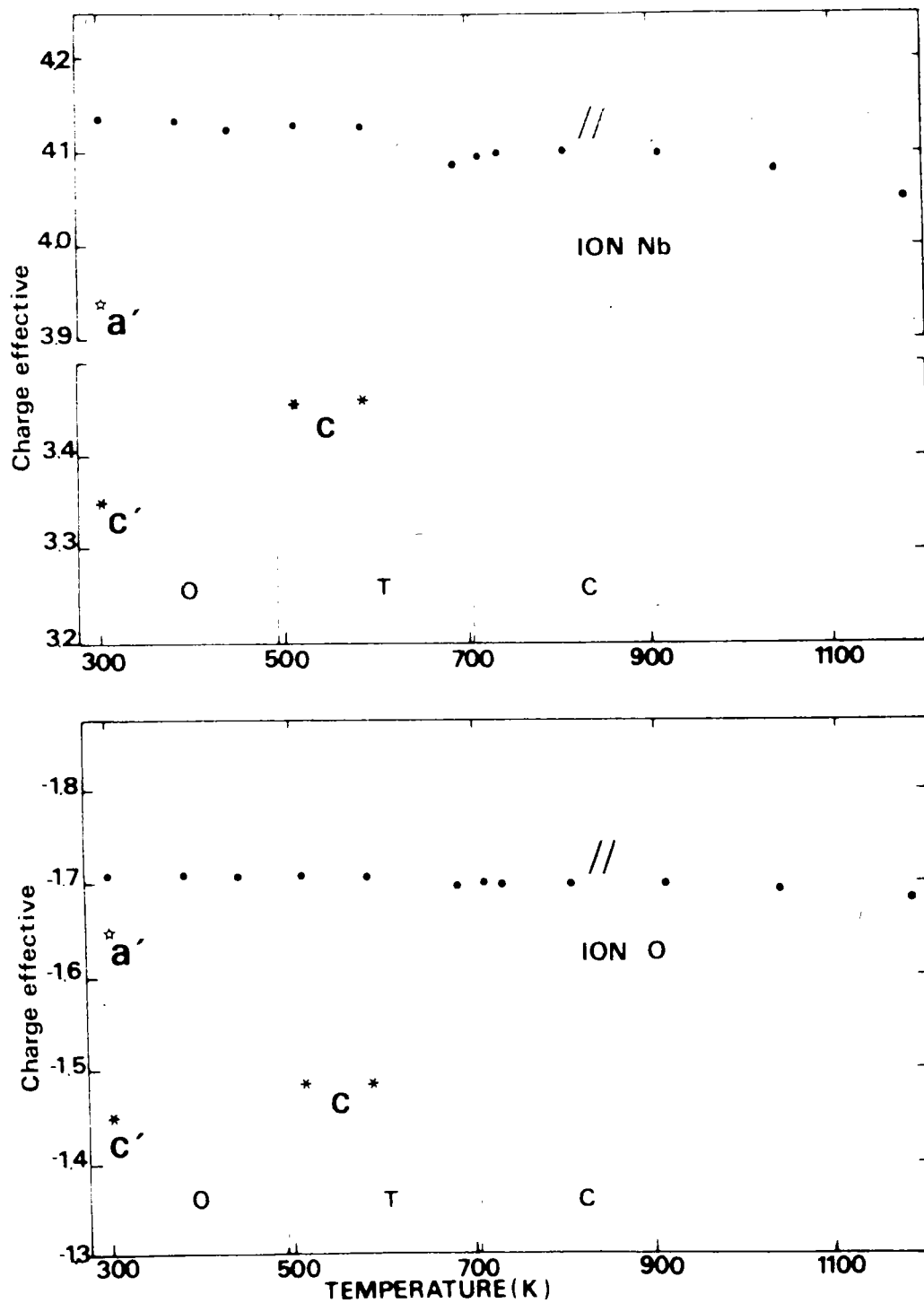


FIGURE 6.2 : Dépendance en température de la charge effective du niobium et de celle de l'oxygène. Les charges  $Z$  sont déterminées à partir des équations 6.4 et 6.5 à la fois le long de la direction molle de polarisation (notée //) et le long des axes distordus  $c$  de la phase Q,  $a'$  et  $c'$  de la phase O.

Température K	Volume de la maille ( $\text{\AA}^3$ )	Symétrie	$\sum_j \{\Omega^2(\text{LO}_j) - \Omega^2(\text{TO}_j)\}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	Z(Nb)	Z(O)	Z* (Nb)	Z* <sub>T</sub> (Nb)	f (Nb)
300	64.64	B <sub>1</sub>	533 255	3.940	- 1.647	3.72	9.13	0.788
		A <sub>1</sub>	410 678	3.347	- 1.449	3.23	7.36	0.669
		B <sub>2</sub>	576 619	4.134	- 1.711	3.86	9.80	0.827
585	65.055	E	572 321	4.129	- 1.710	3.86	9.76	0.826
		A <sub>1</sub>	429 893	3.459	- 1.486	3.31	7.76	0.692
730	65.056	F <sub>1u</sub>	566 082	4.103	- 1.701	3.84	9.66	0.821
910	65.28	F <sub>1u</sub>	563 875	4.100	- 1.700	3.84	9.65	0.820
1 180	65.55	F <sub>1u</sub>	551 083	4.054	- 1.685	3.80	9.55	0.811

TABLEAU 6.a : Valeurs des charges effectives Z déduites des équations 6.4 et 6.5 pour plusieurs températures et plusieurs directions. La charge de Szigetzi Z\*, la charge transverse Z\*<sub>T</sub> et le facteur d'ionicté sont également reportés pour le niobium.

tinuité au point des transitions C-Q et Q-O. Ainsi l'ion niobium possède à température ambiante une valeur  $Z$  (Nb) qui ne s'est accrue que de 0.85 % par rapport à celle à 710 K et seulement de 2 % par rapport à la valeur à 180 K. Ce résultat semble d'autant plus remarquable que, si l'on se réfère à l'équation 6.4, on s'attend, lorsque la température diminue, à une augmentation des charges effectives, provoquée par le fort amoindrissement du mode  $TO_1$ . En fait, la décroissance correspondante du volume  $v$  de la maille élémentaire  $v$  compense l'augmentation du membre de droite dans l'équation 6.4. De plus, on peut noter à partir de la figure 6.2 et du tableau 6.a que la valeur de chaque charge effective est extrêmement anisotrope dans les phases FE. Ainsi dans la phase Q la valeur absolue  $|Z|$  pour chaque ion est nettement plus basse selon la direction polaire  $c$ , qui concerne les phonons  $A_1$ , que selon la direction molle  $a$ . De même, à température ambiante dans la phase O,  $Z$  (Nb) présente le long des axes distordus  $a'$  et  $c'$  une valeur de 4 et 18 % plus faible que celle obtenue le long de l'axe mou  $b' = b$ .

#### d) Discussion.

Les variations des charges effectives, à la fois en fonction de la température et de la direction de polarisation, peuvent fournir des renseignements précieux sur les liaisons chimiques et leur modification lors de chaque transition de phase. Ainsi si l'on tient compte de la dépendance en température de l'ensemble des modes de vibration, (Cf fig 4.41 a, b) en particulier de l'extrême anisotropie du phonon  $TO_1$  et de la forme du vecteur symétrisé correspondant, il semble raisonnable d'estimer que le comportement des charges effectives  $Z$  (Nb) et  $Z$  (O) le long d'un axe particulier reflète essentiellement la variation du degré d'ionocité de la seule liaison Nb-O le long de cet axe.

La constance de la charge effective  $Z$  (Nb) (et  $Z$ (O)) le long de la direction molle à travers la transition C-Q indique que l'ion niobium occupe le site du carré constitué par les ions oxygène, dans le plan normal à l'axe  $[001]$  à la fois dans les phases cubique et quadratique. Cette interprétation est en accord avec les positions atomiques moyennes trouvées par diffraction de neutrons ou de rayons X ( Hewat 1973 b ). En effet la longueur de la liaison Nb-O<sub>2</sub> (O<sub>3</sub>) est pratiquement inchangée (1.9995 Å comparée à 2.0110 Å) à la transition C-Q.

A l'opposé, l'importante et brusque décroissance de  $Z$  (Nb) et  $|Z(O)|$  obser-

vée à la transition C-Q le long de l'axe FE [001] peut être reliée au net raccourcissement de la liaison Nb-O<sub>1</sub> le long de cet axe qui survient à la transition : 1.854 Å comparée à 2.011 Å. Par conséquent, à la transition C-Q, il se produit un transfert de charge entre Z (Nb) et |Z (O)| qui rend la liaison Nb-O plus covalente le long de l'axe polaire ; ce résultat est également reflété par la variation du facteur d'ionicité de Nb et O le long de l'axe [001] entre les phases C et Q (de 0.820 à 0.692 pour le niobium). D'autre part, on peut expliquer la très faible augmentation de la valeur Z le long de l'axe mou [010] lorsque la température diminue par la légère diminution de la longueur de la liaison Nb-O<sub>2</sub> le long de cet axe (1.987 Å à 300 K comparée à 2.011 Å juste au dessus de la transition Q-C). Les longueurs des autres liaisons Nb-O sont beaucoup plus courtes (1.88 Å pour Nb-O<sub>1</sub> et 1.89 Å pour Nb-O<sub>3</sub> à 300 K) ; ce résultat est cohérent avec une plus faible valeur de la charge effective Z (Nb) (ou |Z (O)| ) obtenue dans le plan normal à [010] dans la phase O. Les charges effectives le long des deux axes orthorhombiques a' et c', qui correspondent respectivement aux phonons B<sub>1</sub> et A<sub>1</sub>, présentent des valeurs très différentes entre elles. Ce fait indique une covalence plus forte des liaisons Nb-O<sub>1</sub> et Nb-O<sub>3</sub> le long de l'axe c'.

e) Comparaison avec d'autres résultats.

Les résultats que nous avons obtenus peuvent être confrontés aux valeurs des charges effectives de Szigeti Z\* déterminées à partir de calculs de la structure électronique. Simultanément, la méthode LCAO (Castet-Mejean et Michel-Calendini 1980) et la procédure X<sub>α</sub> (Michel-Calendini et Chermette 1981) furent utilisées. La comparaison est rendue délicate par le fait que dans ces calculs les charges le long du seul axe ferroélectrique sont envisagées. D'autre part, différents types d'ions oxygène sont discernés dans les phases FE, ce qui n'a malheureusement pas été réalisé pour nos calculs. La charge effective de l'ion O<sub>1</sub> est par exemple distincte de celle des ions O<sub>2</sub> (O<sub>3</sub>) dans la phase Q (Cf figure 3.1). Dans la phase cubique Z\* (Nb) prend les valeurs 3.46 ou 2.41 selon la méthode de calcul (à comparer à notre résultat 3.84) tandis que Z\* (O) est égal à - 1.49 ou - 1.14 (à comparer à - 1.59). Dans les phases FE la charge effective Z\* (Nb) le long de l'axe polaire possède une valeur qui décroît lorsque la symétrie est abaissée (Michel-Calendini et Chermette 1981). Ceci prou-

ve une augmentation de la covalence du niobium le long de l'axe FE lorsqu'on passe successivement de la phase C à la phase Q puis à la phase O. Ce résultat est en accord qualitatif avec nos propres calculs pour lesquels  $Z^*(\text{Nb})$  prend la valeur 3.84 puis 3.31 et enfin 3.23 (Cf tableau 6.a). Toutefois, il faut remarquer que les valeurs de  $Z^*(\text{Nb})$  et  $|Z^*(\text{O})|$  obtenues par la procédure  $X_\alpha$ , plus faibles que nos propres résultats, conduisent à des valeurs de la polarisation spontanée  $P_S$  (Cf § A.2) bien plus petites que les valeurs expérimentales. Enfin, les calculs à l'aide de l'une ou l'autre méthode dans une phase donnée, aboutissent à une ionicité légèrement plus grande pour l'oxygène situé le long de l'axe polaire que pour ceux appartenant au plan perpendiculaire. Il n'existe pas de résultat analogue dans nos calculs car nous considérons un champ effectif isotrope.

#### f) Conclusion.

La remarquable constance avec la température de la valeur de la charge effective  $Z(\text{Nb})$  le long de l'axe mou dans les phases C, Q et O montre clairement que l'ion niobium occupe le long de cette direction une position pratiquement identique au milieu de la liaison O-Nb-O dans toute la gamme de température explorée  $300 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$ . Au contraire, la forte diminution par rapport à la valeur obtenue dans la phase cubique, de la charge  $Z(\text{Nb})$  le long des axes distordus dans les phases FE, prouve le net déplacement du niobium par rapport à sa position cubique le long de ces directions. Ceci montre clairement que la charge effective  $Z(\text{Nb})$  est sensible au déplacement du niobium par rapport à l'octaèdre d'oxygène qui a lieu à chaque transition de phase. L'ensemble des résultats obtenus pour les charges effectives est en parfait accord avec la description de la structure de  $\text{KNbO}_3$  dans chacune de ses phases (Cf figure 3.3) et par conséquent avec un modèle displacif des transitions de phase dans ce composé. En effet, dans le cadre d'une transition de type ordre-désordre classique (Cf Chapitre I), la distance réelle entre un ion et ses proches voisins est normalement inchangée à la transition ; seule la probabilité de présence entre plusieurs sites auparavant équivalents, est modifiée. Par conséquent, aucune variation de charge effective ne serait attendue dans ce cas.

A.2. Calcul de la polarisation spontanée.

On détermine la polarisation spontanée soit à partir des valeurs des charges effectives, soit à partir des mesures de biréfringence décrites au Chapitre IV (§ E). On compare ensuite les divers résultats avec ceux reportés dans la littérature. On discute en particulier de la dépendance en température de la polarisation qui constitue le paramètre d'ordre des transitions (dans le cadre d'un modèle supposé displacif).

a) Calcul de  $P_S$  à partir des charges effectives.

Nous avons donné au Chapitre II (§ E) diverses définitions de la polarisation électrique (équations 2.149', 2.150, 2.158 et 2.173). Nous utiliserons l'équation 2.173 dans laquelle on suppose que le champ appliqué  $\vec{E}$  est nul. On obtient simplement :

$$P_S = \frac{e}{v} \sum_{\kappa} Z_T^* (\kappa) \delta(\kappa) \quad (6.6)$$

où  $\delta(\kappa)$  correspond au déplacement spontané de l'ion  $\kappa$  qui a lieu dans chaque phase FE.

Les valeurs utilisées pour les déplacements ioniques sont données dans le tableau 3.a.

On peut réécrire l'équation 6.6 en fonction des charges effectives  $Z$  :

$$P_S = \frac{e}{v} \epsilon(\infty)^{\frac{1}{2}} \sum_{\kappa} Z(\kappa) \delta(\kappa) \quad (6.6')$$

Les résultats obtenus seront reportés plus loin sur le tableau 6.b et la figure 6.5 avec l'ensemble des valeurs déduites d'autres techniques. Le bon accord réalisé entre nos calculs et les mesures directes de Günter (1976 a) corroborent la validité des valeurs trouvées pour les charges effectives dans le paragraphe précédent.

b) Calcul de  $P_S$  à partir des mesures de biréfringence.

Nous nous proposons de déterminer ici les valeurs de la polarisation spontanée en fonction de la température à partir des mesures de biré-



fringence effectuées dans les phases Q et O et reportées au Chapitre IV (§ E). Dans un premier temps, nous rappelons les théories phénoménologiques de la biréfringence afin de bien mettre en évidence les diverses contributions. Ensuite, nous appliquons cette théorie aux transitions de phase de  $\text{KNbO}_3$  et nous en déduisons la polarisation spontanée  $P_S$  dans les phases Q et O. Enfin nous discutons du comportement en température de  $P_S$  (paramètre d'ordre) dans le cadre du modèle de Landau.

α). Théories phénoménologiques.

Les indices de réfraction  $n_i$  d'un cristal sont en général déterminés en construisant l'indicatrice qui est une ellipsoïde d'équation (Nye 1961) :

$$\sum_{i,j} B_{ij} x_i x_j = 1 \quad i,j = 1, 2, 3 \quad (6.7)$$

où  $B_{ij} = \partial E_i / \partial D_j$  sont les composantes du tenseur inverse de la permittivité diélectrique relative et  $\{x_i\}$  constituent les axes principaux du tenseur constante diélectrique optique. En général, une variation de température se traduit par une petite variation de la forme, des dimensions et de l'orientation de l'indicatrice, et donc par une modification de l'indice de réfraction. De tels changements se produisent lors d'une transition de phase. Dans le cas particulier des composés ferroélectriques qui nous préoccupent, une légère variation de température  $\delta T$  provoque un changement  $\delta B_{ij}$  des coefficients  $B_{ij}$  sous l'effet d'une petite modification des composantes de la déformation  $\xi$  de la maille et des composantes de la polarisation électrique  $P$ .  $P$  constitue le paramètre d'ordre dans le cas d'une transition displacive (Cf Annexe A). La variation  $\delta B_{ij}$  se développe sous la forme suivante :

$$\delta B_{ij} = \frac{\partial B_{ij}}{\partial T} \delta T + \sum_k \frac{\partial B_{ij}}{\partial P_k} P_k + \sum_{lm} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \xi_{lm}} \xi_{lm} + \sum_{no} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial P_n \partial P_o} P_n P_o + \dots \quad (6.8)$$

Si le cristal possède un centre de symétrie (cas de  $\text{KNbO}_3$  cubique) le second terme du développement disparaît car  $B_{ij}$  reste identique si on inverse le signe de  $P_k$  ; par contre, le signe de  $\xi_{lm}$  modifie l'indicatrice en ce sens

que dilatation et compression n'ont pas le même effet sur  $B_{ij}$ . Par la suite, on limitera en première approximation le développement (6.8) aux premiers termes explicitement indiqués. Il existe dans ce cas trois contributions à une variation de la permittivité diélectrique : l'effet thermoélastique (1er terme), l'effet photoélastique (ou élasto-optique) du 1er ordre (3ème terme) et l'effet électro-optique du 2ème ordre connu sous le nom d'effet Kerr (4ème terme du développement). La contribution thermoélastique provient de l'effet direct de la dilatation thermique du réseau et peut être considérée comme un effet secondaire de la déformation :

$$\frac{\partial B_{ij}}{\partial T} = \frac{\partial B_{ij}}{\partial \xi_{lm}} \frac{\partial \xi_{lm}}{\partial T} \quad (6.9)$$

Par conséquent, l'équation 6.8 peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$\delta B_{ij} = \sum_{lm} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \xi_{lm}} \frac{\partial \xi_{lm}}{\partial T} \delta T + \sum_{lm} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \xi_{lm}} \xi_{lm} + \sum_{no} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial P_n \partial P_o} P_n P_o \quad (6.10)$$

ou encore en fonction des coefficients élasto-optiques  $p_{ijlm}$ , des coefficients électro-optiques quadratiques  $g_{ijn0}$  et des coefficients de dilatation thermique  $\alpha_{lm}$  :

$$\delta B_{ij} = \sum_{lm} p_{ijlm} \alpha_{lm} \delta T + \sum_{lm} p_{ijlm} \xi_{lm} + \sum_{no} g_{ijn0} P_n P_o \quad (6.10')$$

ou enfin en utilisant les indices réduits (notations de Voigt) :

$$\delta B_i = \sum_{j=1}^3 (p_{ij} \alpha_j \delta T + p_{ij} \xi_j + g_{ij} P_i P_j) \quad (6.11)$$

Il est nécessaire d'indiquer que le développement 6.8 et l'équation 6.11 ne sont valables que dans l'approximation classique de Landau (Cf Annexe A) pour laquelle on néglige les fluctuations du paramètre d'ordre.

D'autre part, cette formulation thermodynamique s'applique en

principe aux composés ferroélectriques présentant des transitions displacives. Or Fousek et Petzelt (1979) ont fourni une approche beaucoup plus microscopique de ce problème, laquelle concerne également les transitions non ferroélectriques et les transitions de type ordre-désordre. Il est intéressant de montrer que dans le cas des transitions de phase de  $\text{KNbO}_3$ , la formulation générale microscopique se ramène à la description simplifiée fournie par l'équation 6.11, sans émettre d'hypothèse supplémentaire. Ainsi l'inverse de la permittivité diélectrique peut être développée en fonction des coordonnées généralisées correspondant aux divers phonons optiques, des déformations homogènes  $\xi_{lm}$  et des coordonnées électroniques  $W_o$  (Fousek et Petzelt 1979). Parmi les modes polaires de grande longueur d'onde ( $q \sim 0$ ), on ne tient compte que des phonons TO car il est nécessaire de se placer à champ électrique nul  $E = 0$ . Parmi les coordonnées normales des phonons, on distingue les coordonnées  $\eta_k$  ( $k = 1, \dots$  d'où  $d$  est la dimension de  $\eta$ ), qui correspondent au mode mou, et les coordonnées  $Q_p$  des phonons non "pathologiques".

Si on développe la variation  $\delta B_{ij}$  en fonction de ces diverses coordonnées jusqu'à l'ordre 2 en  $\eta$  on obtient :

$$\delta B_{ij} = \sum_k \frac{\partial B_{ij}}{\partial \eta_k} \eta_k + \sum_{lm} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \xi_{lm}} \xi_{lm} + \sum_o \frac{\partial B_{ij}}{\partial W_o} W_o + \sum_p \frac{\partial B_{ij}}{\partial Q_p} Q_p + \frac{\partial B_{ij}}{\partial T} \delta T + \sum_{kk'} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \eta_k \partial \eta_{k'}} \eta_k \eta_{k'} \quad (6.12)$$

Dans la phase cubique, il y a lieu d'annuler les dérivées premières  $\partial B_{ij} / \partial \eta_k$  et  $\partial B_{ij} / \partial Q_p$  car tous les phonons sont inactifs Raman.

Les coordonnées généralisées  $\eta_k$  et  $Q_p$  peuvent être déterminées en fonction des vecteurs propres des phonons déduits par les calculs de dynamique cristalline (Chapitre V). D'après les résultats obtenus, nous négligeons dans notre cas la contribution des phonons non "pathologiques" ; en effet, l'influence de ces phonons haute fréquence sur les propriétés optiques est faible à cause de leurs amplitudes de vibration nettement plus petites que celle associée au mode mou.

D'autre part, comme le montrent à la fois les calculs dynamiques (Chapitre V) et la détermination de  $P_S$  à partir des valeurs des charges effectives, les déplacements statiques et la polarisation permanente observés dans la phase

quadratique résultent bien du gel de l'amplitude de la vibration molle  $F_{1u}$  (T01) de la phase cubique au point de transition, sans avoir à évoquer un réarrangement des atomes ou une réorientation de dipôles. On peut par conséquent remplacer dans la relation 6.12 les coordonnées  $\eta_k$  par les composantes  $P_k$  de la polarisation, sans émettre d'hypothèse sur le mécanisme réel déclenchant la transition de phase.

De cette manière, l'équation 6.12 devient équivalente aux équations 6.10 et 6.11, si ce n'est la présence des termes supplémentaires  $W_0 \partial B_{ij} / \partial W_0$  qui correspondent à la contribution thermo-optique. L'effet thermo-optique est lié à la variation en température du couplage électron-phonon et les coordonnées  $W_0$  sont exactement les coordonnées du déplacement relatif coeur-coquille qui intervient dans le modèle dynamique de la coquille (Chapitre II § D.2).

Nous ne tiendrons pas compte explicitement de la contribution thermo-optique dans nos calculs car il est délicat d'en prédire le signe ainsi que son importance relative comparée aux autres effets (électro-optique, photo-élastique et thermo-élastique). Nous retrouvons donc ainsi le développement classique fourni par l'équation 6.11 au moyen d'une approche plus microscopique et plus générale. Toutefois, il peut sembler surprenant de négliger dans une telle formulation le couplage électron-phonon qui, en provoquant un accroissement de la polarisabilité électronique de l'oxygène, est responsable de l'amollissement du mode ferroélectrique, ainsi que nous l'avons montré en détails au Chapitre V. En fait, dans les équations 6.10 et 6.11, la polarisation qui constitue le paramètre d'ordre, inclut à la fois les contributions purement ionique et purement électronique de la polarisabilité (Cf équations 2.149', 2.152, 2.155). Par suite, le couplage électron-phonon est implicitement considéré dans l'approche classique.

### β) Détermination de la polarisation spontanée.

#### \* Phase cubique :

Dans la phase cubique, l'ellipsoïde des indices est une sphère d'équation :

$$\sum_i B_i x_i^2 = 1 \quad i = 1, 2, 3 \quad (6.13)$$

et l'indice de réfraction est isotrope de valeur  $n = B_i^{-1/2}$ .

En introduisant dans l'équation générale (6.11) les propriétés de symétrie des tenseurs électro-optique quadratique  $g$  et élasto-optique  $p$  liées à phase cubique de  $\text{KNbO}_3$  (classe  $m\ 3\ m$ ), on obtient (Nye 1961) :

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} \delta B_1 \\ \delta B_2 \\ \delta B_3 \\ \delta B_4 \\ \delta B_5 \\ \delta B_6 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ p_{12} & p_{11} & p_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ p_{12} & p_{12} & p_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & p_{44} & & \\ & & & & p_{44} & \\ & & & & & p_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \\ \xi_5 \\ \xi_6 \end{pmatrix} + \delta T \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \\ \alpha_6 \end{pmatrix} \\
 + \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ g_{12} & g_{11} & g_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ g_{12} & g_{12} & g_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & g_{44} & & \\ & & & & g_{44} & \\ & & & & & g_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 & P_1 \\ P_2 & P_2 \\ P_3 & P_3 \\ P_2 & P_3 \\ P_1 & P_3 \\ P_1 & P_2 \end{pmatrix} \quad (6.14)
 \end{aligned}$$

En l'absence de tout champ électrique et de toute contrainte extérieure appliqués au cristal, les polarisations  $\{P_i\}$  et les déformations spontanées  $\{\xi_i\}$  sont nulles dans la phase cubique. Par suite, la variation de l'inverse de la permittivité diélectrique ne dépend que de la contribution thermoélastique dans laquelle le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  est bien entendu isotrope. Par conséquent, l'équation 6.14 devient :

$$\delta B_1 = \delta B_2 = \delta B_3 = \delta B = \alpha \delta T (p_{11} + 2 p_{12}) \quad (6.15)$$

La variation en température de l'indice de réfraction  $n = B^{-1/2}$  s'écrit alors :

$$\delta n = - \frac{1}{2} \delta B n'^3 = - \frac{1}{2} \alpha \delta T (p_{11} + 2 p_{12}) n'^3 \quad (6.16)$$

où  $n'$  correspond à une valeur de référence de l'indice de réfraction mesu-

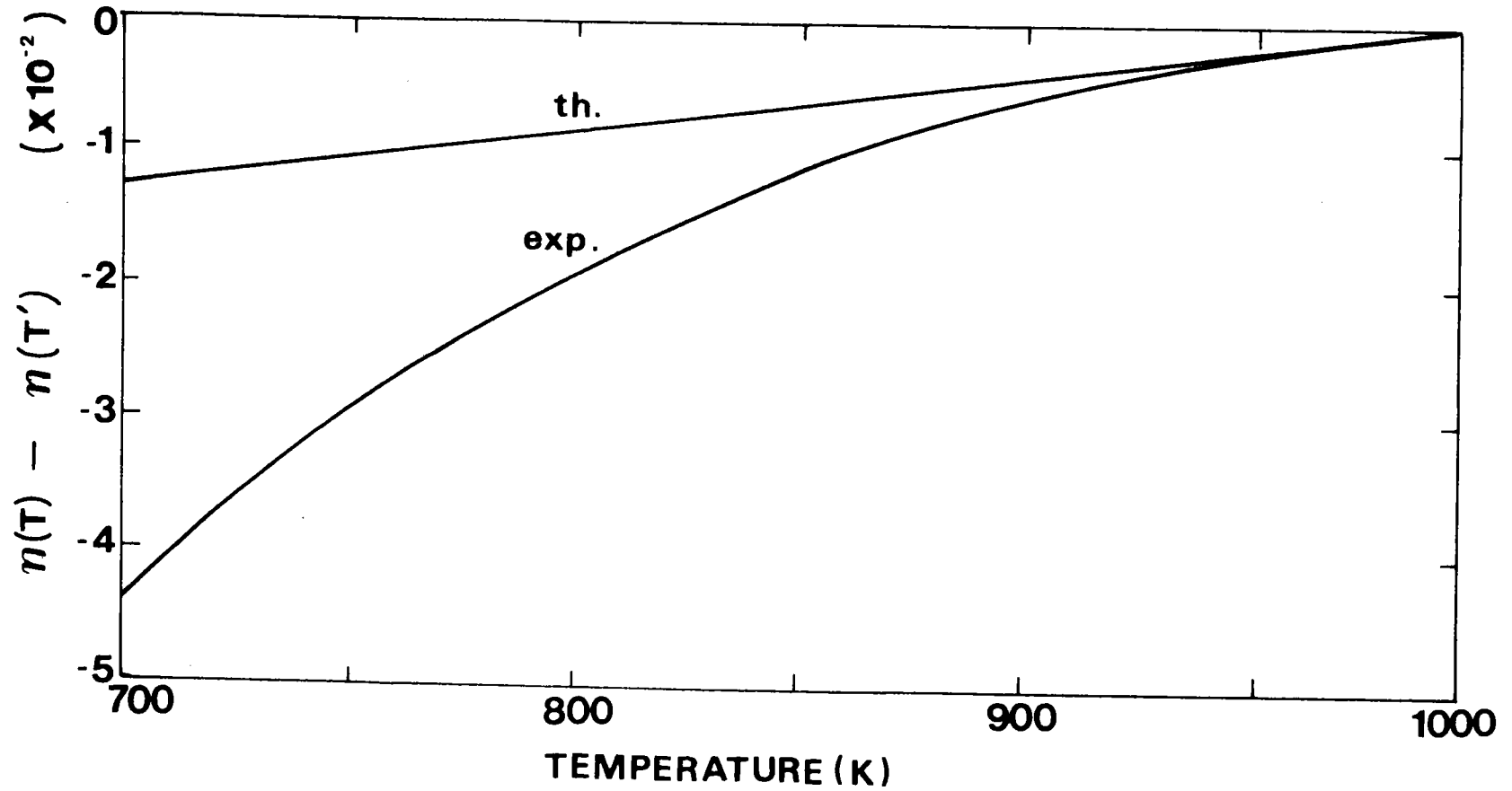


FIGURE 6.3 : Variation relative de l'indice de réfraction en fonction de la température par rapport à sa valeur à  $T' = 1\ 000$  K. La courbe notée (exp) se réfère à la courbe expérimentale reportée sur la figure 4.50 tandis que la droite notée (th) représente la contribution thermoélastique déduite de l'équation 6.16'.

rée à la température la plus élevée possible.

L'équation 6.16 décrit donc le comportement de l'indice  $n$  par rapport à la valeur de référence  $n'$  lorsque la température diminue. Cette variation relative est fournie par :

$$\frac{d n}{d T} = - \frac{\alpha}{2} n'^3 (p_{11} + 2 p_{12}) \quad (6.16')$$

Si on injecte dans cette équation les valeurs caractéristiques de  $\text{KNbO}_3$  :  $\alpha = 5.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (équation 3.1)  $n' = 2.36$  (Wiesendanger 1970) et  $p_{11} + 2 p_{12} = 1.25$ , on obtient  $dn/dT = -4.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

On s'attend par conséquent à une décroissance linéaire de l'indice de réfraction dans la phase cubique à partir de la valeur maximale  $n' = 2.36$  et ce avec une pente égale à  $4.2 \cdot 10^{-5}$ .

Sur la figure 6.3 nous reportons la courbe "théorique"  $n(T)$  déduite de l'équation 6.16' et nous la comparons avec la courbe expérimentale représentée sur la figure 4.50. L'écart important entre les deux courbes s'accroît au fur et à mesure que la température diminue. Il apparaît avec évidence que l'effet thermo-élastique ne contribue pas seul à la variation en température de l'indice de réfraction. Ce résultat prouve que l'approximation classique (Landau), de laquelle ont été déduites les équations 6.11 et 6.12, n'est pas valable dans le cas de la phase cubique de  $\text{KNbO}_3$ . En fait, on verra plus loin que cette déviation de la courbe expérimentale  $n(T)$  par rapport à une loi linéaire est due à la contribution des fluctuations du paramètre d'ordre qui augmentent lorsque la température de transition C-Q est approchée (§E).

#### \* Phase quadratique :

A présent, il s'agit de déterminer les variations  $\delta B_i$  et  $\delta n_i$  qui ont lieu lorsqu'on passe de la phase cubique ( $\{P_i\} = 0$ ,  $\{\xi_i\} = 0$ ) à la phase quadratique pour laquelle  $\xi_1 = \xi_2 \neq 0$  ;  $\xi_3 \neq 0$  ;  $\xi_4 = \xi_5 = \xi_6 = 0$  ;  $P_1 = P_2 = 0$  ;  $P_3 = P_S$  ;  $\alpha_1 = \alpha_2 \neq 0$  ;  $\alpha_3 \neq 0$ .  
L'équation générale 6.14 devient :

$$\delta B_1 = (p_{11} + p_{12}) \xi_1 + p_{12} \xi_3 + (p_{11} + p_{12}) \alpha_1 \delta T + p_{12} \alpha_3 \delta T + g_{12} P_S^2$$

$$\delta B_2 = \delta B_1$$

$$\delta B_3 = 2 p_{12} \xi_1 + p_{11} \xi_3 + 2 p_{12} \alpha_1 \delta T + p_{11} \alpha_3 \delta T + g_{11} P_S^2$$

$$\delta B_4 = \delta B_5 = \delta B_6 = 0 \quad (6.17)$$

On peut en déduire l'expression de la biréfringence sachant que  $B_i = 1/n_i^2$

$$\Delta n_{31} = \Delta n = \delta n_3 - \delta n_1 = - \frac{n^3}{2} (\delta B_3 - \delta B_1) \quad (6.18)$$

Ce qui donne :

$$\Delta n = - \frac{n^3}{2} [ (p_{11} - p_{12}) (\xi_3 - \xi_1) + (g_{11} - g_{12}) P_S^2 ] \quad (6.19)$$

La contribution thermoélastique est négligée dans cette dernière expression car elle peut être considérée comme pratiquement isotrope si on se réfère à la variation en température des paramètres cristallins a et c de la phase Q (figure 3.5). Par contre, elle doit être considérée dans les expressions indiquant la variation des indices absolus  $n_i$ .

Les valeurs des déformations spontanées  $\xi_i$  et des coefficients élasto-optiques  $p_{ij}$  ne sont pas explicitement connues pour la phase Q de  $\text{KNbO}_3$ . On peut néanmoins calculer la polarisation spontanée en réécrivant l'équation 6.19 sous une forme différente. En effet, dans la phase Q comme dans toute phase non centrosymétrique, les déformations  $\xi_{ij}$  sont reliées au carré de la polarisation par l'intermédiaire de l'électrostriction :

$$\xi_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad (6.20)$$

où  $Q_{ijkl}$  est un coefficient du tenseur d'électrostriction (de rang 4).

L'équation générale 6.11 peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\delta B_i = \sum_{j=1}^3 (p_{ij} Q_{ij} + g_{ij}) P_k P_l + \alpha_j p_{ij} \delta T \quad (6.21)$$

où on a utilisé les indices réduits.

Si on définit les coefficients électro-optiques quadratiques du cristal non forcé  $g_{ij}^T$  par la relation :

$$g_{ij}^T = g_{ij}^S + p_{ij} Q_{ij} \quad (6.22)$$



on a également :

$$\delta B_i = \sum_j g_{ij}^T P_i P_j + \alpha_j p_{ij} \delta T \quad (6.23)$$

Il est nécessaire de noter que les coefficients  $g_{ij}^S$  correspondent à une déformation constante du cristal et sont mesurés à des fréquences élevées, du moins à des fréquences supérieures à celles des résonances acoustiques. Par contre, les coefficients  $g_{ij}^T$  sont déterminés pour une contrainte nulle à des fréquences bien inférieures aux résonances acoustiques.

Par suite l'expression de la biréfringence dans la phase Q (équation 6.19) devient :

$$\Delta n = - \frac{n'^3}{2} (g_{11}^T - g_{12}^T) P_S^2 \quad (6.24)$$

On peut à présent déterminer la polarisation spontanée  $P_S$  en fonction de la température à partir de nos mesures de biréfringence  $\Delta n$  reportées au Chapitre IV (§ E) ainsi que des valeurs précises de l'indice de réfraction à haute température  $n'$  et des coefficients électro-optiques  $g_{11}^T$  et  $g_{12}^T$ . On prend pour  $n'$  la valeur 2.36 reportée par Wiesendanger (1970) qui ne souffre d'aucune équivoque. D'autre part, pour les coefficients  $g_{11}^T$  et  $g_{12}^T$  nous choisissons les valeurs numériques obtenues à température ambiante par Günter (1976 b) et non pas celles qu'il donne pour la phase Q.

$$g_{11}^T = 0.21 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2} \quad g_{12}^T = 0.01 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2} \quad (6.25)$$

En fait les résultats reportés par Günter (1976 b) pour 300 °C sont déduits d'une valeur de la polarisation  $P_S$  fournie par Wiesendanger (1970) ; or cette valeur s'avère erronée si on se réfère à l'écart entre nos propres mesures de la biréfringence et celles de Wiesendanger (1970), lequel a été mis en évidence précédemment (Chapitre IV, § E). Par contre, les valeurs des coefficients électro-optiques quadratiques à l'ambiante sont tirées de la mesure directe et précise de  $P_S$  effectuée par le même auteur (Günter 1976 a) et de la détermination des coefficients  $f_{ij}$ . Bien entendu, il est nécessaire de supposer que les coefficients  $g_{11}^T$  et  $g_{12}^T$  sont indépendants de la température afin d'utiliser les valeurs données par l'équation 6.25 pour les calculs en phase Q.

D'autre part, la faible différence entre les valeurs de  $g_{ij}^T$  et celles de  $g_{ij}^S$  reportées par Günter (1976 b) prouve que les effets d'électrostriction

sont peu importants (Cf équation 6.22) ou encore que la contribution photo-élastique à la variation de l'indice de réfraction ou à la biréfringence est relativement faible.

On obtient finalement une relation permettant de calculer la polarisation spontanée de la phase Q à partir de la seule valeur de la biréfringence mesurée pour une température donnée :

$$P_S^2 = 0.76 \Delta n \text{ C}^2 \text{ m}^{-4}$$

(6.26)

ou

$$P_S = 0.87 |\Delta n|^{1/2} \text{ C m}^{-2}$$

On en déduit la dépendance en température de la polarisation spontanée  $P_S$  représentée plus loin sur la figure 6.5 ; ce comportement sera analysé plus tard (§ b/γ). Les valeurs obtenues de la polarisation sont par exemple  $P_S = 0.330 \text{ C m}^{-2}$  et  $P_S = 0.373 \text{ C m}^{-2}$  au voisinage respectif des transitions Q-C et Q-O. La comparaison de ces résultats avec ceux tirés d'autres techniques est fournie par la suite (§ c).

\* Phase orthorhombique :

Afin d'obtenir l'expression des indices de réfraction et de la biréfringence dans la phase O, on considère l'équation générale du cristal à symétrie cubique (équation 6.14) dans laquelle on injecte les conditions spécifiques à la phase orthorhombique. En pratique, on procède quelque peu différemment dans ce cas. Tout d'abord, comme pour la phase Q, on utilise plutôt la forme 6.23 du développement avec des coefficients électro-optiques  $g_{ij}^T$  qui incluent l'effet d'électrostriction.

D'autre part, on néglige la contribution thermoélastique. Enfin, le tenseur électro-optique  $g$  de l'équation 6.14 est exprimé non plus dans le repère pseudo-cubique mais selon le repère orthorhombique qui s'avère plus commode (Cf figure 3.4)(on omet l'indice supérieur T pour  $g_{ij}^T$  dans ce qui suit) :

$$g = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(g_{11} + g_{12} + g_{44}) & g_{12} & \frac{1}{2}(g_{11} + g_{12} - g_{44}) & \cdot & \cdot \\ g_{12} & g_{11} & g_{12} & \cdot & \cdot \\ g_{12} & \frac{1}{2}(g_{11} + g_{12} - g_{44}) & \frac{1}{2}(g_{11} + g_{12} + g_{44}) & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & g_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & g_{11} - g_{12} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

(6.27)

En posant les conditions propres à la structure orthorhombique

$P_1 = P_2 = 0$  ;  $P_3 = P_S$  , les variations de l'inverse de la permittivité s'écrivent :

$$\begin{aligned}\delta B_1 &= \delta (1/n^2)_{x'x'} = \frac{1}{2} (g_{11} + g_{12} - g_{44}) P_S^2 \\ \delta B_2 &= \delta (1/n^2)_{yy} = g_{12} P_S^2 \\ \delta B_3 &= \delta (1/n^2)_{z'z'} = \frac{1}{2} (g_{11} + g_{12} + g_{44}) P_S^2 \\ \delta B_4 &= \delta B_5 = \delta B_6 = 0\end{aligned}\tag{6.28}$$

Par suite les valeurs de la biréfringence s'expriment sous la forme :

$$\begin{aligned}\Delta n_{x'y} &= n_{x'} - n_y = \frac{n'^3}{4} (g_{11} - g_{12} - g_{44}) P_S^2 \\ \Delta n_{z'x'} &= n_{z'} - n_{x'} = \frac{n'^3}{2} g_{44} P_S^2 \\ \Delta n_{z'y} &= n_{z'} - n_y = \frac{n'^3}{4} (g_{11} - g_{12} + g_{44}) P_S^2\end{aligned}\tag{6.29}$$

Dans ces équations 6.29  $n' = 2.36$  se réfère à la valeur de l'indice de réfraction dans la phase cubique, tandis que pour les coefficients électro-optiques  $g_{ij}$  on prend les valeurs reportées par Günter (1976 b) dans les mêmes conditions qu'auparavant :

$$g_{11} = 0.21 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2} ; \quad g_{12} = 0.01 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2} ; \quad g_{44} = 0.09 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2}\tag{6.30}$$

Les calculs ne sont effectués que pour la biréfringence la plus élevée  $\Delta n_{z'y}$ , la seule que nous ayons mesurée (Chapitre IV, § E). La polarisation spontanée dans la phase O est déduite des valeurs mesurées de cette biréfringence au moyen de la relation :

$$P_S = 1.02 \left| \Delta n_{z'y} \right|^{1/2} \text{ C m}^{-2}\tag{6.31}$$

La dépendance en température de la polarisation permanente ainsi obtenue est reproduite plus loin sur la figure 6.5. On trouve par exemple les valeurs

$P_S = 0.433 \text{ C m}^{-2}$  pour  $T = 300 \text{ K}$  et  $P_S = 0.393 \text{ C m}^{-2}$  au voisinage direct de la transition Q-0.

γ) Etude du comportement de  $P_S$  en température.

\* Phase quadratique :

Dans le cadre de la théorie de Landau (Annexe A), nous avons pu exprimé la variation de la polarisation spontanée  $P_S$  en fonction de la température dans la phase Q pour une transition du 1er ordre (Cf équation A.47). En raison de la proportionnalité directe entre la valeur de  $P_S^2$  et la biréfringence  $\Delta n$ , qui vient d'être démontrée (équation 6.26), on peut également décrire le comportement de  $\Delta n$  de la même manière :

$$\Delta n (T) = \frac{2}{3} \Delta n (T_1) \left[ 1 + \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{T - T_0}{T_1 - T_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (6.32)$$

On rappelle que  $T_1$  est la température effective de la transition C-Q et  $T_0$  est la limite de stabilité de la phase cubique (Cf Annexe A). On réalise l'ajustement de nos mesures de la biréfringence (figure 4.48) au moyen de l'équation 6.32 afin d'en déduire la température  $T_0$ . Bien entendu, le fait d'étudier le comportement de  $\Delta n$  plutôt que celui de la polarisation  $P_S$  ne modifie en rien les résultats obtenus et leur interprétation ; au contraire, il est préférable d'effectuer ce genre de calculs sur des mesures directes plutôt que sur des résultats déduits de mesures.

Lors de nos calculs, on insère les valeurs suivantes dans l'équation 6.32 :  $\Delta n (T_1) = 0.1398$ , valeur mesurée à la transition ;  $T_1 = (T_1^- + 3 T_1^+)/4 = 705.9 \text{ K}$  où  $T_1^-$  et  $T_1^+$  sont déterminées par le saut de  $\Delta n$  (figure 4.48). Dans la procédure d'ajustement du paramètre  $T_0$  cherché, on tient compte uniquement des valeurs de  $\Delta n$  obtenues pour des températures comprises entre  $T_1$  et  $0.9 T_1$ . On obtient comme résultat la valeur  $T_0 = 543.4 \text{ K}$ . On s'aperçoit aisément sur la figure 6.4 que la courbe calculée à l'aide de l'équation 6.32 et de cette valeur de  $T_0$  dévie nettement de la courbe expérimentale pour les températures inférieures à  $0.9 T_1$ . L'ajustement est donc loin d'être parfait ; de toute manière, il est moins satisfaisant que ceux réalisés sur les mesures de la constante diélectrique statique au moyen de la relation de Curie-Weiss  $\epsilon = C / (T - T_0)$ . Les valeurs de la température  $T_0$  obtenues par cette procédure sont bien plus élevées que la nôtre :  $T_0 = 634 \text{ K}$  (Trieb-

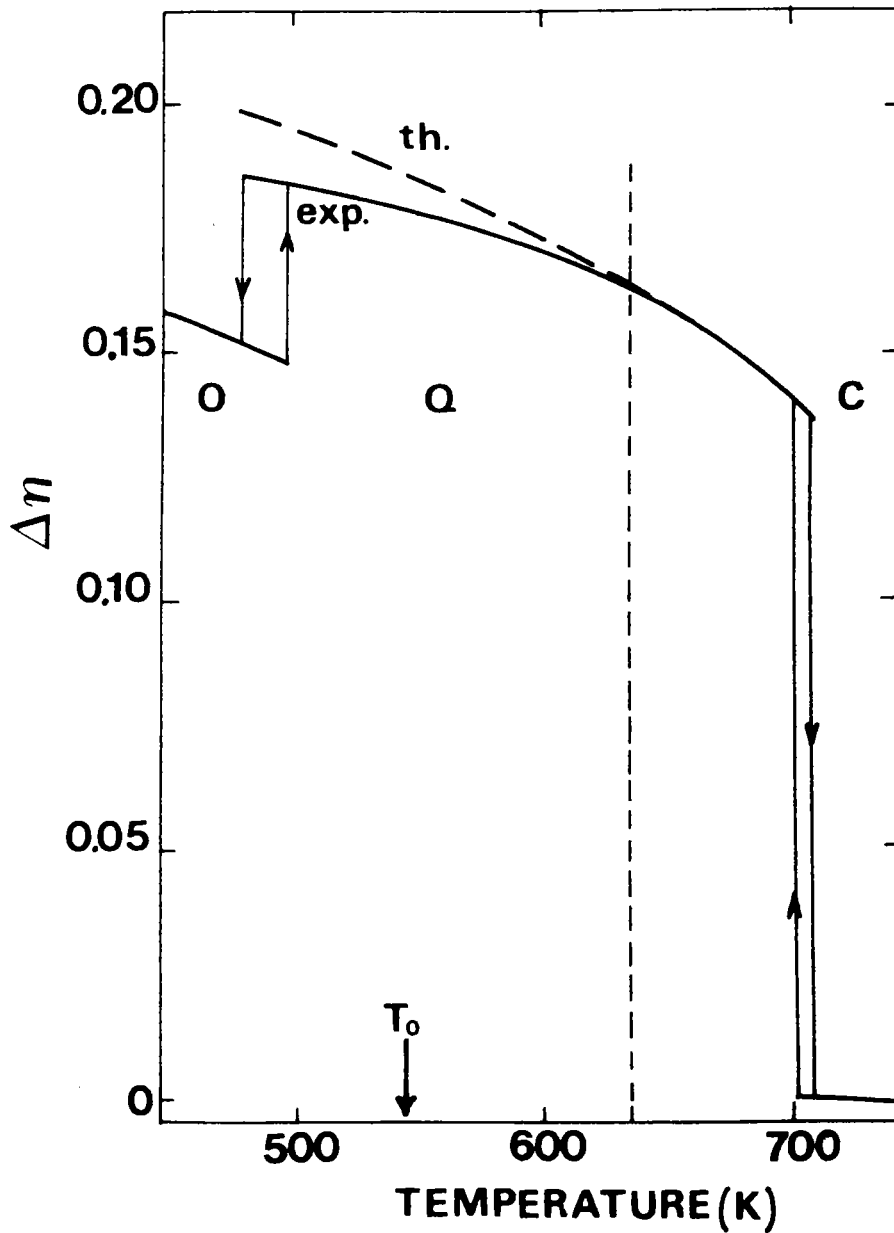


FIGURE 6.4 : Comportement en température de  $\Delta n$  ou de la polarisation spontanée : résultat d'un ajustement de l'équation 6.32, basée sur la théorie de Landau (courbe "th") sur la courbe expérimentale (notée "exp"). Les traits verticaux en pointillés indiquent que seules les mesures entre  $0.9 T_1$  et  $T_1$  ont été utilisées lors de l'ajustement.

wasser 1956),  $T_0 = 615$  K (Yanovskii 1980). L'accord imparfait entre la courbe expérimentale  $\Delta n(T)$  et celle calculée à partir de l'équation 6.32, ainsi que la valeur trop faible de  $T_0$  prouvent que l'équation 6.32 et les hypothèses sur lesquelles elle repose sont incapables de décrire correctement le comportement en température de la polarisation, qui est supposée constituer le paramètre d'ordre. Ce désaccord provient en partie du fait que le développement de Landau à la base de l'équation 6.32 est limité à l'ordre 6 de la polarisation  $P_S$  (Cf équation A.39), et d'autre part de la proximité de la transition Q-0 qui devrait impliquer un couplage avec un autre paramètre d'ordre.

\* Phase orthorhombique :

Nous avons montré en Annexe A que dans le cadre de la théorie de Landau, la polarisation présente une variation en température fournie par l'équation A.74. Par suite, la dépendance de la biréfringence dans la phase 0 peut s'écrire :

$$\Delta n(T) = \Delta n(T_1) - 2\gamma \left[ 1 + \left(1 - \frac{T - T_0}{3(T_1 - T_0)\gamma^2}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (6.33)$$

Dans cette équation  $\gamma = \frac{2}{3}(1 - \alpha)$  et  $T_0$  constituent les deux paramètres à ajuster. Aucun résultat satisfaisant n'est obtenu dans la procédure d'ajustement. Cela montre la non-validité de l'équation 6.33 dans notre cas. Ce fait fut préalablement établi par Günter (1976 a) à partir de mesures pyroélectriques.

c) Comparaison des diverses déterminations de  $P_S$ .

Pour quelques températures caractéristiques nous comparons dans le tableau 6.b les valeurs de la polarisation spontanée obtenues à partir des mesures de la biréfringence ou au moyen des charges effectives, avec celles reportées par divers auteurs. L'ensemble de ces résultats est également reproduit sur la figure 6.5.

A 300 K la valeur calculée à partir des charges effectives  $P_S^{CE} = 0.429 \text{ C m}^{-2}$  est remarquablement proche de celle déduite des mesures de biréfringence  $P_S^B = 0.433 \text{ C m}^{-2}$ . Cette dernière valeur est environ 5 % plus grande que celle

Méthode	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Phase orthorhombique									
. 300 K	0.429	0.433	0.41 ± 0.02	0.31 ± 0.03	0.41	-	0.335 ± 0.015	0.36	0.358
. près de la transition O-Q (473 K)	-	0.400	0.38	-	0.37	-	-	-	-
Phase quadratique									
	0.371 (585 K)	0.365	-	0.30 (500 K)	-	0.396 (543 K)	0.265 ± 0.015 (543 K)	0.33 (543 K)	-

TABLEAU 6.b : Valeurs de la polarisation spontanée dans les phases orthorhombique et quadratique. ( en  $\text{Cb m}^{-2}$  )

a : Calcul à l'aide des valeurs des charges effectives (équation 6.6').

b : Détermination à partir des mesures de biréfringence (équations 6.26 et 6.31).

c : Mesure avec la méthode de Camlibel (Günter 1976 a).

d : Mesure à partir du cycle d'hystérésis (Triebwasser 1956).

e : Calcul à partir de mesures RPE (Michel-Calendini et al 1980).

f : Calcul à partir de résultats de structure de bandes (Kam et Henkel 1981).

g : Calcul à partir de résultats de structure de bandes (Michel-Calendini et Chermette 1981).

h : Extrapolation au moyen d'un modèle de charges ponctuelles (Hewat 1973 a).

i : Détermination à l'aide d'un modèle à ions polarisables (Smolander et al 1984).

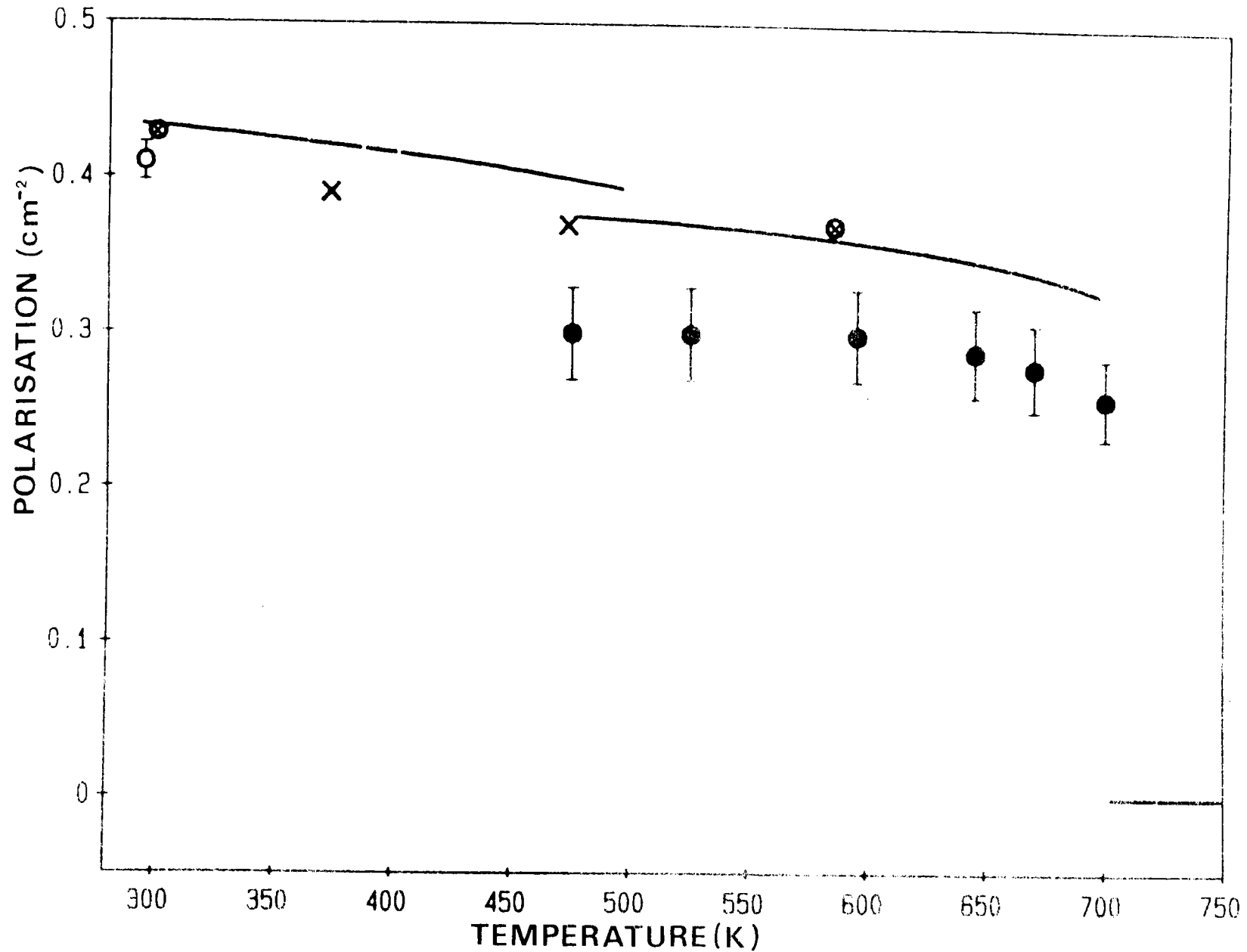


FIGURE 6.5 : Calcul de la polarisation spontanée dans les phases Q et O obtenue respectivement à partir des relations 6.26 et 6.31. Les valeurs déduites de nos calculs des charges effectives (cf équation 6.6') sont également reportées (symbole ⊗). Ces résultats sont comparés à ceux de la littérature : Triebwasser 1956 (●), Günter 1976 a (O), Michel-Calendini et al 1980 (X).



mesurée par Günter (1976 a)  $P_S = 0.41 \text{ C m}^{-2}$  au moyen de la méthode pulsée de Camlibel. Ce léger désaccord est peut-être dû à la contribution thermoélastique de  $\Delta n_{y,z}$ , que nous avons négligée dans notre procédure (Cf équation 6.29). Lorsque la température augmente, l'écart subsiste entre nos valeurs et les résultats de Günter (1976 a) déduits de mesures pyroélectriques.

L'accord entre nos valeurs  $P_S^B$  et  $P_S^{CE}$  persiste dans toute la gamme de température étudiée ; ce résultat est d'autant plus remarquable que ces valeurs sont déduites de deux procédures complètement différentes et de mesures totalement indépendantes. D'autre part, nos valeurs ( $P_S^B$  et  $P_S^{CE}$ ) sont toujours nettement supérieures à celles reportées par Triebwasser (1956) ; en fait, comme l'a montré Günter (1976 a), la technique de la boucle d'hystérésis employée par Triebwasser conduit à des valeurs trop faibles de  $P_S$  à cause de la contrainte provoquée par le renversement cyclique de la polarisation. C'est pourquoi nos résultats ( $P_S^B$  et  $P_S^{CE}$ ) sont toujours de 25 à 30 % supérieurs aux valeurs reportées par Triebwasser (1956), même si on considère la marge d'erreur de 10 % admise par l'auteur.

Malheureusement, si on excepte la mesure de Günter (1976 a) effectuée à l'ambiante, aucune autre mesure directe de  $P_S$  postérieure aux travaux de Triebwasser (1956) n'est connue dans les phases Q et O. On peut toutefois réaliser des comparaisons avec les résultats déduits d'autres méthodes. On retiendra en particulier l'accord entre notre détermination de  $P_S$  ( $P_S^B$  et  $P_S^{CE}$ ) dans les phases Q et O avec la valeur  $P_S = 0.396 \text{ C m}^{-2}$  reportée par Kam et Henkel (1981) dans la phase Q, à partir d'un calcul de structure de bande électronique, ainsi qu'avec les résultats déduits de mesures RPE (Michel-Calendini et al 1980) :  $P_S = 0.410 \text{ C m}^{-2}$  à 295 K et  $P_S = 0.390 \text{ C m}^{-2}$  à 373 K. Par contre, les valeurs trouvées par Hewat (1973 a) et Smolander et al (1984), respectivement  $P_S = 0.36$  et  $P_S = 0.38 \text{ C m}^{-2}$  à 300 K, sont nettement plus faibles que nos propres résultats et la valeur expérimentale de Günter (1976 a). Ces dernières déterminations de  $P_S$  doivent être considérées avec prudence en raison des méthodes utilisées. D'une part, Hewat (1973 a) emploie dans son calcul comme charges effectives de  $\text{KNbO}_3$  des valeurs estimées à partir des paramètres trouvés dans le modèle de dynamique cristalline de  $\text{SrTiO}_3$  (!) (Cowley 1964). D'autre part, Smolander et al (1984) prennent comme valeur de  $P_S$  dans la phase Q celle de Triebwasser (1956) afin d'en déduire celle dans la phase O à partir d'un modèle de charges ponctuelles.

Enfin on peut comparer nos résultats à ceux déduits de calculs de structure électronique. Ainsi que nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, les calculs de Michel-Calendini et Chermette (1981) conduisent à des valeurs de  $P_S$  beaucoup trop faibles. La raison incombe en partie aux valeurs trop faibles des charges de Szigeti obtenues dans ce modèle ; d'autre part, il semble que les déplacements ioniques utilisés dans cette procédure (Cf équation 6.6) ne correspondent pas exactement à ceux fournis par Hewat (1973 b). Le calcul conjoint de Castet-Mejean et Michel-Calendini (1980) donne dans la phase quadratique, une valeur  $P_S = 0.39 \text{ C/m}^2$  plus proche mais légèrement supérieure à nos résultats  $P_S^B$  et  $P_S^{CE}$ .

## B. INTERPRETATION DES RESULTATS SPECTROSCOPIQUES ET MECANISME DES TRANSITIONS DE PHASE.

### B.1. Mode ferroélectrique et description des transitions de phase successives.

Sans reprendre ici la discussion détaillée sur les résultats expérimentaux (Cf Chapitre IV, § D), il s'agit à présent de les interpréter et d'établir leur lien avec le mécanisme des transitions de phase. Nous avons surtout mis en évidence par spectroscopie l'existence d'un mode ferroélectrique TO centre de zone (Chapitre IV, § D.1) ; dans les diverses phases, ce mode ferroélectrique est constitué de composantes molles, selon les axes dont la symétrie est conservée par les transitions successives, et de composantes dures, selon les axes distordus. L'amollissement du mode ferroélectrique dans la phase cubique, observé lorsque la température décroît, ainsi que sa séparation en composantes molles et dure à la transition C-Q ont pu par ailleurs être expliqués dans le cadre du modèle dynamique (Cf Chapitre V). Les calculs indiquent clairement que la décroissance de la fréquence avec la température est liée à la forte polarisabilité électronique non linéaire de l'ion oxygène selon la direction [010] tandis que la stabilisation dans la phase Q de la composante du mode ferroélectrique selon l'axe [001] est provoquée par une polarisabilité moindre dans cette direction.

La relation entre le comportement du mode TO 1 et les changements structuraux successifs apparaît évident d'après les résultats spectroscopiques ; le lien avec la modification des propriétés ferroélectriques est également immédiat de sorte que l'on peut présenter une description des transitions successives. A cette fin, nous reproduisons sur la figure 6.6 le schéma de la figure 4.42 en indiquant aussi les distorsions et réorientations successives de  $P_S$ .

Dans la phase cubique, le mode ferroélectrique  $F_{1u}$  (TO 1) est constitué de trois composantes (confondues car dégénérées) polarisées selon les axes du type  $\langle 100 \rangle$  ; ces composantes s'amollissent lorsque la température diminue. A la transition C-Q, le mode  $F_{1u}$  (TO 1) se sépare en une composante double de symétrie E et une composante simple de symétrie  $A_1$ , polarisée selon l'axe polaire c, dont la fréquence est brusquement stabilisée aux alentours de  $290 \text{ cm}^{-1}$ . Tandis que le mode E (TO 1) continue à s'amollir dans la phase Q, le phonon  $A_1$  (TO 1) présente une fréquence pratiquement inchangée avec la température. Le durcissement subit de la composante du mode FE qui est pola-

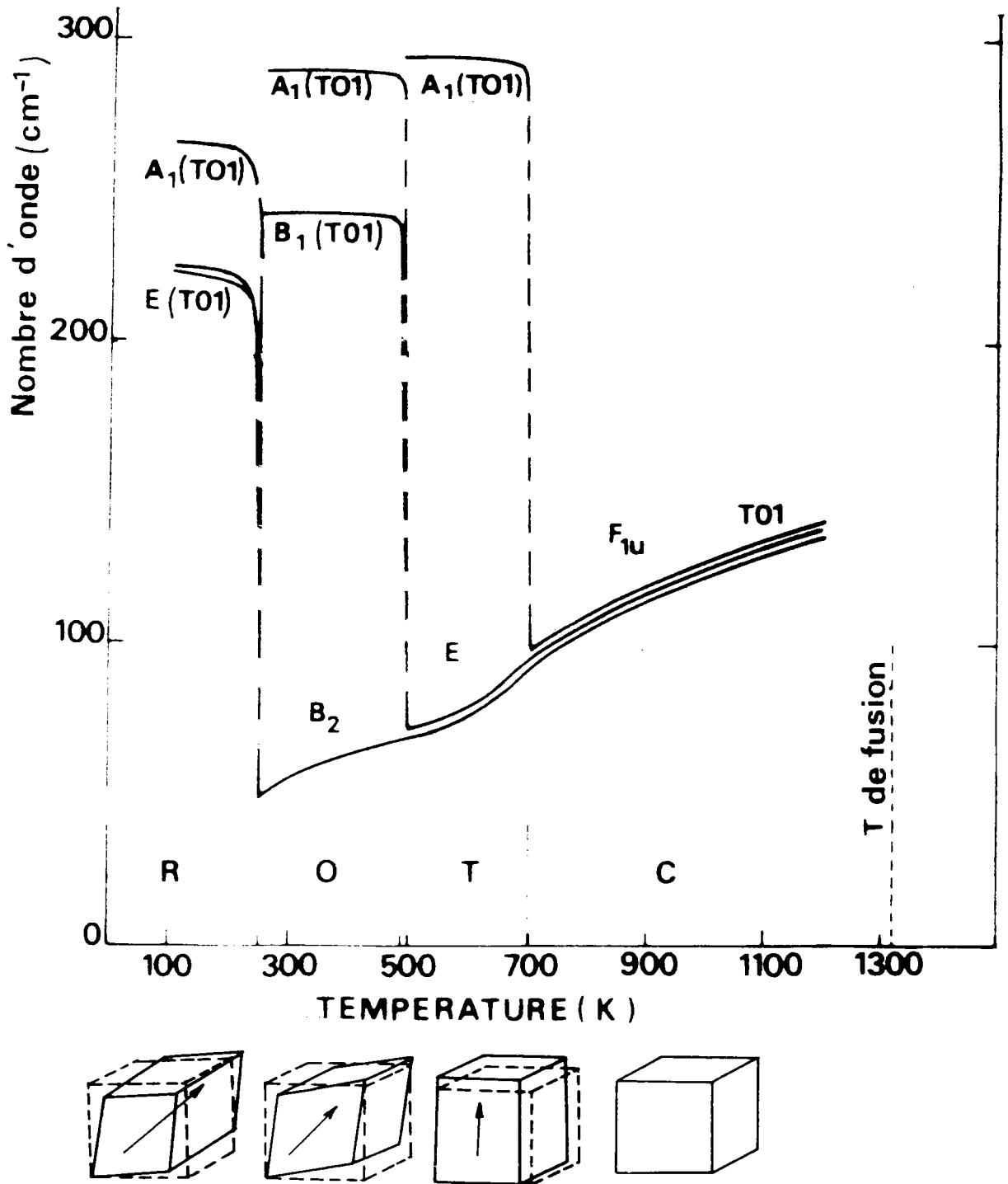


FIGURE 6.6 : Description des transitions successives de  $\text{KNbO}_3$  : la séparation du mode FE T01 en composantes dures et molles, lors de chaque transition structurale, est connectée à une distorsion de la maille cristalline et à une réorientation de  $P_S$ .

risée le long de l'axe  $[001]$  semble parfaitement relié à la distorsion de la maille élémentaire et à l'apparition d'un moment dipolaire permanent le long de cette même direction.

Après la transition Q-0, le mode initial FE de la phase cubique est constitué de deux composantes dures, de symétrie  $B_1$  et  $A_1$ , polarisées respectivement selon les axes  $[10\bar{1}]$  et  $[101]$ , et d'une composante molle de symétrie  $B_2$ , polarisée selon  $[010]$ . La fréquence du phonon  $B_2$  (T01) décroît continuellement avec la température alors que les modes  $A_1$  et  $B_1$  sont stables à des fréquences voisines de 280 et 250  $\text{cm}^{-1}$ , pratiquement indépendantes de la température. Si on se réfère à la phase mère cubique, le "gel" des composantes  $[100]$  et  $[001]$  du mode initial FE (T01) dans la phase O, est en accord avec les distorsions de la maille cubique qui se produisent selon ces axes ; de même, la polarisation spontanée dirigée selon l'axe  $[101]$  dans la phase O provient de la condensation de dipôles électriques oscillants selon ces mêmes axes  $[100]$  et  $[001]$ .

Enfin à la transition O-R, la dernière composante du mode cubique FE, en l'occurrence le phonon  $B_2$  (T01) se stabilise brusquement. Dans la phase R, les trois composantes du mode FE (T01) sont dures : le mode double E (à 229  $\text{cm}^{-1}$ ) et le mode  $A_1$  (à 264  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces phonons gardent une fréquence presque constante dans toute la gamme de température étudiée. Pour cette transition aussi, le "gel" des trois composantes molles du mode FE de la phase cubique est cohérent avec l'apparition d'une phase à structure rhomboédrique et d'une polarisation permanente selon  $\langle 111 \rangle$ .

## B.2. Le mécanisme displacif en question.

A première vue, cette description attrayante des transitions de phases successives de  $\text{KNbO}_3$  semble cadrer parfaitement avec un modèle displacif. En particulier on montre que les déplacements statiques des ions qui ont lieu à la transition C-Q, conformément à la structure cristalline fournie par Hewat (1973 b) (Cf Chapitre III, § A), correspondent pratiquement à la condensation des amplitudes de vibration des ions associées au mode mou T01, calculées au Chapitre V. Une telle relation n'existe pas pour une transition de type ordre-désordre (Cf Chapitre I) ; le déplacement observé dans la phase la plus ordonnée provient dans ce cas d'un changement de la probabilité de présence d'un ion sur un site donné.

D'autre part, si on considère la polarisation spontanée qui constitue le pa-

ramètre d'ordre de la transition, un accord parfait est réalisé entre les valeurs expérimentales  $P_S$  (B) déduites de nos mesures de la biréfringence et celles calculées  $P_S$  (CE) à partir des valeurs des charges effectives qui dépendent uniquement des fréquences des modes de vibration internes du réseau. On retrouve par conséquent une grandeur macroscopique à l'aide d'un calcul n'utilisant que des données microscopiques. Ce résultat prouve qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer dans le cas de  $\text{KNbO}_3$  un moment dipolaire supplémentaire lié à un réarrangement des ions dans la phase basse température, comme dans le cas d'un mécanisme ordre-désordre.

Néanmoins, on peut remarquer plusieurs paradoxes dans le cadre d'une description des transitions de phase de  $\text{KNbO}_3$  selon le modèle purement displacif. En premier lieu, on peut noter que la fréquence du mode mou ne tombe jamais à zéro, quelle que soit la phase considérée. Au contraire, lorsque la température diminue, la décroissance de la fréquence du phonon T01 s'effectue continuellement à travers les transitions successives C-Q et Q-O, en dépit du caractère 1er ordre de celles-ci. En fait, cette continuité ou pseudocontinuité se produit pour tous les phonons polarisés selon une direction molle, c'est-à-dire selon un axe conservé par les transitions. Elle concerne par conséquent tous les trois modes cubiques  $F_{1u}$  ainsi que les phonons quadratique E et orthorhombique  $B_2$  correspondants. Pour tous ces phonons, la pseudo-continuité n'a pas lieu uniquement pour la fréquence, mais aussi pour les autres caractéristiques : force d'oscillateur et amortissement (Cf figures 4.43 et 4.44) excepté  $\gamma_S$ . A l'opposé, le caractère 1er ordre de chaque transition implique des discontinuités dans les caractéristiques  $\omega$ ,  $\gamma$ , S entre les modes cubiques  $F_{1u}$ , quadratiques  $A_1$ , orthorhombiques  $A_1$  et  $B_1$  et rhomboédriques E et  $A_1$  (Cf figures 4.41 a, b).

Dans un modèle displacif, l'annulation de  $\Omega_S$  à la transition constitue la condition nécessaire pour que le réseau devienne instable par rapport à la vibration molle et que se produise une transition vers une phase plus stable (Cf Chapitre I, Chapitre II § E). Comme cette fréquence  $\Omega_S$  n'atteint pas la valeur 0, il n'existe pas à proprement parler de "gel" du mouvement des ions dans des déplacements statiques. Néanmoins, la condition énoncée ci-dessus n'est effectivement valable que dans le cas d'une transition du 2ème ordre entre deux phases compatibles. Une transition du 1er ordre a lieu, elle, avant que la fréquence du mode mou ne tombe à zéro ; mais dans ce cas  $\Omega_S$  peut être extrapolée à zéro pour la température de métastabilité  $T_0$  de la phase haute symétrie (Cf Annexe A). Cette température  $T_0$  est reliée à la température effective de la transition  $T_1$  par l'intermédiaire de l'équation

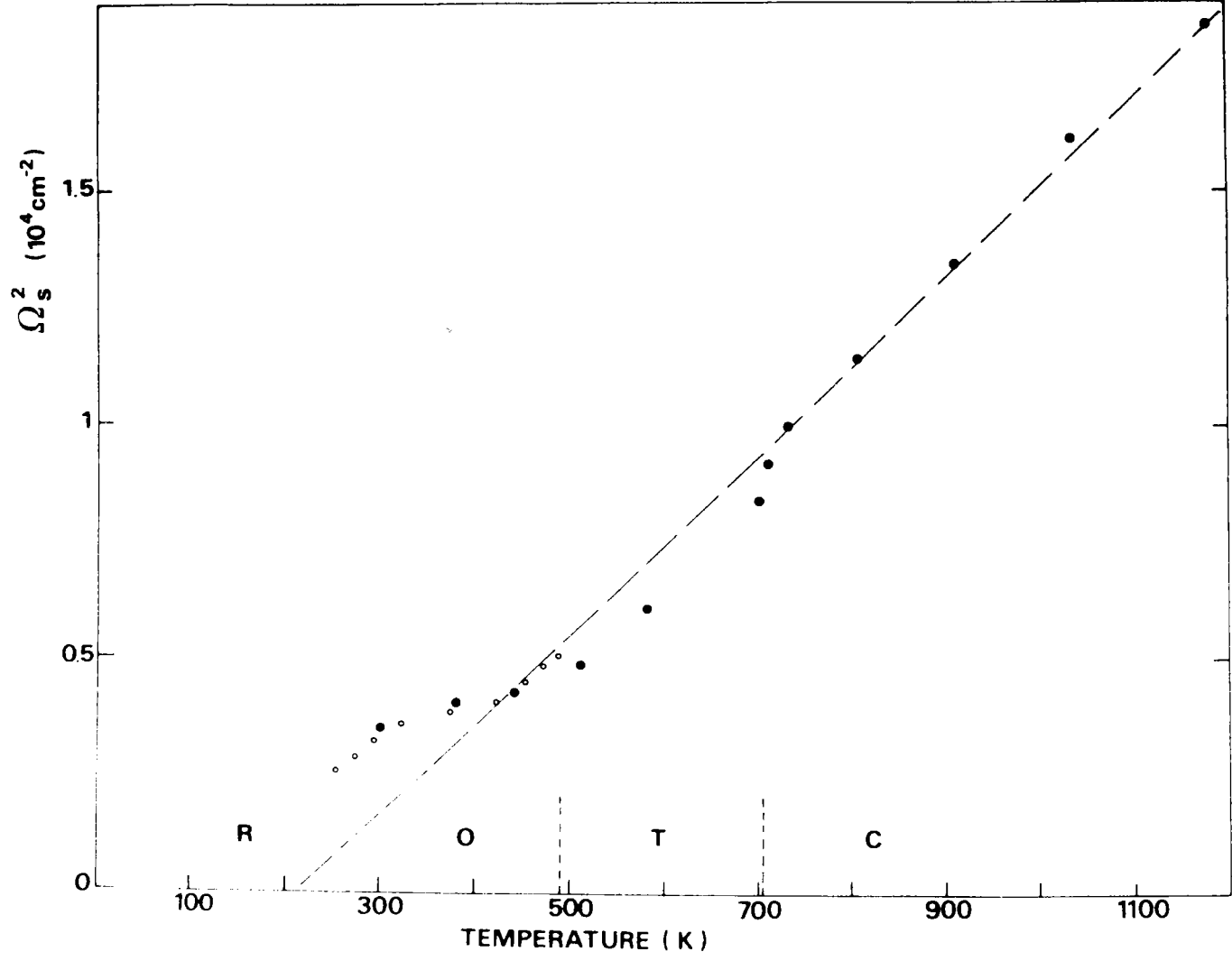


FIGURE 6.7 : Dépendance en température du carré de la fréquence du mode mou  $\Omega_s^2$  à travers les transitions successives. Les cercles pleins représentent nos mesures tandis que les points blancs correspondent aux résultats de Quittet et al (1981). La ligne en pointillés provient d'une extrapolation linéaire des valeurs obtenues dans la phase cubique.

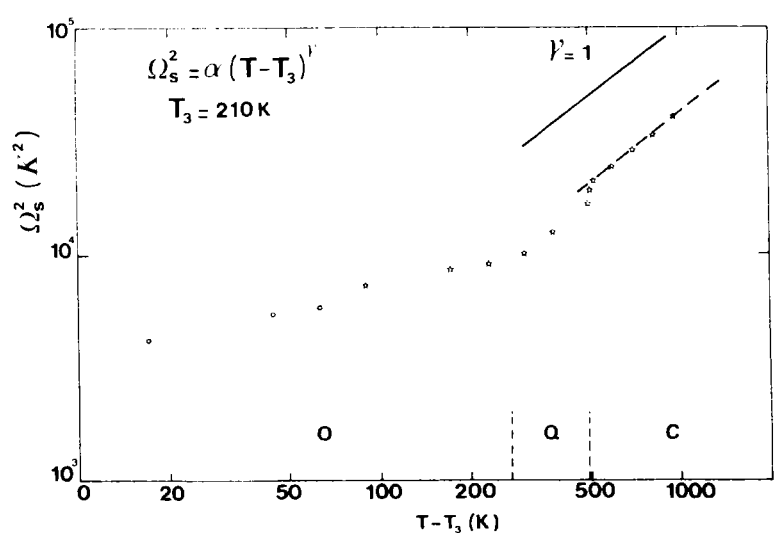


FIGURE 6.8 : Représentation en coordonnées logarithmiques de  $\Omega_s^2 = \alpha (T - T_3)^\gamma$  avec  $T_3 = 210 \text{ K}$ . On trouve  $\alpha = 39 \text{ K}$  et  $\gamma = 1$ . Les croix correspondent à nos résultats, les ronds à ceux de Quittet et al (1981).

A.45. Pour  $\text{KNbO}_3$  seule la transition du 1er ordre C-Q pourrait être analysée selon ce modèle. Or la fréquence  $\Omega_S$  du mode mou sature pour  $T_1$  à la valeur de  $96 \text{ cm}^{-1}$ .

Par conséquent, on ne peut raisonnablement invoquer le caractère 1er ordre de la transition pour expliquer la non-nullité de la fréquence  $\Omega_S$  pour  $T = T_1$ . On décrit sur la figure 6.7 la variation en température de  $\Omega_S^2$ ; on constate que dans la phase cubique  $\Omega_S^2$  suit un comportement linéaire et peut être extrapolé à la valeur zéro pour une température proche de celle ( $T_3$ ) de la dernière transition, la transition O-R. Les valeurs de  $\Omega_S^2$  dans les phases Q et O dévient légèrement de cette loi linéaire. D'autre part, en représentant en coordonnées logarithmiques la variation de  $\Omega_S^2$  (en  $\text{K}^2$ ) en fonction de  $(T - T_3)$  dans la phase cubique selon la relation :

$$\Omega_S^2 = \alpha (T - T_3)^\gamma \quad (6.34)$$

on met en évidence un exposant critique  $\gamma = 1$  avec une pente  $\alpha = 39 \text{ K}$ . Ce résultat est reporté sur la figure 6.8. Par conséquent, d'après sa dépendance en température dans la phase cubique, le mode mou ne devrait induire que la seule transition C-R. C'est en considérant cette transition (fictive) que le mode mou suit un comportement classique (Landau). Ce résultat est à rapprocher de la continuité observée le long de l'axe mou [010] à travers les transitions successives C-Q et Q-O. On reviendra plus loin sur cette particularité.

La faible variation en température de la fréquence des modes T01 durs dans les phases FE est également non conforme à la description usuelle d'une transition displacive. Bien qu'effectivement le caractère fortement 1er ordre des transitions puisse être avancé ici, on peut remarquer que la polarisation spontanée qui est reliée à ces phonons durs ne suit pas un comportement classique en température (Cf § A.2/b).

### B.3. Evolution de l'anharmonicité au voisinage des transitions de phase.

Autant que la décroissance continue de sa fréquence  $\Omega_S$ , l'amortissement particulièrement grand du mode mou  $\gamma_S$  constitue un résultat important de la dynamique de  $\text{KNbO}_3$  (Chapitre IV § D.3). On peut noter que l'amortissement  $\gamma_S$  constitue le seul paramètre présentant des discontinuités notables aux points de transition C-Q et Q-O (figure 4.45) parmi les différen-



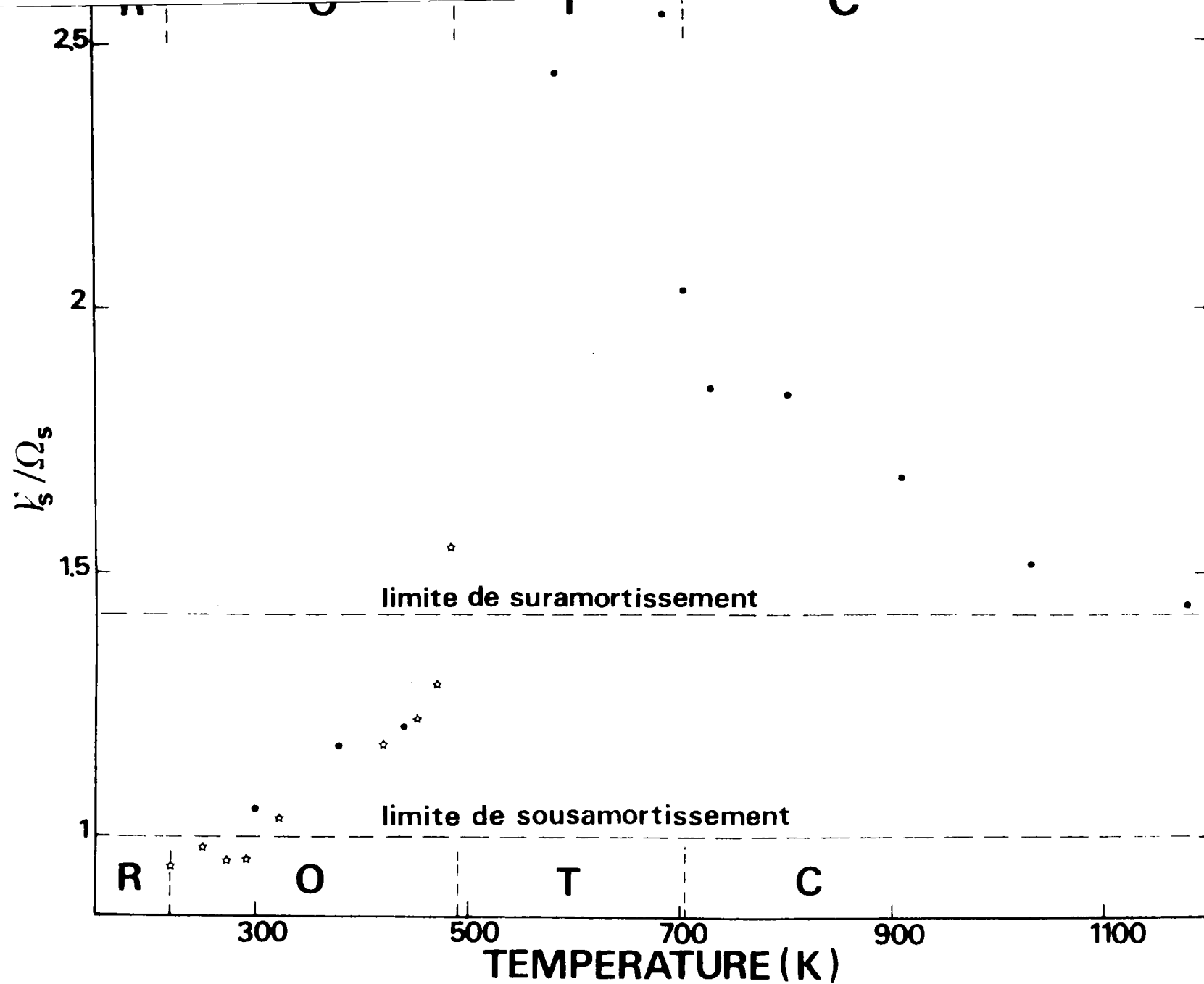


FIGURE 6.9 : Variation en température du rapport  $\gamma_s/\Omega_s$ . Les cercles pleins représentent les valeurs déduites de nos mesures. Les étoiles correspondent aux résultats Raman obtenus par Quittet et al (1981) dans la phase O.

tes caractéristiques des phonons le long de l'axe mou. On a également remarqué qu'un fort amortissement se produit également pour les composantes dures du mode ferroélectrique T01 (figure 4.44).

Afin d'étudier l'évolution de l'anharmonicité (Cf Chapitre II § C) au voisinage des transitions successives de  $\text{KNbO}_3$ , on reporte sur la figure 6.9 la dépendance en température du rapport  $\gamma_s / \Omega_s$  pour le mode mou. On remarque que le mode mou est sous-amorti ( $\gamma_s / \Omega_s < 1$ ) à partir de la transition O-R jusqu'à la température ambiante. Par contre, il est suramorti ( $\gamma_s / \Omega_s > \sqrt{2}$ ) dans toute la gamme de température couvrant la phase cubique ; toutefois, il a tendance à redevenir sous-amorti à très haute température. Enfin, le mode mou peut être qualifié d'hyperamorti ( $\gamma_s / \Omega_s > 2$ ) dans la phase quadratique ainsi qu'au voisinage immédiat de la transition C-Q. Le comportement de  $\gamma_s / \Omega_s$  en fonction de la température présente de très nettes divergences lorsque les transitions de phase C-Q et Q-0 sont approchées par valeurs croissantes ou décroissantes. A l'opposé, le rapport  $\gamma_s / \Omega_s$  décroît au voisinage de la transition O-R. Ces résultats montrent un accroissement notable des effets anharmoniques à proximité des transitions C-Q et Q-0.

Afin d'interpréter ces résultats, nous discutons ici du comportement du mode mou près des transitions de phase selon la forme de l'oscillateur qui lui correspond ; à cette fin, nous reprenons ici les diverses solutions de la fonction réponse du cristal (Cf Chapitre II, §C).

(i) le mode mou requiert la forme d'un oscillateur faiblement ou non amorti (Cf équation 2.74).

C'est le cas envisagé dans la théorie même des transitions displacives selon Cochran (1960, 1961). La fréquence du mode mou  $\Omega_s$  est un pôle réel de la susceptibilité diélectrique. Sa variation en température lorsque la transition est approchée est donnée sur le schéma a de la figure 6.10.

(ii) le mode mou présente la forme d'un oscillateur amorti (Cf équation 2.79). Le mode mou possède une fréquence complexe (Cf équation 2.78)

$$\Omega_{\pm}^* = \pm \left[ \Omega_s^2 - \gamma_s^2 / 4 \right]^{\frac{1}{2}} - i \gamma_s / 2 \quad (6.35)$$

C'est effectivement la fréquence pseudoharmonique  $\Omega_s$  qui est déterminée à partir de nos mesures infrarouges, Raman ou neutroniques (Cf équations 4.2, 4.20) et non pas la fréquence harmonique  $\tilde{\Omega}_s$  correspondant à la partie réelle du pôle complexe de la susceptibilité diélectrique :

$$\tilde{\Omega}_s = \left[ \Omega_s^2 - \gamma_s^2 / 4 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.35')$$

Le comportement du mode mou dans le plan complexe est reporté dans ce cas sur la figure 6.10 b.

(iii) le mode mou correspond davantage à un relaxateur qu'à un oscillateur ( $\gamma_S / \Omega_S > 2$ ).

Dans ce cas le mode mou présente une fréquence imaginaire (Cf équation 2.80) :

$$\Omega_{\pm}^* = i \left[ -\frac{\gamma_S}{2} \pm \left( \frac{\gamma_S^2}{4} - \Omega_S^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (6.36)$$

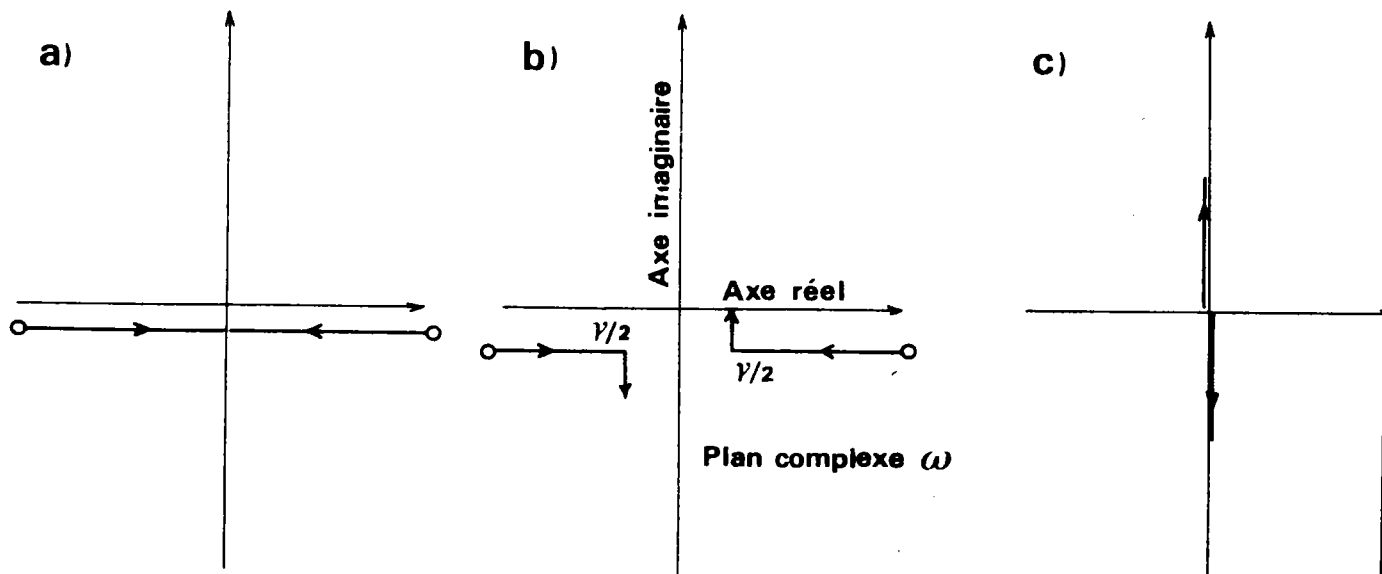
Le mode mou ne peut alors plus être distingué d'un mode de relaxation (Debye) ; il est caractérisé par le temps de relaxation  $\tau = \gamma_S / \Omega_S^2$  qui diverge au point de transition. Le comportement correspondant est schématisé sur la figure 6.10 c.

Lorsqu'on envisage une transition de phase, il est difficile de distinguer parfois entre les trois situations extrêmes. Ainsi si on considère la description (ii), il existe toujours une température au voisinage de la transition pour laquelle l'amortissement  $\gamma_S$  qui augmente devient supérieur au double de la fréquence  $\Omega_S$  qui elle décroît. On se trouve alors dans le cas (iii). Par conséquent, il existe toujours une plage de température pour laquelle le comportement dynamique d'un composé passe d'un régime plutôt displacif à un régime correspondant davantage au mécanisme ordre-désordre. L'écart qui sépare ce changement de régime de la température de transition est d'autant plus petit que l'anharmonicité (donc  $\gamma_S$ ) est faible. Mais en principe, ce changement de régime (crossover) doit toujours exister.

Si on considère à présent les diverses transitions de phase de  $\text{KNbO}_3$ , on remarque que leur classification selon les modèles (i), (ii) et (iii), est des plus délicate. Seule une transition directe C-R pourrait correspondre au schéma (i). La description de la transition O-R se situe de façon intermédiaire des situations (i) et (ii). La transition C-Q semble davantage correspondre au modèle (ii) avec un crossover vers la situation (iii) près de la température de la transition  $T_1$ . Dans ce cas, la partie réelle  $\Omega_S$  du pôle tend bien vers zéro à la température  $T = 710 \text{ K}$  correspondant au crossover entre les deux régimes, mais la fréquence renormalisée  $\Omega_S$  du mode mou est bien trop élevée ( $96 \text{ cm}^{-1}$ ) pour qu'un mécanisme displacif soit proposé. Ceci montre que le comportement du mode mou décrit par la situation (ii) correspond nécessairement à un mécanisme transitionnel particulier. Enfin on peut remarquer que dans la phase Q le mode mou suit la situation dé-

crite par le troisième cas.

L'analyse des résultats obtenus au voisinage des transitions de phase de  $\text{KNbO}_3$  selon les trois modèles schématiques indique que, lorsque l'anharmonicité augmente, le système displacif évolue vers un mécanisme voisin de celui utilisé d'habitude pour décrire les transitions de type ordre-désordre. Toutefois, il faut remarquer que, bien que la fréquence  $\Omega_S$  ne respecte pas le comportement requis pour une transition purement displacive, le temps de relaxation  $\tau = \gamma_S / \Omega_S^2$  ne satisfait pas non plus aux conditions d'une transition ordre-désordre. En effet, la valeur de  $\tau$  calculée dans la phase C devrait diverger à la température correspondant à la transition O-R, comme c'est également le cas de l'inverse de la fréquence du mode mou  $\Omega_S^{-2}$  (figure 6.7). Dans la phase Q, le temps  $\tau$  continue à augmenter lorsque la température décroît, comme dans la phase C. Par contre, dans la phase O, l'allure est inversée puisque  $\tau$  diminue avec la température. Or dans le cadre d'un mécanisme ordre-désordre on s'attendrait à une (quasi) divergence de  $\tau$  à chacune des transitions successives. Par conséquent il semble que le mécanisme des transitions de  $\text{KNbO}_3$  soit plus complexe et intermédiaire entre les deux situations classiques.



**FIGURE 6.10** : Comportement du mode mou près d'une transition de phase selon la forme requise par la forme de l'oscillateur associé :

- a) oscillateur faiblement amorti
- b) oscillateur amorti
- c) relaxateur ou oscillateur hyperamorti.

## C. PROPRIETES DIELECTRIQUES ET TRANSITIONS DE PHASE.

Dans ce paragraphe, nous calculons la variation en température de la constante diélectrique du réseau à partir de la relation de Lyddane-Sachs-Teller. Après avoir discuté des diverses mesures diélectriques reportées dans la littérature, nous comparons les valeurs expérimentales avec celles déduites du calcul. Enfin, nous proposons une interprétation du "désaccord" qui est observé pour un certain domaine de température.

### C.1. Calcul de la constante diélectrique du réseau.

On détermine dans chaque phase, pour chaque température étudiée, la constante diélectrique  $\epsilon$  à l'aide de la relation de Lyddane-Sachs-Teller.

$$\epsilon_{\alpha}(\text{res}) = \epsilon_{\alpha}(\infty) \prod_{\text{J}} \frac{\Omega^2(\text{LOj})_{\alpha}}{\Omega^2(\text{TOj})_{\alpha}} \quad (6.37)$$

où  $\alpha$  désigne la direction particulière le long de laquelle on calcule la constante diélectrique ;  $\epsilon_{\alpha}(\infty)$  constitue la constante diélectrique optique le long de ce même axe  $\alpha$ .

Les fréquences des phonons TO et LO sont celles déduites de nos mesures de spectroscopie neutronique, Raman et infrarouge (Cf figures 4.41 a, b). On prend comme valeur de  $\epsilon_{\alpha}(\infty)$  le carré de l'indice de réfraction  $n$  mesuré par Wiesendanger (1970) en fonction de la température. La constante diélectrique ainsi calculée est communément appelée constante diélectrique statique car elle est obtenue en faisant  $\omega = 0$  dans l'expression de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  (équation 4.20). Nous préférons l'appeler ici constante diélectrique du réseau pour des raisons qui apparaîtront clairement par la suite.

On peut également accéder à  $\epsilon(\text{res})$  à partir des valeurs des forces d'oscillateurs et de la règle de somme (Cf équation 2.132').

$$\epsilon_{\alpha}(\text{res}) = \epsilon_{\alpha}(\infty) + \sum_{\text{J}} S_{\text{J},\alpha} \quad (6.38)$$

ou à partir du niveau de réflexion basse fréquence  $R_0$  (Cf équation 4.33) :

$$\epsilon_{\alpha}(\text{res}) = \left| \frac{1 + \sqrt{R_0}}{1 - \sqrt{R_0}} \right|^2 \quad (6.39)$$

Bien entendu comme les relations 6.37, 6.38 et 6.39 sont étroitement liées et issues des mêmes mesures (Cf Chapitre IV, § C.1) elles fournissent des résultats pratiquement identiques.

Dans la phase cubique, la constante diélectrique  $\epsilon(\text{res})$  est déterminée au moyen des fréquences TO et LO des seuls modes  $F_{1u}$  ;  $\epsilon(\text{res})$  est évidemment isotrope :

$$\epsilon(\text{res}) = \epsilon(\infty) \prod_{j=1}^3 \frac{\Omega^2(F_{1u}/LO_j)}{\Omega^2(F_{1u}/TO_j)} \quad (6.40)$$

Par contre, la constante diélectrique est anisotrope dans les phases FE et il y a lieu de considérer plusieurs valeurs selon la direction de la polarisation. Ainsi dans la phase Q, on distingue la valeur selon l'axe polaire c de celle obtenue dans le plan perpendiculaire à c :

$$\epsilon_b(\text{res}) = \epsilon_c = \epsilon_c(\infty) \prod_{j=1}^3 \frac{\Omega^2(A_1/LO_j)}{\Omega^2(A_1/TO_j)} \quad (6.41)$$

$$\epsilon_1(\text{res}) = \epsilon_a(\epsilon_b) = \epsilon_1(\infty) \prod_{j=1}^4 \frac{\Omega^2(E/LO_j)}{\Omega^2(E/TO_j)} \quad (6.42)$$

De même dans la phase O, on discerne trois constantes diélectriques différentes selon les axes orthorhombiques  $a'$ ,  $b' = b$ ,  $c'$  ; ces constantes sont notées respectivement  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$  et  $\epsilon_c$  et sont fournies par les relations suivantes :

$$\epsilon_a(\text{res}) = \epsilon_a(\infty) \prod_{j=1}^4 \frac{\Omega^2(B_1/LO_j)}{\Omega^2(B_1/TO_j)} \quad (6.43)$$

$$\epsilon_b(\text{res}) = \epsilon_b(\infty) \prod_{j=1}^3 \frac{\Omega^2(B_2/LO_j)}{\Omega^2(B_2/TO_j)} \quad (6.44)$$

$$\epsilon_c(\text{res}) = \epsilon_c(\infty) \prod_{j=1}^4 \frac{\Omega^2(A_1/LO_j)}{\Omega^2(A_1/TO_j)} \quad (6.45)$$

Quelques résultats caractéristiques obtenus sont reportés sur le tableau 6.c. La détermination du comportement de la constante diélectrique

T (K)	$\epsilon$	1 ( $1.5 \cdot 10^3$ Hz)	2 ( $10^5$ Hz)	3 ( $10^8$ Hz)	4 ( $10^4$ Hz)	5 ( $10^4$ Hz)	6 ( $10^4$ Hz)	7 ( $10^6$ Hz)	8 ( $10^6$ Hz)	9 $\epsilon$ (réseau)	
Phase 0	300	} $\epsilon_a$	160	140	37					38	
			} $\epsilon_b$	1 000	1 200	780					730
				} $\epsilon_c$	55	40	24				
	490	} $\epsilon_a$			1 000		72				
			} $\epsilon_b$		700		610				
				} $\epsilon_c$	125		-				
Phase 0	510	} $\epsilon_{\perp}$					2 500				463
			} $\epsilon_{//}$				290				-
	585	} $\epsilon_{\perp}$				950				370	
			} $\epsilon_{//}$			400				21	
	685	} $\epsilon_{\perp}$				750				268	
			} $\epsilon_{//}$			1 000				22	
Phase 0	710	$\epsilon$					4 310	5 000	2 810	3 300	240
	730	$\epsilon$						2 380	2 600	224	

**TABLEAU 6.c** : Valeurs de la constante diélectrique pour diverses fréquences et différentes températures.  
 Références : (1) Wiesendanger (1970) ; (2) Fukuda et al (1974) ; (3) Wiesendanger (1970) ; (4) Günter (1976 b) ;  
 (5) Shirane et al (1954a) ; (6) Triebwasser (1956) ; (7) Yanovskii (1980) ; (8) Handerek et al (1979) ;  
 (9) Notre travail :  $\epsilon$  (res) déduit de la relation de L S T (équation 6.37).

le long d'une direction particulière dans une phase donnée nécessite la connaissance précise de la dépendance en température de tous les modes TO et LO polarisés selon cette direction. Aussi en raison d'un certain manque de données dans les phases O et Q (Cf Chapitre IV, § B et C), la variation en température de la constante diélectrique n'a pu être bien établie que le long de la direction molle [010] dans les phases C, Q et O. Cette constante diélectrique concerne la constante isotrope  $\epsilon(\text{res})$  de la phase C, la constante  $\epsilon_{\perp}(\text{res})$  de la phase Q et la constante  $\epsilon_b(\text{res})$  de la phase O. Cette constante diélectrique particulière est en principe la plus intéressante car elle est supposée être connectée à l'apparition des phases successives, selon la théorie de Landau (Cf Annexe A).

Le comportement en température de  $\epsilon(\text{res})$  à travers les différentes transitions de phase est reproduit un peu plus loin sur la figure 6.12. On remarque que la constante  $\epsilon(\text{res})$  présente un accroissement faible mais continu de sa valeur lorsque la température diminue ; ce résultat provient de la décroissance avec la température de la fréquence du mode ferroélectrique (T01) tandis que les fréquences des autres phonons sont pratiquement inchangées le long de la direction molle (Cf figures 4.41 a, b). D'autre part, aucun saut de  $\epsilon(\text{res})$  n'est observé à aucune des transitions C-Q et Q-O. Enfin on peut noter la similitude importante entre le comportement de  $\epsilon(\text{res})$  le long de l'axe mou et l'allure de la force d'oscillateur  $S_1$  correspondante dans la même gamme de température (Cf figure 4.43). Ceci s'explique aisément par le fait que, comme  $S_1$  est nettement plus grand que  $S_2$  et  $S_3$ , elle constitue la contribution la plus importante de  $\epsilon(\text{res})$  selon l'équation 6.38.

## C.2. Rappel des mesures de la constante diélectrique.

Afin de les comparer aux valeurs calculées  $\epsilon(\text{res})$ , nous rassemblons ici les principales mesures de  $\epsilon(\text{exp})$  reportées dans la littérature. Une comparaison directe entre  $\epsilon(\text{res})$  et  $\epsilon(\text{exp})$  n'est pas aisée à cause de la plus ou moins forte dispersion en fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . En effet, la constante  $\epsilon(\text{res})$  déduite de la relation de L-S-T (équation 6.37) correspond à la valeur de la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  obtenue pour des fréquences de l'ordre de  $10^{11}\text{Hz}$  ; il s'agit de confronter ces résultats à des mesures effectuées pour des fréquences voisines. Or la détermination expérimentale de  $\epsilon(\text{exp})$  à l'aide des techniques capacitives est réalisée à des fréquences ne pouvant aller que jusqu'à  $10^9 - 10^{10}\text{Hz}$ . D'autre



part, la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  possède plusieurs contributions différentes selon la fréquence d'excitation  $\omega$ . Ainsi à basse fréquence, la réponse diélectrique du cristal est fonction de l'existence de domaines ferroélectriques ; elle dépend également des résonances piézoélectriques, de la présence d'impuretés ou de défauts ou encore d'un quelconque désordre dans le cristal. Elle est sensible enfin à la contribution liée aux modes polaires de vibration ainsi qu'aux résonances électroniques. La constante diélectrique  $\epsilon(\text{res})$  que nous avons calculée ne tient compte que des deux dernières contributions (résonances phononiques entre  $10^{11}$  et  $10^{13}$  Hz et électroniques pour  $\omega > 10^{14}$  Hz). La dispersion en fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  explique par conséquent le grand éventail de valeurs de  $\epsilon(\text{exp})$  reportées pour une même température dans la littérature.

Nous passons à présent en revue les divers résultats expérimentaux dans les différentes phases dont certains sont reportés sur le tableau 6. c.

Dans la phase cubique, les mesures de  $\epsilon(\text{exp})$  obtenues près de  $T_1$  à  $10^4$  Hz ( $\epsilon = 4\ 300$ /Shirane et al 1954 a ;  $\epsilon = 5\ 000$ /Triebwasser 1956) sont nettement supérieures à celles effectuées pour  $10^6$  Hz ( $\epsilon = 2\ 800$ /Yanovskii 1980 ;  $\epsilon = 3\ 300$ /Handerek et al 1979). Cet écart important est dû à la contribution des résonances électromécaniques qui provoquent une augmentation notable de  $\epsilon(\omega)$  à basse fréquence. D'autre part, les différences constatées dans des mesures effectuées à la même température pour une même fréquence proviennent de l'effet de la pureté de l'échantillon ou de la méthode de croissance considérée. L'influence des impuretés sur la valeur de  $\epsilon(\text{exp})$  fut mise particulièrement en évidence par Yanovskii (1980) ; ainsi l'introduction de 0.1 % d'atomes de cerium dans  $\text{KNbO}_3$  permet de doubler pratiquement la valeur de  $\epsilon(\text{exp})$  à  $T_1$ . Dans tous les cas étudiés, l'effet des impuretés est d'accroître  $\epsilon(\text{exp})$  et de modifier de manière sensible le comportement en température (Yanovskii 1980). Handerek et al (1979) ont montré que les défauts d'oxygène ont un effet analogue sur la valeur et le comportement de la constante diélectrique. Toutefois il faut noter que  $\epsilon(\text{exp})$  présente une forte divergence lorsque  $T_C$  est approchée par valeurs positives quelle que soit la nature des impuretés (Yanovskii 1980).

Pour un cristal "pur" de  $\text{KNbO}_3$ ,  $\epsilon(\text{exp})$  obéit à la loi de Curie-Weiss (Cf Annexe A).

$$\epsilon(\text{exp}) = C / (T - T_0)^{\gamma} \quad (6.46)$$

où  $C$  est la constante de Curie et  $T_0$  est la température de métastabilité de la phase cubique qui est supposée différente de la température de la transition C-Q puisque celle-ci est du 1er ordre.

Un exposant critique  $\gamma = 1$  est obtenu ainsi que les valeurs ajustées suivantes de  $C$  et  $T_0$  :

$$\begin{array}{ll} C = 2.68 \cdot 10^5 \text{ K} & T_0 = 623 \text{ K} \\ C = 2.73 \cdot 10^5 \text{ K} & T_0 = 615 \text{ K} \\ C = 3.10 \cdot 10^5 \text{ K} & T_0 = 605 \text{ K} \end{array} \quad (6.46')$$

Ces valeurs sont fournies respectivement par Triebwasser et Halpern (1955), Yanovskii (1980) et Handerek et al (1979). Ces résultats relativement compatibles entre eux sont reportés sur la figure 6.11. La loi de Curie-Weiss est respectée dans la phase cubique jusqu'à environ 200 °C au-dessus de la transition. Un tel comportement classique de  $\epsilon(\text{exp})$  constitue un résultat important du point de vue du mécanisme transitionnel dans  $\text{KNbO}_3$ . Ce résultat est à confronter à la dépendance en température de la fréquence du mode mou  $\Omega_S$ . La fréquence  $\Omega_S$  ne suit pas une loi de type Curie-Weiss si on considère la transition C-Q ; par contre, un tel comportement est observé si on suppose la transition directe (fictive) C-R (Cf figure 6.8), et ce avec un exposant classique  $\gamma = 1$  (Cf § B.2). Nous reviendrons plus loin sur ces résultats (§ D).

Dans la phase quadratique nous disposons de mesures de la constante diélectrique  $\epsilon_{\perp}(\text{exp})$  à 10 kHz (Shirane et al 1954 a) et à 1 MHz (Handerek et al 1979), et à la fois des constantes  $\epsilon_{\parallel}(\text{exp})$  et  $\epsilon_{\perp}(\text{exp})$  pour 1 et 10 kHz (Wiesendanger 1974 ; Günter 1976 b). Des effets de dispersion en fréquence sont constatés comme dans la phase C. D'autre part, pour les expériences à 1 kHz (Wiesendanger 1974 ; Günter 1976 b)  $\epsilon_{\parallel}(\text{exp})$  et  $\epsilon_{\perp}(\text{exp})$  possèdent des valeurs identiques à 390 °C (près de la transition Q-C) tandis que les valeurs correspondantes  $\epsilon_{\parallel}(\text{res})$  et  $\epsilon_{\perp}(\text{res})$  sont nettement différentes (Cf tableau 6.c). Ce résultat montre indirectement l'importance des couplages piezoélectriques (à faible fréquence) pour la constante diélectrique  $\epsilon_{\parallel}(\omega)$  le long de l'axe dur.

Dans la phase orthorhombique enfin, les constantes diélectriques  $\epsilon_a(\text{exp})$ ,  $\epsilon_b(\text{exp})$  et  $\epsilon_c(\text{exp})$  ont été déterminées d'une part à basse fréquence (Uematsu et Fukuda 1971, Fukuda et al 1974) et dans une large gamme de fréquences d'autre part (Wiesendanger 1974). Les constantes  $\epsilon_a(\text{exp})$ ,  $\epsilon_b(\text{exp})$  et  $\epsilon_c(\text{exp})$  ont été mesurées en fonction de la température pour une fréquence de 1.6 kHz

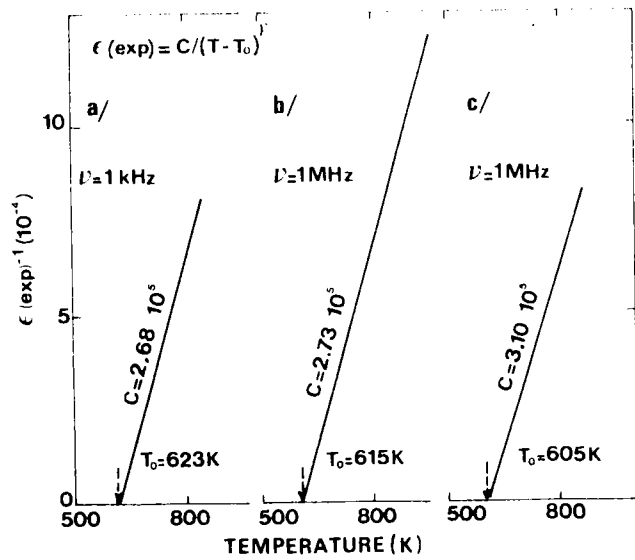


FIGURE 6.11 : Dépendance en température de la constante diélectrique mesurée dans la phase cubique :

$$\epsilon (\text{exp}) = C / (T - T_0)^\gamma \text{ avec } \gamma = 1.$$

Ces résultats proviennent des mesures de :

- a) Triebwasser (1956)
- b) Yanovskii (1980)
- c) Handerek et al (1979)

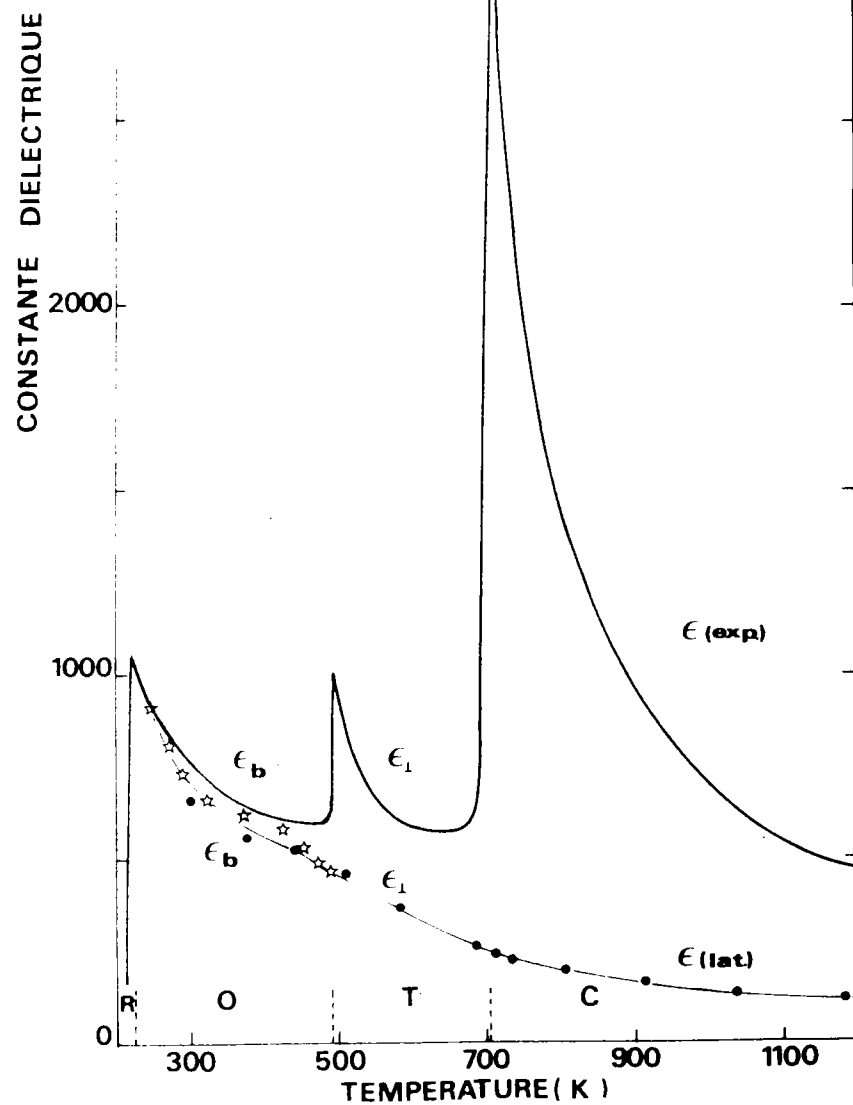


FIGURE 6.12 : Variation en température de la constante diélectrique adiabatique  $\epsilon (\text{exp})$  et de la constante diélectrique du réseau  $\epsilon (\text{res})$ . Ces résultats ne concernent que le comportement le long de l'axe mou. Les valeurs de  $\epsilon (\text{res})$  sont déduites des équations 6.40, 6.42 et 6.44 dans lesquelles sont introduits nos résultats expérimentaux (cercles pleins et ceux de Quittet et al (étoiles)). Les valeurs de  $\epsilon (\text{exp})$  proviennent des mesures de Yanovskii (1980) dans la phase C, de Handerek et al (1979) dans la phase Q et de Wiesendanger (1974) dans la phase O.

(Wiesendanger 1974). Les valeurs obtenues à température ambiante sont voisines de celles reportées à 10 kHz par Fukuda et al (1974) (Cf Tableau 6.c). Les trois constantes diélectriques furent également mesurées à température ambiante pour des fréquences allant de 100 à 300 MHz. Par contre leurs dépendances en température ne furent établies qu'à partir de celles obtenues à fréquence plus faible ainsi que des mesures des coefficients de couplage électromécanique. Comme dans les phases C et Q on constate que les valeurs à fréquence faible sont supérieures à celles mesurées à 100 MHz et qu'elles dépendent d'autre part plus fortement de la température. Enfin, le couplage piezoélectrique le long des directions dures est mis en évidence (Wiesendanger 1974).

Afin d'effectuer la comparaison avec les valeurs calculées  $\epsilon(\text{res})$  on choisit parmi les valeurs mesurées  $\epsilon(\text{exp})$  celles qui ont été déterminées pour les fréquences les plus élevées possibles, en tous cas supérieures aux résonances piezoélectriques. On parle dans ce cas de constante diélectrique adiabatique notée  $\epsilon^S(\text{exp})$  ou encore de constante diélectrique du cristal bloqué. Par conséquent, à côté des résultats  $\epsilon(\text{res})$  on reporte sur la figure 6.12 les mesures de Yanovskii(1980) dans la phase C, de Handerek et al (1979) dans la phase Q et de Wiesendanger (1974) dans la phase O. Seule la comparaison de la constante diélectrique le long de la direction molle [010] a pu être établie. Pour les autres constantes diélectriques, nous ne disposons que de peu de mesures au-dessus des résonances piezoélectriques.

### C.3. Comparaison entre $\epsilon(\text{res})$ et $\epsilon(\text{exp})$ .

La figure 6.12 révèle un désaccord important entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de la constante diélectrique, en particulier dans les phases C et Q. L'écart entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  augmente nettement lorsque les transitions C-Q et Q-O sont approchées. Par contre, il devient plus faible dans la phase O jusqu'à s'annuler pratiquement à la transition O-R.

Afin de mieux comprendre un tel désaccord, une première remarque s'impose au vu de ce qui vient d'être énoncé plus haut (§ C.2). L'écart observé entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  ne provient en fait que de la dépendance en fréquence de la constante diélectrique. Par conséquent, il nous semble impropre de parler de désaccord dans un tel cas puisque les constantes  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  n'ont pas été déterminées à la même fréquence. On ne compare pas en réalité des

valeurs calculées et des valeurs mesurées de la constante diélectrique dans les mêmes conditions ; c'est par abus de langage que l'on parle de constante diélectrique statique pour qualifier  $\epsilon(\text{LST})$ . En fait, cette constante caractérise la réponse du cristal  $\epsilon(\omega)$  pour des fréquences faibles comparées à celles correspondant à la constante diélectrique optique  $\epsilon(\infty)$  ( $\omega > 10^{14}$  Hz). Il est vrai que la relation de L-S-T (équation 6.37) est obtenue en faisant  $\omega = 0$  dans l'équation fournissant  $\epsilon(\omega)$  (équation 4.20) ; mais lors de l'établissement de cette équation on suppose explicitement que seules les excitations phononiques et électroniques sont à prendre en compte dans la réponse diélectrique  $\epsilon(\omega)$  du cristal.

Considérons à présent cette étude comparative du point de vue du mécanisme des transitions de phase. Chaque transition est clairement connectée à une quasi-divergence de  $\epsilon(\text{exp})$  :  $\epsilon(\text{exp})$  ne devient pas infini en raison du caractère 1er ordre des transitions. De toute évidence, la constante  $\epsilon(\text{res})$  ne peut rendre compte seule des fortes valeurs de  $\epsilon(\text{exp})$  ; sa contribution est même des plus faibles dans la phase C. La constante diélectrique  $\epsilon(\text{res})$  ne peut expliquer les énormes anomalies de  $\epsilon(\text{exp})$  observées aux points de transition, et par conséquent ne peut être reliée directement au déclenchement des transitions de phase successives. Cela n'est pas surprenant puisque la fréquence du mode mou ne s'annule pas aux transitions C-Q et Q-0 (§ B.2).

De la même manière que la présence de résonances piezoélectriques est la cause de la dispersion de  $\epsilon(\text{exp})$ , entre 1 kHz et 1 MHz, l'existence supposée de résonances supplémentaires entre 1 MHz (fréquence des mesures en phases C et Q) et  $10^{11}$  Hz explique l'écart entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$ . Ces résonances sont à l'origine des quasi-divergences de  $\epsilon(\text{exp})$  aux transitions C-Q et Q-0. A l'opposé de ce qui se produit près de ces transitions,  $\epsilon(\text{res})$  tend vers la valeur mesurée  $\epsilon(\text{exp})$  à une température proche de la transition O-R. La réponse du réseau rend compte donc seule de la valeur de la constante diélectrique à des fréquences supérieures aux résonances piézoélectriques. Ce résultat est à rapprocher du fait que la courbe  $\Omega_s^2(T)$  dans la phase cubique est extrapolée à 0 au voisinage de cette même transition de phase (§ B.2, figure 6.7).

#### C.4. Discussion.

##### a) La relation de LST en question.

Dans un premier stade on peut imaginer que l'écart constaté entre  $\epsilon$  (exp) et  $\epsilon$  (res) n'est qu'apparent. La différence pourrait ainsi survenir soit d'une définition incorrecte des fréquences  $\Omega_{TOj}^2$  et  $\Omega_{LOj}^2$  (fréquences harmoniques ou pseudo-harmoniques) entrant dans la relation de Lyddane-Sachs-Teller (équation 6.37), soit de la non validité de cette relation pour un cristal anharmonique. En effet, à l'origine, la relation de LST fut établie dans le cas harmonique pour un cristal cubique à un seul mode de vibration (Lyddane, Sachs et Teller 1941). Cette relation fut ensuite étendue au cas d'un cristal quelconque possédant plusieurs modes de vibration (Kurosawa 1961, Cochran et Cowley 1962). Dans chacune de ces études, ce sont les fréquences d'oscillateurs harmoniques supposés indépendants qui sont injectées dans la relation de LST. Par conséquent, les deux questions envisagées plus haut pour expliquer un écart apparent entre  $\epsilon$  (exp) et  $\epsilon$  (res) sont tout à fait équivalentes et posent le problème du lien entre l'anharmonicité non négligeable de  $\text{KNbO}_3$  dans les phases C et Q et ce désaccord.

La question de la définition des fréquences entrant dans la relation de LST est également posée à propos d'un désaccord analogue entre  $\epsilon$  (exp) et  $\epsilon$  (res) constaté pour  $\text{BaTiO}_3$  (voir par exemple Luspín et al 1980 et références citées). A l'aide de mesures Hyper-Raman dans la phase cubique de  $\text{BaTiO}_3$ , Vogt et al (1982) ont déterminé de manière précise des valeurs des paramètres  $\Omega_s$  et  $\gamma_s$  du mode mou nettement différentes de celles déduites préalablement par réflectivité infrarouge (Luspín et al 1980). Ainsi Vogt et al (1982) trouvent une fréquence extrapolée à zéro à une température proche de la température effective de la transition C-Q, en accord avec un modèle purement displacif de cette transition. Par suite, ils obtiennent des valeurs de  $\epsilon$  (res) calculées à partir de ces fréquences qui sont très proches des mesures expérimentales  $\epsilon$  (exp). Toutefois, en ajustant les profils de raies observées à l'aide d'un oscillateur amorti, ils obtiennent un rapport  $\gamma_s / \Omega_s$  très important, pouvant atteindre la valeur 8. Un tel ajustement est donc discutable puisque le rapport  $\gamma_s / \Omega_s$  obtenu correspond davantage à celui d'un relaxateur. D'autre part, cette remarque permet de mettre en doute le mécanisme displacif suggéré par les auteurs des mesures Hyper-Raman (Vogt et al 1982) si on se réfère à la description des différentes formes d'oscillateurs données précédemment (§ B.3). Il apparaît également évident que la fréquence  $\Omega_s$  introduite dans leurs calculs de  $\epsilon$  (res) n'est ni la fréquence harmonique, ni la fréquence quasi-harmonique.

Cette discussion sur laquelle nous reviendrons par la suite (§ D.4), montre toute l'acuité de la question concernant une définition correcte de la fré-

quence du mode mou entrant dans le calcul de  $\epsilon$  (res) (équation 6.37) : fréquence harmonique, fréquence renormalisée? Cette question est également importante pour  $\text{KNbO}_3$  puisque, même si on se trouve un rapport  $\gamma_s / \Omega_s$  moindre (Cf figure 6.9) que dans  $\text{BaTiO}_3$ , le mode mou consiste presque toujours en un oscillateur suramorti et même parfois à un relaxateur (Cf § B.3).

Afin d'essayer de répondre à ces questions, nous réécrivons la relation de LST dans le cas d'un cristal anharmonique, en envisageant successivement les différentes formes du mode mou (Cf § B.3).

On rappelle que la fonction diélectrique s'écrit de manière générale sous la forme (équation 2.67) :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + 4\pi \chi(\omega)$$

ou encore :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \prod_{j=1}^m \frac{\Omega_{LOj}^* - \omega}{\Omega_{TOj}^* - \omega} \quad (6.47)$$

où  $m$  est le nombre de zéros  $\Omega_{LOj}^*$  et de pôles  $\Omega_{TOj}^*$  dans le plan complexe  $\omega$ .

(i) le mode mou consiste en un oscillateur faiblement amorti. Les zéros et les pôles de  $\epsilon(\omega)$  peuvent être considérés comme purement réels. Ils sont donc situés sur l'axe réel de manière symétrique par rapport à l'origine :  $\Omega_{TO}^* = \pm \tilde{\Omega}_{TO}$  et  $\Omega_{LO}^* = \pm \tilde{\Omega}_{LO}$  (fréquences harmoniques). L'équation 6.47 devient alors la relation de LST (équation 6.37).

(ii) le mode mou correspond à un oscillateur amorti.

On rappelle que dans ce cas (Cf équation 6.34) le pôle de  $\epsilon(\omega)$  présente la forme :

$$\Omega_{TO}^* = \pm \tilde{\Omega}_{TO} - i \gamma_{TO} / 2$$

où la partie réelle du pôle complexe

$$\tilde{\Omega}_{TO} = \left[ \Omega_{TO}^2 - \gamma^2 / 4 \right]^{1/2}$$

consiste en la fréquence harmonique et le module du pôle  $\Omega_{TO}^2 = |\Omega_{TO}^*|^2$  correspond à la fréquence renormalisée par les effets anharmoniques.

Dans ce cas, les zéros et les pôles ne sont en général ni sur l'axe imaginaire, ni sur l'axe réel du plan complexe  $\omega$ . En injectant les solutions de ce type dans l'équation générale 6.47, on obtient :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \prod_{j=1}^n \frac{(\Omega_{LOj} - i \gamma_{LOj}/2 - \omega) (-\Omega_{LOj} - i \gamma_{LOj}/2 - \omega)}{(\Omega_{TOj} - i \gamma_{TOj}/2 - \omega) (-\Omega_{TOj} - i \gamma_{TOj}/2 - \omega)} \quad (6.48)$$

ou

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \prod_{j=1}^n \frac{\Omega_{LOj}^2 - i \omega \gamma_{LOj} - \omega^2}{\Omega_{TOj}^2 - i \omega \gamma_{TOj} - \omega^2} \quad (6.49)$$

où on a posé  $n = m/2$

On retrouve bien la forme de la relation de LST (équation 6.37) en faisant  $\omega = 0$  ; mais à présent ce sont les fréquences quasi-harmoniques  $\Omega_{TOj}$  et  $\Omega_{LOj}$  qui doivent être considérées à la place des fréquences harmoniques utilisées initialement lors de l'établissement de cette relation.

(iii) le mode mou est superamorti, il peut être décrit par un relaxateur.

Ce cas correspond à la condition  $\gamma_S / \Omega_S > 2$  (Cf § B.3).

Par suite le pôle de  $\epsilon(\omega)$  qui consiste au mode mou devient purement imaginaire ; on rappelle que sa forme est alors donnée par (Cf équation 6.36) :

$$\Omega_S^* \pm = i \left[ - \frac{\gamma_S}{2} \pm \left( \frac{\gamma_S^2}{4} - \Omega_S^2 \right)^{1/2} \right]$$

Si on injecte cette équation dans la relation générale 6.47 on retrouve l'équation 6.49, donc la relation de LST en faisant  $\omega = 0$ . Dans ce cas également, c'est le module  $\Omega_S$  du pôle complexe correspondant au mode mou qui doit être introduit dans l'équation 6.37.

La relation de L.S.T sous la forme de l'équation 6.37 est donc également valable dans le cas d'un cristal anharmonique à condition de prendre pour fréquences les valeurs des fréquences pseudoharmoniques des modes. La validité de la relation de L.S.T fut montrée à l'aide de traitements analogues par Barker (1967) et par Chaves et Porto (1973).

L'équation 6.49 qui fournit la forme de la fonction diélectrique dans le cas de modes amortis ou suramortis est également celle que nous avons utilisée pour ajuster le spectre expérimental de réflectivité infra-rouge (équation 4.20). Par conséquent, les fréquences  $\Omega_{TOj}$  et  $\Omega_{LOj}$  que nous avons déterminées et qui sont rassemblées sur les figures 4.41 a et b sont bien les fréquences pseudoharmoniques qui doivent intervenir dans la relation de L.S.T (équation 6.37). Par suite, on est bien obligé d'admettre



que l'écart constaté entre les valeurs de  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  est bien réel et constitue par là même une conséquence de la dispersion en fréquence de  $\epsilon(\omega)$ .

b) Origine de l'écart entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$ .

Il existe effectivement un écart entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  dû à des résonances supplémentaires dans la dispersion  $\epsilon(\omega)$  pour des fréquences  $\omega$  comprises entre  $10^7$  et  $10^{11}$  Hz. Quelle est la cause de ces résonances additionnelles d'intensité particulièrement importante au voisinage des transitions C-Q et Q-O ? Quelle peut être la raison d'une contribution moindre de ces résonances près de la transition O-R ?

On exclut bien entendu d'emblée l'influence des résonances piézo-électriques qui interviennent à des fréquences inférieures à celles correspondant aux mesures choisies de  $\epsilon(\text{exp})$ . Nous rejetons pour la même raison l'effet des domaines ferroélectriques ; en outre, cet effet est complètement inopérant près de la transition C-Q là où l'écart est le plus considérable. Les résonances supplémentaires dans la gamme de fréquence considérée ne peuvent par conséquent être provoquées que par un phénomène relaxationnel lié à des défauts, à des impuretés ou à un quelconque désordre à l'intérieur du cristal.

L'écart que nous avons constaté entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  n'est pas spécifique à  $\text{KNbO}_3$  ; il a par exemple été observé pour KDP (Tominaga et Urabe 1981) et  $\text{BaTiO}_3$  (Tominaga et Nakamura 1976, Scalabrin et al 1977) l'interprétation de cet écart a donné lieu à de multiples controverses et discussions pour ces composés ; ainsi plusieurs hypothèses ont été envisagées dans la littérature ; nous les confrontons ici au cas de  $\text{KNbO}_3$ .

Burns évoque l'effet du couplage des impuretés avec le mode mou et relie le cas de  $\text{BaTiO}_3$  à celui des solutions mixtes pour lesquels il existe un tel désaccord (Burns 1973, Burns et Scott 1973 a). L'effet des impuretés (ou des défauts) dans l'accroissement de  $\epsilon(\text{exp})$  a été évoqué plus haut. Cette contribution peut être considérable du point de vue quantitatif mais elle ne peut pas de toute évidence expliquer la différence (qualitative) entre les comportements en température de  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  :  $\epsilon(\text{res})$  subit les transitions successives sans discontinuité.

Il ne reste donc à envisager que la possibilité d'un mécanisme de

relaxation intrinsèque pour expliquer l'écart entre  $\epsilon$  (exp) et  $\epsilon$  (res) ; il pourrait être provoqué par des fluctuations de la position d'un ion entre plusieurs sites, ou par la réorientation d'un dipôle. Il n'existe malheureusement aucune preuve expérimentale directe pour conforter cette hypothèse. Les seules mesures diélectriques dans la gamme de fréquence qui nous intéresse ( $10^7$  Hz  $< 10^8$   $< 10^{10}$  Hz) ont été effectuées en phase orthorhombique sur un échantillon comprenant des domaines a' et c' (Shevchenko et al 1979). Il est vrai que ces auteurs indiquent une augmentation des pertes diélectriques pour une fréquence proche de  $10^9$  Hz mais il est délicat d'étendre ce résultat à la constante  $\epsilon_b$  qui est la seule que nous considérons dans notre étude comparative.

On peut toutefois prolonger la discussion en envisageant le cas de  $\text{BaTiO}_3$  qui présente de nombreuses analogies avec  $\text{KNbO}_3$  tant du point de vue dynamique (Luspin et al 1980 ; Scalabrin et al 1977) que du point de vue écart de constante diélectrique (Tominaga et Nakamura 1976, Tominaga et al 1981). En particulier une différence importante est observée dans la phase Q entre  $\epsilon_{//}$  (exp) (Wemple et al 1968) et  $\epsilon_{//}$  (res) (Scalabrin et al 1977). L'existence d'une contribution relaxationnelle supplémentaire dans  $\epsilon(\omega)$  fut prouvée expérimentalement par Turik et Shevchenko (1979) ; mais elle ne fut pas confirmée par les mesures postérieures de Clemens et al (1981). Ces derniers auteurs attribuent ce désaccord à la présence de domaines à  $180^\circ$  dans les premières expériences (Turik et Shevchenko 1979) et par suite excluent qu'un mécanisme de relaxation intrinsèque puisse avoir lieu dans un domaine de fréquence s'étendant de 0.1 à 6 GHz, limite supérieure de leurs mesures. On peut opposer que les arguments présentés par Clemens et al (1981) ne tiennent plus dans la phase cubique, là où justement se produit l'écart le plus important entre  $\epsilon$  (exp) et  $\epsilon$  (res).

On est bien obligé d'admettre l'existence de résonances supplémentaires liées à des processus relaxationnels dans la phase cubique bien qu'aucune preuve directe ne soit fournie par les mesures diélectriques. C'est bien le mécanisme réel des transitions de phase qui est ainsi posé. Par conséquent, la comparaison entre les valeurs expérimentales de la constante diélectrique adiabatique  $\epsilon$  (exp) et celles déduites de la relation de LST  $\epsilon$  (res) constitue un moyen d'accéder indirectement au mécanisme des transitions. Ainsi dans le cas de  $\text{PbTiO}_3$ , il n'existe aucun écart entre les valeurs de  $\epsilon$  (exp) et  $\epsilon$  (res) tandis qu'aucune dispersion de  $\epsilon(\omega)$  ne se produit au-dessous des fréquences phononiques (Turik et al 1979) et que la fréquence du mode

mou peut être extrapolée à zéro pour une température proche de celle de la transition C-Q (Burns et Scott 1973b). Cette transition du titanate de plomb apparaît selon ces critères comme l'exemple d'une transition displacive. Or pour  $\text{KNbO}_3$  il apparaît que ni le mécanisme displacif, ni le mécanisme ordre-désordre ne peuvent décrire de manière satisfaisante les transitions de phase. De nombreux arguments favorables ou opposés à chaque type de modèle ont été fournis précédemment (§ A, § B.2, B.3). Il apparaît de toute évidence que des phénomènes liés au mode mou et d'autres liés à des relaxations coexistent dans  $\text{KNbO}_3$ . Par suite, les deux mécanismes extrêmes sont concurrents. La dépendance en température du rapport  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$  reporté sur la figure 6.13 permet de suivre le changement de régime dominant, en comparant ce rapport à la valeur 1 correspondant au cas purement displacif. Au voisinage des transitions C-Q et Q-O approchées par valeurs positives ou négatives le mécanisme relaxationnel est prépondérant. Par contre dans la phase O, le système évolue d'un régime ordre-désordre à un régime displacif dominant lorsque la température diminue au voisinage de la transition O-R. Un "crossover" (changement de régime) inversé (ordre/désordre - displacif) se produit apparemment dans la phase C lorsque la température s'accroît puisque  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$  semble tendre vers 1 à des températures plus élevées que celles accessibles par nos expériences.

c) Relation de L S T généralisée.

La présence de relaxations de Debye dans la réponse basse fréquence explique la dispersion en fréquence entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$ . Par suite on peut exprimer une relation de LST généralisée qui tienne compte de ces excitations basse fréquence, en plus des résonances propres du réseau cristallin. Pour cela on suppose que dans la forme générale 6.47 de la fonction  $\epsilon(\omega)$ , il existe un pôle supplémentaire purement imaginaire ; par suite un zéro imaginaire doit également apparaître. On obtient alors

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \frac{i \gamma_L + \omega}{i \gamma_T + \omega} \prod_{j=1}^n \frac{\Omega_{LOj}^2 - i \omega \gamma_{LOj} - \omega^2}{\Omega_{TOj}^2 - i \omega \gamma_{TOj} - \omega^2} \quad (6.50)$$

$\epsilon(\omega)$  présente donc un nombre impair  $2n + 1$  de pôles ou de zéros ; le pôle imaginaire  $\gamma_T$  et le zéro imaginaire  $\gamma_L$  correspondent respectivement à la fréquence transverse et à la fréquence longitudinale de la relaxation

supplémentaire. L'équation 6.50 remplace par conséquent la relation 6.49 dans le cas où une relaxation se produit à fréquence plus basse que les fréquences caractéristiques des résonances phononiques.

La contribution électronique  $\epsilon(\infty)$  est considérée comme constante pour une réponse à une fréquence de l'ordre des fréquences phononiques. De la même manière, pour des fréquences bien inférieures aux fréquences caractéristiques des modes de vibration, la fonction  $\epsilon(\text{res})$  est supposée indépendante de la fréquence. L'équation 6.50 peut donc s'écrire :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\text{res}) \frac{\gamma_L / \gamma_T - i\omega / \gamma_T}{1 - i\omega / \gamma_T} \quad (6.51)$$

Si on fait  $\omega = 0$  dans l'équation 6.50 ou dans l'équation 6.51 on obtient une généralisation de la relation de L.S.T. :

$$\epsilon(0) = \epsilon(\text{res}) \frac{\gamma_L}{\gamma_T} = \epsilon(\text{res}) \frac{\tau_T}{\tau_L} \quad (6.52)$$

où  $\tau_T$  et  $\tau_L$  sont les temps de relaxation des modes relaxationnels transverse et longitudinal.

Cette relation de LST généralisée a été démontrée par Merten et Borstel (1976)

La forme analogue suivante fut obtenue par Chang (1976) :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{S_R}{1 - i\omega \tau_T} + \sum_j \frac{S_j \omega^2 \tau_{0j}}{\omega^2 \tau_{0j}^2 - \omega^2 + i\omega \gamma_{\tau_{0j}}} \quad (6.53)$$

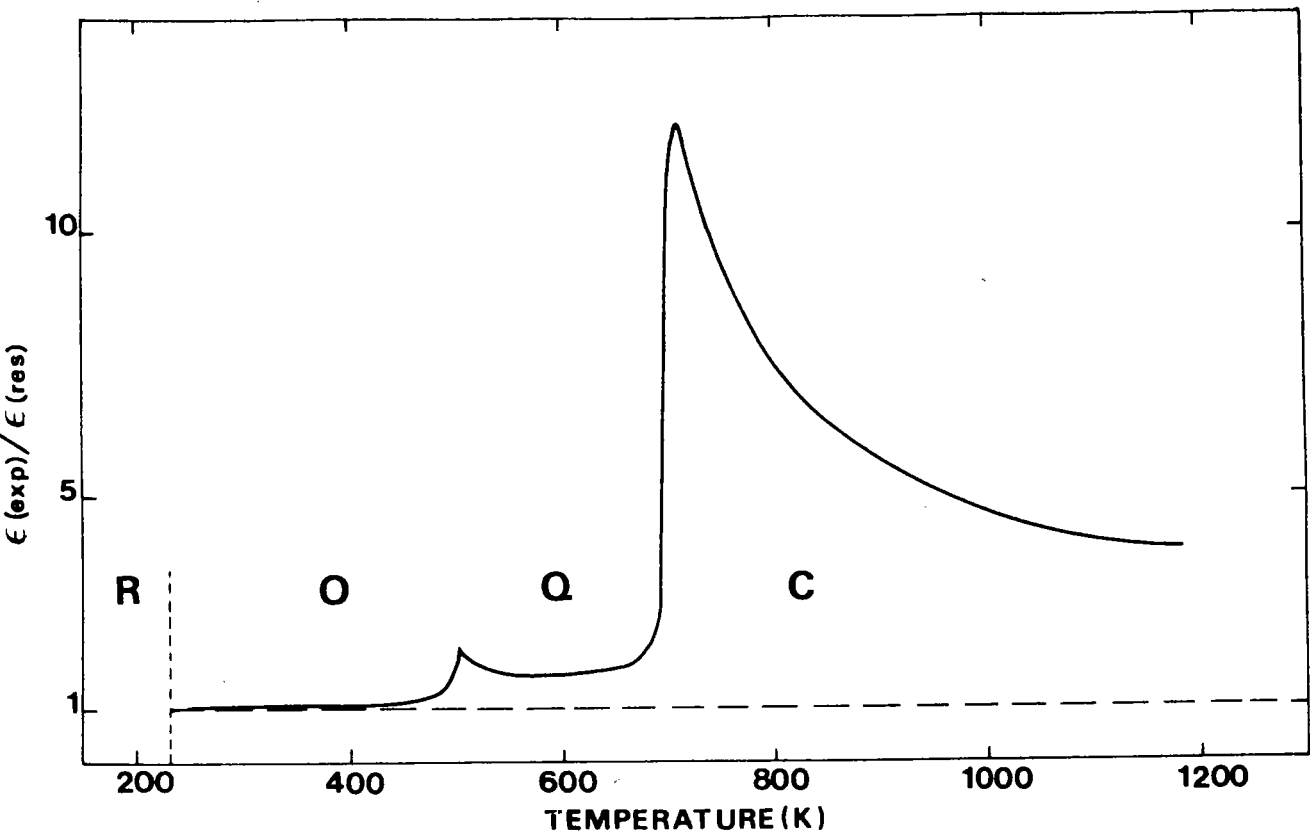
où  $S_R$  est l'intensité du relaxateur et  $S_j$  la force de chaque oscillateur  $j$ . Par suite :

$$\epsilon(0) = S_R + \epsilon(\text{res}) \quad (6.54)$$

Les équations 6.51 et 6.53 sont typiquement les relations utilisées dans le cas des transitions de phase ordre-désordre.

Comme  $\tau_T$  est toujours supérieur à  $\tau_L$  on constate au vu de l'équation 6.52 que la constante diélectrique statique ou la valeur de  $\epsilon(\omega)$  obtenue par les techniques capacitives sur un cristal bloqué peuvent être augmentées par la présence d'un mécanisme supplémentaire de relaxation. Puisque l'écart entre la réponse basse fréquence  $\epsilon(\text{exp})$  et la contribution  $\epsilon(\text{res})$  s'accroît dans

la phase cubique lorsque la température diminue au voisinage de la transition vers la phase Q, on peut s'attendre au vu des équations 6.52 et 6.54 que le temps de relaxation  $\tau_T$  ou l'intensité  $S_R$  augmente considérablement près de cette transition. Du point de vue spectroscopique, cela devrait impliquer l'observation d'un pic centré sur  $\omega = 0$  dont la largeur à mi-hauteur diminuerait ou dont l'aire intégrée augmenterait lorsque la température de transition est approchée (pic central). L'existence d'un pic central dynamique connecté aux diverses transitions de phase de  $\text{KNbO}_3$  sera discutée dans le prochain paragraphe.



**FIGURE 6.13** : Dépendance en température du rapport  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$  à travers les transitions successives le long de l'axe mou. La ligne  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res}) = 1$  est reportée afin de suivre le changement de régime dominant (displacif ou ordre-désordre).

#### D. PIC CENTRAL, ANHARMONICITE ET MECANISME DES TRANSITIONS.

Un mécanisme particulier des transitions de phase de  $\text{KNbO}_3$  est suggéré précédemment par le fait que plusieurs anomalies ne puissent être décrites par les modèles "classiques". Après avoir rappelé la théorie du pic central et énoncé les preuves de son existence dans  $\text{KNbO}_3$ , nous proposons un modèle de mécanisme transitionnel basé sur la coexistence d'un mode mou et de fluctuations liées à une composante centrale dynamique. Ce modèle permet de lever un certain nombre de contradictions reportées dans les paragraphes antérieurs. La formulation de ce modèle dépend de la transition de phase considérée.

##### D.1. Le pic central dans $\text{KNbO}_3$ .

###### a) Les limites des modèles classiques.

D'après les paragraphes précédents (§ A, B, C) il apparaît que ni le modèle displacif ni le mécanisme ordre-désordre ne peuvent rendre compte des diverses anomalies que présente  $\text{KNbO}_3$  au voisinage des transitions de phase. La situation est donc plus complexe que les descriptions simplifiées fournies au Chapitre I. Simultanément, certaines difficultés sont rencontrées dans l'exploitation des résultats expérimentaux à l'aide de la fonction réponse d'un oscillateur amorti, et des relations qui en découlent. Ainsi le modèle quasi-harmonique ne permet pas d'expliquer le comportement anormal de l'amortissement  $\gamma_s$  du mode mou en fonction de la température (§ B.3), ni l'écart de constante diélectrique observée en fréquence entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  (§ C.4). L'usage de l'approximation quasi-harmonique implique l'utilisation à la fois de la fonction réponse d'un oscillateur amorti et d'un modèle displacif de transitions de phase. De la même façon, l'utilisation d'un relaxateur à la place du mode mou n'est pas plus satisfaisante (§ A.1/f ; B.3).

Par conséquent, il est nécessaire de formuler un modèle différent des deux modèles extrêmes afin de comprendre le mécanisme des transitions successives de  $\text{KNbO}_3$ . Ce modèle implique simultanément l'usage d'une fonction réponse spéciale et d'un mécanisme physique particulier dans le déclenchement des transitions. Ce modèle repose sur la coexistence de phénomènes liés généralement de manière spécifique aux modèles displacif et ordre-désordre.

### b) Evidence de la présence d'un pic central dans $\text{KNbO}_3$ .

L'écart constaté pour la constante diélectrique  $\epsilon_b$  le long de l'axe mou entre les valeurs obtenues à des fréquences de l'ordre de 1 MHz et celles pour des fréquences de l'ordre de 100 GHz, implique l'existence de relaxations additionnelles dans le domaine de fréquence intermédiaire. On s'attend à ce que ces résonances supplémentaires donnent lieu à une raie centrale plus ou moins large dans le spectre obtenu lors d'une expérience de diffusion de lumière.

Effectivement, un pic central est observé par diffusion Raman dans la phase orthorhombique au voisinage de la transition O-Q (Cf figures 4.18, 4.20). Cette raie centrale présente une forme suffisamment diffuse pour être détectée à l'aide de notre spectromètre dans un large domaine de température. Sur le spectre de polarisation  $B_2$  le pic central peut être discerné de la diffusion Rayleigh et de la diffusion inélastique liée au mode mou pour les températures comprises entre 60 et 200 °C. Au delà de 200 °C (473 K), le pic central et la raie du mode mou sont confondus sous l'aspect d'une raie centrale qui s'élargit lorsque la température s'accroît à travers la transition O-Q et dans la phase Q (Cf figures 4.18, 4.23).

Cette diffusion de type quasi-élastique ne peut être causée par la présence de domaines ferroélectriques puisque la qualité monodomaine de l'échantillon utilisé lors de cette expérience a pu être parfaitement établie en déterminant le spectre Raman correspondant à la polarisation dure  $B_1$  (Cf figures 4.19, 4.20). Le pic central est également visible sur ce spectre, et ce de manière plus claire en raison de la disparition du mode mou pour cette polarisation. L'origine dynamique du pic central est par conséquent prouvée par cette expérience. D'autre part, si on se réfère à la dépendance en température du rapport  $\epsilon(\text{exp})/\epsilon(\text{res})$  (Cf figure 6.13), le pic central devrait présenter un comportement critique au voisinage des transitions de phase.

En plus de la preuve indirecte que constitue la différence entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  et de son observation directe près de la transition O-Q, la présence d'un pic central est également attendue à partir de la dépendance en température de l'amortissement  $\gamma_s$  du mode mou. En effet, tandis que la fréquence  $\Omega_s$  présente une continuité remarquable à travers les transitions successives C-Q et Q-O, le rapport  $\gamma_s/\Omega_s$  montre à chaque fois une allure divergente (Cf figure 6.9). On peut aussi noter une forte analogie entre les comportements en température respectifs des rapports  $\epsilon(\text{exp})/\epsilon(\text{res})$  et  $\gamma_s/\omega_s$ . Par suite l'augmentation de  $\gamma_s$ , donc de l'anharmonicité du mode mou, ne résulte

pas uniquement de l'effet de la température ; il apparaît aussi que les interactions normales du 3ème ordre ne peuvent rendre compte du comportement particulier de  $\gamma_s$  (dans le cadre de l'approximation du Chapitre IV, § D.3). Au contraire, ce comportement semble obéir près des transitions, à des effets critiques liés à d'autres interactions.

D.2. Rappel de la théorie du pic central.

a) Formalisme des modes couplés.

L'existence d'une composante centrale intense dans les spectres de diffusion implique la présence de fluctuations pour des fréquences inférieures aux fréquences caractéristiques des modes de vibration du réseau. Le pic central provient du couplage anharmonique de ces fluctuations avec le mode mou. Ces excitations basse fréquence peuvent correspondre à des fluctuations de position des ions, à des relaxations liées à des défauts ou impuretés, à des fluctuations de la densité des phonons, à des modes de diffusion interne des ions ou à des phonons acoustiques (pour une revue des différents cas, voir par exemple Blinc 1978).

De manière générale, l'intensité diffusée par le cristal soumis à l'action d'une sonde (lumière ou neutrons) s'écrit (Fleury 1972 et Annexe D) :

$$S(q, \omega) = \frac{-\hbar [n(\omega) + 1]}{\Pi} \text{Im } \chi(q, \omega) \quad (6.55)$$

où  $n(\omega)$  est la fonction de Bose et  $\chi(q, \omega)$  la fonction réponse globale du cristal qui peut se décomposer sous la forme :

$$\chi(q, \omega) = \sum_i \alpha_i \alpha_j \chi_{ij}(q, \omega) \quad (6.56)$$

où les indices  $i$  et  $j$  représentent les  $N$  degrés de liberté ( $i, j = 1 \dots N$ ) et  $\alpha_i$  le couplage du mode  $i$  avec la sonde expérimentale.

Si on ne considère, par exemple, que deux modes 1 et 2 on a :

$$\chi = \alpha_1^2 \chi_{11} + 2 \alpha_1 \alpha_2 \chi_{12} + \alpha_2^2 \chi_{22} \quad (6.57)$$

Si le couplage entre les modes 1 et 2 est négligeable, le terme croisé  $\chi_{12}$  est nul, et la réponse du mode  $i$  est simplement fournie par l'équation 2.76



(on se place à  $q = 0$ )

$$\chi_{ii}^{-1} = (\omega_i^2 - \omega^2 - i \omega \gamma_i) \quad (6.58)$$

Par suite le spectre de fréquence présente deux lorentziennes distinctes (pour  $\omega > 0$  et  $\omega < 0$ ).

Si par contre, le couplage est important la fonction réponse est fournie par la méthode des fonctions de Green (Cf Chapitre II § B.2). Les fonctions  $\chi_{11}$  et  $\chi_{22}$  sont à présent renormalisées tandis que la fonction  $\chi_{12}$  est non nulle. Ces fonctions couplées sont solutions de l'équation de Dyson (Cf équation 2.59).

$$\begin{pmatrix} \tilde{\chi}_{11} & \chi_{12} \\ \chi_{12} & \tilde{\chi}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 \\ 0 & \chi_{22} \end{pmatrix} \times \left\{ I - \begin{pmatrix} 0 & \beta_{12} \\ \beta_{12} & 0 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{12} & G_{22} \end{pmatrix} \quad (6.59)$$

où  $I$  est la matrice identité et  $\beta_{12}$  définit le couplage entre les modes. On obtient ainsi :

$$\tilde{\chi}_{ii} = \frac{\chi_{ii}}{1 - \delta^2 \chi_{11} \chi_{22}} \quad (6.60)$$

$$\chi_{12} = \chi_{21} = \frac{A \chi_{11} \chi_{22}}{1 - \delta^2 \chi_{11} \chi_{22}} \quad (6.60')$$

où  $i = 1$  ou  $2$  et  $\delta = \beta_{12}$

Si on se réfère à l'équation générale 2.83, l'équation 6.60 peut encore s'écrire :

$$\tilde{\chi}_{ii}^{-1} = \chi_{ii}^{-1} - \delta^2 \chi_{22} = \omega_i^2 - \omega^2 - i \omega \Pi(\omega) \quad (6.61)$$

où

$$i \omega \Pi(\omega) = \delta^2 \chi_{22}(\omega) + i \omega \gamma_1 \quad (6.61')$$

représente la self-énergie.

Il s'ensuit une renormalisation donc un déplacement de la fréquence quasi-harmonique du mode et un amortissement supplémentaire.

b) Formalisme de l'oscillateur amorti avec mémoire.

Dans l'équation du mouvement d'un oscillateur amorti (Cf équations 2.76 et 6.58) on introduit une fonction d'amortissement dépendant de la fréquence au lieu d'une constante d'amortissement, dans le cas d'un cristal très anharmonique (Mori 1965 et Chapitre II § B.2).

$$\ddot{Q}(t) = -\omega_0^2 Q(t) + E \exp(i\omega t) - \int_0^t \Gamma(t-t') \dot{Q}(t') dt' \quad (6.64)$$

- où :-  $\omega_0$  représente la fréquence harmonique de l'oscillateur représenté par la coordonnée généralisée  $Q(t)$
- le terme  $E \exp(i\omega t)$  décrit l'effet de l'action du champ électrique de fréquence  $\omega$  sur l'oscillateur
  - le dernier terme représente une force de retard qui inclut les diverses interactions entre phonons et donne lieu à l'amortissement ; cette force dépend non seulement de la vitesse  $\dot{Q}(t)$  du système au temps  $t$  considéré mais aussi des effets mémoires décrits par la fonction  $\Gamma(t-t')$ .

Si la fonction  $\Gamma(t-t')$  est donnée par une fonction de Dirac :

$$\Gamma(t-t') = \gamma_0 \delta(t-t') \quad (6.65)$$

on retrouve l'équation d'un oscillateur amorti, d'amortissement  $\gamma_0$  et de "mémoire nulle".

Si au contraire, on considère une fonction mémoire de la forme :

$$\Gamma(t-t') = \frac{\gamma_0}{\tau} \exp[-(t-t')/\tau] \quad (6.65')$$

on obtient un amortissement dépendant de la fréquence et un temps  $\tau$  de durée de la "collision" de l'oscillateur considéré avec d'autres modes (qui est nul dans le cas précédent).

En effet, en définissant la transformée de Laplace de la fonction mémoire par :

$$\Gamma(\omega) = \int_0^{\infty} \Gamma(t) e^{+i\omega t} dt = \frac{\gamma_0}{\tau} \frac{1}{1/\tau - i\omega} \quad (6.66)$$

et en écrivant la transformée de Fourier de  $Q(t)$  sous la forme :

$$Q(\omega) = E(\omega) / [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma(\omega)] \quad (6.67)$$

on obtient la fonction réponse suivante :

$$\chi(\omega) = \frac{Q(\omega)}{E(\omega)} = [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma(\omega)]^{-1} \quad (6.68)$$

ou encore :

$$\chi(\omega)^{-1} = [\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega\gamma_0}{1 - i\omega\tau}] \quad (6.69)$$

On retrouve ainsi une forme analogue à l'équation 6.61 précédente déduite d'un formalisme avec modes couplés. La différence entre ces deux équations provient du fait que dans le cas des modes couplés la fonction amortissement  $\Gamma(\omega)$  se sépare en une contribution représentant l'amortissement normal dû aux interactions phonon-phonon et un second terme provenant du couplage avec une relaxation de Debye. On peut toujours séparer de façon formelle la fonction  $\Gamma(\omega)$  en deux parties, dont une seule dépend de la fréquence et qui correspondrait à une fluctuation qui n'est pas toujours spécifiée. Coombs et Cowley (1973) ont fourni une formulation de cette fonction  $\Gamma(\omega)$  qui correspond aux diverses interactions basse fréquence.

L'équivalence du modèle à modes couplés avec la description de l'oscillateur amorti avec mémoire montre que la séparation de  $\Gamma(\omega)$  n'est pas purement artificielle dans certains cas. Ces conséquences seront considérées lors du traitement de  $\text{KNbO}_3$  (§ D.3).

Nous montrons à présent que la fonction réponse du mode mou couplé avec une relaxation (équation 6.61 ou 6.69) fournit une composante centrale dans le spectre de vibration.

### c) Renormalisation de la fréquence et de l'amortissement.

Dans l'équation générale 6.57, on suppose que seul le mode mou se couple avec la sonde expérimentale. On obtient la relation :

$$\chi(\omega)^{-1} = \chi_S(\omega)^{-1} = [\omega_S^2 - \omega^2 + \Pi_S(\omega)] \quad (6.70)$$

où  $\omega_S^2$  est la fréquence harmonique du mode mou (non couplé).

D'autre part, afin de tenir compte des différents effets anharmoniques, on exprime la fonction self-énergie  $\Pi(\omega)$  sous la forme générale (Cf Chapitre II § B.2) :

$$\Pi_S(\omega) = \Delta - i\omega\Gamma_S(\omega) \quad (6.71)$$

avec la fonction amortissement  $\Gamma(\omega)$  fournie par (Cf équation 6.63)

$$i\omega\Gamma_S(\omega) = i\omega\gamma_0 + \frac{\delta^2}{1 - i\omega\tau} \quad (6.71')$$

Le terme réel  $\Delta$  de la self-énergie et le terme imaginaire  $\gamma_0$  proviennent des interactions à plusieurs phonons avec le phonon mou. Ils donnent lieu à un déplacement de la fréquence de résonance ainsi qu'à une durée de vie finie du mode (Cf Chapitre II § B.3). On définit ainsi la fréquence pseudo-harmonique :

$$\Omega_S^2 = \omega_S^2 + \Delta \quad (6.72)$$

$\Delta$  et  $\gamma_0$  dépendent normalement de la température mais ne sont pas fonction de la fréquence.

Si on substitue la forme  $\Pi_S(\omega)$  (équations 6.71, 6.71') dans l'équation 6.70 on obtient :

$$\chi_S(\omega)^{-1} = \left( \Omega_S^2 - \frac{\delta^2}{1 + \omega^2\tau^2} - \omega^2 \right) - i\omega \left( \gamma_0 + \frac{\delta^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (6.73)$$

En comparant cette expression à la forme générale de la réponse d'un oscillateur amorti, de fréquence pseudo-harmonique  $\Omega_S$  et d'amortissement  $\gamma_0$  (Cf équation 6.58), on constate que le couplage du mode mou avec une relaxation conduit à une renormalisation de sa fréquence et de son amortissement donnée par les relations :

$$\omega_{\text{eff}}^2(\omega) = \Omega_S^2 - \frac{\delta^2}{1 + \omega^2\tau^2} = \Omega_S^2 - \frac{\delta^2\gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (6.74)$$

$$\Gamma_{\text{eff}}(\omega) = \gamma_0 + \frac{\delta^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \gamma_0 + \frac{\delta^2\gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (6.75)$$

où  $\gamma = 1/\tau$  est la fréquence caractéristique de l'excitation associée au pic central.

On remarque que la fréquence et l'amortissement effectifs du mode couplé dépendent à présent de la fréquence  $\omega$  de l'excitation.

L'intensité diffusée est proportionnelle à  $\text{Im } \chi_s(\omega)$  (Cf équation 6.55).

$$S_{\text{total}}(\omega) = \frac{-\hbar\omega}{\pi} [n(\omega) + 1] \frac{\gamma_0 + \frac{\delta^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}}{(\Omega_s^2 - \frac{\delta^2}{1+\omega^2\tau^2} - \omega^2)^2 + \omega^2 (\gamma_0 + \frac{\delta^2\tau}{1+\omega^2\tau^2})^2} \quad (6.76)$$

Dans la limite des hautes températures  $k_B T \gg \hbar\omega$ , le facteur de population  $n(\omega)$  se réduit à  $k_B T / \hbar\omega$ . A partir de la règle de somme (Cf équation 2.182) l'intensité intégrée totale fournit la susceptibilité statique du système (Cf Annexe D). On obtient :

$$I_{\text{total}} = \chi(0)_{\text{total}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''(\omega) d\omega = \frac{k_B T}{\Omega_s^2 - \delta^2} = \frac{k_B T}{\omega_0^2} \quad (6.77)$$

où  $\omega_0^2 = \Omega_s^2 - \delta^2$  est le carré de la fréquence du mode mou dans la limite  $\omega \rightarrow 0$ .

La susceptibilité  $\chi''(\omega)$  fournie par l'équation 6.76 constitue la réponse globale du système cristallin à la fréquence  $\omega$ , en considérant à la fois les effets du mode mou et ceux du pic central. On peut séparer ces deux contributions de la réponse selon le domaine de fréquence :

\* limite haute fréquence  $\omega\tau \gg 1$  ( $\omega \gg \gamma$ ) :

Si  $\Omega_s^2 \gg \gamma$  l'expression 6.76 se réduit à :

$$\chi''_{\text{mou}}(\omega) = k_B T \frac{\gamma_0}{(\Omega_s^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_0^2} \quad (6.78)$$

qui correspond à la réponse usuelle d'un oscillateur faiblement amorti, de fréquence  $\pm \Omega_s$ , et d'amortissement  $\gamma_0$  (qui constitue dans ce cas la largeur à mi-hauteur du pic de résonance). On peut donc écrire :

$$\Omega_s^2 = \omega_\infty^2 \quad (6.79)$$

$\omega_\infty^2$  est la valeur haute-fréquence de la fréquence du mode mou.

\* limite basse fréquence  $\omega \tau \ll 1$  (ou  $\omega \ll \gamma$ )

Si  $\gamma_0 \ll \delta^2 / \gamma$  l'expression 6.76 devient :

$$\chi''_{\text{central}}(\omega) = k_B T \frac{\delta^2}{\omega^2 - \omega_\infty^2} \frac{\gamma'^2}{\omega^2 + \gamma'^2} \quad (6.80)$$

La réponse du système se réduit à une composante centrée sur  $\omega = 0$  et de la largeur  $\gamma'$  fournie par :

$$\gamma' = \gamma \omega_0^2 / \omega_\infty^2 = \gamma (1 - \delta^2 / \omega_\infty^2) \quad (6.81)$$

Lorsque le couplage  $\delta$  entre le mode mou et le mode relaxationnel n'est pas trop important, la réponse globale du système (équation 6.76) est donnée par la somme des deux contributions séparées (équations 6.78 et 6.80) ; le spectre est alors constitué d'une composante centrale et de deux lorentziennes à  $\pm \omega_\infty$  de part et d'autre.

Cette dépendance en fréquence de la susceptibilité  $\chi(\omega)$  présente une formulation hydrodynamique (Schwabl 1972).

Ainsi à haute fréquence, lorsque la fréquence de réponse  $\omega$  est beaucoup plus grande que l'inverse du temps de relaxation  $\tau$ , la contribution relaxationnelle n'a pas le temps d'atteindre un équilibre local avec le mode mou ; par suite, le mode optique mou se propage sans collision. Par contre, à plus basse fréquence, une interaction et un transfert d'énergie peuvent se produire entre partie relaxationnelle et mode mou : c'est le régime avec collision qui implique renormalisation de la fréquence et de l'amortissement.

### D.3. Le mécanisme des transitions de phase dans $\text{KNbO}_3$ .

#### a) Renormalisation de la fréquence du mode mou.

Les mesures de spectroscopie infrarouge ou Raman concernent en général un domaine de fréquences plus élevées que celui caractéristique des relaxations  $\gamma = 1/\tau$  qui est attendu d'après les mesures diélectriques (Cf équation 6.52). Ces mesures correspondent par conséquent au cas de la limite haute fréquence  $\omega \tau \gg 1$  dans l'étude générale de l'interaction pic central - mode mou (Cf § D.2 c). Par suite, il n'existe pas de renor-

malisation de la fréquence du mode mou par le pic central pour les fréquences considérées par ces techniques. Les fréquences  $\Omega_S^2$  déduites par exemple des mesures de réflectivité i.r. par la méthode d'ajustement (Cf équation 4.20) correspondent donc parfaitement aux fréquences pseudo-harmoniques  $\Omega_S^2 = \omega_\infty^2 = \omega_{\text{eff}}^2$ .

b) Dispersion diélectrique et pic central (formulation générale).

La règle de somme de la fonction diélectrique impose comme condition le fait que l'intensité intégrée sur toute la gamme spectrale soit égale à la susceptibilité statique. On a donc :

$$\begin{aligned} I_{\text{total}} &= \chi_{\text{total}}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{\text{total}}(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{\text{central}}(\omega) d\omega + \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{\text{mou}}(\omega) d\omega \\ &= I_{\text{central}} + I_{\text{mou}} \end{aligned} \quad (6.82)$$

En introduisant les expressions 6.77, 6.78 et 6.80 on obtient encore :

$$I_{\text{total}} = \frac{k_B T}{\omega_0^2} = k_B T \left( \frac{\delta^2}{\omega_0^2 \omega_\infty^2} + \frac{1}{\omega_\infty^2} \right) \quad (6.83)$$

La susceptibilité diélectrique statique  $\chi(0) = 1/\omega_0^2$  comprend donc deux contributions qui peuvent être distinguées selon le domaine de fréquence : une partie "basse fréquence"  $I_{\text{central}}$  et une partie "haute fréquence"  $I_{\text{mou}}$ . L'intensité  $I_{\text{mou}}$  inversement proportionnelle au carré de la fréquence du mode mou  $\omega_\infty$  peut être assimilée à la constante diélectrique du réseau  $\epsilon(\text{res})$  qui s'écrit en effet :

$$\epsilon(\text{res}) = \frac{1}{\Omega_S^2} \epsilon(\infty) \frac{\prod_j \Omega^2}{\prod_{j \neq 1} \Omega^2} \frac{L0j}{T0j} = \frac{A}{\Omega_S^2} = \frac{A}{\omega_\infty^2} \quad (6.84)$$

où en première approximation le coefficient A peut être considéré comme indépendant de la température ; cette hypothèse a été pleinement justifiée pour  $\text{KNbO}_3$  (Cf § C.1). Par suite  $\epsilon(\text{res}) \propto I_{\text{mou}}$  est supposée correspondre à la contribution pour une fréquence supérieure à 0.3 THz ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ). La seconde partie de l'intensité totale provient donc de l'intégration pour  $\omega < 0.3 \text{ THz}$

de toutes les excitations donnant lieu au pic central. Cette contribution  $I_{\text{central}}$  dépend de la fréquence renormalisée du mode mou  $\omega_0^2$  qui tient compte de l'interaction de celui-ci avec le pic central, ainsi que du coefficient de ce couplage  $\delta^2 = \omega_{\infty}^2 - \omega_0^2$ . Au vu de l'équation 6.83, on s'aperçoit que lorsque le couplage augmente, une partie de l'intensité  $1/\omega_{\infty}^2$  du mode mou est transférée au pic central de sorte que la règle de somme soit toujours respectée. Les contributions respectives basse fréquence  $I_{\text{central}}$  et haute fréquence  $I_{\text{mou}}$  dépendent seules du coefficient de couplage  $\delta$  introduit dans la fonction réponse (équation 6.76).

c) Mécanisme de la transition de phase PE-FE.

Appliquons à présent ces considérations à  $\text{KNbO}_3$ . Dans la règle de somme (équation 6.62) on choisit comme limite basse fréquence au lieu de  $\omega = 0$  une fréquence supérieure aux résonances acoustiques ( $\omega > 1 \text{ MHz}$ ) ; on peut alors écrire l'expression équivalente suivante :

$$\epsilon(\text{exp}) = I(\text{central}) + \epsilon(\text{réseau}) \quad (6.85)$$

où  $\epsilon(\text{exp})$  est la valeur mesurée de la constante diélectrique définie au § C.2 ; déterminée pour des fréquences supérieures aux résonances piézoélectriques sur un cristal "bloqué"  $\epsilon(\text{exp})$  correspond à la constante diélectrique adiabatique  $\epsilon^S$ .

L'expression précédente formule l'écart de constante diélectrique relevé précédemment (§ C.3) ; cet écart implique donc obligatoirement une contribution  $I(\text{central})$  provoquée par des degrés de liberté supplémentaires à basse fréquence, ainsi que le suggère la relation de LST généralisée (Cf équation 6.52 et équation 6.54). Cette formulation montre qu'un pic central existe dans les phases Q et C de  $\text{KNbO}_3$  même s'il n'a pu être directement détecté comme dans la phase O. De la même manière, le fait qu'aucune composante centrale ne soit observée sur le spectre Raman au voisinage de la transition O-R est cohérent avec une différence  $\epsilon(\text{exp}) - \epsilon(\text{res})$  très faible près de cette même transition. En d'autres termes, un écart croissant entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  lorsque la température change constitue la preuve d'une augmentation de l'intensité du pic central (Cf équation 6.83) donc du couplage  $\delta$  entre mode mou et pic central ou encore d'un accroissement de la différence entre les limites basse-fréquence et haute-fréquence du mode



mou  $\omega_0^2$  et  $\omega_\infty^2$ . Ces constatations peuvent être également formulées en exprimant le rapport  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$  à partir des équations 6.82 et 6.84 :

$$\frac{\epsilon(\text{exp})}{\epsilon(\text{res})} = \frac{\omega_\infty^2}{\omega_0^2} = \frac{\omega_\infty^2}{\omega_\infty^2 - \delta^2} \quad (6.86)$$

ce qui fournit l'évolution du coefficient de couplage  $\delta$  en fonction de  $\omega_\infty$  et de  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$  :

$$\delta^2 = \omega_\infty^2 [ 1 - \epsilon(\text{res}) / \epsilon(\text{exp}) ] \quad (6.87)$$

Le couplage entre le pic central et le mode mou est d'autant plus important que, pour une même fréquence  $\omega_\infty$ , le rapport  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$  est plus grand. Or dans la phase Q comme dans la phase C, ce rapport excède toujours la valeur 1 (Cf figure 6.13) ; comme la valeur de  $\omega_\infty = \Omega_S$  est grande, on s'attend donc à une valeur notable du coefficient de couplage  $\delta$ . La diminution de la température est accompagnée, dans la phase cubique, par une lente décroissance de la fréquence quasi-harmonique  $\omega_\infty = \Omega_S$  du mode mou mais aussi par une considérable augmentation du rapport  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$ . Le couplage  $\delta$  doit donc selon l'équation 6.87, augmenter lorsque la température de transition est approchée. Il est à noter que quelle que soit la valeur de  $\delta$ , l'intensité du pic central augmente toujours plus vite que la contribution du réseau à la constante diélectrique  $\epsilon(\text{res})$  au voisinage de la transition PE-FE. En effet, tandis que la fréquence du mode mou décroît et que  $\epsilon(\text{res})$  augmente de manière correspondante selon  $1/\omega_\infty^2$ , l'intensité  $I_{\text{central}}$  évolue selon la relation :

$$I_{\text{central}} \propto \frac{\delta^2}{(\omega_\infty^2 + \delta^2) \omega_\infty^2} \quad (6.88)$$

qui présente les limites suivantes selon la valeur relative de  $\delta$  :

$$\begin{aligned} I_{\text{central}} &\propto 1 / \omega_\infty^4 && \text{si } \omega_\infty^2 \gg \delta^2 \\ I_{\text{central}} &\propto 1 / 2 \omega_\infty^2 && \text{si } \omega_\infty^2 \approx \delta^2 \end{aligned} \quad (6.89)$$

Analysons à présent le mécanisme transitionnel.

On rappelle qu'une transition de phase se produit par instabilité du réseau lorsque la susceptibilité statique  $\chi(0)$  ou l'intensité intégrée de diffu-

sion  $I_{\text{total}}$  diverge, du moins dans le cas d'une transition du 2ème ordre. La transition PE-FE a donc lieu (Cf équation 6.83) lorsque la fréquence critique  $\omega_0$  tend vers zéro, et non pas lorsque la fréquence pseudo-harmonique  $\omega_{\infty}$  du mode mou s'annule, comme ce serait le cas pour une transition purement displacive.

Ces considérations générales ne s'appliquent pas exactement pour  $\text{KNbO}_3$  puisque c'est le comportement en température de la constante diélectrique adiabatique le long de l'axe mou  $\epsilon^S$  (exp) qui est étudié et non celui de  $\epsilon(0)$  ; cependant si on se réfère aux équations 6.82 et 6.85 on s'aperçoit que les rôles de  $\epsilon^S$  (exp) et de  $\epsilon(0)$  sont analogues. D'autre part, comme la transition PE-FE est du 1er ordre, le raisonnement précédent doit être légèrement modifié ; la température effective de la transition correspond à la pseudo-divergence de  $\epsilon(\text{exp})$ . Ainsi la transition C-Q de  $\text{KNbO}_3$  se produit à la température  $T = T_1$  pour laquelle  $\epsilon(\text{exp})$  prend sa valeur maximale et la fréquence  $\omega_0$  sa valeur minimale. La fréquence  $\omega_0$  est extrapolée à zéro pour la température de métastabilité de la phase cubique  $T = T_0 < T_1$  (Cf équation 6.46 et figure 6.11); la fréquence  $\omega_{\infty}$  atteint sa valeur fictive de saturation à cette température :  $\omega_{\infty}^2(T_0) = \delta^2(T_0)$  (6.90)

Au vu du modèle exposé plus haut, il apparaît avec évidence que la transition C-Q de  $\text{KNbO}_3$  est causée par des fluctuations liées à un pic central. Si on se réfère au rapport  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$ , il en est de même pour la transition Q-0 bien que d'autres effets interviennent pour cette transformation entre deux phases FE ainsi qu'on le verra plus loin. Par contre, la dernière transition subie par  $\text{KNbO}_3$  lorsque la température décroît, la transition O-R semble correspondre plutôt au modèle displacif ; en effet, à la température  $T_3$  de cette transition, on a d'après l'équation 6.86 :

$$\omega_0^2 = \omega_{\infty}^2 \quad ; \quad \delta^2 = 0 \quad (T = T_3) \quad (6.91)$$

La disparition de fluctuations au voisinage de cette transition ( $\delta = 0$ ) est corroborée par les expériences. Toutefois, un modèle purement displacif ne peut être avancé puisque la fréquence  $\omega_{\infty}$  du mode mou n'est pas nulle à la transition. On peut certes invoquer le caractère fortement premier-ordre de cette transition, révélé par l'importante hystérésis thermique, pour expliquer cette valeur minimale non nulle ( $45 \text{ cm}^{-1}$ ). On verra plus loin que cette valeur relativement grande peut être en partie due à l'effet du couplage piézoélectrique. De toute façon, le mécanisme de la transition O-R apparaît différent, au moins quantitativement, de celui des deux autres transitions C-Q et Q-0.

d) Transitions FE-FE de KNbO<sub>3</sub>

Le raisonnement précédent concernant la transition O-R montre la difficulté de traiter des transitions successives FE-FE à l'aide du modèle basé sur le simple couplage entre le mode mou et le pic central. En fait, ce modèle ne s'applique qu'au composé non piézoélectrique pour lequel il n'existe pas de dispersion en fréquence entre  $\epsilon(0)$  et  $\epsilon^S$ , ce qui implique l'équivalence entre les relations 6.82 et 6.85.

Dans le cas des phases FE (piézoélectriques), il existe par contre une dispersion entre la constante diélectrique isotherme  $\epsilon^T$  mesurée à des fréquences inférieures aux piézorésonances et la constante adiabatique  $\epsilon^S$  déterminée à des fréquences supérieures. Par suite, dans la formulation générale (Cf équation 6.82) on choisit comme limite basse fréquence de  $\epsilon(\omega)$  la constante expérimentale  $\epsilon^T$  dont la divergence (ou pseudodivergence) fournit la température de transition ; en effet, la constante diélectrique  $\epsilon^T$  est donnée par la dérivée de l'énergie libre dans laquelle toutes les contributions sont incluses (Cf Annexe A). On obtient alors la règle de somme suivante :

$$\epsilon^T = I(ac) + I(\text{fluctuations}) + \epsilon(\text{res}) \quad (6.92)$$

où  $I(ac)$  correspond à la contribution des résonances acoustiques.

Cette nouvelle formulation permet de tenir compte indirectement du rôle des phonons acoustiques par l'intermédiaire du couplage piézoélectrique avec le mode mou. Or nous avons noté auparavant (§ D.2) qu'un couplage piézoélectrique important peut donner lieu dans certaines conditions à l'apparition d'un pic central. Même s'ils produisent des résonances dans le cas de la diffusion Brillouin, les phonons acoustiques contribuent à la diffusion quasi-élastique donc à la composante centrale dans le cas de la diffusion Raman ou de la diffusion neutronique. C'est pourquoi on distingue dans l'équation 6.92, les deux origines possibles du pic central. Son apparition est donc à présent reliée à des interactions anharmoniques complexes entre le mode optique mou, les phonons acoustiques et les fluctuations causées par d'autres degrés de liberté.

En conséquence, le raisonnement avancé auparavant pour expliquer l'écart entre les valeurs  $\epsilon(\text{exp}) = \epsilon^S$  et  $\epsilon(\text{res})$  peut être également invoqué pour comprendre la différence entre la constante isotherme  $\epsilon^T$  et la constante adiabatique  $\epsilon^S$ . On a la relation :

$$\epsilon^T = I(ac) + \epsilon^S \quad (6.93)$$

Un pic central peut donc être corrélé à la discordance entre les valeurs isotherme et adiabatique de la constante diélectrique. Cette idée fut formulée pour la première fois par Riste et al (1971).

En plus de la présence d'une dispersion supplémentaire dans  $\epsilon(\omega)$  une autre preuve de l'intervention des effets piézoélectriques est fournie par la nécessaire réversibilité des transitions avec la température. Or la description fournie par l'équation 6.88 n'est valable que lorsque la température diminue : on observe en effet un transfert d'intensité du mode optique qui s'amollit vers le pic central sans nécessairement faire appel à une variation importante du couplage  $\delta$  (Cf équations 6.88 et 6.89). Par contre, si la température augmente, la fréquence  $\Omega_g$  augmente tandis que les modes ferroélectriques durs gardent une fréquence élevée. On ne peut donc plus invoquer de mode amollissant dans ce cas. Or une augmentation importante de l'intensité du pic central est observée expérimentalement lorsque la température augmente au voisinage de la transition O-Q dans le spectre Raman polarisé selon l'axe mou (Cf figure 4.18). L'équation 6.88 basée sur le seul couplage du mode mou et des fluctuations ne permet pas d'expliquer ce résultat expérimental ; on est donc contraint d'émettre l'existence d'autres phénomènes de couplage.

Enfin puisque le pic central est également détecté directement près de la transition O-Q dans le spectre  $B_1$  (T0) (Cf figure 4.20), il est nécessaire de tenir compte de l'évolution en fréquence et en température de la constante diélectrique le long des axes durs également. Malheureusement, les valeurs calculées de  $\epsilon(\text{res})$  sont rarement disponibles de manière précise tandis que seules quelques valeurs des constantes isothermes et adiabatiques ont été reportées dans les phases O (Wiesendanger 1974) et Q (Günter 1976 b) (Cf tableau 6.c).

Étudions en premier lieu la transition de phase O-Q. La constante diélectrique  $\epsilon_a$  le long de l'axe orthorhombique a' ne présente pas de différence entre la valeur  $\epsilon_a^S$  (Wiesendanger 1974) et la valeur  $\epsilon_a(\text{res})$  qui est obtenue à partir de la dépendance en température du mode dur  $B_1$  (T01) (Cf figure 4.21 et Bozinis et Scalabrin 1977). Les grandeurs  $\epsilon_a^S$  et  $\epsilon_a(\text{res})$  gardent pratiquement la même valeur en fonction de la température dans la phase O. Par contre, il existe un écart important entre  $\epsilon_a^T$  (mesuré à 1 kHz) et  $\epsilon_a^S$  (mesuré à 100 MHz), lequel est par conséquent lié à la contribution des résonances piézoélectriques (Wiesendanger 1974). Cet écart diverge rapidement au voisinage de la transition O-Q, simultanément avec l'accroissement de l'intensité du pic central observé. L'apparition d'une composante centrale dans le

spectre polarisé selon un axe dur est donc reliée aux effets du couplage piézoélectrique qui se développent à proximité de la transition O-Q. Ce résultat est conforté par l'anomalie de la constante élastique  $C_{55}^E$  (Wiesendanger 1974) et confirmé par nos résultats neutroniques (Chapitre IV, § A.1) qui indiquent un amollissement notable des phonons TA de symétrie équivalente au mode optique  $B_1$  centre de zone. Il apparaît par conséquent que la transition O-Q peut être assimilée à une transition ferroélastique : la transition a lieu lorsque la constante élastique tombe à zéro ; la déformation associée est donc le véritable paramètre d'ordre et non le dipôle électrique relié au mode ferroélectrique  $B_1$  (T01) qui garde une fréquence élevée. On verra plus loin que bien qu'il ne puisse modifier sa fréquence, le pic central contribue à augmenter l'amortissement de ce mode FE dur par l'effet de l'interaction.

La situation semble plus complexe le long de l'axe mou. En effet, si on observe la dispersion en fréquence entre les quantités  $\epsilon_b^T$  et  $\epsilon_b^S$  d'une part, et les quantités  $\epsilon_b^S$  et  $\epsilon_b$  (res) d'autre part, on constate que le pic central détecté expérimentalement peut à présent être causé par un couplage entre le mode mou  $B_2$  (T01), les phonons acoustiques de même symétrie et des fluctuations liées à des degrés de liberté supplémentaires.

On peut analyser les autres transitions d'une manière analogue. Ainsi dans le cas de la transition Q-C, les considérations énoncées précédemment pour les constantes  $\epsilon_a$  et  $\epsilon_b$  au voisinage de la transition O-Q peuvent être avancées respectivement pour les constantes  $\epsilon_c$  (le long de l'axe ferroélectrique) et  $\epsilon_a$  (le long de l'axe mou). Puisque la constante  $\epsilon_c^T$  s'accroît considérablement (Günter 1976 b) lorsque la transition Q-C est approchée, tandis que la fréquence du mode dur  $A_1$  (T01) reste pratiquement inchangée (Cf figure 4.41 a), il semble que cette transition puisse également être considérée comme ferroélastique (impropre).

Etudions enfin la transition de phase O-R.

Lorsque la température  $T_3$  de la dernière transition O-R est approchée, l'écart entre  $\epsilon_b^T$  et  $\epsilon_b^S$  le long de l'axe mou s'accroît, en accord avec l'anomalie de la constante élastique  $C_{44}^E$  (Wiesendanger 1974). Par contre, on n'a relevé aucune dispersion notable entre 100 MHz et 0.3 THz :  $\epsilon_b^S = \epsilon_b$  (res) (figure 6.12). Il apparaît donc qu'à côté de l'influence du mode mou  $B_2$  (T01) les phonons acoustiques auxquels il est couplé interviennent fortement dans le déclenchement de la transition O-R. Le couplage piézoélectrique entre les phonons TA et le phonon mou implique une renormalisation de la fréquence  $\Omega_s$  de ce dernier selon l'équation 6.77'. Ceci peut expliquer pourquoi cette

fréquence sature à une valeur importante ( $45 \text{ cm}^{-1}$ ) à la température  $T_3$  de la transition O-R. En d'autres termes, la véritable fréquence  $\omega_0$  doit tenir compte également des effets d'interactions piézoélectriques. On peut considérer également que la transition élastique a lieu avant que la fréquence du mode mou ne tombe à zéro. D'autre part, le pic central attendu près de la transition au vu de l'écart entre  $\epsilon_b^T$  et  $\epsilon_b^S$  est trop peu intense pour être détecté dans la partie quasi-élastique du spectre Raman. Néanmoins, l'effet du pic central se fait sentir sur l'amortissement supplémentaire des modes durs E (TO1) et  $A_1$  (TO1) dans la phase R.

e) Renormalisation de l'amortissement des modes ferroélectriques.

Afin d'étudier les conditions de renormalisation de l'amortissement  $\gamma_s$  du mode mou, on reprend l'équation générale 6.75. On obtient dans la limite haute fréquence  $\omega \tau \gg 1$  l'expression suivante :

$$\Gamma_{\text{eff}}(\omega) = \gamma_0 + \frac{\delta^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \approx \gamma_0 + \frac{\delta^2}{\omega^2 \tau} \quad (6.94)$$

L'amortissement ne se réduit à l'amortissement propre du mode mou  $\gamma_0$  uniquement si le coefficient de couplage  $\delta$  est négligeable devant  $\omega^2 \tau$ . Or cette condition n'est pas respectée pour  $\text{KNbO}_3$  puisque d'une part  $\delta$  a une valeur importante dans les phases Q et C révélée par le rapport  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$  (Cf équation 6.87) et d'autre part, le temps de relaxation  $\tau$  est relativement faible ainsi que l'indique la largeur (proportionnelle à  $1/\tau$ ) notable du pic central observé.

Par conséquent, l'amortissement du mode mou dans  $\text{KNbO}_3$  comprend une contribution additionnelle dépendant de la fréquence et provenant du couplage avec le pic central. Ceci se produit à toutes les températures pour lesquelles le couplage  $\delta$  n'est pas négligeable, ou en d'autres termes, chaque fois que l'écart entre  $\epsilon(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  est important (Cf équation 6.87). On s'attend donc à un tel effet au voisinage immédiat de la transition O-Q et dans toute la gamme de température correspondant aux phases Q et C (Cf figure 6.13). Or il se trouve qu'effectivement le rapport  $\gamma_s / \Omega_s$  excède la valeur 1 dans ce même domaine de température (Cf figure 6.9). Par conséquent, l'analogie constatée entre les dépendances en température des rapports respectifs  $\epsilon(\text{exp})/\epsilon(\text{res})$  et  $\gamma_s / \Omega_s$  n'est pas fortuite mais bien réelle. On peut formuler

cette analogie de façon plus précise à partir des équations 6.94 et 6.87 puisqu'on obtient :

$$\Gamma_{\text{eff}}(\omega) \approx \gamma_0 + \frac{\delta^2}{\omega^2 \tau} = \gamma_0 + \frac{\omega_\infty^2 (1 - \epsilon_{\text{res}} / \epsilon_{\text{exp}})}{\omega^2 \tau} \quad (6.95)$$

Une fonction amortissement dépendant de la fréquence a été utilisée pour l'ajustement du spectre de réflectivité i.r. dans les phases Q et C (Cf équation 4.35) ; l'amortissement  $\gamma_s$  du mode mou est alors déterminé pour la valeur de  $\Gamma(\omega)$  pour la fréquence  $\omega = \omega_s$  correspondant à la fréquence du mode mou.

Si on fait  $\omega = \omega_\infty$  dans l'équation précédente 6.95, on obtient :

$$\gamma_s = \gamma_0 + \frac{1 - \epsilon_{\text{res}} / \epsilon_{\text{exp}}}{\tau} = \gamma_0 + \gamma (1 - \epsilon_{\text{res}} / \epsilon_{\text{exp}}) \quad (6.96)$$

Cette équation permet de décrire le comportement particulier que présente  $\gamma_s$  au voisinage des transitions.

Cette formulation permet en outre de montrer que la séparation de la fonction amortissement en deux contributions (Cf équation 6.94) est bien réelle même si le pic central n'est pas observé. En effet, lorsqu'il n'existe pas de dispersion en fréquence entre  $\epsilon(\text{exp}) = \epsilon^S$  et  $\epsilon(\text{res})$ , aucune composante centrale n'apparaît et l'amortissement  $\gamma_s$  indépendant de la fréquence ne provient que du mode mou :  $\gamma_s = \gamma_0$ . C'est effectivement ce qui se produit à la température  $T_3$  de la transition O-R (Cf équation 6.91) :

$$\Gamma_{\text{eff}} = \gamma_s = \gamma_0 \quad (T = T_3) \quad (6.97)$$

Le mode mou est sousamorti malgré la proximité d'une transition de phase. La valeur trouvée pour  $T = T_3$ ,  $\gamma_s = 43 \text{ cm}^{-1}$ , semble également indiquer qu'il n'existe pas de renormalisation liée à un couplage piézoélectrique. Il apparaît donc raisonnable de supposer que la valeur prise par  $\gamma_s$  près de la température  $T_3$  est effectivement l'amortissement propre du mode mou.

A partir de cette valeur  $\gamma_s = \gamma_0$  on décrit le comportement en température de  $\gamma_0$  qui est attendu d'après l'équation 2.66, basée sur des interactions normales à trois phonons. L'écart entre la courbe réelle  $\gamma_s$  et la courbe théorique  $\gamma_0$  révélé sur la figure 6.14, met en évidence l'évolution en température de la contribution additionnelle de  $\gamma_s$  donc des fluctuations qui y sont reliées. On remarque ainsi que la courbe  $\gamma_s$  s'écarte de plus en

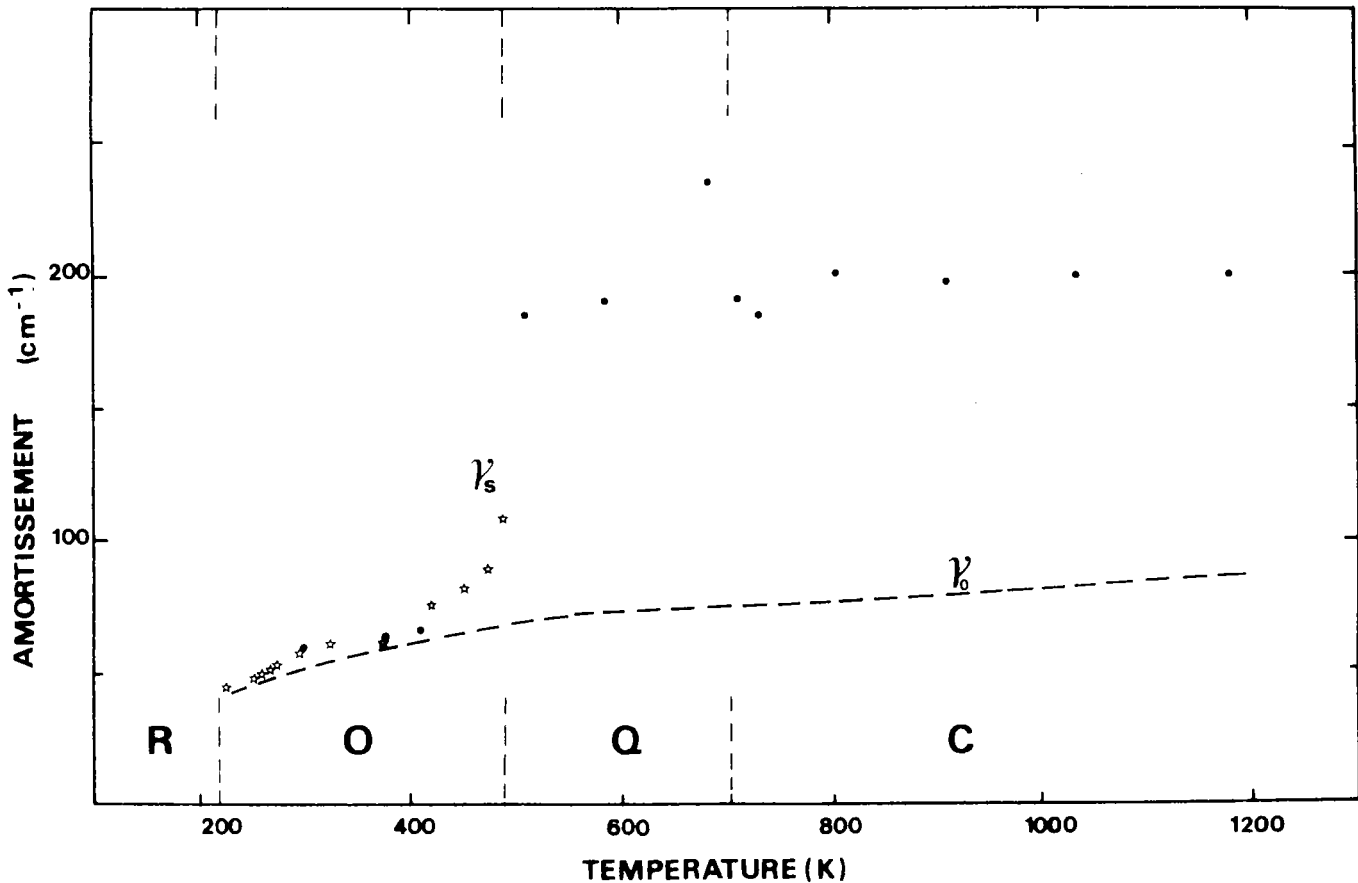


FIGURE 6.14 : Comparaison de la valeur de l'amortissement du mode mou  $\gamma_s$  (T) déduite des mesures expérimentales et de la valeur  $\gamma_0$  (T) obtenue à partir de l'équation 2.66 et de l'hypothèse 6.97.

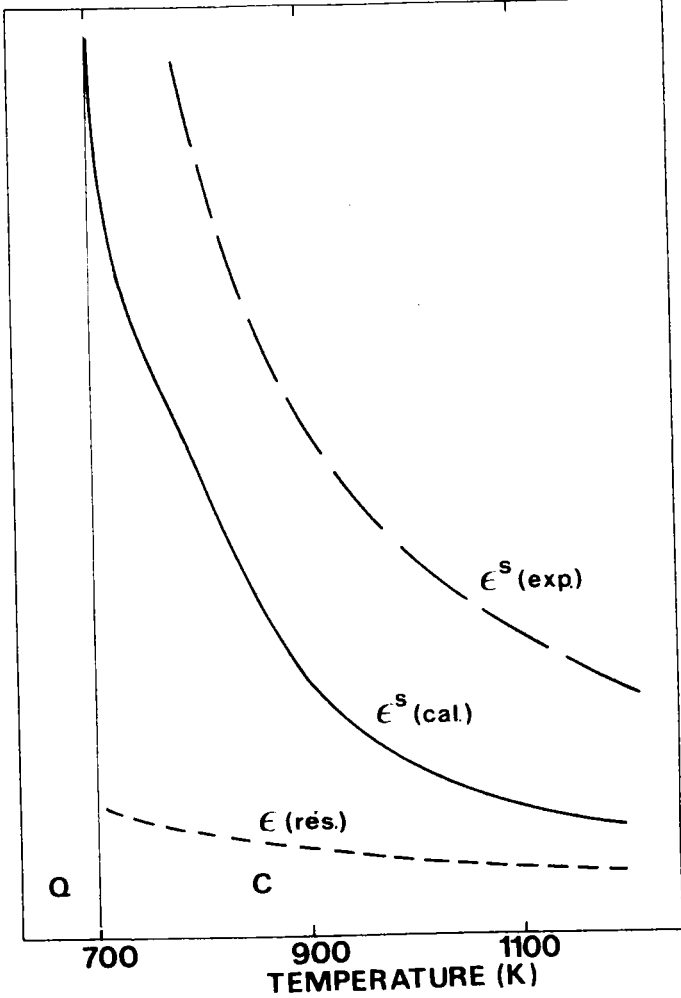


FIGURE 6.15 : Comportement dans la phase cubique de la constante diélectrique  $\epsilon^S$  (calc) calculée à partir de l'équation 6.86,  $\epsilon^S$  (calc) est comparée à  $\epsilon^S$  (exp) et à  $\epsilon$  (rés).



plus de la courbe  $\gamma_0$  lorsque la température s'accroît dans la phase O. La partie de  $\gamma_s$  liée aux fluctuations apparaît largement prépondérante dans les phases C et Q et au voisinage des transitions. Ce résultat est identique à celui déduit précédemment à partir du rapport  $\epsilon(\text{exp}) / \epsilon(\text{res})$  (Cf figure 6.13) en émettant uniquement l'hypothèse formulée par l'équation 6.97. Jusqu'ici nous n'avons considéré que la renormalisation du seul mode mou par couplage avec le pic central. Pour être complet, on peut également étudier l'amortissement anormal des composantes dures du mode ferroélectrique bien que nous disposions de données expérimentales plus réduites. La valeur importante de l'amortissement de ces phonons, qui est constatée dans toutes les phases R, O et Q (Cf figures 4.16, 4.21, 4.44) ainsi que l'allure pseudo-divergente présentée par les modes rhomboédriques  $E$  ( $T_{01}$ ) et  $A_1$  ( $T_{01}$ ) (Cf figure 4.16) et par le phonon orthorhombique  $B_1$  ( $T_{01}$ ) (Cf figure 4.21) au voisinage des transitions R-O et O-Q, montre que les considérations analogues à celles précédemment écrites pour le mode mou peuvent être appliquées aux composantes dures du mode FE. Pour cela, il faut également faire appel à l'effet du couplage piézoélectrique (Cf § D.3/d).

f) Calcul de la constante diélectrique adiabatique.

Afin de tester la validité de notre modèle de description des transitions de phase de  $\text{KNbO}_3$ , on se propose ici de calculer la valeur de la constante diélectrique  $\epsilon(\text{exp}) \propto 1/\omega_c^2$  dans la phase cubique à partir de la dépendance en température des seuls amortissement et fréquence du mode mou  $\gamma_s$  et  $\Omega_s$ .

On procède de la manière suivante :

- i) On calcule le coefficient de couplage  $\delta^2$  à la température  $T_1$  de la transition C-Q à partir de la relation 6.87 en y injectant les valeurs de  $\omega_\infty = \Omega_s$  et de  $\epsilon(\text{res}) / \epsilon(\text{exp})$  pour cette température.
- ii) On détermine ensuite la valeur de  $\gamma = 1/\tau$  pour cette même température  $T_1$  à partir de l'équation 6.94 en fonction des valeurs de  $\delta^2(T_1)$ ,  $\Gamma_{\text{eff}}(T_1)$  et  $\gamma_0(T_1)$ . L'amortissement effectif  $\Gamma_{\text{eff}}$  est choisi pour la limite basse fréquence ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) du spectre de réflectivité infrarouge. La valeur a été déduite par l'ajustement de la fonction réponse (équation 4.35) sur le spectre expérimental. La partie  $\gamma_0$  de l'amortissement a été calculée au paragraphe précédent.

Les divers paramètres du modèle à trois pics (équation 6.76) sont donc ac-

cessibles à la température  $T_1$  de la transition C-Q.

iii) On suppose que la fréquence  $\gamma$  caractéristique de la relaxation est constante en fonction de la température. On prendra donc la valeur trouvée à  $T = T_1$  :  $\gamma = 71.7 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, on considère que le coefficient de couplage  $\delta$  dépend de la température.

iv) On détermine la valeur de  $\delta$  pour chaque température à partir de l'équation 6.94 et en y introduisant les données respectives de  $\Gamma_{\text{eff}}$  et  $\gamma_0$ , les valeurs de  $\omega$  et de  $\gamma$  étant fixées.

v) On déduit enfin pour chaque température la limite basse fréquence  $\omega_0$  fournie par la relation 6.77' ainsi que la constante diélectrique basse fréquence  $\epsilon$  (calc) donnée à partir de l'équation 6.86 :

$$\epsilon^S \text{ (calc)} = \epsilon \text{ (res)} \frac{\omega_\infty^2}{\omega_0^2}$$

On obtient ainsi dans la phase cubique la dépendance en température de la constante diélectrique adiabatique  $\epsilon^S$  (calc) qui est représentée sur la figure 6.15 et que l'on peut comparer à l'allure correspondante de sa valeur mesurée  $\epsilon^S$  (exp). On remarque que les comportements de  $\epsilon^S$  (calc) et de  $\epsilon^S$  (exp) sont assez similaires lorsque la température évolue. Il est vrai qu'un écart subsiste entre ces valeurs ; néanmoins, la différence par rapport à la valeur précédemment calculée  $\epsilon$  (res) est notable. Loin d'infirmier notre modèle, le "désaccord" qui persiste entre les valeurs calculées  $\epsilon^S$  (calc) et les données expérimentales  $\epsilon^S$  (exp) ne fait qu'en conforter sa validité. En effet, dans notre détermination de  $\epsilon^S$  (calc), nous utilisons les données de la fonction amortissement  $\Gamma(\omega)$  obtenues pour  $\omega = 10 \text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs de la fréquence  $\omega_0$  du mode mou et de la constante diélectrique  $\epsilon^T$  (calc) qui sont déduites de cette procédure, ne correspondent pas exactement à la limite basse fréquence. Les valeurs de  $\omega_0$  et de  $\epsilon^T$  (calc) qui sont ainsi déterminées sont bien différentes de celles de  $\omega_\infty$  et de  $\epsilon$  (res) qui correspondent effectivement à la limite haute fréquence. Toutefois, il nous manque une partie de l'information entre 1 et  $10 \text{ cm}^{-1}$  pour calculer correctement  $\omega_0$  et  $\epsilon^S$  (calc). En d'autres termes, l'écart entre  $\epsilon^S$  (exp) et  $\epsilon^S$  (calc) est également une conséquence de la dispersion en fréquence de  $\epsilon(\omega)$  au même titre que la différence entre  $\epsilon^S$  (exp) et  $\epsilon$  (res).

Ainsi, à l'aide de notre nouvelle fonction réponse (Cf équation 6.76), on accède bien davantage à la réponse du matériau aux fréquences supérieures aux résonances piézoélectriques ; en effet, cette fonction rassemble l'ensemble des contributions intégrées sur cette gamme de fréquence. D'autre

part, notre modèle qui implique non seulement une fonction réponse modifiée mais également un mécanisme transitionnel basé sur la coexistence de phénomènes liés au mode mou et aux fluctuations, s'avère aussi plus satisfaisant pour la description des transitions.

#### D.4. Discussion des résultats obtenus.

##### a) Le mécanisme des transitions successives dans KNbO<sub>3</sub>.

Nous avons précédemment (§ D.3/c, d) étudié le lien entre, d'une part le comportement du mode mou et la dispersion diélectrique et d'autre part, le déclenchement des transitions PE-FE et FE-FE de KNbO<sub>3</sub>. Nous nous proposons à présent de comprendre les raisons de la séquence particulière des transitions présentée par KNbO<sub>3</sub>.

En considérant la transition PE-FE (§ D.3/c) on met en évidence l'existence de trois températures critiques : la température effective  $T_1$  (705 K) de la transition C-Q ; la température  $T_0$  (615 K) de métastabilité de la phase cubique pour laquelle la fréquence  $\omega_0 \propto \epsilon^S(\text{exp})^{-1}$  tend vers zéro ; la température  $T_3$  (210 K) pour laquelle la fréquence  $\omega_\infty$  du mode mou peut être extrapolée à zéro, et qui correspond par conséquent à l'instabilité du réseau qu'induirait le mode mou seul. La différence entre les températures  $T_1$  et  $T_0$  est causée par le caractère 1er ordre de la transition C-Q (Cf § C.2) ; par contre l'écart considérable entre les températures  $T_1$  et  $T_3$  s'explique dans le cadre de notre modèle par l'existence de fluctuations critiques qui par l'effet de leur interaction avec le mode mou rendent la fréquence  $\omega_\infty$  distincte de la fréquence critique  $\omega_0$ . On peut formuler cet écart en considérant la dépendance en température des fréquences  $\omega_0^2$  et  $\omega_\infty^2$  représentée sur la figure 6.16. A la fois  $\omega_0^2$  et  $\omega_\infty^2$  présentent un comportement critique avec le même exposant  $\gamma = 1$  et des coefficients respectifs  $a = 1/C$  et  $\alpha$  (Cf équations 6.46 et 6.34).

Par suite, on obtient :

$$\begin{aligned} \omega_0^2(T) &= a(T - T_0) = \omega_\infty^2(T) - \delta^2(T) \\ &= \alpha(T - T_3) - \delta^2(T) \end{aligned} \quad (6.98)$$

D'où l'on tire :

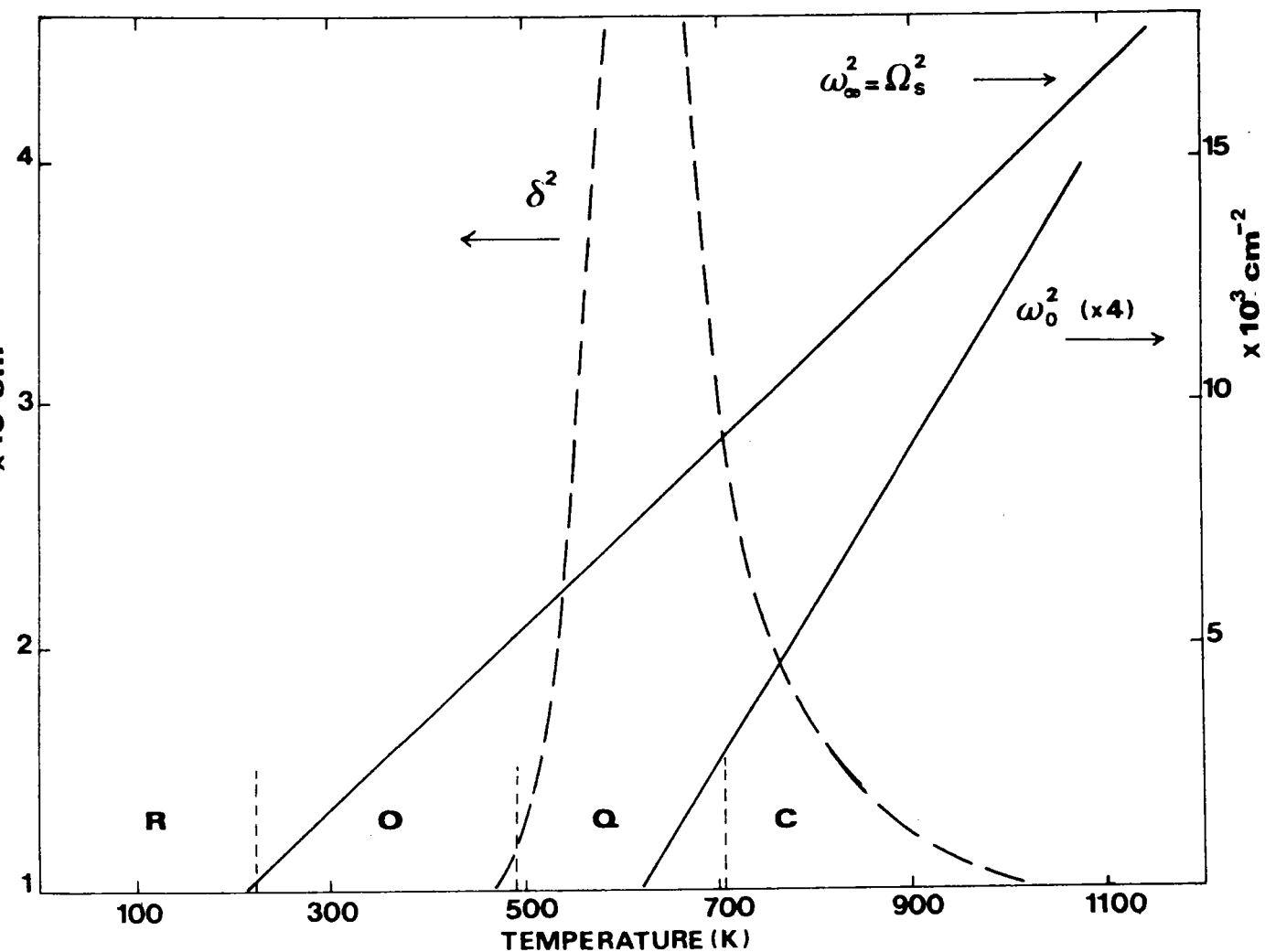


FIGURE 6.16 : Dépendance en température des fréquences renormalisée  $\omega_\infty^2$  et critique  $\omega_0^2$  du mode mou. Les valeurs de  $\omega_\infty^2$  sont les résultats  $\Omega_S^2$  reportés sur la figure 6.7 tandis que les valeurs de  $\omega_0^2$  sont obtenues à partir de  $\omega_0^2 = \omega_\infty^2 \epsilon(\text{res}) / \epsilon(\text{exp})$ . La variation en température du coefficient de couplage  $\delta^2$  déduit de l'équation 6.99 est également reportée.

$$\delta^2(T) = \frac{\alpha}{a} \frac{T - T_3}{T - T_0} \quad (6.99)$$

On constate aisément que la constante de couplage  $\delta$  donc l'influence des fluctuations atteint sa valeur maximale pour  $T = T_0$  et s'annule pour  $T = T_3$ . Il s'ensuit que, dans le cadre d'un modèle purement displacif, la seule transition de phase que devrait présenter  $\text{KNbO}_3$  à partir de la structure cubique est la transition PE-FE vers la phase rhomboédrique. On peut noter en effet que c'est bien l'unique transition que subit le niobate-tantalate de potassium  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) pour une concentration de niobium inférieure à 5 % ; or KTN passe pour un bon displacif. On peut par ailleurs relier cette disparité à l'influence des effets anharmoniques qui s'accroissent avec la concentration de niobium. Pour  $\text{KNbO}_3$  une autre preuve du rôle particulier que devrait présenter la transition C-R est fournie par la remarquable continuité de la fréquence du mode mou  $\omega_\infty = \Omega_S$  qui semble insensible aux transitions C-Q et Q-O. D'autre part, un mode mou cubique de symétrie  $F_{1u}$  ne devrait induire que la seule distorsion rhomboédrique puisque les trois axes  $\langle 100 \rangle$  sont équivalents. Par conséquent, c'est la présence de fluctuations qui perturbe le modèle displacif dans  $\text{KNbO}_3$  et empêche la transition directe C-R. En effet, des fluctuations, dont la nature reste à préciser, peuvent se développer dans des directions particulières et briser ainsi l'isotropie initiale du système cubique. Ceci permet aux transitions successives C-Q, Q-O et O-R de prendre en place au lieu de la transition directe C-R. Chacune de ces transitions se produit à son tour lorsqu'une direction de fluctuations disparaît. Il faut à chaque fois redéfinir une fréquence  $\omega_0$  particulière qui dépende des interactions entre phonon mou, modes acoustiques et fluctuations.

Enfin on peut remarquer que le système rejoint le modèle displacif lors de la dernière transition O-R. En effet, la température  $T_3$  pour laquelle la fréquence du mode mou  $\Omega_S^2$  dans la phase cubique peut être extrapolée à zéro est voisine de la température effective de la transition O-R. Or, pour cette même température, les fréquences  $\omega_0$  et  $\omega_\infty$  sont égales puisque  $\epsilon(\text{exp}) \approx \epsilon(\text{res})$  (Cf équation 6.9!) ; cette situation correspond par définition même au régime displacif. Il apparaît donc un changement de régime dominant ("crossover") lorsque la température s'approche de la transition O-R entre un mécanisme ordre-désordre vers un modèle displacif. Lors des transitions successives de  $\text{KNbO}_3$  le régime displacif est atteint à la température de la transition O-R, qui est justement la température de la transition fictive C-R qui serait provoquée par le seul mode mou.

b) La dépendance en fréquence de la fréquence du mode mou.

Le modèle de fonction réponse à trois pics que nous avons utilisé permet de répondre globalement aux diverses questions soulevées précédemment relatives au mécanisme transitionnel (§ B et C).

Ainsi il permet d'expliquer à la fois :

- l'écart de constante diélectrique constaté entre  $\epsilon^S(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$ , et de manière générale, la dispersion diélectrique en fréquence
- la saturation de la fréquence du mode mou à la transition ainsi que sa continuité à travers les transitions successives
- l'amortissement important de tous les phonons ferroélectriques (et non seulement celui du mode mou), ainsi que leur comportement divergent lorsque les transitions PE-FE ou FE-FE sont approchées par valeurs positives ou négatives
- la coexistence de phénomènes de type displacif et d'autres de type ordre-désordre dans le mécanisme transitionnel
- la séquence particulière des transitions que présente  $\text{KNbO}_3$ .

Une autre conséquence de ce modèle est d'aider à comprendre la disparité de résultats obtenus par des techniques différentes. Nous avons relevé plus haut (§ C.4/a) dans le cas de la phase cubique de  $\text{BaTiO}_3$  une telle disparité entre les mesures infrarouges (Luspin et al 1980) et les mesures Hyper-Raman (Vogt et al 1982). Afin d'exploiter leurs résultats expérimentaux, Vogt et al utilisent une fonction réponse classique (Cf équation 2.76) avec une constante d'amortissement indépendante de la fréquence. La fréquence du mode mou obtenue est extrapolée à la valeur zéro pour une température proche de la température de la transition C-Q. De plus les valeurs de la fréquence du mode mou injectées dans la relation de LST fournissent un bon accord avec la constante diélectrique expérimentale  $\epsilon^S(\text{exp})$ . L'ensemble de ces résultats reportés par Vogt et al (1982) peut s'expliquer dans le cadre de notre modèle (qui s'applique aussi à  $\text{BaTiO}_3$ ) par la dépendance importante de la fréquence du mode mou avec la fréquence excitatrice. En effet, les mesures hyper-Raman peuvent s'étendre jusqu'à  $3 \text{ cm}^{-1}$  comme limite inférieure au lieu de  $10 \text{ cm}^{-1}$  pour les mesures i.r. Or c'est précisément dans cette gamme de fréquence  $3 < \omega < 10 \text{ cm}^{-1}$  que le signal du mode mou mesuré par Vogt et al dépend le plus fortement de la température. Par conséquent, selon l'équation 6.74, la fréquence du mode mou  $\omega_{\text{eff}}(\omega)$

est fortement abaissée par rapport à la valeur à haute fréquence  $\omega_{\infty}$  qui, elle, est accessible par les mesures i.r. (comme pour  $\text{KNbO}_3$ ).

Par suite, comme  $\omega_{\text{eff}} = \omega_0$  dans la phase cubique, il est logique d'obtenir un "accord" de constante diélectrique entre la valeur  $\epsilon^S$  (exp) et la valeur  $\epsilon$  (res) dans laquelle est introduite cette valeur  $\omega_0$  de la fréquence du mode mou (Cf équation 6.86). La fréquence du mode mou qui est déterminée effectivement par les mesures h.r. est la fréquence  $\omega_0$  qui tient compte globalement des effets du mode mou et de son couplage avec le pic central. Ceci explique également pourquoi, même dans le cas hyperamorti, la formulation classique de la relation de LST (Cf équation 6.37) reste valable. En d'autres termes, la relation de LST classique est correcte tant que l'on y introduit les fréquences convenablement renormalisées en tenant compte de toutes les excitations. La formulation généralisée de la relation de LST (Cf équations 6.50, 6.52) est, elle, cohérente avec notre fonction réponse à trois pics puisque dans chaque cas on considère la séparation du signal selon le domaine de fréquence en mode mou et pic central.

Il faut reconnaître que les auteurs des mesures h.r. envisagent une telle séparation mais ne la conçoivent que purement artificielle (Vogt et al 1982) ; aussi un ajustement du profil de raie du mode mou à l'aide d'une équation de la forme fournie par la relation 6.76 ne fut pas tentée. Nous pouvons opposer que, pour  $\text{KNbO}_3$ , une telle séparation, apparemment artificielle dans la phase cubique, ne l'est plus effectivement dans la phase 0 pour laquelle on peut distinguer pic central et mode mou car l'amortissement est plus faible.

Une autre preuve de la réinterprétation possible des résultats h.r. à l'aide de notre modèle est fournie par les valeurs de l'amortissement du mode mou qui sont obtenues par Vogt et al (1982). Le rapport  $\gamma_s / \Omega_s$  trouvé est considérable et peut atteindre la valeur 8. A notre avis, ceci provient de l'utilisation d'une fonction réponse dans laquelle l'amortissement est indépendant de la fréquence lors de l'exploitation des mesures h.r. Or ces valeurs importantes de  $\gamma_s$  prouvent l'existence d'un amortissement supplémentaire du mode mou dû au couplage avec le pic central, en accord avec l'équation 6.75. Au vu de cette relation, on remarque que cette renormalisation de l'amortissement, qui existe également pour les mesures i.r., est d'autant plus grande que la fréquence  $\omega$  est plus faible.

En conclusion, il n'existe pas de contradiction réelle entre les mesures h.r. et i.r. obtenues pour  $\text{BaTiO}_3$ , mais uniquement dans leur exploitation. La discordance entre les résultats respectifs provient de la dépendance en fré-

quence à la fois de la fréquence et de l'amortissement du mode mou. Par suite, les interprétations fournies à partir de ces résultats apparaissent contradictoires.

Une étude hyper-Raman est actuellement projetée pour vérifier ce raisonnement sur  $\text{KNbO}_3$ .

### c) Origine physique du pic central.

Jusqu'à présent, nous avons avancé des preuves de l'existence d'un pic central, fournie directement par son observation expérimentale ou indirectement par l'écart  $\epsilon^S(\text{exp}) - \epsilon(\text{res})$  ou le suramortissement du mode mou. La fonction réponse du cristal incluant mode mou et pic central permet d'obtenir une description cohérente des diverses propriétés et anomalies dynamiques, ferroélectriques et diélectriques présentées par  $\text{KNbO}_3$ . Toutefois nous n'avons pas encore abordé réellement les raisons physiques de l'apparition du pic central. Nous avons uniquement envisagé la présence de relaxations supplémentaires dans la dispersion diélectrique ou de fluctuations critiques de fréquence plus faible que les fréquences caractéristiques des phonons, sans pour autant préciser leur nature. La réponse à une telle question n'est pas évidente car de nombreux phénomènes peuvent interagir pour donner lieu à une composante centrale de diffusion. Il est donc délicat de procéder par exclusion totale ; nous pouvons uniquement rechercher parmi toutes les contributions généralement avancées, celle qui nous paraît prépondérante.

Avec ces réserves, nous ne retenons pas l'effet des défauts extrinsèques comme l'origine essentielle du pic central et des fluctuations ; les raisons ont déjà été évoquées plus haut à propos de l'écart entre  $\epsilon^S(\text{exp})$  et  $\epsilon(\text{res})$  dans la phase cubique (Cf § C.4/b). Les défauts peuvent uniquement jouer un rôle d'amplificateur d'un phénomène dont la cause est ailleurs (Bruce et Cowley 1981). L'origine du pic central nous semble avant tout intrinsèque pour  $\text{KNbO}_3$ .

Nous rejetons également l'influence d'un accroissement notable de la densité des phonons basse fréquence dans l'existence du pic central évoqué antérieurement (Coombs et Cowley 1973, Cowley 1970) pour les raisons suivantes. Un tel accroissement est attendu lorsque la fréquence du mode mou tend vers zéro ; il s'ensuit une renormalisation de l'amortissement  $\gamma_S$  du mode mou en raison de l'interaction de celui-ci avec le bain de phonons thermiques basse



fréquence. Or cette situation ne se produit pas pour  $\text{KNbO}_3$ , en particulier dans les phases C et Q pour lesquelles justement l'amortissement  $\gamma_s$  est considérable ; en effet, le mode mou sature à une fréquence relativement élevée ( $96 \text{ cm}^{-1}$ ) à la transition C-Q, et ce sans aucun comportement critique. D'autre part, du point de vue dynamique tout se passe le long de l'axe mou de manière très continue à basse fréquence en dépit des transitions successives (Cf Chapitre IV, § D). Il ne s'agit pas ici de nier l'importance de la densité d'états à deux phonons qui peut être considérable (en particulier pour le processus différence) mais d'en réfuter un comportement critique.

Il nous reste donc à considérer la présence d'un désordre inhérent à la structure comme origine prépondérante du pic central dans  $\text{KNbO}_3$ .

Il est nécessaire à présent d'essayer de préciser la nature de ce "désordre" et les caractéristiques de ces fluctuations liées à des degrés de liberté autres que ceux des modes de vibration. C'est l'objet du paragraphe suivant.

## E. Fluctuations corrélées, et effets prémonitoires des transitions

Le but de ce paragraphe est de confronter les résultats de diffusion diffuse de rayons X obtenus par Comes et al (1968) aux mesures de diffusion inélastique de neutrons reportées au Chapitre IV (§ A et D) qui mettent en évidence une forte anisotropie dans la dispersion des branches de basse énergie. Nous proposons un modèle capable de décrire en même temps les anomalies observées lors de ces deux types d'expériences. A cette fin, nous utilisons un formalisme basé sur la théorie des fluctuations (Annexe D), dans lequel le déplacement (dynamique ou statique) d'un ion relié à un "désordre" ou à l'agitation thermique est considéré seulement comme une espèce particulière de fluctuation.

### a) Rappel de la théorie de la diffusion diffuse.

#### α) Formalisme général.

On peut montrer que, dans le cadre de l'approximation harmonique, l'intensité diffusée correspondant à un transfert de vecteur d'onde  $\vec{K}$  et un transfert d'énergie  $\hbar\omega$  s'écrit (Marshall et Lovesey, 1971) :

$$S(\vec{K}, \omega) = I_0(\vec{K}) + S_1(\vec{K}, \omega) \quad (6.100)$$

où  $I_0$  est l'intensité de la diffusion de Bragg concentrée aux noeuds  $\tau_{hkl}$  :

$$I_0(\vec{K}) = S(\vec{K}, 0) = N \Delta(\vec{K} - \vec{\tau}) |F(K)|^2 \quad (6.101)$$

et  $S_1(\vec{K}, \omega)$  est le terme de diffusion du 2ème ordre.

Dans l'équation (6.101),  $N$  représente le nombre de mailles et  $F(K)$  le facteur de structure inélastique ; le facteur de Debye-Waller contenu dans  $F(K)$  produit un effet de l'atténuation de  $I_0(\vec{K})$ . L'intensité ainsi perdue aux tâches de Bragg se retrouve sous forme diffuse ailleurs, principalement dans la contribution  $S_1(\vec{K}, \omega)$ .

La contribution inélastique  $S_1(\vec{K}, \omega)$  peut s'écrire sous la forme générale :

$$S_1(\vec{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{\lambda \lambda'} \sum_{\lambda \lambda'} b_{\lambda} b_{\lambda'} \exp i\vec{K} [\vec{r}_0(\lambda) - \vec{r}_0(\lambda')] ]$$

$$\exp - 2 W_{\lambda}(\vec{K}) \sum_{\alpha \beta} K_{\alpha} K_{\beta} \langle u_{\alpha}(\lambda, t) u_{\beta}(\lambda', 0) \rangle \exp i\omega t dt \quad (6.102)$$

où :

$b_{\lambda}$  est la longueur de diffusion de la particule  $\lambda$

$\vec{r}_0(\lambda)$  est la position moyenne de la particule  $\lambda$  :  $\vec{r}_0(\lambda) = \langle \vec{r}(\lambda) \rangle$

$\vec{u}(\lambda, t)$  représente la fluctuation par rapport à  $\vec{r}_0(\lambda)$

$W_{\lambda}(\vec{K})$  constitue le facteur de Debye-Waller.

B) Cas de l'agitation thermique.

En développant le déplacement  $u(\lambda) = u(\frac{1}{\kappa}) = u(\kappa)$  en ondes planes fonction de coordonnées généralisées  $Q(\vec{q}, j/t)$  (Cf équations 2.14, 2.23), l'équation 6.102 s'écrit dans le cas de l'agitation thermique sous la forme :

$$S_1(\vec{K}, \omega) = \sum_{qjj'} G_j(\vec{K}, \vec{q}) G_{j'}(-\vec{K}, -\vec{q}) \Delta(\vec{K} + \vec{q}) V(qjj', \omega) \quad (6.103)$$

où :

. la fonction de Dirac exprime le fait que l'intensité diffusée est à présent concentrée à une distance  $\vec{q}$  du noeud du réseau réciproque :  $\vec{\tau} = \vec{K} + \vec{q}$

. le facteur  $G_j(\vec{K}, \vec{q})$  représente le facteur de structure inélastique pour le mode  $j$  :

$$G_j(\vec{K}, \vec{q}) = \sum_{\kappa=1}^n \frac{b_{\kappa} \exp - W_{\kappa}(\vec{K})}{\sqrt{m_{\kappa}}} \vec{K} \cdot \vec{e}(\kappa / \vec{q}, j) \times$$

$$\exp [ i (\vec{K} + \vec{q}) \cdot \vec{r}_0(\frac{1}{\kappa}) ] \quad (6.104)$$

. le facteur  $V(qjj', \omega)$  est une fonction de corrélation dynamique sous la forme :

$$V(qjj', \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle Q(\vec{q}, j, t) Q(-\vec{q}, j', 0) \rangle \exp i\omega t dt \quad (6.105)$$

La fonction  $V(q_{jj'}, \omega)$  est reliée à la susceptibilité dynamique du système par le théorème de fluctuation-dissipation (Cf équation D.16) :

$$V(\vec{q}_{jj'}, \omega) = \frac{\hbar}{\pi} (n(\omega) + 1) \chi''(\vec{q}_{jj'}, \omega) \quad (6.106)$$

L'intensité diffusée (du 1er ordre) peut également s'écrire en fonction de l'énergie moyenne  $E_j(\vec{q})$  d'un phonon (Cochran 1963) :

$$S_1(\vec{K}, \omega) = \sum_{\vec{q}} \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j(\vec{q})^2} |G_j(\vec{K}, \vec{q})|^2 \quad (6.107)$$

avec :

$$E_j(\vec{q}) = \hbar \omega_j(\vec{q}) [n(\omega_j) + \frac{1}{2}]$$

Il faut noter que, dans le cas particulier de la diffraction de rayons X, on mesure en fait l'intensité  $I_1(K)$  intégrée sur toutes les énergies sans pouvoir prétendre à une analyse en fréquence :

$$I_1(\vec{K}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_1(\vec{K}, \omega) d\omega \quad (6.108)$$

Par suite,  $I_1(K)$  est reliée à la susceptibilité statique  $\chi(K)$  ; on peut donc accéder à la fonction de corrélation statique du paramètre d'ordre  $\langle Q(\vec{q}_j) Q(-\vec{q}_j') \rangle$  à l'aide de la diffusion diffuse de rayons X (Cf Annexe D)

$$V(\vec{q}_{jj'}) = k_B T \chi(\vec{q}_{jj'}) \quad \text{si } \hbar\omega \ll k_B T \quad (6.109)$$

On remarque aisément à partir des équations 6.104 et 6.107 que l'intensité  $I_1(\vec{K})$  est particulièrement importante si le facteur de structure  $G_j(\vec{K}, \vec{q})$  est grand et si les fréquences des modes de vibration  $\omega_j(\vec{q})$  sont faibles. L'intensité  $I_1(\vec{K})$  est donc concentrée aux points  $\vec{K}$  de l'espace réciproque pour lesquels la diffusion provient de phonons dont la fréquence  $\omega_j(\vec{q})$  est basse et dont le vecteur propre  $\vec{e}_j(\vec{q})$  est presque colinéaire à  $\vec{K}$ . Par suite, cette intensité concerne généralement le voisinage immédiat des noeuds du réseau réciproque, là où les phonons acoustiques (de vecteur d'onde  $q \approx 0$ ) interviennent davantage. Dans le cas d'un système présentant une transition de phase displacive, on s'attend également à ce que le phonon optique mou participe à la diffusion diffuse au voisinage du point de transi-

tion. On peut alors séparer l'intensité diffuse (Cf équations 6.103, 6.108 et 6.109) :

$$I_1(\vec{K}) = k_B T \sum_{\vec{q}, j, j'} G_j(\vec{K}, \vec{q}) G_{j'}(-\vec{K}, -\vec{q}) \chi(\vec{q}, jj') \Delta(\vec{K} + \vec{q}) \quad (6.110)$$

en deux parties :

$$I_1(\vec{K}) = I'_1(\vec{K}) + k_B T \sum_{\vec{q}} |G_S(\vec{K}, \vec{q})|^2 \chi_S(\vec{q}) \Delta(\vec{K} + \vec{q}) \quad (6.111)$$

Le premier terme provient des phonons non pathologiques et donne lieu à un fond continu peu intense (excepté pour les modes acoustiques). Le second terme représente la contribution propre du phonon optique mou noté s. On peut ainsi par la mesure de  $I_1(\vec{K})$  accéder à l'évolution de la susceptibilité  $\chi_S(\vec{q})$  du paramètre d'ordre (mode mou). En effet, pour  $\vec{q} \rightarrow 0$ ,  $\chi_S$  diverge lorsque la température de transition est approchée (cas d'un mode mou classique). Par suite, on s'attend à un accroissement notable de l'intensité  $I_1(\vec{K})$  au voisinage de la transition puisque  $I'_1(\vec{K})$  et  $G_S(\vec{K}, \vec{q})$  évoluent très peu en fonction de la température.

γ) Cas des fluctuations liées à un désordre.

Analysons la situation qui apparaît lorsque des fluctuations interviennent avec des corrélations d'un site à l'autre. On considère par exemple que la fluctuation de position  $u(\lambda)$  d'un ion  $\lambda = (\frac{1}{\kappa})$  par rapport à sa position moyenne varie d'un site l à l'autre ; l désigne dans ce cas un sous-système constitué par au moins une maille élémentaire. On peut simplement écrire  $u(\lambda) = u(l)$  ; d'autre part, on a  $\langle u(\lambda) \rangle = 0$ . La contribution inélastique  $I_1(\vec{K})$  à l'intensité diffusée (Cf équation 6.102) s'écrit alors :

$$I_1(K) = \sum_{\lambda \lambda'} b_{\lambda} b_{\lambda'} \exp - K^2 \langle |u(\lambda)|^2 \rangle \exp i\vec{K} [\vec{r}_0(\lambda) - \vec{r}_0(\lambda')] \times \sum_{\alpha \beta} K_{\alpha} K_{\beta} \langle u_{\alpha}(\lambda) u_{\beta}(\lambda') \rangle \quad (6.112)$$

où la moyenne  $\langle u(\lambda) u(\lambda') \rangle$  représente la fonction de corrélation intercellulaire et  $\lambda - \lambda'$  la nouvelle périodicité spatiale.

En définissant (Cf Annexe D) :

$$u(\vec{k}) = \sum_{\lambda} u(\lambda) \exp i\vec{k} \cdot \vec{r}_0(\lambda)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque, on obtient la transformée de Fourier de cette fonction de corrélation qui est proportionnelle à  $\chi(k)$ .

En définitive, l'équation 6.112 s'écrit :

$$I_1(K) = k_B T |F'(K)|^2 \chi(k) \Delta(\vec{K} + \vec{k}) \tag{6.113}$$

où :

$$\vec{K} + \vec{k} = \vec{\tau}$$

le facteur de structure  $F'(K)$  s'écrit :

$$F'(K) = \sum_{\lambda} b_{\lambda} \exp [ -K^2 \langle |u(\lambda)|^2 \rangle ] |K \cdot \hat{v}| \times \exp [ i(\vec{K} + \vec{k}) \cdot \vec{r}_0(\lambda) ] \tag{6.114}$$

où  $\hat{v}$  est un vecteur unitaire indiquant la direction de corrélation. Il faut noter que l'équation 6.113 est tout à fait analogue à l'équation 6.110 établie dans le cas de l'agitation thermique. Une forte diffusion diffuse causée par des fluctuations est également prévisible dans ce cas. Cela se produit par exemple lorsque la susceptibilité  $\chi(k)$  intervenant dans l'équation 6.113 est donnée par la relation D.33 obtenue dans le cadre de la théorie d'Ornstein-Zernike.

#### δ) Conclusion.

Tout type de perturbation dans l'arrangement spatial des ions dans un réseau peut produire une diffusion diffuse, observable au moyen de la diffraction de rayons X. Cette perturbation peut être causée par un désordre quelconque, des défauts, des fluctuations entre sites, ou par l'agitation thermique liée aux phonons. En principe, un mécanisme transitionnel de type displacif ou de type ordre-désordre peuvent donner lieu chacun à l'observation d'une diffusion diffuse sous la forme d'un élargissement plus ou moins important des taches de Bragg. Il apparaît donc délicat de déduire

a priori un modèle transitionnel à partir de la seule détection d'une intensité diffuse.

b) Application à KNbO<sub>3</sub>.

α) Rappels de résultats.

Des expériences de diffusion diffuse de rayons X ont été réalisées dans les différentes phases de KNbO<sub>3</sub> par Comes et al (1968, 1970). Les résultats obtenus ainsi que le modèle transitionnel suggéré par leurs auteurs ont été précédemment décrits (Cf Chapitre II § C.2).

Avant d'effectuer la comparaison avec les mesures correspondantes des branches de dispersion de phonons, il semble utile de rappeler ici les principales caractéristiques de cette diffusion diffuse observée dans KNbO<sub>3</sub> afin de les confronter aux considérations générales énoncées plus haut (§ a).

\* Contrairement au cas général, l'intensité diffuse dans KNbO<sub>3</sub> ne correspond ni en un fond continu, ni en des taches de Bragg élargies. Au contraire, les clichés de diffraction de rayons X indiquent des trainées intenses, fines, très localisées entre deux noeuds de Bragg. Ces trainées linéaires proviennent de l'intersection avec la sphère d'Ewald de plans de type  $\{(100)\}$  où l'intensité diffusée est très importante. Comes et al (1968, 1970) se trouvaient donc en présence d'un phénomène assez peu fréquent. D'autre part, l'intensité de ces trainées reste pratiquement constante entre deux taches de Bragg.

\* L'apparition de ces trainées de diffusion diffuse dépend fortement de la phase considérée. Ainsi les trois séries de plans  $\{(100)\}$  sont présentes dans la phase C ; dans la phase Q, il n'existe pas de plan perpendiculaire à l'axe ferroélectrique  $[001]$  et seuls les plans (100) et (010) apparaissent ; dans la phase O, seul le plan (010) contenant la direction de l'axe polaire  $[101]$  subsiste. Ce dernier plan de diffusion diffuse disparaît dans la phase R pour laquelle le cliché de rayons X présente un aspect normal.

\* Contrairement à ce qui est avancé plus haut (§ a) aucun effet critique n'est effectivement détecté dans la dépendance en température de l'intensité diffusée. L'étude de la trainée perpendiculaire au plan (010), commune aux trois phases C, Q et O permet de suivre une telle évolution. L'intensité de

cette trainée reste pratiquement constante avec la température dans la phase C comme dans la phase Q. Elle présente un saut brusque de valeur lors des transitions C-Q et Q-O. Dans la phase O, l'intensité croît continuellement avec la température avec une allure pseudo-divergente au voisinage de la transition O-Q ; enfin, elle chute soudainement à la transition O-R.

Toutefois, il faut remarquer que la détermination de l'intensité diffusée ne provient que de l'analyse de clichés photographiques et non pas d'un système de comptage qui permettrait d'accéder à des informations quantitatives plus précises.

Comes et al (1968, 1970) ont proposé un modèle d'interprétation de leurs résultats dans lequel l'ion Nb peut, dans chaque cellule, être déplacé selon une direction de type  $\langle 111 \rangle$  (désordre statique). Ainsi, dans la phase O, l'ion Nb peut être situé selon un site  $\langle 111 \rangle$  ou un site  $\langle \bar{1}\bar{1} \rangle$  ; par conséquent, en moyenne, l'ion Nb apparaît déplacé selon la direction  $[101]$  par rapport à sa position initiale de la phase cubique. Cette position moyenne est fournie par les mesures usuelles de diffraction de rayons X (Hewat 1973 b).

Analysons à présent ces résultats expérimentaux à l'aide des deux modèles envisagés plus haut (agitation thermique et fluctuations de position) et d'un modèle unifié rassemblant ces deux aspects.

#### β) Modèle des fluctuations.

On peut également interpréter la diffusion diffuse de  $\text{KNbO}_3$  au moyen de la théorie des fluctuations (Cf § a/γ et Annexe D). Le modèle suggéré par Comes et al (1968, 1970) ne constitue en fait qu'un cas particulier de désordre induisant des fluctuations de position. Nous pouvons expliquer les trainées de diffusion diffuse à l'aide d'un formalisme général sans émettre l'hypothèse de déplacement statique du niobium selon les diagonales de type  $\langle 111 \rangle$ .

L'existence de trainées diffuses très localisées provenant de plans de diffusion diffuse de type  $\{ (100) \}$  implique la présence de corrélations



lations unidimensionnelles selon les directions  $\langle 100 \rangle$ , comme dans le modèle de Comes et al. Par conséquent, la susceptibilité statique  $\chi(k)$  qui décrit cette anisotropie de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque a nécessairement la forme donnée par l'équation D.37 :

$$\chi(k) = \frac{\chi(0)}{1 + \xi_x^2 k_x^2 + \xi_y^2 k_y^2 + \xi_z^2 k_z^2} \quad (6.115)$$

On vérifie bien que, d'après la relation 6.114, des fluctuations corrélées selon un axe particulier  $[001]$  dans l'espace direct sont observées avec un vecteur de diffusion  $\vec{K}$  dans le plan (001).

On peut noter que dans le cadre de cette description, la forme de la susceptibilité  $\chi(k)$  fournie par la relation D.30' donnerait lieu à un fond continu, isotrope en vecteur d'onde ; cela conduirait à l'élargissement des taches de Bragg et non à des trainées localisées.

Considérons la direction particulière  $k_z$  ; la susceptibilité  $\chi(k_z)$  s'écrit :

$$\chi(k_z) = \frac{C}{\xi_z^2} \frac{1}{1/\xi_z^2 + k^2} \quad (6.116)$$

et présente la forme d'une lorentzienne centrée sur  $k_z = 0$  et de largeur à mi-hauteur  $1/\xi_z$ .

L'intensité diffusée est donc concentrée autour des noeuds  $\tau = K$  mais s'étale plus ou moins en vecteur d'onde selon l'ordre de grandeur de la longueur de corrélation  $\xi_z$ . Généralement, dans le régime hydrodynamique ( $k \ll 1/\xi$ ),  $\chi(k_z)$  et l'intensité  $I_1(\vec{K} = \vec{\tau} - \vec{k}_z)$  ne dépendent pratiquement pas de la valeur de  $k_z$  pour une température donnée. Cette observation est en accord avec le fait que dans  $\text{KNbO}_3$  l'intensité diffuse est presque constante entre deux noeuds du réseau réciproque. Toutefois, il faut remarquer que l'intensité mesurée  $I_1(K)$  ne présente pas, pour un vecteur  $\vec{K}$  donné, de variation importante en température au voisinage de la transition C-Q (Comes et al 1970) contrairement à la dépendance en  $(T - T_0)^{2\nu - \gamma}$  prévue pour  $\chi(k)$  (Cf équation D.59). Un tel comportement de  $\chi(k)$  ne se produit que si la condition  $2\nu = \gamma$  est respectée, ce qui revient à l'approximation du champ moyen (Cf Annexe D, tableau D.a). Toutefois, même dans ce cas, l'intensité  $I_1(K)$  devrait présenter une augmentation linéaire avec la température, conformément

à l'équation 6.113.

γ) Modèle de l'agitation thermique.

Nous envisageons à présent le cas où la diffusion diffuse provient de phonons basse fréquence (Cf § a/β ). Dans l'approximation haute température, l'intensité diffusée est fournie à partir de l'équation 6.107 par :

$$I_1(K) = k_B T \sum_{qj} \frac{|G_j(\vec{K}, \vec{q})|^2}{\omega_j(\vec{q})^2} \quad (6.117)$$

où  $G_j(\vec{K}, \vec{q})$  est le facteur de structure inélastique donné par l'équation 6.104.

Dans le cadre de cette approximation, pour une température  $T$  fixée, l'intensité  $I_1(K)$  est proportionnelle au carré du facteur de structure et inversement proportionnelle au carré de la fréquence de chaque mode de vibration  $(\vec{q}, j)$ . On rappelle qu'un mode de vibration  $(\vec{q}, j)$  particulier donne lieu à une diffusion dans l'espace réciproque si son vecteur propre associé  $e_j(\vec{q})$  est parallèle (ou presque) au vecteur de diffusion  $\vec{K}$  ( $\vec{K} = \vec{\tau} - \vec{q}$ ) et si sa valeur propre  $\omega_j(\vec{q})$  est faible. Dans le cadre de cette description, l'existence d'une diffusion très localisée dans  $\text{KNbO}_3$  ne peut s'expliquer que par une distribution très particulière des courbes de dispersion des phonons dans l'espace réciproque. Effectivement, une anisotropie très importante dans la dispersion en  $\vec{q}$  de la branche TO molle et de la branche TA correspondante apparaît dans les trois phases C, Q et O (Cf Chapitre IV § D.4).

Nous pouvons connecter, dans chacune des phases, l'apparition de plans de diffusion diffuse à une forte anisotropie des courbes de dispersion basse-fréquence. Considérons à titre d'exemple la phase Q. Les phonons TA et T01, de symétrie  $\Delta_2$  et  $\Lambda_5$ , présentent une direction de polarisation le long de l'axe [ 100 ] (ou [ 010 ]), une grande amplitude et une fréquence faible dans toute la zone de Brillouin. Ces modes de vibration contribuent par conséquent à une diffusion diffuse importante dans le plan (010) (ou (100)) perpendiculaire à leur polarisation. Par contre, la branche molle  $\Sigma_2$  (T01) ne possède une fréquence basse qu'au voisinage immédiat de  $q \approx 0$ . D'autre part, si on observe les branches de symétrie  $\Delta_1$  seuls les phonons acoustiques près du centre de zone ont une fréquence faible. Par suite, aucune dif-

fusion diffuse n'est attendue, ni dans les plans diagonaux, ni dans les plans (001), ce qui est effectivement observé expérimentalement dans la phase Q. Les phonons de symétrie  $\Sigma_2$  et  $\Delta_1$  ne contribuent qu'à un faible élargissement normal des taches de Bragg.

En outre, à l'aide des calculs de dynamique de réseau (Cf Chapitre V), nous avons montré que la dispersion anormale de la branche TA selon une direction molle ( $[010]$  ou  $[100]$ ) est en fait provoquée par un phénomène d'anti-croisement avec la branche TO1, qui est pratiquement plate. Comme le phonon TO1 présente dans le plan mou à la fois une direction de polarisation, une amplitude  $e_s(\vec{q})$  (principalement du niobium) et une fréquence  $\Omega_s(\vec{q})$  pratiquement constantes du centre jusqu'au bord de la zone de Brillouin, sa contribution à l'intensité diffusée  $I_1(K)$  ne doit pas dépendre du vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Cette déduction est en accord total avec l'observation de traînées d'intensité presque constante entre deux noeuds sur les clichés de rayons X. L'influence spécifique des phonons acoustiques ne s'exerce ainsi qu'au voisinage immédiat des taches de Bragg. De plus, le fait que le mode TO1 implique, d'après nos calculs, presque essentiellement le mouvement de l'ion niobium, dont la longueur de cohérence ( $b = 11.5 \cdot 10^{-12}$  cm) est bien plus importante que celle des autres ions K et O, constitue également une raison de la relative intensité des traînées observées.

L'interprétation présentée ici pour la phase Q peut être étendue parfaitement aux autres phases C, O et R. On vérifie en effet qu'un plan diffus peut être causé par la diffusion de phonons polarisés perpendiculairement à ce plan et présentant une fréquence faible et une grande amplitude vibration. L'ensemble de cette analyse est reportée sur le tableau 6.d.

Dans le cadre de cette description, on peut comprendre que l'intensité  $I_1(K)$ , pour un vecteur  $\vec{K}$  donné, reste pratiquement constante avec la température, dans les phases C et Q. En effet, si on se réfère à l'équation 6.111, l'accroissement de l'intensité avec T peut être compensé par la diminution de la fréquence de la branche molle. Comme la fréquence  $\Omega_s$  (pour  $q \approx 0$ ) ne s'annule pas à la transition C-Q ( $96 \text{ cm}^{-1}$ ), cela peut expliquer le comportement non critique de  $I_1(K)$ . Par contre, cette interprétation ne tient plus dans la phase O pour laquelle l'intensité  $I_1(K)$  décroît avec T pour un vecteur de transfert K contenu dans le plan (0k0). Excepté ce dernier point, l'explication de la diffusion diffuse à partir de l'agitation thermique apparaît satisfaisante.

Phase Direction	CUBIQUE	QUADRATIQUE	ORTHORHOMBIQUE	RHOMBOEDRIQUE
[100] (plans diffus (100) )	$(2) \vec{q} // [0\xi0]$ $\Delta_5 \vec{q} // [00\xi]$ $\Sigma_4 \vec{q} // [0\xi\xi]$	$\Delta_2 \vec{q} // [0\xi0]$ $\Lambda_5 \vec{q} // [00\xi]$		
[010] (plans diffus (010) )	$(2) \vec{q} // [\xi00]$ $\Delta_5 \vec{q} // [00\xi]$ $\Sigma_4 \vec{q} // [\xi0\xi]$	$\Delta_2 \vec{q} // [\xi00]$ $\Lambda_5 \vec{q} // [00\xi]$	$\Xi_2 \vec{q} // [\xi00]$ $\Sigma_2 \vec{q} // [\bar{\xi}0\xi]$ $\Lambda_3 \vec{q} // [\xi0\xi]$	
[001] (plans diffus (001) )	$(2) \vec{q} // [\xi00]$ $\Delta_5 \vec{q} // [0\xi0]$ $\Sigma_4 \vec{q} // [\xi\xi0]$			

TABEAU 6.d : Tableau de correspondance pour chaque phase entre les directions molles de polarisation et la symétrie des branches molles. Le plan de diffusion diffuse qui est relié à ces branches de faible fréquence est également indiqué. Les directions des fluctuations des ions se superposent exactement aux directions molles de polarisation.

δ) Modèle basé sur le couplage du phonon mou et des fluctuations corrélées.

A partir des seules mesures de diffraction de rayons X, il est délicat de discerner entre les différentes causes envisagées ci-dessus pour expliquer la diffusion diffuse de  $\text{KNbO}_3$ . Toutefois, le modèle de l'agitation thermique permet de tenir compte en plus de l'observation expérimentale d'une distribution très anisotrope des phonons, qui n'est pas impliquée dans les autres descriptions (désordre statique, fluctuations). D'autre part, rien ne prouve que phonons mous et fluctuations corrélées ne contribuent pas ensemble à la diffusion diffuse, chaque mécanisme intervenant dans un domaine de fréquence. Il s'agit en fait, d'établir un modèle unifié permettant d'expliquer la forte anisotropie des branches de dispersion basse fréquence, et par là même les plans de diffusion diffuse.

Nous voulons montrer dans ce paragraphe que le modèle basé sur le couplage entre le phonon mou et les fluctuations (Cf § D.3) convient parfaitement.

Afin d'analyser l'origine de l'anisotropie des branches de dispersion, on peut tout d'abord noter que le caractère amollissant que présente le phonon optique mou pour  $q = 0$ , s'étend à tout vecteur d'onde  $\vec{q}$  à condition que le mode conserve un vecteur de polarisation parallèle à une direction molle (Cf Chapitre IV § D.4). Cette constatation est valable dans chacune des phases. Le mouvement associé au mode mou semble donc posséder un fort caractère unidimensionnel selon les axes  $\langle 100 \rangle$ , corroboré par les résultats de dynamique (Cf Chapitre V). Un exemple frappant de cette propriété est fourni par le mode  $\Sigma_2$  (TO1) dans la phase Q. Ce phonon optique est mou uniquement pour  $q \neq 0$  ; ensuite sa fréquence augmente très rapidement avec  $q$ . En fait, le mouvement des ions associé au mode  $\Sigma_2$  dévie des directions molles  $[100]$  et  $[010]$  dès que  $\vec{q}$  s'écarte du centre de zone.

On peut de plus remarquer que la direction de polarisation du phonon mou coïncide toujours avec une direction de corrélation des fluctuations, elle même perpendiculaire à un plan de diffusion diffuse. Ces constatations permettent de montrer que l'anisotropie des branches basse fréquence résulte en fait du couplage entre phonon mou et fluctuations intenses selon  $\langle 100 \rangle$ . A partir de l'hamiltonien effectif décrivant cette interaction, on peut en effet décrire la dépendance en vecteur d'onde de la fréquence du mode mou (Cf équation D.58'). Dans le cas de l'anisotropie cubique, on obtient (Cf

équation D.37) :

$$\omega(k)^2 = \Omega_S^2 (1 + \xi_x^2 k_x^2 + \xi_y^2 k_y^2 + \xi_z^2 k_z^2) \quad (6.118)$$

Considérons à titre d'exemple la direction  $\Sigma$  ( $\vec{k} // [110]$ ) dans la phase cubique. On distingue selon cet axe les phonons  $\Sigma_2$  polarisés suivant  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  et les phonons  $\Sigma_4$  polarisés suivant  $\langle 001 \rangle$ . On trouve respectivement les relations de dispersion suivantes :

$$\omega(k)^2 = \Omega_S^2 (1 + \xi_x^2 k_x^2 + \xi_y^2 k_y^2) = \Omega_S^2 (1 + \xi^2 k^2)$$

$$\text{où } \xi^2 = \xi_x^2 = \xi_y^2$$

$$\text{et } \omega(k)^2 = \Omega_S^2$$

Dans le premier cas, on retrouve la forme cubique isotrope (Cf équation D.58') ; pour une température fixée, la longueur de corrélation  $\xi$  étant constante, la fréquence du mode augmente régulièrement avec le vecteur d'onde  $k$ , à partir de sa valeur  $\Omega_S$  obtenue pour  $k = 0$ . Dans le second cas, le mode optique mou est non dispersif : il garde une fréquence constante  $\Omega_S$  dans toute la zone de Brillouin. Ces déductions sont vérifiées expérimentalement. Elles permettent d'autre part de relier les coefficients d'anisotropie des branches de dispersion déterminées expérimentalement (Hüller 1969) à la longueur de corrélation des fluctuations.

Ce modèle de couplage entre phonon mou et fluctuations corrélées peut s'appliquer correctement à chacune des phases de  $\text{KNbO}_3$ . Il permet ainsi d'expliquer un certain nombre d'anomalies constatées expérimentalement. En particulier, la disparition du plan diffus (001) à la transition C-Q peut être interprétée dans le cadre de ce modèle. En effet, à cette transition, l'ordre à courte portée le long de l'axe  $[001]$ , reflété par la longueur  $\xi$  des fluctuations dynamiques, devient très grand et se fige en un ordre à longue portée qui se traduit par une polarisation permanente dans la phase Q. On peut montrer que les fluctuations de cette polarisation sont fortement atténuées selon l'axe  $z$  (Cf équations D.47 et D.48). Par suite, le phonon ferroélectrique suivant cet axe se durcit et la direction de corrélation  $[001]$  disparaît.

Cette opération se répète à chacune des transitions successives. Des fluctuations selon un axe  $\langle 100 \rangle$  particulier se gèlent pour donner lieu à un

ordre à longue portée et à une nouvelle composante de la polarisation spontanée. Ainsi à la transition O-R, la longueur de corrélation des fluctuations devient infinie le long de l'axe [ 010 ] qui constitue la dernière direction de développement des fluctuations. Par suite, l'intensité diffuse (Cf équations 6.113 et 6.118) :

$$I_1 (K) \propto \frac{T}{\Omega_s^2 (1 + \xi_y^2 k^2)}$$

doit s'annuler au point de transition O-R, bien que la fréquence  $\Omega_s$  sature à  $45 \text{ cm}^{-1}$ . Ce résultat a été détecté expérimentalement (Comes et al 1970). On peut remarquer que le gel des fluctuations selon z et x ne se traduit pas de la même façon lors des transitions C-Q et Q-0 car des fluctuations continuent à se développer selon d'autres axes.

### c) Conclusion.

L'importance et le comportement à travers les transitions de l'anisotropie des courbes de dispersion de  $\text{KNbO}_3$  peuvent être expliqués à l'aide du modèle de couplage entre le phonon mou (à  $q = 0$ ) et les fluctuations corrélées selon les axes  $\langle 100 \rangle$ . Cette interprétation rend compte de la cohérence étroite entre l'observation de la diffusion diffuse de rayons X et de la dispersion particulière des branches de phonon basse fréquence. On peut observer que le fait de considérer, dans cette description, des fluctuations dynamiques selon les axes  $\langle 100 \rangle$  (au lieu de  $\langle 111 \rangle$ ) est conforme aux calculs des charges effectives (Cf § A.1) et aux résultats de dynamique cristalline (Cf Chapitre V) qui montrent que dans la phase Q, l'ion oxygène  $O_1$  se déplace vers l'ion niobium le long de l'axe polaire.

### E.2. Effets prémonitoires de l'ordre à longue portée.

Nous avons successivement montré que la dépendance temporelle des fluctuations (Cf Annexe D § 2.d) se traduit à la fois par un écart de constante diélectrique  $\epsilon(\text{exp}) - \epsilon(\text{res})$ , l'apparition d'un pic central et un suramortissement du mode mou (Cf § D.3). Quant à l'extension spatiale des fluctuations, nous venons d'indiquer qu'elle se manifeste par des bran-

ches plates de dispersion des phonons basse fréquence ainsi que par des traînées de diffusion diffuse aux rayons X.

A la transition, ces fluctuations doivent se condenser ( $\tau \rightarrow \infty$ ) et se corréler à longue portée ( $\xi \rightarrow \infty$ ) afin de donner lieu à une polarisation électrique macroscopique statique. On peut à ce stade évoquer les éventuels effets prétransitionnels de ces fluctuations de polarisation. Existe-t-il dans la phase cubique une manifestation sous la forme prémonitoire de l'ordre à longue portée de la phase ferroélectrique ?

Nous analysons dans ce paragraphe l'éventualité d'effets précurseurs de la phase PE dans la phase cubique, à travers deux types de résultats expérimentaux, non encore interprétés jusqu'à présent. L'un concerne la persistance d'une raie 1er ordre de la phase Q dans le spectre Raman de la phase C (Cf Chapitre IV § B.6) et l'autre la déviation de la dépendance de l'indice de réfraction  $n(T)$  par rapport à une loi linéaire (Cf § A.2).

a) Persistance d'une raie 1er ordre dans le spectre Raman de la phase cubique.

Nous avons observé expérimentalement (Cf Chapitre IV § B.6) une parfaite continuité dans le spectre Raman lorsque la transition C-Q est traversée. A l'opposé du maintien de bandes du second ordre, la persistance dans le spectre de la phase C d'une raie de la phase Q, jusqu'à 70 ° au-dessus du point de transition est tout à fait surprenante ; cette raie est en fait peu à peu recouverte par la diffusion du second ordre bien plus intense. La nature 1er ordre de cette raie a été démontrée par comparaison, d'une part avec le spectre de réflectivité infrarouge mesuré (Cf Chapitre IV § C.2) et le spectre Raman calculé dans la phase cubique (Cf Chapitre V § B.2) et d'autre part avec les spectres Raman et infrarouge obtenus dans la phase quadratique (Cf Chapitre IV).

Toutefois, une ambiguïté subsiste en ce qui concerne la symétrie associée à cette raie dans la phase Q : cette raie provient soit de la composante  $A_1$  (T01) du mode FE, soit d'une composante T04 du mode silencieux. De toute façon, quelle que soit sa symétrie, cette raie correspond à l'apparition de l'ordre polaire, soit par l'intermédiaire de la stabilisation du phonon polarisé selon  $[001]$ , soit par l'activation du mode silencieux de la phase cubique par rupture locale de symétrie. L'accroissement inattendu de l'intensité de cette raie lorsque la température diminue, en s'approchant de la



transition C-Q peut fournir une indication de l'augmentation de l'ordre à courte portée pour  $T > T_1$  dans un modèle de fluctuations (Cf Annexe D). On peut comprendre intuitivement que l'ordre précurseur, relié à la fluctuation du paramètre d'ordre, peut se manifester pour  $T > T_1$  par une diffusion de mode dur, de la même manière que l'ordre macroscopique qui s'établit pour  $T < T_1$ .

Une exploitation quantitative de ces résultats est très délicate en raison de la superposition de bandes intenses liées à la diffusion du second ordre. La persistance au dessus du point de transition de raies normalement inactives a été également mise en évidence dans  $\text{RbCaF}_3$  et  $\text{KMnF}_3$  qui présentent des transitions antidistorsives (Bruce et al 1980). Nous montrons que l'interprétation de ces résultats peut convenir parfaitement à  $\text{KNbO}_3$ . Bruce et al (1980) considèrent que la diffusion à deux phonons entre mode mou et mode dur est constituée de trois contributions :

$$I_{sh}(\Omega) = I_{sh}^{(1)}(\Omega) + I_{sh}^{(2)}(\Omega) + I_{sh}^{CP}(\Omega) \quad (6.119)$$

où :

- . s et h désignent respectivement le mode mou et le mode dur ;
- . le premier terme représente la diffusion du 1er ordre induite par l'ordre à longue portée ; il n'existe que pour  $T < T_1$  ;
- . le second terme provient de la diffusion normale du deuxième ordre ;
- . le troisième terme correspond à la diffusion induite par l'ordre à courte portée, généralement relié à l'apparition du pic central.

Dans  $\text{KNbO}_3$ , la raie qui subsiste dans la phase C ne peut provenir ni de la contribution  $I^{(1)}$  (pour raisons de symétrie), ni de la contribution du deuxième ordre  $I^{(2)}$  (exclue par nos calculs). On s'intéresse donc exclusivement au 3ème terme qui s'écrit :

$$I_{sh}^{CP}(\Omega) = \frac{1}{N} \sum_q g^{CP}(\vec{q}, s/\Omega) g^{PH}(\vec{q}, h/\Omega) \quad (6.120)$$

où les fonctions réponse  $g$  des oscillateurs mou et dur sont reliées aux fonctions de corrélation des coordonnées correspondantes  $\eta$  et  $\xi$  (Cf Annexe D) :

$$\begin{aligned}
\langle \eta(\vec{q}, s/0) \eta(-\vec{q}, s/t) \rangle &= \langle \delta \eta(\vec{q}, s/0) \delta \eta(-\vec{q}, s/t) \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} g(\vec{q}, s/\Omega) \exp -i \Omega t \, d\Omega \quad (6.121)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \xi(q, h/0) \xi(-q, h/t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} g(q, h/\Omega) \exp -i \Omega t \, d\Omega \\
&\propto \frac{\omega_h \gamma_h}{(\omega_h^2 - \Omega^2) + \gamma_h^2 \Omega^2} \quad (6.122)
\end{aligned}$$

où :

- $g(q, s/\Omega)$  est fourni par exemple par une équation de la forme 6.76 qui peut être décomposée en une "partie phonon" et une "partie pic central" ;
- $\omega_h$  et  $\gamma_h$  sont respectivement la fréquence propre et l'amortissement du mode dur.

On ne retient ici que la fluctuation du paramètre d'ordre  $\delta \eta$ , liée au pic central. Si cette fluctuation présente un certain degré d'ordre spatial et temporel, en particulier au voisinage de la transition, l'équation 6.120 devient :

$$I_{sh}^{CP}(\Omega) = \eta_0^2 g(0, h/\Omega) \quad (6.123)$$

où :

- $g(0, h/\Omega)$  est donné par la relation 6.122 en posant  $q = 0$  ;
- $\eta_0$  est le paramètre d'ordre précurseur associé à une longueur de corrélation  $\xi$ .

A l'aide de cette description, on constate, au vu des équations 6.122 et 6.123, que le pic prémonitoire de l'état ferroélectrique présente, dans la phase cubique, la même forme ( $\omega_h$  et  $\gamma_h$  identiques) que dans la phase ferroélectrique. C'est pourquoi cette raie de la phase cubique coïncide exactement avec la raie 1er ordre de la phase quadratique, ainsi que l'observe expérimentalement pour  $\text{KNbO}_3$ .

De plus, l'équation 6.123 permet d'expliquer l'augmentation de l'intensité de la raie à l'approche de la transition C-Q. En effet, alors que la fonc-

tion  $g$  n'est pas modifiée, la quantité  $\eta_0$  s'accroît près du point de transition. On peut donc considérer que les fluctuations constituent dans la phase cubique des ilots dynamiques de polarisation (clusters). Ces clusters de dimension  $\xi$  égale à un certain nombre de mailles, consistent ainsi à la manifestation prémonitoire des domaines ferroélectriques permanents qui s'établissent à la transition. Ces clusters possèdent un temps de vie  $\tau$  fini qui est tel que l'on peut les détecter expérimentalement si  $\tau^{-1}$  est faible devant la fréquence excitatrice  $\Omega$  de la sonde de mesure. Cette condition est vérifiée dans notre cas.

b) Déviaton de  $n(T)$  par rapport à une loi linéaire.

$\alpha$ ) Calcul de la valeur prémonitoire de la polarisation.

Nous avons précédemment remarqué une anomalie dans le comportement en température de l'indice de réfraction dans la phase cubique (Cf § A.2/b). Dans l'approximation classique (Landau), seul l'effet thermoélastique contribue à la variation en température de l'indice ; selon cette hypothèse  $n(T)$  devrait présenter une décroissance linéaire lorsque la température diminue, avec une pente égale à  $-4.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (Cf équation 6.16'). Or, en soustrayant la courbe théorique (Cf figure 6.3) de la courbe expérimentale (Cf figure 4.50), on met en évidence la déviation  $\delta n(T) - \delta n'(1000 \text{ K})$  par rapport à la loi classique, que l'on reporte sur la figure 6.17.

En raison de cet écart important, nous modifions le modèle théorique (Cf § A.2/b) en y insérant l'effet des fluctuations du paramètre d'ordre dans les développements type Landau (équations 6.10' et 6.12) précédents. On ajoute le terme suivant :

$$\sum_k \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \eta_k \partial \eta_{k'}} \langle \delta \eta_k \delta \eta_{k'} \rangle = g_{ijkk'} \langle P_k P_{k'} \rangle \quad (6.124)$$

où :

$B$  est l'inverse de la permittivité diélectrique ;

$\delta \eta$  est la fluctuation du paramètre d'ordre :  $\delta \eta = \eta - \langle \eta \rangle$  ;

elle se réduit à la polarisation dynamique  $P$  dans la phase cubique ;

$g$  est le coefficient quadratique électro-optique.

Il faut d'autre part noter que ces fluctuations de polarisation induisent des déformations par l'intermédiaire de l'électrostriction (Cf équation 6.20). Par suite, l'équation 6.15 donnant la variation de la permittivité inverse dans la phase C peut se réécrire sous la forme :

$$\delta B = \alpha \delta T (p_{11} + 2 p_{12}) + (g_{11}^T + 2 g_{12}^T) \langle P^2 \rangle \quad (6.125)$$

où :

- . on rappelle que  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique ;
- .  $p_{11}$  et  $p_{12}$  sont des coefficients élasto-optiques (en notations contractées de Voigt) ;
- .  $g_{11}^T$  et  $2 g_{12}^T$  sont des coefficients quadratiques électro-optiques du cristal non bloqué (incluant l'effet de l'électrostriction) ;
- .  $\langle P^2 \rangle$  est le carré moyen des fluctuations de polarisation dans la phase cubique (Cf Annexe D).

La variation de l'indice de réfraction s'écrit :

$$\delta n (T) = - \frac{1}{2} \delta B n'^3 = - \frac{1}{2} n'^3 [ \alpha \delta T (p_{11} + 2 p_{12}) + g_{11}^T + 2 g_{12}^T ] \langle P^2 \rangle \quad (6.126)$$

où  $n'$  est l'indice absolu à très haute température (1 000 K).

Le premier terme correspond à la dépendance "normale" en température (Cf équation 6.16) reliée au seul effet thermoélastique. Il constitue l'unique contribution de  $n (T)$  dans le domaine de température  $950 \text{ K} < T < 1 \text{ 000 K}$  d'après la figure 6.17.

$$\delta n (1 \text{ 000 K}) = - \frac{1}{2} n'^3 \alpha \delta T (p_{11} + 2 p_{12}) = \delta n'$$

$\delta n'$  représente la variation de l'indice dans la gamme de température pour laquelle l'effet des fluctuations devient négligeable.

On déduit ensuite l'effet des fluctuations  $\langle P^2 \rangle$  représenté sur la figure 6.17 en étudiant la différence :

$$\delta n (T) - \delta n (1 \text{ 000 K}) = \frac{1}{2} n'^3 (g_{11}^T + 2 g_{12}^T) \langle P^2 \rangle = \Delta \delta n (T) \quad (6.127)$$

On obtient ainsi le comportement en température des fluctuations  $\langle P^2 \rangle$  dans la phase cubique en introduisant les valeurs  $n' = 2.36$  (Wiesendanger 1970),

$$g_{11}^T + 2 g_{12}^T = 0.23 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2} \text{ (Günter 1976 b) :}$$

$$\langle P^2 \rangle = \Delta \delta n (T) \times 0.662 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2} \quad (6.128)$$

On trouve par exemple, pour  $T = T_1^+$  :

$$\Delta \delta n (T_1^+) = 0.056 \quad ; \quad \langle P^2 \rangle = 0.037 \text{ C}^2 \text{ m}^{-4} \quad ; \quad \langle P^2 \rangle^{1/2} = 0.192 \text{ C m}^{-2}$$

Cette valeur de  $\langle P^2 \rangle^{1/2}$  comparée à celle que nous avons calculée dans la phase Q (Cf figure 6.5) :  $P_S^{LB} (T_1^-) = 0.33 \text{ C m}^{-2}$  indique que la moyenne de la fluctuation de polarisation atteint environ 58 % de la valeur de la polarisation permanente qui apparaît juste au-dessous de la transition. Ce résultat prouve également la validité de la démonstration avancée ci-dessus (§ a) pour expliquer la persistance d'une raie quadratique dans le spectre Raman de la phase cubique (Cf équation 6.123).

A titre de comparaison, on peut noter qu'une courbe  $\langle P^2 \rangle = f(T)$  analogue a été reportée pour  $\text{BaTiO}_3$  par Burns et Dacol (1982) ; la quantité  $\langle P^2 \rangle^{1/2}$  atteint au point de transition une valeur  $0.10 \text{ C m}^{-2}$ , bien plus faible que pour  $\text{KNbO}_3$ . Toutefois, il faut remarquer que la relation utilisée par Burns et Dacol diffère de notre équation 6.127.

### β) Comportement critique des fluctuations de polarisation.

On analyse ici le caractère critique des fluctuations de polarisation à l'aide des résultats généraux énoncés dans l'Annexe D. Il semble également intéressant d'estimer la longueur de corrélation des fluctuations, en relation avec les observations précédentes concernant la diffusion diffuse de rayons X ou l'anisotropie des branches de dispersion des phonons. Une telle étude n'a pas été tentée pour  $\text{BaTiO}_3$  par Burns et Dacol (1982). On relie la moyenne  $\langle P^2 \rangle$  fournie par l'équation 6.127 ou 6.128 à la susceptibilité  $\chi(k)$  par l'intermédiaire du théorème de fluctuation dissipation (équation D.18) :

$$\langle P^2 \rangle = \frac{k_B T}{8 \Pi^3} \int \chi(k) d^3 k \quad (6.129)$$

On considère pour  $\chi(k)$  la forme fournie par des fluctuations isotropes dans le cadre de la théorie d'Ornstein-Zernike (Cf équation D.33).

$$\chi(k) = \chi(0) (1 + \xi^2 k^2)^{-1}$$

où :

$\chi(0)$  est la susceptibilité statique donnée par le produit de la permittivité relative  $\epsilon$  et de la permittivité du vide  $\epsilon_0$  ;

$\xi$  est la longueur de corrélation  $\xi(t) = \xi_0 t^{-\nu}$  avec  $t$  température réduite  $t = (T - T_0)/T_0$  et  $\xi_0$  valeur de  $\xi$  pour des températures éloignées du point de transition.

On admet généralement que  $\xi_0$  est de l'ordre de grandeur du paramètre cristallin  $a$ . D'autre part, on se place dans le cadre du modèle tridimensionnel d'Heisenberg  $\nu = 0.71$  (Cf tableau D.a).

Puisqu'on considère ici des fluctuations isotropes, on peut en première approximation remplacer la zone de Brillouin cubique par une sphère de rayon  $0 < k < k_m$ . En intégrant  $\chi(k)$  sur cette sphère, on obtient :

$$\langle P^2 \rangle = \frac{k_B T}{2 \pi^2 \xi^2} \epsilon_0 k_m \epsilon \left( 1 - \frac{\text{Arc tg} \xi k_m}{\xi k_m} \right) \quad (6.130)$$

En revenant à l'équation 6.143 la contribution anormale de la variation relative de l'indice de réfraction s'écrit :

$$\Delta \delta n(T) = B T \left( 1 - \frac{\text{Arc tg} \xi k_m}{\xi k_m} \right) \quad (6.131)$$

avec :

$$B = (g_{11}^T + 2 g_{12}^T) n'^3 k_B k_m \frac{\epsilon \epsilon_0}{(\pi \xi)^2}$$

On peut remarquer que le rapport  $\epsilon / \xi^2$  peut s'écrire :

$$\frac{\epsilon}{\xi^2} = \frac{C t^{-\gamma}}{\xi_0^2 t^{-2\nu}} = \frac{C}{\xi_0^2} t^{2\nu - \gamma}$$

où  $C$  est la constante de Curie.

Dans le modèle d'Heisenberg, on a  $\gamma \approx 2\nu$  ; on peut par suite négliger la dépendance en température du rapport  $\epsilon / \xi^2$  (comme dans le modèle de champ moyen).

Par conséquent, le facteur  $B$  dans l'expression 6.131 est indépendant de la

température.

On réalise alors un ajustement de la courbe expérimentale (figure 6.17) à partir de la relation 6.131, entre les températures  $T_1$  et 800 K. En insérant uniquement la valeur  $T_0$  de la température de métastabilité de la phase C :  $T_0 = 615$  K (Cf équation 6.46') on obtient comme résultats :

$$\delta n (1\ 000\ K) = 0.0247 \qquad B = 1.94\ 10^{-4}$$

$$\xi_0 k_m = 0.45$$

La courbe calculée à l'aide de cet ajustement est représentée en traits pointillés sur la figure 6.17 ; elle reproduit bien les mesures jusqu'à 900 K avec un facteur de corrélation  $r^2 = 0.9996$ . Les déviations qui apparaissent près de 1 000 K peuvent provenir d'erreurs dans le processus de soustraction qui aboutit à la courbe expérimentale en trait plein de la figure 6.17. La courbe calculée indique clairement la persistance de fluctuations de polarisation dans toute la phase cubique jusqu'à 1 000 K. Elle présente une allure divergente au voisinage de la température  $T_0$  (= 615 K) de métastabilité de la phase cubique. En ce point, on obtient la valeur  $\Delta \delta n (T_0) = 0.119$ , ce qui d'après l'équation 6.128 fournit une valeur  $\langle p^2 \rangle^{1/2} = 0.28\ C\ m^{-2}$  compatible avec celle de la polarisation permanente trouvée pour cette même température  $P_S = 0.35\ C\ m^{-2}$  (Cf figure 6.5).

#### γ) Calcul de la constante diélectrique.

La relation 6.131 qui a été établie entre la variation anormale de l'indice de réfraction et la valeur de la constante diélectrique statique  $\epsilon$  suggère d'effectuer une estimation de celle-ci à partir des mesures de  $\delta n (T)$ . A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel calcul est tenté. On doit noter que la constante  $\epsilon$  qui intervient dans la relation 6.131 est effectivement la constante diélectrique statique obtenue pour  $k = 0$  et  $\omega = 0$  ; elle peut par conséquent être comparée à la valeur expérimentale adiabatique  $\epsilon^T$  (exp). Elle intègre sur toutes les fréquences la contribution des modes propres du réseau et celle des autres excitations. Le comportement en température de  $\epsilon(T)$  est déduit de l'équation 6.130 ou 6.131 :

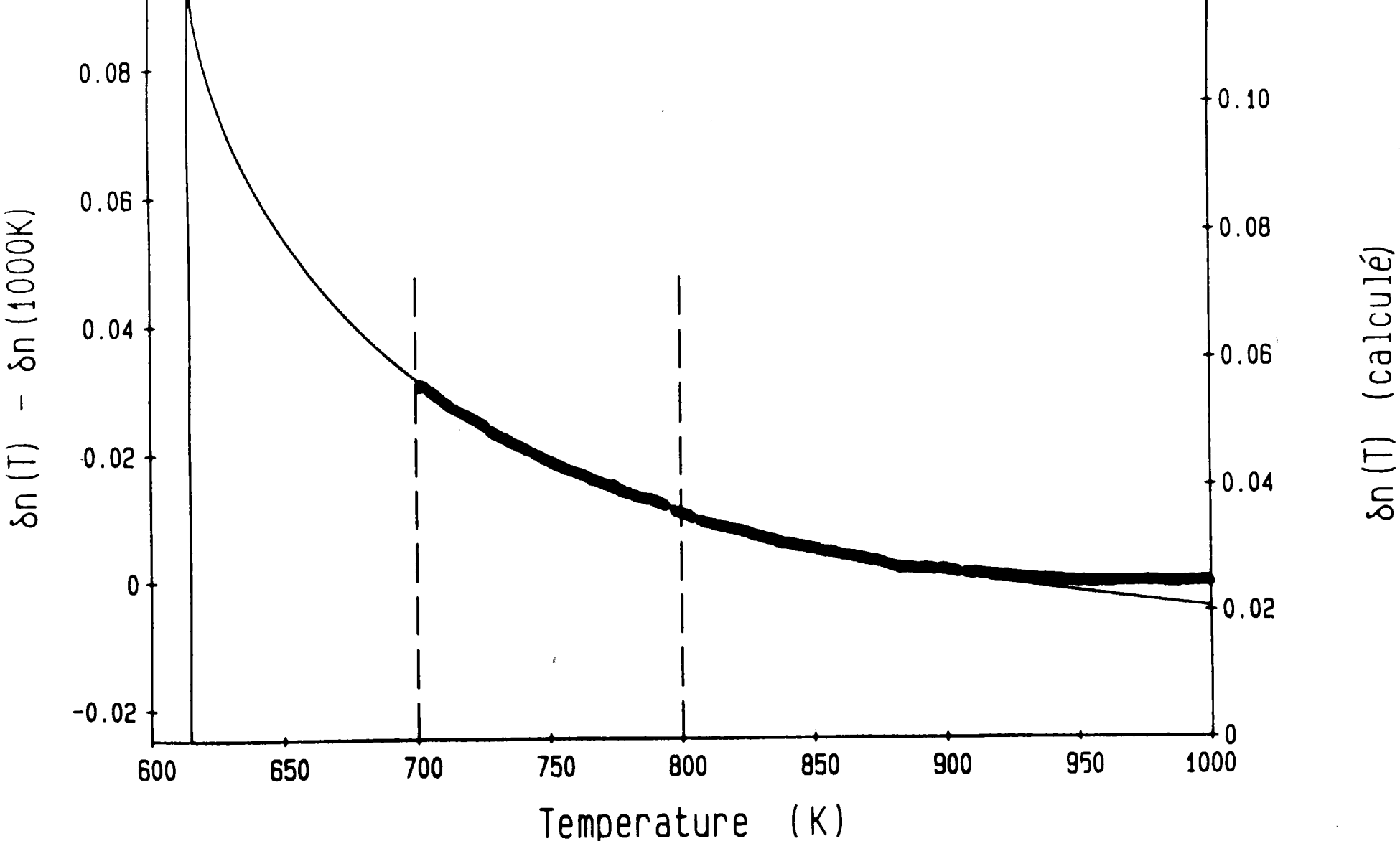


FIGURE 6.17 : Anomalie de l'indice de réfraction  $n(T)$  dans la phase cubique. La courbe en caractère gras (échelle de gauche) représente la déviation  $\delta n(T) - \delta n(1000 K)$  obtenue en soustrayant la courbe théorique de la courbe expérimentale (Cf figure 6.3). La courbe en caractère fin (échelle de droite) est déduite d'une procédure d'ajustement des résultats expérimentaux entre 700 et 800 K ( traits verticaux) dans le cadre de la théorie d'Ornstein-Zernike (Cf équation 6.131).



$$\epsilon(T) = \frac{\Delta \delta n(T) (\pi \xi)^2}{(g_{11}^T + 2 g_{12}^T) n'^3 k_B T k_m \epsilon_0 \left[ 1 - \frac{\text{Arc tg}(\xi k_m)}{\xi k_m} \right]}$$

ou

(6.132)

$$\epsilon(T) = \frac{\langle P^2 \rangle}{k_B T k_m \epsilon_0} \frac{2 \pi^2 \xi_0^2 t^{-2\nu}}{1 - \frac{\text{Arc tg}(\xi k_m)}{\xi k_m}}$$

Le facteur  $\Delta \delta n(T)$  ou  $\langle P^2 \rangle$  dans l'équation 6.132 provient de résultats expérimentaux (figure 6.17) ; le produit  $\xi_0 k_m = 0.45$  résulte du meilleur ajustement de ces mesures sur l'équation 6.131. La difficulté réside dans le choix a priori soit de la valeur de  $\xi_0$  soit de celle de  $k_m$ , car c'est le produit des deux qui constitue le paramètre d'ajustement. On essaie diverses hypothèses et on compare le résultat trouvé pour  $T = T_1$  à la valeur expérimentale  $\epsilon^T(\text{exp}) = 3\,000$  (Yanovskii 1980).

i) On considère toutes les fluctuations possibles donc  $k_m = \pi/a$  ; dans ce cas  $\xi_0 = 0.14 a$   
On obtient la valeur  $\epsilon(T_1^+) = 130$  bien inférieure à la valeur mesurée.

ii) On change la valeur de la température  $T_0$ , en gardant les mêmes conditions qu'en i).

En effet, le modèle utilisé présente une certaine incohérence puisqu'on utilise la valeur de  $T_0$  déduite d'un ajustement de la loi  $\epsilon \propto (T - T_0)^{-\gamma}$  avec  $\gamma = 1$  (Landau). Si on procède à un ajustement dans le cadre du modèle d'Heisenberg ( $\gamma = 1.3$ ) on trouve  $T_0 = 670$  K. En introduisant cette valeur dans l'expression de  $\epsilon(T)$  et en gardant  $\xi_0 = 0.14 a$ , on obtient  $\epsilon(T_1^+) = 550$ , valeur environ 6 fois plus faible que la valeur expérimentale. Il semble donc qu'il faille choisir des valeurs plus "réalistes" de  $\xi_0$ , de toute manière plus proches de  $a$ .

iii) On est obligé de choisir  $\xi_0 = 0.40 a$ , ce qui implique  $k_m = 0.36 \pi/a$  (avec toujours le même produit  $\xi_0 k_m = 0.45$ ), afin de retrouver la valeur  $\epsilon = 3\,000$  ; dans ce cas  $T_0$  est gardée égale à 615 K. Cette hypothèse suppose que les fluctuations ne concernent que les vecteurs d'onde  $k$  de 0 jusqu'au tiers de la zone de Brillouin.

Or, d'après nos résultats précédents (§ E.1), le phonon mou se couple avec

des fluctuations qui d'une part s'étendent dans toute la zone de Brillouin, et d'autre part sont fortement corrélées selon les axes de type  $\langle 100 \rangle$ . Il existe donc une contradiction importante entre ces observations et la dernière hypothèse envisagée.

En définitive, aucune des hypothèses émises ci-dessus n'est satisfaisante. Cela provient de la non-validité de l'approximation d'isotropie dans laquelle on s'est placé pour le traitement ci-dessus. Dans un modèle réaliste, il faudrait tenir compte de l'anisotropie des "clusters" prétransitionnels en exprimant la susceptibilité  $\chi(k)$ . On peut estimer, à partir du volume de corrélation  $\xi$  que 10 cellules sont corrélées pour  $T = T_1$  lorsque  $\xi_0 = 0.14$  a mais que 230 le sont quand  $\xi_0 = 0.40$  a. Un calcul de  $\epsilon(T)$  en considérant l'anisotropie des fluctuations n'est pas évident ; on peut néanmoins remarquer au vu de l'équation D.38 qu'un tel modèle implique pour la même valeur de  $\epsilon$ , des longueurs de corrélation plus importantes que dans le cas isotrope.

δ) Calcul de la chaleur latente à la transition C-Q.

Il est généralement admis que les transitions de type ordre-désordre sont associées à une variation de l'entropie bien plus importante que pour les transitions displacives. Or des valeurs relativement faibles ont été détectées pour  $\text{KNbO}_3$  (Shirane et al 1954 a) :

pour la variation d'entropie :

$\Delta S = 0.28$	Cal / mole degré	à la transition	C - Q
$= 0.17$	-	-	Q - O
$= 0.12$	-	-	O - R

pour la chaleur latente :

$L = 190 \pm 15$	Cal / mole	à la transition	C - Q
$L = 85 \pm 10$	-	-	Q - O
$L = 32 \pm 5$	-	-	O - R

Des mesures similaires entreprises par Triebwasser et Halpern (1955) fournis-

sent :

$L = 134 \pm 5$  cal / mole à la transition C - Q

en bon accord avec leur valeur calculée  $L = 150$  cal / mole déduite de leurs mesures de  $P_S$  et de la constante de Curie :  $L = T_1 \Delta S = T_1 \frac{2 \Pi}{C} P_S^2$

Ces valeurs expérimentales semblent a priori incompatibles avec le modèle de Comes et al (1970). En fait ces auteurs montrent qu'il n'en est rien et que les corrélations importantes entre déplacements atomiques de part et d'autre de la transition, peuvent parfaitement expliquer de telles valeurs (Lambert et Comes 1969).

Calculons la valeur de la chaleur latente dans le cadre du traitement classique (Landau) puis de notre modèle avec fluctuations.

L'entropie est par définition donnée par (Cf Annexe A) :

$$S(P, T) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial G_0}{\partial T} - \frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

où G est l'énergie libre exprimée sous la forme du développement :

$$G = G_0 + a' (T - T_0) P^2 + b P^4 + c P^6 - EP$$

A la transition, pour un champ appliqué E nul, on obtient aisément l'expression de la chaleur latente :

$$L = T_1 \Delta S = T_1 a' P_S^2 (T_1) \tag{6.133}$$

On obtient une valeur  $L = 150$  cal/mole, en bon accord avec les valeurs expérimentales, en insérant dans l'équation 6.133 la valeur de la constante de Curie  $C = 1/a'$  (Cf équation 6.46') et la valeur de  $P_S^2$  obtenue à partir de nos mesures de biréfringence (Cf figure 6.4).

En fait une grande partie de la chaleur latente peut être obtenue bien au-dessus du point de transition  $T_1$ , en raison du développement de l'ordre à courte portée, reflété par  $\langle P^2 \rangle$ . Ainsi la véritable chaleur latente à la transition s'exprime sous la forme :

$$L' = T_1 a' [ P_S^2 (T_1^-) - \langle P^2 (T_1^+) \rangle ] \tag{6.134}$$

≈ 90 cal/mole

Cette valeur  $L'$  devrait être comparée à la vraie chaleur latente expérimentale déduite de la chaleur spécifique, qui malheureusement n'a encore jamais été mesurée pour  $\text{KNbO}_3$ .

### c) Conclusion.

La déviation importante de  $n(T)$  par rapport à une dépendance linéaire ainsi que la persistance d'une raie quadratique 1er ordre dans le spectre Raman, prouvent l'existence dans la phase cubique d'effets prémonitoires de l'ordre ferroélectrique à longue portée qui apparaît à la transition. Les résultats obtenus confortent le rôle des fluctuations critiques dans le mécanisme transitionnel de  $\text{KNbO}_3$  et indiquent la présence d'ilots dynamiques de polarisation ("clusters") au-dessus du point de la transition C-Q. L'ordre précurseur est trouvé environ deux fois plus grand que dans  $\text{BaTiO}_3$ . Il subsiste à très haute température, loin du point de transition. Cette observation est en accord avec de précédentes constatations, en particulier avec l'écart  $\epsilon(\text{exp}) - \epsilon(\text{calc})$  qui persiste à 1 200 K (Cf § C).

## E.3. Comparaison avec d'autres résultats parus dans la littérature.

### a) Calculs de structure de bande électronique.

L'apparition d'une polarisation permanente pour  $T < T_1$  et l'existence d'ilots de polarisation prémonitoire pour  $T > T_1$  ont été récemment interprétés à partir de calculs de structure de bande électronique (Castet-Mejean 1982). Les résultats obtenus ont été analysés dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  car nos mesures de  $n(T)$  n'étaient pas encore disponibles. Néanmoins, on peut étendre les considérations avancées par Castet-Mejean au cas de  $\text{KNbO}_3$  qui présente des caractéristiques électroniques analogues. La structure de bande électronique a été calculée à partir de la méthode des liaisons fortes. Le modèle utilisé rend compte de la polarisation d'origine ionique et celle d'origine électronique par l'intermédiaire des énergies de Madelung et des recouvrements d'orbitales. Le changement de phase C-Q est trouvé associé à des "splittings" au bas de la bande de conduction aux points  $\Gamma$  et  $\Delta$  (Castet-Mejean 1983 a) ; l'énergie de la bande  $\Delta_{21}$  (pour un vecteur d'onde normal à  $P_S$ ) augmente notablement. La variation de l'énergie

au bas du bord de la bande de conduction peut être reliée aux interactions  $2p - nd$  entre l'atome central Nb et l'oxygène  $O_1$ , le long de l'axe polaire. Cette variation d'énergie peut être ainsi connectée au carré de la polarisation spontanée (Castet-Mejean 1983b).

De manière analogue, dans la phase C, une augmentation de l'énergie du bord de la bande de conduction peut être associée à des fluctuations de polarisation  $\langle P^2 \rangle$ . Dans ce cas, la polarisation est d'origine essentiellement électronique (Castet-Mejean 1982). Diverses anomalies constatées lors de mesures optiques dans la phase cubique de  $BaTiO_3$  peuvent ainsi être interprétées dans le cadre du modèle développé par Castet-Mejean, par le couplage entre les fluctuations de polarisation et la variation de la bande de conduction. C'est le cas des déviations par rapport aux lois de dépendance linéaire en température, constatées pour l'indice de réfraction (Hofmann et al 1970, Burns et Dacol 1982) et pour le bord d'absorption (Wemple 1970).

#### b) Mesures de résonance.

Des mesures de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées dans la phase O de  $KNbO_3$  en y introduisant l'ion  $Fe^{3+}$  (Siegel et al 1975). Le paramètre A du splitting de l'état  ${}^6S_{5/2}$  pour l'ion paramagnétique  $Fe^{3+}$  devrait être proportionnel au paramètre cristallin. Or sa valeur est trouvée 2,5 fois plus faible que celle attendue. Müller (1976) interprète cette valeur comme la preuve de l'existence d'un faible potentiel électronique du 4ème ordre sur le site de l'ion niobium. En comparant avec les résultats obtenus pour d'autres perovskites, cette constatation est reliée au caractère fortement anharmonique et anisotrope en vecteur d'onde du mode mou dans  $KNbO_3$  (Müller 1981). Les mesures de RPE permettent également de mettre en évidence le rôle particulier du niobium. En effet, le paramètre A du splitting, "normal" pour  $KTaO_3$ , décroît régulièrement avec la concentration x du niobium dans les solutions mixtes  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (Rytz et al 1978).

La résonance magnétique nucléaire (RMN) et la résonance quadripolaire nucléaire (RQN) sont des techniques permettant d'accéder au comportement dynamique des fluctuations. Des mesures de résonance nucléaire du niobium  $Nb^{93}$  dans  $KNbO_3$  ont été reportées par Cotts et Knight (1954), Hewitt (1961) et Kind et al (1973). L'orientation et les valeurs du champ électrique cristallin ont ainsi pu être déterminées en fonction de la température

dans les différentes phases.

La dépendance en température de la vitesse de relaxation a été déduite des mesures de RMN (Bonera et al 1972). On peut remarquer qu'il existe une grande similitude entre l'allure de cette courbe au voisinage des transitions successives et le comportement en température de  $\epsilon(\text{exp})/\epsilon(\text{calc})$  (ou de  $\gamma_S/\Omega_S$ ) (Cf figures 6.9 et 6.13). Les résultats de Bonera et al (1972) indiquent une augmentation importante de la vitesse de relaxation lorsque les transitions C-Q et Q-O sont approchées. Par contre, sa valeur diminue avec la température dans la phase O, sature à une valeur constante près de la transition O-R puis tend vers zéro dans la phase R. Ces résultats peuvent être interprétés comme une manifestation de l'augmentation des fluctuations de polarisation le long des axes  $\langle 100 \rangle$ . On doit noter que ces techniques ne fournissent pas d'information sur la dépendance des fluctuations en vecteur d'onde ; d'autre part, comme la variation en fréquence de la vitesse de relaxation n'est pas connue, il est impossible de discerner entre l'effet d'un mode mou suramorti et celui d'un autre type de fluctuation. Toutefois, d'après l'allure de  $\Omega_S = f(T)$  (Cf figure 6.7), la vitesse de relaxation obtenue par Bonera et al (1972) ne peut rendre compte uniquement du mouvement oscillatoire associé au mode mou. Ces résultats montrent donc clairement que le "désordre" constaté dans  $\text{KNbO}_3$  est de nature dynamique et corroborent notre interprétation du mécanisme transitionnel.

#### E.4. Conclusion.

L'existence de fluctuations de la position du niobium, corrélées selon les axes  $\langle 100 \rangle$  permet de comprendre à la fois l'évolution du cliché de rayons X, l'anisotropie des courbes de dispersion des phonons basse-fréquence ainsi que des effets prémonitoires tels que la persistance d'une raie quadratique dans le spectre Raman cubique ou la déviation de  $n(T)$  d'un comportement linéaire. C'est l'anisotropie de ces fluctuations qui, en rompant la symétrie cubique, est responsable de la séquence particulière des transitions présentée par  $\text{KNbO}_3$ . Le nombre de directions dans lesquelles elles peuvent se développer passe de 6 en phase C, à 4 en phase Q et à 2 en phase O. Lors d'une transition de phase une direction particulière se trouve soudainement favorisée du point de vue thermodynamique ; l'ordre polaire gagne peu à peu selon cette direction pour donner lieu à un ilot ("cluster") dans lequel tous les dipôles électriques oscillants sont corrélés. Au

point de transition, ce cluster devient un domaine ferroélectrique statique, de moment dipolaire permanent, orienté selon la direction qui a été privilégiée.

L'évolution du nombre de directions des fluctuations avec le température permet d'expliquer également que le couplage de ces fluctuations avec le mode mou se manifeste par une anharmonicité plus importante dans les phases C et Q que dans la phase O. On rappelle que ces effets anharmoniques se traduisent par des phénomènes de couplage et d'anticroisement entre les branches TO1 et TA (Cf Chapitre IV § A, Chapitre V § B) mais aussi par l'apparition d'un pic central, un écart notable de constante diélectrique  $\epsilon(\text{exp}) - \epsilon(\text{res})$  et un suramortissement du mode mou (Cf § B, C, D). Ces caractéristiques disparaissent de manière progressive lorsque l'on s'approche de la transition O-R qui est induite par la condensation et l'extension à longue portée des fluctuations le long de la dernière direction molle [ 010 ]. Or pour les autres transitions C-Q et Q-O, ces anomalies subsistent le long de l'axe mou, même si à chacune d'entre elles une direction de fluctuations disparaît. On peut ainsi comprendre la différence de comportement constaté au voisinage de la transition O-R, comparé aux deux autres transitions.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

A. RESUME DES RESULTATS.

Au moyen de mesures de spectroscopie neutronique, Raman et infrarouge dans les quatre phases de  $\text{KNbO}_3$ , nous avons établi l'existence d'un mode ferroélectrique triplement dégénéré et très polaire, qui se sépare en composantes molles et en composantes dures à chacune des transitions. L'analyse de la variation de la fréquence de ce mode en fonction du vecteur d'onde et de la direction de polarisation met en évidence le caractère unidimensionnel du mode mou selon les trois axes de type  $\langle 100 \rangle$  (axe mou). Le long d'un axe mou, les propriétés structurales et électroniques n'évoluent que lentement en fonction de la température jusqu'à la dernière transition (la transition orthorhombique-rhomboédrique) et ce de manière continue, en dépit du caractère 1er ordre de chaque transition. Les transitions successives n'impliquent de brusques modifications que le long des directions dures (axes distordus de la maille).

L'amollissement du mode ferroélectrique lorsque la température diminue est relié à un accroissement de la polarisabilité intraionique de l'ion oxygène dans la direction du niobium. La stabilisation d'une composante du mode ferroélectrique selon un axe dur provient d'une diminution de cette polarisabilité selon cet axe ou encore d'une augmentation de la covalence de la liaison Nb-O reliée au déplacement du niobium vers l'oxygène. La polarisation spontanée résulte directement de ces déplacements.

Toutefois, le comportement du mode mou dans  $\text{KNbO}_3$  n'obéit pas à un schéma purement displacif des transitions de phase. Au contraire, on détecte une augmentation des effets anharmoniques au voisinage des transitions cubique-quadratique et quadratique-orthorhombique, révélée par l'important amortissement  $\gamma_s$  du mode mou, l'apparition d'un pic central diffus et de l'écart de constante diélectrique entre les valeurs calculées  $\epsilon$  (réseau) et celles mesurées  $\epsilon$  (exp). L'influence des effets anharmoniques s'estompe à proximité



de la transition orthorhombique-rhomboédrique. Un mécanisme de type ordre/désordre ne s'avère pas non plus satisfaisant pour expliquer l'origine des transitions dans  $\text{KNbO}_3$ . Le fait que la description des transformations de phase n'obéisse pas aux modèles extrêmes permet de comprendre également certaines difficultés ou contradictions rencontrées lors de l'exploitation des résultats expérimentaux à l'aide de la fonction réponse du cristal ; pour être appropriée cette fonction réponse doit intégrer toutes les contributions dans tout le domaine de fréquence.

Il n'existe pas non plus un simple relai displacif-ordre/désordre au voisinage des transitions mais une coexistence effective entre des phénomènes normalement associés séparément aux mécanismes displacif et ordre/désordre. Cette coexistence peut être décrite par une fonction réponse basée sur le couplage entre un phonon mou (représentant le caractère displacif) et un pic central (correspondant aux fluctuations d'ordre dans le cristal). Elle implique un mécanisme transitionnel particulier, intermédiaire entre les deux schémas extrêmes, permettant plusieurs changements de régime dominant lorsque la température décroît. Ainsi le système évolue du régime displacif au régime ordre/désordre à des températures très élevées dans la phase cubique. Le régime ordre/désordre est ensuite prépondérant au voisinage de la transition cubique-quadratique, dans la phase quadratique et de part et d'autre de la transition quadratique-orthorhombique. Enfin, le régime displacif devient dominant à proximité de la dernière transition. Selon notre modèle seule la transition directe cubique-rhomboédrique serait prévisible dans le cas d'un mécanisme purement displacif. L'apparition de phases intermédiaires est due à l'anisotropie des fluctuations qui brise la symétrie cubique. Ce mécanisme transitionnel permet d'expliquer les diverses anomalies expérimentales détectées en fonction de la température, la saturation de la fréquence du mode mou à la transition ainsi que la séquence particulière des transitions dans  $\text{KNbO}_3$ . Les transitions entre deux phases ferroélectriques impliquent un couplage compliqué entre phonons acoustiques, phonon mou et fluctuations.

Les fluctuations révèlent à notre avis un "désordre" intrinsèque des ions dans le réseau cristallin, consistant en des déplacements sur des sites équiprobables. Ces fluctuations de position sont extrêmement corrélées selon les axes de type  $\langle 100 \rangle$  et donnent lieu à des effets prémonitoires de l'état ferroélectrique dans la phase cubique sous l'aspect d'ilôts dynamiques de polarisation ("clusters"). Le couplage de ces fluctuations avec le phonon mou

est cohérent avec la présence de plans de diffusion diffuse détectés par rayons X et avec l'existence d'une forte anisotropie des branches de dispersion basse fréquence.

B. COMPLEMENTARITE DU ROLE DU PHONON MOU ET DE CELUI DES FLUCTUATIONS CORRELEES

Loin de s'opposer, l'influence spécifique du phonon mou et celle des fluctuations corrélées dans le mécanisme transitionnel de  $\text{KNbO}_3$  sont complémentaires et se renforcent mutuellement. On peut en effet constater que chaque direction de corrélation des fluctuations est toujours confondue avec une direction de polarisation d'une composante molle du mode ferroélectrique. Le couplage entre fluctuations et phonon mou se manifeste donc toujours le long des axes de type  $\langle 100 \rangle$ , qui sont ceux des chaînes Nb-O-Nb. Par suite, la disparition de la dernière direction de corrélation et de la dernière composante molle coïncident au point de la transition orthorhombique-rhomboédrique.

L'instabilité du réseau et les transitions de phase successives sont reliées à des déplacements du niobium le long de chaînes unidimensionnelles, qui impliquent à la fois des relaxations de position et des mouvements de grande amplitude et de faible fréquence. Le processus transitionnel peut être décrit de la manière suivante. Loin du point de transition, la polarisabilité non linéaire de l'oxygène, beaucoup plus importante dans la direction du niobium, provoque un amollissement de la liaison Nb-O (le caractère displacif est dominant). L'amplitude de vibration du niobium, en augmentant, permet d'accroître de proche en proche la polarisabilité des ions selon les chaînes  $\langle 100 \rangle$ . Des fluctuations importantes de la position du niobium selon ces directions sont ainsi favorisées ; leur corrélation intracellulaire est également facilitée, ce qui permet l'établissement d'un ordre polaire à courte portée, prémonitoire de l'ordre macroscopique qui intervient à la transition (le caractère ordre/désordre est dominant).

## C. COMPARAISON ENTRE $\text{KNbO}_3$ ET D'AUTRES PEROVSKITES. ELEMENTS DE PERSPECTIVES.

Le changement de régime dominant ("crossover") déplacé-ordre/désordre, que nous avons établi dans le mécanisme transitionnel de  $\text{KNbO}_3$ , fut prédit théoriquement pour les transitions de phase structurales à la fois par les travaux de Schneider et Stoll (1973, 1976), d'Aubry (1975) et de Bruce (1978). Deux importantes revues de la mise en évidence expérimentale de ce "crossover" ont été récemment fournies par Müller (1983) et Gervais (1984). Ce phénomène fut surtout observé dans le cas des transitions anti-distorsives telles que celles de  $\text{SrTiO}_3$  (Bruce et al 1979) et des composés perovskites fluorés (Buzaré et al 1977). Il fut également détecté pour  $\text{LiTaO}_3$  et la transition cubique-quadratique de  $\text{BaTiO}_3$  par Müller et al (1982) conduisant à une dimensionalité critique  $d_c$  respective de 3 et de 4. Toutefois, à notre avis, avec  $\text{KNbO}_3$ , c'est la première fois qu'une succession de plusieurs changements de régime dominant est mise clairement en évidence pour des transitions distorsives impliquant une instabilité centre de zone.

Si on considère uniquement les composés  $\text{ABO}_3$  à transitions distorsives, il serait intéressant de comprendre l'origine de différences de comportement dans le mécanisme transitionnel. Ainsi d'un côté, le titanate de plomb  $\text{PbTiO}_3$  et le tantalate de potassium  $\text{KTaO}_3$  apparaissent comme de bons déplacés avec un mode mou bien défini, sous-amorti et peu anisotrope dans l'espace. De l'autre côté,  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  présentent un mécanisme transitionnel plus complexe impliquant, comme nous l'avons montré, fluctuations critiques et un phonon mou très amorti et très anisotrope. En fait, au lieu de  $\text{KTaO}_3$  qui reste paraélectrique jusqu'au zéro absolu, il s'agit, dans une approche comparative, de considérer plutôt une solution mixte  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  de faible concentration de niobium ( $x < 0.05$ ) comme par exemple  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  qui ne subit que la transition cubique-rhomboédrique. D'autre part, il faudrait mettre de côté l'effet particulier des fluctuations quantiques qui implique un exposant critique  $\gamma = 2$  dans le domaine des très faibles températures (Rytz 1983).

Entre autres se pose la question de l'origine d'une transition unique C-R pour  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ , d'une séquence C-Q-R (?) pour  $\text{PbTiO}_3$  et d'une séquence C-Q-O-R pour  $\text{KNbO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$ . Quel rôle particulier joue l'ion A (Pb ou Ba) ? Quelle est l'influence de l'ion B (Ta ou Nb) sur l'oxygène, en particulier sa polarisabilité, et sur le déclenchement de la transition ? C'est pour essayer de répondre à cette dernière question que nous avons entrepris ré-

cemment l'étude du système mixte  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) pour toutes les concentrations de niobium  $x < 1$ , en collaboration avec G. Kugel et D. Rytz en particulier (Rytz et al 1983 ; Kugel et al 1984 ; Fontana et al 1984). Les premiers résultats indiquent une augmentation des effets anharmoniques (non linéaires) et du rôle des fluctuations avec la concentration de niobium. En effet, la polarisabilité de l'oxygène est plus forte, à une température donnée, dans un environnement d'ions niobium qu'à proximité d'ions tantale ; l'amplitude de la vibration molle s'accroît également avec  $x$ . Par conséquent, la déstabilisation est bien plus importante le long des chaînes Nb-O-Nb que le long des chaînes Ta-O-Ta, ce qui favorise à notre avis les fluctuations et l'établissement d'un ordre prémonitoire à courte portée (Kugel et al 1985). Tout ceci semble conforter le rôle de l'oxygène et celui de l'ion B (Nb ou Ta) dans le processus transitionnel. Toutefois si on compare le comportement des niobates  $\text{ANbO}_3$ , l'ion A semble également posséder une certaine influence. Ainsi, tandis que  $\text{KNbO}_3$  subit une séquence C-Q-O-R de transitions ferroélectriques n'impliquant que peu l'ion potassium,  $\text{NaNbO}_3$  et  $\text{AgNbO}_3$  présentent une série complexe de transitions de phase, la plupart antidistorsives liées à une instabilité bord de zone. L'étude amorcée actuellement sur  $\text{AgNbO}_3$  en collaboration avec l'Université de Katowice (Pologne) met en évidence la présence à côté d'un phonon faiblement amollissant d'un pic central très intense (Kania et al 1985, Fontana et al 1985). Ce résultat semble corroborer le lien entre l'ion niobium et les fluctuations associées au pic central puisque celui-ci fut également détecté dans  $\text{NaNbO}_3$  (Denoyer 1977). Par conséquent l'étude des solutions mixtes de KTN et des différents niobates devrait permettre de préciser le rôle spécifique de chaque ion constitutif dans l'origine et le mécanisme des transitions de phases structurales.

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

---

- (1) P.W. ANDERSON, "Fizika Dielektrikov", édité par G.I. Skanavi (Moscou : Akad. Nauk. URSS) (1960)
- (2) S. AUBRY, J. Chem. Phys. 62, 3217 (1975)
- (3) G.A. BARBOSA, A. CHAVES et S.P.S. PORTO, Solid State Commun. 11, 1053, (1972)
- (4) A.S. BARKER, "Ferroelectricity" édité par E.F. Weller (Elsevier, New York) p.213 (1967)
- (5) A.S. BARKER, Jr et J.J. HOPFIELD, Phys. Rev. 135, A 1732 (1964)
- (6) D.J. BENARD et W.C. WALKER, Rev. Sci. Instrum. 47, 122 (1976)
- (7) H. BILZ, A. BUSSMANN, G. BENEDEK, H. BUTTNER et D. STRAUCH, Ferroelectrics 25, 339 (1980)
- (8) J.L. BIRMAN, Phys. Rev. Lett. 17, 1216 (1966)
- (9) R. BLINC, Ferroelectrics 20, 121 (1978)
- (10) G. BONERA, F. BORSA et A. RIGAMONTI, J. Physique 33, C2, 195 (1972)
- (11) L. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI et E. WIGNER, Phys. Rev. 50, 58 (1936)
- (12) D.G. BOZINIS et J.P. HURREL, Phys. Rev. B 13, 3109 (1976)
- (13) D.G. BOZINIS et A. SCALABRIN dans "Light Scattering in Solids", édité par M. Balkanski, R.C.C. Leite et S.P.S. Porto (Flammarion), p. 856 (1976)
- (14) A.D. BRUCE dans "Solitons and Condensed Matter Physics", édité par A.R. Bishop et T. Schneider (Springer, Heidelberg), p. 116 (1978)
- (15) A.D. BRUCE et R.A. COWLEY, J. Phys. C 6, 2422 (1973)
- (16) A.D. BRUCE et R.A. COWLEY, "Structural Phase Transitions", (Taylor et Francis, Londres) (1981)
- (17) A.D. BRUCE, K.A. MULLER et W. BERLINGUER, Phys. Rev. Lett. 42, 185 (1979)
- (18) A.D. BRUCE, W. TAYLOR et A.F. MURRAY, J. Phys. C 13, 483 (1980)
- (19) G. BURNS, Phys. Lett. A 43, 271 (1973)
- (20) G. BURNS et F.H. DACOL, Solid State Commun. 42, 9 (1982)
- (21) G. BURNS et B.A. SCOTT, Solid State Commun. 13, 417 (1973 a)

- (22) G. BURNS et B.A. SCOTT, Phys. Rev. B 7, 3088 (1973 b)
- (23) A. BUSSMANN, H. BILZ, R. ROENSPIESS et K. SCHWARZ, Ferroelectrics 25, 343 (1980)
- (24) J.Y. BUZARE, M. ROUSSEAU et J.C. FAYET, J. Physique 38, L-354 (1977)
- (25) L. CASTET-MEJEAN, Thèse, Lyon (1982)
- (26) L. CASTET-MEJEAN, Solid State Commun. 48, 385 (1983 a)
- (27) L. CASTET-MEJEAN, J. Physique 44, L 877 (1983 b)
- (28) L. CASTET-MEJEAN et F.M. MICHEL-CALENDINI, Ferroelectrics 25, 475 (1980)
- (29) I.F. CHANG, Phys. Rev. B 14, 4318 (1976)
- (30) A.S. CHAVES et S.P.S. PORTO, Solid State Commun. 13, 865 (1973)
- (31) R. CLEMENS, G. LUTHER et H.E. MUSER, Phys. Status Solidi b 64, 637 (1981)
- (32) W. COCHRAN, Adv. Phys. 9, 387 (1960)
- (33) W. COCHRAN, Adv. Phys. 10, 401 (1961)
- (34) W. COCHRAN, Rep. Progr. Phys. 26, 1 (1963)
- (35) W. COCHRAN et R.A. COWLEY, J. Phys. Chem. Solids 23, 4471 (1962)
- (36) R. COMES, M. LAMBERT et A. GUINIER, Solid State Commun. 6, 715 (1968)
- (37) R. COMES, M. LAMBERT et A. GUINIER, J. Phys. Soc. Japan 28, 125 (1969)
- (38) R. COMES, M. LAMBERT et A. GUINIER, Acta Crystallogr. A 26, 244 (1970)
- (39) G.J. COOMBS et R.A. COWLEY, J. Phys. C 6, 121 (1973)
- (40) R.M. COTTS et W.D. KNIGHT, Phys. Rev. 96, 1285 (1954)
- (41) R.A. COWLEY, Phys. Rev. 134, A 981 (1964)
- (42) R.A. COWLEY, J. Phys. Soc. Japan Suppl. 28, 239 (1970)
- (43) R. CURRAT, R. COMES, B. DORNER et E. WIESENDANGER, J. Phys. C 7, 2521 (1974)
- (44) F. DENOYER, Thèse Orsay (1977)
- (45) A.F. DEVONSHIRE, Phil. Mag. 40, 1040 (1949)
- (46) A.F. DEVONSHIRE, Phil. Mag. 42, 1065 (1951)
- (47) A.F. DEVONSHIRE, Adv. Phys. 3, 85 (1954)
- (48) P.A. FLEURY, Comments Solid State Phys. 4, 149 (1972)
- (49) P.A. FLEURY et P.D. LAZAY, Phys. Rev. Lett. 26, 1331 (1971)
- (50) V. FLUCKIGER et H. AREND, J. Cryst Growth 43, 406 (1978)
- (51) M.D. FONTANA, W. KRESS, G.E. KUGEL, N. LEHNER et D. RYTZ, Ferroelectrics 55, 691 (1984)
- (52) M.D. FONTANA, G.E. KUGEL, A. KANIA et K. ROLEDER, International Meeting in Ferroelectricity, Kobe (Japon) (1985)
- (53) M.P. FONTANA et C. RAZZETTI, Solid State Commun. 17, 377 (1975)

- (54) J. FOUSEK et J. PETZELT, Phys. Status Solidi a 55, 11 (1979)
- (55) T. FUKUDA, H. HIRANO, Y. UEMATSU et T. ITO, Japan J. Appl. Phys. 13, 1021 (1974)
- (56) T. FUKUMOTO, A. OKAMOTO, T. HATTORI, A. MITSUISHI et T. FUKUDA, Solid State Commun. 17, 427 (1975)
- (57) F. GERVAIS, Opt. Commun. 22, 116 (1977)
- (58) F. GERVAIS, Ferroelectrics 53, 91 (1984)
- (59) F. GERVAIS et H. AREND, Z. Phys. B 50, 17 (1983)
- (60) F. GERVAIS, J.L. SERVOIN, J. F. BAUMARD et F. DENOYER, Solid State Commun. 31, 345 (1982)
- (61) F.E. GOLDRICH et J.L. BIRMAN, Phys. Rev. 167, 528 (1968)
- (62) P. GUNTER, J. Appl. Phys. 48, 3475 (1976 a)
- (63) P. GUNTER, dans "Electrooptics / Laser 76", édité par H.G. Jerrard (IPC Science and Technology Press), p. 121 (1976 b)
- (64) J. HANDEREK, A. ALEKSANDROWICZ et M. BADURSKI, Acta Polon. A 56, 769 (1979)
- (65) J. HARADA, M. WATANABE, S. KODERA et G. HONJO, J. Phys. Soc. Japan 20, 630 (1965)
- (66) J. HARADA et G. HONJO, J. Phys. Soc. Japan 22, 45 (1967)
- (67) J. HARADA, J.D. AXE et G. SHIRANE, Phys. Rev. B 4, 155 (1971)
- (68) A.W. HEWAT, J. Phys. C 6, 1074 (1973 a)
- (69) A.W. HEWAT, J. Phys. C 6, 2559 (1973 b)
- (70) R.R. HEWITT, Phys. Rev. 121, 45 (1961)
- (71) R. HOFMANN, S.H. WEMPLE et H. GRANICHER, J. Phys. Soc. Japan Suppl. 28, 265 (1970)
- (72) A. HULLER, Solid State Commun. 7, 589 (1969)
- (73) J.P. HURRELL et D.G. BOZINIS, Solid State Commun. 17, 1541 (1975)
- (74) JOLY, Bull. Soc. Chimie 2, 25, 506 (1876)
- (75) K.S. KAM et J.H. HENKEL, Ferroelectrics 34, 143 (1981)
- (76) A. KANIA, K. ROLEDER, G.E. KUGEL et M.D. FONTANA, J. Phys. C (1985)
- (77) L. KATZ et H.D. MEGAW, Acta Crystallogr. 22, 639 (1967)
- (78) R. KIND, V. BALMER et J. ROOS, dans "Magnetic Resonance and Related Phenomena" édité par V. Hovi (North-Holland, Amsterdam), p. 342 (1973)
- (79) N. KLEEMANN, F.J. SCHAFER et J. NOUET, Physica B 97, 145 (1979)
- (80) O.V. KOVALEV, "Irreducible representations of space groups" (Gordon et Breach, New York) (1965)
- (81) G.E. KUGEL, H. VOGT, W. KRESS et D. RYTZ, Phys. Rev. B 30, 985 (1984)



- (82) G.E. KUGEL, M.D. FONTANA et W. KRESS, Phys. Rev. B (1985)
- (83) T. KUROSAWA, J. Phys. Soc. Japan 16, 1298 (1961)
- (84) R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957)
- (85) M. LAMBERT et R. COMES, Solid State Commun. 7, 305 (1969)
- (86) L.D. LANDAU, Z. Phys. 11, 26 (1937)
- (87) L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ, "Physique Statistique" (Mir, Moscou) (1967)
- (88) M.E. LINES et A.M. GLASS, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials" (Clarendon Press, Oxford) (1977)
- (89) Y. LUSPIN, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS, J. Phys. C 13, 3761 (1980)
- (90) Y. LUSPIN, J.L. SERVOIN, F. GERVAIS et A.M. QUITTET dans "Symmetries and Broken Symmetries in Condensed Matter Physics" édité par N. Boccara (IDSET, Paris), p. 277 (1981)
- (91) R.H. LYDDANE, R.G. SACHS et E. TELLER Phys. Rev. 59, 673 (1941)
- (92) W. MARSHALL et S.W. LOVESEY, "Theory of Thermal Neutron Scattering" (Clarendon Press, Oxford) (1971)
- (93) B.T. MATTHIAS, Phys. Rev. 75, 1771 (1949)
- (94) B.T. MATTHIAS et J.P. REMEIKA, Phys. Rev. 82, 727 (1951)
- (95) L. MERTEN et G. BORSTEL, Phys. Status Solidi 77, 221 (1976)
- (96) G. METRAT, Thèse, Université de Lyon (1980)
- (97) G. METRAT et A. DEGUIN, Ferroelectrics 13, 527 (1976)
- (98) G. METRAT, M.D. FONTANA et J.L. SERVOIN, Ferroelectrics Letters 44, 241 (1983)
- (99) G. METRAT, L. MAYET, M.D. FONTANA et J.L. SERVOIN, Ferroelectrics 55, 883 (1984)
- (100) F.M. MICHEL-CALENDINI et H. CHERMETTE, J. Phys. C 14, 1179 (1981)
- (101) F.M. MICHEL-CALENDINI, H. CHERMETTE et J. WEBER, J. Phys. C 13, 1427 (1980 a)
- (102) F.M. MICHEL-CALENDINI, M. PELTIER et F. MICHERON, Solid State Commun. 33, 145 (1980 b)
- (103) R. MIGONI, H. BILZ et D. BAUERLE, Phys. Rev. Lett. 37, 1155 (1976 a)
- (104) R. MIGONI, K.H. RIEDER, K. FISCHER et H. BILZ, Ferroelectrics 13, 377 (1976 b)
- (105) R. MIGONI, H. BILZ et D. BAUERLE, dans "Lattice Dynamics", édité par M. Balkanski (Flammarion, Paris), p. 650 (1978)
- (106) R.L. MIGONI, R. CURRAT, C.H. PERRY, H. BUHAY, W. STIRLING et J.D. AXE, Phys. Rev. B (1985)
- (107) H. MORI, Prog. Theor. Phys. 33, 423 (1965)

- (108) K.A. MULLER, Phys. Rev. B 13, 3209 (1976)
- (109) K.A. MULLER, J. Physique 42, 551 (1981a)
- (110) K.A. MULLER, dans "Structural Phase Transitions" édité par K.A. Müller et H. Thomas (Springer-Verlag), p. 1 (1981b)
- (111) K.A. MULLER, dans "Statistics and Dynamics of Non-linear Systems" (Springer-Verlag) (1983)
- (112) K.A. MULLER, Y. LUSPIN, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS, J. Physique 43, L 537 (1982)
- (113) A.C. NUNES, J.D. AXE et G. SHIRANE, Ferroelectrics 2, 291 (1971)
- (114) J.F. NYE, "Propriétés Physiques des Cristaux" (Dunod, Paris) (1961)
- (115) C.H. PERRY, H. BUHAY, A.M. QUITTET et R. CURRAT dans "Lattice Dynamics" édité par M. Balkanski (Flammarion, Paris), p. 677 (1978)
- (116) A.M. QUITTET, Thèse, Paris Sud (Orsay) (1978)
- (117) A.M. QUITTET et M. LAMBERT, Solid State Comm. 12, 1053 (1973)
- (118) A.M. QUITTET, M. LAMBERT, M.D. FONTANA et E. WIESENDANGER, C.R. Acad. Sci. Paris, 277, B 523 (1973)
- (119) A.M. QUITTET, M.I. BELL, M. KRAUZMAN et P.M. RACCAH, Phys. Rev. B 14, 5068 (1976)
- (120) A.M. QUITTET, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS, J. Physique 42, 493 (1981)
- (121) R. RISTE, E.J. SAMUELSEN, K. OTNES et J. FEDER, Solid State Commun. 9, 1455 (1971)
- (122) D. RYTZ, Thèse, Lausanne EPF (1983)
- (123) D. RYTZ, C.A. BOATNER, A. CHATELAIN, U.T. HOCHLI et K.A. MULLER, Helv. Phys. Acta 51, 430 (1978)
- (124) D. RYTZ, M.D. FONTANA, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS, Phys. Rev. B 28, 6041 (1983)
- (125) J.A. SANJURJO, S.P.S. PORTO et E. SILBERMAN, Solid State Commun. 30, 55 (1979)
- (126) A. SCALABRIN, A.S. CHAVES, D.S. SHIM et S.P.S. PORTO, Phys. Stat. Sol. (b) 79, 731 (1977)
- (127) F.J. SCHAFER et W. KLEEMANN, J. Appl. Phys. (1984)
- (128) T. SCHNEIDER et E. STOLL, Phys. Rev. Lett. 31, 1254 (1973)
- (129) T. SCHNEIDER et E. STOLL, Phys. Rev. B 13, 1216 (1976)
- (130) F. SCHWABL, Phys. Rev. Lett. 28, 500 (1972)
- (131) J.F. SCOTT, Phys. Rev. B 4, 1360 (1971)
- (132) J.F. SCOTT, Phys. Rev. B 15, 2826 (1977)
- (133) J.L. SERVOIN, Thèse, Orléans (1980)
- (134) J.L. SERVOIN, F. GERVAIS, A.M. QUITTET et Y. LUSPIN, Phys. Rev. B 21, 2038 (1980 a)

- (135) J.L. SERVOIN, Y. LUSPIN et F. GERVAIS, Phys. Rev. B 22, 5561 (1980 b)
- (136) S.M. SHAPIRO, J.D. AXE, G. SHIRANE et T. RISTE, Phys. Rev. B 6, 4332 (1972)
- (137) N.B. SHEVCHENKO, A.V. TURIK, V.F. ZHESTKOV, V.G. SMOTRAKOV et E.G. FESENKO, Jzv. Akad. Nauk SSR Neorg. Mater. 15, 2007 (1979)
- (138) G. SHIRANE, H. DANNER, A. PAVLOVIC et R. PEPINSKY, Phys. Rev. 93, 672 (1954 a)
- (139) G. SHIRANE, R. NEWNHAM et R. PEPINSKY, Phys. Rev. 96, 581 (1954 b)
- (140) E. SIEGEL, W. URBAN, K.A. MULLER et E. WIESENDANGER, Phys. Lett. 53 A, 415 (1975)
- (141) J. SMOLANDER, J. RIIKONEN et M. AHTEE, Ferroelectrics 53, 375 (1984)
- (142) W. STIRLING, J. Phys. C 5, 2711 (1972)
- (143) J. TESSMANN, A. KAHN et W. SHOCKLEY, Phys. Rev. 92, 890 (1953)
- (144) Y. TOMINAGA et T. NAKAMURA, Solid State Commun. 19, 87 (1976)
- (145) Y. TOMINAGA et H. URABE, Ferroelectrics 36, 1021 (1981)
- (146) Y. TOMINAGA, M. UDAGAWA, S. USHIODA, T. NAKAMURA et H. URABE, Phys. Rev. B 23, 1664 (1981)
- (147) S. TRIEBWASSER, Phys. Rev. 101, 993 (1956)
- (148) S. TRIEBWASSER et J. HALPERN, Phys. Rev. 98, 1562 (1955)
- (149) A.V. TURIK et N.B. SHEVCHENKO, Phys. Status. Solidi b 95, 585 (1979)
- (150) A.V. TURIK, N.B. SHEVCHENKO, V.G. GAVRILYACHENKO et E.G. FESENKO, Phys. Status. Solidi b 94, 525 (1979)
- (151) Y. UEMATSU et T. FUKUDA, Japan J. Appl. Phys. 10, 507 (1971)
- (152) H. VOGT, J.A. SANJURJO et G. ROSSBROICH, Phys. Rev. B 26, 5904 (1982)
- (153) R.E. WATSON, Phys. Rev. 111, 1108 (1958)
- (154) S.H. WEMPLE, Phys. Rev. B 2, 2679 (1970)
- (155) S.H. WEMPLE, M. DI DOMENICO, Jr et I. CAMLIBEL, J. Phys. Chem. Solids 28, 1797 (1968)
- (156) E. WIESENDANGER, Ferroelectrics 1, 141 (1970)
- (157) E. WIESENDANGER, Ferroelectrics 6, 263 (1974)
- (158) F.X. WINTER, E. WIESENDANGER et R. CLAUS, Phys. Status Solidi b 64, 95 (1974)
- (159) E.A. WOOD, Acta Crystallogr. 4, 353 (1951)
- (160) V.K. YANOVSKII, Sov. Phys. Solid State 22, 1284 (1980)