



HAL
open science

**Analyse expérimentale et théorique du spectre Raman
dans la phase cubique de la solution solide
K_{Ta}1-xN_bxO₃**

Hocine Mesli

► **To cite this version:**

Hocine Mesli. Analyse expérimentale et théorique du spectre Raman dans la phase cubique de la solution solide K_{Ta}1-xN_bxO₃. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1986. Français. NNT : 1986METZ016S . tel-01775707

HAL Id: tel-01775707

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775707>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

T H E S E

PRÉSENTÉE

A L'UER DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES
DE L'UNIVERSITE DE METZ

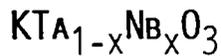
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

—
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
MENTION PHYSIQUE DU SOLIDE

—
PAR

HOCINE MESLI

—
ANALYSE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE
DU SPECTRE RAMAN DANS LA PHASE
CUBIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
- METZ

N° inv.	1986031 S
Cote	S/Mz 86/16
Loc	

Soutenue le 18 décembre 1986 devant la Commission d'Examen :

M. C. CARABATOS-NEDELEC,	Professeur à l'Université de Metz	Président
MM. W. KRESS,	Directeur de Recherche à l'Institut Max Planck de Stuttgart (RFA)	Rapporteurs
J. MANGIN,	Chargé de Recherche au CNRS, Laboratoire d'Infra- rouge Lointain, Université de Nancy I	
R. HOCQUART,	Professeur à l'Université de Metz,	Examineurs
G. KUGEL,	Professeur à l'Université de Metz,	

A mes parents,
à mes frères
et soeurs.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre Lorrain d'Optique et Electronique du Solide (C.L.O.E.S.) de l'Université de Metz, dont le directeur est Monsieur le Professeur C. CARABATOS-NEDELEC. Je tiens à le remercier de m'y avoir accueilli et d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Monsieur le Professeur G.E. KUGEL a dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes profonds et sincères remerciements de m'avoir proposé ce travail et de m'avoir encouragé et soutenu tout au long de sa réalisation dans une ambiance amicale.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur W. KRESS, Directeur de Recherche à l'Institut Max Planck de Stuttgart (RFA), qui n'a pas ménagé son temps ni son effort, en acceptant la tâche ingrate de Rapporteur. Qu'il trouve à travers ces lignes l'expression de mes sentiments respectueux.

Il m'est agréable d'exprimer ma sincère gratitude à l'égard de Monsieur J. MANGIN, chargé de recherche au CNRS à l'Université de Nancy I, qui a accepté de juger mon travail. Je me sens particulièrement honoré par sa présence dans le jury.

Monsieur R. HOCQUART, Professeur à l'Université de Metz me fait l'honneur de participer à mon jury. Je le remercie de la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur M.D. FONTANA pour son soutien, les valeureux conseils qu'il m'a prodigués et l'intérêt qu'il a toujours manifesté à l'égard de mon travail.

Les échantillons nous ont été gracieusement fournis par Monsieur D.RYT, chercheur à Hugues Research Laboratories - Malibu (USA). Qu'il trouve ici, le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier Mademoiselle I. THEVENIN qui s'est acquittée, avec beaucoup de compétence du travail long et ingrat de dactylographie.

Que Madame J. ZAYER, secrétaire de la Direction du Laboratoire, qui a réalisé, avec gentillesse et dévouement l'impression du texte et de nombreux autres travaux, soit assurée de toute ma reconnaissance.

Je ne saurais oublier la précieuse aide que m'a apportée Monsieur J.C. PETIT, technicien du laboratoire. Qu'il trouve ici mes vifs remerciements.

Je tiens à remercier les collègues du laboratoire qui ont participé, à un moment ou un autre, d'une manière ou d'une autre, à l'élaboration de ce travail. A ce titre, je remercie mon ami et collègue Monsieur P.BOURSON de son extrême gentillesse et sa spontanéité, ainsi que Messieurs F. DUJARDIN et G. GORCZYCA en ce qui concerne la partie informatique.

Enfin, je tiens à remercier mes amis H. IDRISSE, A. RIDAH, M. HAFID et E. FEDDI auxquels je souhaite une bonne continuation dans leur travail de thèse.

MERCI A TOUS

ANALYSE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE
DU SPECTRE RAMAN DANS LA PHASE
CUBIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE
 $KTa_{1-x}Nb_xO_3$

PLAN DE LA THESE

	<i>Pages</i>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE A : SYSTEME KTN</u>	6
<u>I/ Généralités et rappels des résultats antérieurs</u>	
I-1/ Diagramme de phase	6
I-1-1/ Généralités	6
I-1-2/ Diagramme du système mixte KTN	6
I-2/ Analyse des propriétés dynamiques et des résultats antérieurs	8
I-2-1/ Composé $KTaO_3$	8
I-2-2/ Composé $KNbO_3$	15
I-2-3/ Composés mixtes KTN	22
<u>II/ Rappels des principaux éléments de controverse sur KTN</u>	30
<u>III/ Bases et hypothèses de notre étude</u>	36

<u>CHAPITRE B : RAPPELS THEORIQUES</u>	37
<u>I/ Dynamique cristalline des composés ioniques</u>	38
I-1/ Dynamique cristalline harmonique	38
I-1-1/ Introduction	38
I-1-2/ Théorie générale	38
a/ Théorie semi-classique de Born-Von Karman	38
1/ Définition et hamiltonien du système	38
2/ Equations de mouvement et solutions	38
I-1-3/ Modèles de dynamique	43
a/ Modèle à ions rigides	43
b/ Modèle à coquille	45
1/ Introduction	45
2/ Potentiel d'interaction	47
3/ Equations de mouvement	48
I-2/ Dynamique cristalline anharmonique	51
I-2-1/ Introduction	51
I-2-2/ Rôle de la polarisabilité de l'oxygène	51
I-2-3/ Partie harmonique de modèle - Constante de force et de polarisabilité	52
I-2-4/ Contribution anharmonique	52
a/ Potentiel d'interaction	52
b/ Equations de mouvement	58
<u>II/ Théorie de diffusion Raman du 1er et du 2e ordre</u>	61
II-1/ Introduction	61
II-2/ Bases théoriques de la diffusion Raman	61
II-2-1/ Aspect qualitatif	61
II-2-2/ Théorie classique de la diffusion de la lumière	62
II-2-3/ Diffusion Raman du 1er ordre	64
II-2-4/ Diffusion Raman du 2e ordre	65
a/ Définition	66
b/ Théorie du processus de diffusion à 2 phonons	67
c/ Polarisabilité Raman	70
d/ Couplage intraionique électron-ion dans le modèle à coquille	72
e/ Polarisabilité Raman intraionique dans les structures perovskites ABO_3	75

CHAPITRE C : RESULTATS EXPERIMENTAUX

79

I/ Conditions expérimentales

79

I-1/ Dispositif de mesures

79

I-2/ Echantillons

81

II/ Résultats obtenus

82

II-1/ Spectres Raman pour les échantillons à faible concentration en Nb

82

II-1-1/ Spectres Raman pour KTN $x = 0.8 \%$

82

II-1-2/ Spectres Raman en fonction des basses concentrations x

84

a/ Résultats pour KTN avec $x = 0.8 \%$, $x = 1.2 \%$,
et $x = 2 \%$ à $T = 300K$

84

b/ Effet de la symétrie

87

c/ Spectres Raman à 20K environ au dessus de T_c

87

II-1-3/ Spectres Raman en fonction de T pour $x = 0.8 \%$,
 $x = 1.2 \%$ et $x = 2 \%$

90

a/ Résultats pour $T = 300K$

90

b/ Résultats pour $T = 300K$

90

II-2/ Résultats pour hautes concentrations en Nb ($x = 9 \%$)

98

II-2-1/ Etude systématique en fonction de T

98

II-2-2/ Analyse des résultats en fonction de la concentration ($x = 9 \%$, $x = 21 \%$ et $x = 36 \%$)

101

<u>CHAPITRE D : RESULTATS DE CALCUL</u>	104
<u>I/ Dynamique cristalline</u>	104
I-1/ Méthode de calcul	104
I-1-1/ Description détaillée du modèle	104
a/ Constante de couplage à courte portée	105
b/ Contribution anharmonique	108
I-1-2/ Procédure de calcul	108
a/ Modèle de la polarisabilité tridimensionnelle	108
b/ Ajustement du paramètre k_{OB}^T	110
I-2/ Résultats de calcul dynamique	110
I-2-1/ Paramètres obtenus en fonction de x et de T :	
o, k_{OB} , $\frac{2}{OB} T$, $f(q,j)$ et k_{OB}^2 et k_{OB}^4	111
I-2-2/ Courbes de dispersion pour KTN avec $x = 0.8 \%$, $x = 1.2 \%$ et $x = 2 \%$ dans les 3 directions de symétrie principale à $T = 300K$	116
I-2-3/ Courbes de dispersion dans la direction () pour KTN à $x = 2 \%$ en fonction de T	121
<u>II/ Calcul des densités d'états de phonons et de l'intensité Raman du 2e ordre</u>	123
II-1/ Procédure de calcul	123
II-2/ Calcul de densité d'états à deux phonons	124
II-2-1/ Densité d'états à un phonon	124
a/ Résultats en fonction de la concentration en Nb à $T = 300K$ (0.8% , 1.2% et 2%)	124
b/ Résultats en fonction de la température	129
c/ Comparaison avec le spectre mesuré ($x = 9 \%$)	129
II-2-2/ Densités d'états à deux phonons	133
a/ Résultats en fonction de la concentration (0.8% , 1.2% , 2% et 9%)	133
b/ Résultats en fonction de T	139

II-3/ Calcul du spectre Raman du 2e ordre	145
II-3-1/ Comparaison entre un spectre Raman calculé et mesuré ($x = 2 \%$, $T = 300K$, symétrie A_{1g})	145
II-3-2/ Effet de la symétrie ($x = 2 \%$, $T = 300K$)	148
II-3-3/ Influence de la concentration de Nb ($x = 0.8 \%$, 1.2 %, 2 % à $T = 300K$)	150
II-3-4/ Influence de la température ($x = 2 \%$, $T = 52K$)	150
II-4/ Conclusion	155

Conclusion générale

INTRODUCTION

Le phénomène connu sous le nom de "ferroélectricité" a été mis en évidence par Valasek (1920 et 1921) dans le sel de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), et plus tard par Busch et Scherrer (1935) sur le composé KH_2PO_4 (KDP).

Depuis cette date, de nombreuses études ont permis de découvrir des multitudes d'autres composés ferroélectriques qui ont suscité, de part leur diversité, un grand intérêt fondamental et appliqué.

La compréhension progressive des propriétés physiques de ces matériaux est basée sur des méthodes expérimentales appropriées telles que les mesures diélectriques et de polarisation, les mesures structurales, la diffusion Raman, l'absorption infra-rouge et la diffusion neutronique.

La famille de formule chimique ABO_3 constitue un sous-ensemble très important parmi ces composés ferroélectriques. Cette classe possède, généralement la structure appelée "perovskite" (du nom de CaTiO_3) dans la phase prototype.

A titre d'exemples, nous donnons quelques atomes constituant le système ABO_3 :

- A (métal monovalent) : Ca, Na, K, Ag, Li, Ba, Pb, Sr
- B (métal tétravalent) : Ta, Ti, Nb, Zr, Al
- O (divalent) : ion oxygène.

Parmi ces composés ABO_3 , le titanate de baryum $BaTiO_3$ a été et est toujours un des plus étudiés. Le tantalate de potassium $KTaO_3$ (Matthias 1949), le niobate de potassium $KNbO_3$ (Matthias et Remeika, 1951) et le système mixte $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (Triebwasser, 1959) ont été également soumis à des nombreuses investigations tant expérimentales que théoriques.

Dans ces perovskites ferroélectriques ABO_3 , l'arrangement octaédrique (BO_6) des atomes de l'oxygène autour de l'ion B, semble jouer un rôle déterminant dans les transitions de phase structurales induisant la ferroélectricité. Nous nous proposons de donner un bref aperçu des caractéristiques de certains composés ABO_3 , afin de mettre en évidence la grande disparité des comportements suivant leur composition chimique.

Le composé $KTaO_3$ "pur" cristallise dans la structure cubique paraélectrique. Il ne subit aucune transition de phase en fonction de la température. Il garde sa structure cubique jusqu'au zéro degré absolu, température à laquelle il tendrait vers une transition comme le montrent ses propriétés dynamiques. En effet, un mode ferroélectrique mou a été mis expérimentalement en évidence. Ce mode ferroélectrique mou est sous-amorti, et se stabilise aux basses températures vers des énergies de l'ordre de 15 cm^{-1} (H. Vogt et H. Uwe 1984, C.H. Perry et T.F. Mc Nelly 1967, G. Shirane et al 1967).

Le titanate de strontium présente, au centre de zone de Brillouin les mêmes caractéristiques que $KTaO_3$. Néanmoins il subit une transition de phase antiferrodistortive pour passer à une forme quadratique non ferroélectrique ($105^\circ K$). L'angle de rotation de la maille, caractérise la transition ; le mode mou associé est un mode de symétrie R_{25} au bord de zone. (N.G. Nilsen et J.G. Skinner 1968, M.E. Lines et A.M. Glass 1977).

Le titanate de plomb $PbTiO_3$ subit une transition de phase ferroélectrique, de la structure cubique à la structure quadratique à $T_c = 493^\circ C$. Cette transition est considérée comme displacive.

Elle est accompagnée par l'apparition d'une polarisation spontanée importante, induite par des déplacements atomiques, et est caractérisée par l'apparition, dans la phase basse température, de modes mous sous-amortis qui disparaissent à la température de transition (Burns et Scott 1973).

Le niobate de potassium $KNbO_3$ et le titanate de baryum $BaTiO_3$, apparaissent comme étant plus complexes dans la mesure où ils présentent trois transitions de phase du premier ordre lorsqu'on abaisse la température (A.W. Hewat 1973, M. Fontana et al 1978, M.D. Fontana thèse 3ème cycle 1979, M.D. Fontana et al 1984, M.D. Fontana et al 1981 a, G.E. Kugel 1984, M.D. Fontana et al 1981b).

De part leur diversité, ces composés sont, en conséquence, des candidats intéressants pour l'étude expérimentale et théorique, des questions primordiales concernant les transitions de phase telles que :

- la nature de la transition : ordre-désordre ou displacive.
- non existence et existence d'une ou plusieurs transitions de phase.
- notion de mode mou,
- apparition d'un pic central,
- effet quantique,
- étude de dynamique cristalline...

Parmi ces ferroélectriques type ABO_3 , nous nous intéressons à l'étude des solutions solide $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN), où x caractérise la concentration atomique en niobium. La majeure partie du travail exposé dans ce mémoire, sera consacrée à l'étude des KTN à faible

concentration en niobium dans la phase haute symétrie. En effet la substitution du Ta par le Nb dans KTaO_3 cubique, nous mène à une ou plusieurs transitions de phase, pour une concentration en niobium suffisamment importante. A des concentrations en Nb inférieures à 0.8 %, le cristal mixte présente des propriétés similaires à celles de KTaO_3 pur. Par contre si $0.8 \% < x \leq 5 \%$, une transition de phase du second ordre s'opère de la phase cubique à la phase rhomboédrique. Enfin pour des concentrations supérieures à 5 % et ceci jusqu'à KNbO_3 pur, trois transitions ferroélectriques existent, donnant lieu successivement à des phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique, en diminuant la température.

La nature des transitions de phases structurales dans les KTN, à faibles concentrations de Nb, a été récemment l'objet de plusieurs discussions très controversées. Afin de contribuer à la clarification de la situation, nous avons entrepris une étude dynamique systématique en fonction de x et de T sur un plan expérimental et théorique. Ainsi des mesures en diffusion Raman, dans la phase paraélectrique, de composés KTN pour les concentrations de Nb de 0.8 %, 1.2 %, 2 % et 9 % ont été réalisées, pour des températures allant jusqu'à 700K.

Les données sont interprétées sur la base du modèle de dynamique cristalline faisant intervenir des couplages anharmoniques. Ce modèle suppose l'anisotropie et la non linéarité de la polarisabilité de l'ion oxygène (R. Migoni et al 1976).

Les résultats de dynamique cristalline sont utilisés pour le calcul simple et combiné de phonons, et de celui du spectre Raman du second ordre. Nous avons pu montrer que cette anharmonicité intraionique est responsable en premier lieu, de la forte intensité Raman du second ordre d'une part, et peut d'autre part fournir une explication cohérente de transitions de phase dans ce type de composé.

Notre travail sera exposé de la façon suivante.

Dans un premier chapitre (chapitre A), nous faisons un rappel des principales propriétés du système KTN, ainsi qu'une synthèse des différents travaux et discussions sur ces substances. Nous y donnerons aussi, les objectifs de notre étude et leur complémentarité par rapport aux travaux précédents. Le second chapitre (chapitre B) sera consacré, d'une part, aux théories de dynamique cristalline harmonique et anharmonique, d'autre part à la théorie de la diffusion Raman du 2ème ordre. Dans le 3ème chapitre (chapitre C), nous exposons la méthode expérimentale utilisée, et les résultats les plus significatifs que nous avons obtenus à l'aide de la diffusion inélastique de la lumière. Le 4ème chapitre (chapitre D) sera consacré aux interprétations théoriques. Nous y décrirons dans un premier temps la construction du modèle et nous donnerons les résultats issus de celui-ci. La deuxième partie de ce chapitre illustrera les résultats théoriques de densité d'états de phonons et du spectre Raman du 2ème ordre. Une analyse comparative est faite avec les résultats expérimentaux.

CHAPITRE A

"SYSTEME KTN"

I/ Généralités et rappels des résultats antérieurs

I-1/ Diagramme de phase

I-1-1/ Généralités

Le diagramme de phase donne la ou les température(s) de transition T_c en fonction de la concentration d'ions en substitution. Généralement, la relation $T_c = f(x)$ est linéaire ; nous sommes alors en présence d'un régime classique. Néanmoins, il existe une valeur critique x_c en dessous de laquelle, la relation cesse d'être linéaire. Dans cette région, T_c décroît beaucoup plus vite que la variable x , et une extrapolation classique ne suffirait pas.

La relation $T_c = f(x)$ peut alors s'exprimer par :

$$T_c \propto (x - x_c)^{1/2} \quad (A-1)$$

La région où s'opère cette déviation est appelée limite quantique.

I-1-2/ Diagramme du système mixte KTN

La figure (A-I-1) représente le diagramme de phase dans toute la gamme de concentration ($0 \leq x \leq 1$) du système KTN. On voit que le cristal pur KNbO_3 ($x = 1$) admet la séquence de transitions de phases structurales cubique-quadratique-orthorhombique-rhomboédrique. Cela est aussi vrai pour les cristaux mixtes dont la concentration de Nb est supérieure à 5 %.

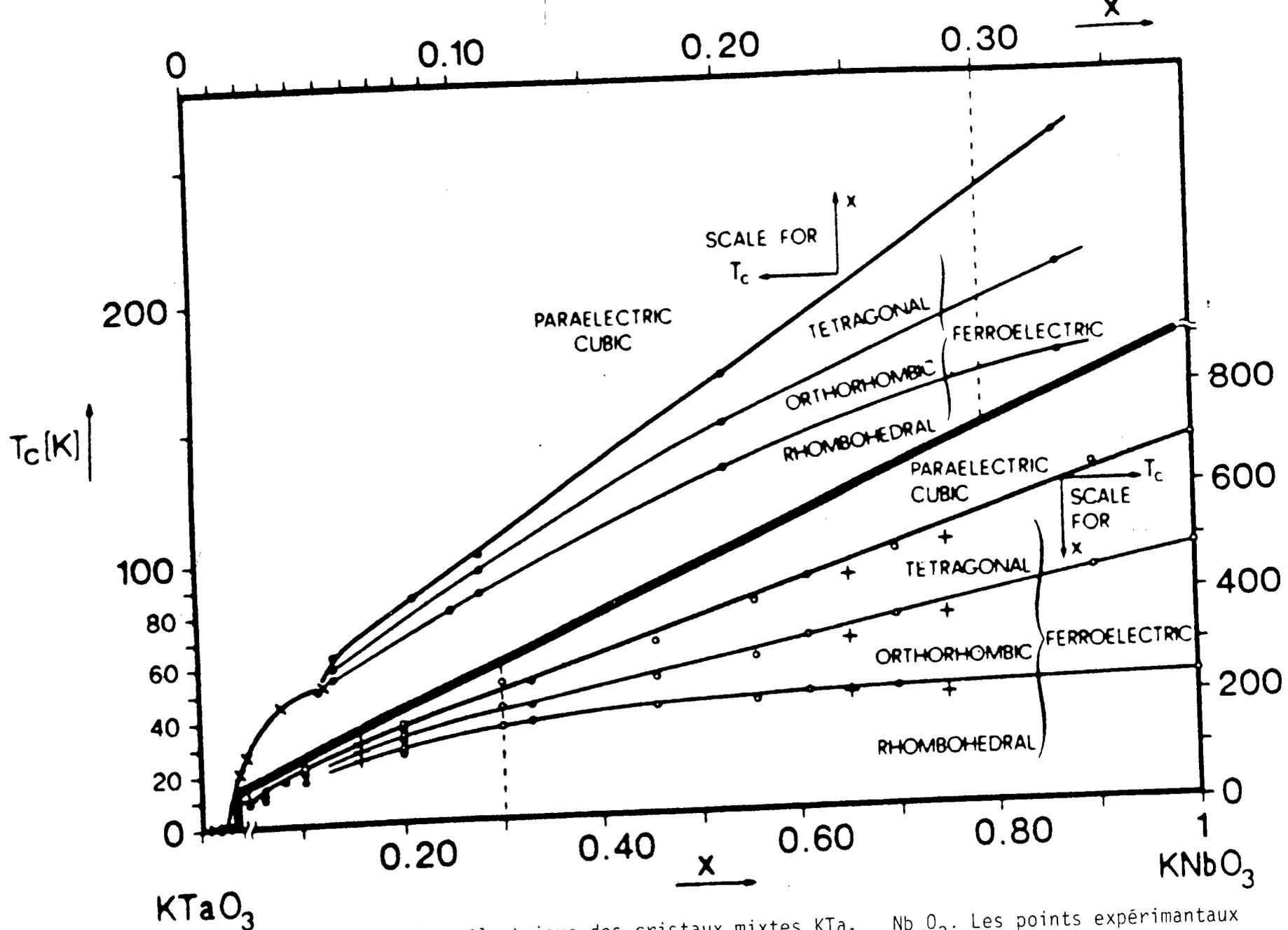


Fig. (A-I-1) : Diagramme de phase ferroélectrique des cristaux mixtes $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. Les points expérimentaux sont tirés de (•) Triebwasser (1959) ; (○) Todd (1969) ; (+) Perry et al. (1976) ; (×) Höchli et al (1977)

Il est à noter, que l'ordre des transitions change en fonction de x . Pour $x > 30\%$, la transition est du premier ordre, alors qu'elle est du second ordre pour $x < 30\%$. Pour des concentrations de Nb telles que $0.8\% < x \leq 5\%$, il existe une seule transition de la phase cubique paraélectrique à la phase rhomboédrique ferroélectrique directement. Dans cette dernière gamme de concentration, la relation (A-1) s'applique. La concentration $x_c = 0.8\%$ définit la valeur de la limite quantique.

Dans notre étude nous nous intéressons plus particulièrement aux cristaux KTN avec de faibles concentrations de Nb : $0 < x \leq 5\%$.

I-2/ Analyse des propriétés dynamiques et des résultats antérieurs

Afin de bien mettre en évidence la complémentarité de notre étude, il nous semble intéressant de rappeler les travaux essentiels qui ont été menés sur le système KTN ($0 \leq x \leq 1$). Nous nous focalisons dans notre rappel sur les aspects dynamiques.

I-2-1/ Composé KTaO_3

Le tantalate de potassium est un matériau ferroélectrique dit "naissant" dans le mesure où il ne présente aucune transition de phase jusqu'au 0°K . Il préserve sa symétrie cubique paraélectrique dont le groupe d'espace est O_h^1 .

La ferroélectricité peut être, néanmoins, induite par contrainte uniaxiale (W.R. Abel, 1971), ou par substitution d'ions Ta par ceux de Nb.

Toutefois, la décroissance en température vers 0K est accompagnée d'un amollissement d'un mode ferroélectrique et d'une divergence de la constante diélectrique statique (R.P. Lowndes et A. Rastogi, 1973).

La figure (A-1-2), montre la fréquence Ω_0 et l'amortissement γ du mode mou en fonction de la température. Aux températures proches du zéro absolu, l'amortissement γ demeure faible ($< 5 \text{ cm}^{-1}$). La fréquence du mode mou, atteint une valeur finie non nulle à 0°K ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$). Le sous-amortissement de ce mode, ainsi que ses valeurs différents de zéro, pour toute la gamme de température, justifient l'absence d'une transition.

Par ailleurs, pour des températures supérieures à environ 30K, ces résultats sont en bon accord avec l'augmentation de la constante diélectrique statique (W.R. Abel, 1971).

En effet la loi de Curie-Weiss s'écrivant :

$$\epsilon_0 = B + C (T - T_0)^{-1} \quad (\text{A} - 2)$$

où $T_0 \simeq 13\text{K}$

$$30\text{K} < T < 300\text{K}$$

décrit de manière satisfaisante le comportement de la constante diélectrique statique ϵ_0 , en fonction de la température. Néanmoins des déviations sensibles, par rapport à cette loi sont observées aux basses températures ($T < 30\text{K}$)

Pour interpréter ce résultat, Barrett (1952), a étendu à KTaO_3 et SrTiO_3 , la théorie de Slater (1950). Ce travail montre que ϵ_0 suit alors, la relation suivante : (appelée formule de Barrett) :

$$\epsilon_0 = B + C \left\{ \frac{1}{2} \left| T_1 \coth \left(\frac{T_1}{2T} \right) - T_0 \right| \right\}^{-1/2} \quad (\text{A} - 3)$$

où $T_1 = 55\text{K}$

$T_0 = 13\text{K}$

$T < 30\text{K}$

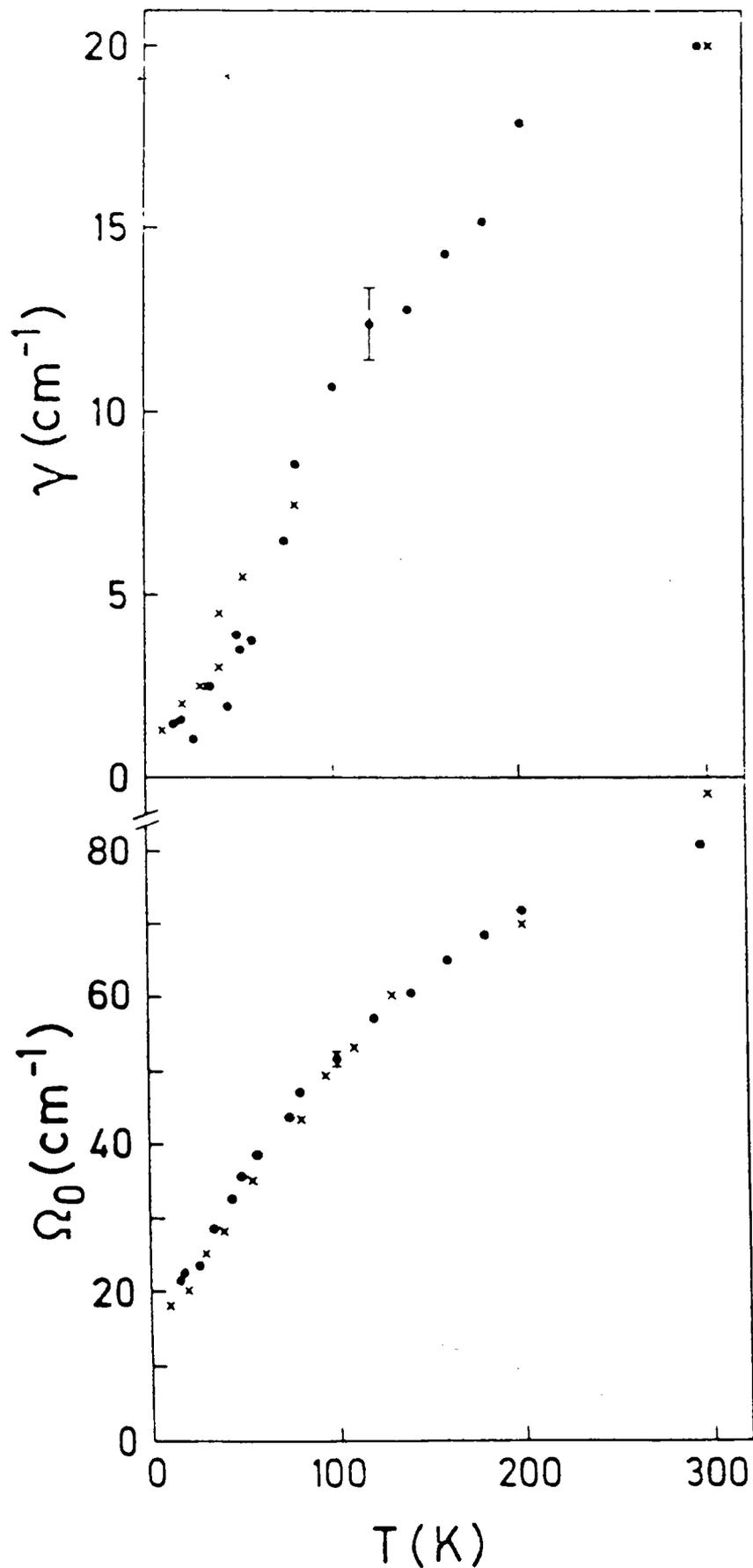


Fig. (A-I-2) : Variation en fonction de la température de la fréquence Ω_0 et l'amortissement γ du mode mou dans KTaO_3

- (x : réf. Fleury et Worlock (1968) :
- : Vogt et Uwe (1984))

La déviation, par rapport à la loi de Curie-Weiss, résulte en fait, aux basses températures, de l'influence des fluctuations quantiques sur les mouvements des ions.

Le paramètre T_1 , donne la limite supérieure de l'intervalle de température, où les effets quantiques peuvent se manifester.

Des mesures par diffusion inélastique de neutrons thermiques, ont été obtenues récemment (Currat et al papier (II), 1985) sur $KTaO_3$, ceci en fonction de la température et dans les différentes directions de haute symétrie.

Les figures (A-I-3) et (A-I-4) représentent les courbes de dispersion mesurées en fonction de la température, dans les directions Δ_5 et Σ_4 . Ces mesures concernent, en majorité, la dépendance en température, des modes transverses optiques de basse énergie et des modes acoustiques. Comme le montre la figure (A-I-4) (Currat et al, Papier I 1981), la première branche optique décroît à mesure que la température diminue. Aux basses températures, le mode ferroélectrique est fortement couplé au mode transverse acoustique. Ce couplage est la cause de la forte anisotropie observée dans les différentes branches basse énergie. Nous verrons plus tard dans la partie théorique, par un calcul basé sur le modèle à coquille anharmonique, qu'il y a échange des vecteurs propres de vibration entre les deux modes TO_1 et TA fig.(A-I-4).

Ces résultats de diffusion neutronique sont en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie hyper-Raman (Vogt et Uwe, 1984).

Des mesures par diffusion Raman normal (W.G. Nilsen et J.G. Skinner, 1967) ont été réalisées sur $KTaO_3$ en fonction de la température ($8^\circ K \leq T \leq 300^\circ K$). Le spectre Raman a été entièrement attribué au processus de diffusion du 2ème ordre résultant de combinaisons de phonons dans toute la zone de Brillouin. La figure (A-I-5) représente l'évolution des spectres en fonction des températures décroissantes. Ces résultats ne révèlent aucun changement de phase lié au mode ferroélectrique.

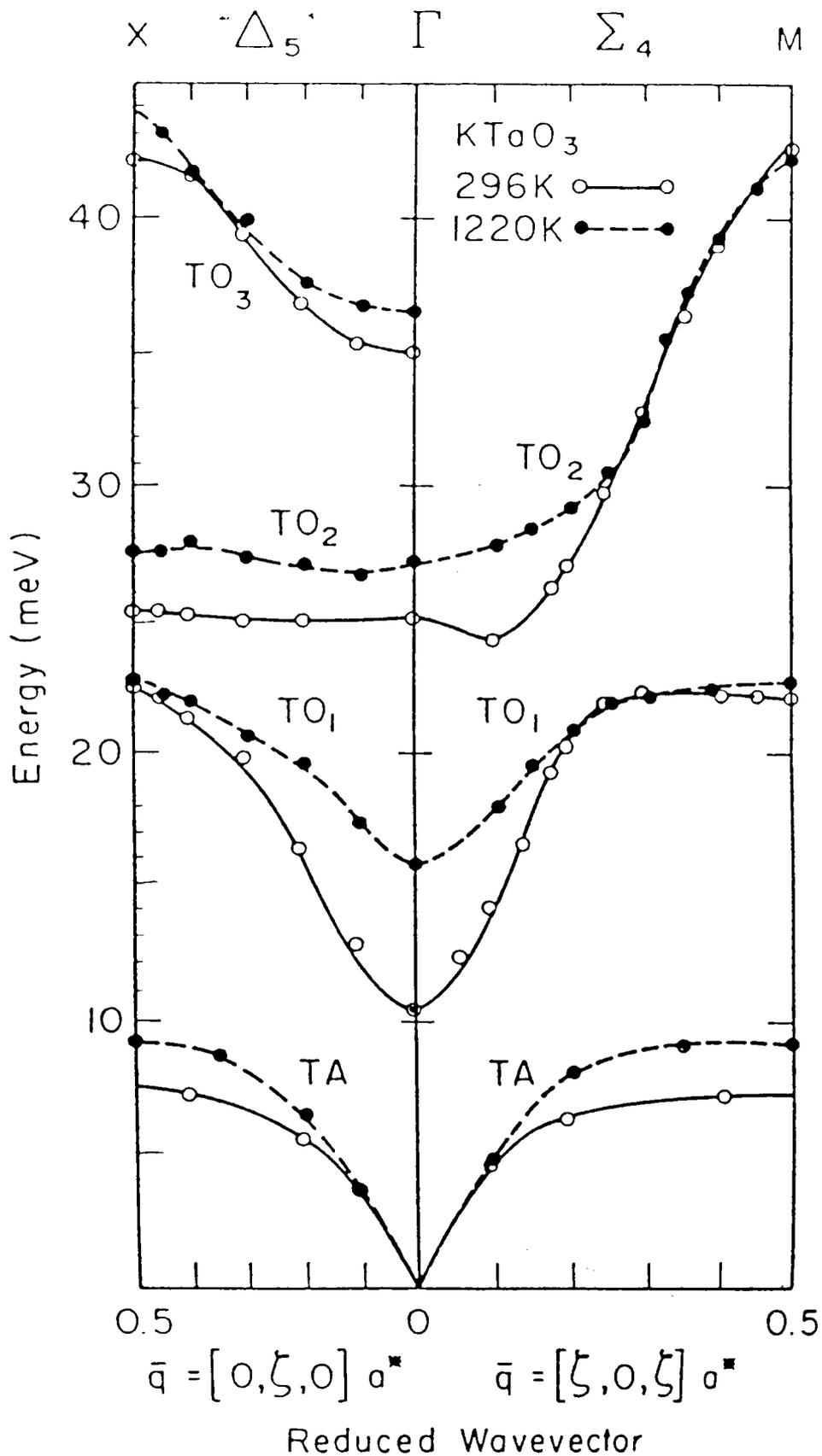


Fig. (A-I-3) : Courbes de dispersion expérimentales de phonons de symétrie Δ_5 et Σ_4 pour les modes transverses acoustiques et optiques dans KTaO₃. Les cercles vides et pleins correspondent à 296K et 1220K respectivement. Les traits sont des guides pour les yeux. Currat et al (1985).

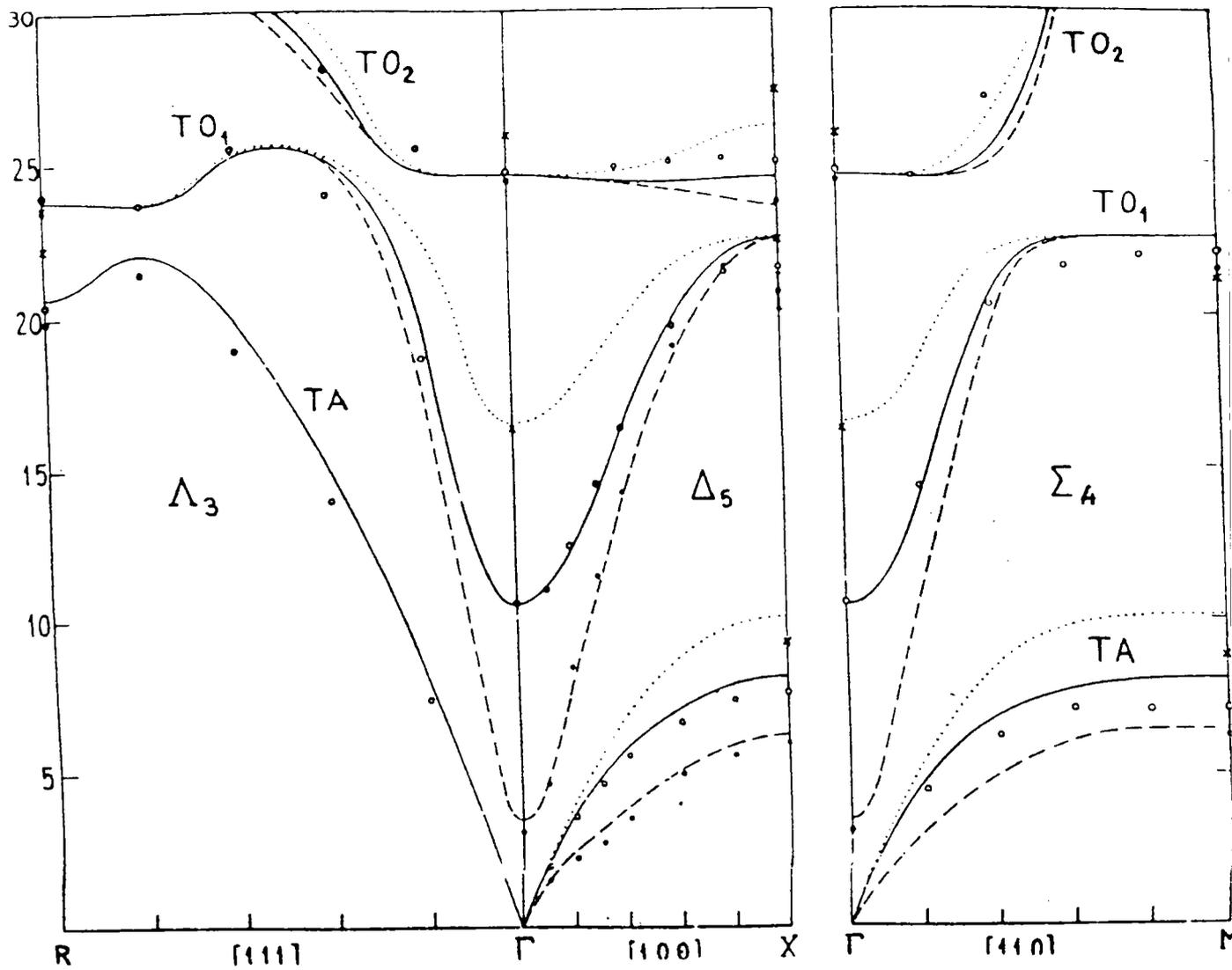


Fig. (A-I-4) : Courbes de dispersion de phonons pour KTaO₃. Les traits continus correspondent aux calculs basés sur le modèle à coquille incluant l'interaction coeur-coquille du 4e ordre dans l'ion O²⁻ pour les trois températures 20K(---), 296K(—) et 1220K(...). Les points correspondent aux mesures (Comes et Shirane 1972). Les calculs sont de Migoni et al (1985).

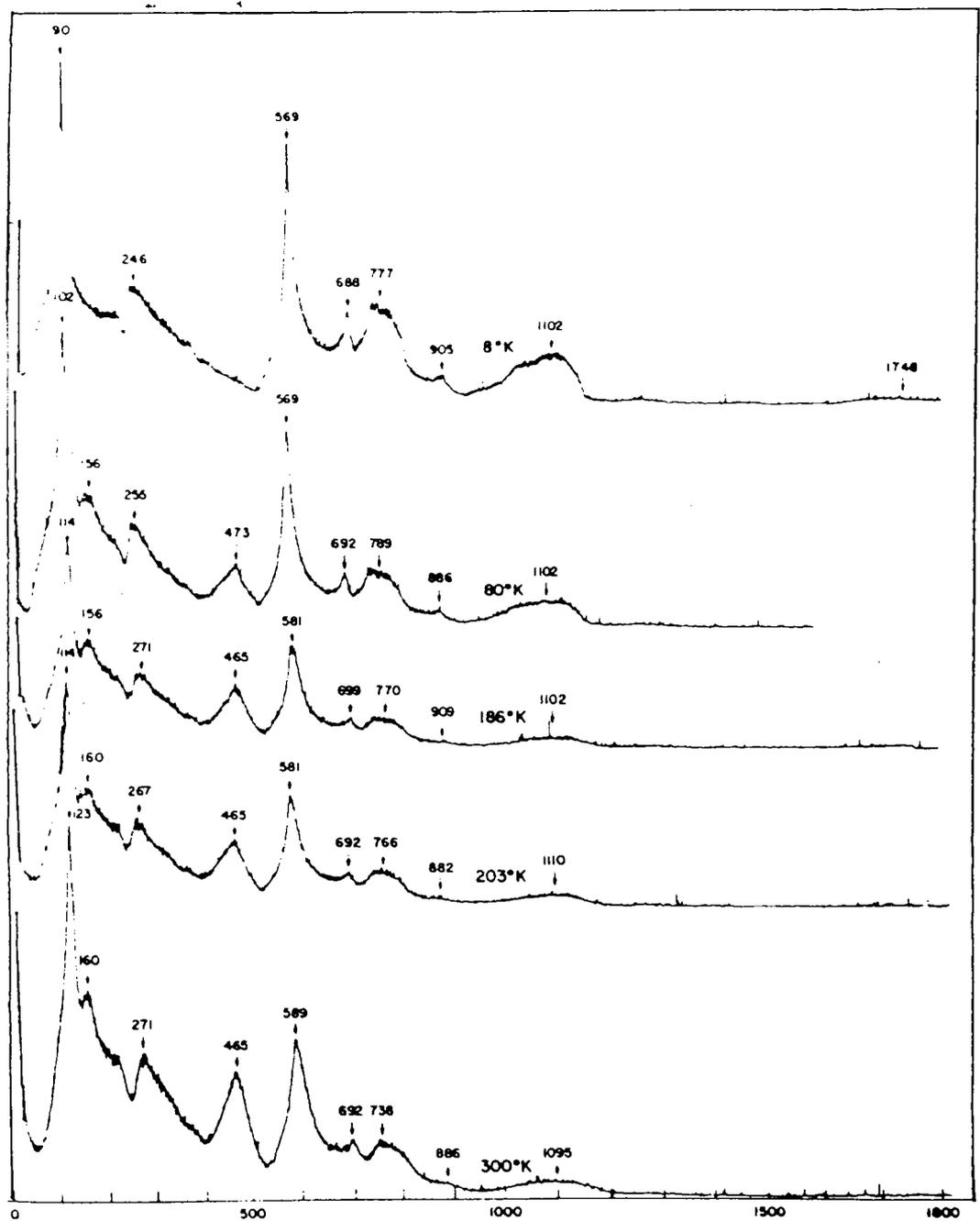


Fig. (A-I-5) : Spectre Raman pour KTaO_3 en fonction de T ($8 \leq T \leq 300\text{K}$) Nilsen et Skinner (1967).

Nous remarquons un déplacement en fréquence et un affinement de l'intensité relative de l'ensemble des raies pour les basses températures. De plus, l'assignation des principales raies peut se faire en Raman du 2ème ordre.

I-2-2/ Composé KNbO_3

Aux hautes températures ($T > 430^\circ\text{C}$), le cristal KNbO_3 est dans la phase cubique paraélectrique non piézoélectrique, groupe spatial O_h^1 ($\text{Pm}3\text{m}$) fig.(A-I-6). Avec la température décroissante, plusieurs transformations ferroélectriques apparaissent. Ces changements de phase sont associés à l'apparition d'une polarisation spontanée P_S , directement liée aux distorsions de la cellule par rapport à la symétrie cubique. La figure (A-I-7) illustre les phase successives, les déformations cellulaires par rapport à la cellule cubique ainsi que l'orientation de la polarisation spontanée qui en résulte. La transition vers la phase quadratique se situe à 435°C avec établissement du groupe spatial C_{4v}^1 par élongation d'une arête cubique $\langle 100 \rangle$. Une deuxième transformation apparaît à 225°C de la phase quadratique à la phase orthorhombique de groupe spatial C_{2v}^{14} par élongation le long d'une diagonale $\langle 101 \rangle$. Finalement, le cristal devient rhomboédrique à -50°C (groupe spatial C_{3v}^5) par élongation de l'une des diagonales $\langle 111 \rangle$ du cube initial.

Les groupes des phases ferroélectriques n'étant pas sous groupe entre eux, le caractère des transitions est obligatoirement du premier ordre.

Les déplacements des ions par rapport aux positions centrosymétriques, engendrant l'apparition de la polarisation spontanée, sont montrés sur la figure (A-I-8).

Le tableau (A-I-b) fournit les paramètres du réseau et les déplacements relatifs des ions dans chacune des phases.

L'ensemble de ces résultats a été obtenu par Hewat (1973) grâce aux mesures de diffraction neutronique.

Phase de 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 aÅ, bÅ, cÅ)				
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 ₁	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 ₂	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 ₃	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \Delta(O_3)$	$\frac{1}{2} + \Delta(O_3), 0, \Delta(O_3)$	$\frac{1}{2} + \Delta(O_1), \Delta(O_3), \Delta(O_3)$
Déplacements atomiques relatifs (en unités cÅ)				
$\Delta(K)$		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

Tab. (A-I-b) Paramètres structuraux dans les différentes phases de KNbO_3 (Hewat 1973). Les mesures ont été faites 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.

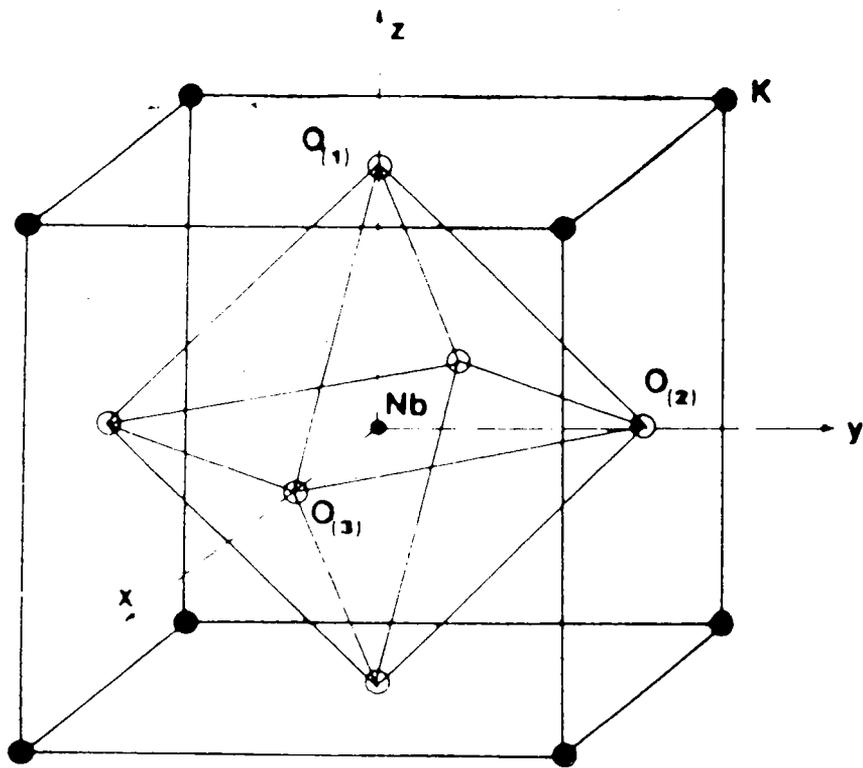


Fig. (A-I-6) : Structure de type pérovskite présentée par KNbO_3 dans sa phase cubique.

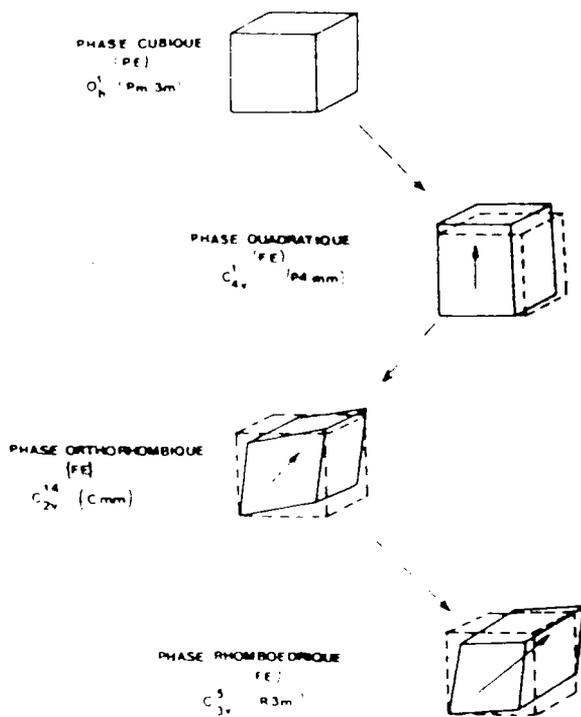


Fig. (A-I-7) : Transformations de phase successives subies par KNbO_3 . Les distorsions de la maille sont présentées par rapport à la structure cubique de référence. Les flèches indiquent la direction de l'axe polaire dans la phase ferroélectrique.

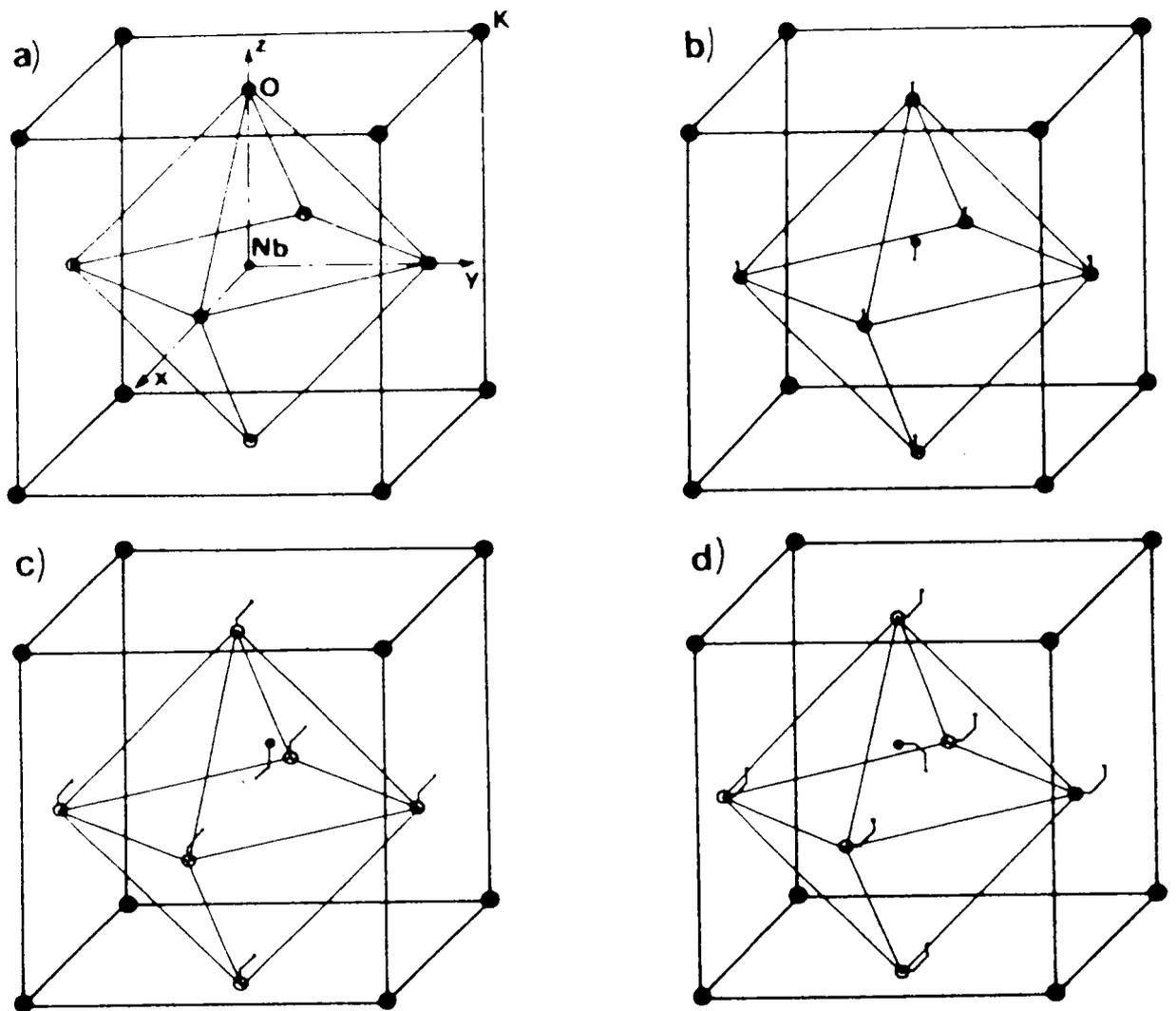


Fig. (A-I-8) : Déplacements des ions par rapport à leurs positions cubiques (a), dans les phases quadratique (b), orthorhombique (c) et rhomboédrique (d).

Diverses techniques de spectroscopie ont été utilisées, pour étudier la dépendance en température de tous les modes de vibration au centre de zone de Brillouin dans les différentes phases, ainsi que l'amortissement des modes (D.G. Bozinis et al 1976, G. Metrat et al 1982, M. Fontana et al 1984, M. Fontana et al 1981).

La figure (A-I-9) schématise le comportement en température de l'ensemble des phonons optiques au centre de zone à travers les transitions successives. L'examen attentif de ce schéma montre que, seul le mode TO_1 subit des transformations énergétiques importantes lors des transitions. Ce mode de symétrie F_{1U} est triplement dégénéré dans la phase cubique. Lors des transitions il se décompose en une composante molle basse fréquence ($\omega < 150 \text{ cm}^{-1}$) et une composante dure ($\omega > 250 \text{ cm}^{-1}$). La composante molle du mode TO_1 possède la symétrie F_{1U} dans la phase cubique, E dans la phase quadratique et B_2 dans la phase orthorhombique. Avec la température décroissante ce mode s'amollit d'une façon continue sans néanmoins tomber à zéro.

Après le passage de la transition cubique-quadratique, la composante dure de symétrie $A_1(TO_1)$ garde dans toute la phase quadratique une énergie de l'ordre de 300 cm^{-1} . Lors de la deuxième transition (quadratique-orthorhombique) une seconde composante se stabilise, ce qui donne lieu deux composantes dures distinctes A_1 (300 cm^{-1}) et B_1 (250 cm^{-1}). Enfin, lors de la dernière transition (orthorhombique-rhomboédrique), la troisième composante se durcit et donne lieu à deux phonons de symétrie E (220 cm^{-1}) et A_1 (250 cm^{-1}), stable dans toute la phase rhomboédrique.

La connaissance de l'amortissement des modes de vibration, constitue un élément supplémentaire important, pour cerner la nature des transitions. Intéressons-nous plus particulièrement à la variation en température de l'amortissement γ , du phonon F_{1U} (fig. A-I-10). On voit que γ est très important dans les phases cubique et quadratique, alors qu'il est relativement faible dans les phases orthorhombique et rhomboédrique.

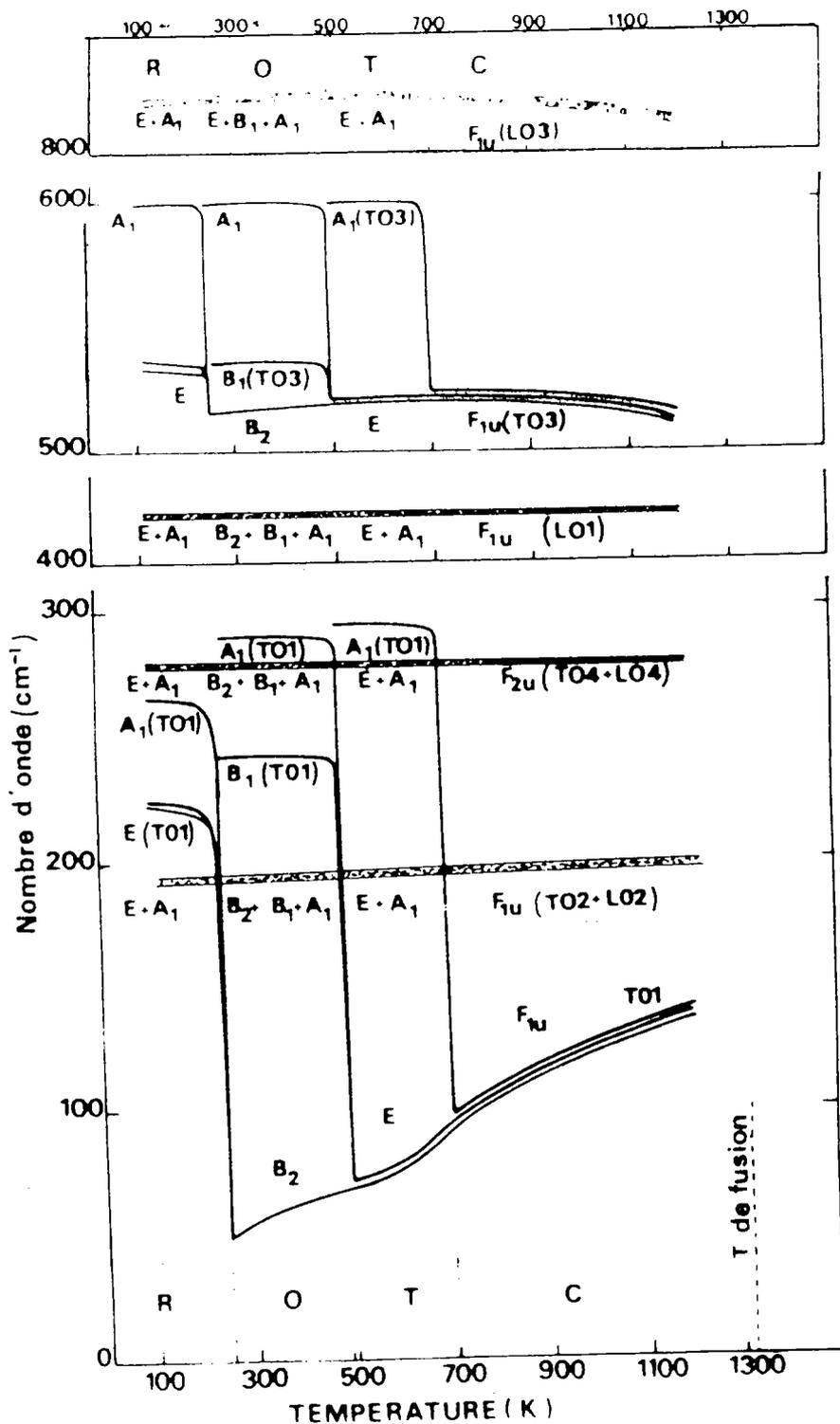


Fig. (A-I-9) : Comportement énergétique de chaque phonon optique à travers les transitions de phases successives dans KNbO_3 . La séparation de ces modes à chaque transition se réfère à la phase mère cubique.

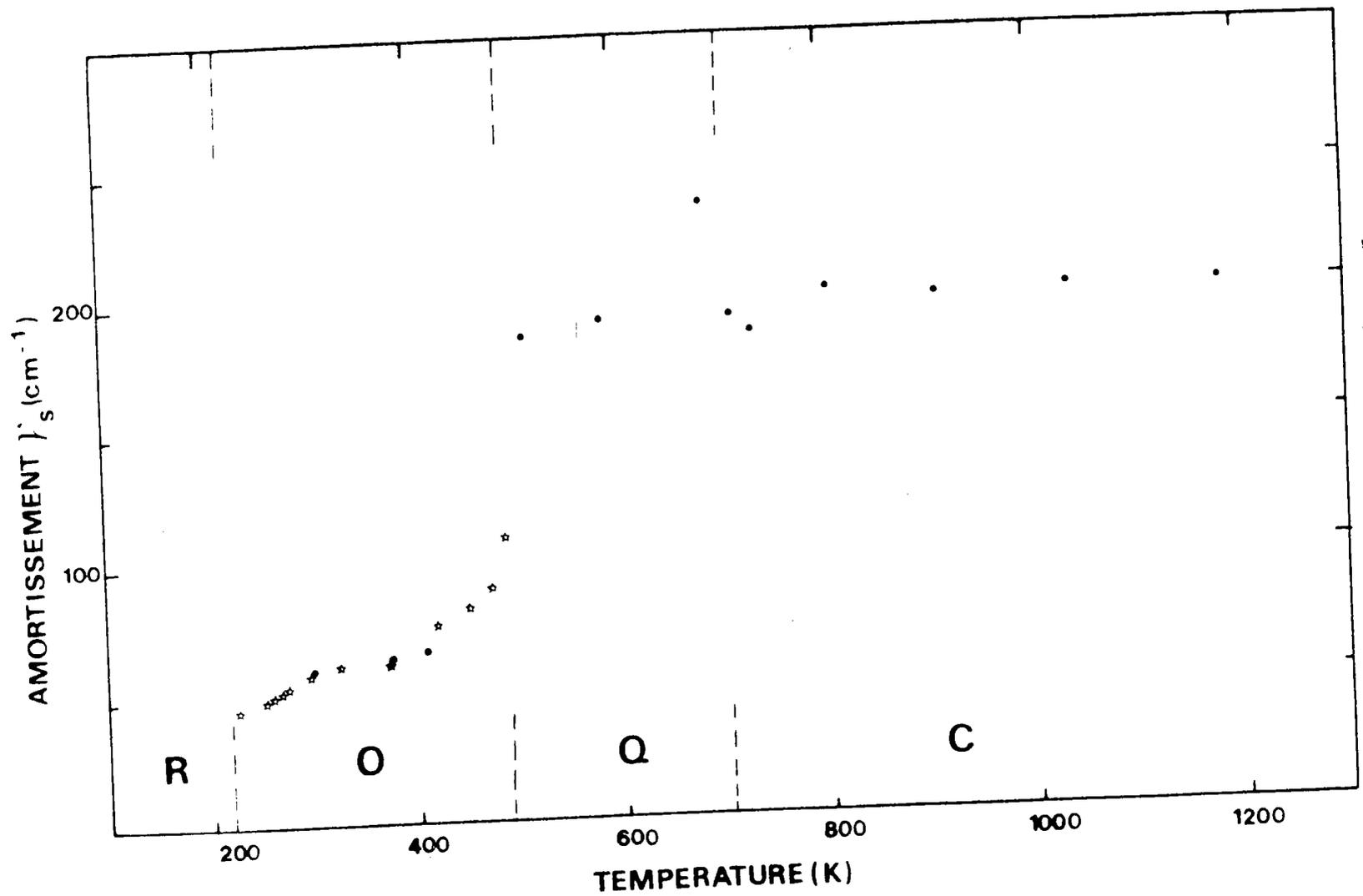


Fig. (A-I-10) : Dépendance en température de l'amortissement γ_s du mode mou $T0_1$. Les points correspondent aux mesures infrarouges (M.D. Fontana thèse d'Etat, 1985) les étoiles aux résultats obtenus par Quittet et al (1981).

L'extrême amortissement du phonon mou représente une particularité importante des propriétés dynamiques de KNbO_3 qui révèle l'augmentation des effets anharmoniques au voisinage des transitions cubique-quadratique et quadratique-orthorhombique.

Les mesures des courbes de dispersion de phonons ont, par ailleurs, été faites dans les différentes phases pour les 3 directions de symétrie principales. La figure (A-I-11) représente les branches de dispersion des modes TA, mesurées par Nunes et al (1971) dans la phase cubique. On remarque une anisotropie des branches TA dans la direction Δ_5 par rapport à la direction Σ_3 . La branche Δ_5 correspond à des phonons polarisés selon une direction $\langle 100 \rangle$ critique dans la phase paraélectrique. La branche Σ_3 , par contre, caractérise les phonons polarisés selon la direction $\langle 100 \rangle$ différente de la branche molle. Dans la phase quadratique, les mesures ont été faites dans les directions critiques Δ_1 et Δ_2 (fig. A-I-12) (M.D. Fontana et al 1979).

Des mesures neutroniques en phase orthorhombique, ont été obtenues par Currat et al (1974) et Perry et al (1978). Ces mesures sont reportées dans la figure (A-I-13). Comme mis en évidence dans la phase cubique et quadratique, ces courbes de dispersion montrent des fortes anisotropie des branches TA selon les directions de propagation de phonons et leur polarisation.

I-2-3/ Composés mixtes $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN)

Considérons maintenant la solution mixte $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ de faible concentration en Nb ($x \leq 5 \%$). L'effet particulier des fluctuations quantiques, se manifestant au voisinage de très basses températures sera examiné séparément. Le système KTN est bien approprié pour étudier le rôle que joue l'atome B (Ta ou Nb) sur l'ion oxygène, à savoir sur sa polarisabilité et en conséquence, sur l'apparition des transitions .

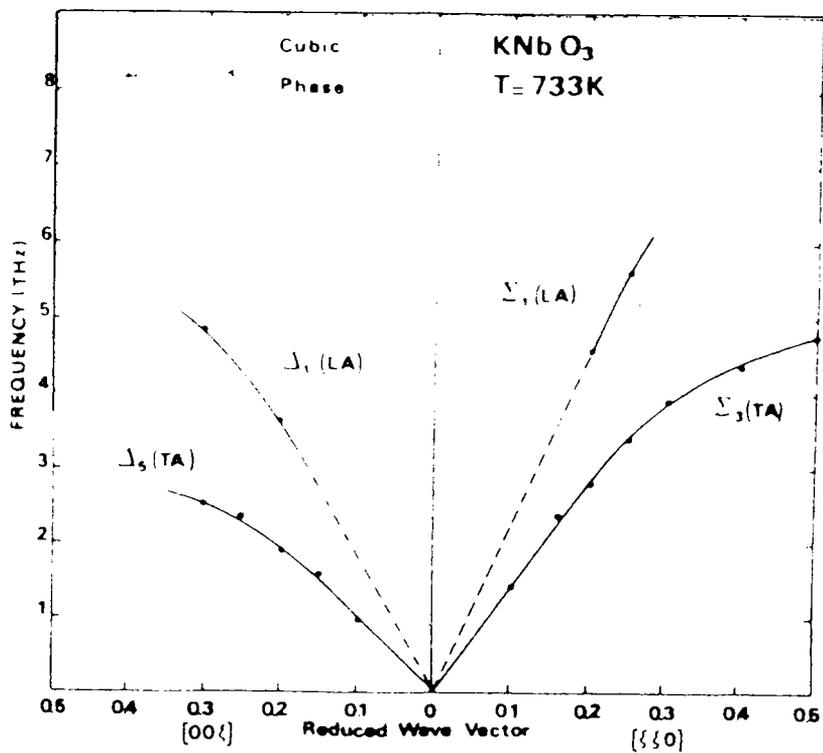


Fig. (A-I-11) : Courbes de dispersion mesurés par Nunes et al (1971) pour KNbO_3 dans la phase cubique ($T = 460^\circ\text{C}$)

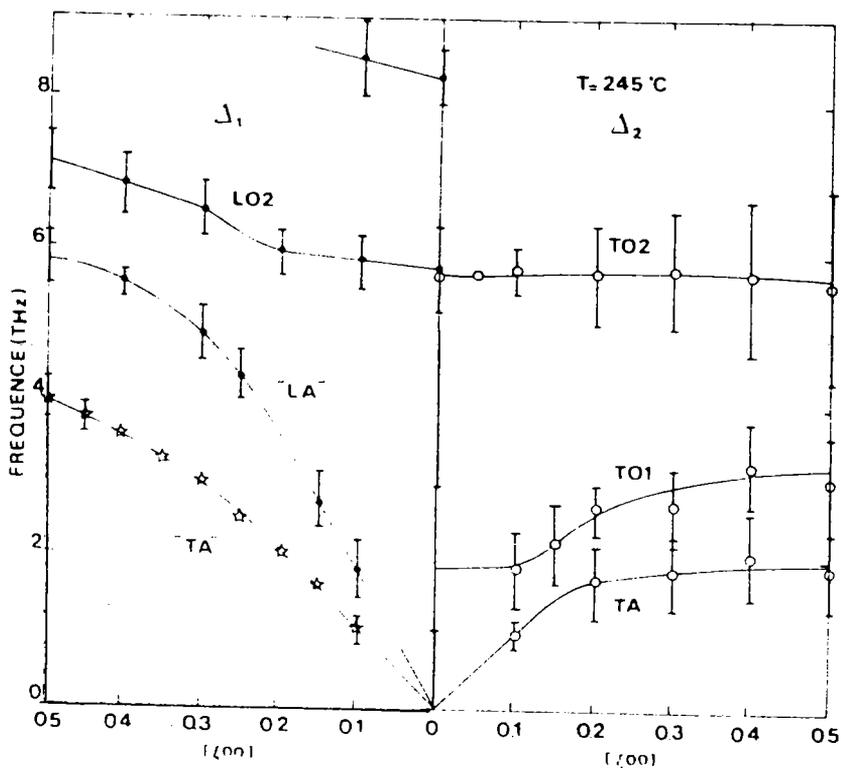


Fig. (A-I-12) : Courbes de dispersion mesurées, pour KNbO_3 , dans la phase quadratique ($T = 245^\circ\text{C}$) pour les phonons de symétrie Δ_1 et Δ_2 (D'après M.D. Fontana et al (1979). Les traits continus constituent un guide.

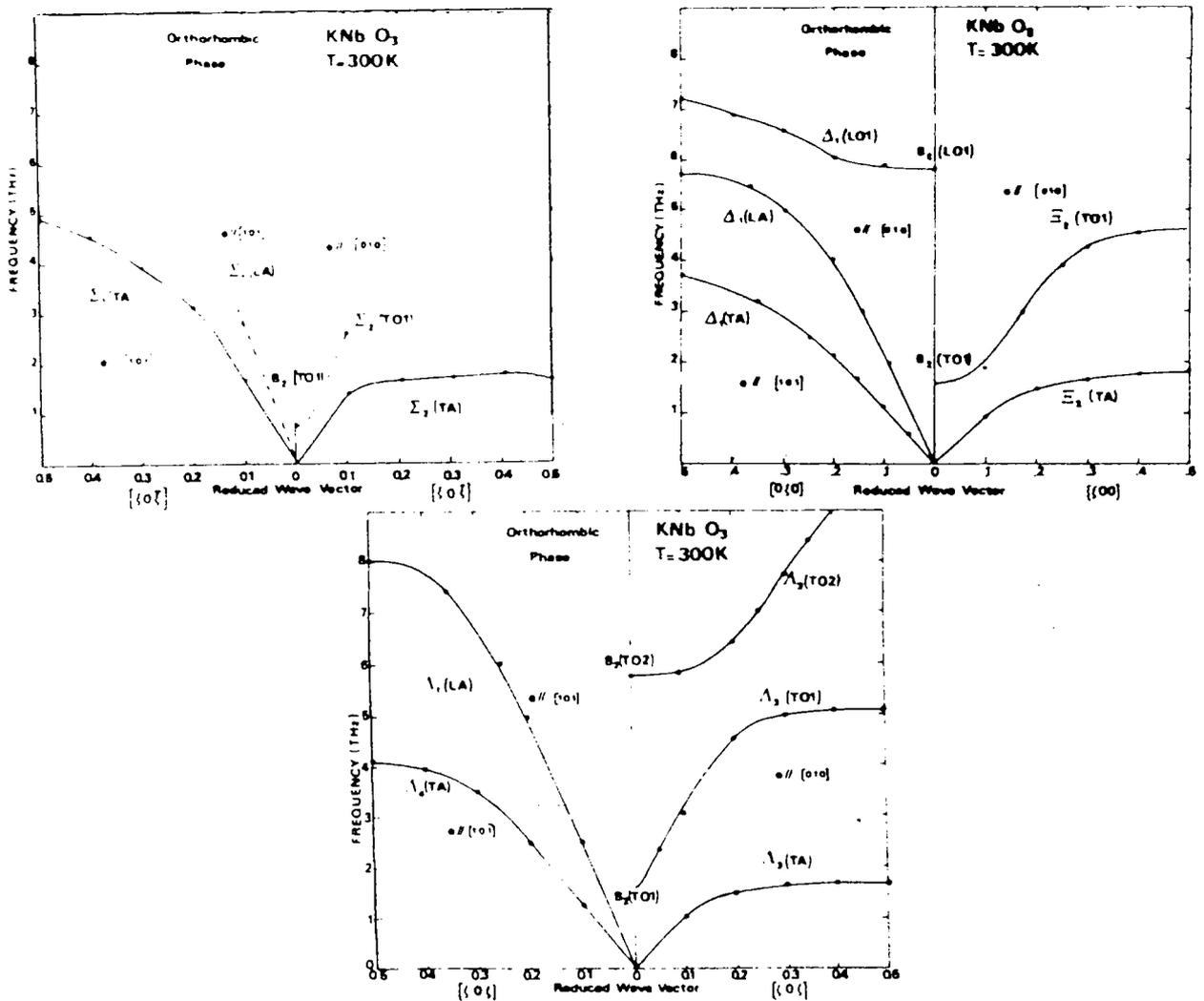


Fig. (A-I-13) : Courbes de dispersion mesurées dans la phase orthorhombique pour KNbO₃ (T = 300K) par Currat et al (1974) ainsi que Perry et al (1978).

L'intérêt du système KTN a été récemment renouvelé par, l'étude du rôle des impuretés au voisinage des transitions (Kind et al 1976, Höchli et Boatner 1979, Höchli et al 1977, Rytz et al 1980). En effet en variant la concentration en Nb, les propriétés peuvent être modulées entre deux extrêmes que sont KTaO_3 et KNbO_3 .

Rappelons les principaux résultats expérimentaux décrivant le comportement dynamique dans ce système mixte.

Des mesures hyper-Raman (H.R.) (Kugel et al 1984) ont été faites sur les cristaux à faible concentration en Nb ($x = 0.8 \%$, 1.2% , 2% , 9% , et 21%). Les règles de sélection de l'effet H.R. permettent l'observation directe du mode ferroélectrique F_{1u} interdit en Raman ordinaire.

Les températures de transition des échantillons, ont été détectées grâce aux mesures de génération de seconde harmonique, obtenues par mesures de la diffusion élastique (Kugel et al 1984). La figure (A-I-14) résume les résultats obtenus sur les cristaux avec $x = 1.2 \%$ et $x = 2 \%$ de Nb. Les points d'inflexion des courbes tracées indiquent les températures de transitions respectives.

Les spectres H.R. des cristaux avec $x = 0.8 \%$, $x = 1.2 \%$ et $x = 2 \%$ dans la gamme de fréquence 0 à 100 cm^{-1} sont représentés dans la figure (A-I-15), (A-I-16) et (A-I-17) respectivement. Ces figures montrent l'évolution de la raie basse fréquence en fonction de la température, pour chaque concentration. Le mode ferroélectrique est nettement détecté et pour son amollissement, en fonction des températures décroissantes, est clairement mis en évidence. On observe une forte augmentation de l'intensité H.R. pour des températures décroissantes. En ce qui concerne le cristal à $0,8 \%$, pour des basses températures situées à la limite quantique, l'intensité hyper-Raman ne tombe pas à zéro ce qui n'entraîne pas une transition. Il n'en est pas de même pour les échantillons avec $x = 1.2 \%$ et $x = 2 \%$.

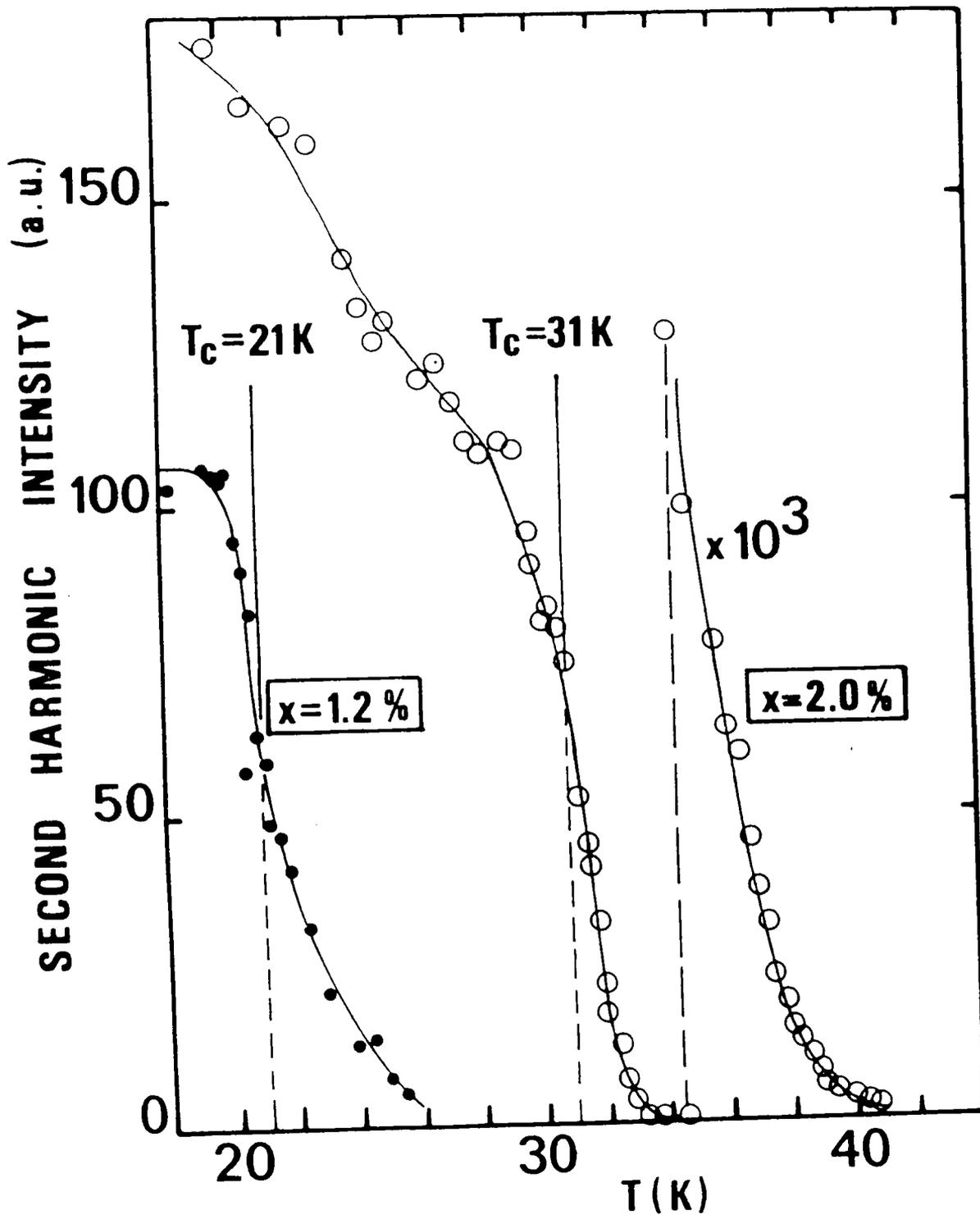


Fig. (A-I-14) : L'intensité de génération de seconde harmonique pour KTN ($x = 1.2\%$ et $x = 2\%$) en fonction de la température. Le point d'inflexion des courbes indique la température de transition pour chaque échantillon. D'après Kugel et al (1984).

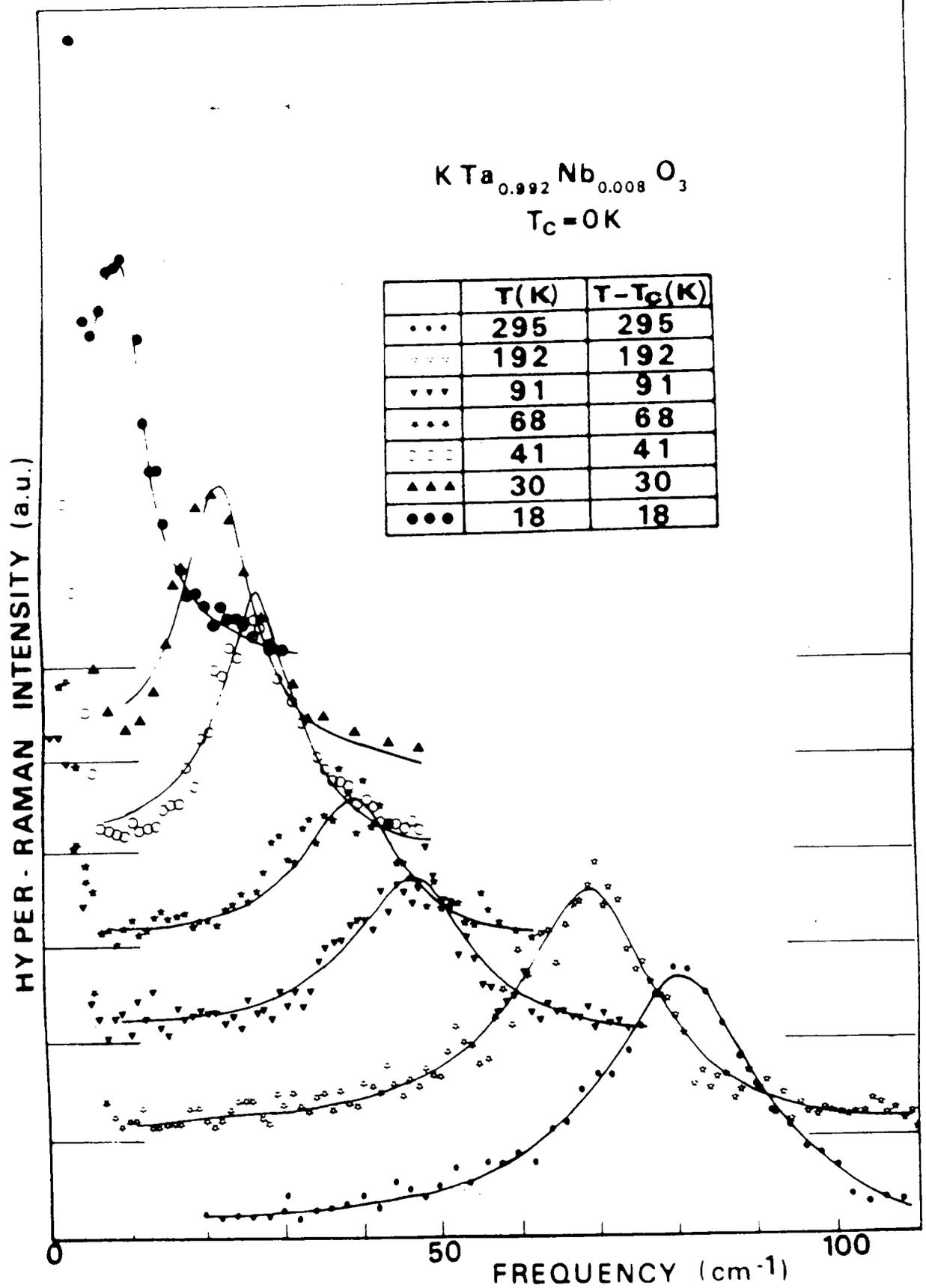


Fig. (A-I-15) : Spectres Hyper-Raman pour KTN avec ($x = 0.8\%$) en fonction de la température. Les traits continus représentent l'ajustement des courbes par une fonction lorentzienne. D'après Kugel et al (1984).

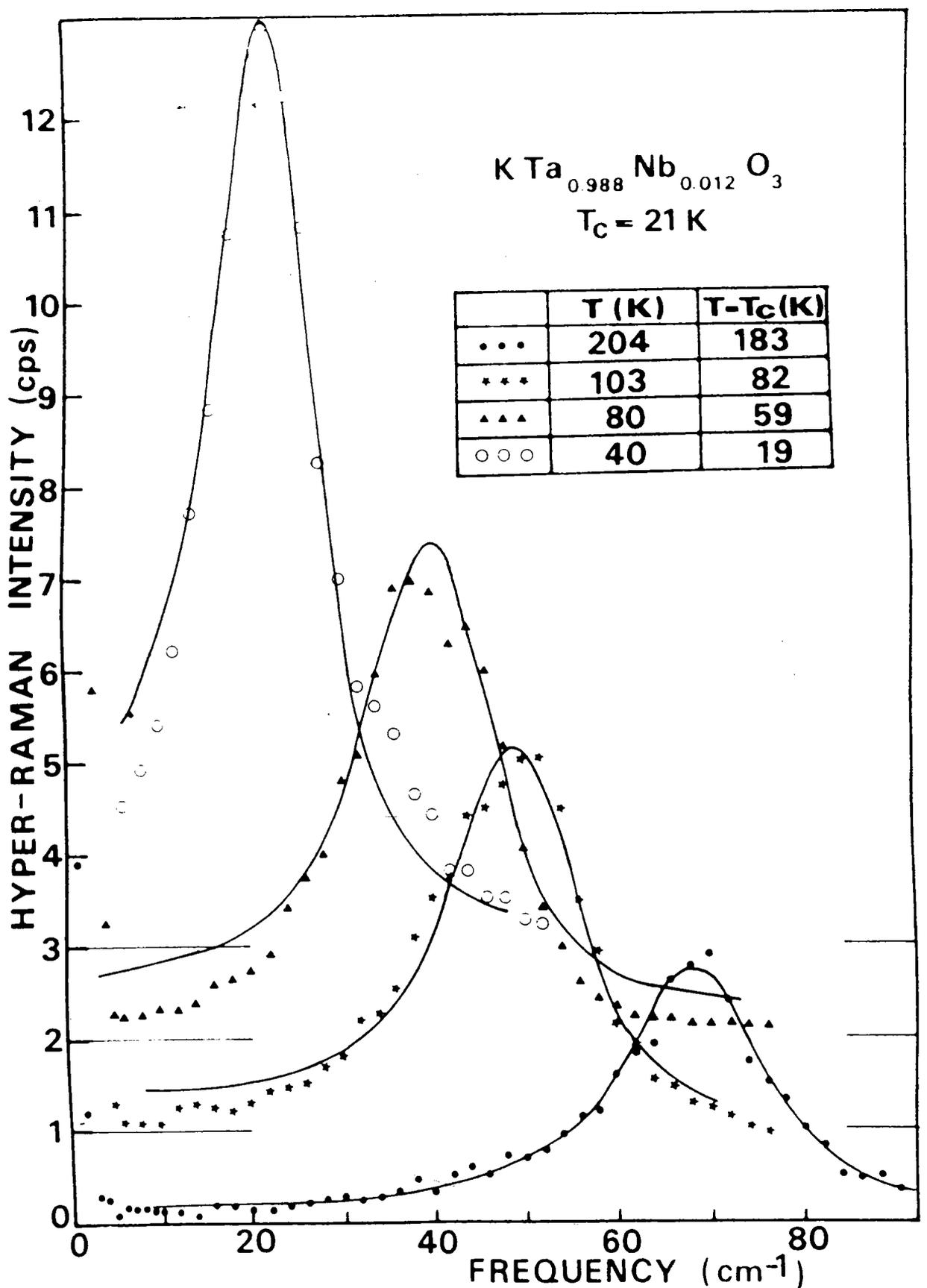


Fig. (A-I-16) : Spectres Hyper-Raman pour KTN ($x = 1.2 \%$) aux températures 240, 103, 80 et 40K. Les traits continus représentent l'ajustement par une fonction lorentzienne. D'après Kugel et al (1984).

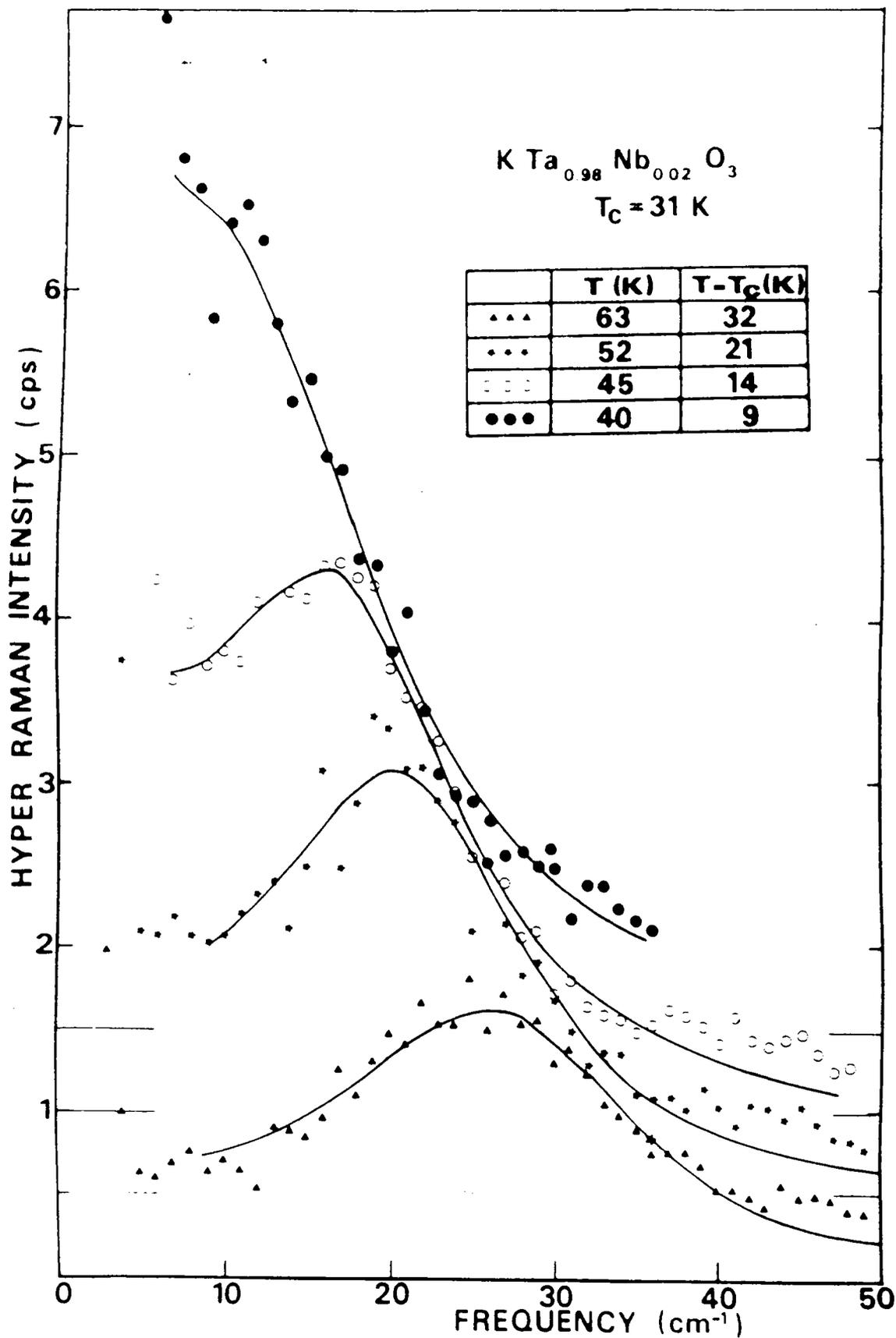


Fig. (A-I-17) : Spectres Hyper-Raman pour KTN ($x = 2 \%$) entre 40 et 63 K. Les traits continus représentent l'ajustement par une fonction lorentzienne. D'après Kugel et al (1984).

L'amortissement (Γ) du mode mou est représenté en fonction de la température, pour les cristaux avec concentrations de Nb 0.8 %, 1.2 % et 2 % sur la figure (A-I-18).

En diminuant la température, Γ décroît jusqu'aux environs de 9 cm^{-1} , puis augmente quand la transition est approchée. Dans le cristal à 2 % de Nb, l'amortissement Γ est plus important que dans les autres cristaux à concentration plus faible. Les mesures de la constante diélectrique statique (Rytz Thèse 1983, Rytz et al 1980), sont en bon accord avec ces résultats. Néanmoins, pour les basses températures elle ne suit pas la loi de Curie, mais peut être décrite par la formule de Barrett.

Pour déduire la valeur de l'exposant critique γ , de la susceptibilité diélectrique, on représente ω_0^2 en fonction de $(T-T_c)$ sur la figure (A-I-18).

Pour le cristal KTN à $x = 0.8 \%$, la loi classique de Curie ($\gamma = 1$) est satisfaite pour $35\text{K} < T < 300\text{K}$, où 35K détermine la limite quantique au dessous de laquelle $\gamma = 2$. Pour l'échantillon avec $x = 2 \%$, la loi de Curie est décrite jusqu'à 10K au dessus de T_c . Néanmoins, aux températures plus basses le mode devient suramorti, et par la suite la détermination de l'exposant critique n'a pu se faire avec précision suffisante dans cette gamme de température.

II/ Rappels des principaux éléments de controverse sur KTN.

L'intérêt de l'étude dynamique des solutions solides $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN), réside essentiellement dans l'influence des impuretés sur les caractéristiques des transitions de phase structurales. La nature de la transition pour les basses concentrations ($x \leq 2 \%$) a fait récemment l'objet de plusieurs discussions controversées, basées sur différentes investigations expérimentales complémentaires.

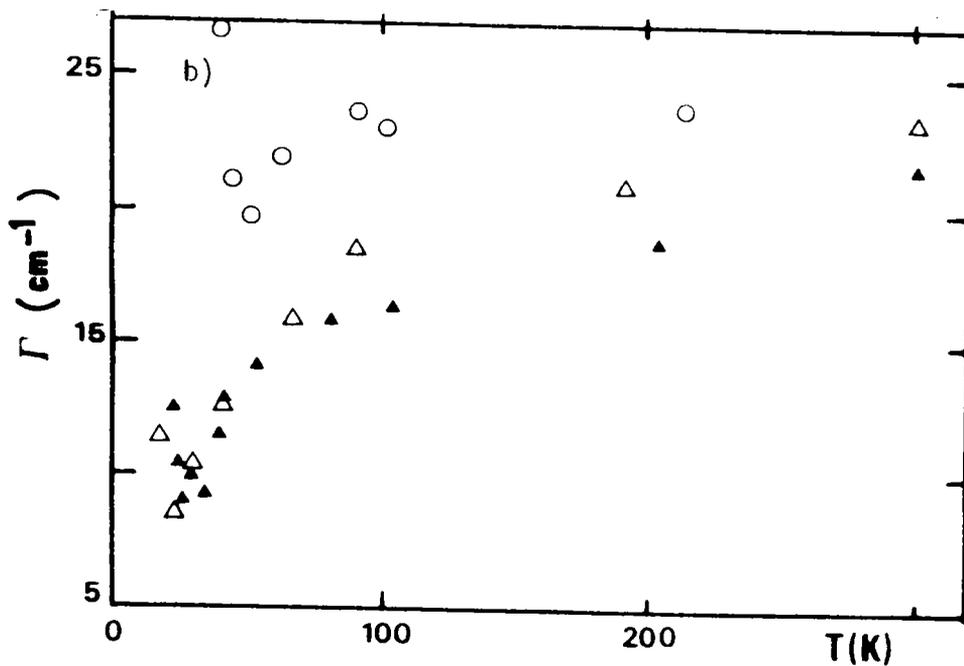
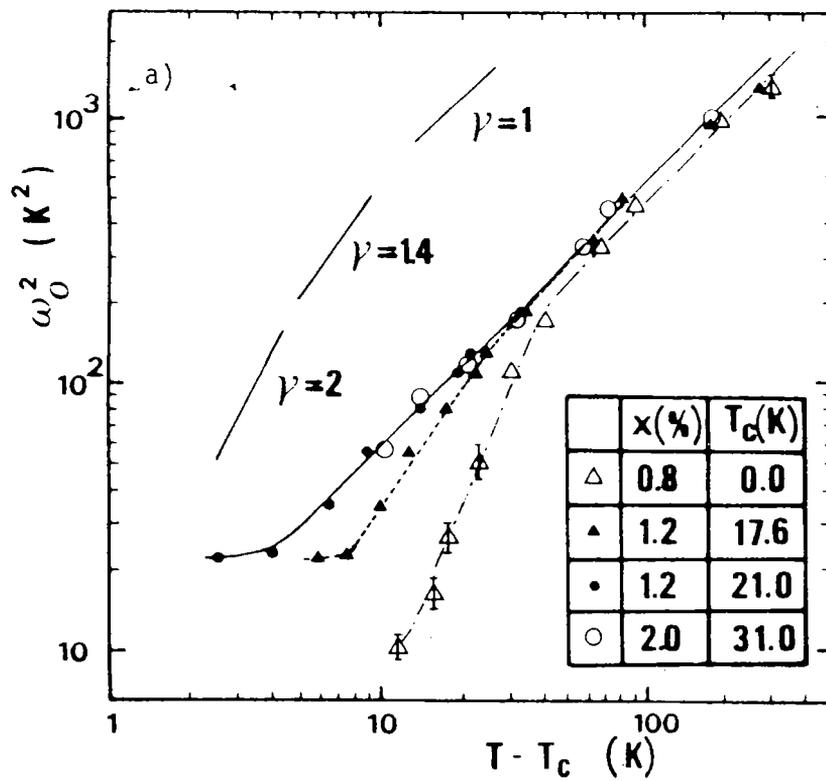


Fig. (A-I-18) a) Représentation double logarithmique du carré de la fréquence du mode mou (ω_0^2) en fonction de $T - T_c$ dans les KTN ($n = 0.8\%$, 1.2% et 2%). Pour $x = 1.2\%$, ω_0^2 est représenté avec deux T_c différents (cercles : T_c est déterminé avec mesures seconde harmonique, triangles : T déterminé de mesures acoustiques). b) Variation en fonction de T de l'amortissement Γ du mode mou F_{1u} . D'après Kugel et al (1984).

Dans ce paragraphe, et dans le but de fournir des éléments de discussions pour nos mesures, nous exposons les principales conclusions auxquelles sont arrivés d'autres auteurs par différentes techniques.

L'existence de fluctuations induites par les défauts dans les KTN, a été discutée par Yacoby (1978). Cette hypothèse est basée sur des mesures par diffusion Raman en fonction de T , sur un échantillon KTN avec $x = 6\%$. Les spectres mesurés couvrent une gamme de fréquence allant de 20 cm^{-1} jusqu'à 650 cm^{-1} , à des températures comprises entre 20K et 180K . Un spectre Raman à 60K est représenté, en exemple, sur la figure (A-I-20). Yacoby a attribué certaines des raies obtenues à des diffusions du 1er ordre. En particulier, la raie notée TO_2 située à 200 cm^{-1} apparaît particulièrement étroite comparée aux raies normales du second ordre. On observe sur la même figure, le spectre dérivé de l'intensité Raman, qui montre la structure très intense à la fréquence 200 cm^{-1} . A l'approche de la température de transition (52K), l'intensité de la raie TO_2 décroît très rapidement. Les raies Raman identifiées au processus de diffusion du 1er ordre au centre de zone, sont d'après Yacoby, dues aux "distorsions" ou fluctuations induites par les défauts, avec des longueurs de corrélation étendues aux cellules voisines. D'après ce modèle, en présence des distorsions, la symétrie de translation du cristal est rompue et les diffusions du 1er ordre sont alors permises.

Nous montrerons dans notre étude, sur différents échantillons de KTN, même avec des concentrations plus riches en Nb (ex 9% et 21%), que les raies sur lesquelles sont basées les arguments de Yacoby n'apparaissent pas sur ces cristaux.

Les transitions de phase induites par impuretés dans le système KTN à faible concentration en Nb ($x \leq 5\%$) ont également été discutées par Prater et al 1981, par une analyse basée sur la diffusion inélastique de lumière. Des spectres Raman dans la gamme des basses températures en phase paraélectrique et dans la région des basses fréquences ($0 -$

120 cm^{-1}) sont données sur la figure (A-I-20). La raie intense située aux environs de 100 cm^{-1} a été attribuée au processus Raman du 2ème ordre, résultant d'une combinaison de phonons $2TA(X)$. D'après les auteurs, le niobium ne contribue pas d'une façon significative au désordre permettant l'apparition des structures A et B (fig. A-I-20) dans la région basses fréquences. Les diffusions induites par des ordres dans la phase paraélectrique, pour toutes les concentrations de Nb (y compris le KTaO_3 "pur"), sont attribuées à la diffusion du premier ordre. La présence du Nb, à différentes concentrations, ne semble pas modifier les structures qui apparaissent fig.(A-I-21). Il en conclut que le Nb ne se classe pas dans la catégorie d'impuretés "gelé" ou se "relaxant" d'après la terminologie de Halperin et Varma (1976).

Plus récemment, Samara (1984) a remis en question l'existence d'un ordre à longue portée dans les KTN ferroélectriques à basses concentrations en Nb. Ses arguments sont basés sur des mesures diélectriques en fonction de la température et de la pression hydrostatique, sur un cristal de KTN avec $x = 2 \%$. Les résultats essentiels sont représentés pour différentes pressions, et à des fréquences de mesures comprises entre 10^2 et 10^6Hz sur la figure (A-I-23). Le pic de la réponse $\epsilon'(T)$ se déplace vers les basses températures pour des pressions croissantes et l'amplitude de la fonction $\epsilon'(T)$ décroît en augmentant la fréquence du champ électrique. A de fortes pressions ($P > 8 \text{K bar}$), la réponse devient indépendante de la fréquence et son maximum disparaît.

Pour expliquer ces investigations, l'auteur construit un modèle de type verre de spin excluant toute transition de phase ferroélectrique type displacive. Il interprète la phase basse température par une structure sans ordre à longue portée.

Dans ce modèle l'ion Nb^{5+} est considéré comme une impureté d'Ising subissant des relaxations dipolaires. En effet, l'ion Nb^{5+} se relaxe entre deux positions équivalentes dans un double puit de potentiel dans la phase haute température. Aux basses températures, ces ions se gèlent dans une position à potentiel minima, créant ainsi un ordre courte portée.

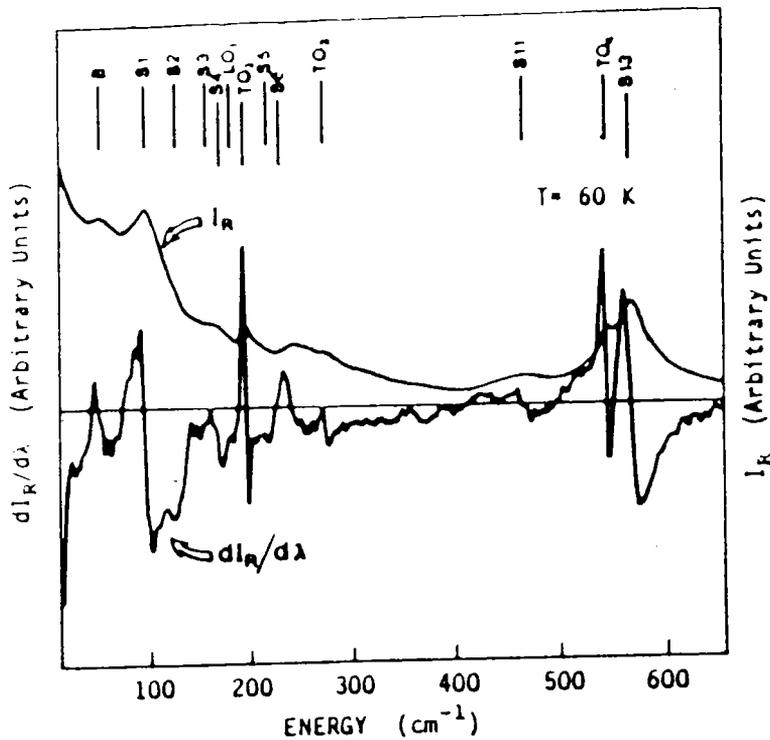


Fig. (A-I-19): Spectres Raman ordinaire (I_R) et dérivé ($I_R/d\lambda$) pour KTN ($x = 6\%$). Les raies marquées par S correspondent aux diffusions Raman du second ordre. Les structures Raman du premier ordre sont indiquées par le symbole de la branche correspondante. D'après Yacoby (1978)

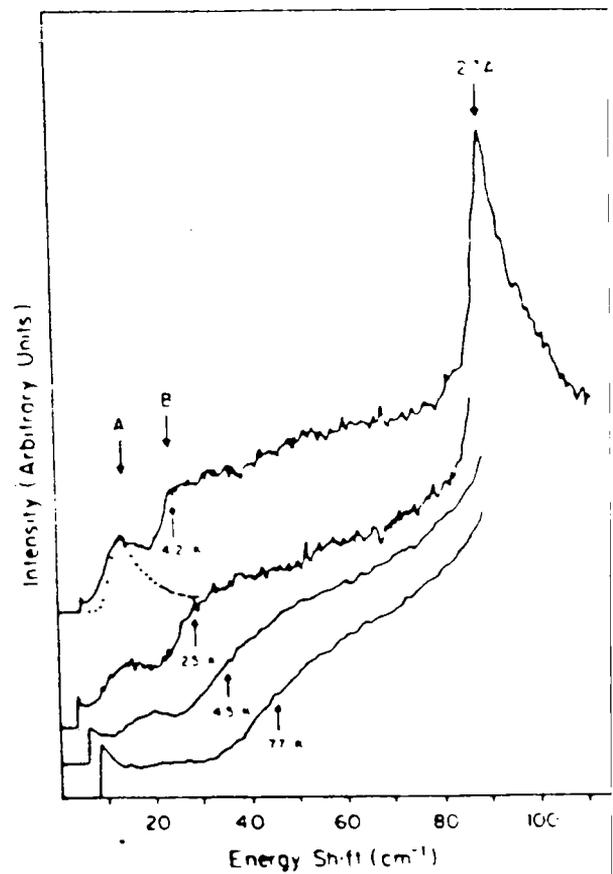


Fig. (A-I-20) : Spectre Raman dans KTaO_3 pur en fonction des basses températures (Prater et al (1981)). Les flèches indiquent, pour chaque température, l'énergie du phonon TO_1 au centre de zone, déterminée par spectroscopie neutronique (Shirane et al 1967).

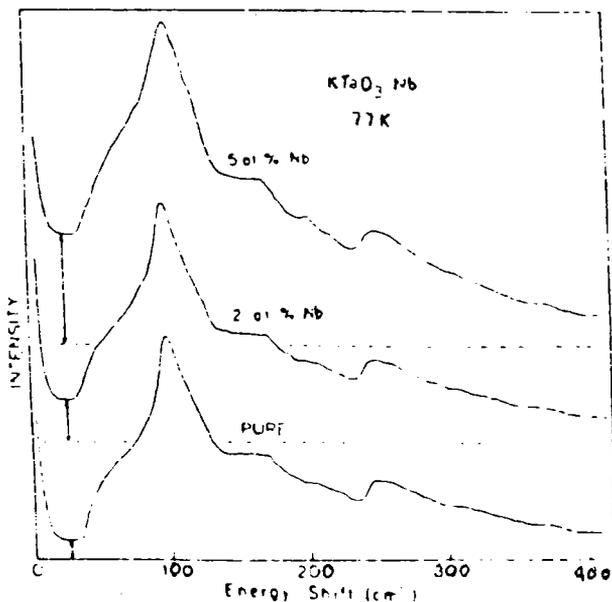


Fig. (A-I-21) Spectre Raman dans KTaO_3 pur avec KTN 2 % et 5 % de Nb à T = 77 k, Prater et al (1981).

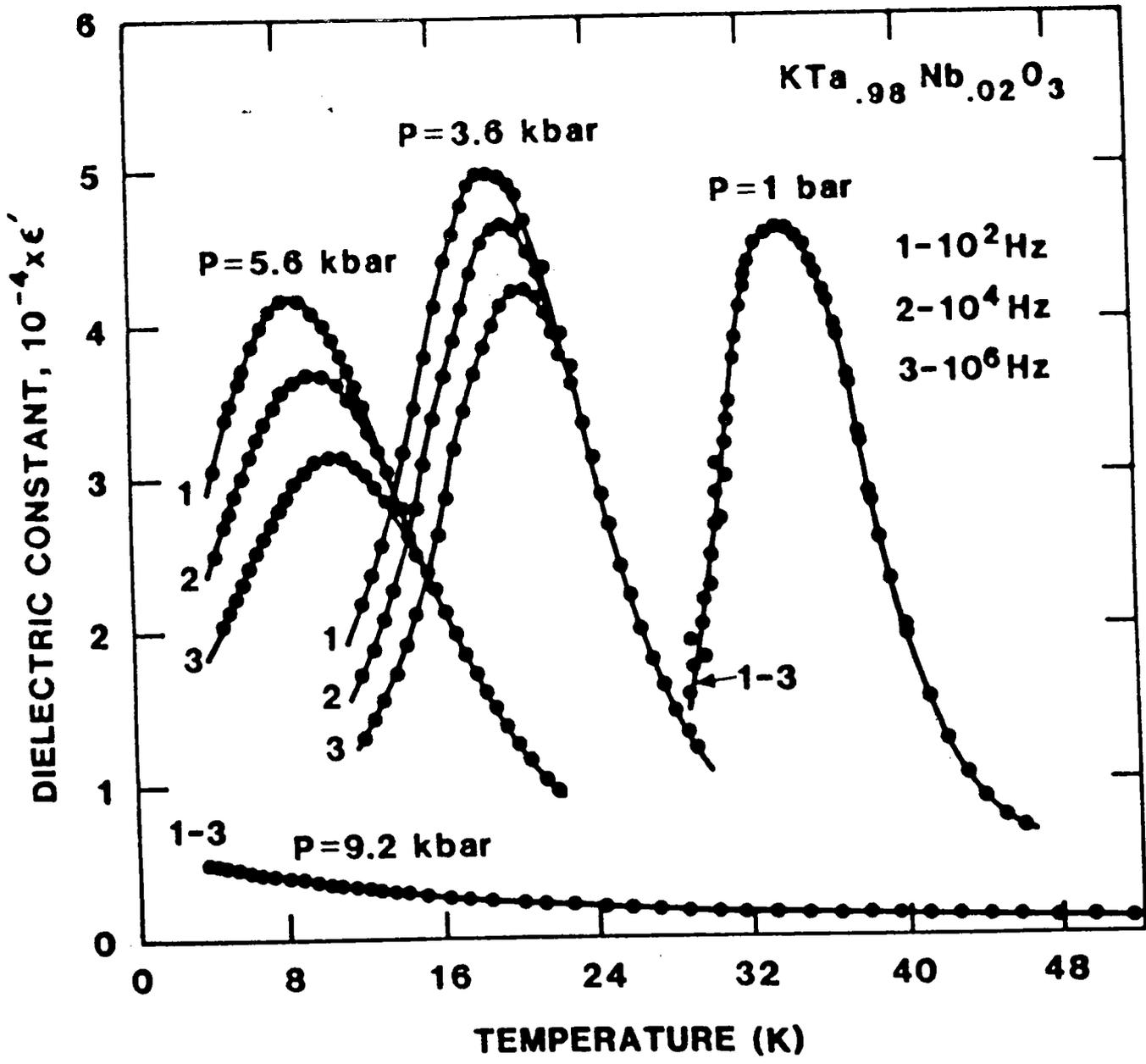


Fig. (A-I-22) Dépendance de la partie réelle de la constante diélectrique dans KTN ($x = 2\%$) à de différentes pressions et mettant en évidence la forte dispersion induite par la fréquence. (Samara 1984).

Des mesures optiques d'indice de réfraction et de biréfringence ont été réalisés sur KTN avec $x = 0.8 \%$, $x = 1.2 \%$ et $x = 2 \%$ par Kleeman et al (1985). Les résultats ont été interprétés en terme de modèle verre de dipôle, assumant des transitions locales d'amas d'impuretés. Ces transtions locales sont accompagnées par un ordre collectif entre amas induit par des contraintes donnant ainsi lieu à un ordre longue portée. Comme dans le cas de Samara, ce modèle est basé sur le fait que le Nb se comporte comme une impureté type Ising, classée par Halperin et Varma comme "gelé" et "relaxant" lentement.

III/ Bases et hypothèses de notre étude

Dans cet ordre d'idées, la connaissance des vibrations de réseau et leur comportement en fonction de x et de T , étudiée entre autre par la spectroscopie Raman, offre des informations valables sur les phénomènes dynamiques et statiques accompagnant les transitions. Ces résultats peuvent compléter utilement les données obtenues par d'autres techniques telles la spectroscopie I.R., diffusion de R.X. et de neutron, mesures diélectriques et optiques.

Pour tester la validité d'un certain nombre d'hypothèses, une série de calculs en fonction de x et de T sont confrontés aux résultats expérimentaux. Les résultats sont analysés dans le cadre d'un modèle de dynamique (Migoni et al 1976). Ce modèle est basé sur la non linéarité et l'anisotropie de la polarisabilité de l'ion oxygène le long des chaines O-B. A l'aide de ce modèle, les courbes de dispersion de phonons sont calculées en fonction de x et de T . Les résultats issus de ce modèle (vecteurs propres \vec{f} de l'oxygène, valeurs propres $w_j(\vec{q})$), nous permettant de calculer les densités d'états à un phonon, à deux phonons et le spectre Raman du 2ème ordre dans la phase cubique.

CHAPITRE - B

RAPPELS THEORIQUES

Nous rappelons dans la première partie de ce chapitre, les fondements de la dynamique cristalline dans les approximations harmonique et anharmonique. Ces notions seront appliquées tant pour l'analyse des résultats expérimentaux que pour leur exploitation par la construction de modèles théoriques.

Dans un second paragraphe, nous rappellerons les aspects théoriques généraux de l'effet Raman du premier et du second ordre.

I/ Dynamique cristalline des composés ioniques

I-1/ Dynamique cristalline harmonique

I-1-1/ Introduction

Depuis plusieurs années un effort important a été accompli pour comprendre le comportement dynamique des réseaux cristallins. Le problème est difficile en raison du nombre élevé de degrés de libertés, du nombre de particules mises en jeu et de la complexité des forces de liaison entre atomes. Une solution n'est réellement possible qu'à la lumière d'un certain nombre d'approximations et de simplifications résultant, entre autres de la symétrie du cristal.

Dans un premier temps, nous rappelons les généralités de la théorie de Born-Von-Karman (1912) dans le cadre d'un modèle dynamique de type harmonique.

I-1-2/ Théorie générale

a/ Théorie semi-classique de Born-Von-Karman

1/ Définition et hamiltonien du système

Dans l'approximation harmonique les forces agissant sur un atome lorsque les autres sont déplacés de leur position d'équilibre sont proportionnelles à leurs déplacements. Cette approximation est fondée lorsque les déplacements sont petits comparés aux distances interatomiques.

Considérons un cristal composé d'un grand nombre de cellules élémentaires. Chaque cellule est définie par trois vecteurs de base \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 appelés vecteurs de translation primitive du réseau.

La position de la $l^{\text{ième}}$ cellule par rapport à l'origine est donnée par

$$r(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{B-I-1})$$

où (l_1, l_2, l_3) sont 3 nombres entiers.

Si chaque cellule élémentaire contient n atomes distingués par l'indice $\chi = 1, \dots, n$ alors la position du $\chi^{\text{ième}}$ atome est donnée par $r(\chi)$. D'où la position d'équilibre de l'atome χ dans la cellule l est donnée par :

$$\vec{r}_0 \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right) = \vec{r}(l) + \vec{r}(\chi) \quad (\text{B-I-2})$$

A cause des fluctuations thermiques les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre, et la position instantanée de l'atome $\left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right)$ est donnée par :

$$\vec{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right) = \vec{r}_0 \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right) + \vec{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right) \quad (\text{B-I-3})$$

où $u \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right)$ est le déplacement de l'atome $\left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right)$ par rapport à sa position d'équilibre $r_0 \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right)$

$$\vec{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right) = [u_x \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right), u_y \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right), u_z \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right)] \quad (\text{B-I-4})$$

On déduit l'énergie cinétique totale du cristal s'écrivant :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l\chi} \sum_{\alpha} m_{\chi} \dot{u}_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \chi \end{smallmatrix} \right) \quad (\text{B-I-5})$$

où m_{χ} est la masse de l'ion χ

u_{α} est la composante de la vibration suivant la direction $\alpha (x, y, z)$

Dans le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927), les électrons étant fortement liés aux noyaux on définit un potentiel effectif dépendant exclusivement de la position instantanée des noyaux.

Les faibles variations de déplacements des atomes, permettent de développer en série le potentiel :

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots \quad (B-I-6)$$

où Φ_0 est l'énergie statique du cristal, indépendante des coordonnées de déplacements. Elle sera prise égale à zéro.

Dans l'approximation harmonique, tous les termes d'ordre 3 ou plus sont négligés.

On a :

$$\Phi_1 = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^{(1)} u_{\alpha}^{(1)} \quad (B-I-7)$$

avec :

$$\phi_{\alpha}^{(1)} = \left[\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}^{(1)}} \right]_0 \quad (B-I-8)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \beta \\ \kappa \kappa'}} \phi_{\alpha\beta}^{(11')} u_{\alpha}^{(1)} u_{\beta}^{(1')} \quad (B-I-9)$$

avec :

$$\phi_{\alpha\beta}^{(11')} = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}^{(1)} \partial u_{\beta}^{(1')}} \right]_0 \quad (B-I-10)$$

L'indice (0) indique que les dérivés sont évalués avec les atomes à leurs positions d'équilibre.

La force agissant sur l'atome (χ) dans la direction α due aux déplacements de tous les atomes (χ') est donnée par :

$$F_{\alpha}^{(\chi)} = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}^{(\chi)}} \quad (B-I-11)$$

de l'équation (B-I-7) nous obtenons :

$$F_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) = - \phi_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) - \sum_{\substack{1' \chi' \beta}} \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} 1' \\ \chi' \end{matrix} \right) \dots \quad (B-I-12)$$

Si on suppose les atomes dans leurs positions d'équilibre, on obtient

$$F_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) \Big|_0 = - \phi_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) \quad (B-I-13)$$

Cependant, par définition cette force est nulle, d'où :

$$\phi_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) = 0 \quad (B-I-14)$$

Nous obtenons alors :

$$F_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) = - \sum_{\substack{1' \chi' \beta}} \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} 1' \\ \chi' \end{matrix} \right) \quad (B-I-15)$$

L'énergie potentielle s'écrit donc :

$$\phi = \phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{1' \chi' \beta \\ 1' \chi' \beta}} \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} 1' \\ \chi' \end{matrix} \right) \quad (B-I-16)$$

Finalemment l'hamiltonien s'exprime par :

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{1' \chi' \alpha} m_{\chi} \dot{u}_{\alpha}^2 \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{1' \chi' \alpha \\ 1' \chi' \beta}} \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} 1' \\ \chi' \end{matrix} \right) \quad (B-I-17)$$

Les coefficients $\phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{matrix} \right)$ correspondent aux constantes de force, dans la direction α sur l'atome $\left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right)$, quand l'autre atome $\left(\begin{matrix} 1' \\ \chi' \end{matrix} \right)$ est déplacé d'une faible distance dans la direction β .

2/ Equations de mouvements et solutions :

L'équation de mouvement s'écrit pour l'atome $\left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right)$ de masse m_{χ}

$$m_{\chi} \ddot{u}_{\alpha} \left(\begin{matrix} 1 \\ \chi \end{matrix} \right) = - \sum_{1' \chi' \beta} \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} 1' \\ \chi' \end{matrix} \right) \quad (B-I-18)$$

Si V est le nombre total de mailles dans le cristal, et n le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, nous aurons à résoudre $3n.N$ d'équations différentielles du type (B-I-18).

En raison de la périodicité du réseau et des conditions cycliques de Born-Von-Karman, les solutions de cette équation sont du type ondes planes progressives de la forme :

$$u_{\alpha}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{Nm_{\alpha}}} \left\{ B(\vec{q}) e_{\alpha}(\kappa/\vec{q}) \times \exp [i \vec{q} \cdot \vec{r}(\frac{1}{\kappa}) - \omega(\vec{q}) t] \right\} \quad (B-I-19)$$

où \vec{q} est le vecteur d'onde du mode $e_{\alpha}(\kappa/\vec{q})$ composante du vecteur spécifique à la polarisation du mode.

En injectant la solution (B-I-19) dans les $3nN$ équations de type (B-I-18), nous trouvons pour chaque valeur \vec{q} une série de $3nN$ équations suivantes :

$$\omega^2(\vec{q}) e_{\alpha}(\kappa/\vec{q}) = \sum_{\kappa', \beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa') e_{\beta}(\kappa'/\vec{q}) \quad (B-I-20)$$

avec :

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa') = (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{l, l'} \phi_{\alpha\beta}(\frac{l}{\kappa}, \frac{l'}{\kappa'}) \times \exp \left\{ i \vec{q} \cdot [\vec{r}(\frac{l}{\kappa'}) - \vec{r}(\frac{l}{\kappa})] \right\} \quad (B-I-21)$$

$D(\vec{q})$ est appelée matrice dynamique.

Sous forme matricielle la relation (B-I-20) devient :

$$\omega^2(\vec{q}) \vec{e} = D \vec{e} \quad (B-I-22)$$

ou bien :

$$\sum_{\kappa', \beta} \left[D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa') - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \omega^2(\vec{q}) \right] e_{\beta}(\kappa'/\vec{q}) = 0 \quad (2.18) \quad (B-I-23)$$

Le système d'équations homogènes (B-I-23) admet une solution non triviale lorsque le déterminant suivant devient nul :

$$\left| D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa') - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \omega^2(\vec{q}) \right| = 0 \quad (B-I-24)$$

L'équation précédente est une équation de degré $3n$ en $\omega^2(\vec{q})$, les $3n$ solutions pour chaque valeur de \vec{q} seront dénotées par $\omega_j^2(\vec{q})$ avec $j = 1, 2, \dots, 3n$. Les valeurs ω_j^2 valeurs propres réelles de la matrice dynamique, correspondent à l'énergie de vibration du mode j au point \vec{q} de la zone de Brillouin. Les fonctions propres $\omega_j^2(\vec{q})$ décrivent les courbes de dispersion des phonons de vecteurs propres \vec{e} caractérisant la forme du déplacement des atomes pour ce mode.

I-1-3/ Modèles de dynamiques

L'idée de la construction du modèle de dynamique est liée à la connaissance des forces d'interaction entre atomes, forces qui constituent l'ensemble des paramètres du modèle.

Nous allons décrire brièvement les modèles à ions rigides et à coquilles (shell-model)

a/ modèle à ions rigides

L'approche du modèle simple à ions rigides fut introduit par Kellerman (1940). Chaque ion χ est considéré comme une particule rigide de charge $Z_\chi e$. Les énergies d'interaction de deux ions $i \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix}$ et $K \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix}$ sont de deux types :

- les forces coulombiennes, d'origine électrostatique, s'exerçant à longue portée entre ions de charge $Z_\chi e$.
- les forces répulsives dont l'origine est due essentiellement aux recouvrements des orbitales électroniques des ions voisins, qui s'exercent à courte portée (Brüesch P. 1982).

Compte tenu de la distinction précédente, si R_{iK} est la distance qui sépare deux ions i et K , le potentiel s'exprime par :

$$\phi(R_{iK}) = \phi^{(R)}(R_{iK}) + \phi^{(C)}(R_{iK}) \quad (B-I-25)$$

Dans le cadre de la théorie de Born-Mayer, le potentiel de recouvrement s'écrit :

$$\phi^{(R)}(R_{ik}) = b_{ik} e^{-R_{ik}/\rho} \quad (B-I-26)$$

et le potentiel coulombien :

$$\phi^{(C)}(R_{ik}) = \frac{Z_i \cdot Z_K e^2}{R_{ik}} \quad (B-I-27)$$

où (Z_i, Z_K) sont les charges ioniques

Les constantes de force s'en déduisent :

$$\phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{pmatrix} = \phi_{\alpha\beta}^{(R)} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{pmatrix} + \phi_{\alpha\beta}^{(C)} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{pmatrix} \quad (B-I-28)$$

Par ailleurs, les déplacements atomiques sont de la forme

$$u \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix} = \sum_j u(\chi/j) \vec{q}_j \exp i [\vec{q} \cdot \vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix} - \omega_j(\vec{q}) \cdot t] \quad (B-I-29)$$

En substituant l'équation précédente dans l'équation (B-I-18), nous obtenons :

$$\omega^2 \vec{m} \vec{u} = \vec{M} \vec{u} \quad (B-I-30)$$

m est la matrice diagonale dont les éléments sont les masses m .

La matrice M est définie par les éléments suivants

$$M_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ \chi\chi' \end{pmatrix} = \sum_l \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ \chi & \chi' \end{pmatrix} \exp i \vec{q} [\vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ \chi' \end{pmatrix} - \vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix}] \quad (B-I-31)$$

Substituons maintenant la relation (B-I-28) dans la relation précédente ; nous aurons :

$$M = R + ZCZ \quad (B-I-32)$$

$R(\vec{q})$ est la matrice de forces répulsives définie par,

$$R_{\alpha\beta}(\vec{q}_{XX'}) = \sum_{l, l'} \phi_{\alpha\beta}^{(R)} \begin{pmatrix} l & l' \\ X & X' \end{pmatrix} \exp i \vec{q} \cdot |\vec{r}(l') - \vec{r}(l)| \quad (B-I-33)$$

et $C(\vec{q})$ la matrice coulombienne définie par :

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}_{XX'}) = Z_X C_{\alpha\beta} Z_{X'} \\ = Z_X Z_{X'} \sum_{l, l'} \phi_{\alpha\beta}^{(C)} \begin{pmatrix} l & l' \\ X & X' \end{pmatrix} \exp i \vec{q} \cdot [\vec{r}(l') - \vec{r}(l)] \quad (B-I-34)$$

Z est la matrice diagonale formée de charges ioniques.

$C_{\alpha\beta}(\vec{q}_{XX'})$ sont les éléments de matrice des coefficients coulombiens, ne dépendent que de la structure du cristal.

b/ Modèle de la coquille

1/ Introduction

Le modèle de la coquille introduit par Dick et Overhauser (1958) et développé par Cochran (1959) pour les cristaux ioniques et covalents, tient compte à la fois de la polarisabilité ionique et électronique. Il suppose que chaque ion est formé d'un nuage électronique couplé isotropiquement à son coeur rigide. Les électrons interviennent sur les forces coulombiennes et répulsives à courte portée, par la prise en compte des polarisabilités.

Ce modèle est schématisé dans la figure (B-I-a). Les symboles correspondent aux interactions suivantes :

- s : interaction entre coquilles d'ions voisins
- f : interaction entre coeur et coquille (et réciproquement)
- D : interaction entre coeurs
- K : interaction coeur coquille intraionique
- Z_K : charge du coeur
- Y_K : charge de la coquille.

Les déplacements des coquilles par rapport aux coeurs induisent des dipôles électriques qui interagissent entre eux d'une part et avec les vibrations ioniques d'autre part. Le potentiel d'interaction subit donc de nombreuses modifications.

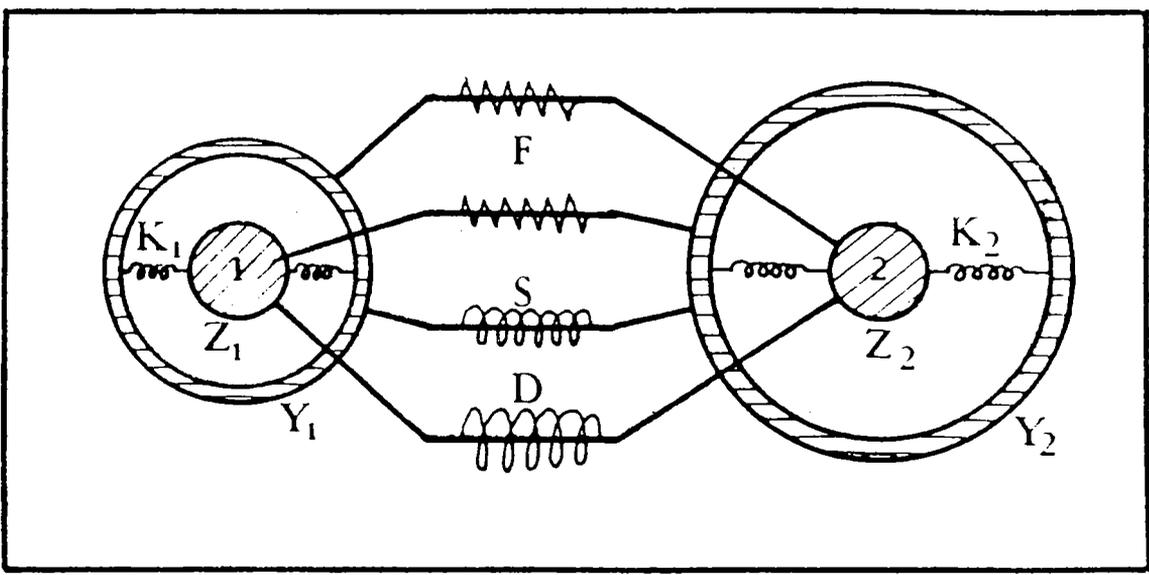
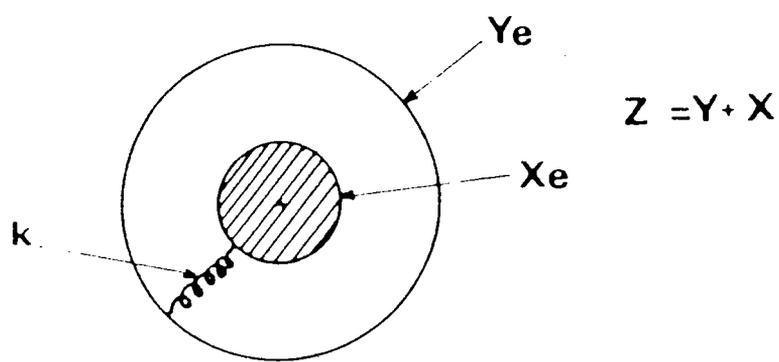


Fig. (B-I-a) : Modèle de la coquille appliqué à la phase cubique avec les différentes interaction entre deux ions polarisables

2/ Potentiel d'interaction

Pour chaque atome χ , nous avons les charges $X_\chi e$ et $Y_\chi e$ du coeur et de la coquille respectivement. La charge totale s'écrit :

$$Z_\chi e = (X_\chi + Y_\chi) e \quad (B-I-35)$$

Les déplacements du coeur par rapport à la position d'équilibre sont représentés par $\vec{u}(\chi)$ et ceux de la coquille par rapport au coeur par $\vec{w}(\chi)$. Ces derniers induisent un moment dipolaire :

$$\vec{p}(\chi) = Y_\chi e \vec{w}(\chi) \quad (B-I-36)$$

La constante de force entre coeur et la coquille de l'ion χ est k_χ . D'autre part à l'équilibre nous avons l'égalité entre la force électrostatique et la force élastique :

$$Y_\chi e \vec{E} = k_\chi \cdot \vec{w}(\chi) \quad (B-I-37)$$

où \vec{E} est le champ effectif

or le moment dipolaire s'exprime par :

$$\vec{p}(\chi) = Y_\chi e \vec{w}(\chi) = \alpha_\chi \vec{E}(\chi) \quad (B-I-38)$$

Des deux relations précédentes nous obtenons la polarisabilité électronique :

$$\alpha_\chi = \frac{(Y_\chi e)^2}{k_\chi} \quad (B-I-39)$$

Dans le cadre de l'approximation harmonique le potentiel ϕ_2 s'exprime dans le développement en fonction de la puissance des déplacements nucléaires $\vec{u}_\alpha^{(1)}$ mais aussi de $\vec{W}^{(1)}$ et des termes mixtes.

$$\begin{aligned} \phi_2 = & \sum_{i < j} \left\{ \sum_{l' < l''} \left[R_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right) + \right. \right. \\ & \phi_{\alpha\beta}^T \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) w_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right) + \phi_{\alpha\beta}^T \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right) w_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) + \\ & \left. \left. \phi_{\alpha\beta}^S \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) w_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) w_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \right] + k_{\kappa} w_{\alpha}^2 \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) - \right. \\ & \left. \left[Y_{\kappa} e^{-w_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)} + Z_{\kappa} e^{-u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)} \right] E_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) \right\} \end{aligned} \quad (B-I-40)$$

Cette expression fut introduite pour la première fois par Tolpygo (1950). Les cinq premiers termes correspondent aux interactions de même type : répulsives à courte portée. Le dernier terme contient la partie coulombienne.

En remarque, si on néglige la polarisabilité ($\vec{W} = 0$), les déplacements de la coquille s'annulent, le potentiel se ramène à celui du modèle à ions rigides.

3/ Equations de mouvement

Les équations de mouvement du système sont de la forme :

$$m_{\kappa} \frac{d^2}{dt^2} u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) = - \frac{d^2 \phi_2}{d u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)} \quad (B-I-41)$$

et

$$0 = \frac{d \phi_2}{d w_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)} \quad (B-I-42)$$

La dernière relation exprime l'approximation adiabatique. Les solutions sont supposées de la forme d'ondes planes

$$u_{\alpha}(\vec{\kappa}) = \sum_{\vec{q}} u_{\alpha}(\vec{\kappa}/\vec{q}) \exp i [\vec{q} \cdot \vec{r}(\frac{1}{\kappa}) - \omega(\vec{q}) t] \quad (B-I-43)$$

$$w_{\alpha}(\vec{\kappa}) = \sum_{\vec{q}} w_{\alpha}(\vec{\kappa}/\vec{q}) \exp i [\vec{q} \cdot \vec{r}(\frac{1}{\kappa}) - \omega(\vec{q}) t] \quad (B-I-44)$$

et les éléments de matrice des différentes interactions :

$$R_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{l, l'} \phi_{\alpha\beta}^{(R)}(\frac{l}{X}, \frac{l'}{X'}) \exp i \vec{q} \cdot |\vec{r}(\frac{l'}{X'}) - \vec{r}(\frac{l}{X})| \quad (B-I-45)$$

$$T_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{l, l'} \phi_{\alpha\beta}^{(T)}(\frac{l}{X}, \frac{l'}{X'}) \exp i \vec{q} \cdot |\vec{r}(\frac{l'}{X'}) - \vec{r}(\frac{l}{X})| \quad (B-I-46)$$

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{l, l'} \phi_{\alpha\beta}^{(S)}(\frac{l}{X}, \frac{l'}{X'}) \exp i \vec{q} \cdot |\vec{r}(\frac{l'}{X'}) - \vec{r}(\frac{l}{X})| \quad (B-I-47)$$

Par ailleurs le champ électrique s'écrit :

$$E(\vec{\kappa}/\vec{q}) = - \sum_{\kappa', B} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) \left[Z_{\kappa'} e u_B(\kappa'/\vec{q}) + Y_{\kappa'} w_{\alpha}(\kappa'/\vec{q}) \right] \quad (B-I-48)$$

Les équations de mouvement deviennent :

$$m_{\kappa} \omega_j^2(\vec{q}) u_{\alpha}(\kappa/\vec{q}, j) = \sum_{\kappa', B} \left[R_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + Z_{\kappa} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Z_{\kappa'} \right] u_B(\kappa'/\vec{q}) + \left[T_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + Z_{\kappa} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Y_{\kappa'} \right] w_{\alpha}(\kappa'/\vec{q}) \quad (B-I-49)$$

$$0 = \sum_{\kappa', B} \left[T_{\beta\alpha}^*(\kappa\kappa'/\vec{q}) - Y_{\kappa} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Z_{\kappa'} \right] u_B(\kappa'/\vec{q}) + \left[S_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + Y_{\kappa} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Y_{\kappa'} \right] w_{\alpha}(\kappa'/\vec{q}) \quad (B-I-50)$$

où

$$\int_{\alpha\beta} (XX'/q) = S_{\alpha\beta} (XX'/\vec{q}) + \delta_{\alpha\beta} \delta_{XX'} \frac{k}{X} \quad (B-I-51)$$

La relation (B-I-49) est l'équation du coeur, et la relation (B-I-50) est celle de la coquille.

Sous forme matricielle, les relations précédentes s'expriment comme suit :

$$E = -C(Zu + Y.W) \quad (B-I-52)$$

$$m \omega^2 u = (R + Z C Z)u + (T + Z C Y)w \quad (B-I-53)$$

$$0 = (T^{*t} + Y C Z) u + (J + Y C Y) w \quad (B-I-54)$$

En éliminant W entre les deux dernières relations, nous obtenons :

$$\omega^2 m u = M u \quad (B-I-55)$$

avec

$$M = (R + Z C Y) - (T + Z C Y) (J + Y C Y)^{-1} (T^{*t} + Y C Z) \quad (B-I-56)$$

ou bien $M = R - C$

avec R : contribution rigide

C : contribution de la coquille

enfin la matrice dynamique est

$$D = |m_{XX'}|^{-1/2} M \quad (B-I-57)$$

I-2/ Dynamique cristalline anharmonique

I-2-1/ Introduction

Dans le cadre de cette section nous décrivons le modèle de dynamique faisant intervenir les interactions anharmoniques que nous avons appliquées aux KTN.

Les résultats de calcul permettent de reproduire les courbes de dispersion de phonons, l'évolution du mode ferroélectrique en fonction de la température. Nous en déduisons aussi, moyennant certaines hypothèses, le spectre Raman du 2ème ordre dans la phase paraélectrique. Comme nous allons le voir, ces résultats révèlent l'importance de la polarisabilité de l'ion oxygène que nous supposons anisotrope et non-linéaire conformément à Migoni et al (1976).

I-2-2/ Rôle de la polarisabilité de l'oxygène

L'apparition de la ferroélectricité dans les composés perovskites ABO_3 a été interprété comme étant liée à l'importance de la polarisabilité de l'ion oxygène dans ces systèmes. L'ion oxygène est un ion instable à l'état libre. Dans un cristal, sa stabilité est assurée par et dépend de son environnement (Waston, 1958), donc du volume qu'il occupe.

Etant donné ces considérations, il s'agit de construire un modèle qui tienne compte de cette influence, notamment sur la polarisabilité électronique de l'oxygène, de sa valeur particulière dans la direction de l'ion B, sur lequel on opère une substitution.

On considère dans l'ion oxygène une constante de force coeur-coquille anisotrope de valeur k_{OA} dans le plan des ions A. D'autre part pour assurer la dépendance en température, on suppose une contribution du quatrième ordre dans le potentiel d'interaction coeur-coquille de l'ion oxygène, toujours le long des chaînes O-B.

I-2-3/ Partie harmonique du modèle - Constante de force et polarisabilité

La partie harmonique du modèle de dynamique est la même que celle utilisée par Cowley (1964) et Stirling (1972) pour le composé $SrTiO_3$. Celle-ci est spécifiée par 13 paramètres :

- les six paramètres d'interaction à courte portée :

A_{K-O} , B_{K-O} , A_{B-O} , B_{B-O} , A_{O-O} , B_{O-O} entre l'ion K et O, l'atome B (T_a ou Nb) et l'oxygène et les oxygènes entre eux respectivement.

- les charges du coeur et la coquille : Z_K , Z_B , Y_K , Y_B , Y_O .

- les interactions isotropes coeur-coquille : k_K et k_B des ions K et B.

Conformément aux hypothèses émises ci-dessus, le tenseur anisotrope relatif à l'interaction coeur-coquille de l'oxygène s'écrit comme suit :

$$k(O_3) = \begin{pmatrix} k_{OB} & \cdot & \cdot \\ \cdot & k_{OA} & \cdot \\ \cdot & \cdot & k_{OA} \end{pmatrix} \quad (B-I-58)$$

où k_{OB} est considéré non-linéaire.

L'ensemble des paramètres cités ci-dessus est visualisé dans la figure (D-I-a).

I-2-4/ Contributions harmoniques

a/ Potentiel d'interaction coeur-coquille de l'oxygène

D'après les considérations citées ci-dessus, le potentiel harmonique concernant l'interaction coeur-coquille de l'oxygène dans le plan contenant les ions A, s'exprime par :

$$V(O-A) = \frac{1}{2} V_2(O-A) = \frac{1}{2} k_{OA} \sum_{\alpha \neq \beta} w_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{1}{O_{\alpha\beta}} \right) \quad (B-I-59)$$

où $W_B \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix}$ est le déplacement relatif selon la direction de la coquille de l'oxygène O_α par rapport à son coeur.

Le potentiel le long des liaisons O-B

$$\phi(O-B) = \phi_2(O-B) + \phi_4(O-B) \quad (B-I-60)$$

$$= \frac{1}{2} k_2 \sum_{\alpha} W_{\alpha}^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix} + \frac{1}{4!} k_4 \sum_{\alpha} W_{\alpha}^4 \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix}$$

Le terme ϕ_4 est la contribution anharmonique du potentiel.

Les termes k_{OB}^2 , k_{OA} et k_{OB}^4 sont définis par les relations

$$k_{OB}^2 = \frac{\partial^2 \phi_{OB}}{\partial W_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix}^2} \quad (B-I-61)$$

$$k_{OA} = \frac{\partial^2 \phi(OA)}{\partial W_B \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix}^2} \quad (B-I-62)$$

$$k_{OB}^4 = \frac{\partial^4 \phi_{OB}}{\partial W_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix}^4} \quad (B-I-63)$$

Dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{q} , les déplacements $W_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix}$ correspondent à la transformée de Fourier de $W_{\alpha} \begin{pmatrix} q \\ 0_\alpha \end{pmatrix}$ d'où

$$W_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} W_{\alpha} \begin{pmatrix} q \\ 0_\alpha \end{pmatrix} \exp i \vec{q} \cdot \vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ 0_\alpha \end{pmatrix} \quad (B-I-64)$$

où N est le facteur de normalisation qui représente le nombre de mailles élémentaires dans le cristal.

D'autre part, nous avons la propriété suivante :

$$\frac{1}{N} \int \exp i \vec{q} \cdot \vec{r} (1) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{q} \text{ est un vecteur du réseau réciproque} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (B-I-65)$$

En vertu de ce résultat, les équations (B-I-59) et (B-I-60) s'écrivent alors :

$$\phi(O-A) = \frac{1}{2} k_{OA} \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha \neq \beta} W_{\alpha}^2 \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ O_{\alpha} \end{smallmatrix} \right) \quad (B-I-66)$$

$$\phi(O-B) = \frac{1}{2} k_{OB}^2 \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha} W_{\alpha}^2 \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ O_{\alpha} \end{smallmatrix} \right) + \frac{1}{4! N} k_{OB}^4 \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4} \sum_{\alpha} \quad (B-I-67)$$

$$W_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q}_1 \\ O_{\alpha} \end{smallmatrix} \right) W_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q}_2 \\ O_{\alpha} \end{smallmatrix} \right) W_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q}_3 \\ O_{\alpha} \end{smallmatrix} \right) W_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q}_4 \\ O_{\alpha} \end{smallmatrix} \right)$$

où $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4$ satisfont à la relation :

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 + \vec{q}_4 = \vec{Q} \quad (B-I-68)$$

\vec{Q} est le vecteur du réseau réciproque.

A l'aide de l'approximation du champ moyen, on considère l'effet du couplage d'une paire de déplacements $W_1 W_2$ dont on prend la moyenne thermique $W_1 W_2$ sur les 3! paires possibles du déplacement.

Par ailleurs l'amplitude du déplacement $W_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ O_{\alpha} \end{smallmatrix} \right)$ s'exprime en fonction des vecteurs propres de la coquille $f_{\alpha} \left(O_{\alpha} / \vec{q}, j \right)$ par la relation suivante

$$W_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ O_{\alpha} \end{smallmatrix} \right) = \sum_j m_0^{-1/2} f_{\alpha} \left(O_{\alpha} / \vec{q}, j \right) Q \left(\vec{q}, j \right) \quad (B-I-69)$$

où m_0 est la masse de l'oxygène.

$Q(q, j)$ est la coordonnée généralisée pour le mode j définie à partir des opérateurs quantiques.

On a donc :

$$W_{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ 0_{\alpha} \end{pmatrix} = \left(\frac{\hbar}{2 m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{1}{\omega_j(\vec{q})^{\frac{1}{2}}} f_{\alpha}(0_{\alpha}/\vec{q}, j) A(\vec{q}, j) \quad (B-I-70)$$

$$\text{avec : } A(\vec{q}, j) = a(\vec{q}, j) + a^{\dagger}(-\vec{q}, j) \quad (B-I-71)$$

a et a^{\dagger} sont des opérateurs de création et d'annihilation de phonons.

Par conséquent la moyenne thermique est de la forme :

$$\begin{aligned} \langle W_{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ 0_{\alpha} \end{pmatrix} W_{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{q}' \\ 0_{\alpha} \end{pmatrix} \rangle &= \langle W(\vec{q}) W(\vec{q}') \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2 m_0} \sum_{j, j'} \frac{1}{[\omega_j(\vec{q}) \omega_{j'}(\vec{q}')]^{\frac{1}{2}}} f_{\alpha}(0_{\alpha}/\vec{q}, j) f_{\alpha}(0_{\alpha}/\vec{q}', j') \times \end{aligned} \quad (B-I-72)$$

$$\langle A(\vec{q}, j) A(\vec{q}', j') \rangle$$

D'après la définition de la moyenne de deux opérateurs on a :

$$\langle A(\vec{q}, j) A(\vec{q}', j') \rangle = \langle A(\vec{q}, j) A(-\vec{q}', j') \rangle \delta(\vec{q} + \vec{q}') \quad (B-I-73)$$

où le symbole δ est la fonction de Dirac.

Finalement on obtient :

$$\begin{aligned}
 \langle A(\vec{q}, j) A(\vec{q}', j') \rangle &= \langle [a(\vec{q}, j) a^\dagger(-\vec{q}', j') + a^\dagger(-\vec{q}, j) a(\vec{q}', j')] \rangle \\
 &= (1 + 2 \langle a^\dagger(-\vec{q}, j) a(\vec{q}, j) \rangle) \delta(\vec{q} + \vec{q}') \delta_{jj'} \\
 &= [1 + 2 \bar{n}_j(\vec{q})] \delta(\vec{q} + \vec{q}') \delta_{jj'}
 \end{aligned}
 \tag{B-I-74}$$

où $\bar{n}_j(\vec{q}) = [\exp \hbar \beta \omega_j(\vec{q}) - 1]^{-1}$ $\beta = (k_B T)^{-1}$ est le facteur de population

D'où

$$\begin{aligned}
 \langle A(\vec{q}, j) A(\vec{q}', j') \rangle &= [1 + 2 \bar{n}_j(\vec{q})] \delta(\vec{q} + \vec{q}') \delta_{jj'} \\
 &= \coth \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{2 k_B T} \delta(\vec{q} + \vec{q}') \delta_{jj'}
 \end{aligned}
 \tag{B-I-75}$$

L'équation (B-I-72) devient alors :

$$\langle W(\vec{q}) W(\vec{q}') \rangle = \frac{\hbar}{2 m_0} \delta(\vec{q} + \vec{q}') \sum_j \frac{|f_\alpha(O_\alpha / \vec{q}_j)|^2}{\omega_j(\vec{q})} \coth \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{2 k_B T}
 \tag{B-I-76}$$

La moyenne thermique du carré du déplacement coeur-coquille de l'oxygène est définie par :

$$\langle W_{OB}^2 \rangle_T = \frac{1}{N} \sum_q \langle W_\alpha \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ O_\alpha \end{smallmatrix} \right) W \left(\begin{smallmatrix} -\vec{q} \\ O_\alpha \end{smallmatrix} \right) \rangle
 \tag{B-I-77}$$

ou encore :

$$\langle W_{OB}^2 \rangle_T = \frac{1}{N} \frac{\hbar}{2 m_0} \sum_q \sum_J \frac{|f_\alpha(O_\alpha / q_j)|^2}{\omega_j(q)} \coth \frac{\hbar \omega_j(q)}{2 k_B T} \quad (B-I-78)$$

Le potentiel du quatrième ordre $\phi_4(O-B)$ s'écrit de nouveau :

$$\phi_4(O-B) = \frac{1}{4} \langle W_{OB}^2 \rangle_T \sum_q \sum_\alpha W_\alpha(q, O_\alpha) W_\alpha(-q, O_\alpha) \quad (B-I-79)$$

Enfin le potentiel total du couplage coeur-coquille s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \phi(O-B) &= \frac{1}{2} k_{OB}^2 \sum_q \sum_\alpha W_\alpha^2(q, O_\alpha) + \frac{1}{4} k_{OB}^4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T \sum_q \sum_\alpha |W_\alpha(q, O_\alpha)|^2 \\ &= \frac{1}{2} k_{OB}(T) \sum_q \sum_\alpha W_\alpha^2(q, O_\alpha) \end{aligned} \quad (B-I-80)$$

La constante de force $k_{OB}(T)$ est une fonction explicite de la température dont la relation est :

$$k_{OB}(T) = k_{OB}^2 + \frac{1}{2} k_{OB}^4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T \quad (B-I-81)$$

Comme on le remarque, $k_{OB}(T)$ se décompose en une contribution harmonique k_{OB}^2 et une contribution anharmonique k_{OB}^4 .

b/ Equations de mouvement

Rappelons que les équations de mouvement (B-I-49) et (B-I-50) s'expriment sous la forme :

$$\omega_0^2 e_0 = D e_0 \quad (B-I-82)$$

$$D = m^{-1/2} (\tilde{R} - \tilde{T} \tilde{S}^{-1} \tilde{T}^+) m^{1/2} \quad (B-I-83)$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{R} &= R + ZCZ \\ \tilde{T} &= T + ZCY \\ \tilde{S} &= S + YCY \end{aligned} \quad (B-I-84)$$

Dans l'équation générale (B-I-82), R représente la contribution du modèle à ions rigides, et le second correspond à l'effet de la polarisabilité des ions.

D'après la relation (B-I-51), s s'exprime par :

$$\tilde{S}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) = S_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + k_2(\kappa) \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} + Y_{\kappa} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Y_{\kappa'} \quad (B-I-85)$$

Pour le cas anharmonique, nous obtenons :

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta}^{AN}(\kappa\kappa'/\vec{q}) &= S_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + k_2(\kappa) \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} + \\ \frac{1}{2} k_4 \langle W_{\alpha\beta}^2 \rangle_T &= S_{\alpha\beta} \delta_{\kappa O_{\alpha}} \delta_{\kappa' O_{\alpha}} + Y_{\kappa} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) Y_{\kappa'} \end{aligned} \quad (B-I-86)$$

A partir de cette relation, la contribution du 4ème ordre intervient pour les éléments diagonaux du tenseur k de l'oxygène. Pour cela, on définit, la matrice diagonale L par :

$$L = \begin{matrix} \delta_{\alpha\beta} & & \\ & \delta_{\alpha\beta} & \\ & & \delta_{\alpha\beta} \end{matrix} \quad (B-I-87)$$

L'équation (B-I-86) devient alors :

$$S_{12}^{AN} \cdot \langle \tilde{Q} \rangle = S_{12} \cdot \langle \tilde{Q} \rangle + \frac{1}{2} k_{OB}^4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T L \quad (B-I-88)$$

L'inverse de cette matrice sera de la forme :

$$S^{AN-1} = \tilde{S}^{-1} - \frac{1}{2} k_{OB}^4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T \tilde{S}^{-1} L \tilde{S}^{-1} \quad (B-I-89)$$

L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$\begin{aligned} \mu^2 e &= m^{-\frac{1}{2}} (\tilde{R} - \tilde{T} S^{AN-1} \tilde{T}^+) m^{\frac{1}{2}} e \\ &= m^{-\frac{1}{2}} (\tilde{R} - \tilde{T} \tilde{S}^{-1} \tilde{T}^+) m^{\frac{1}{2}} e \\ &+ \frac{1}{2} m^{-\frac{1}{2}} k_{OB}^4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T \tilde{T} \tilde{S}^{-1} L \tilde{S}^{-1} \tilde{T}^+ m^{\frac{1}{2}} e \end{aligned} \quad (B-I-90)$$

D'autre part on montre la relation qui lie f et e comme suit :

$$f = - m^{\frac{1}{2}} \tilde{S}^{-1} \tilde{T}^+ m^{-\frac{1}{2}} e \quad (B-I-91)$$

L'équation (B-I-90) nous donne la fréquence renormalisée de la forme :

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{1}{2} k_{OB}^4 \langle W_{OB}^2 \rangle_T f_0^2 \quad (B-I-92)$$

où f_0 dénote le vecteur propre du déplacement de la coquille de l'ion oxygène dans le cas harmonique.

La contribution anharmonique est fonction de k_{OB}^4 , f_0 et $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$. Si T est très important la moyenne thermique s'exprime en développant ses termes comme suit :

$$\langle W_{OB}^2 \rangle_T = \frac{1}{N} \frac{k_B T}{m_O} \sum_{\vec{q}} \sum_j \left| \frac{f_a(O_a / \vec{q} j)}{\omega_j(\vec{q})} \right|^2 \quad (B-I-93)$$

Nous remarquons que cette moyenne est proportionnelle à la température et inversement proportionnelle au carré de la fréquence. Par conséquent les modes basses énergies, contribuent d'une façon plus significative à la renormalisation des modes.

II/ Théorie de l'effet Raman du 1er et du 2ème ordre

II-1/ Introduction

Les mesures de spectres Raman des cristaux est l'une des méthodes expérimentales pour accéder aux fréquences des vibrations du réseau.

La raie excitatrice de fréquence ν_i , interagit avec le cristal pour créer ou détruire un ou plusieurs phonons ; par conséquent l'énergie gagnée ou perdue par le réseau est compensée par une augmentation ou une perte en fréquence ν_s de la raie diffusée ($\nu_s = \nu_i \pm \nu$)

Cependant, la connaissance de la diffusion Raman n'a été comprise dans son mécanisme qu'à la lumière de la compréhension complète des propriétés et des modèles de vibration du réseau.

II-2/ Bases théoriques de la diffusion Raman

II-2-1/ Aspect qualitatif

L'effet Raman est un phénomène de changement de fréquence (énergie) qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu quelconque. L'analyse de la lumière par un spectromètre révèle trois phénomènes distincts :

- la diffusion inélastique par des phonons acoustiques : c'est l'effet Brillouin.
- la diffusion par des phonons optiques : c'est le spectre Raman.
- la diffusion par des modes suramortis (ne se propageant guère) : c'est la diffusion Rayleigh ou diffusion quasi-élastique.

Le transfert de fréquence par effet Raman est de l'ordre de 10 à 3000 cm^{-1} .

Les vibrations moléculaires sont observables en Raman que dans la mesure où elles provoquent des variations de la polarisabilité électronique, alors qu'elles sont observables en I.R. à condition que ces vibrations induisent des variations du moment dipolaire électrique.

Soit une raie d'excitation de fréquence ν_i , et la raie diffusée de fréquence ν_d . Si $\nu_i = \nu_d$ la diffusion est élastique (Rayleigh). Dans le cas de la diffusion inélastique, deux cas sont à considérer :

- si $\hbar\omega_d < \hbar\omega_i$; on dit que le cristal augmente son énergie, c'est le processus de création de phonons appelé antistokes.
- si $\hbar\omega_d > \hbar\omega_i$; c'est le processus d'annihilation de phonons, appelé stokes.

II-2-2/ Théorie classique de la diffusion de la lumière

Considérons une onde électromagnétique, sous forme d'onde plane de fréquence ν_i , se propageant dans la direction \vec{k}_i . Le champ électrique associé peut s'exprimer par :

$$\vec{E}_i = \vec{e}_i E_i \cos(2\pi \nu_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}) \quad (B-II-1)$$

où \vec{e}_i vecteur de polarisation
 E_i l'amplitude du champ

Sous l'action de E_i les charges positives et négatives sont déplacées, un dipôle électrique oscillant est créé ; celui-ci émet la radiation diffusée.

D'après la théorie classique de la lumière, ce dipôle est fonction linéaire du champ électrique via la polarisabilité électronique du cristal :

$$\vec{u}(t) = \alpha \cdot \vec{E}_i(t) \quad (B-II-2)$$

où α tenseur de polarisabilité.

La polarisabilité varie avec la configuration de l'atome, c'est à dire sera fonction de la vibration ou autre mouvement du noyau ; donc pour un mode normal de fréquence :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos |2\pi \nu_m t + \beta| \quad (B-II-3)$$

β étant une phase arbitraire

En substituant la dernière équation dans (B-II-2) nous aurons :

$$u(t) = \alpha_0 E_i \cos 2\pi \nu_i t + \alpha_1 E_i \cos 2\pi \nu_i t \cdot \cos (2\pi \nu_m + \beta) \quad (B-II-4)$$

Par ailleurs, le dipôle oscillant rayonne une puissance de 1er ordre donnée par l'expression :

$$I = \frac{16 \pi^2 \nu^4}{3c^2} u^2 \quad (B-II-5)$$

Si on substitue la relation (B-II-4) dans (B-II-5), nous aurons :

$$I = \frac{16 \pi^2}{3c^2} \nu^4 \{ \alpha_0^2 E_i^2 - \cos^2 2\pi \nu_0 t + \alpha_1^2 E_0^2 \cos^2 | 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t + \beta | + \alpha_1^2 E_0^2 \cos^2 | 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t - \beta | \} \quad (B-II-6)$$

Le premier terme correspond à la diffusion sans changement de fréquence qui, en phase avec la lumière incidente, est la diffusion cohérente de Rayleigh. Le second et le troisième terme correspondent la diffusion Raman.

II-2-3/ Diffusion Raman du 1er ordre

Soit E_i le champ électrique de fréquence angulaire ω_i en interaction avec le milieu cristallin. L'onde diffusée avec un vecteur d'onde k_f de fréquence ω_f et de polarisation e_f , peut s'exprimer :

$$\vec{E}_f(r,t) = E_f(0) \cdot \vec{e}_f \cos(\vec{k}_f \cdot \vec{r} - \omega_f t) \quad (\text{B-II-7})$$

D'après la loi de conservation de l'impulsion et de l'énergie, après la collision photon-phonon, nous aurons :

$$\omega_i = \omega_f \pm \omega_j(\vec{q}) \quad (\text{B-II-8})$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \pm \vec{q}_j$$

où les signes (+ -) correspondent aux diffusions Stokes et anti-Stokes, et $\omega_j(\vec{q})$ et \vec{q}_j sont les modes et vecteurs d'onde de vibration du phonon.

Soit (n_e, n_p) les facteurs d'occupation d'électrons et de phonons qui constituent l'état initial avant la diffusion. Un photon impliqué dans la diffusion induit une transition de l'état initial (n_e, n_p) à l'état virtuel (n'_e, n''_p) . Ce système émet alors un photon (ω_f, \vec{k}_f) qui induit donc une transition à l'état final (n_e, n'_p) dont la différence avec l'état initial se situe au niveau de la création ou annihilation de phonons

L'expression du tenseur de polarisabilité P , lié au moment dipolaire induit de l'onde incidente (Poulet et Mathieu 1970) :

$$P_{\alpha\beta}(np, n'p) = \langle np | \frac{1}{h} \sum_{n'e} \left\{ \frac{\langle ne | M_\alpha | n'e \rangle \langle n'e | M_\beta | ne \rangle}{\omega_{n'e, ne} + \omega_j} + \frac{\langle ne | M_\beta | n'e \rangle \langle n'e | M_\alpha | ne \rangle}{\omega_{n'e} - \omega_j} \right\} | n'p \rangle \quad (B-II-9)$$

où n_e : fonction d'onde électronique de l'état fondamental
 n'_e : fonction d'onde électronique de l'état virtuel
 n'_p : fonction de l'état électronique final
 n''_p : fonction de l'état électronique intermédiaire

L'intensité Raman du premier ordre (Cowley, 1971) s'exprime en fonction de la polarisabilité et du facteur de population $n(\vec{q}, j)$:

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_j P_{\alpha\beta}(\vec{q}, j) P_{\gamma\delta}^*(\vec{q}, j) [n(\vec{q}, j) \delta(\omega + \omega(\vec{q}, j)) + (n(\vec{q}, j) + 1) \delta(\omega - \omega(\vec{q}, j))] \quad (B-II-10)$$

où les indices $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ dénotent les coordonnées cartésiennes (X, Y, Z)

II-2-4/ Diffusion Raman du 2ème ordre

a/ Définition

L'effet Raman du second ordre est un processus de diffusion dans lequel deux phonons sont impliqués. Les deux phonons peuvent être à la fois créés (composante stockes) ou bien les deux détruits (composantes anti-stockes).

En effet le processus à deux phonons est le phénomène de destruction de photons $\Omega(\vec{k}_i, \vec{\sigma}_i)$ et générations d'autres photons $\Omega(\vec{k}_s, \vec{\sigma}_s)$ avec la participation de deux phonons

où $(\vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_s)$ sont les vecteurs de polarisation de la lumière incidente et diffusée.

En vertu de la loi de conservation de l'énergie et de l'impulsion, nous aurons donc les relations :

$$\Omega_i - \Omega_s = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \quad (B-II-11)$$

$$\vec{k}_i - \vec{k}_s = \pm \vec{q}_1 \pm \vec{q}_2$$

où Ω_i est la fréquence d'excitation.

Les mêmes signes (+, -) sont à prendre simultanément dans les deux équations précédentes.

D'autre part, on sait que la longueur d'onde de la lumière (quelque 1000Å) est très grande devant la constante du réseau a . Ce qui implique $\vec{k} \ll 2\pi/a$ et la variation Δ_q est de l'ordre de $\frac{\pi}{a}(\Delta q \sim \frac{\pi}{a})$ d'où l'approximation :

$$\vec{q}_1 \pm \vec{q}_2 \approx 0 \quad (B-II-12)$$

En conséquence le processus est localisé dans toute la zone de Brillouin pourvu que les phonons impliqués satisfassent à la relation précédente.

b/ Théorie du processus de diffusion à deux phonons

D'après le principe basé sur la transition d'un état $|a\rangle$ fondamental vers un état $|b\rangle$ final du système, l'intensité diffusée prend la forme dans l'approximation dipolaire, comme dans le cas de la diffusion du 1er ordre :

$$I_s = \frac{I_i}{k^2} \cdot \frac{\epsilon_s}{\epsilon_j} \cdot \frac{1}{a} \frac{\omega_j + \omega_{ab}}{a} \left| \sum_s p_{\alpha\beta}^{ab}(\Omega_j) \vec{\sigma}_j \right|^2 \quad (B-II-13)$$

où $\omega_{ab} = |E_a - E_b|/\hbar$ fréquence de transition.

ϵ_j, ϵ_s sont les constantes diélectriques statiques. $p_{\alpha\beta}^{ab}(\Omega_j)$ est la polarisabilité électronique du système exprimé par la relation (B-II-9).

les états propres d'un cristal sont désignés dans les conditions adiabatiques, par la quantification des phonons v , et les quantification électroniques cela se traduit par :

$$|n\rangle = |ve\rangle \quad (B-II-14)$$

avec

$$\langle rR | ve \rangle = \chi_{ev}(R) \cdot \phi_e(r, R) \quad (B-II-15)$$

et $\phi_e(r, R)$ est la fonction propre électronique pour une certaine configuration R du cristal.

En réalité il n'y a pas d'excitation électronique car la fréquence d'excitation (visible 2.4 eV) est inférieure à celle de l'excitation électronique (3.6 eV pour $KTaO_3$ par exemple) de sorte que le cristal après la diffusion se trouve à l'état initial.

$$|a\rangle = |ve_0\rangle \text{ et } |b\rangle = |v'e_0\rangle$$

De plus $\omega_{ee_0} - \Omega_i \gg \omega_{vv}$,

où ω_{ee_0} est la fréquence d'excitation électronique
 ω_{vv} , fréquence du phonon

D'autre part on décrit la configuration du cristal à travers les coordonnées normales de phonons $A(\vec{q}_j)$, dont le formalisme se développe de la façon suivante :

$$P_{\alpha\beta}(R) = P_{\alpha\beta}(R_0) + \sum_{qj} P_{\alpha\beta}(\vec{q}_j) A(\vec{q}_j) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{q}_1 j_1 \\ \vec{q}_2 j_2}} P_{\alpha\beta}(\vec{q}_1 \vec{q}_2) A(\vec{q}_1) A(\vec{q}_2) \quad (B-II-16)$$

$P_{\alpha\beta}(R_0)$ est la polarisabilité statique du réseau.

Dans les cristaux à l'étude dans ce mémoire, les atomes occupent le site du centre d'inversion. Par conséquent, le tenseur $P_{\alpha\beta}$ est symétrique avec la règle de sélection $\vec{q} = 0$, si bien que la diffusion de phonons dans ces cristaux n'est pas permise.

Finalement le tenseur Raman du 2ème ordre sera de la forme (Bruce et Cowley 1971).

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega) = \sum_{q_1 j_1 j_2} P_{\alpha\beta}^*(\vec{q}-\vec{q})_{j_1 j_2} P_{\alpha\delta}(\vec{q}-\vec{q})_{j_1 j_2} \rho(\omega, \vec{q}, j_1, j_2) \quad (B-II-17)$$

où $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ désignent les coordonnées cartésiennes (X, Y, Z) et $\rho(\omega, \vec{q}, j_1, j_2)$ est la fonction densité d'état à deux phonons.

Elle s'exprime par :

$$\begin{aligned}
 \rho(\omega, \vec{q}, j_1, j_2) = & \{n(\vec{q}, j_1)+1\} \{n(-\vec{q}, j_2)+1\} \delta\{\omega-\omega(\vec{q}, j_1) - \omega(-\vec{q}, j_2)\} \\
 & + \{n(\vec{q}, j_1)+1\} n(-\vec{q}, j_2) \delta\{\omega-\omega(\vec{q}, j_1) + \omega(-\vec{q}, j_2)\} \\
 & + n(\vec{q}, j_1)\{n(-\vec{q}, j_2) + 1\} \delta\{\omega+\omega(\vec{q}, j_1) - \omega(-\vec{q}, j_2)\} \\
 & + n(\vec{q}, j_1) n(-\vec{q}, j_2) \delta\{\omega+\omega(\vec{q}, j_1) + \omega(-\vec{q}, j_2)\}
 \end{aligned}
 \tag{B-II-18}$$

Dans cette relation les deux premiers termes signifient le processus stockes et les deux derniers le processus anti-stockes, et $n(\vec{q}, j)$ est le facteur de population dont la forme est :

$$n(\vec{q}, j) = \frac{1}{\exp \left| \frac{h \omega(\vec{q}, j)}{k_B \cdot T} \right| - 1}
 \tag{B-II-19}$$

D'après la symétrie cubique, $I_{\alpha \beta \gamma \delta}^{(2)}$ est invariant si $\alpha \leftrightarrow \beta, \gamma \leftrightarrow \delta$ et $(\alpha \beta) \leftrightarrow (\gamma \delta)$

Dans les cristaux avec centre d'inversion, il y a 3 composantes indépendantes $I_{\alpha\alpha\alpha\alpha}, I_{\alpha\alpha\beta\beta}$ et $I_{\alpha\beta\alpha\beta}$ avec $\alpha \neq \beta$

Les 3 composantes du tenseur irréductibles dans le groupe O_h s'écrivent alors en composantes cartésiennes (Poulet et Mathieu 1970)

$$\begin{aligned}
 I_{A_{1g}} &= \frac{1}{3} |I_{XXXX} + 2 I_{XXYY}| \\
 I_{E_g} &= \frac{1}{6} |I_{XXXX} - I_{XXYY}| \\
 I_{T_{2g}} &= I_{XYXY}
 \end{aligned}
 \tag{B-II-20}$$

Les coefficients de ce développement $P_{\alpha\beta,\gamma\delta} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ X & X' \end{pmatrix}$ (Born et Bradburn 1947) sont en rapport avec ceux dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{q} , qui s'expriment par :

$$P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \frac{h}{2\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \sum_{\substack{\gamma\delta \\ l_{X X'}}} P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ X & X' \end{pmatrix} \frac{e_\alpha(X/1) e_\delta(X'/2)}{\sqrt{m_X \cdot m_{X'}}}$$

$$\times \cos \{ \vec{q} \cdot \vec{r} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ X & X' \end{pmatrix} \} \quad (B-II-23)$$

avec $r \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ X & X' \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} 1 \\ X \end{pmatrix} - r \begin{pmatrix} 0 \\ X' \end{pmatrix}$

et \vec{e} sont les vecteurs propres des phonons.

$P_{\alpha\beta,\gamma\delta} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ X & X' \end{pmatrix}$ est la variation du second ordre de la polarisabilité $P_{\alpha\beta}$ à cause des déplacements des noyaux $u_\gamma \begin{pmatrix} 0 \\ X \end{pmatrix}, u_\delta \begin{pmatrix} 1 \\ X' \end{pmatrix}$ d'une paire d'ions. En vertu de la symétrie du cristal on peut exprimer les éléments indépendants $P_{\alpha\beta,\gamma\delta} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ X & X' \end{pmatrix}$ pour une paire d'ions $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ X & X' \end{pmatrix}$. Pour chaque élément il y a une certaine contribution au tenseur Raman, dans lequel le spectre est proportionnel au carré des éléments.

En combinant la contribution de plusieurs éléments correspondant au mécanisme de dispersion a, b et c, alors nous pouvons comparer aux résultats expérimentaux les valeurs relatives des différents coefficients (un coefficient est arbitraire, si l'intensité Raman absolue est inconnue). Ainsi il faut considérer les termes mixtes. Le tenseur Raman résultant prend la forme suivante :

$$I \simeq I^a + 2\beta_b I^{ab} + 2\beta_c I^{ac} + \dots$$

$$+ \beta_b^2 I_b^a + 2\beta_b \beta_c I^{bc} + \dots$$

$$+ \beta_c^2 I^c + \dots \quad (B-II-24)$$

Si on substitue la relation (B-II-17) dans les 3 dernières relations, et en sommant dans toute la zone de Brillouin on obtient donc (Mignon thèse)

$$I_{A_{1g}} = \frac{1}{3} \sum_q \frac{16}{t(q)} \sum_{j_1 j_2} P_{A_{1g}}^{(2)} \left(\begin{matrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{matrix} \right) \rho(\omega, q, j_1, j_2)$$

$$I_{E_g} = \frac{1}{6} \sum_q \frac{8}{t(q)} \sum_{j_1 j_2} \left| (P_{E_g}^{XY})^2 + (P_{E_g}^{YZ})^2 + (P_{E_g}^{ZX})^2 \right| \left(\begin{matrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{matrix} \right) \rho(\omega, q, j_1, j_2) \quad (B-II-21)$$

$$\times \rho(\omega, q, j_1, j_2)$$

$$I_{T_{2g}} = \sum_q \frac{16}{t(q)} \sum_{j_1 j_2} \left| (P_{T_{2g}}^{XY})^2 + (P_{T_{2g}}^{YZ})^2 + (P_{T_{2g}}^{ZX})^2 \right| \left(\begin{matrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{matrix} \right) \times \rho(\omega, q, j_1, j_2)$$

avec

$$P_{A_{1g}} = P_{XX} + P_{YY} + P_{ZZ}$$

$$P_{E_g} = P_{\alpha\alpha} - P_{\beta\beta} \quad (B-II-22)$$

$$P_{T_{2g}} = P_{\alpha\beta}$$

c/ Polarisabilité Raman

Dans la formule (B-II-15) la polarisabilité électronique $P_{\alpha\beta}(R)$ est directement exprimée dans un développement en série selon les coordonnées normales de phonons. On peut les développer aussi selon les coordonnées ioniques ou déplacements $u_{\alpha}(\chi)$.

où $\beta_b = \frac{p_b}{p_a}$, etc... I^a, I^b, \dots sont des fonctions de vecteurs propres indépendants des paramètres.

Cette approche ne tient pas compte des mécanismes propres de couplage entre les ions et les électrons qui sont, en fait, à l'origine de la variation de la polarisabilité. Ceci peut être recherché dans le cadre du modèle à coquille (Shell-Model) avec couplage anharmonique coeur-coquille.

d/ Couplage intraionique électron-ion dans le modèle à coquille

Dans un cristal ionique la charge électronique est considérée comme localisée autour des ions. L'excitation électronique virtuelle, s'exprime avec les déformations ioniques. Ces déformations peuvent être décrites dans l'approximation dipolaire par le déplacement du nuage électronique dans le modèle à coquille.

A cause de la grande longueur d'onde de la lumière on peut considérer le champ E constant sur un grand nombre de cellules élémentaires. Le moment dipolaire induit s'écrit comme :

$$\vec{\delta M} = \sqrt{N} \sum_X \gamma_X \vec{\delta W} \begin{pmatrix} 0 \\ X \end{pmatrix} \quad (\text{B-II-25})$$

Les $\vec{\delta W}$ sont des déplacements qui correspondent à l'équilibre des coquilles par rapport à une certaine configuration R des noyaux (approximation adiabatique).

Dans un modèle harmonique les déplacements sont toujours proportionnels à la force, c'est à dire $\vec{\delta W} \propto \vec{E}$ où le tenseur de la proportionnalité ne contient que des couplages harmoniques et des charges.

A cause de l'indépendance du moment dipolaire $\vec{Y}\delta\vec{W}$ résultant, ce mécanisme ne peut provoquer une dispersion Raman. Pour observer cette dispersion Raman, on couple harmoniquement les coquilles aux noyaux ou à d'autres coquilles. Les équations de mouvement non linéaires pour les coquilles avec la présence d'un champ d'excitation E , qui en résultent, sont résolus par la théorie de perturbation. On développe jusqu'au 2ème ordre les déplacements des noyaux ou des coquilles et au premier ordre le champ E comme suit :

$$\delta\vec{W} = \sqrt{N} \left[I - S^{-1} (\phi_3 + \phi_4) + S^{-1} \phi_3 S^{-1} \phi_3 \right] S^{-1} Y \vec{E} \quad (B-II-26)$$

Tous les tenseurs sont exprimés dans l'espace des \vec{q} . ϕ_3 contient les contributions des couplages du 3ème ordre avec les coefficients de la forme $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \alpha & \beta & \gamma \\ X_1 & X_2 & X_3 \end{pmatrix}$. Ces coefficients vont tous disparaître à cause de la symétrie d'inversion de nos cristaux.

Les contributions des couplages du 4ème ordre s'écrivent :

$$\phi_4 = \frac{1}{2} \Lambda : \vec{W} \times \vec{W} + \Pi : \vec{W} \times \vec{U} + \frac{1}{2} \Theta : \vec{U} \times \vec{U} \quad (B-II-27)$$

où les 3 tenseurs ont la forme :

$$\Lambda \begin{pmatrix} 0 & 0 & q & -q \\ X_1 & X_2 & X_3 & X_4 \\ \alpha & \beta & \gamma & \delta \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \begin{matrix} \Sigma \\ l_2 & l_3 \\ l_4 \end{matrix} \phi \Lambda \begin{pmatrix} 0 & l_2 & l_3 & l_4 \\ X_1 & X_2 & X_3 & X_4 \\ \alpha & \beta & \gamma & \delta \end{pmatrix} \quad (B-II-28)$$

$$\times \exp i \vec{q} \cdot \vec{r} \begin{pmatrix} l_3 & l_4 \\ X_3 & X_4 \end{pmatrix}$$

Dans l'expression (B-II-26) on fait la somme sur les deux ensembles de termes d'indices qui se trouvent à droite. Les \vec{W} et les \vec{U} sont des déplacements de coquilles et noyaux renormalisés dans l'approche quasi-harmonique.

La partie de l'ordre zéro pour une cellule élémentaire donne la polarisabilité électronique

$$\alpha_{\alpha\beta}^{\infty} = \sum_{XX'} Y_X S_{\alpha\alpha'}^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ XX' \end{pmatrix} Y_{X'} \quad (B-II-29)$$

Cette polarisabilité correspond à $P_{\alpha\beta}(R_0)/N$ dans l'équation (B-II-16). Dans le cas de nos cristaux les sous matrices $S_{XX'} \begin{pmatrix} 0 \\ \end{pmatrix}$ sont diagonales et leur somme est isotrope c'est à dire

$$\alpha_{\alpha\beta}^{\infty} = \alpha^{\infty} \delta_{\alpha\beta}$$

On note la polarisabilité du 2ème ordre en fonction des vecteurs propres de vibration de la coquille.

$$P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \frac{-N \hbar}{2\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \sum_{X_1 \dots X_4} \delta_{\gamma} \eta_{\alpha}(X_1) \eta_{\beta}(X_2) \Lambda \begin{pmatrix} 0 & 0 & q & -q \\ X_1 & X_2 & X_3 & X_4 \\ \alpha & \beta & \gamma & \delta \end{pmatrix}$$

$$X \frac{f_{\alpha}(X_3/1) \cdot f_{\beta}(X_4/2)}{\sqrt{m_{X_3} \cdot m_{X_4}}} \quad (B-II-30)$$

avec

$$\eta_{\alpha}(X) = \sum_{X'} S_{\alpha\alpha'}^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ XX' \end{pmatrix} Y_{X'}$$

Si l'anharmonicité est limitée à l'interaction entre coeur et coquille d'un seul type d'ions (couplage intraionique) le cas de nos cristaux, le potentiel $\phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)$ est parfaitement symétrique dans ces quatre dimensions. x correspond au centre d'inversion, ces indices doivent être égaux deux à deux pour que $\phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)$ soit différent de zéro, ce qui permet de désigner :

$$K_{\alpha\beta}(x) = \phi_{\alpha\beta\alpha\beta}(x) + \phi_{\alpha\beta\beta\alpha}(x)$$

$$K_{\alpha\alpha}(x) = \phi_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(x) \quad (B-II-31)$$

$$\alpha \neq \beta$$

où $K(x)$ désigne les couplages intraioniques de l'atome X . L'équation (B-II-29) devient alors :

$$P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \sum_X \frac{1}{m_X} n_\alpha(x) n_\beta(x) \times \{K_{\alpha\beta}(x) [f_\alpha(x/1) f_\beta(x/2) + f_\beta(x/1) f_\alpha(x/2)] + \delta_{\alpha\beta} \sum_Y K_{\alpha Y}(x) f_Y(x/1) f_Y(x/2)\} \quad (B-II-32)$$

e/ Polarisabilité Raman intraionique dans les structures perovskites ABO_3

Comme nous l'avons vu précédemment, nous considérons les interactions intraioniques au niveau de l'ion O^{2-} , par conséquent, dans les équations (B-II-31) indexera les trois oxygènes ($O_\alpha, \alpha = X, Y, Z$)

contenus dans la cellule du cristal. Les équations (B-II-31) se transforment puisqu'on aura quatre coefficients indépendants $\phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ à cause de la symétrie d'inversion de l'ion oxygène.

$$K_{\alpha\alpha}(0\alpha) = K_{OB,B}$$

$$K_{\beta\beta}(0\alpha) = K_{OA,A}$$

$$K_{\alpha\beta}(0\alpha) = K_{\beta\alpha}(0\alpha) = K_{OB,A} \quad (B-II-33)$$

$$K_{\beta\gamma}(0\alpha) = K_{\gamma\beta}(0\alpha) = K_{OA,A'}$$

Avec $K_{OB,B}$, $K_{OA,A}$, $K_{OB,A}$, et $K_{OA,A'}$ sont des coefficients d'interaction coeur coquille non linéaires de l'ion oxygène.

D'après la symétrie de la matrice dynamique, on peut voir de plus les paramètres :

$$\eta_{OB} = \eta_{\alpha}(0\alpha)$$

$$\eta_{OA} = \eta_{\beta}(0\alpha)$$

(B-II-34)

En substituant (B-I-33), (B-II-34) dans (B-II-32), on obtient les trois composantes irréductibles du tenseur de polarisabilité :

$$P_{A_{1g}} = -c' \{ (3k_{OB,B} + 2r^2 k_{OB,A}) \phi_B + [k_{OB,A} + r^2 (k_{OA,A} + k_{OA,A'})] \phi_A \}$$

$$P_{Eg} = -c' \{ (3k_{OB,B} - r^2 k_{OB,A}) \phi_B^{\alpha\beta} + 3r^2 k_{OA,A} \phi_A^{\alpha\beta} + k_{OB,A} \phi_T^{\alpha\beta} + r^2 k_{OA,A'} \phi_S^{\alpha\beta} \}$$

(B-II-35)

$$P_{T_{2g}} = -c' \{ r k_{OB,A} \psi_T^{\alpha\beta} + r^2 k_{OA,A'} \psi_S^{\alpha\beta} \}$$

avec $c' = \frac{\eta^2}{0B} \hbar / (6 m_0 \sqrt{\omega_1 \omega_2})$

Les coefficients ϕ ψ et Ψ sont définis comme :

$$\phi_B = \sum_{\alpha} |\alpha\alpha|$$

$$\phi_A = \sum_{\alpha \neq \beta} |\alpha\beta|$$

$$\phi_B^{\alpha\beta} = |\alpha\alpha| - |\beta\beta|$$

$$\phi_A^{\alpha\beta} = |\alpha\beta| + |\alpha\gamma| - |\beta\alpha| - |\beta\gamma|$$

$$\phi_T^{\alpha\beta} = |\beta\alpha| + |\gamma\alpha| - |\alpha\beta| - |\gamma\beta|$$

(B-II-36)

$$\phi_S^{\alpha\beta} = |\beta\gamma| + |\gamma\beta| - |\alpha\gamma| - |\gamma\alpha|$$

et $|\alpha\beta| = f_{\alpha}(0_{\beta}/1) \cdot f_{\alpha}(0_{\beta}/2)$

La fonction $f_{\alpha}(0_{\beta}/1)$ est la composante sur l'axe α du vecteur propre de la coquille de l'oxygène qui est situé dans la direction β et ceci pour le mode $l \equiv \begin{pmatrix} q_1 \\ j_1 \end{pmatrix}$

Les coefficients ϕ ψ et Ψ sont les formes quadratiques de vecteurs propres de la coquille de l'oxygène ces coefficients ne dépendent explicitement d'aucun paramètre de modélisation.

Par ailleurs, on remarque d'après la relation (B-II-35a), que pour la symétrie A_{1g} donne uniquement les deux contributions ϕ_A et ϕ_B

La symétrie E_g comporte les différentes contributions du mécanisme de couplage. Par contre la symétrie T_{2g} est liée uniquement aux termes k_{OB} et k_{OA} .

Or notre modèle repose sur l'anharmonicité et l'anisotropie de la polarisabilité de l'ion O^{2-} le long des chaînes O-B. Celle-ci est exprimée par le facteur $k_{OB, B}$ puisque dans notre cas l'intensité des spectres Raman est due à ce couplage intraionique.

D'autre part comme nous le verrons au prochain chapitre, le terme qui améliore le calcul de spectre Raman pour le cas de la symétrie A_g , sera de facteur ϕ_B . Par conséquent, nous nous intéressons à l'étude qui tient compte, dans les formules précédentes des termes en $k_{OB, B}$. Nous aurons donc une simplification dans les relations (B-II-35).

$$P_{A_{1g}} = -\frac{c'}{2} k_{OB, B} \cdot n_{OB}^2 \cdot \phi_B \quad a/$$

$$P_{E_g}^{\alpha\beta} = -\frac{c'}{2} k_{OB, B} \cdot n_{OB}^2 \cdot \phi_B^{\alpha\beta} \quad b/ \quad (B-II-37)$$

$$P_{T_{2g}} \approx 0 \quad c/$$

Dans la dernière relation l'intensité Raman relative à la symétrie T_{2g} sera donc théoriquement nulle, en effet dans cette expression, le facteur de couplage $k_{OB, B}$ n'apparaît pas. Néanmoins nous avons un spectre expérimental de symétrie T_{2g} très faible comparé à celui de symétrie intense A_{1g} . Ce sera donc une bonne approximation, si on compare les spectres de différentes symétries entre eux.

CHAPITRE - C -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I/ Conditions expérimentales

I-1/ Dispositif de mesures (fig. C-I-a)

Dans nos expériences de diffusion Raman, le spectromètre utilisé était un double monochromateur Spex équipé d'un compteur de photons avec un photomultiplicateur (RCA C3104) refroidi par effet Peltier.

Le système est automatisé et l'acquisition des données est faite par le microprocesseur DATAMATE. Les données sont ensuite stockées sur disquette.

Les échantillons étaient excités par la raie rouge (laser type Spectra Physics) 6328Å d'un laser à He-Ne (de puissance 90mW).

Pour les mesures à basses températures (8K à l'ambiante) les échantillons ont été refroidis avec un cryostat (Air-Product-Displex) asservi par un contrôleur de température automatique. Pour les mesures à haute température les échantillons ont été placés dans un four contrôlé automatiquement. La température est détectée par un thermocouple Chromel-Alumel localisé à proximité de l'échantillon. L'ensemble du système est arrangé dans la géométrie de diffusion conventionnelle à 90°.

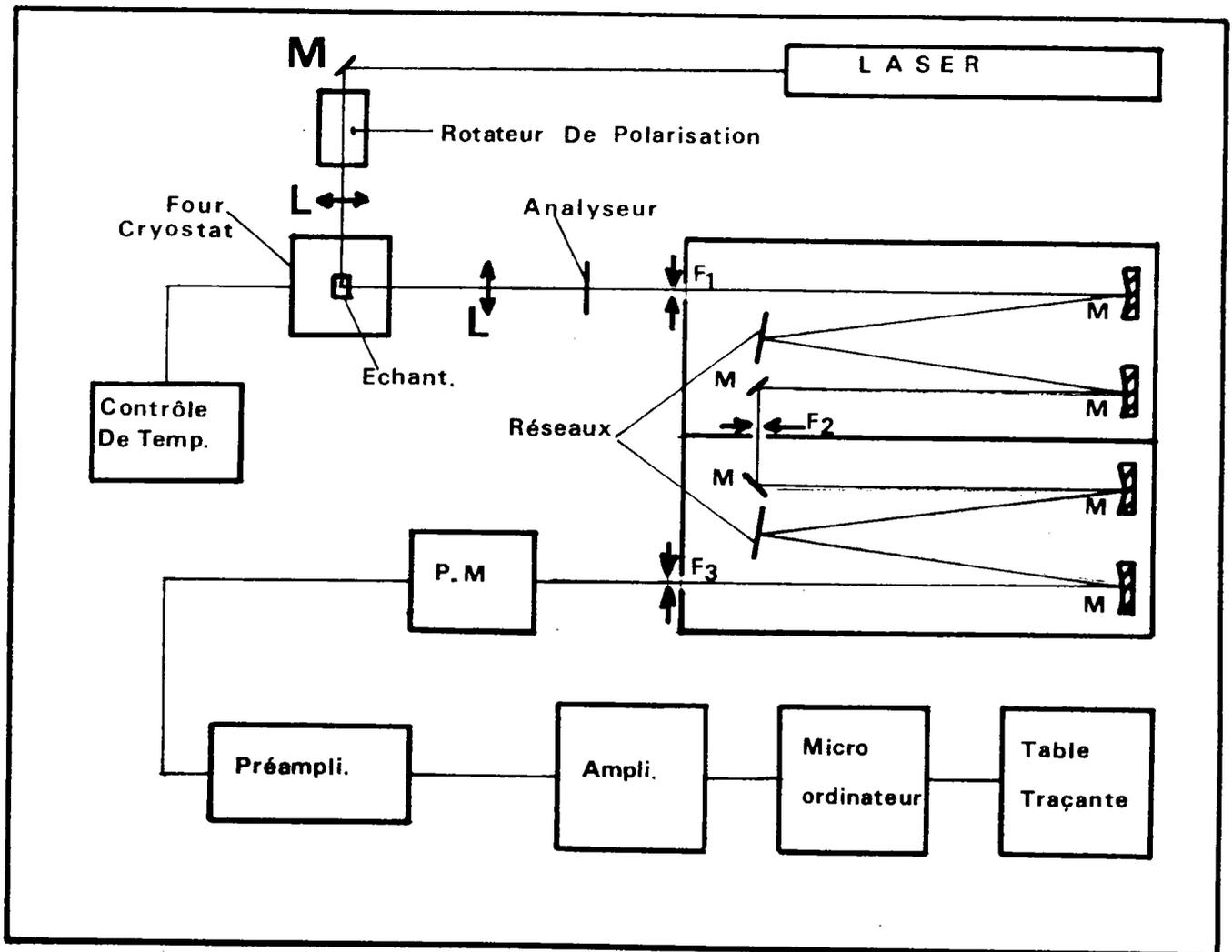


Fig. (C-I-a) : Schéma synoptique de la diffusion Raman conventionnelle.

I-2/ Echantillons

Les mesures en diffusion Raman ont été réalisées sur six échantillons $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ avec $x = 0.8 \%$, $x = 1.2 \%$, $x = 2 \%$, $x = 9 \%$, $x = 21 \%$ et $x = 36 \%$.

Les échantillons utilisés étaient de dimension rectangulaire avec $9 \times 1 \times 0.7 \text{ mm}^3$ pour les trois premières concentrations, $6 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ pour $x = 9 \%$ et $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ pour $x = 21 \%$ et $x = 36 \%$.

Pour les différents cristaux, les faces ont coupées parallèlement au plan (100). Le cristal avec $x = 2 \%$ était disponible avec des faces supplémentaires parallèles au plan (011) et (111). La méthode de croissance cristalline de ces échantillons est décrite par ailleurs par Rytz et Scheel (1982).

Les valeurs des températures de transition (T_c), ont été déterminées par des mesures diélectriques et ultrasoniques (D. Rytz Thèse d'Etat 1983). Elles sont 0K pour $x = 0.8 \%$, 17.6K pour $x = 1.2 \%$, 28K pour $x = 2 \%$, 93K pour $x = 9 \%$, 175K pour $x = 21 \%$, et 275K pour $x = 36 \%$.

Les récentes mesures de génération de seconde harmonique (GSH) (G. Kugel et al 1984) et birefringence linéaire (BL) (W. Kleeman et al 1985) sur les mêmes échantillons ont donné des résultats suivants :

	(1)	(2)
$x = 0.8 \%$	$T_c = 0K$ (GSH)	et $T_c = 10K$ (BL)
	(1)	(2)
$x = 12 \%$	$T_c = 21K$ (GSH)	et $T_c = 17K$ (BL)
	(1)	(2)
$x = 2 \%$	$T_c = 31K$ (GSH)	et $T_c = 31. K$ (BL)

(1) ref : G. Kugel et al 1984

(2) ref : W. Kleeman et al 1985

II/ Résultats obtenus

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats de diffusion Raman dans la phase paraélectrique. Ces mesures sont analysées systématiquement en fonction de la concentration en Nb et la température. Dans le cadre de ces données expérimentales, nous distinguons les mesures Raman concernant les cristaux KTN à faible concentration en Nb ($x < 2$ %) et ceux concernant les cristaux à concentration en Nb plus importante ($x \geq 9$ %). Ceci est justifié par le fait que la séquence de transition est différente pour ces deux cas ; le mécanisme des transformations semble être de nature différente que celui des cristaux à faible concentration.

II-1/ Spectres Raman pour les échantillons à faible concentration en Nb

II-1-1/ Spectres Raman pour KTN avec $x = 0.8$ %

Le spectre Raman du cristal KTN avec $x = 0.8$ % est représenté dans la figure (C-II-1) à température ambiante dans un intervalle de fréquence compris entre 0 et 1600 cm^{-1} .

Le rayon incident se propage selon l'axe Z du cristal avec la direction de polarisation parallèle à l'axe x, les rayons diffusés sont analysés selon l'axe Y sans polarisation.

La caractéristique majeure pouvant être observée dans ce spectre, est que les structures apparaissent approximativement aux mêmes énergies que celles dans le cristal KTaO_3 (voir la fig. A-I-5) (Nilsen et Skinner 1967). Ces raies ont été analysées en détail dans KTaO_3 pur et peuvent être assignées au processus de diffusion à deux phonons. Ces assignations vont être prouvées par nos calculs du 2ème ordre.

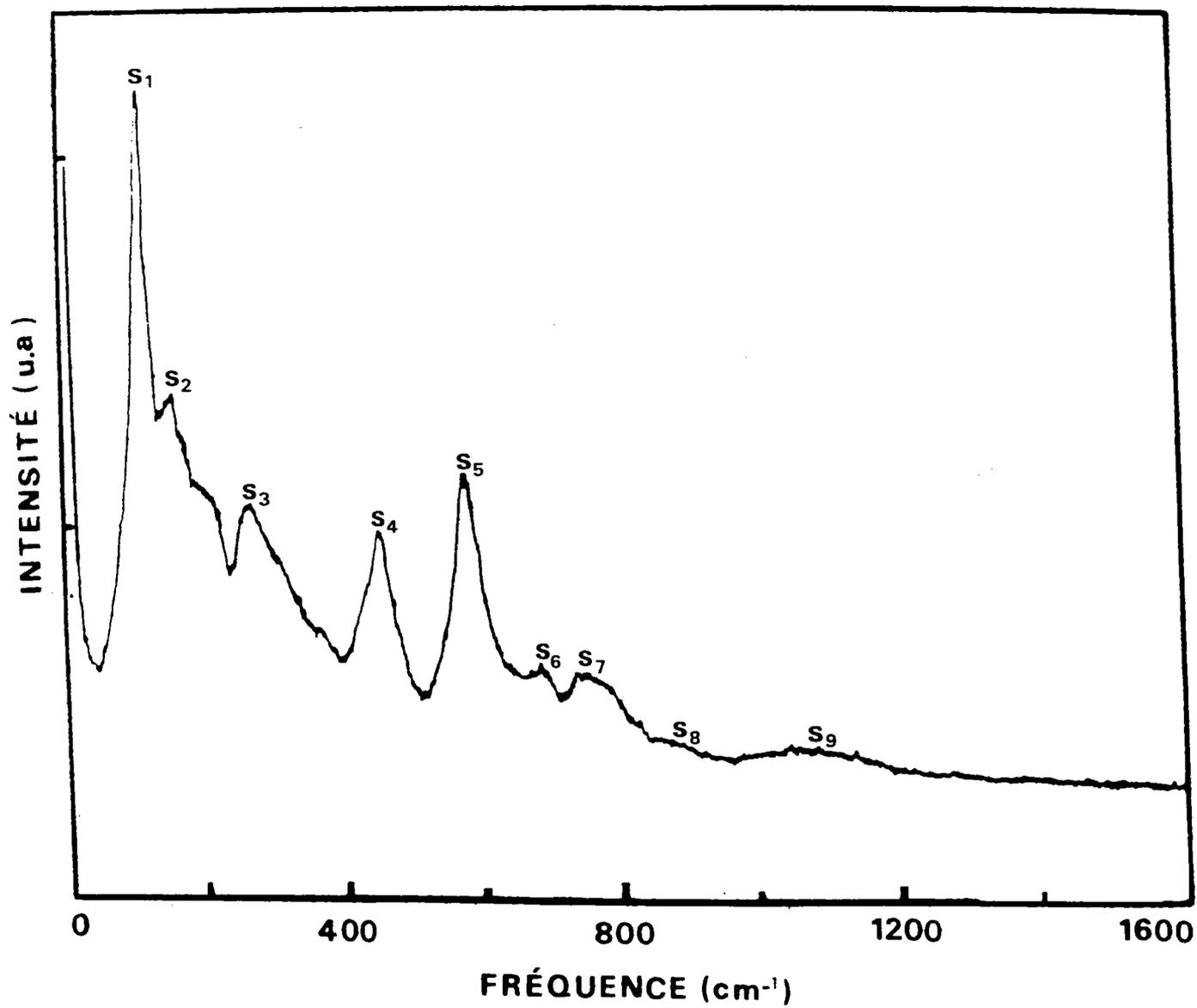


Fig. (C-II-1) : Spectre Raman dans KTN ($x = 0.8 \%$) à $T = 300K$

L'ensemble des résultats peut être attribué aux processus de diffusion suivants : S1 à 120 cm^{-1} ($2TA(X)$), S2 à 160 cm^{-1} ($TO_2 - TA$), S3 à 264 cm^{-1} ($TO_1 + TA$), S4 à 460 cm^{-1} ($TO_4 - TA$), S5 à 595 cm^{-1} ($TO_4 + TA$), S6 à 690 cm^{-1} ($TO_4 + TO_1$), S7 à 755 cm^{-1} ($TO_4 + TO_2$), S8 à 875 cm^{-1} ($2LO_2$) et S9 à 1061 cm^{-1} ($2TO_4$). L'ensemble de ces résultats sont reportés dans le tableau (C-II-a).

Les mesures récentes de courbes de dispersion dans $KTaO_3$ (Currat et al 1985) confirment que le point critique dans la limite de la zone de Brillouin impliqué dans le processus de diffusion du second ordre est le point X.

Comparativement à $KTaO_3$ on remarque que l'introduction d'une faible concentration en Nb, ne semble pas entraîner de modifications significatives, dans l'ensemble du spectre à température ambiante. Pourtant, et nous allons le voir dans la partie théorique l'introduction d'une très faible concentration en Nb a un effet sur le spectre Raman notamment dans la partie basse énergie c'est à dire sur le mode ferroélectrique.

II-1-2/ Spectres Raman en fonction des basses concentrations

x

a/ Résultats pour KTN avec $x = 0.8 \%$, $x = 1.2 \%$, et $x = 2 \%$ à $T = 300K$

La figure (C-II-2) montre l'évolution du spectre Raman en fonction de x ($x \leq 2 \%$) à $T = 300K$. Les spectres ne sont pas fondamentalement modifiés et par conséquent nous retrouvons les mêmes structures S1 à S7 citées ci-dessus.

Yacoby (1978), par diffusion Raman sur KTN avec $x = 6 \%$ a mis en évidence des raies à 184 cm^{-1} , 200 cm^{-1} , 280 cm^{-1} et 546 cm^{-1} et les a attribués à des diffusions du premier ordre LO_1 , TO_2 , TO_3 et TO_4 . Ces résultats sont en contradiction avec nos mesures. La gamme de concentration de Nb est éventuellement trop basse pour détecter de tels effets. Toutefois, nous verrons que dans les mesures sur le cristal à 9% , de telles structures sont également inexistantes dans nos résultats.

ASSIGNATION	FREQUENCES RAMAN (cm^{-1}) pour KTaO_3 *	FREQUENCES RAMAN (cm^{-1}) ISSUES DE NOS MESURES (KTN) à $T = 300^\circ\text{K}$		
		0.8 %	1.2 %	2 %
2TA(X) (S1)	123	122	120	114
$\text{TO}_2 - \text{TA}$ (S2)	160	160	160	158
$\text{TO}_2 - \text{TA}$ (S3)	271	264	269	260
$\text{TO}_4 - \text{TA}$ (S4)	465	463	460	464
$\text{TO}_4 - \text{TA}$ (S5)	589	595	586	586
$\text{TO}_4 + \text{TO}_1$ (S6)	692	690	693	690
$\text{TO}_4 + \text{TO}_2$ (S7)	738	750	768	755

* D'après Nielsen et Skinner 1967

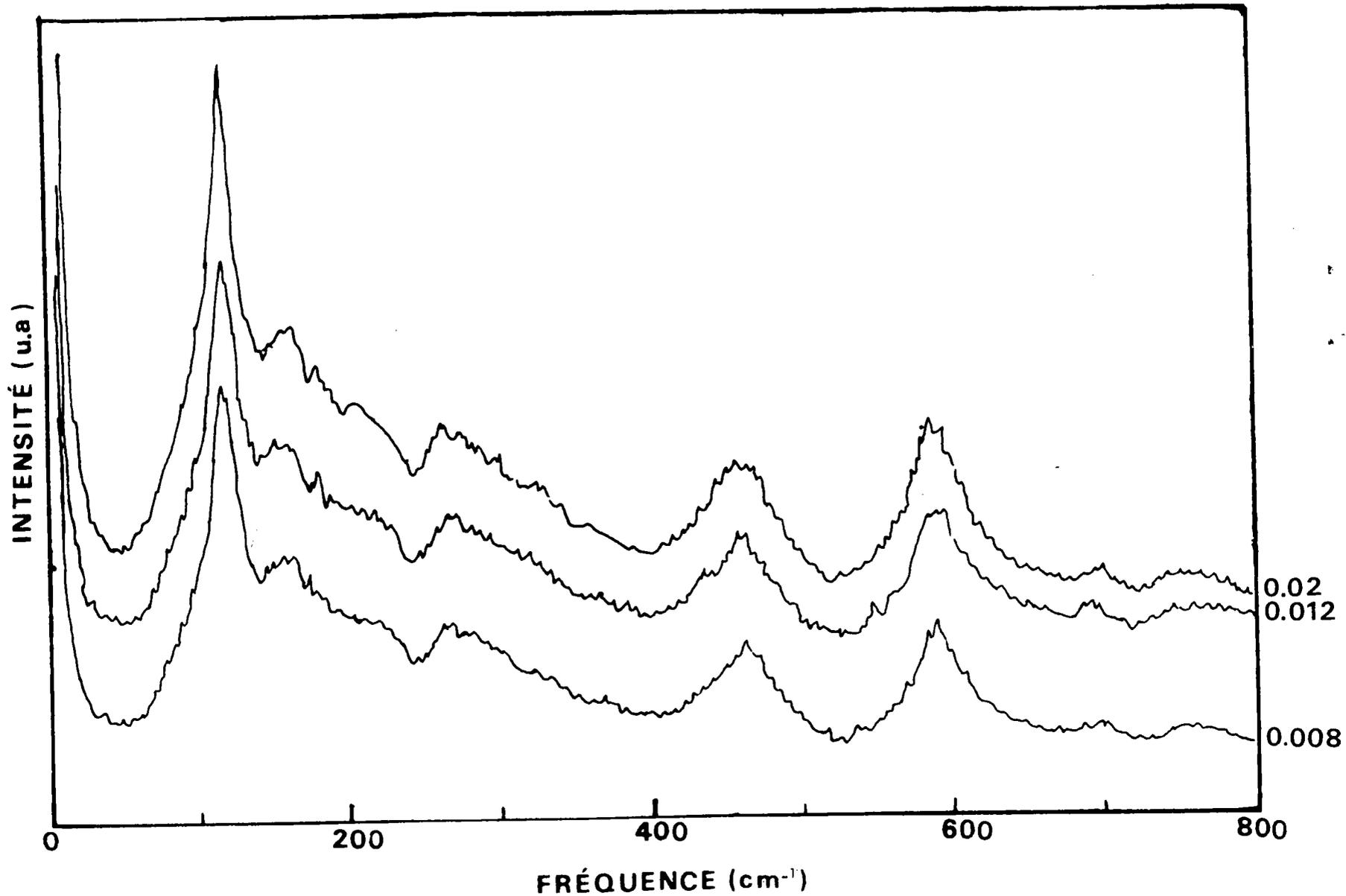


Fig. (C-II-2) : Spectres Raman en fonction des basses concentrations en Nb ($x = 0.8 \%$, 1.2 et 2%) à $T = 300\text{K}$ pour la symétrie A_{1g} .

b/ Effet de la symétrie

Dans un matériau cubique, le tenseur Raman admet trois composantes indépendantes correspondant aux composants A_{1g} , T_{2g} et E_g du tenseur du second ordre. Ces composantes ont été mesurées systématiquement sur le cristal KTN à $x = 2\%$ avec des échantillons dont la face coupée parallèlement aux plans (001) et (110). La figure (C-II-3) représente les spectres Raman mesurés à $T = 300K$ avec les configurations suivantes : $Z(XX)Y$, $Z(XY)Y$ et $XY(XY, XY)Z$ correspondant respectivement aux combinaisons de composantes irréductibles suivantes $A_{1g} + 4E_g$, T_{2g} et $3E_g$ (X, Y et Z sont les axes cubiques). Les mêmes structures apparaissent dans les différentes symétries. Néanmoins, la contribution la plus intense aux spectres provient de la symétrie A_{1g} , alors que les composante E_g et en particulier T_{2g} sont beaucoup plus faibles en intensité. Le même comportement avait été observé dans le cas $KTaO_3$ et $SrTiO_3$ (Nilsen et Skinner 1967)

c/ Spectres Raman à 20K environ au dessus de T_c

La figure (C-II-4) représente l'évolution des spectres en fonction de la concentration ($x = 0.8\%$ et $x = 1.2\%$) à un écart relatif de 20K au dessus de T_c ($|T - T_c| = 20K$).

Les mêmes structures à des énergies approximativement égales à celles des spectres à température ambiante apparaissent. Les raies situées à 160 cm^{-1} et 460 cm^{-1} attribuées au processus de différence à deux phonons, présentent une intensité relativement faible par rapport à la structure intense $2TA(X)$.

La fréquence des bandes reste inchangée en fonction de la température pour les deux concentrations alors que l'intensité relative semble varier avec la concentration.

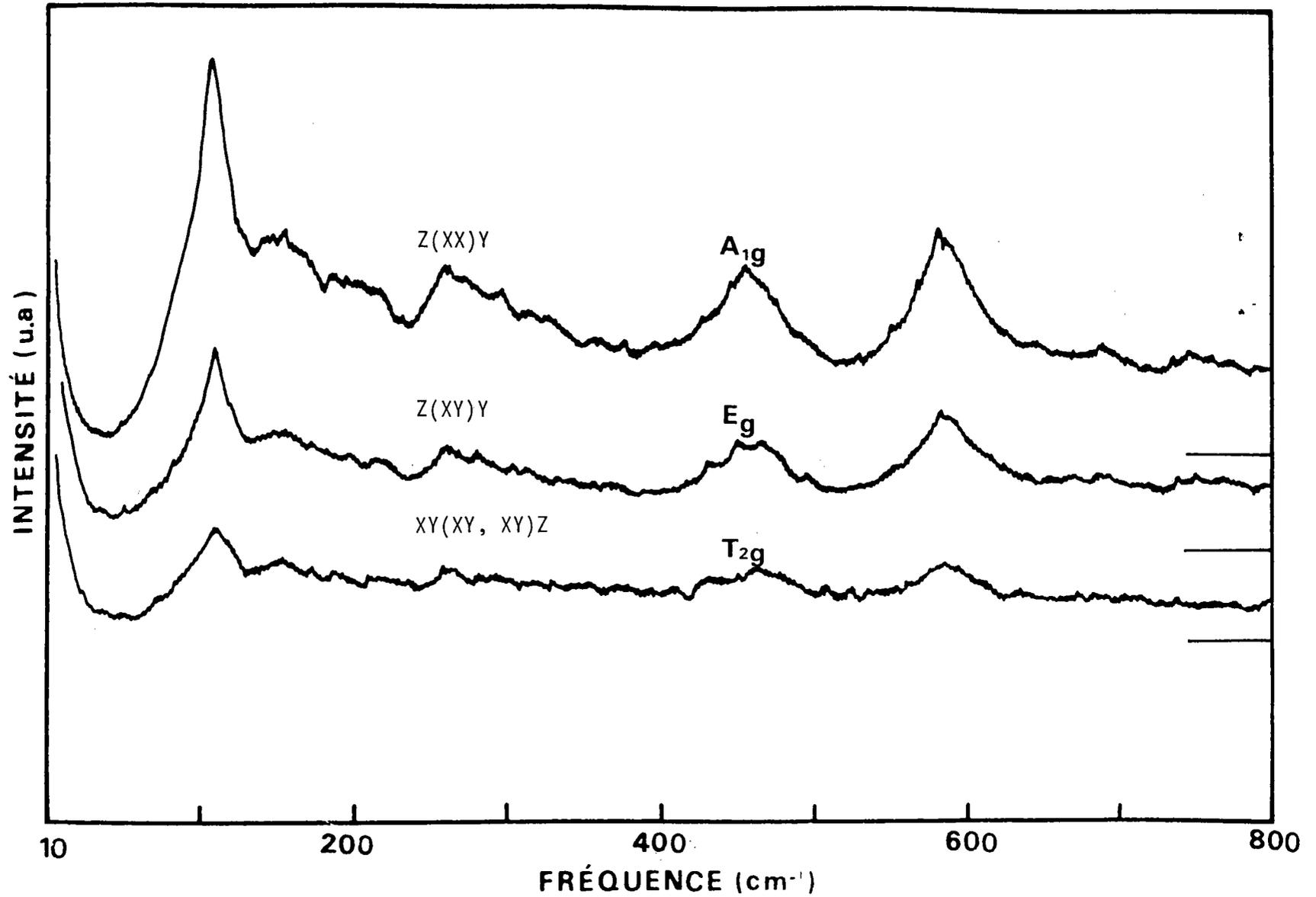


Fig. (C-II-3) : Spectres Raman pour $x = 2\%$ et pour les trois configurations : $Z(XX)Y$, $Z(XY)Y$ et $XY(XY, XY)Z$ à $T = 300K$.

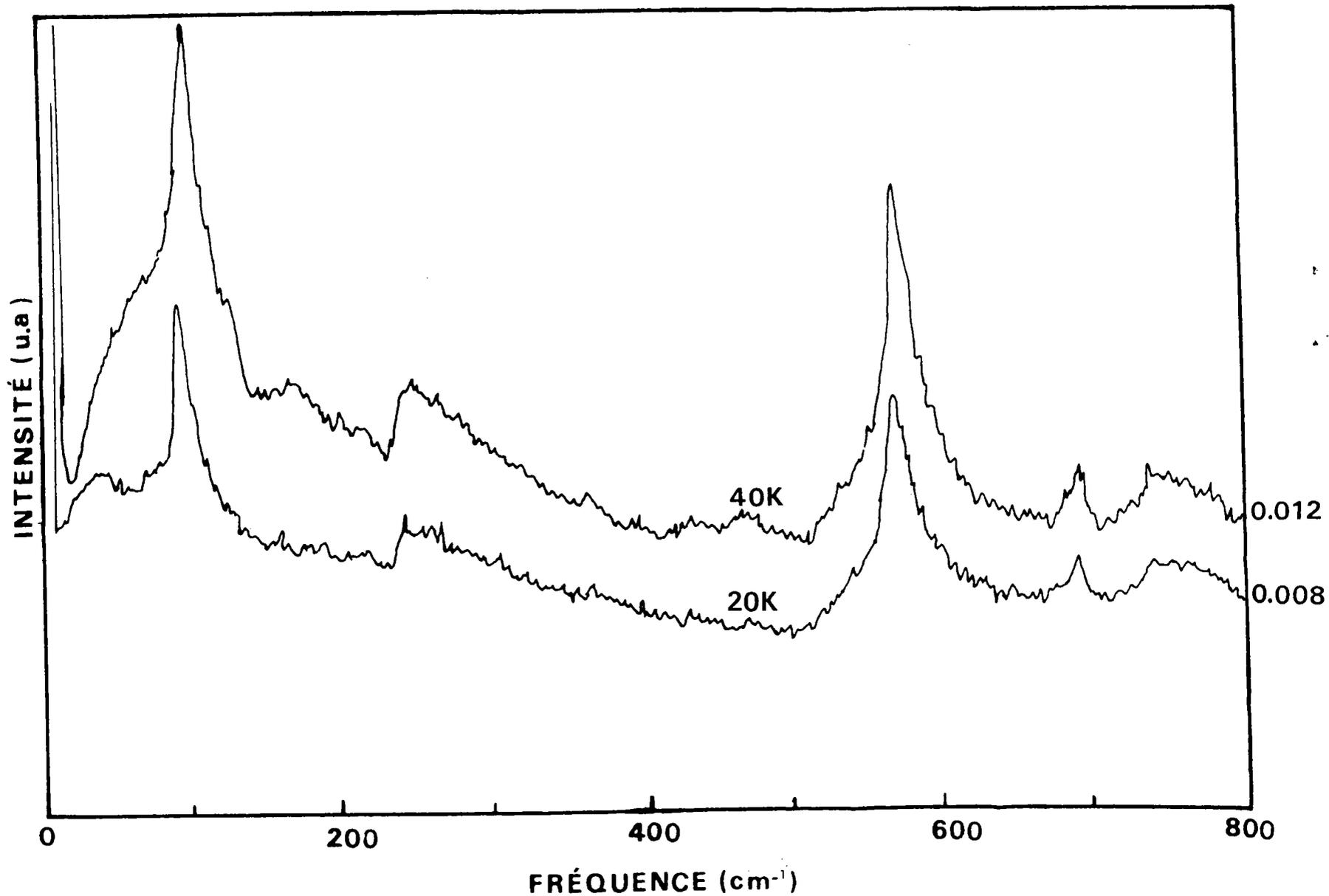


Fig. (C-II-4) : Spectres Raman pour $x = 0.8 \%$ et $x = 1.2 \%$ à $T = 20\text{K}$ et $T = 40\text{K}$, respectivement, tel que $|T - T_c| = 20\text{K}$

Toutefois, nous observons une diminution de l'intensité relative du pic $2TA(X)$ pour la concentration $x = 0.8 \%$. Cette diminution en intensité de ce pic s'accompagne d'un déplacement assez faible de celui-ci vers les basses fréquences. Une structure en dessous du pic $2TA(X)$ apparaît au voisinage de la température de transition. Cette raie est bien définie pour le cristal à 0.8% de Nb, alors qu'elle est moins résolue à des fréquences supérieures pour le cristal à 1.2% de Nb. Les structures situées aux environs de 160 cm^{-1} et 460 cm^{-1} présentent une intensité très faible comparativement à celles du spectre du cristal à $x = 1.2 \%$. Ces aspects semblent être connectés à la concentration de Nb qui joue donc un rôle particulier notamment sur l'évolution de l'épaule et des deux raies situées à 160 cm^{-1} et 460 cm^{-1} . De plus ces changements semblent être liés à la température absolue qui est différente dans les deux cas. Ce processus de diffusion a été par ailleurs, observé par Prater et al (1981) et attribué à la diffusion induite par impureté.

II-1-3/ Spectres Raman en fonction de T pour $x = 0.8 \%$,
 $x = 1.2 \%$, et $x = 2 \%$

a/ Résultats pour $T \geq 300K$

Les figures (C-II-5), (C-II-6) et (C-II-7) représentent le comportement en fonction des hautes températures ($300K \leq T \leq 700K$) des spectres Raman pour les échantillons KTN à 0.8% , 1.2% , et 2% de Nb.

Nous retrouvons les mêmes structures $S1$ et $S7$ aux positions en fréquence sensiblement égales. Par ailleurs, l'intensité diffusée des différentes raies est en bon accord avec les facteurs de température liés au processus de diffusion du second ordre. En effet, le processus somme du second ordre dépend du facteur $1 + n_1 + n_2 + n_1 \cdot n_2$, où n est le facteur de Bose-Einstein et $(1,2)$ sont les indices de mode.

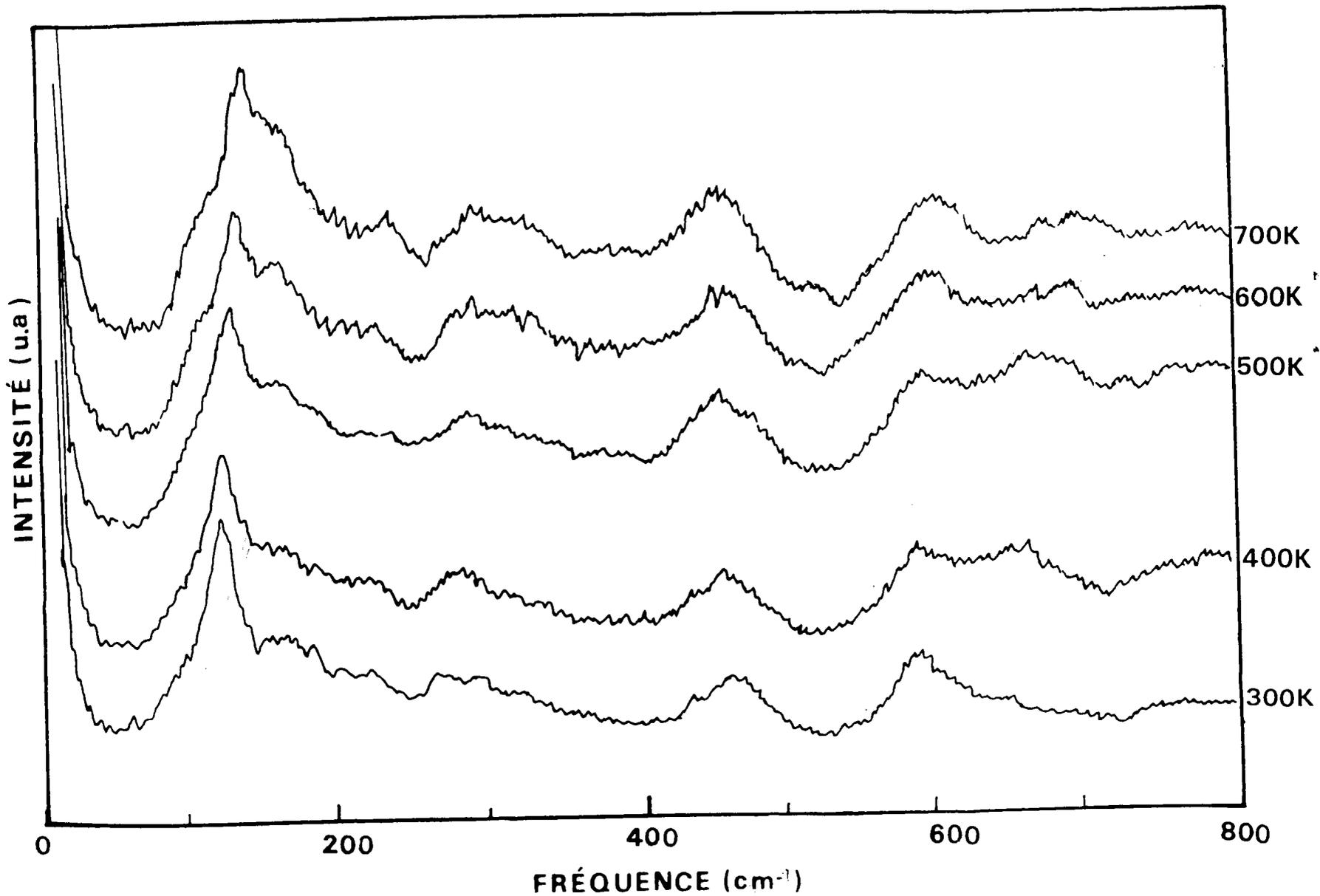


Fig. (C-II-5) : Spectres Raman en fonction des hautes températures ($300 \leq T < 700\text{K}$) pour $x = 0.8\%$ et pour la symétrie A_{1g} .

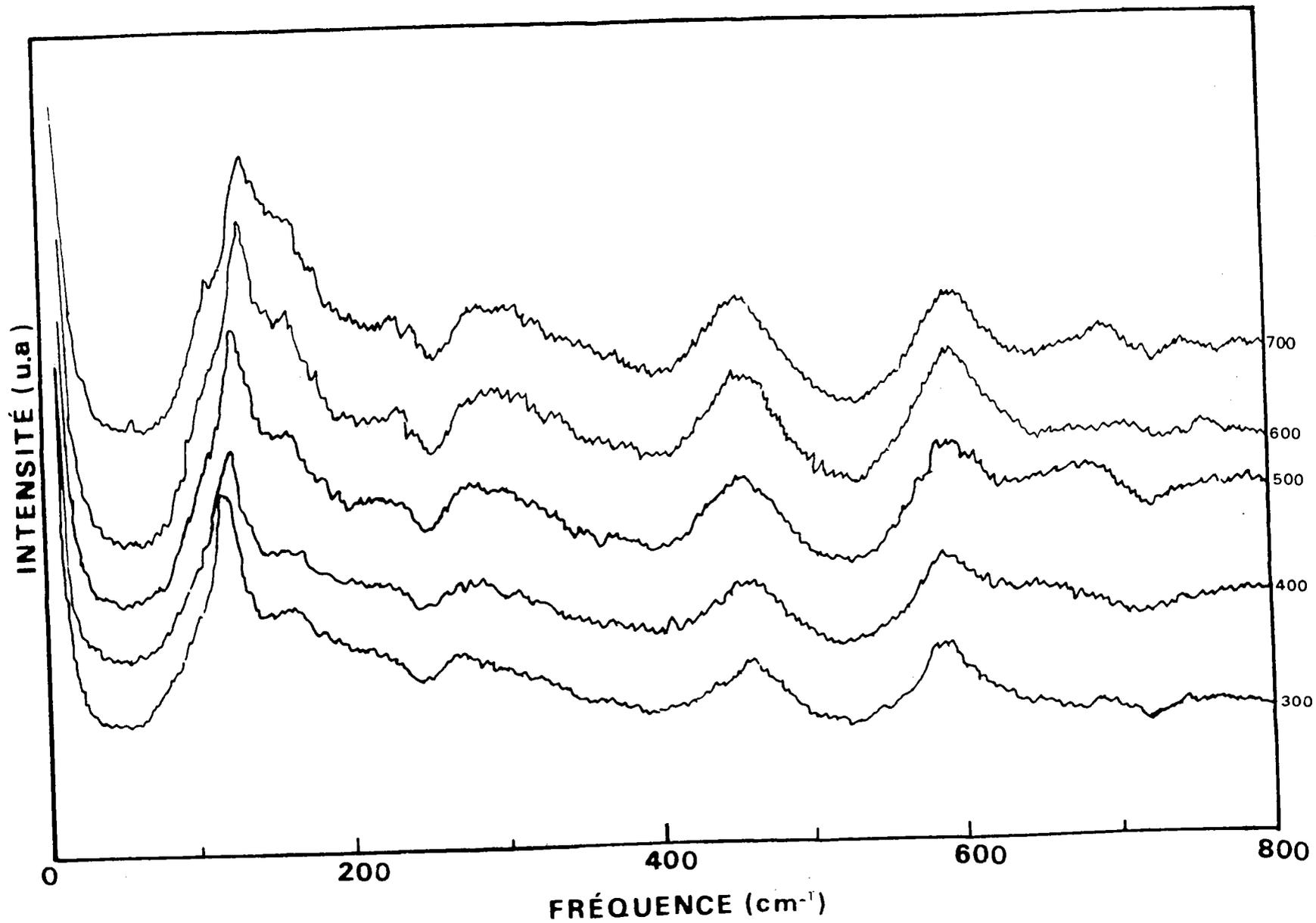


Fig. (C-II-6) : Spectre Raman en fonction des hautes températures ($300\text{K} < T < 700\text{K}$) pour $x = 1.2\%$ et pour la symétrie A_{1g} .

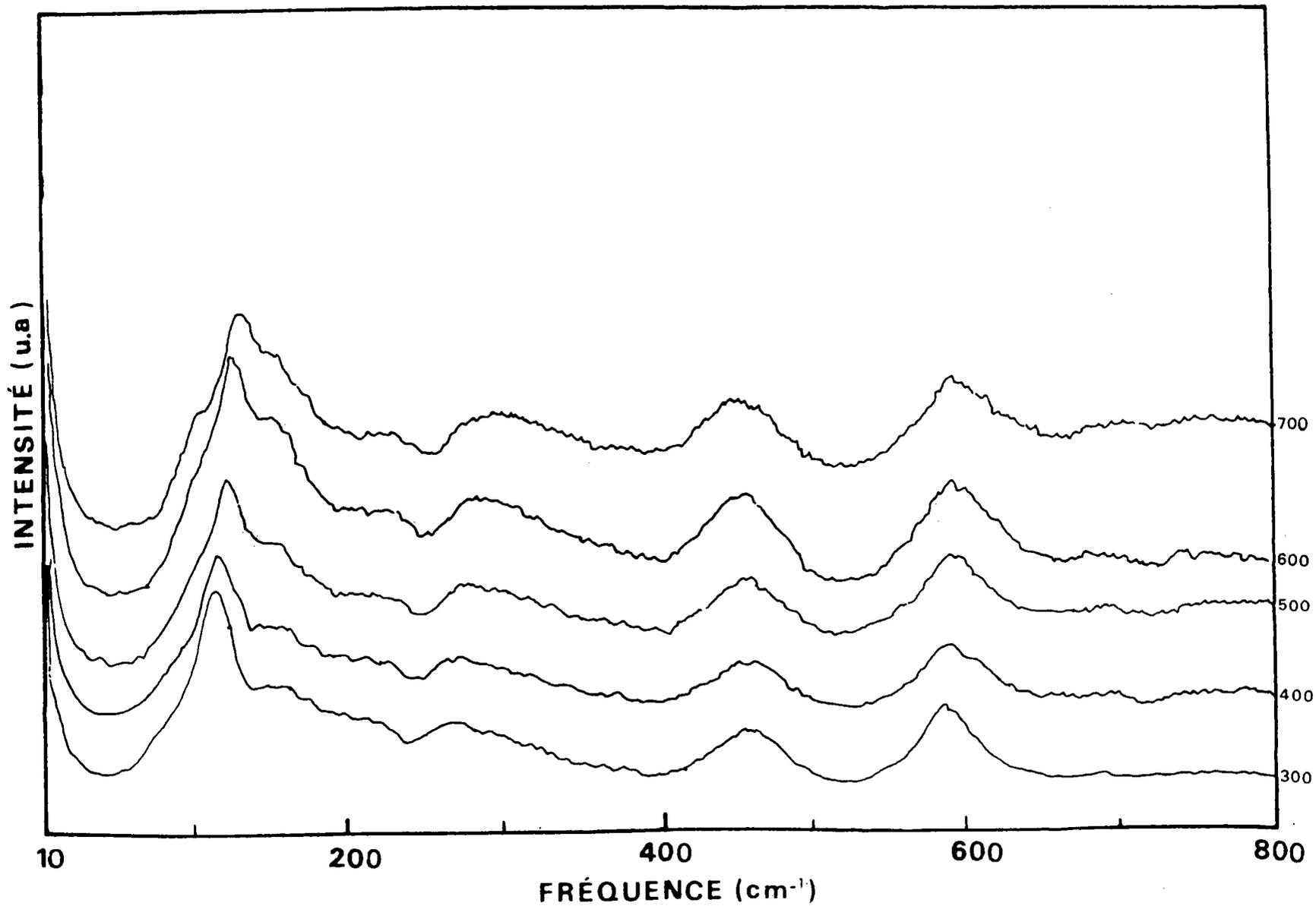


Fig. (C-II-7) : Spectres Raman en fonction des hautes températures ($300\text{K} \leq T \leq 700\text{K}$) pour $x = 2\%$ et pour la symétrie A_{1g} .

De la même manière, le processus de différence s'exprime comme $n_1 \cdot n_2 + n_2$. Or, si la température croît, ce facteur de température suit la même variation, si bien que toutes les intensités relatives des structures S1 à S7 croissent avec un faible déplacement en fréquence. Nous observons aussi un élargissement de ces structures avec la température, particulièrement le pic intense 2TA(X). Un bruit de fond, relativement important se manifeste aux températures hautes, dû à des diffusions provenant du four. Aux hautes températures la raie située à 160 cm^{-1} s'élargit considérablement et se confond avec le pic 2TA(X) dont la fréquence augmente. De même que la diffusion quasiélastique de la raie centrale s'élargit en fonction des hautes températures pour un cristal donné

b/ Résultats pour $T \leq 300\text{K}$

Les résultats obtenus à basses températures ($T_c < T \leq 300\text{K}$) dans la phase paraélectrique sont représentés dans les figures (C-II-8), (C-II-9) et (C-II-10), toujours pour les mêmes échantillons.

Pour des températures proches de T_c , l'épaulement précédemment signalé, au dessous du pic basse énergie 2TA(X) apparaît. Celle-ci se déplace en fréquence en s'approchant de T_c . Nous rappelons que la même structure avait été observée (Prater et al 1981) attribuée à une diffusion induite par impureté du mode ferroélectrique TO_1 . La dépendance du mode mou est maintenant bien connue dans la phase cubique par mesure hyper-Raman (Kugel et al 1984). Par conséquent cette dernière hypothèse peut être écartée. Nous l'attribuons à la diffusion du second ordre faisant intervenir le mode TO_1 , comme nous allons le montrer par le calcul.

La position en fréquence de l'épaulement et sa dépendance en température soutiennent, dans les trois investigations, le caractère du second ordre.

Dans les trois échantillons, la fréquence du pic S1 décroît en fonction des basses températures à partir de 120 cm^{-1} à l'ambiante jusqu'à 95 cm^{-1} aux températures proches de T_c .

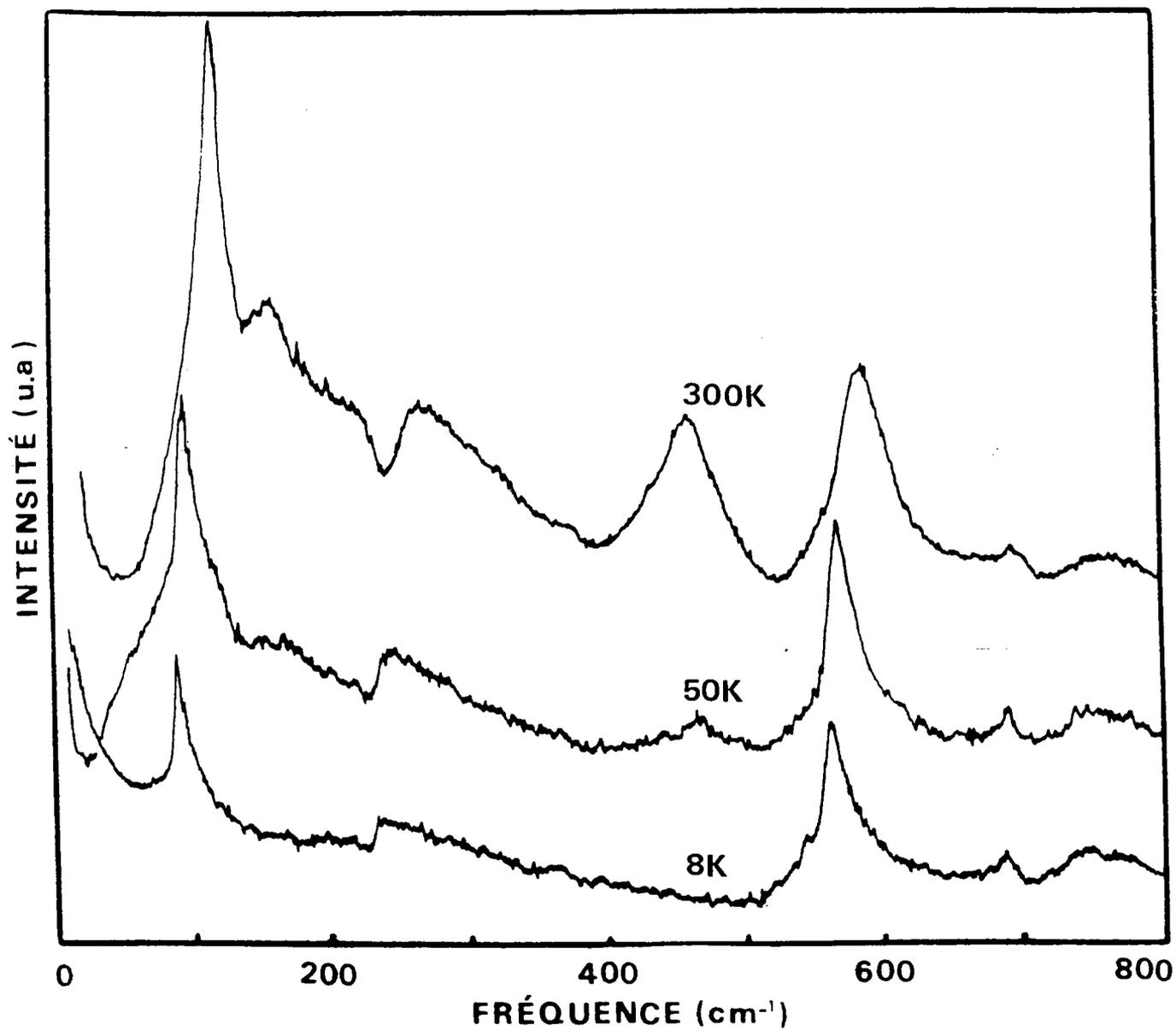


Fig. (C-II-8) : Spectres Raman en fonction des basses températures au dessus de T_c ($T_c < T \leq 300K$) pour $x = 0.8$ % et pour la symétrie A_{1g} .

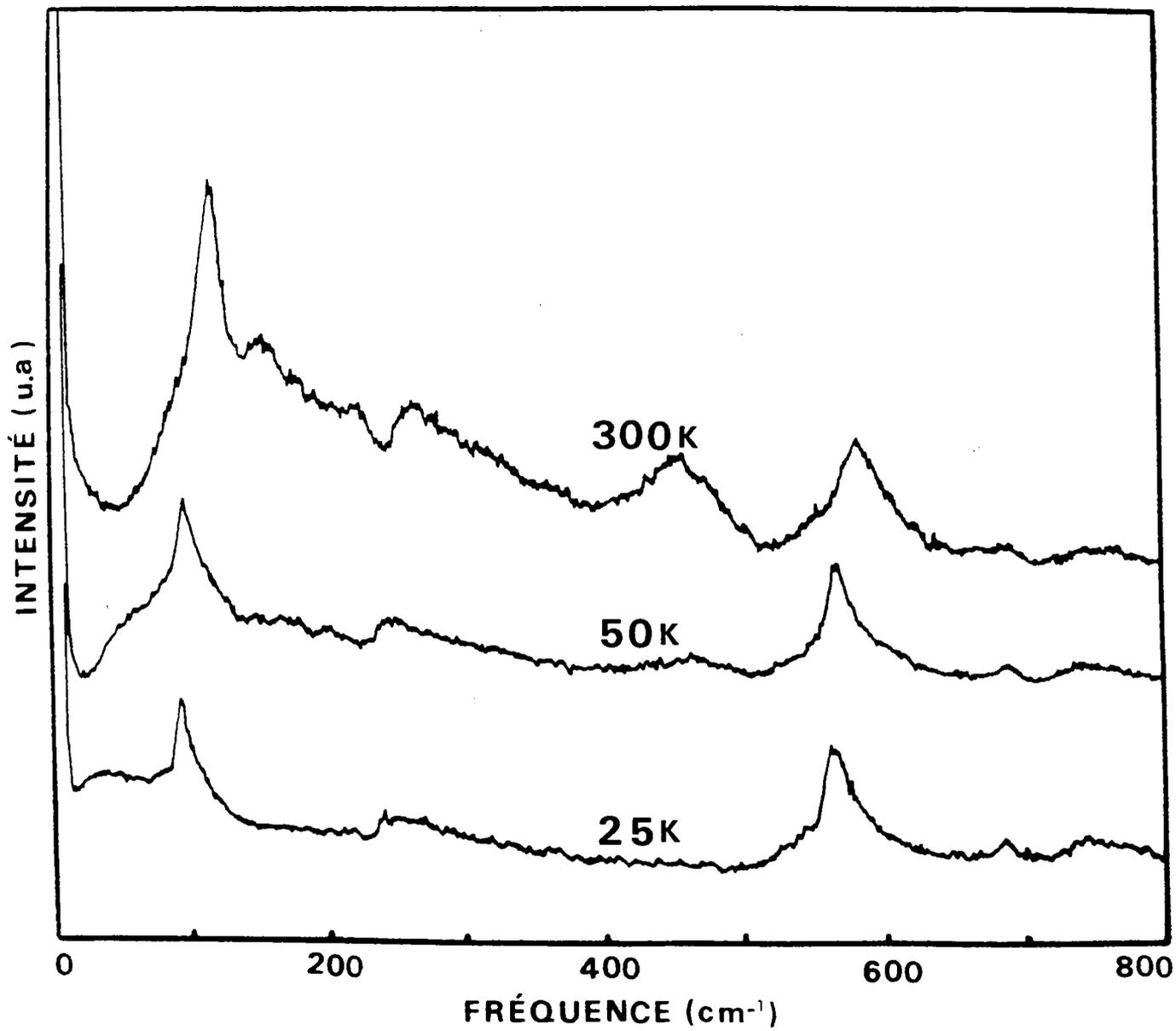


Fig. (C-II-9) : Spectres Raman en fonction des basses températures au dessus de T_c ($T_c < T \leq 300\text{K}$) pour $x = 1.2\%$ et pour la symétrie A_{1g} .

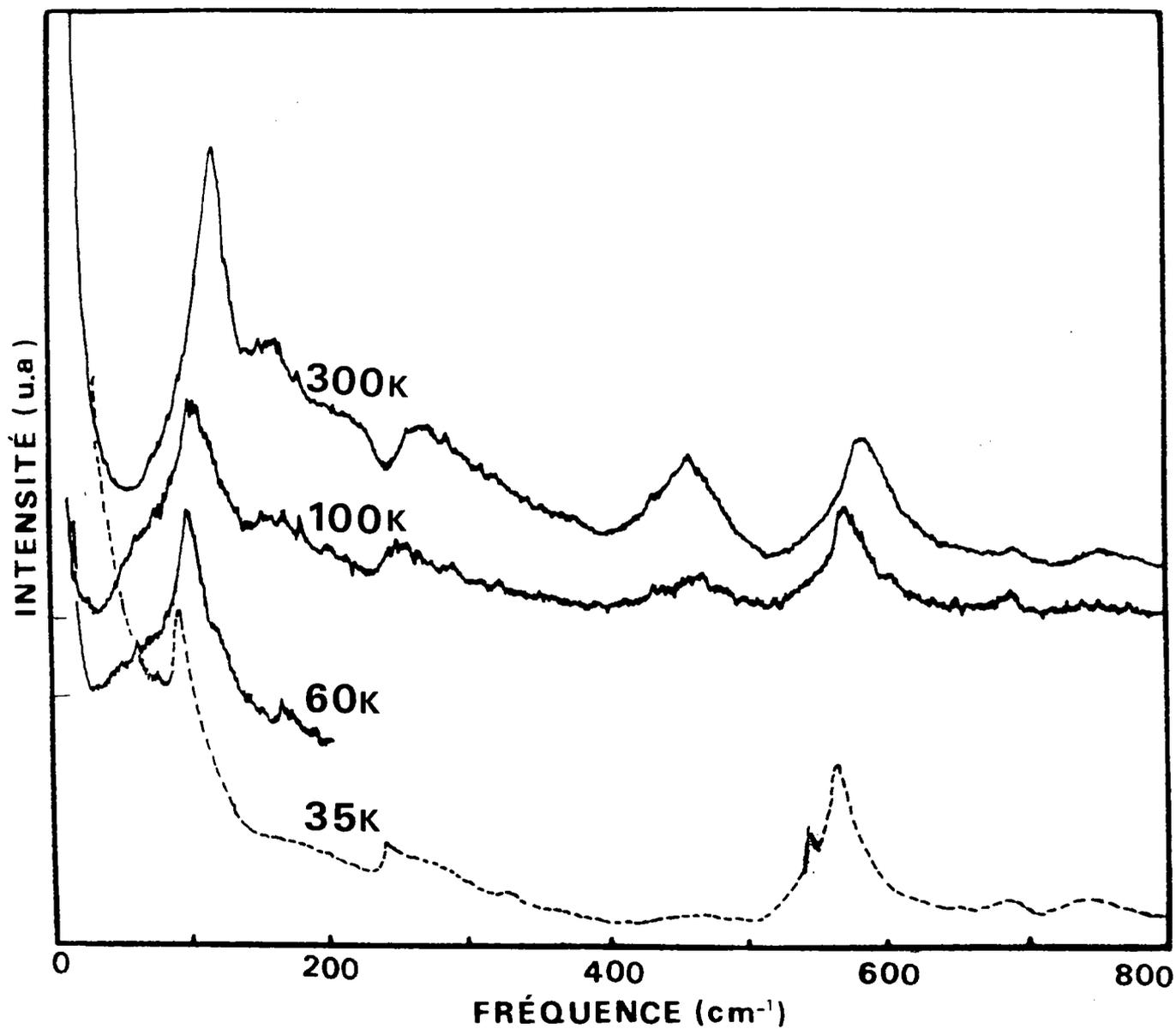


Fig. (C-II-10) : Spectres Raman en fonction des basses températures au dessus de T_c ($T_c < T \leq 300\text{K}$) pour $x = 2\%$ et pour la symétrie A_{1g} .

Par ailleurs, le facteur de température relatif au processus de différence est $n_1 n_2 + n_2$, tend vers zéro si T décroît vers les basses températures. Les structures correspondant à ce processus, se situent à S_2 (160 cm^{-1}) et S_4 (460 cm^{-1}) montrent une intensité devenant très faible aux basses températures comme l'illustrent clairement nos résultats. Enfin le reste des structures décroît de façon considérable en intensité relative aux températures basses.

II-2/ Résultats pour hautes concentrations en Nb ($x \geq 9 \%$)

II-2-1/ Etude systématique en fonction de T

Les figures (C-II-11) et C-II-12) représentent l'évolution des spectres Raman dans la gamme haute température ($300 \leq T \leq 700\text{K}$) pour les composés KTN avec $x = 9 \%$ et $x = 21 \%$ respectivement.

Nous observons toujours les mêmes structures S_1 à S_7 qui apparaissent aux mêmes fréquences avec néanmoins, un déplacement vers les énergies supérieures à la raie intense $2TA(X)$. Comme pour les basses concentrations, l'intensité des pics S_2 (160 cm^{-1}) et S_4 (460 cm^{-1}) suit la même variation que le facteur de température $n_1 n_2 + n_2$ décrivant le processus de différence à deux phonons.

Les résultats sur KTN à $x = 9 \%$, ne révèlent aucune raie à 200 cm^{-1} dans toute la gamme de température comme l'a été signalée par Yacoby (1978) sur un KTN à $x = 6 \%$ de Nb. L'épaulement situé dans la région basse fréquence est couplé à la raie intense $2TA(X)$. Ceci est confirmé par les résultats hyper-Raman (Kugel et al 1984) sur les mêmes échantillons qui montrent un amortissement important du mode ferroélectrique pour des concentrations croissantes. La largeur de cette structure est due, au suramortissement du mode mou TO_1 par rapport aux concentrations basses. Les autres raies restent, néanmoins, situées approximativement aux mêmes fréquences pour toutes les températures. Comme nous l'avons signalé précédemment, un fond continu se manifeste aux hautes températures.

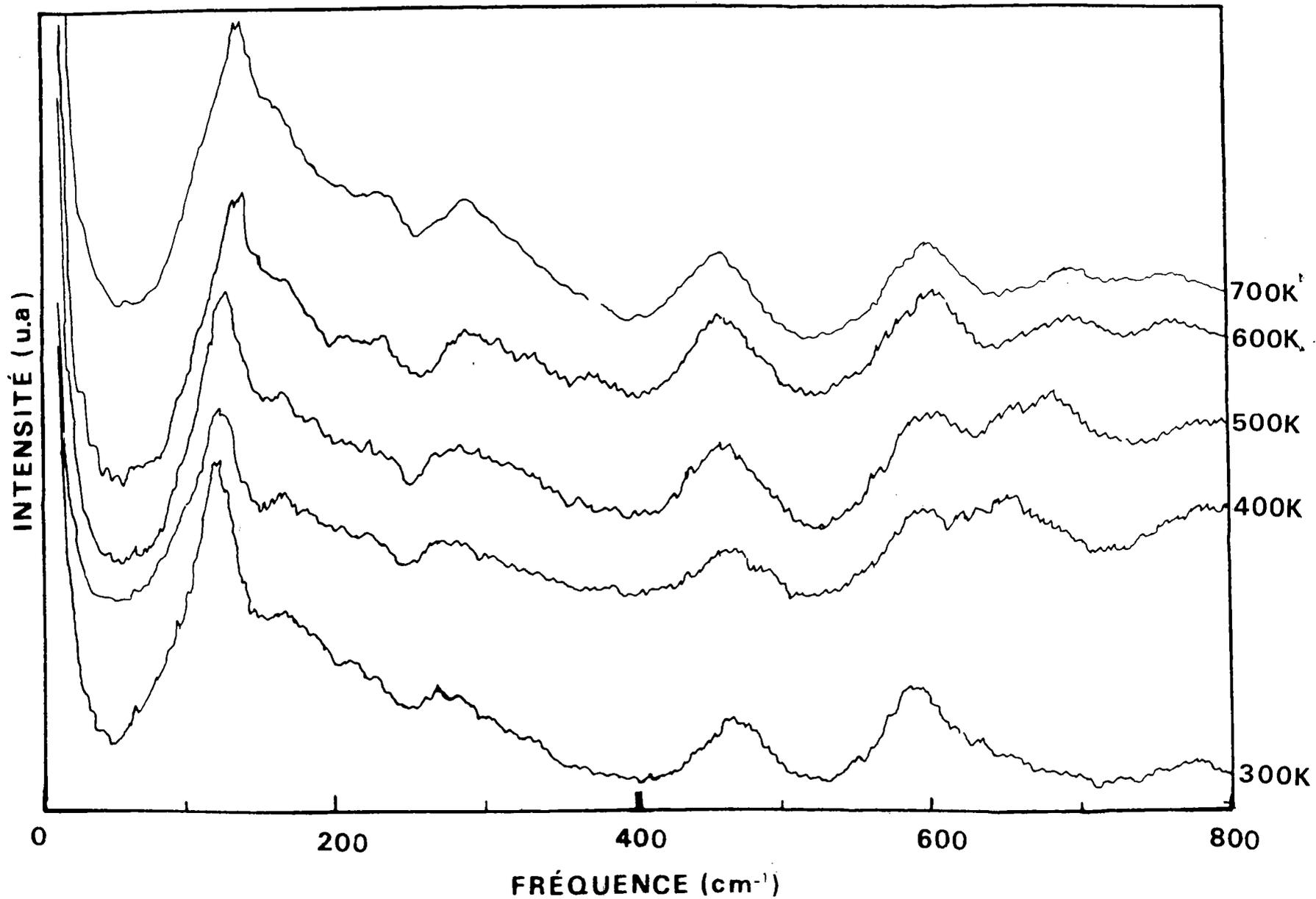


Fig. (C-II-11) : Spectres Raman en fonction des hautes températures ($300\text{K} \leq T \leq 700\text{K}$) pour $x = 9\%$ et pour la symétrie A_{1g} .

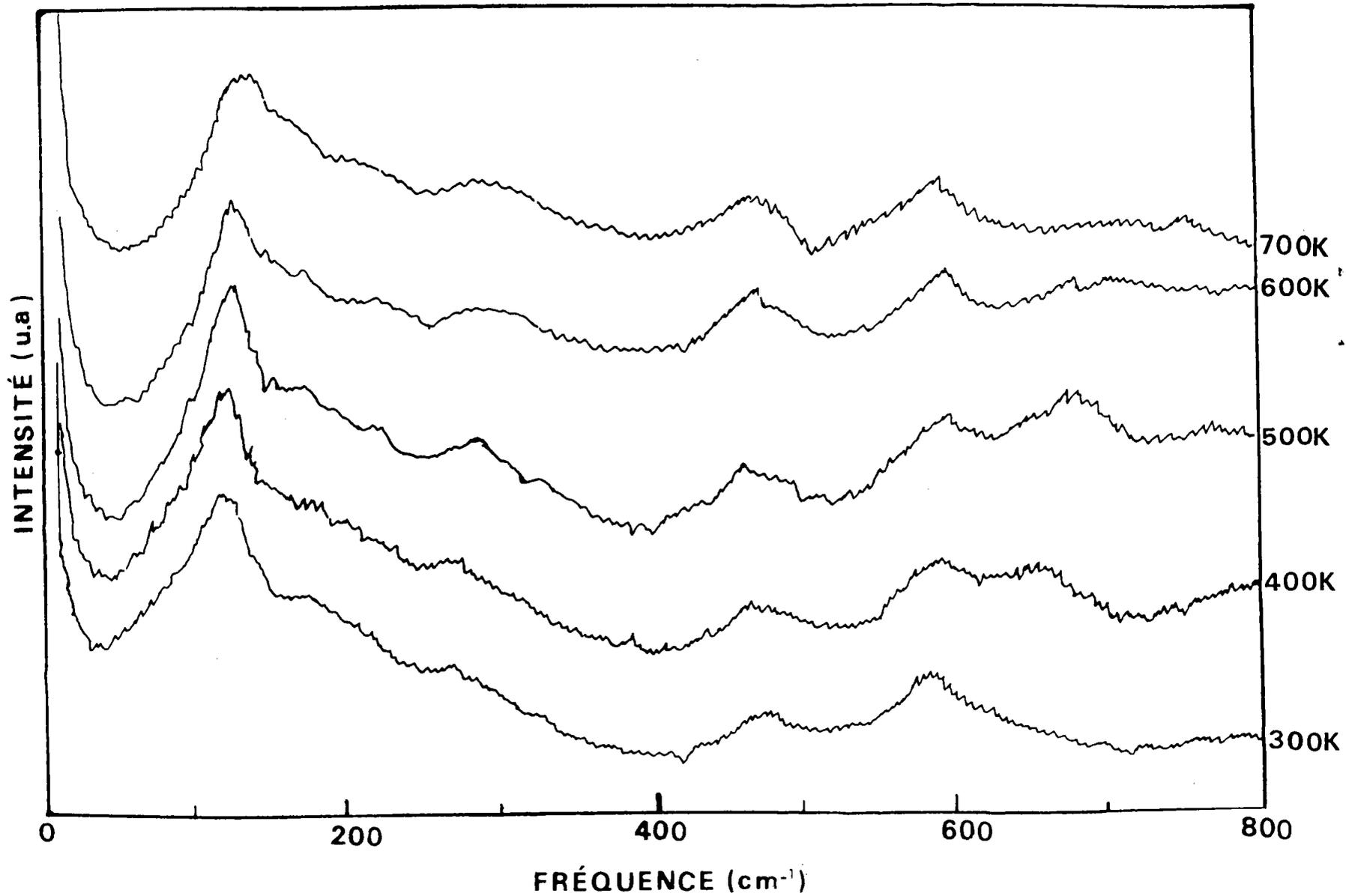


Fig. (C-II-12) : Spectres Raman en fonction des hautes températures ($300\text{K} \leq T \leq 700\text{K}$) pour $x = 21\%$ et pour la symétrie A_{1g} .

La figure (C-II-13) représente les spectres Raman en fonction des basses températures ($T_C < T \leq 300K$) pour KTN avec $x = 21 \%$. On note une diminution importante de l'intensité relative du pic intense $2TA(X)$ et de l'ensemble des raies. Les deux structures $S9$ et $S4$ deviennent très faibles en intensité puisqu'elles sont assignées au processus différence. De même, la position en fréquence de la raie $2TA(X)$ varie en diminuant la température.

II-2-2/ Analyse des résultats en fonction de la concentration
($x = 9 \%$, $x = 21 \%$, $x = 36 \%$)

Nous abordons maintenant l'analyse des résultats en fonction des hautes concentrations (9% , 21% et 36%) de Nb à température ambiante qui sont présentés dans la figure (C-II-14)

Par ailleurs l'ensemble des structures s'élargit considérablement en fonction de la concentration en particulier les pics $S2$, $S3$ et $S4$. La forte concentration en Nb (ex. 36%) semble jouer un rôle important dans le résultat Raman car à cette proportion l'allure du spectre se modifie. En effet les raies qui subsistent sont localisées aux fréquences de 100 cm^{-1} et 548 cm^{-1} respectivement. En plus nous observons la disparition progressive en fonction de x , les structures larges entre 600 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . D'autre part, les concentrations en Nb croissantes contribuent remarquablement à une large diffusion quasiélastique de la raie centrale et un fond continu important. De ce fait l'allure du spectre dans cette gamme de concentration ressemble à celle de KNbO_3 pur.



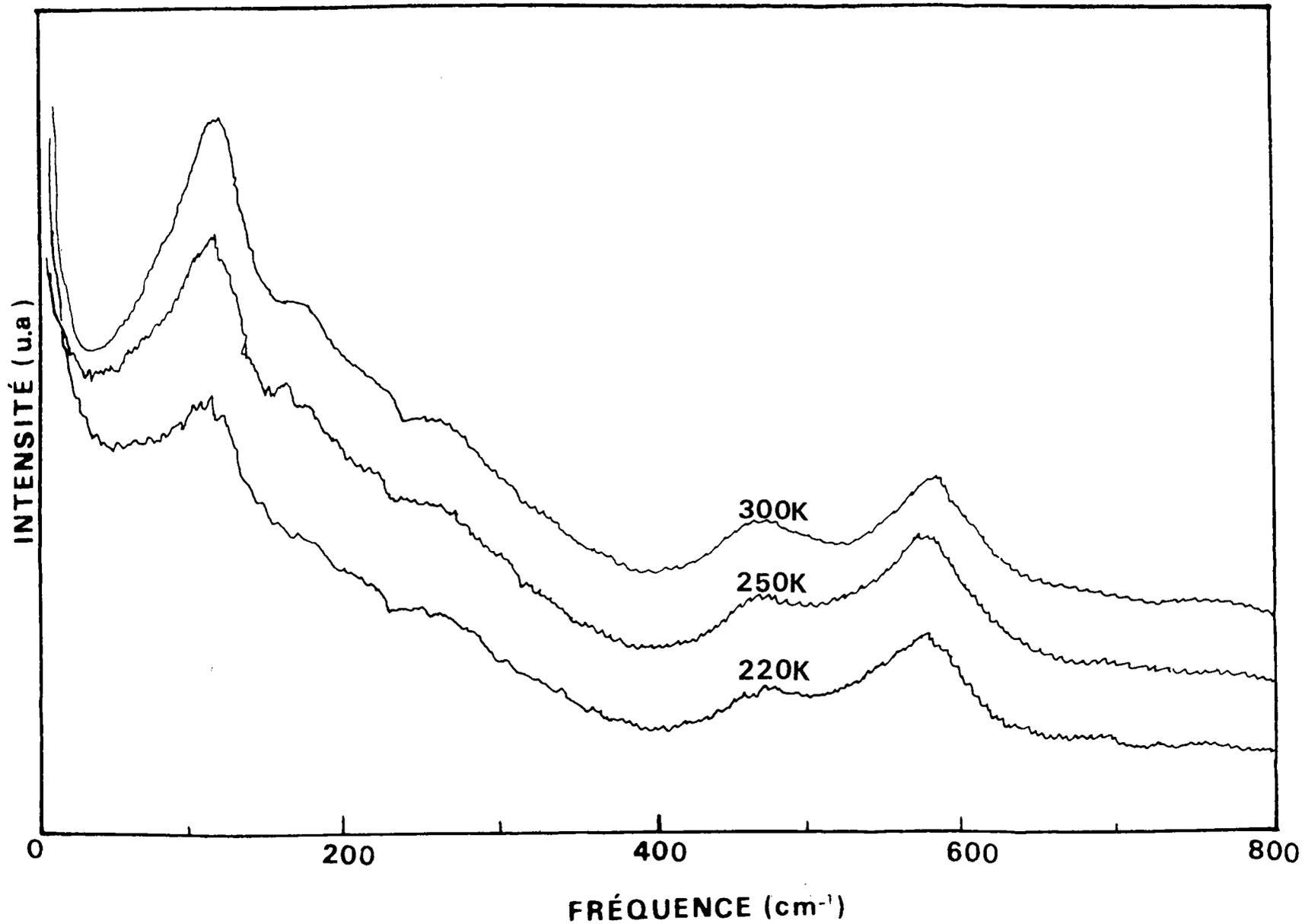


Fig. (C-II-13) : Spectres Raman pour $x = 21\%$ en fonction des basses températures, au dessus de T_c ($T_c < T \leq 300\text{K}$) pour la symétrie A_{1g} .

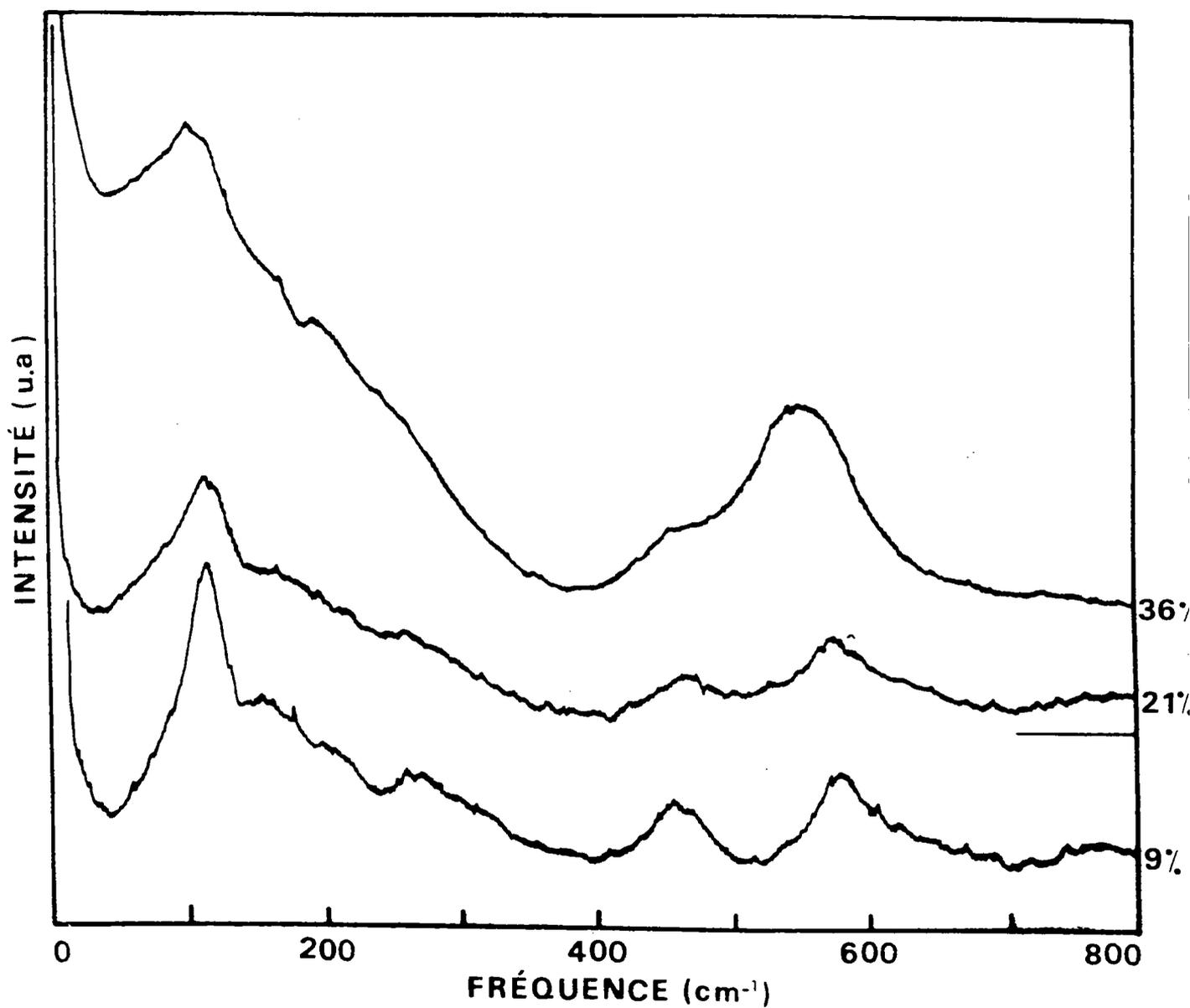


Fig. (C-II-14) : Spectres Raman en fonction des hautes concentrations en Nb ($x = 9\%$, 21% , et 36%) à $T = 300\text{K}$ pour la symétrie A_{1g} .

CHAPITRE D

RESULTATS DE CALCUL

I/ Dynamique cristalline

I-1/ Méthode de calcul

I-1-1/ Description détaillée du modèle

Nous décrivons dans ce paragraphe le modèle de dynamique que nous avons appliqué au système KTN. Ce modèle suppose que la polarisabilité des ions et plus particulièrement celle des ions oxygènes joue un rôle important dans le mécanisme des transitions de phase (Migoni et al 1976, Kugel et al 1986).

Le modèle construit pour la phase cubique est utilisé pour reproduire l'évolution en température des courbes de dispersion de phonons. Par ailleurs, nous savons que dans l'approximation harmonique, la fréquence du phonon mou est imaginaire puisque les forces à courte-portée sont compensées par les forces électrostatiques dans le cas anharmonique. Le phonon mou est stabilisé par une diminution des forces à longue portée. Dans le cas des KTN conformément aux idées déjà explicitées au chapitre B, nous choisissons d'intégrer la contribution anharmonique dans le potentiel d'interaction coeur-coquille de l'ion oxygène.

Mise à part la polarisabilité de l'oxygène, le modèle est le même que celui utilisé par Cowley (1964) et Stirling (1972). Il inclut les forces courte-portée axialement symétriques qui couplent la coquille de chaque oxygène à ses voisins A, B et O où B (Ta ou Nb). Les deux ions A et B sont considérés isotropiquement polarisables et chacun d'eux possède une charge Y de la coquille et la constante de couplage coeur-coquille k. Cependant la polarisabilité de l'oxygène dépendant fortement de son environnement cristallin, deux constantes de force coeur-coquille sont considérées pour cet ion : k_{OB} pour le déplacement coeur-coquille le long de ses voisins B et k_{OA} pour ceux situés dans le plan où l'oxygène est entouré par ces quatre ions voisins A.

D'une façon générale l'anharmonicité du quatrième ordre dans les déplacements coeur-coquille de l'ion O^{2-} comprendront 4 paramètres indépendants : k_{OB} , k_{OB} , k_{OA} et k_{OA} . Néanmoins il a été montré par Migoni et al (1976) dans $SrTiO_3$ et $KTaO_3$ que la prise en compte de l'interaction k_{OB} seule donne un accord satisfaisant avec le spectre Raman et le comportement en température des modes basses fréquences.

a/ Constante de couplage à courte-portée

On distingue dans la phase paraélectrique trois types d'interaction : le couplage entre les ions A(K) et O, les couplages entre les ions B(Ta ou Nb) et O, enfin le couplage entre les oxygènes appartenant à deux sites différents. On aura donc six paramètres d'interaction à courte-portée (deux par type d'interaction) : A_{O-B} , B_{K-O} , A_{B-O} , B_{B-O} , A_{O-O} et B_{O-O} (voir figure D-I-a).

D'autre part cette partie harmonique est spécifiée par la charge du coeur et de la coquille des ions : Z_K , Z_B , Y_K , Y_B , et Y_O .

Les valeurs numériques des paramètres harmoniques du modèle utilisé dans nos calculs ont été obtenus par Migoni et al (1985) par ajustement complet sur les courbes de dispersion de phonons expérimentales dans $KTaO_3$ dans les trois directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Ces paramètres sont mentionnés dans le tableau (D-I-1a).

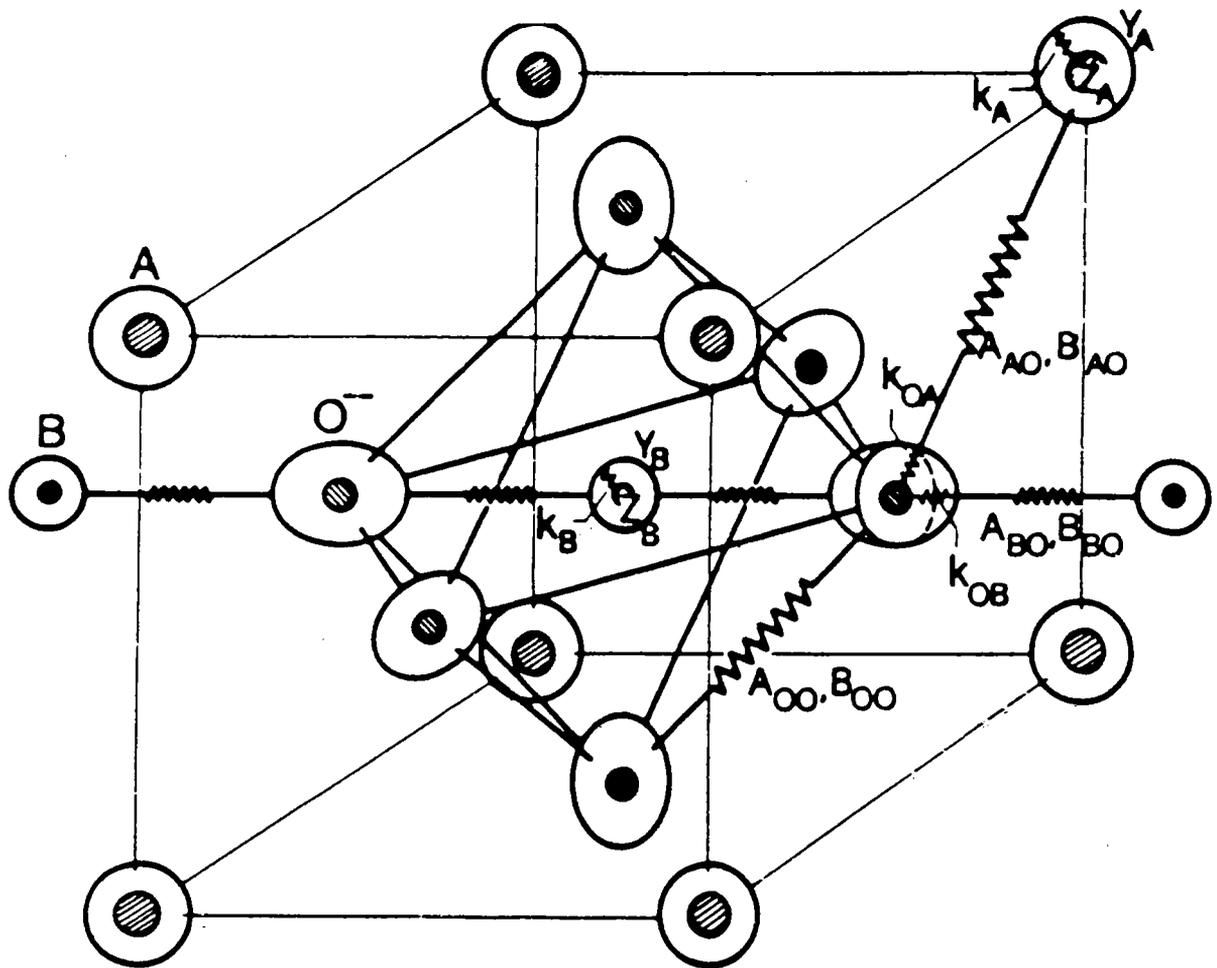


Fig. (D-I-a) : Modèle en couches électroniques de Migoni (1976).

Les paramètres du modèle sont illustrés graphiquement :

6 constantes de forces interioniques ($A_{AO}, B_{AO}, A_{BO}, B_{BO}, A_{OO}, B_{OO}$), 2 charges ioniques (Z_A, Z_B), 3 charges de couches électroniques (Y_A, Y_B, Y_O) et 4 constantes de couplages intraioniques (k_A, k_B, k_{OA}, k_{OB}).

Paramètres d'interactions courte portée (Unité : $e^2/2v$)							
A_{A-O}	B_{A-O}	A_{B-O}	B_{B-O}	A_{O-O}	B_{O-O}		
14.65	- 1.01	359.0	- 68.0	3.22	1.085		
Charges du coeur et la coquille (Unité : e)					Couplage coeur-coquille (Unité : e^2/v)		
Z_A	Z_B	Y_A	Y_B	Y_O	k_A	k_B	k_{OA}
0.82	4.84	- 0.419	7.83	- 3.01	1000	1283	410

Tableau (D-I-1a)

b/ Contribution anharmonique

En raison de sa forte dépendance avec son environnement, la polarisabilité de l'ion O^{2-} est anisotrope et non linéaire. Deux paramètres de couplage coeur-coquille sont considérés : k_{OK} qui est l'interaction harmonique dans le plan O-K et k_{OB} qui est l'interaction dans la direction des ions B (Ta ou Nb). Cette dernière interaction est composée d'une partie linéaire k_{OB}^2 et d'une contribution du 4ème ordre k_{OB}^4 qui correspond au terme $k_{OB} B$ du développement anharmonique général.

Notre hypothèse de base consiste à garder les paramètres harmoniques constants quelle que soit la température et la concentration en Nb pour l'ensemble des calculs. Par contre le seul paramètre variable en fonction de T et de x se sera k_{OB} . Car toutes les branches de dispersion restent pratiquement constantes, à l'exception la branche molle TO_1 dans la direction critique (Δ).

I-1-2/ Procédure de calcul

a/ Modèle de la polarisabilité tridimensionnelle

Le potentiel d'interaction peut être développé en termes de déplacements relatifs de la coquille comme :

$$\phi_{OK} = \frac{1}{2} k_{OB}^{(2)} \sum_{l,\alpha} W_{\alpha}^2 \left(\begin{matrix} l \\ \alpha \end{matrix} \right) \quad (D-I-1)$$

$$\phi_{OB} = \frac{1}{2} k_{OB}^{(2)} \sum_{l,\alpha} W_{\alpha}^2 \left(\begin{matrix} l \\ \alpha \end{matrix} \right) + \frac{1}{4!} k_{OB}^{(4)} \sum_{l,\alpha} W_{\alpha}^4 \left(\begin{matrix} l \\ \alpha \end{matrix} \right) \quad (D-I-2)$$

où O_{α} dénote les ions oxygènes suivant l'axe (X, Y, Z)

Dans l'approximation auto-consistante la matrice harmonique coeur-coquille est renormalisée par :

$$\Delta_{\alpha\beta}^{XX'} = \frac{1}{2} k_{OB}^{(4)} \langle W_{OB}^2 \rangle_T \delta_{\alpha\beta} \delta_{\chi\alpha\alpha} \delta_{\chi'\alpha\alpha} \quad (D-I-3)$$

où $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$ est la moyenne thermique des déplacements de l'oxygène dans la direction B :

$$\langle W_{OB}^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2m_0} \sum_{qj} \frac{f_{\alpha}^2(o/\vec{q})}{\omega(\vec{q}, j)} \coth \left\{ \frac{\hbar\omega(\vec{q}, j)}{2k_B T} \right\} \quad (D-I-4)$$

Les \vec{f}_{α} sont les vecteurs propres de la coquille donnés par (Cowley 1964)

$$\vec{f}(\vec{q}, j) = -M^{-1/2} \cdot S^{-1} \cdot T^+ \cdot M^{-1/2} \vec{e}(\vec{q}, j) \quad (D-I-5)$$

où M est la matrice des masses S et T sont les matrices connues, décrites dans le modèle et $\vec{e}(\vec{q}, j)$ sont les vecteurs propres de la matrice dynamique.

La moyenne thermique $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$ nous permet d'exprimer la dépendance en température de l'interaction $k_{OB}(T)$

$$k_{OB}(T) = k_{OB}^{(2)} + \frac{1}{2} k_{OB}^{(4)} \langle W_{OB}^2 \rangle_T \quad (D-I-6)$$

La partie non linéaire de cette dernière relation est exprimée dans la matrice dynamique :

$$\tilde{D} = \tilde{M}^{-1/2} \left[\tilde{R}_0 - \tilde{T}_0 \cdot (\tilde{S}_0 + \Delta)^{-1} \cdot \tilde{T}_0^+ \right] \tilde{M}^{-1/2} \quad (D-I-7)$$

où R_0 , T_0 et S_0 sont les transformées de Fourier de la matrice de constantes de force harmonique incluant les interactions Coulombiennes.

b/ Ajustement des paramètres $K_{OB}(T)$

La procédure numérique qui a été utilisée dans les calculs est explicitée comme suit :

- (1) Pour chaque concentration x et chaque température T , on calcule la valeur de $k_{OB}(T)$ donnant la fréquence (Kugel et al 1984, Currat et al 1985) du mode mou en accord avec les données expérimentales
- (2) Dans le cadre de la procédure auto-consistante on calcule la moyenne thermique $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$ des déplacements de la coquille de l'ion O^{2-} dans la direction de B et la déduction pour chaque concentration x , les paramètres k_{OB}^2 et k_{OB}^4 (eq. D-I-6)
- (3) On détermine pour chaque valeur de x et T les courbes de dispersion de phonons $\omega(q, j)$ dans toute la zone de Brillouin et les vecteurs propres correspondants au coeur $\vec{e}(\vec{q}, j)$ et $\vec{f}(\vec{q}, j)$.

Les valeurs numériques de k_{OB}^2 (linéaire) et k_{OB}^4 (4ème ordre), paramètres indépendant de la température sont obtenus de façon auto-cohérente. Pour chaque valeur T et une valeur initiale correspondante $K_{OB}(T)$, on calcule les fréquences $\omega(\vec{q}, j)$, les vecteurs propres de déplacement du coeur $\vec{e}(\vec{q}, j)$ et de la coquille $\vec{f}(\vec{q}, j)$ (eq. D-I-5 et D-I-7). On détermine ensuite la moyenne thermique $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$ à l'aide de l'équation (D-I-4). On obtient ainsi, en assemblant toutes les températures considérées un système de n équations du type (D-I-6) à deux inconnues k_{OB}^2 k_{OB}^4 déduites par une procédure de moindres carrés sont alors réinjectées pour chaque température dans l'équation (D-I-6) elles définissent ainsi une nouvelle valeur de $K_{OB}(T)$, elle même introduite dans l'équation de dynamique. On répète cette opération un certain nombre de fois jusqu'à obtenir la convergence de la solution.

I-2/ Résultats de calcul dynamique

I-2-1/ Paramètres obtenus en fonction de x et de T :

$$\omega_0, k_{OB}(T), \langle W_{OB}^2 \rangle_T, \vec{f}(\vec{Q}, j), k_{OB}^{(2)} \text{ et } k_{OB}^{(4)}$$

La figure (D-I-b) montre les données expérimentales du mode mou ferroélectrique qui ont été ajustées par le modèle. Les données entre 0 et 300K sur $KTaO_3$ pur sont les résultats hyper-Raman obtenus par Vogt et al (1984) ceux de KTN avec $x = 0.8 \%$, 1.2% et 2% sont les résultats hyper-Raman de Kugel et al (1984).

Comme mentionné (Kugel et al (1984)), le comportement champ moyen s'étend jusqu'à 30K au dessus de T_c . Au dessous de cette limite les déviations de la loi de Curie-Weiss ont été détectées. D'autre part le régime de Curie-Weiss s'étend jusqu'aux hautes températures. Ceci a été observé par des mesures de réflectivité I.R sur $KNbO_3$ dans la phase cubique par Fontana et al (1984) et sur KTN avec $x = 1.8 \%$ par Rytz et al (1983). Le comportement du mode mou entre 300K et 1300K obtenu par I.R. est représenté dans la partie insérée dans la figure (D-I-b). Seule la région du régime champ moyen a été considérée dans les calculs. les points critiques au voisinage de T_c ont été exclues (régime quantique, déviations ordre-désordre peuvent se manifester) et ceux aux températures très hautes qui peuvent être influencés par un ordre anharmonique de haut degré.

Les résultats de ces calculs, reportés en lignes continues sur la figure (D-I-b), montrent que le comportement du mode mou est adéquatement décrit par le modèle dans toute la gamme de température et de concentration.

Tous ces calculs sont essentiellement basés sur la dépendance en température de la fréquence du mode mou. Néanmoins, dans le but de prouver la validité du modèle, les calculs de courbes de dispersion de phonons ont été faits (en fonction de x et de T) et comparés dans certains cas aux résultats expérimentaux comme nous le verrons plus loin.

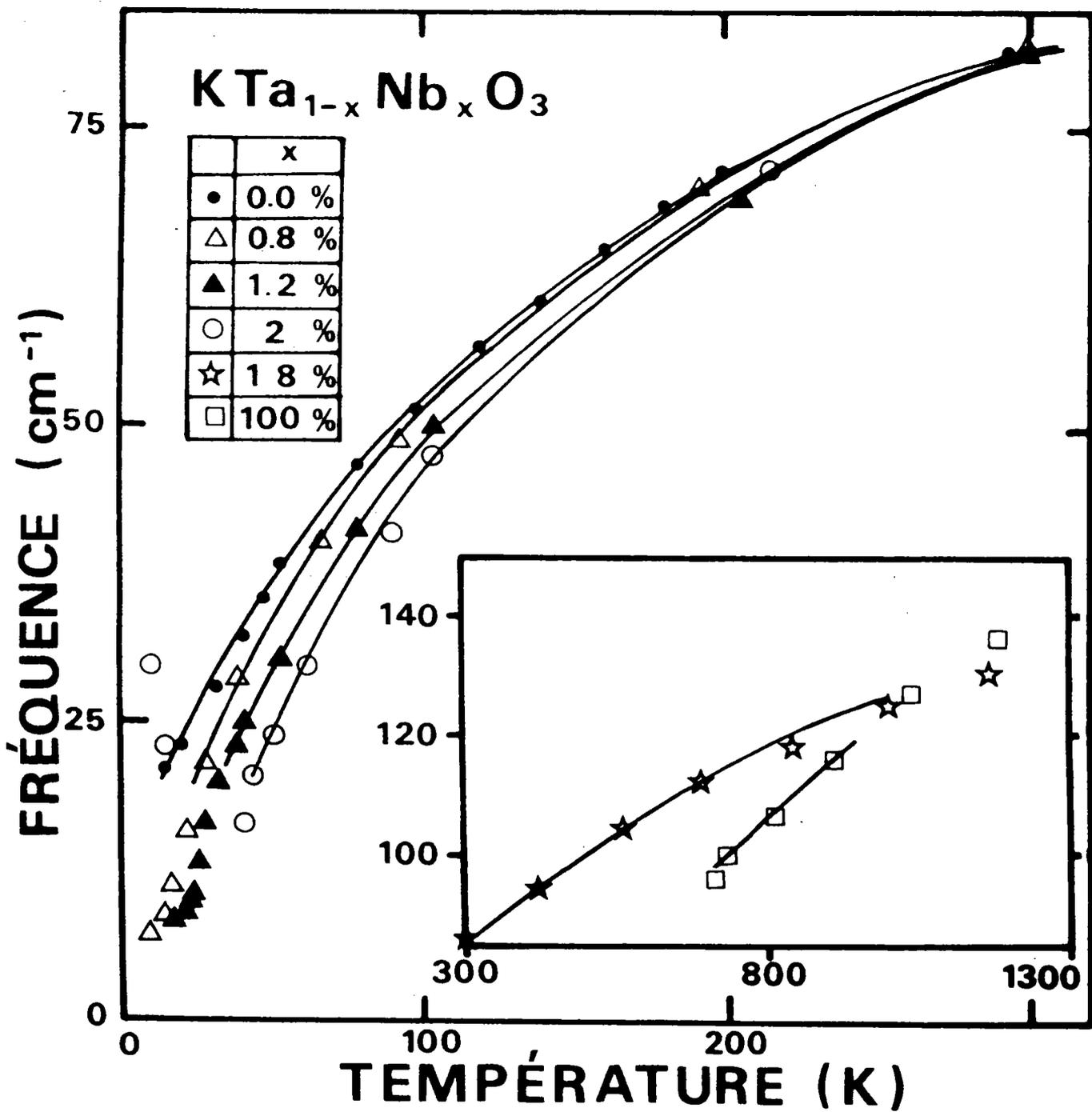


Fig. (D-I-b) : Fréquence du mode ferroélectrique dans le système KTN pour différentes concentrations de Nb en fonction de la température. Les données entre 0K et 300K sont issues des résultats hyper-Raman (Vogt et al 1984), et celles entre 300K et 1300K sont issues des résultats I.R. Les données expérimentales ont été ajustées par le modèle anharmonique (traits pleins).

La fréquence du mode ferroélectrique, pour une température et une concentration donnée, est déterminée par la valeur unique de la polarisabilité $k_{OB}(T)$ (eq. D-I-6) de l'ion oxygène dans la direction B. La dépendance en température de ce paramètre est due à la moyenne thermique dans l'équation (D-I-4). La figure (D-I-c) représente les variations de $k_{OB}(T)$ en fonction de T pour différentes valeurs de x. Le résultat le plus important qui apparaît dans cette figure est pour une température donnée, la décroissance de $k_{OB}(T)$ avec l'augmentation de x. Ceci se traduit par l'augmentation de la polarisabilité globale le long des ions B en substituant le Ta par le Nb. Ce fait est particulièrement évident dans la partie insérée de la figure, où apparaissent les résultats de KTN (1.8 %) et KNbO_3 . Le point unique, dans cette partie insérée, qui correspond aux résultats de neutrons (Yelon et al 1971) sur le cristal KTN (37 %), montre aussi un bon accord.

L'accroissement de la polarisabilité le long de la direction B entraîne une augmentation avec la concentration en Nb, de l'amplitude des déplacements de la coquille de l'oxygène $\vec{f}(\vec{q}, j)$ et par conséquent de la moyenne thermique $\langle w_{OB}^2 \rangle_T$. Ceci est représenté dans la figure (D-I-d). La dépendance en température de $\langle w_{OB}^2 \rangle_T$ est due essentiellement à la fonction cotangente hyperbolique exprimée dans l'équation (D-I-4). D'autre part la moyenne thermique calculée sur la base du cristal KTN avec x = 37 % (Yelon et al 1971) est en bon accord avec l'ensemble des résultats de calcul.

Une autre caractéristique révélée dans ces calculs concerne la forte croissance des vecteurs propres $f_\alpha(o_\alpha)$, pour une concentration donnée, en s'approchant de T_c . Pour illustration nous reportons dans la partie insérée de la figure (D-I-c), le carré des vecteurs de la coquille d'oxygène $f_\alpha^2(o_\alpha/T_{O1})$ le long des chaînes O-B du mode ferroélectrique T_{O1} .

Ce résultat montre clairement que, le mécanisme accompagnant la transition de phase dans le système KTN, est connecté aux déformations anisotropes des densités de charge de l'oxygène et son caractère non-linéaire le long de l'axe ferroélectrique O-B.

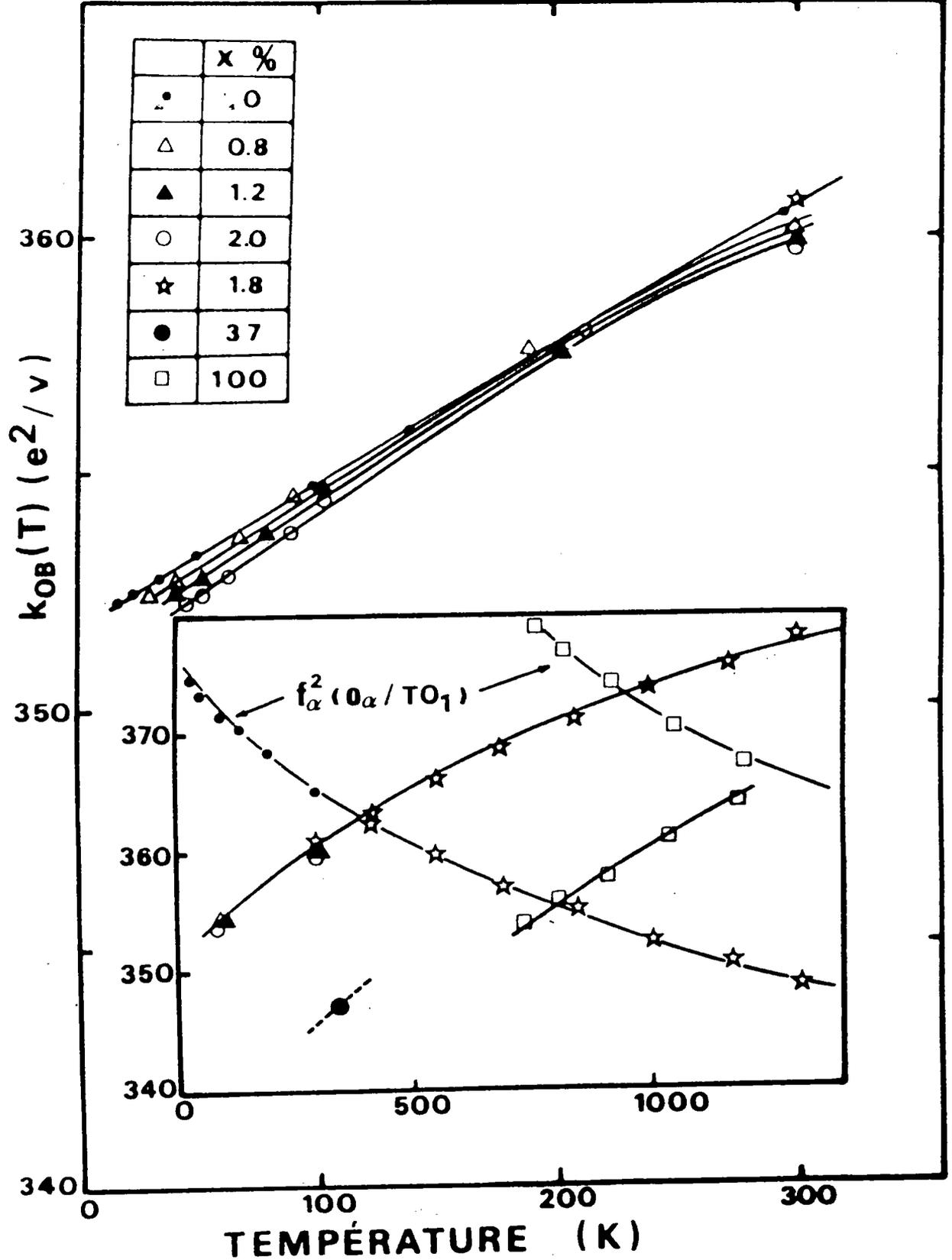


Fig. (D-I-c) : Variation de la constante de couplage coeur coquille $k_{OB}(T)$ dans le système KTN, en fonction de la température pour différentes valeurs de la concentration. Dans la partie insérée on a représenté la variation du carré de l'amplitude des déplacements de la coquille d'oxygène $f_{\alpha}^2(O_{\alpha}/TO_1)$ pour le mode optique TO_1 en fonction de la température.

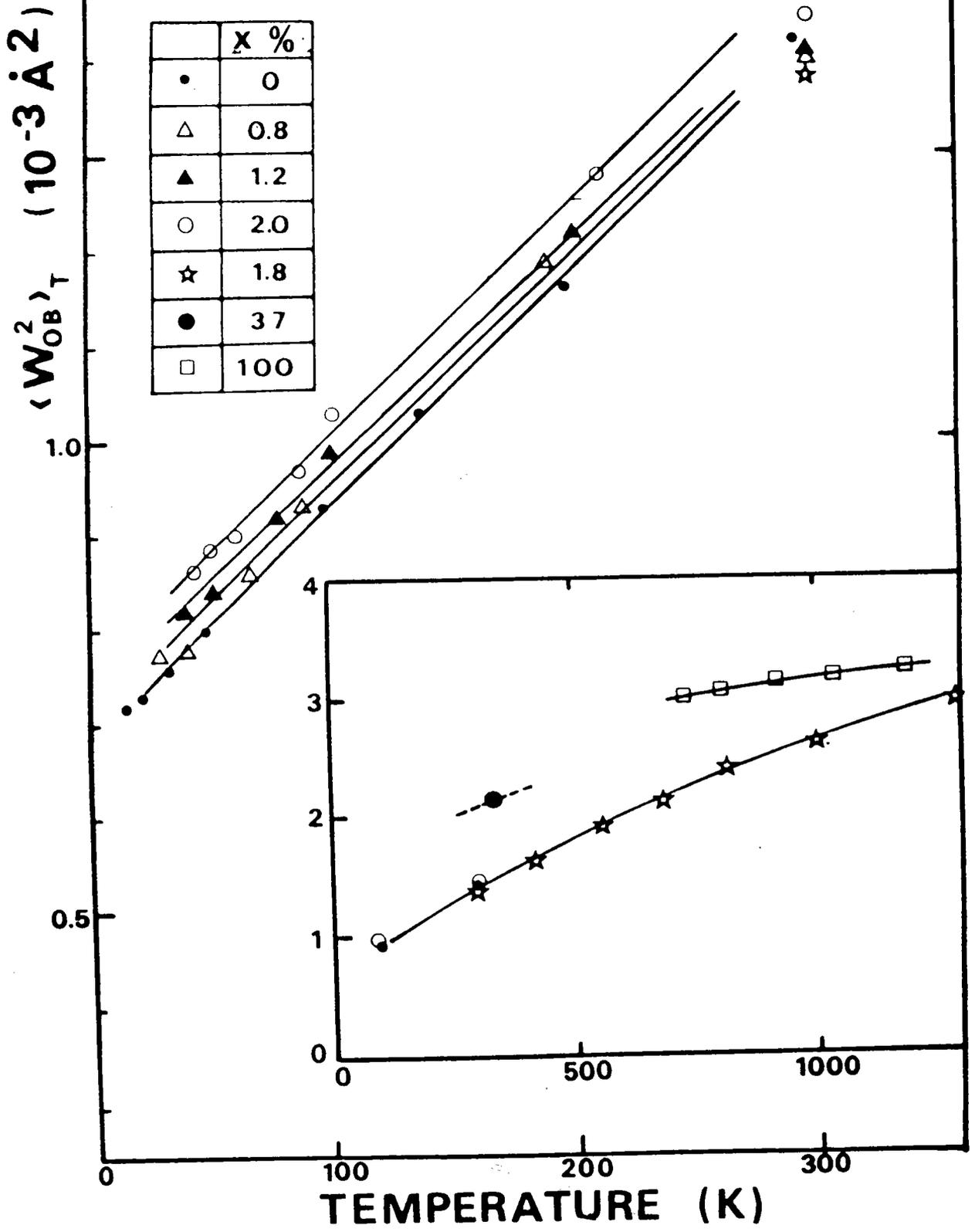


Fig. (D-I-d) : Evolution en fonction de la température de la moyenne thermique $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$, pour différentes concentrations en Nb.

La connaissance de la dépendance en température pour chaque concentration x , de $k_{OB}(T)$ et $\langle w_{OB}^2 \rangle_T$, permet l'estimation par une procédure de moindre carré, du paramètre linéaire k_{OB}^2 et de la contribution non linéaire k_{OB}^4 . La dépendance en x de ces deux paramètres est montrée dans la figure (D-I-f). La contribution linéaire décroît très faiblement à partir de $340(e^2/v)$ jusqu'à 270. Par contre, la partie non linéaire augmente considérablement de $2.4 (10^4 e^2/vA^2)$ à 5.6. Il s'avère que l'introduction de Nb dans $KTaO_3$ déstabilise le nuage électronique de l'ion O^{2-} et accroît le caractère non linéaire du système. Plus précisément, les densités d'électrons externes $2p^6$ de l'ion O^{2-} sont fortement délocalisées le long des chaînes O-B (O-Ta et O-Nb). Ces densités peuvent facilement relaxer en réponse aux déplacements des ions voisins ce qui produit une variation dans l'accumulation des charges entre les ions. Ce phénomène peut être interprété comme un changement dans l'hybridation des fonctions d'ondes O $2p$ avec celles $5d$ de Ta ou $4d$ de Nb.

I-2-2/ Courbes de dispersion pour KTN avec $x = 0.8 \%$, 1.2% et 2% dans les 3 directions de symétrie principales à
 $T = 300K$

A partir du modèle de dynamique nous avons calculé les courbes de dispersion de phonons en fonction de la température pour plusieurs concentrations en Nb. En illustration nous représentons certains de ces résultats dans les figures (D-I-g), (D-I-h) et (D-I-i) pour les cristaux KTN avec $x = 0.8 \%$, 1.2% et 2% à $T = 300K$ respectivement.

Nous n'observons aucune modification particulière pour les branches de dispersion dans les trois cristaux. Ceci est en bon accord avec les résultats de neutron sur $KTaO_3$. La fréquence de phonons dans toute la zone de Brillouin est pratiquement insensible à la concentration de Nb dans $KTaO_3$ à température donnée.

Néanmoins un examen attentif des composantes des vecteurs propres $\vec{e}(\vec{q}, j)$ et $\vec{f}(\vec{q}, j)$ montre que leur variation est sensible aux différentes concentrations x . Ce qui permet de spécifier les résultats de calcul du spectre Raman caractérisé par le tenseur de polarisabilité P comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

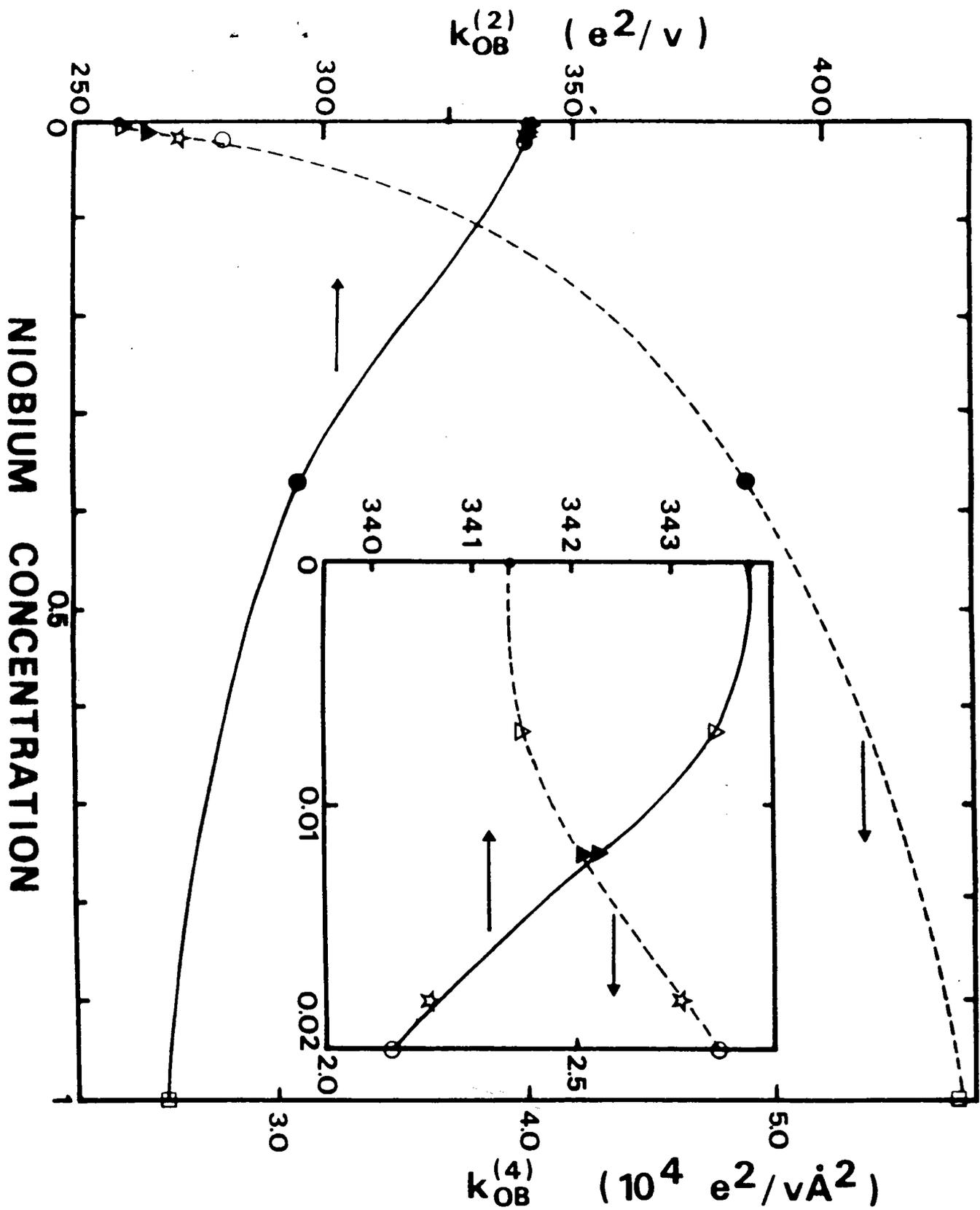


Fig. (D-I-f) : Variation en Température des paramètres de couplage linéaire $k_{OB}^{(2)}$ non-linéaire $k_{OB}^{(4)}$.

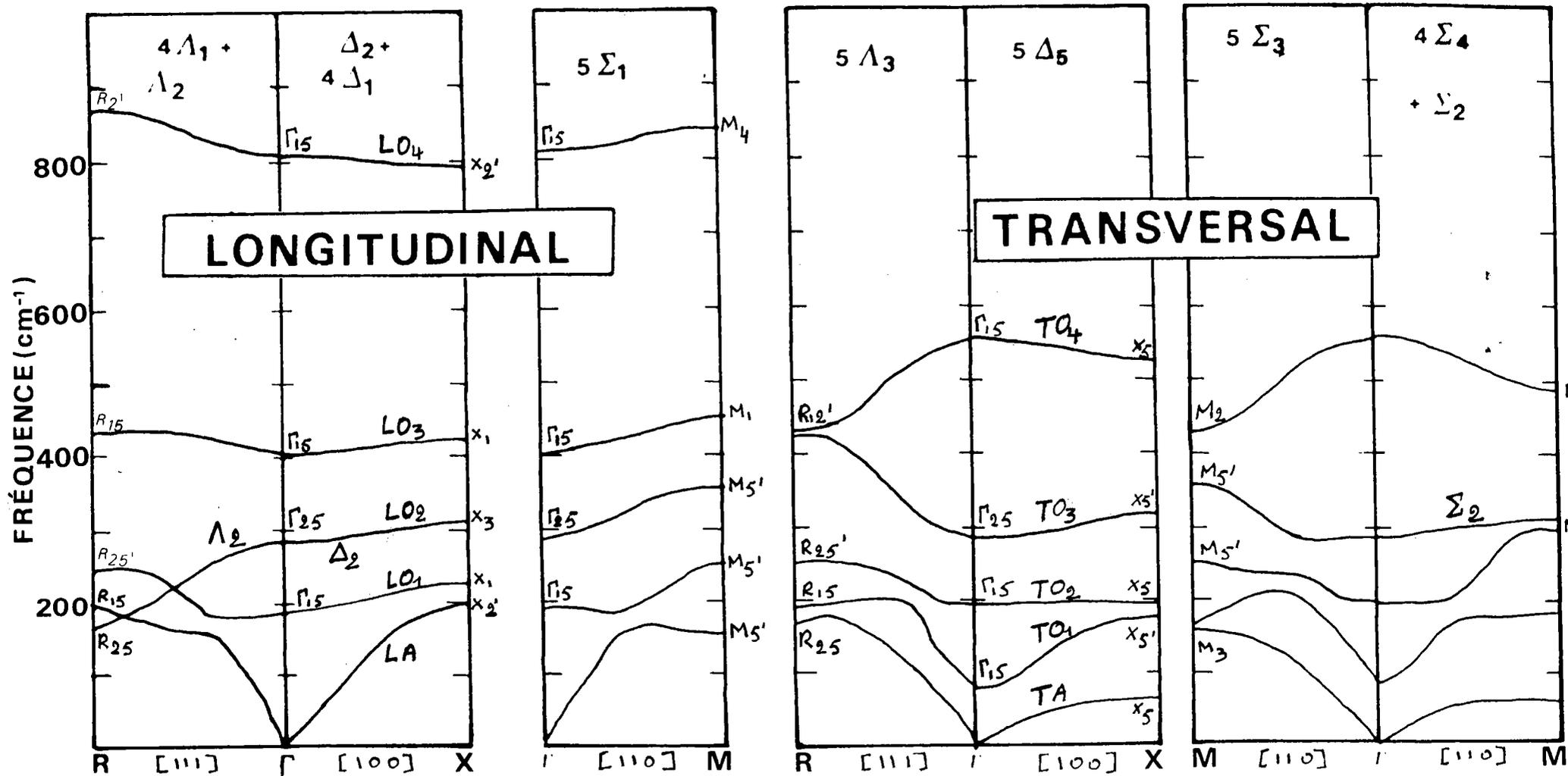


Fig. (D-I-g) : Courbes de dispersion dans les trois directions de haute symétrie, pour les modes transverses et longitudinaux, pour KTN avec $x = 0.8$ % à $T = 300\text{K}$.

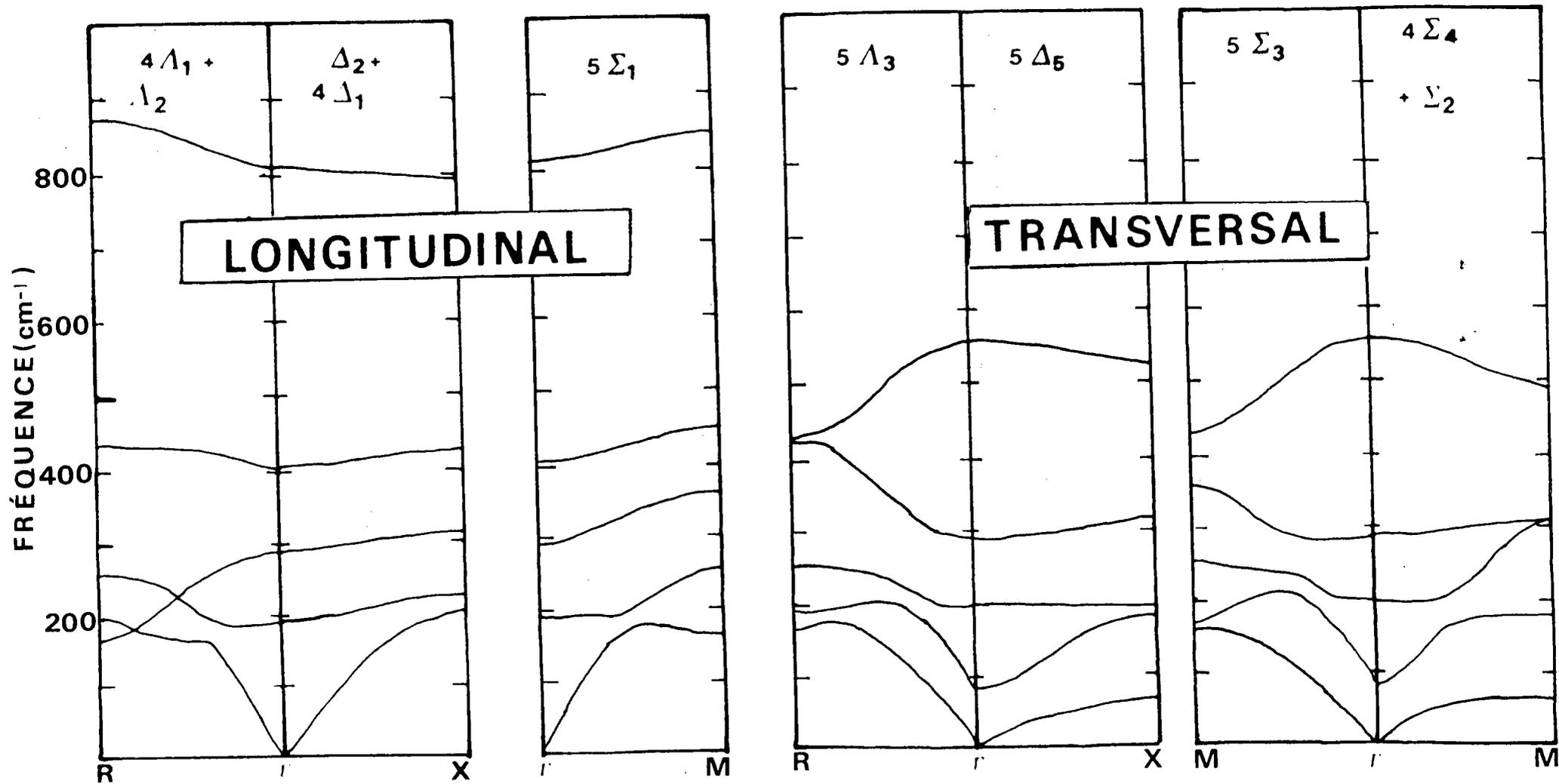


Fig. (D-I-h) : Courbes de dispersion dans les trois directions de haute symétrie, pour les modes transverses et longitudinaux, pour KTN avec $x = 1.2\%$.

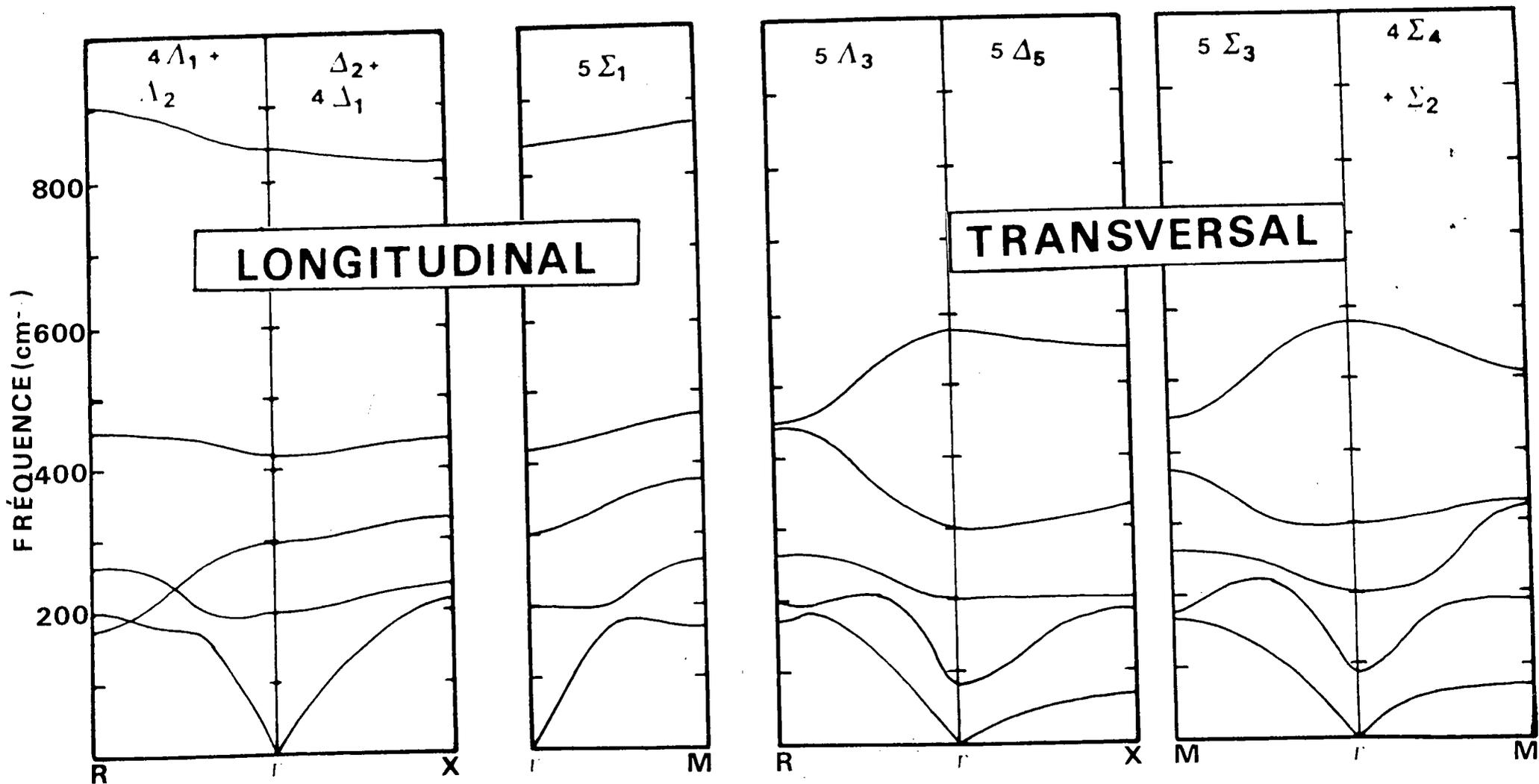


Fig. (D-I-i) : Courbes de dispersion dans les trois directions de haute symétrie, pour les modes transverses

pour KTM avec $\alpha = 2\%$

I-2-3/ Courbes de dispersion dans la direction (Δ) pour KTN à $x = 2 \%$ en fonction de T

Etudions maintenant le comportement en température des branches de dispersion de phonons (figure D-I-j) dans la direction critique (Δ) pour KTN $x = 2 \%$, calculée pour les températures 52K; 104K et 300K. On constate que pour la branche TO_1 , la variation en température de la fréquence est très forte pour le centre de zone, s'affaiblit lorsque le vecteur d'onde augmente jusqu'à s'annuler pour le bord de zone (X). En ce point $X5$ (TO_1), on trouve une fréquence indépendante de la température à 187 cm^{-1} . Par contre pour la branche TA , la dépendance en température est d'autant plus importante que le vecteur d'onde est plus grand. Donc, la variation de la fréquence avec la température est pratiquement nulle dans le régime élastique ($q \simeq 0$) mais devient très grande pour le bord de zone.

En examinant attentivement l'évolution des vecteurs propres de phonons des branches TO_1 et TA en fonction de T , on remarque qu'il y a un échange de ces vecteurs propres de vibration entre les mêmes branches dans la même direction. Ceci entraîne un croisement des branches TO_1 et TA qui est provoqué par l'amolissement de phonons TO_1 en Γ .

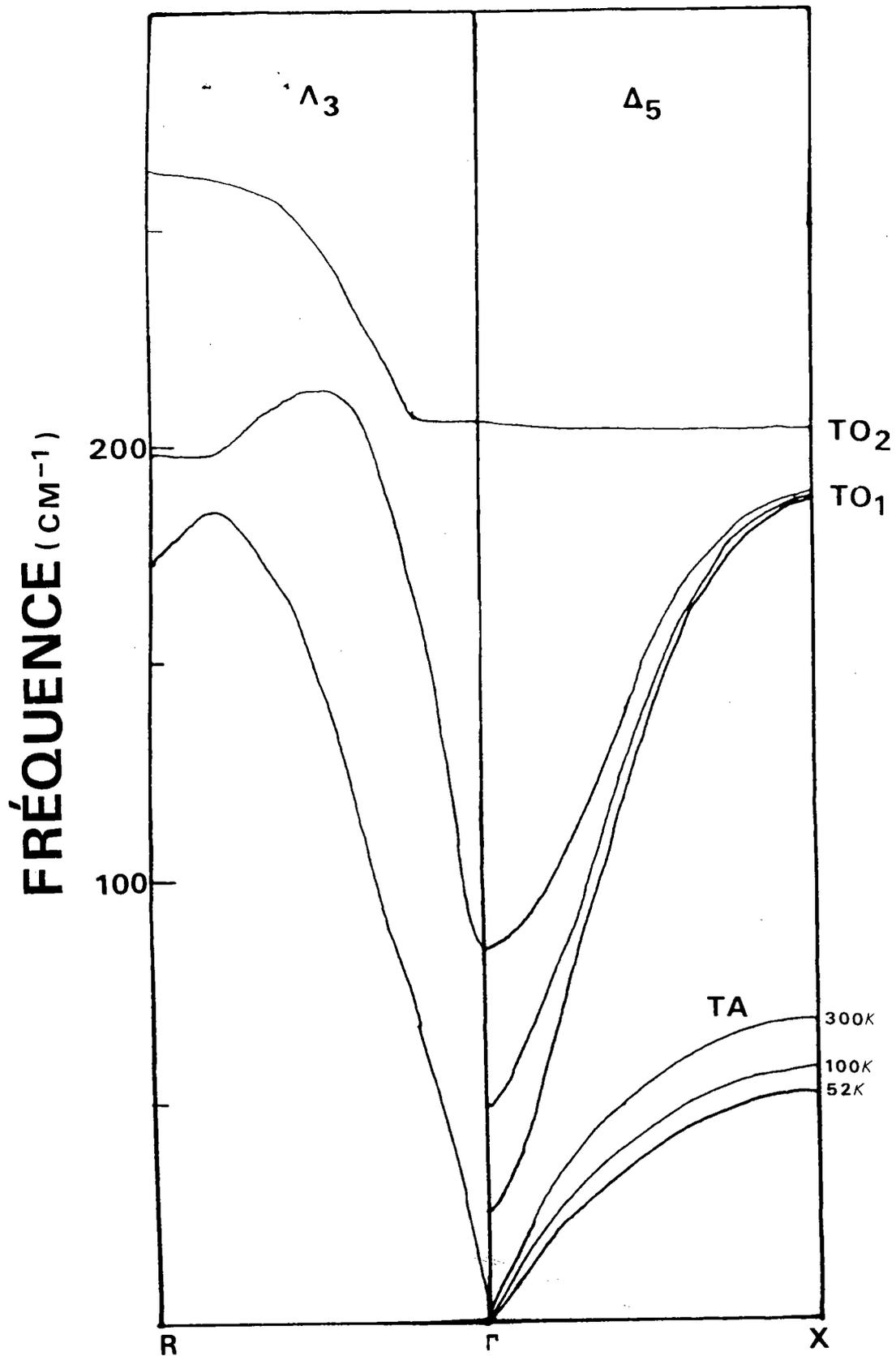


Fig. (D-I-j) : Evolution en fonction de la température des branches de dispersion de symétrie Δ_5 et Δ_3 calculées dans KTN pour $x = 2\%$ ($T = 52, 100$ et $300K$).

II/ Calcul des densités d'états de phonons et de l'intensité Raman du 2e ordre

L'intensité de lumière diffusée par effet Raman du second ordre dans les cristaux est proportionnelle à la densité d'états à deux phonons multipliée par les coefficients du second ordre déduits du tenseur de polarizabilité $P_{\alpha\beta}$.

Ce calcul nécessite la mise au point du modèle de dynamique cristalline dont les résultats ont été donnés précédemment. De ce modèle on peut déduire les densités d'états à un phonon et à deux phonons qu'il est utile de comparer au spectre mesuré. Cette comparaison nous permettra de faire une approche préalable quant à l'origine et la nature des processus impliqués dans la diffusion dans ces composés. Puis on introduira les éléments du tenseur polarisabilité et on étudiera leur influence.

II-1/ Procédure de calcul

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'intensité Raman du second ordre s'exprime en fonction du tenseur de polarisabilité et de la densité d'états à deux phonons $\rho(\omega, \vec{q}, j_1, j_2)$. La procédure de calculs de cette intensité comporte les étapes suivantes :

(1) la détermination pour chaque concentration x et chaque température T , des courbes de dispersion des phonons $\omega(\vec{q}, j)$ dans toute la zone de Brillouin et des vecteurs propres du coeur $\vec{e}(\vec{q}, j)$ et de la coquille $\vec{f}(\vec{q}, j)$ qui y correspondent.

(2) le calcul à l'aide des valeurs $\omega(\vec{q}, j)$ de la fonction de distribution à un phonon et des densités d'états de phonon pour la diffusion du second ordre tenant compte des processus somme, différence et combinaison.

(3) le calcul des éléments du tenseur de la polarisabilité

$$P_{\alpha\beta}^{(q-q')}(j_1 j_2)$$

(4) le calcul de l'intensité Raman du second ordre pour les deux composantes A_{1g} E_g de la représentation irréductible et ceci pour chaque concentration x et en fonction de T .

II-2/ Calcul des densités d'états de phonons

La densité d'états à un phonon $\rho(\omega)$, définit le nombre de modes normaux de vibration dans un intervalle de fréquence. De même la densité d'états à deux phonons se définit à partir d'une combinaison de modes normaux de vibration dans un domaine de fréquence.

Ces fonctions de distribution de fréquence ont été calculées pour chaque cristal KTN, pour lesquels les spectres Raman ont été mesurés, en fonction de la température comme un histogramme utilisant des différentes largeurs de canaux (8 cm^{-1} , 10 cm^{-1} et 20 cm^{-1}) et avec un échantillonnage de la zone de Brillouin plus ou moins dense.

II-2-1/ Densité d'états à un phonon

a/ Résultats en fonction de la concentration en Nb à
 $T = 300\text{K}$ (0.8 %, 1.2 %, 2 %)

Les figures (D-II-1), (D-II-2) et (D-II-3) représentent le calcul de densité d'états à un phonon issu du modèle pour les cristaux KTN avec $x = 0.8 \%$, $x = 1.2 \%$, et $x = 2 \%$ pour $T = 300\text{K}$. Le calcul couvre la gamme de 0 à 1000 cm^{-1} .

Ces calculs ne révèlent pas une différence fondamentale en fonction des trois concentrations. En effet toutes les raies sont reproduites dans les trois cas un gap est observé entre 600 cm^{-1} et 800 cm^{-1} .

La comparaison des positions des raies issues de ces calculs avec les courbes de dispersion calculées à partir du modèle permet une assignation des différentes raies. Cette comparaison est illustrée dans le tableau (D-II-a).

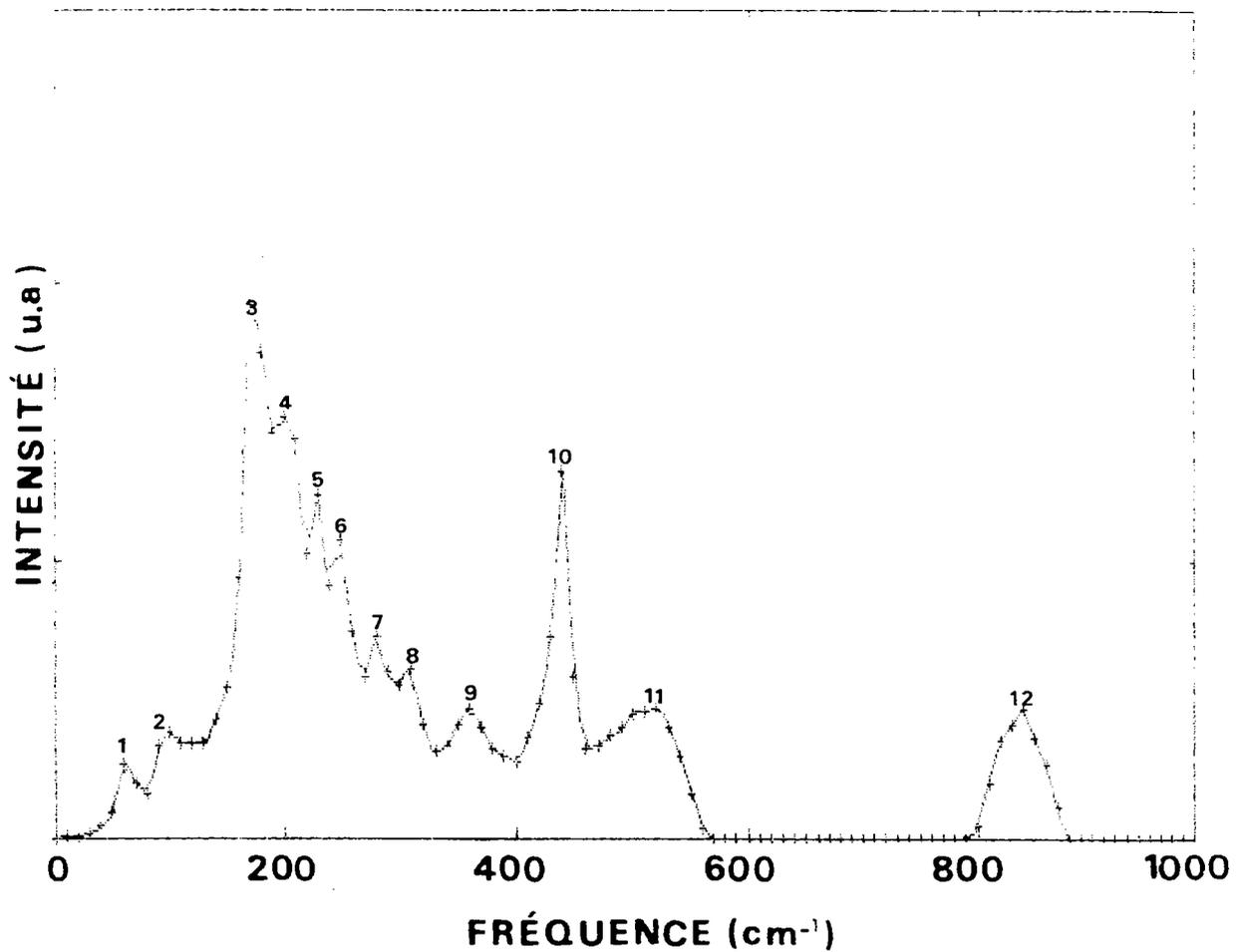


Fig. (D-II-1) : Densité d'états à un phonon pour KTN avec $x = 0.8 \%$ à $T = 300K$. La numérotation de (1) à (12) correspond aux structures assignées (cf. tableau D-II-a).

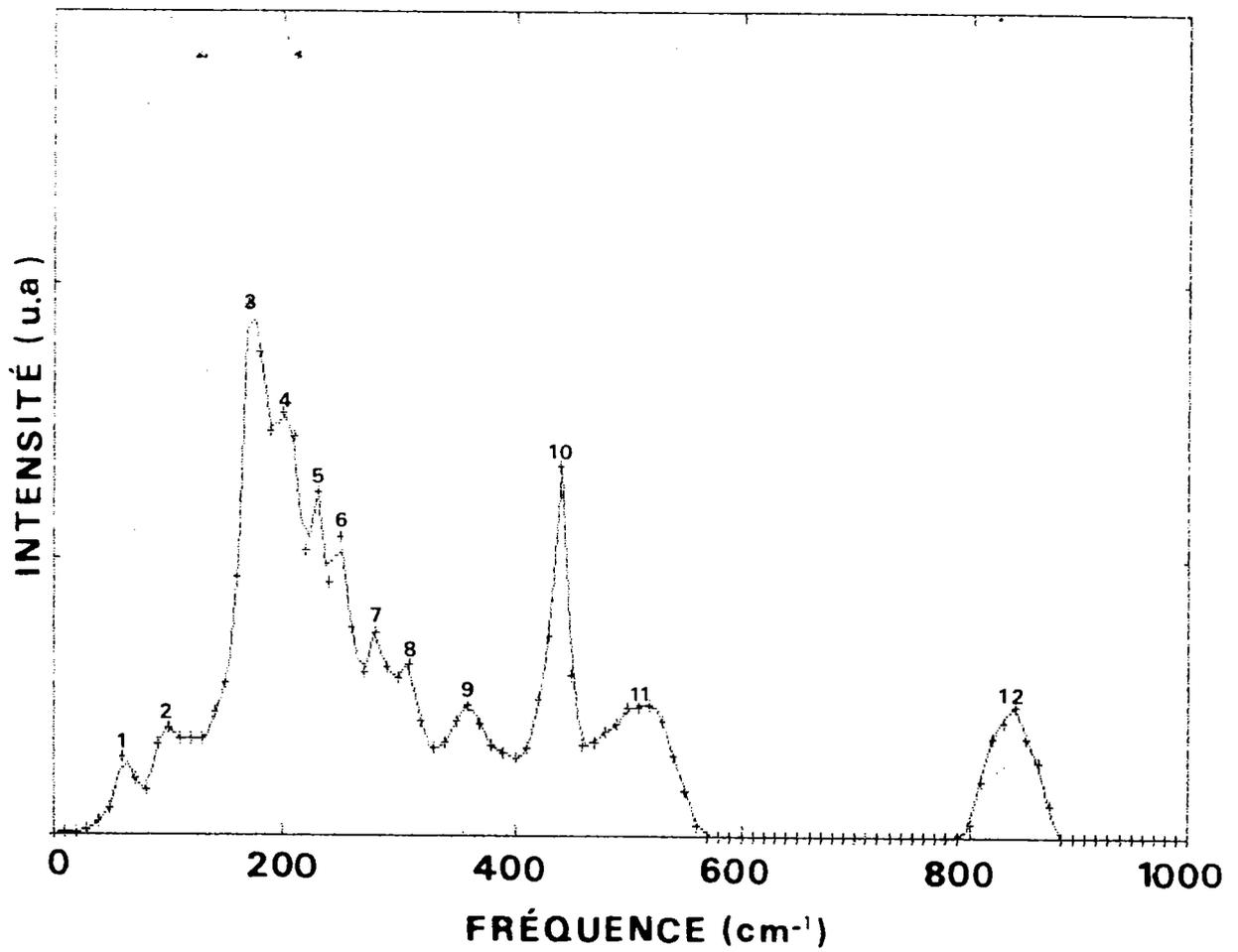


Fig. (D-II-2) : Densité d'états à un phonon pour KTN avec $x = 1.2 \%$ à $T = 300K$. La numérotation de (1) à (12) correspond aux structures assignées (cf. tableau D-II-a).

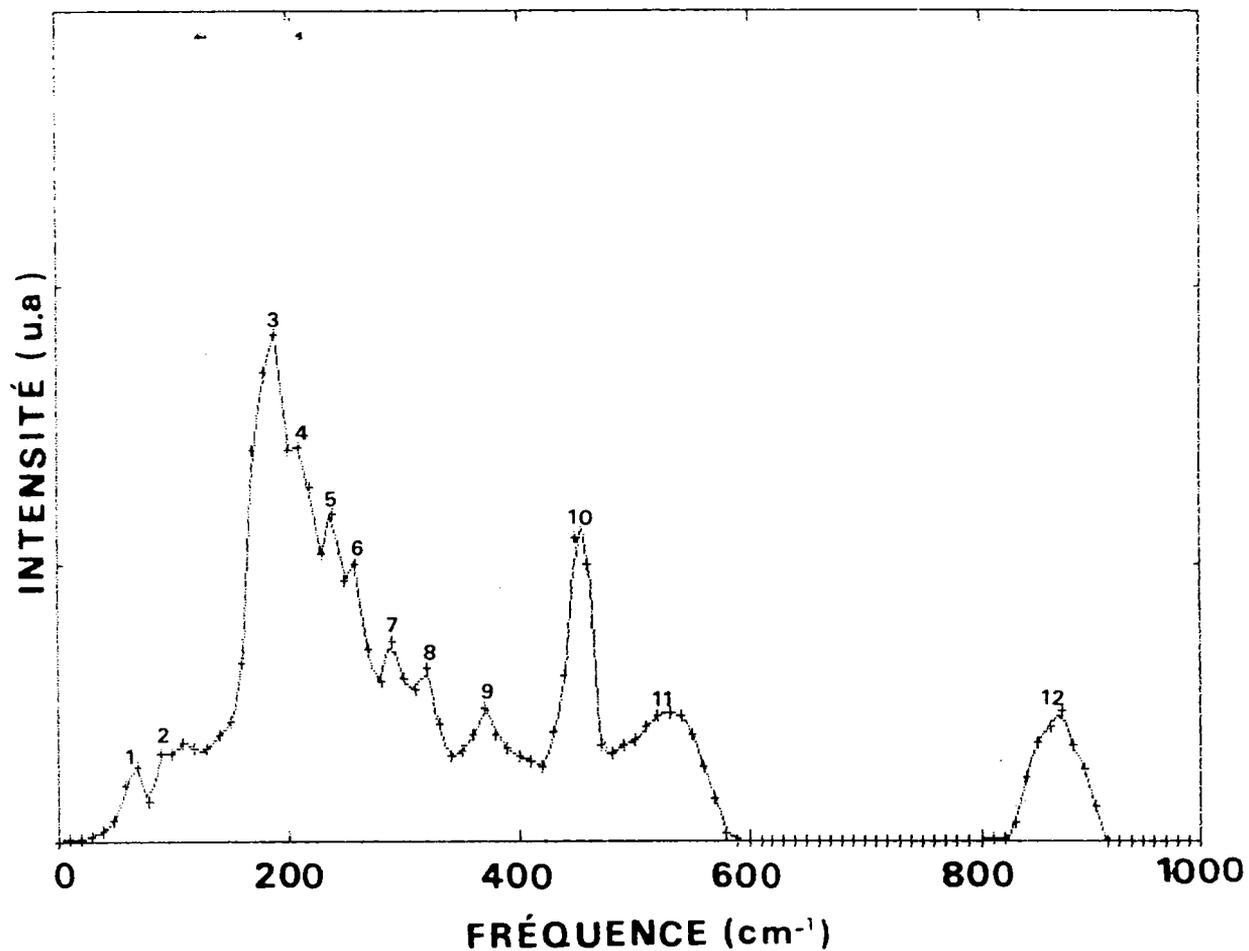


Fig. (D-II-3) : Densité d'états à un phonon pour KTN avec $x = 2\%$ à $T = 300\text{K}$. La numérotation de (1) à (12) correspond aux structures assignées (cf. tableau D-II-a).

N° / cm^{-1} des raies	Fréquences issues de nos calculs (densité)	Assignation	Valeurs issues de nos courbes de dispersion
(1)	64.1	TA(X,M)	65
(2)	80	TO ₁ (Γ)	82
(3)	176	TA(R,M ₅)	170
(4)	203	TO ₁ (X,R,M ₂)	197
(5)	230	TO ₂ (X), LO ₁ (X)	230
(6)	250	LO ₁ (M,R)	255
(7)	283	LO ₂ (Γ)	289
(8)	310	TO ₃ (M ₅)	315
(9)	360	LO ₂ (M ₅)	360
(10)	443	LO ₃ (R)	435
(11)	523	TO ₄ (X)	530
(12)	843	LO ₄	842

Tab. (D-II-a) : Tableau comparant les fréquences des structures issues de calcul de densités d'états à un phonon et celles issues de calcul de courbes de dispersion pour KTN, $x = 0.8 \%$ à $T = 300\text{K}$. L'assignation de chaque pic est donnée. Les numéros de 1 à 12 correspondent à ceux donnés dans la figure (D-II-1).

b/ Résultats en fonction de la température

Afin de voir l'effet de la température, ces mêmes calculs ont été faits pour des basses températures des résultats obtenus sont montrés dans les figures (D-II-4) et (D-II-5) pour les concentrations $x = 1.2 \%$ à $T = 25K$ et $x = 2 \%$ à $T = 52K$. L'ensemble de ces calculs reproduit les mêmes structures aux mêmes positions respectives. On note, cependant un affinement en intensité relative de certaines raies et un déplacement vers les basses fréquences de la structure $TA(X,M)$ pour les températures basses et ceci pour les deux concentrations. Ce dernier aspect est dû à l'amolissement de la branche $TA(X)$ couplée avec la branche TO_1 de plus en plus molle si on approche le point de Curie.

Le gap est toujours localisé entre 600 et 800 cm^{-1} . Nous pouvons dire d'après ces calculs que la densité d'états à un phonon est relativement insensible à la température et la concentration en Nb.

c/ Comparaison avec le spectre mesuré ($x = 9 \%$)

L'apparition de raies du premier ordre dans un cristal cubique contenant des impuretés, peuvent être expliquées par diffusion induite par impuretés correspondant aux modes résonnant ou d'un désordre inhérent aux cristaux mixtes. Dans le dernier cas, la diffusion est proportionnelle à la distribution de fréquence de phonon du premier ordre. Comme nous venons de le voir, cette distribution a été calculée pour chaque cristal en fonction de T . Un exemple de résultat de calcul pour une concentration de niobium relativement importante ($x = 9 \%$) est reporté dans la figure (D-II-6) à $T = 300K$. La densité d'état à deux phonons, correspondante ainsi que le spectre Raman mesuré sont représentés dans la même figure à titre de comparaison. La comparaison entre le spectre Raman expérimental avec la distribution de fréquence à un phonon montre clairement qu'aucune raie mesurée ne correspond aux structures

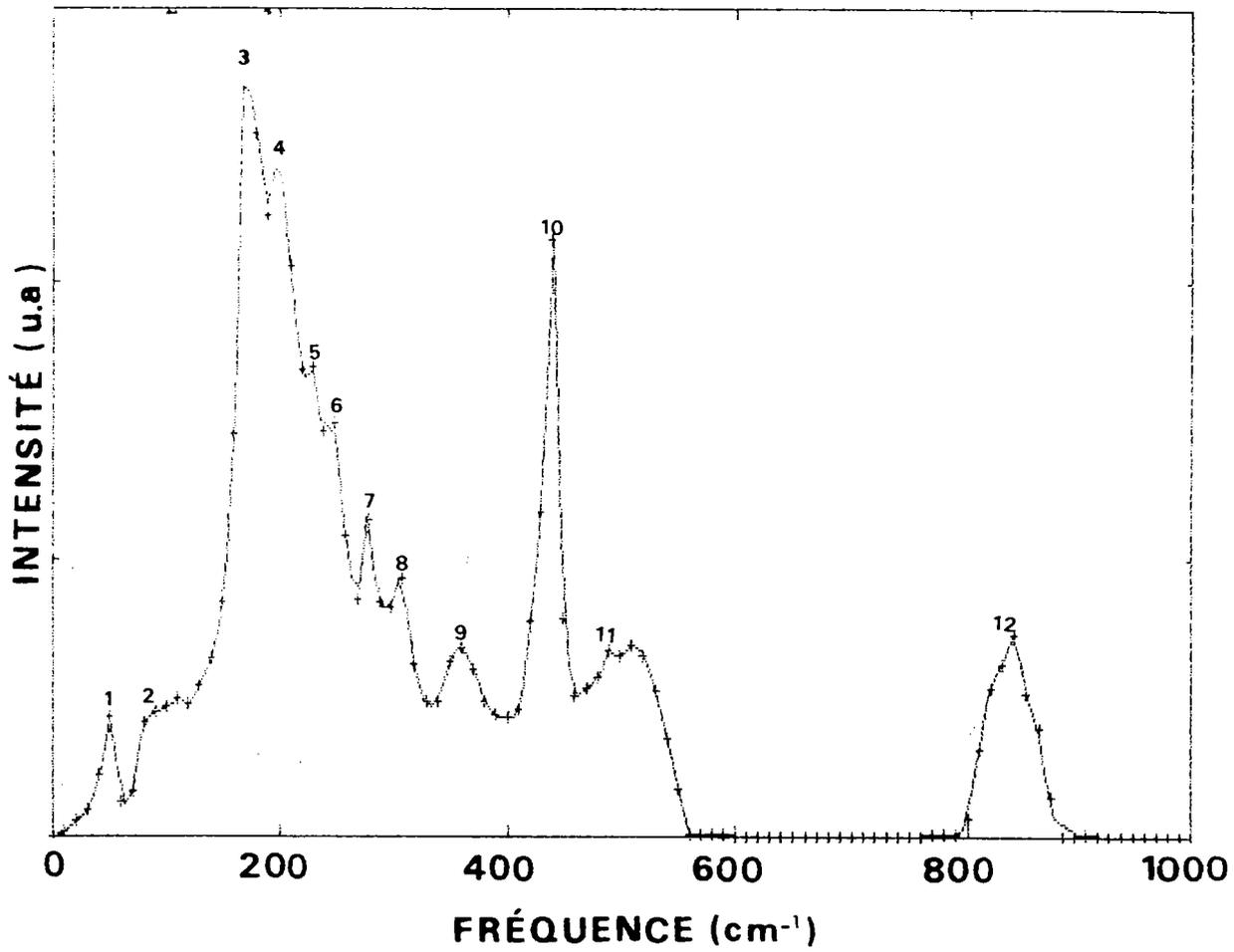


Fig. (D-II-4) Densité d'états à un phonon pour KTN avec $x = 1.2\%$ à $T = 25$.
 La numérotation de (1) à (12) correspond aux structures assignées (cf. tab. D-II-a)

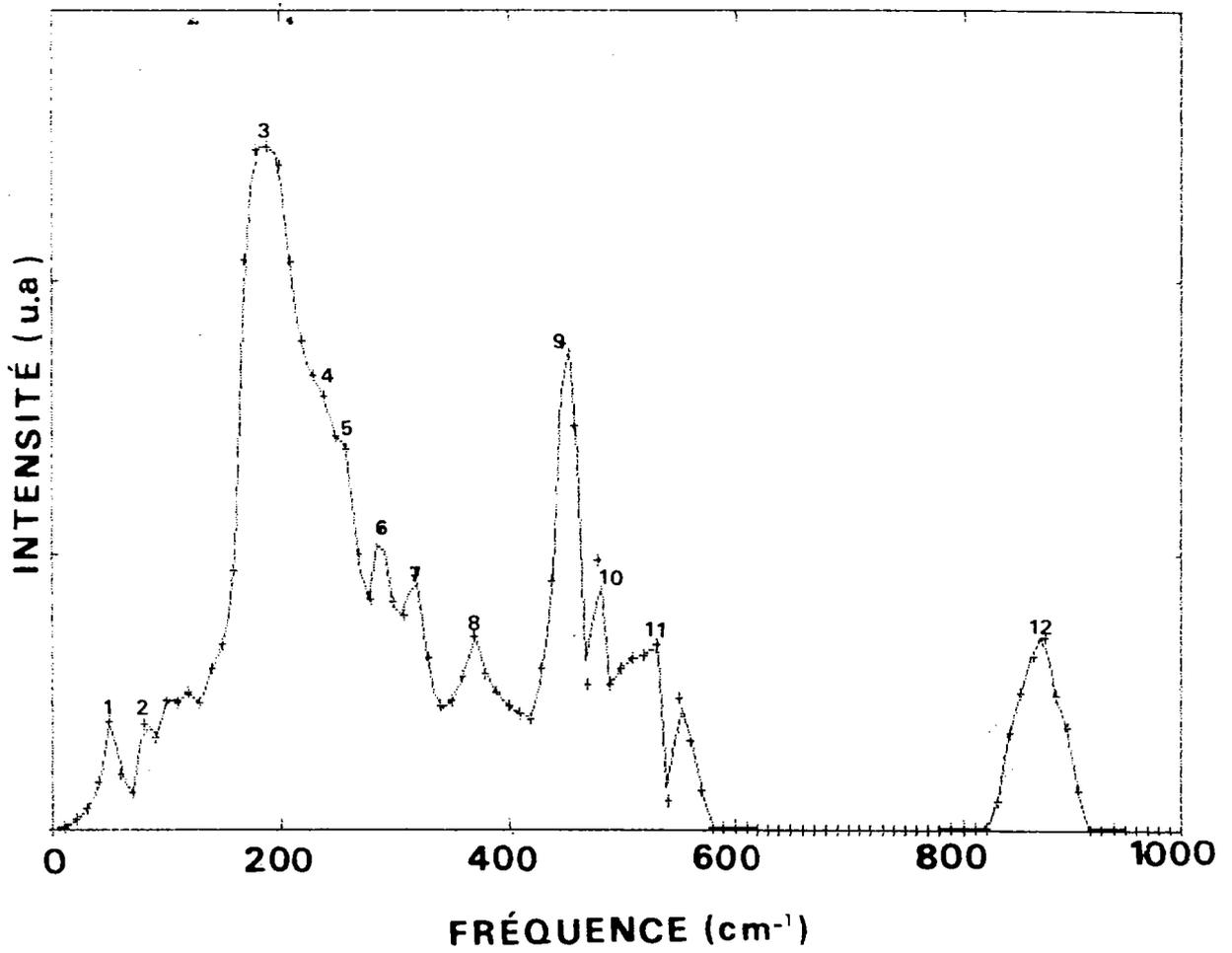


Fig. (D-II-5) Densité d'états à un phonon pour KTN avec $x = 2\%$ à $T = 52\text{ K}$.
 La numérotation de (1) à (12) correspond aux structures assignées (cf. table
 (D-II-a))

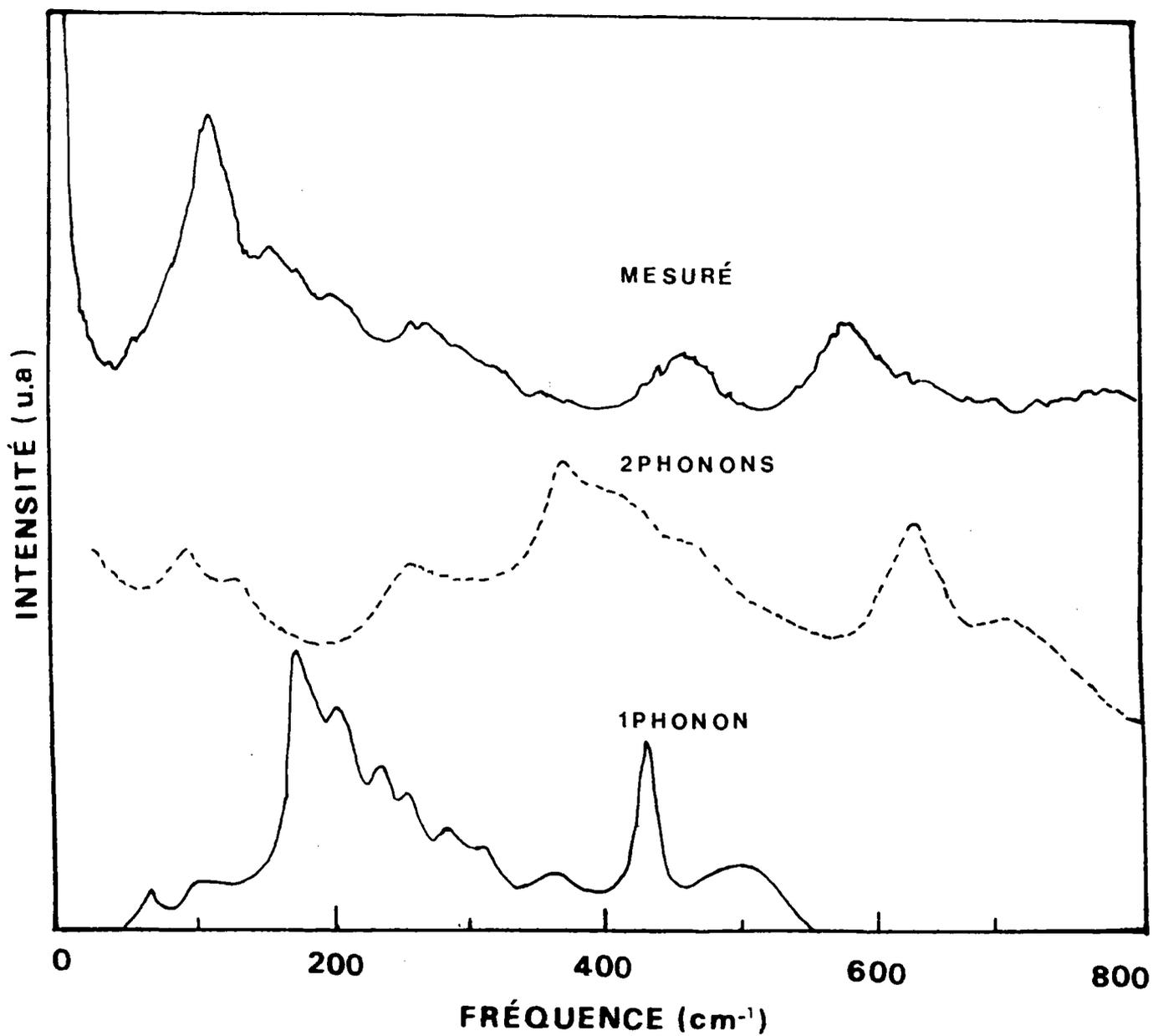


Fig. (D-II-6) : Comparaison entre les densités d'états à un phonon, à deux phonons et le spectre Raman mesuré pour $x = 9\%$ à $T = 300\text{ K}$.

de la densité d'états. Il est remarquable que cette observation est évidente même pour des concentrations élevées en Nb comme le cristal à 9 % de Nb. La même remarque peut être faite concernant les autres échantillons.

Dans ces conditions il paraît difficile d'affirmer que la forte diffusion Raman dans la phase cubique puisse trouver pour origine dans le caractère désordonné du système.

II-2-2/ Densité d'états à deux phonons

a/ Résultats en fonction de la concentration (0.8 %, 1.2 %, 2 % et 9 %)

Les densités d'états à deux phonons ont été calculées en fonction de la concentration en Nb et pour différentes températures. Ainsi les figures (D-II-7), (D-II-8), (D-II-9) et (D-II-10) montrent l'évolution en fréquence de cette densité d'états pour les concentrations 0.8 %, 1.2 %, 2 % et 9 % à $T = 300K$. Les spectres s'étendent de 0 à 2000 cm^{-1} et montrent des structures apparaissant sensiblement aux mêmes fréquences selon la concentration en Nb.

La densité d'états à deux phonons calculée est la somme de trois contributions : la première contribution correspond au processus de différence de fréquence $\omega = \omega_1 - \omega_2$. La deuxième contribution correspond au processus de somme ; les phonons sont couplés d'une façon additive et par suite la fréquence du mode couplé est $\omega = \omega_1 + \omega_2$. Enfin la contribution "overtone" ; les phonons couplés ayant la même fréquence on obtient la fréquence double $\omega = 2\omega_i$.

L'analyse des différents processus permet une assignation des raies principales mentionnées dans la figure (D-II-7). (Voir tableau récapitulatif (D-II-b)).

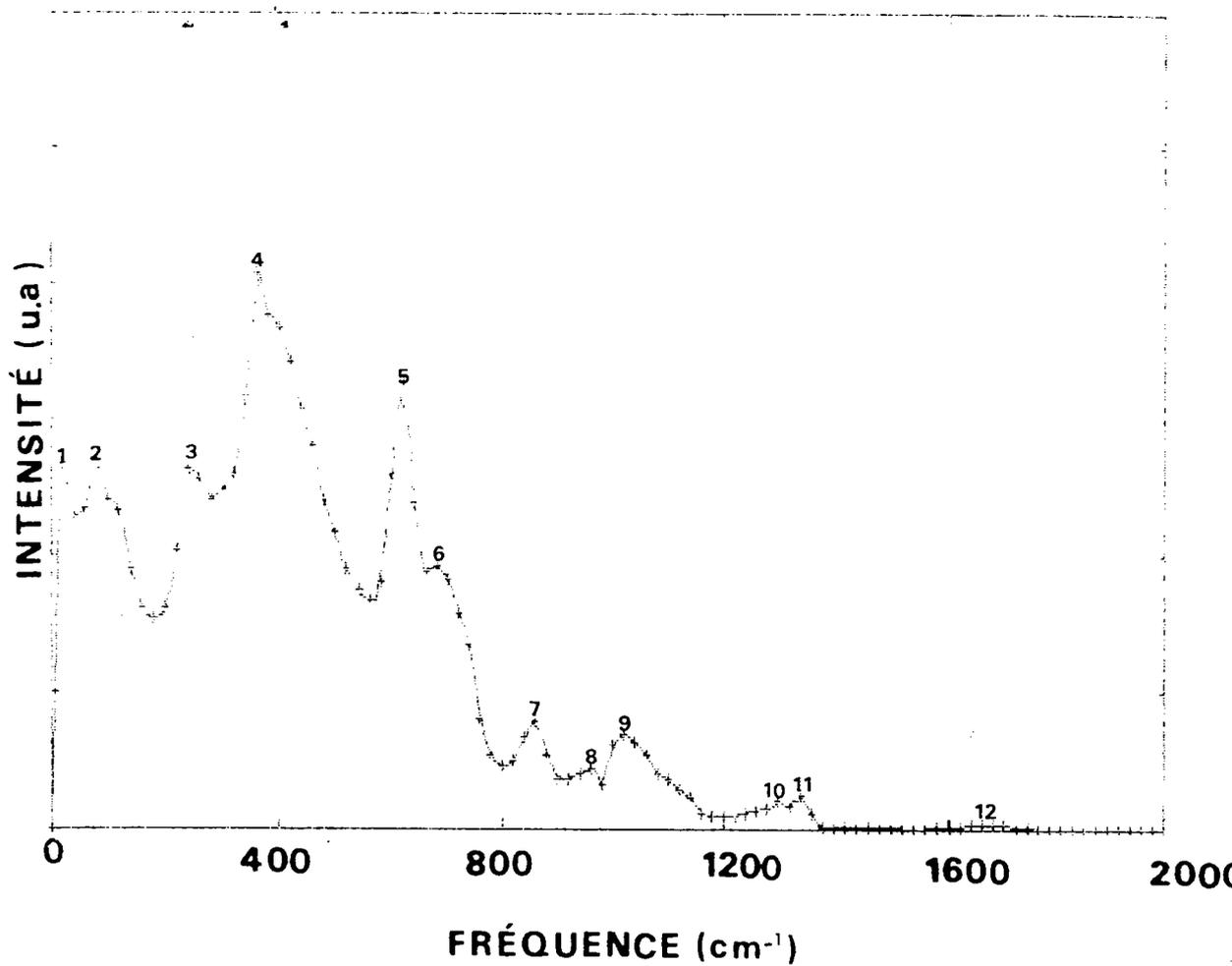


Fig. (D-II-7) : Densité d'états à deux phonons pour $x = 0.8 \%$ à $T = 300 \text{ K}$. La numérotation de (1) à (12) désigne les structures assignées (cf. tableau D-II-b)

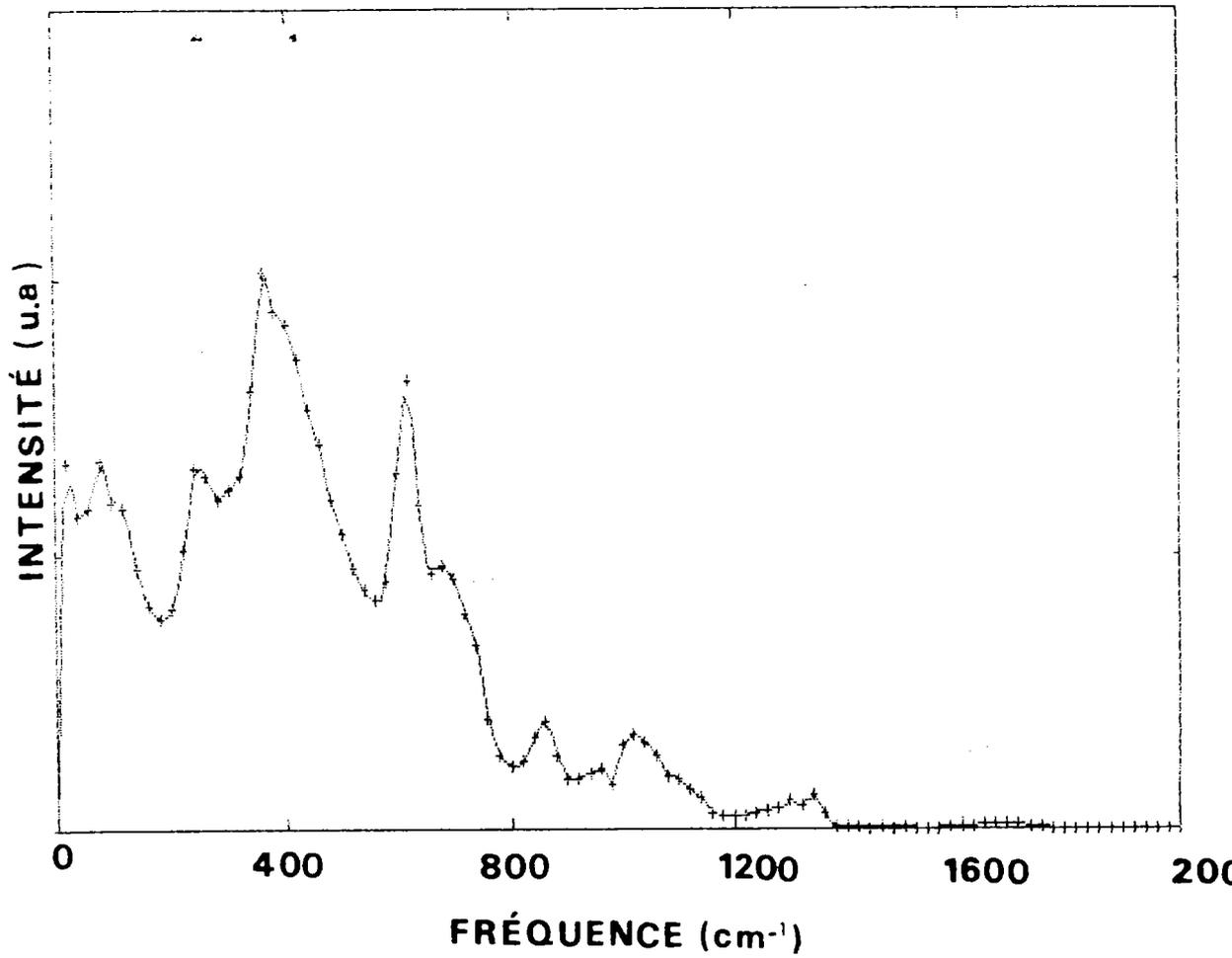


Fig. (D-II-8) : Densité d'états à deux phonons pour $x = 1.2\%$ à $T = 300\text{ K}$.

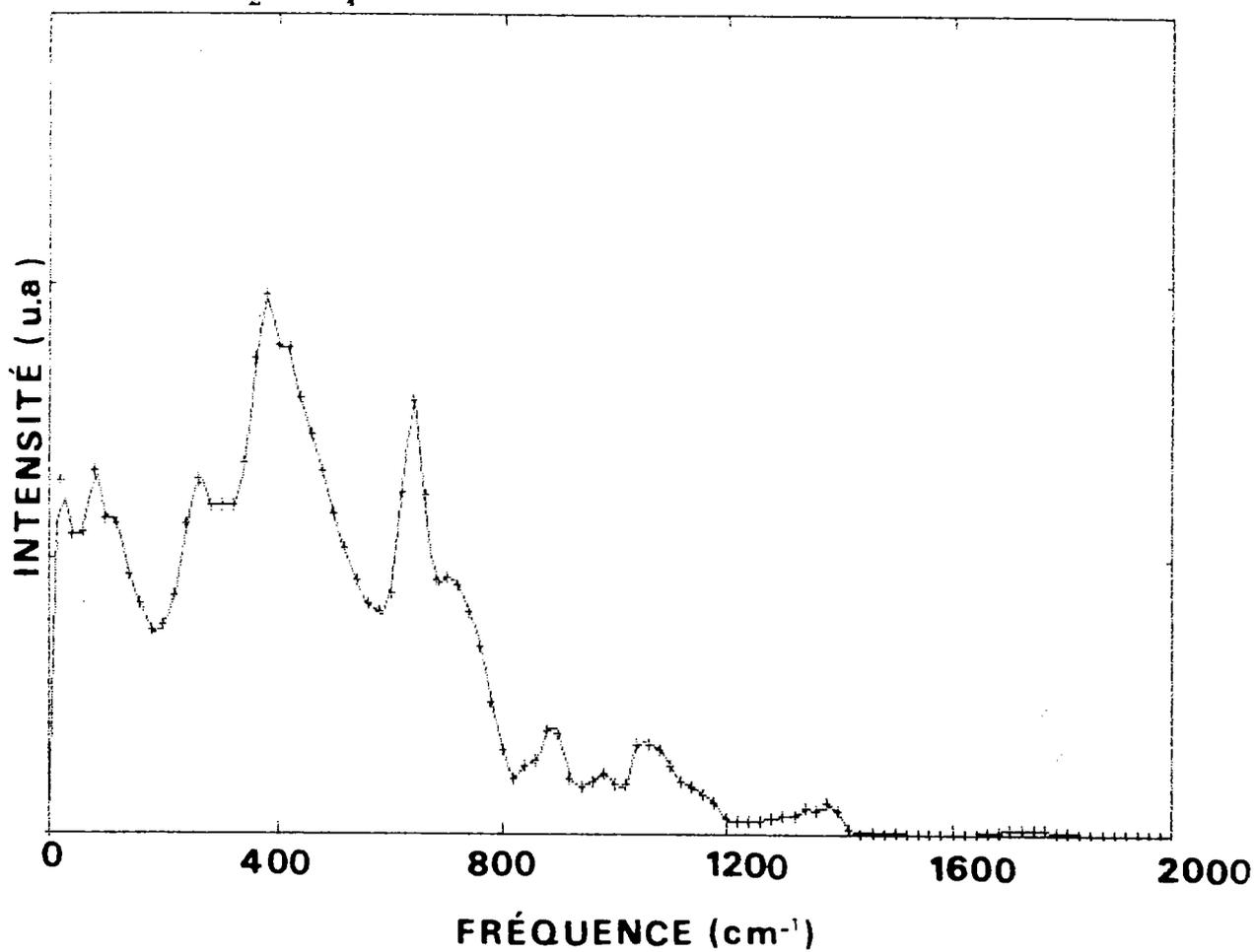


Fig. (D-II-9) : Densité d'états à deux phonons pour $x = 2\%$ à $T = 300\text{ K}$.

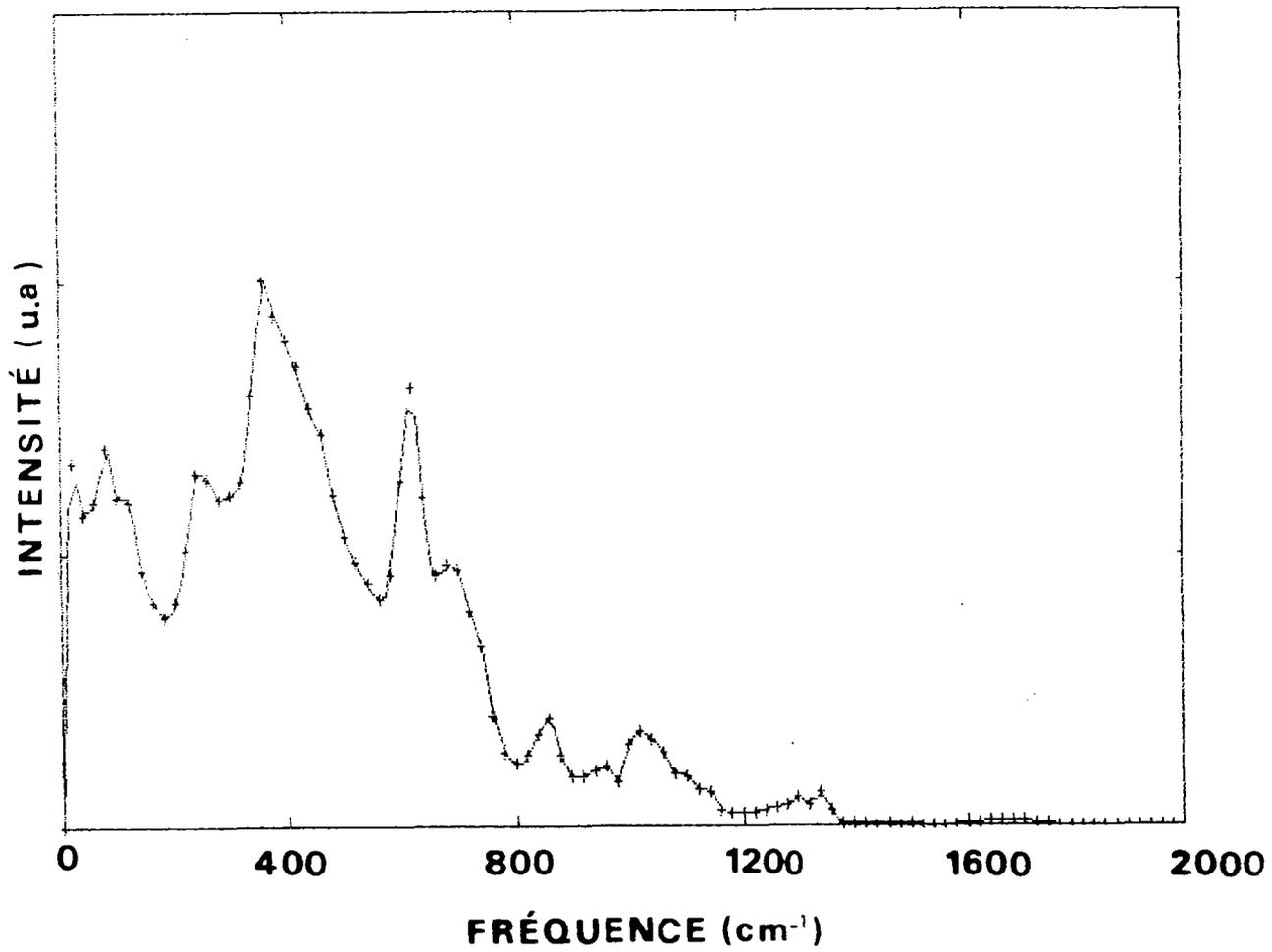


Fig. (D-II-10) : Densité d'états à deux phonons pour $x = 9 \%$
à $T = 300\text{K}$.

N° des raies	Fréquences (cm ⁻¹)	Assignment
(1)	26.6	TO ₂ (X) - TO ₁ (X)
(2)	93	TO ₂ (Γ) - TO ₁ (Γ)
(3)	254	TO ₃ (X) - TA(X)
(4)	366.6	TA(M) + TO ₂ (M)
(5)	626.6	TO ₂ (Σ ₃) + TO ₃ (Σ ₂)
(6)	693	TO ₄ (Σ ₃) + TO ₂ (Σ ₃)
(7)	866	TO ₄ (Γ) + TO ₃ (Γ)
(8)	973	LO ₄ (X) + TA(X)
(9)	1040	LO ₄ (X) + LO ₁ (X)
(10)	1313	LO ₄ (R) + LO ₃ (R)
(11)	1360	
(12)	1686	2LO ₄ (M)

Tab. (D-II-b) : Valeurs de fréquences des raies calculées à partir de densité d'états à deux phonons assignation correspondante. Les numéros de (1) à (12) correspondent à la figure (D-II-7) (x = 0.8 %, T = 300K).

N° des raies	Fréquences expérimentales cm ⁻¹	Fréquences calculées cm ⁻¹	Assignment
(1)	114	136	2TA(X,M)
(2)	156	176	TO ₃ (Σ ₄) - TO ₁ (Σ ₄)
(3)	260	272	TO ₂ (X) + TA(X)
(4)	452	464	TO ₄ (X) - TA(X)
(5)	584	624	TO ₄ (X) + TA(X)
(6)	692	728	TO ₃ (R) + TO ₂ (R)
(7)	748	760	TO ₄ (X) + TO ₂ (X)

Tab. (D-II-c) : Assignment et fréquences des différentes raies Raman mesurées dans KTN et comparaison avec les fréquences issues du calcul (KTN, x = 2 % T = 300K).

Les figures (D-II-11), (D-II-12) et (D-II-13) représentent les densités dues aux processus somme, différence et overtone respectivement pour $x = 0.8 \%$ et à $T = 300K$.

Le processus de différence se manifeste dans la région basse fréquence jusqu'aux environs de 290 cm^{-1} . La contribution somme et overtone est prépondérante dans les fréquences intermédiaires (150 cm^{-1} à 400 cm^{-1})

b/ Résultats en fonction de T

Afin de voir l'influence de la température sur les raies de densité d'états, nous avons fait des calculs pour des températures près de T_c pour les concentrations 1.2% et 2% à $T = 25K$ et $52K$ respectivement (fig. D-II-14 et D-II-15).

Une très forte diminution de l'intensité des structures situées aux basses fréquences est observée. Ces structures correspondent principalement aux processus de différence. Les autres raies demeurent globalement inchangées. Le facteur de température a donc une influence très forte sur cette région spectrale.

La comparaison de spectre Raman mesuré avec la densité d'états à deux phonons ne donne pas un bon accord avec les structures respectives. Néanmoins, certaines raies apparaissent à 460 et 585 cm^{-1} du spectre mesuré se retrouvent approximativement aux mêmes positions sur la densité d'états calculée. Cette observation montre visiblement l'origine de la nature de diffusion Raman comme nous allons le voir.

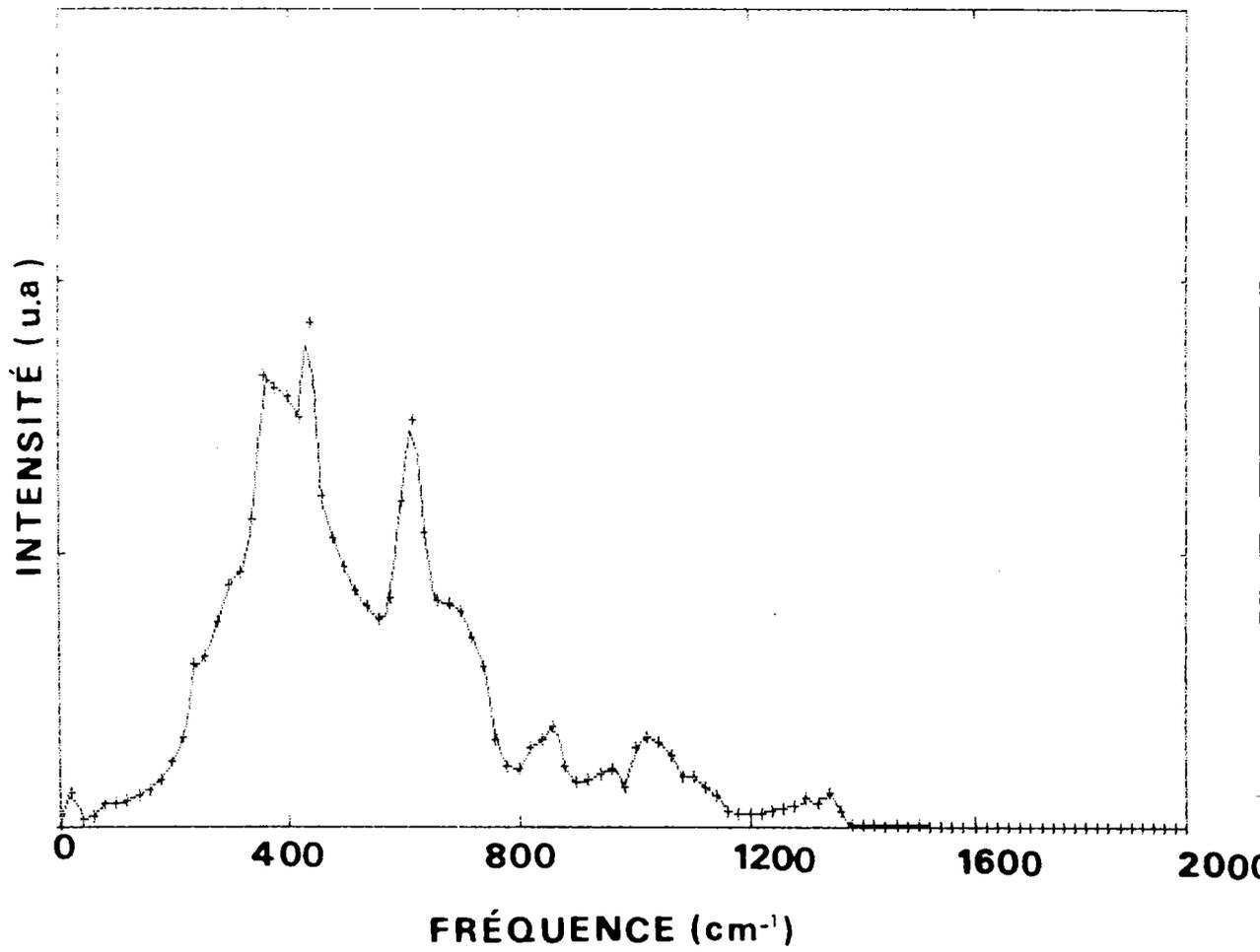


Fig. (D-II-11) : Densité d'états à deux phonons pour le processus somme, pour $x = 0.8$ % $T = 300K$.

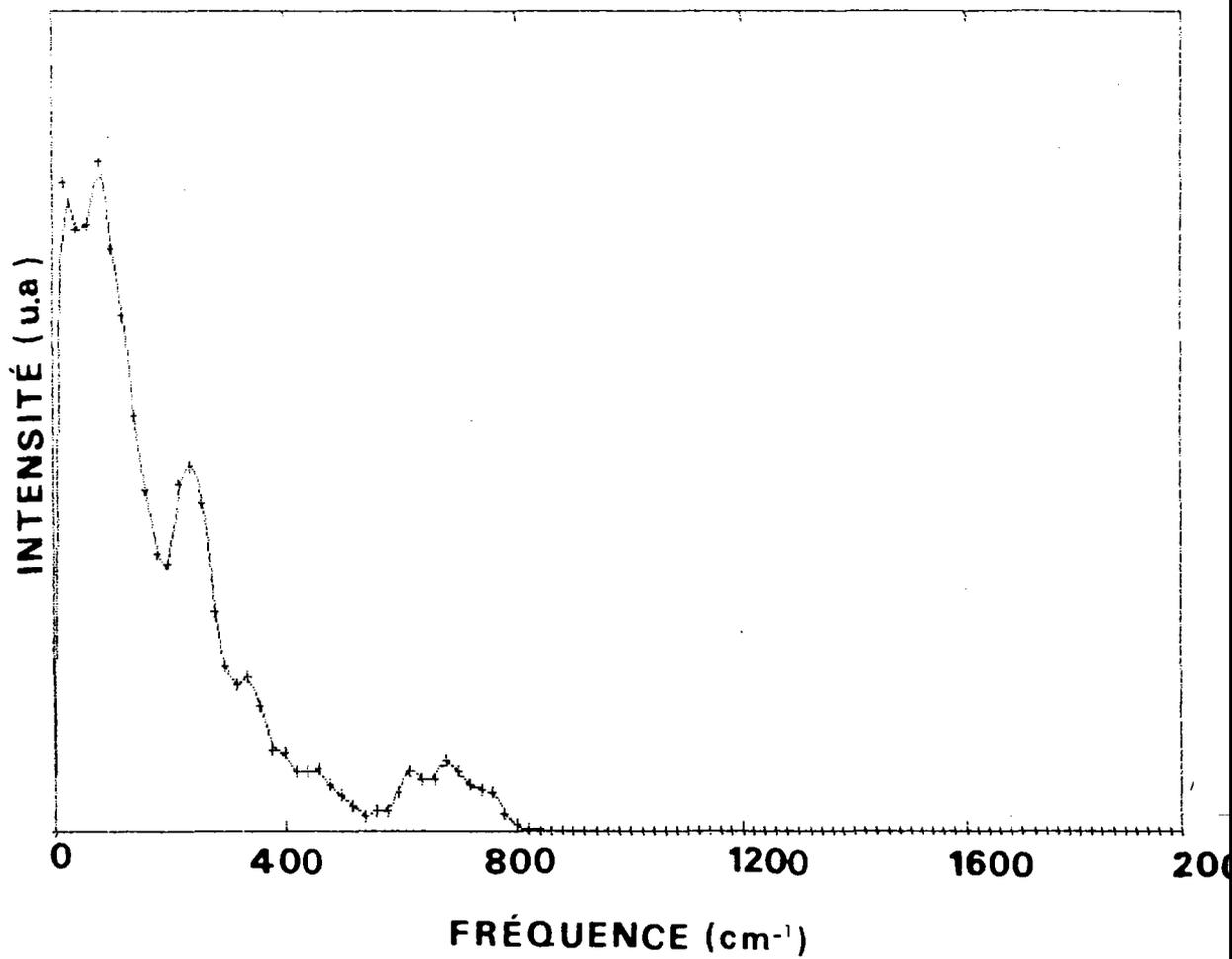


Fig. (D-II-12) : Densité d'états à deux phonons pour le processus différence, pour $x = 0.8$ et $T = 300K$.

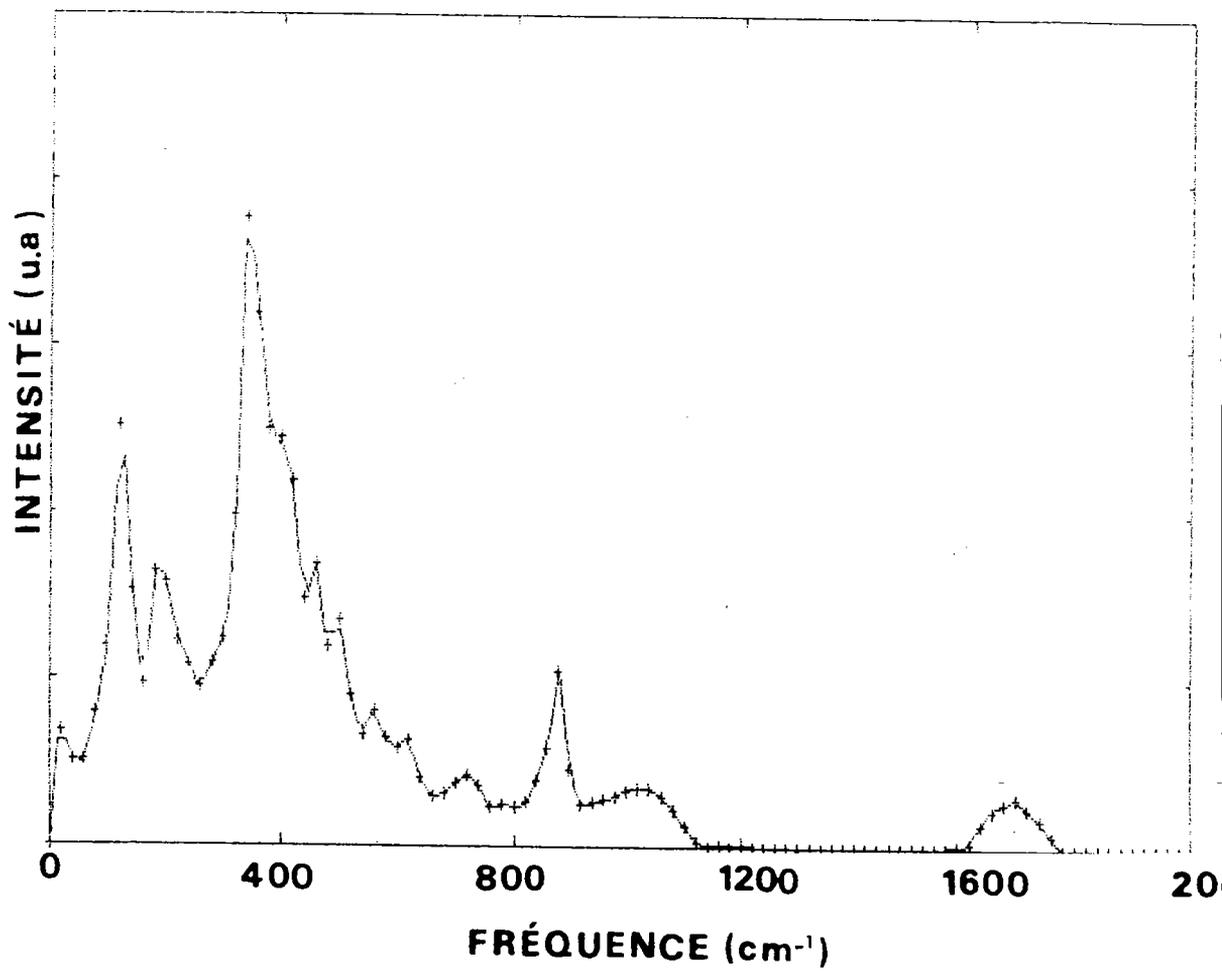


Fig. (D-II-13) : Densité d'états à deux phonons pour le processus "overtone" pour $x = 0.8$ % $T = 300K$.

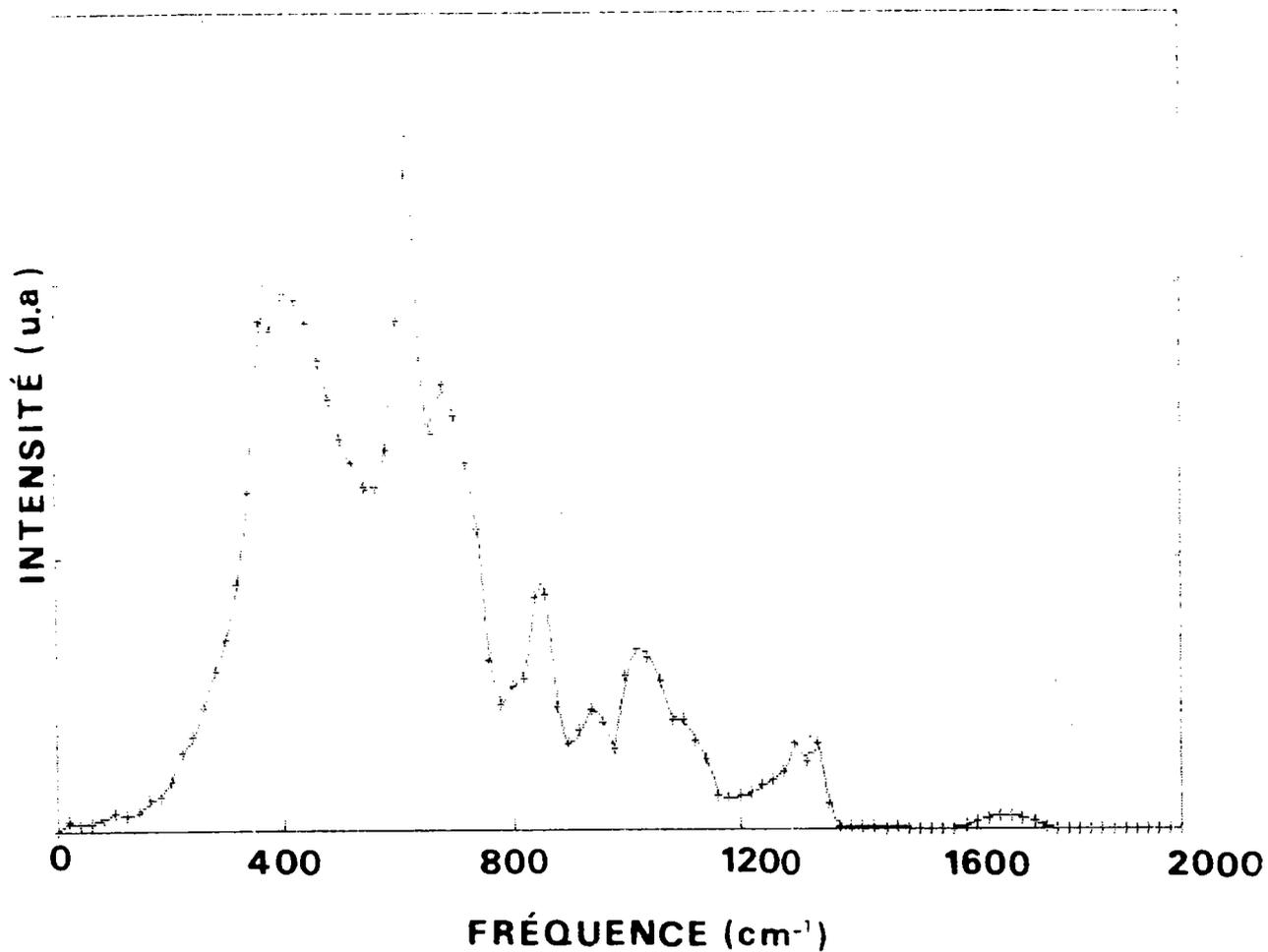


Fig. (D-II-14) : Densité d'états à deux phonons pour $x = 1.2 \%$ à $T = 25K$.

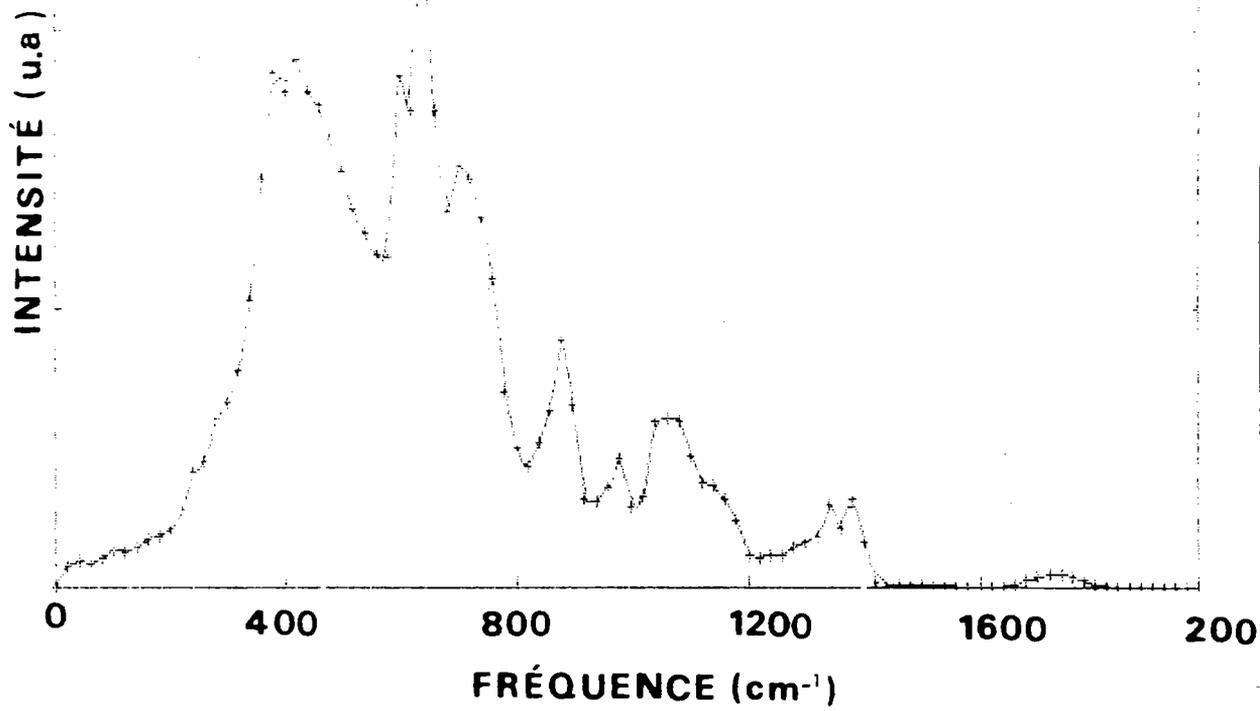


Fig. (D-II-15) : Densité d'états à deux phonons pour $x = 2\%$ à $T = 52\text{K}$.

II-3/ Calcul du spectre Raman du second-ordre

II-3-1/ Comparaison entre un spectre Raman calculé et un spectre mesuré ($x = 2\%$, $T = 300K$, A_{1g})

Comme nous l'avons rappelé au chapitre B, le tenseur Raman du 2e ordre s'exprime comme :

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega) = \sum_{q_1 j_1 j_2} P_{\alpha\beta}^* \begin{pmatrix} \vec{q}-\vec{q} \\ j_1 j_2 \end{pmatrix} P_{\alpha\delta} \begin{pmatrix} \vec{q}-\vec{q} \\ j_1 j_2 \end{pmatrix} \rho(\omega, \vec{q}, j_1, j_2)$$

où $P_{\alpha\beta}$ désigne le tenseur de polarisabilité dont on obtient trois composantes irréductibles de symétrie A_{1g} , E_g et T_{2g} . La composante de symétrie A_{1g} s'écrit comme :

$$P_{A_{1g}} = -c' (3k_{OB,B} + 2r^2 k_{OB,A}) + (k_{OB,A} + r^2 (k_{OA,A} + k_{OA,A'}))$$

avec $c' = n_{OB}^2 h / (6m_0 \sqrt{\omega_1 \cdot \omega_2})$

$$r = n_{OA}/n_{OB}$$

$$\eta_\alpha(\chi) = \sum_{\chi'} S_{\alpha\alpha}^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha\alpha \end{pmatrix} Y_{\chi'}$$

$$\phi_B = \sum_{\alpha} |\alpha\alpha|$$

$$\phi_A = \sum_{\alpha\beta} |\alpha\beta|$$

$$|\alpha\beta| = f_\alpha(0_\beta/1) \cdot f_\alpha(0_\beta/2)$$

Les quantités ϕ_A et ϕ_B sont donc les formes quadratiques des vecteurs propres de la coquille de l'ion oxygène.

Le terme contenant ϕ_A est nul car la seule interaction non linéaire non nulle est $k_{OB,B}$. D'après ces considérations l'expression du tenseur de polarisabilité pour la symétrie A_{1g} se simplifie et prend finalement la forme :

$$P_{A_{1g}} = -\frac{c'}{2} \eta_{OB}^2 k_{OB,B} \cdot \phi_B$$

D'où l'intensité Raman du 2e ordre sera :

$$I^{(2)}(\omega) = \sum_{qj_1j_2} |P_{A_{1g}}^2| \cdot (\omega, q, j_1, j_2)$$

et $\rho(\omega, q, j_1, j_2)$ étant la densité d'états à deux phonons.

Nous avons représenté dans la figure (D-II-16), à titre de comparaison les spectres Raman de symétrie A_{1g} , calculé et mesuré pour $x = 2\%$ à $T = 300K$. Nous observons une remarquable reproduction, par le calcul, des structures mesurées dans l'ensemble du spectre. Cette comparaison met clairement en évidence le caractère fortement sélectif des coefficients $P_{\alpha\beta}(q, j_1, j_2)$.

En effet les raies principales apparaissent dans le calcul avec des intensités relativement importantes comparées aux pics mesurés. Il est à signaler toutefois que l'intensité calculée de la raie $2TA(X, M)$, basse fréquence, prend une proportion importante par rapport à la même structure mesurée. La position en fréquence des différents pics est en bon accord avec le résultat expérimental. L'assignation des structures numérotées de (1) à (7) indique les différents processus impliqués dans le processus de diffusion à deux phonons. Le tableau (D-II-C) résume ces assignations avec les valeurs des fréquences expérimentales et calculées.

Le résultat montre clairement que le mécanisme de polarisabilité non-linéaire de l'ion oxygène, qui est principalement à l'origine de mode ferroélectrique mou, est également responsable de l'intense spectre Raman du second-ordre.

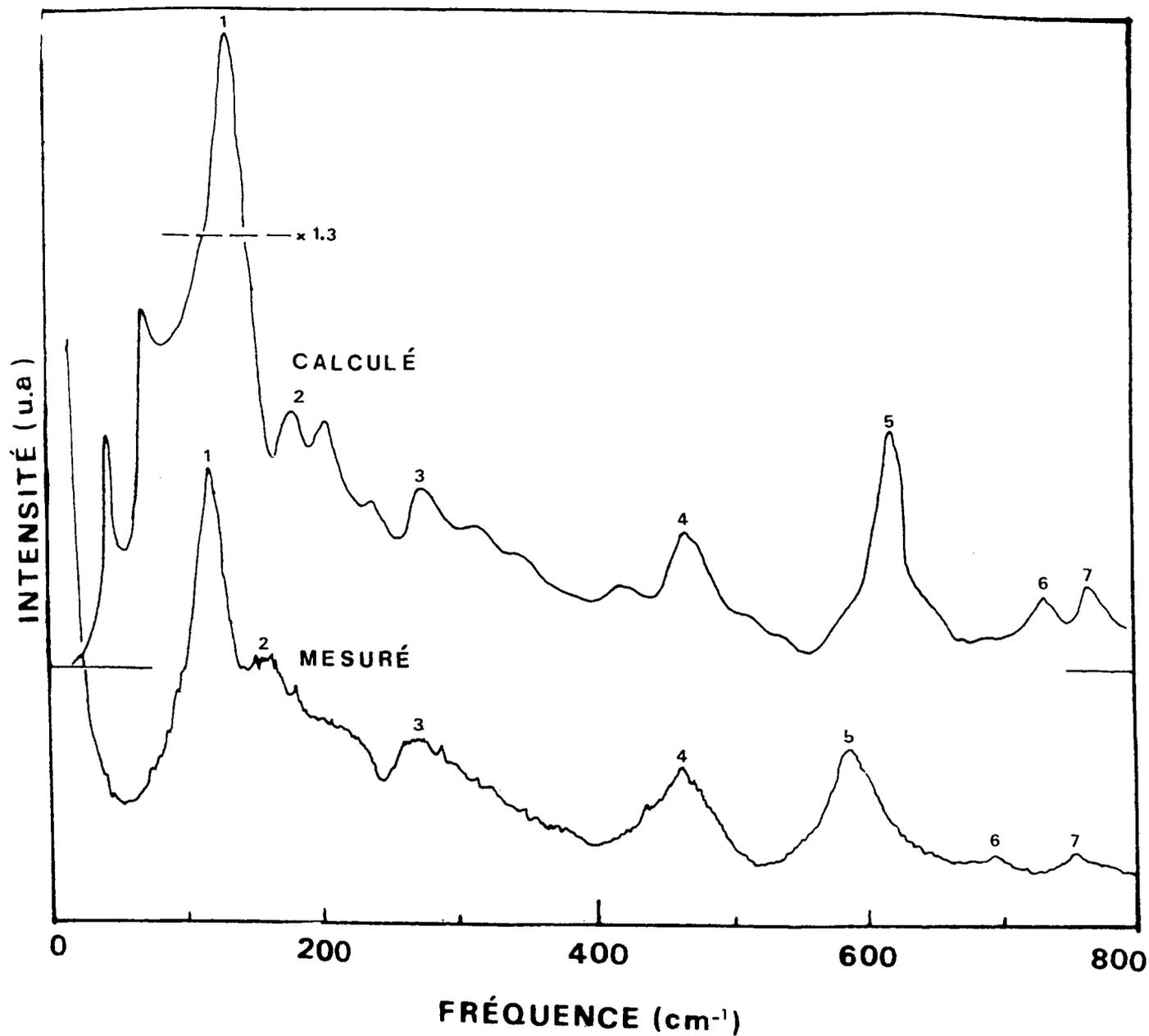


Fig. (D-II-16) : Comparaison entre les spectres Raman calculé et mesuré pour $x = 2\%$ à $T = 300\text{K}$, pour la symétrie A_{1g} .

II-3-2/ Effet de la symétrie ($x = 2 \%$, $T = 300K$) : A_{1g} et E_g

Afin de voir l'effet de la symétrie sur le calcul de l'intensité du spectre Raman, nous avons établi la composante irréductible de symétrie E_g de la polarisabilité $P_{\alpha\beta}$ (Chap. B) dont la forme simplifiée s'exprime par :

$$P_{\alpha\beta}^{E_g} = -\frac{c'}{2} n_{OB}^2 k_{OB,B} \cdot \phi_B$$

L'intensité Raman correspondant à cette symétrie est donnée par :

$$I^{(2)}(\omega) = \sum_{qj_1j_2} |P_{\alpha\beta}^{E_g}|^2 \cdot \rho(\omega, q, j_1, j_2)$$

Le calcul obtenu à partir de cette expression, est reporté dans la figure (D-II-17), montrant en même temps la comparaison avec le spectre calculé de symétrie A_{1g} .

La comparaison entre ces deux résultats de calcul pour la même concentration (2 %) est en très bon accord avec les résultats expérimentaux (fig. C-II-3 chap. C). En effet l'intensité relative du spectre calculée E_g est la moitié de celle de A_{1g} comme l'a été vérifié expérimentalement.

D'autre part, le spectre de symétrie T_{2g} est d'après nos calculs nul ce qui est en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux (fig. C-II-3). Nous rappelons la composante irréductible de symétrie E_g de la polarisabilité s'exprime comme :

$$P_{T_{2g}} = -c' \{ r k_{OB,A} \cdot \psi_T^{\alpha\beta} + r^2 \cdot k_{OA,A'} \cdot \psi_S^{\alpha\beta} \}$$

avec $r = n_{OA}/n_{OB}$

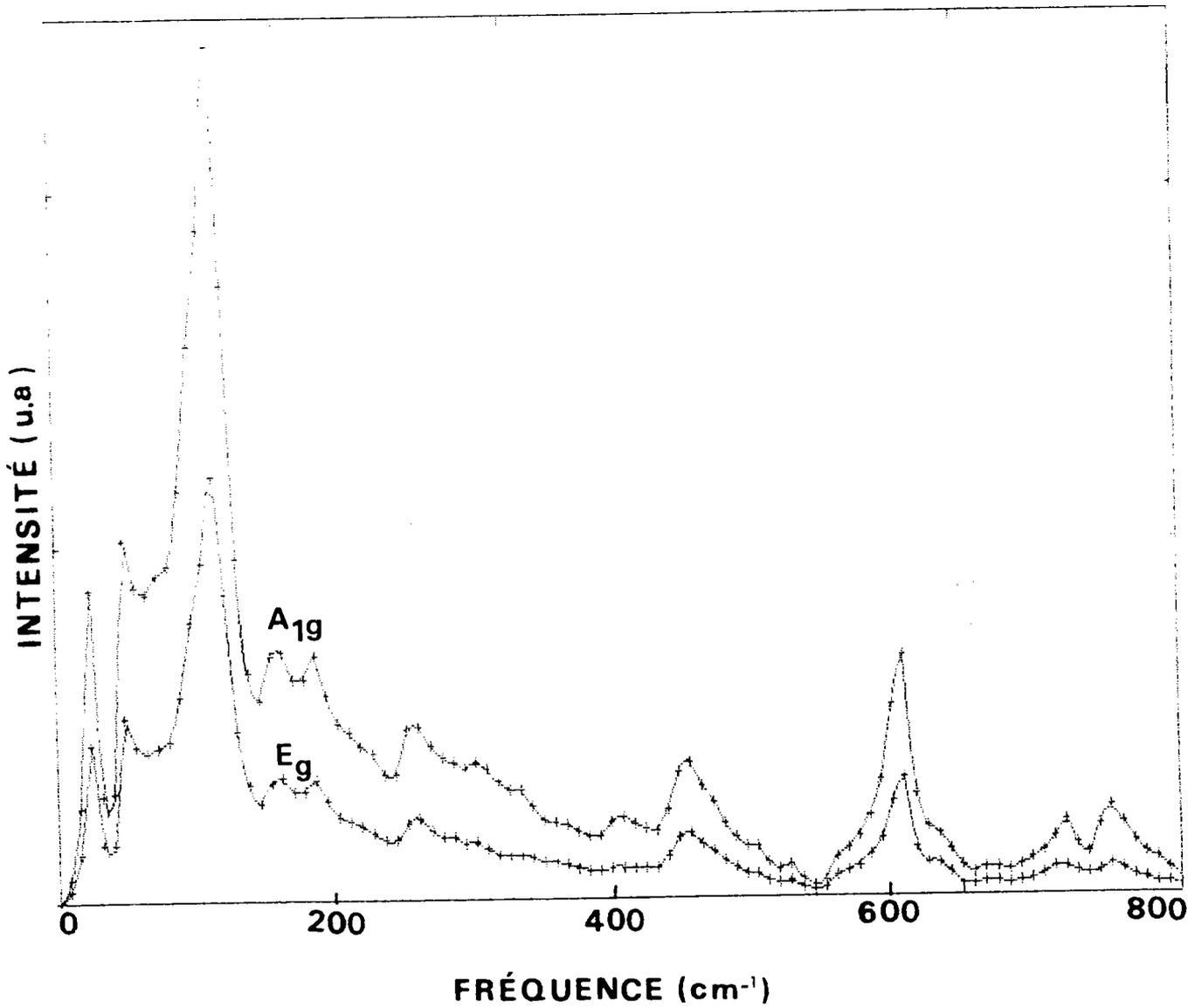


Fig. (D-II-17) : Spectre Raman calculé pour $x = 0.8 \%$ à $T = 300K$ pour les deux symétries : A_{1g} et E_g .

II-3-3/ Influence de la concentration en Nb ($x = 0.8 \%$,
 1.2% et 2% à $T = 300K$)

La comparaison entre les résultats pour les concentrations 0.8% , 1.2% et 2% à $T = 300K$, ne révèlent pas de modifications fondamentales (voir fig. D-II-18, D-II-19 et D-II-20 resp.). L'ensemble de ces structures sont reproduites aux fréquences correspondantes.

La comparaison des spectres Raman des différents cristaux KTN, indiquent l'apparition d'un large fond quasi-élastique qui augmente avec les concentrations croissantes en Nb. Ces effets ne sont pas reproduits par nos calculs. Prater et al (1981) proposait que cet aspect pouvait provenir d'excitations supplémentaires impliquant les ions Nb. Des effets similaires ont été observés dans d'autres composés ABO_3 contenant les atomes de Nb montrant l'apparition de fortes diffusions centrales. Une origine possible de ce fond quasi-élastique est la diffusion à deux phonons due à des processus de différence. Néanmoins, sa forte dépendance avec la concentration en Nb suggère plutôt un mécanisme impliquant des fluctuations dues au désordre dans les polarisabilités liées à la présence de Nb en substitution.

II-3-4/ Influence de la température $x = 2 \%$, $T = 52K$

Nos calculs montrent dans la région basse fréquence au dessous du pic $2TA(X)$, une structure additionnelle très intense. Ces structures apparaissent dans la même gamme de fréquence que l'épaule détecté expérimentalement aux températures légèrement supérieures à T_c , et dépendent fortement de la température, en position et en intensité. Ce résultat est représenté dans la figure (D-II-21) pour $x = 2 \%$ et $T = 52K$ ($T_c \simeq 31K$).

D'après nos calculs, ces structures supplémentaires sont des processus de combinaison impliquant le mode ferroélectrique TO_1 et le mode transverse TA , par ailleurs fortement couplés.

Cependant on peut se demander pourquoi la raie correspondante au spectre mesuré apparaît avec un profil de diffusion révélant une différence significative avec la raie calculée.

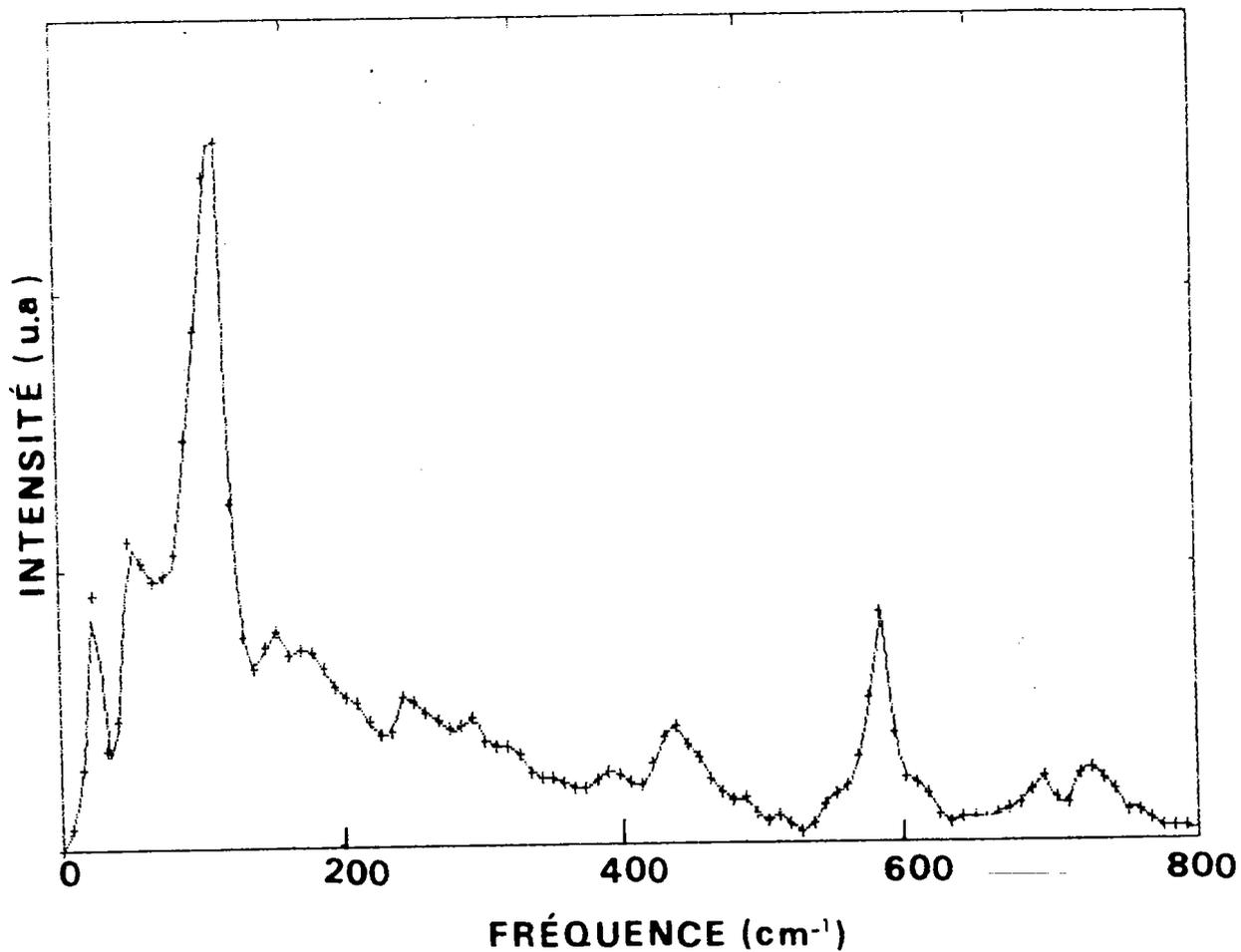


Fig. (D-II-18) : Spectre Raman calculé pour $x = 0.8 \%$ à $T = 300\text{K}$
Symétrie A_{1g} .

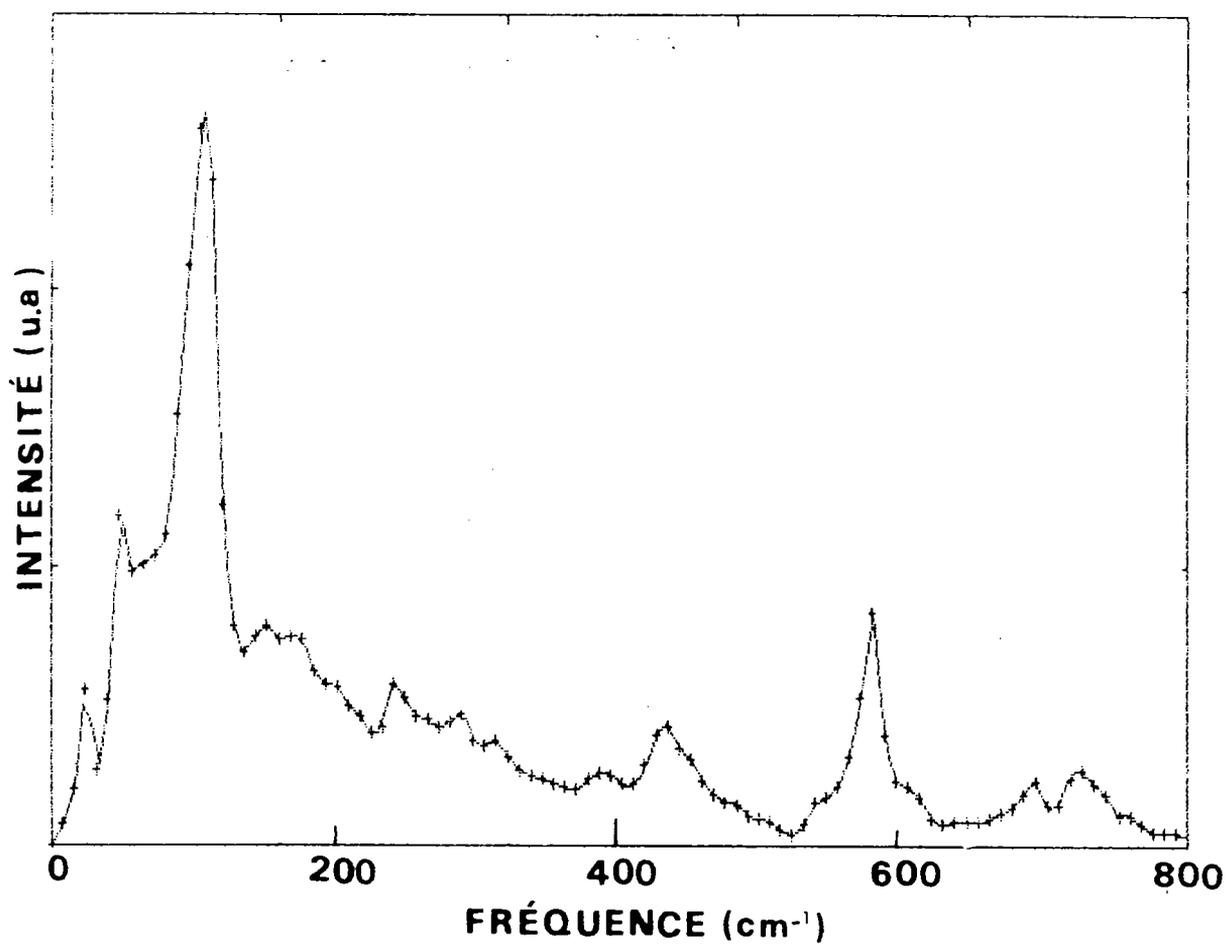


Fig. (D-II-19) : Spectre Raman calculé pour $x = 1.2 \%$ à $T = 300\text{K}$
Symétrie A_{1g} .

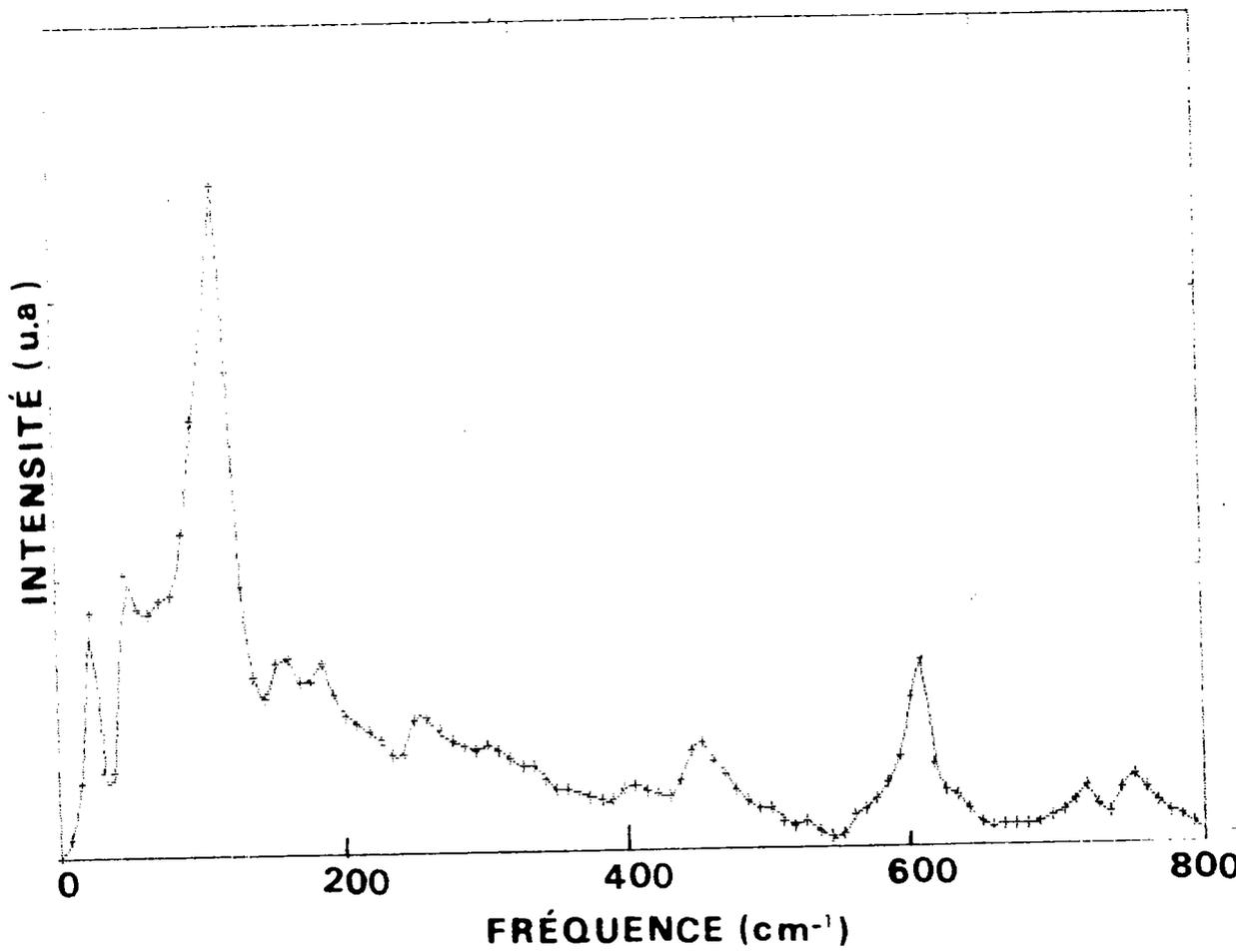


Fig. (D-II-20) : Spectre Raman calculé pour $x = 2\%$ à $T = 300\text{K}$
Symétrie A_{1g} .

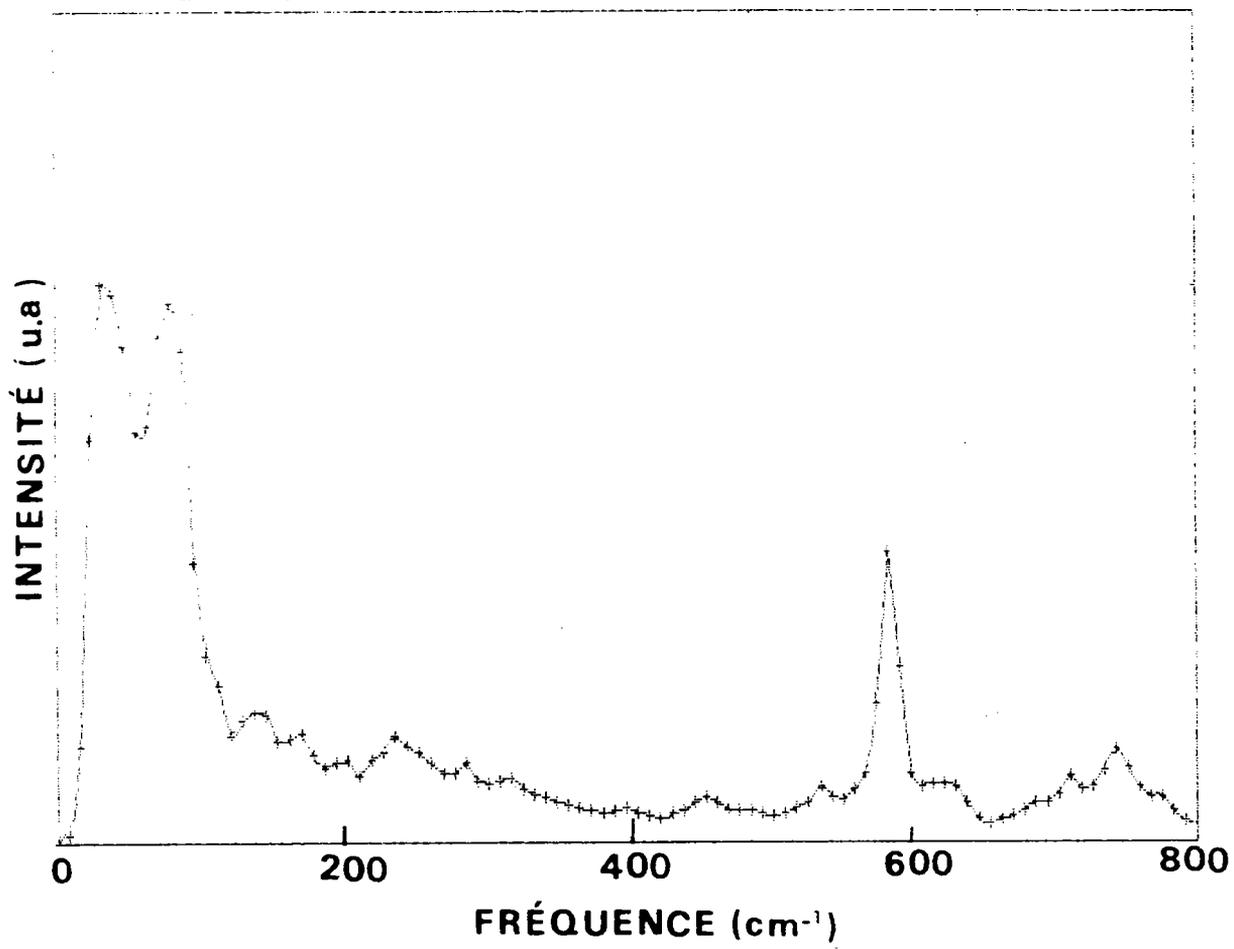


Fig. (D-II-21) : Spectre Raman calculé pour $x = 2\%$ à $T = 52\text{K}$.

Une explication possible de cette différence du comportement réside dans le fort amortissement du mode ferroélectrique aux températures voisines de T_c . Cet amortissement peut rejaillir dans le processus de diffusion du second ordre. Cet aspect n'étant pas inclus dans notre modèle, le calcul du spectre du second ordre ne peut fournir un élargissement provenant de l'amortissement individuel d'un phonon. D'autre part, il est possible que le fort couplage entre TO_1 et TA procure un élargissement supplémentaire des raies basses fréquences. Le calcul reproduit de façon satisfaisante le reste des structures du spectre Raman mesuré à $T = 50K$.

En effet l'intensité des raies situées aux environs de 160 cm^{-1} (S_2) et 460 cm^{-1} (S_4) diminue considérablement aux basses températures. Ces structures conformément aux assignations faites antérieurement sont le résultat d'une combinaison de phonons en processus de différence. Ces combinaisons tendent vers zéro si T diminue. Ceci est conforme avec les résultats expérimentaux pour toutes les concentrations.

II-4/ Conclusion

Ces calculs montrent que ces spectres Raman pour les cristaux KTN dans la phase cubique peuvent être interprétés, par des diffusions du second ordre impliquant essentiellement le point critique X de la zone de Brillouin. L'intense spectre Raman du second ordre apparaissant dans cette phase est lié à l'effet de la polarisabilité de l'ion oxygène dans ces composés. Le couplage non-linéaire électron-ion dans l'atome d'oxygène fortement polarisable qui est connu comme étant à l'origine de l'amollissement du mode ferroélectrique, se trouve aussi le principal responsable de la forte diffusion Raman à deux phonons. La substitution de l'ion T_a par l'ion Nb dans $KTaO_3$ entraîne un accroissement de ces polarisabilités non-linéaires permettant la stabilisation d'une phase ferroélectrique à basse température. Enfin, nos calculs théoriques du spectre Raman, permettent d'interpréter toutes les structures apparaissant dans le spectre expérimental. L'hypothèse de diffusions induites par des désordres, comme par exemple des ion Nb n'étant pas le centre d'inversion dans le cristal, ne semble pas nécessaire dans l'interprétation du spectre Raman.

CONCLUSION GENERALE

Le présent mémoire a été une contribution à l'étude des propriétés de dynamique cristalline de la solution solide $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN). Cette étude a été menée dans la phase cubique du matériau, à la fois expérimentalement et théoriquement, sur des échantillons présentant différentes concentrations de niobium ($x = 0.008$, $x = 0.012$, $x = 0.02$, $x = 0.09$, $x = 0.21$ et $x = 0.36$) et en fonction de la température. Elle nous permet de tirer certaines conclusions importantes sur les interactions harmoniques et surtout anharmoniques qui régissent la dynamique de ces cristaux et qui jouent un rôle fondamental dans les mécanismes de leurs transitions de phase structurales. L'influence de l'ion niobium sur ces interactions est analysée en détail.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée consiste en une investigation systématique du spectre de diffusion Raman sur les cristaux KTN pour les différentes concentrations de niobium, dans une gamme de température allant de T_c jusqu'à environ 700K et pour différentes symétries. Les résultats essentiels sur cette partie expérimentale sont les suivants :

1) Le spectre Raman à température ambiante dans les KTN à faible concentration de niobium fait apparaître les mêmes structures que celles qui avaient été observées dans le cristal KTaO_3 pur par Nilsen et Skinner (1967) .

2) A l'exception de températures proches de T_c , l'introduction de faible concentration d'ions niobium ($x < 2\%$) ne semble pas modifier le spectre de diffusion Raman.

3) Pour les températures basses et proches de T_c , deux phénomènes, dépendant des concentrations de Nb, peuvent être remarqués :

- des raies supplémentaires apparaissent à des fréquences correspondant à des modes de phonons, ce qui permet de les attribuer à des raies du premier ordre.

- dans la gamme des basses fréquences ($\omega < 100 \text{ cm}^{-1}$) apparaissent des structures diffuses fortement dépendantes de la température.

4) L'intensité de raies du spectre Raman suit un comportement en température propre aux diffusions par processus du second-ordre.

5) L'augmentation des concentrations du niobium dans KTN ($x > 2\%$) à pour influence essentielle de créer une diffusion quasi-élastique s'étendant jusqu'à des fréquences de l'ordre de 200 cm^{-1} et dont l'intensité augmente fortement avec la concentration de Nb.

6) L'analyse en symétrie du spectre Raman montre deux aspects :

- les mêmes structures apparaissent dans les spectres de symétrie A_{1g} et E_g

- le spectre A_{1g} est d'intensité double de celle de E_g alors que le spectre de symétrie T_{2g} est quasiment inexistant.

L'étude théorique présentée dans ce mémoire avait comme objectif d'analyser le spectre de diffusion Raman quant à son origine et à son comportement en fonction de la symétrie, de la température et de la concentration du niobium. Cette investigation a été menée en trois phases successives :

a) détermination, sur la base de la dépendance en température du mode ferroélectrique mesurée par spectroscopie Hyper-Raman (Kugel et al 1984) et à l'aide d'un modèle de dynamique cristalline anharmonique (Migoni et al 1976), des courbes de dispersion de phonons de KTN pour différentes températures et pour les différentes concentrations de Nb.

b) calcul, à partir des résultats précédents, du spectre de distribution des fréquences phononiques ainsi que de la densité d'état à deux phonons incluant les processus somme, différence et "overtone".

c) calcul, sur la base des interactions non-linéaires introduites dans le modèle dynamique des éléments du tenseur de polarisabilité Raman du second-ordre $P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} q_1 & -q_2 \end{pmatrix}$ et détermination du spectre Raman correspondant incluant ces coefficients multipliés par les densités d'état précédemment mentionnées.

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par ces différents calculs nous permet de tirer certaines conclusions remarquables sur le mécanisme anharmonique permettant au mode vibratoire ω_{T0} de s'amollir, sur la nature des transitions de phase dans KTN et sur l'influence des ions Nb sur ces aspects. Ces conclusions peuvent se résumer de la façon suivante :

a) Conformément aux calculs de Migoni et al (1976) sur $KTaO_3$ et $SrTiO_3$, le modèle de la coquille anharmonique incluant une polarisabilité anisotrope et non-linéaire, sous forme d'une interaction coeur-coquille du 4ème ordre localisée sur le site de l'oxygène le long des chaînes O-B (B = Ta et Nb), rend remarquablement compte du comportement en température des courbes de dispersion de phonons dans le système KTN. La dépendance en température du mode ferroélectrique mou ($\omega_{T0_1}(q = 0)$) est décrite avec grande précision.

b) L'introduction d'ions Nb dans le tantalate a pour seule influence de modifier cette polarisabilité $k_{OB}(T)$ rendant la partie linéaire k_{OB}^2 légèrement plus faible, mais augmentant dans un rapport important la contribution non linéaire k_{OB}^4 .

c) Contrairement à des hypothèses avancées par plusieurs auteurs (Samara 1985, Yacoby 1978) et à l'exception de températures voisines de T_c , les ions niobium intègrent le tantalate en occupant des sites centrés. En effet, même pour des concentrations importantes de niobium allant jusqu'à 36 %, aucune des structures Raman mesurées ne correspond à des pics dans la fonction de distribution de fréquence calculée par nos modèles.

d) Le spectre Raman expérimental peut être interprété systématiquement, c'est-à-dire en symétrie, en concentration de niobium et en température, par des processus de diffusion du second-ordre. Le rôle fortement sélectif des coefficients $P_{\alpha\beta}(\frac{q}{j_1}, \frac{q}{j_2})$ qui dépendent principalement des interactions anharmoniques, est mis en évidence. En effet, nos calculs montrent un accord remarquable avec les spectres expérimentaux dans :

- le profil spectral,
- les positions énergiques des structures,
- les intensités relatives des structures,
- les dépendances des spectres avec x , T et la symétrie.

e) L'introduction en concentration croissante des ions niobium a pour influence essentielle d'augmenter l'intensité du spectre Raman et de faire apparaître, dans la gamme des basses fréquences, des structures théoriques supplémentaires qu'on peut attribuer à des processus de différence de phonons impliquant la branche TO_1 molle. Nous pensons que ces diffusions correspondent aux structures diffuses observées expérimentalement et qui mènent, pour des concentrations élevées de Nb au fond quasi-élastique déjà signalé. Le caractère diffus de ces structures peut provenir du fort amortissement de la branche ferroélectrique basse fréquence.

Si nos mesures et nos calculs ont pu clairement montrer que la polarisabilité anisotrope et non-linéaire de l'ion oxygène est à l'origine du mode ferroélectrique mou et de l'intense spectre du second-ordre, il n'en reste pas moins que de nombreux problèmes subsistent encore quant à l'interprétation des transitions de phase structurales dans cette famille de composés. Il nous paraît clair que, dans la limite des faibles concentrations de niobium, l'interaction anharmonique considérée place le système dans une situation d'instabilité permettant à d'autres interactions de prendre le relais et d'induire le changement de structure. La nature de ces mécanismes supplémentaires (fluctuations diverses, interactions à courte portée pouvant former des amas précurseurs, effets quantiques...) reste encore un problème ouvert. Un second point, non intégré dans notre modèle de dynamique cristalline, en l'occurrence l'augmentation très conséquente de l'amortissement du mode ferroélectrique mou par introduction d'ions niobium, nous semble d'importance primordiale. En effet, à travers cet aspect, se manifestent d'autres interactions anharmoniques dont le rôle fondamental, notamment dans KNbO_3 dont les séquences et le mécanisme de transitions de phase se trouvent par conséquent modifiés. Un dernier point, que nous souhaiterions mentionner quant à d'éventuelles perspectives de notre travail, concerne l'établissement de relations entre les propriétés non-linéaires étudiées dans notre modèle avec des coefficients non-linéaires tels que les coefficients électrooptiques r_{ij} et de génération de second harmonique d_{ij} qui présentent dans le système KTN des valeurs absolument remarquables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) W.R. ABEL, *Phys. Rev. B* 4, 2696 (1971)
- 2) J.H. BARRETT, *Phys. Rev.* 86, 118 (1952)
- 3) M. BORN et VON KARMAN, *Phys. Z.* 13, 297 (1912)
- 4) M. BORN et R. OPPENHEIMER, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927)
- 5) M. BORN et M. BRADBURN, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 188, 161 (1947)
- 6) D.G. BOZINIS et J.P. HURREL, *Phys. Rev. B* 13, 3109 (1976)
- 7) P. BRUESCH, "Phonons : Theory and Experiments" Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New-York (1982)
- 8) G. BUSCH et P. SCHERRER, *Naturwissenschaft* 23, 737 (1935)
- 9) G. BURNS et B.A. SCOTT, *Solid State Comm.* 13, 417 (1973)
- 10) W. COCHRAN, *Proc. Roy. Soc.* A253, 260 (1959)
- 11) R. COMES et G. SHIRANE, *Phys. Rev. B* 5, 1886 (1972)
- 12) R.A. COWLEY, *Phys. Rev.* 134, A 981 (1964)
- 13) R. CURRAT, R. COMES, B. DORNER et E. WIESENDANGER, *J. Phys. C* 7,
2521 (1974)
- 14) R. CURRAT, H. BUHAY, C.H. PERRY, J.D. AXE, W.G. STIRLING et R.P.
LOWNDES, *papier II Communication Privée* (1985)
- 15) B.G. DICK et A.W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.* 112, 90 (1958)
- 16) P.A. FLEURY et J.M. WORLOCK, *Phys. Rev.* 174, 613 (1968)
- 17) M. FONTANA, C. CARABATOS, G. METRAT et G. DOLLING, *So1. State
Commun.* 28, 887 (1978)
- 18) M.D. FONTANA, *Thèse 3ème cycle Univ. Metz* (1979)
- 19) M.D. FONTANA, G. DOLLING, G.E. KUGEL et C. CARABATOS, *Phys. Rev. B*
20, 3850 (1979)
- 20) M.D. FONTANA, G.E. KUGEL, G. METRAT et C. CARABATOS, *Phy. Stat.
Sol. (b)* 103, 211 (1981a)
- 21) M.D. FONTANA, G.E. KUGEL et C. CARABATOS, "Recent developpements
in condensed matter physics" ed. J.T. Devreese 4, 139 (1981b)
- 22) M.D. FONTANA, G. METRAT, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS
Ferroelectrics 38, 797 (1981)
- 23) M.D. FONTANA, G. METRAT, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS, *J. Phys.
C* 16, 483 (1984)

- 24) M.D. FONTANA, Thèse d'Etat présentée à l'Université de Metz (1985)
- 25) B.I. HALPERIN et C.M. VARMA, Phys. Rev. B 14, 4030 (1976)
- 26) A.W. HEWAT, J. Phys. C 6, 2559 (1973)
- 27) U.T. HOCHLI, H.E. WEIBEL et L.A. BOATNER, Phys. Rev. Lett. 39, 1158 (1977)
- 28) U.T. HOCHLI et L.A. BOATNER, Phys. Rev. B 20, 266 (1979)
- 29) E.W. KELLERMANN, Phil. Trans. Soc. A238, 513 (1940)
- 30) R. KIND et K.A. MULLER, "Communication on Physics" 1 223-228 (1976)
- 31) W. KLEEMANN, F.J. SCHAFER et D. RYTZ, Phys. Rev. Lett. 54, 2038 (1985)
- 32) G.E. KUGEL, H. VOGT, W. KRESS et D. RYTZ, Phys. Rev. B 30 985 (1984)
- 33) G.E. KUGEL, H. MESLI, M.D. FONTANA et D. RYTZ, Jap. Jour. of App. Phys. 24, 226 (1985)
- 34) G.E. KUGEL, M.D. FONTANA et W. KRESS, Phys. Rev. B 34 (1986)
- 35) M.E. LINES et A.M. GLASS, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials" Clarendon Press, Oxford (1977)
- 36) R.P. LOWNDES et A. RASTOGI, J. Phys. C 6, 932 (1973)
- 37) B.T. MATTHIAS, Phys. Rev. 75, 1771 (1949)
- 38) B.T. MATTHIAS et J.P. REMEIKI, Phys. Rev. 82, 727 (1951)
- 39) G. METRAT, M.D. FONTANA et J.L. SERVOIN, Ferroelectrics Lett. 44, 34 (1982)
- 40) R.L. MIGONI, H. BILZ et D. BAUERLE Phys. Rev. Lett. 37, 1158 (1976)
- 41) R.L. MIGONI, Thèse Phd présentée à l'Université de Stuttgart RFA (1976)
- 42) R.L. MIGONI, R. CURRAT, C.H. PERRY, H. BUHAY, W.G. STIRLING et J.D. AXE, papier I Communication privée (1985)
- 43) W.G. NILSEN et W.G. SKINNER, Journal of Chemical Physics 48, 2240 (1968)
- 44) W.G. NILSEN et W.G. SKINNER, Journal of Chemical Physics 47, 1413 (1967)
- 45) A.C. NUNES, J.D. AXE et G. SHIRANE, Ferroelectrics 2, 291 (1971)
- 46) C.H. PERRY et T.F. Mc NELLY, Phys. Rev. 157, 396 (1967)
- 47) C.H. PERRY, R.R. HAYES et N.E. TORNBORG, dans : "Molecular Spectroscopy of Dense Phases", ed. M. Grossman, S.G. Elkomoss et J. Ringeisen ; Elsevier, Amsterdam. p. 267 (1976)

- 48) C.H. PERRY, H. BUHAY, A.M. QUITTET et R. CURRAT dans "Lattice Dynamics" ed. Balkanski (Flammarion, Paris), P. 677 (1978)
- 49) R.L. PRATER, L.L. CHASE et L.A. BOATNER, Phys. Rev. B 23, 221 (1981)
- 50) A.M. QUITTET, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS, J. Physique 42, 493 (1981)
- 51) D. RYTZ, U.T. HOCHLI et H. BILZ, Phys. Rev. B 22, 359 (1980)
- 52) D. RYTZ et H.J. SCHEEL, J. Cryst. Growth 59 468 (1982)
- 53) D. RYTZ, Thèse de Physique (Ph.D) n°475, présentée à "Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne" (Suisse), 1983
- 54) D. RYTZ, M.D. FONTANA, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS, Phys. Rev. B 28, 6041 (1983)
- 55) G.A. SAMARA, Phys. Rev. Lett. 53, 298 (1984)
- 56) G. SHIRANE, R. NATHANS et V.J. MINKIEWICZ, Phys. Rev. 157, 396 (1967)
- 57) J.C. SLATER, Phys. Rev. 78, 748 (1950)
- 58) W. STIRLING, J. Phys. C, 2711 (1972)
- 59) S. TRIEBWASSER, Phys. Rev. 114, 63 (1959)
- 60) L.T. TODD, Master Thesis, MIT Cambridge (1969)
- 61) D.B. TOLPYGO, J. Exp. Theor. Phys. 20, 497 (1950)
- 62) J. VALASEK, J. Phys. Rev. 15, 537 (1920)
- 63) J. VALASEK, J. Phys. Rev. 17, 475 (1921)
- 64) H. VOGT et G. NEUMAN, Phys. Status Solidi B 92, 57 (1979)
- 65) H. VOGT et H. UWE, Phys. Rev. B 29, 1030 (1984)
- 66) R.E. WATSON, Phys. Rev. 111, 1108 (1958)
- 67) Y. YACOBY, Z. Physik B 31, 275 (1978)
- 68) W.B. YELON, W. COCHRAN, G. SHIRANE et A. LINZ Ferroelectrics 2, 261 (1971)

RESUME

Les propriétés dynamiques de la solution solide $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, présentant une transition de phase structurale pour des concentrations de niobium supérieures à 0.8 x , ont été étudiées systématiquement en fonction de la température et de la concentration de niobium. Cette étude a été menée expérimentalement par spectroscopie Raman dans la phase cubique et en fonction de la symétrie. L'intense spectre de diffusion Raman fait apparaître les mêmes structures que dans KTaO_3 pur. Il est attribué essentiellement à des diffusions du second ordre, et l'introduction d'ions Nb ne le modifie pas fondamentalement.

Les résultats expérimentaux ont été analysés sur la base d'un modèle de dynamique cristalline anharmonique. La non-linéarité retenue se traite en termes de couplage électron-phonon du 4e ordre localisé sur le site des ions oxygène, ce qui revient, en fait, à introduire une polarisabilité non-linéaire de ces ions. D'après nos calculs ces couplages, qui expliquent correctement l'amollissement du mode ferroélectrique mou, sont aussi responsables de l'intense spectre Raman du second-ordre observé dans la phase cubique. En effet, les différentes structures, leur profil, leur comportement en température, en symétrie et en concentration d'ion niobium sont bien reproduits dans le cadre de ce modèle.

MOTS CLES

Spectre Raman du 2e ordre

Modèle à coquille anharmonique

Polarisabilité non linéaire de l'oxygène

Ferroélectricité et mode mou

ABSTRACT

The dynamical properties of solid solution presenting a structural phase transition concentration higher than 0.8 x , have been systematically as a function of temperature and concentration. This study has been carried out experimentally by Raman spectroscopy in the cubic phase and as function of symmetry. The intense Raman spectrum shows the same structures than in pure KTaO_3 . It is attributed essentially to second order diffusion. The introduction of niobium ion do not modify it. These experimental results have been analyzed in the framework of an anharmonic dynamical shell model. The non-linearity is treated in terms of a fourth order electron-phonon coupling, localized on the oxygen site which means in fact, a non-linear polarisability of these ions. Our calculations show that these couplings, which explain accurately the softening of the ferroelectric mode, are also responsible for the strong second-order Raman spectrum observed in the cubic phase. In fact, the various structures, their profile, their behaviour as a function of temperature, symmetry and concentration of niobium are well reproduced within the framework of this model.

KEY WORDS

Second-order Raman spectrum

Anharmonic shell-model

Non linear oxygen polarisability

Ferroelectricity and soft mode