



**HAL**  
open science

# Spectre Raman et dynamique cristalline des transitions de phase structurales des composés $\text{PbZrO}_3$ et $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0.01$ )

Souad Lahlou Benyachou

► **To cite this version:**

Souad Lahlou Benyachou. Spectre Raman et dynamique cristalline des transitions de phase structurales des composés  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x=0.01$ ). Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 1990. Français. NNT : 1990METZ013S . tel-01775867

**HAL Id: tel-01775867**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775867>**

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



# C.L.O.E.S.

Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides

**ese**  
Supélec

THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

SPECIALITE

GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

(OPTION PHYSIQUE)



PRESENTEE PAR

Mme LAHLOU SOUAD (EP BENYACHOU)

SPECTRE RAMAN ET DYNAMIQUE CRISTALLINE DES TRANSITIONS DE  
PHASE STRUCTURALES DES COMPOSES  $PbZrO_3$  ET  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$   
( $x=0.01$ )

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19900285
Cote	SM3 90/13
Loc	Magasin

Soutenue le 29 mai 1990 devant la commission de jury:

Mrs C. CARABATOS-NEDELEC, Professeur à l'Université de Metz.  
J. HANDEREK, Professeur à l'Université de Katowice (Pologne).  
B. JANNOT, Maître de conférence à l'Université de Dijon,  
rapporteur.  
J. MANGIN, Chargé de Recherche au CNRS de l'Université de  
Nancy I, rapporteur.  
J. F. MULLER, Professeur à l'Université de Metz.  
G. KUGEL, Professeur à l'Université de Metz.

A mes parents

à mon mari

à ma fille Sarah

à mes frères et soeurs

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des solides (C.L.O.E.S) laboratoire commun à l'Université de Metz et à l'Ecole Supérieure d'Electricité.

Je tiens à remercier Monsieur G.KUGEL, Professeur de l'Université de Metz d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir fait bénéficier de sa compétence scientifique et de ses qualités humaines; qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur C.CARABATOS-NEDELEC, Professeur de l'Université de Metz, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail, malgré ses nombreuses et importantes occupations.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur J.HANDEREK, Professeur de l'Université de Katowice (Pologne), de m'avoir honorée de bien vouloir juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur J.MANGIN, Chargé de Recherche au CNRS à l'Université de Nancy I et Monsieur B.JANNOT, Maître de conférence de l'Université de Dijon, pour avoir bien voulu juger ce travail et d'en avoir accepté, malgré leurs nombreuses occupations, la tâche de rapporteurs.

Je remercie également Monsieur J.F.MULLER, Professeur de l'Université, de Metz de bien vouloir juger ce travail.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la collaboration de Monsieur K.ROLEDER, Maître de conférence de l'Université de Katowice en Pologne; qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur M.D.FONTANA, Professeur de l'Université de Metz pour sa disponibilité et pour ses discussions scientifiques constructives.

Je remercie Monsieur P.BOURSON pour son aide précieuse en informatique et sa disponibilité, mes remerciements vont également aux membres du personnel du C.L.O.E.S pour leur sympathie et leur collaboration. Ainsi qu'à mes collègues du laboratoire pour leur soutien et leur collaboration.

-PLAN-

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE A

GENERALITES ET RAPPELS SUR LES RESULTATS ANTERIEURS

I-PROPRIETES GENERALES DU SYSTEME  $PbZrO_3$ .....3

1-Séquence des transitions de phase structurales.....3  
2-Phase cubique.....3  
3-Phase antiferroélectrique.....5  
3.1-Structure cristalline.....5  
3.2-Aspect dynamique.....8  
4-Phase intermédiaire.....14  
4.1-Aspects structuraux et mise en évidence de cette phase...14  
4.2-Nature de la phase intermédiaire.....14  
4.3-Stabilisation de la phase intermédiaire.....19  
5-Propriétés vitreuses du composé  $PbZrO_3$ .....21

II-ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT).....23

1-Description du diagramme de phase du système  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ..23  
2-Solution solide  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  ( $x < 0.1$ ).....25  
2.1-Point tricritique  $x=0.06$ .....25  
2.2-Propriétés vitreuses des composés  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ .....28  
2.3-Phase intermédiaire ferroélectrique.....31

III-RAPPELS DES RESULTATS ANTERIEURS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN.

1.Spectre Raman de  $PbZrO_3$ .....37  
1.1-Spectre Raman de  $PbZrO_3$  à 300K.....37  
1.2-Dépendance en température du spectre Raman.....37  
2-Spectre Raman des solutions solides  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ .....40

IV-CONCLUSION.....42

## CHAPITRE B.

### RESULTATS EXPERIMENTAUX DE SPECTROSCOPIE RAMAN SUR LES CRISTAUX PbZrO<sub>3</sub> ET PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

<b>I-ASPECTS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>44</b>
1-Echantillons.....	44
2-Dispositif expérimental.....	46
<b>II-SPECTRE RAMAN GLOBAL DE PbZrO<sub>3</sub> ET PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0.01) DANS LA PHASE ANTIFERROELECTRIQUE.....</b>	<b>48</b>
1-Tenseur Raman, représentations irréductibles et configurations mesurées dans la phase orthorhombique.....	48
2-Analyse du spectre Raman global de PbZrO <sub>3</sub> et PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x=0.01) mesuré dans la phase antiferroélectrique.....	51
2.1-Spectre Raman global du composé PbZrO <sub>3</sub> .....	51
2.2-Comparaison des spectres des composés PbZrO <sub>3</sub> et PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x=0.01).....	53
2.3-Effet de polarisation aux basses fréquences à 300K.....	53
<b>III-SPECTRE RAMAN AUX BASSES TEMPERATURES.....</b>	<b>57</b>
1-Spectre Raman global à 10K.....	57
2-Effet de polarisation à 10K du PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x=0.01).....	57
3-Evolution en fonction de la température.....	59
<b>IV-ETUDE DU SPECTRE RAMAN DE 300K A LA TRANSITION DE PHASE ANTIFERROELECTRIQUE-INTERMEDIAIRE.....</b>	<b>62</b>
1-Evolution du spectre Raman en fonction de la température...62	
2-Diffusion quasi-élastique.....	
<b>V-ETUDE DU SPECTRE RAMAN A LA TRANSITION DE PHASE ANTIFERROELECTRIQUE-INTERMEDIAIRE.....</b>	<b>69</b>
<b>VI-SPECTRE RAMAN DANS LA PHASE INTERMEDIAIRE.....</b>	<b>71</b>
<b>VII-COMPORTEMENT DU SPECTRE RAMAN A LA TRANSITION DE PHASE INTERMEDIAIRE-PARAELECTRIQUE.....</b>	<b>76</b>
<b>VIII-SPECTRE DANS LA PHASE PARAELECTRIQUE.....</b>	<b>79</b>
1.Cas du PbZrO <sub>3</sub> .....	79
2.Cas du PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x=0.01).....	79

<b>IX-ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET RESULTATS COMPLEMENTAIRES.....</b>	<b>82</b>
1-Etude comparative.....	82
2-Spectre Raman sous champ dans la phase cubique.....	84
3-Discussion des résultats.....	85
3.1-Nature de la phase cubique.....	85
3.2-Nature de la phase intermédiaire.....	85
3.3-Transition de phase vers la phase antiferroélectrique....	85
3.4-Charge d'espace.....	85

**CHAPITRE C**

**ANALYSE THEORIQUE DU SPECTRE RAMAN ET DE LA DYNAMIQUE CRISTALLINE DANS LES COMPOSES  $PbZrO_3$  ET  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$**

<b>I-TRAITEMENT THEORIQUE DU SPECTRE RAMAN BASSE FREQUENCE PAR CALCUL DE LA FONCTION REPONSE EN DIFFUSION DE LA LUMIERE.....</b>	<b>93</b>
1-Fonction réponse en diffusion de la lumière d'un cristal...	93
1.1-Suscéptibilité diélectrique.....	93
1.2-Intensité Raman diffusée.....	94
2-Etude numérique du spectre Raman du $PbZrO_3$ et $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ( $x=0.01$ ) en fonction de la fonction de la température	97
2.1-Méthode numérique utilisée.....	97
2.2-Analyse du spectre Raman des composés $PbZrO_3$ .....	97
2.2.1-Etude du comportement en température du spectre Raman dans la phase antiferroélectrique.....	97
2.2.1.1-Cas des structures basses fréquences ( $\omega < 100cm^{-1}$ ).....	97
2.2.1.2-Etude particulière de la structure à $138cm^{-1}$ .....	101
2.2.2-Analyse du spectre Raman dans la phase intermédiaire..	101
2.2.3-Analyse du spectre Raman dans la phase cubique.....	103
2.2.3.1-Cas du composé $PbZrO_3$ .....	103
2.2.3.2-Cas du composé $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ( $x=0.01$ ).....	103
3.Analyse et discussion des dépendances en température des paramètres de la fonction réponse.....	103
3.1-Cas des structures phononiques.....	103
3.1.1-Raies A,,B,C,D et E.....	107
3.1.2-Raie à $138cm^{-1}$ .....	107
3.1.3-La raie dans la phase I.....	107
3.2-Diffusion quasiélastique.....	110
3.2.1-Composé $PbZrO_3$ .....	110
3.2.2-Composé $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ( $x=0.01$ ).....	112



<b>4. Discussion des résultats.....</b>	<b>114</b>
<b>II-RESULTATS DU CALCUL DE DYNAMIQUE CRISTALLINE.....</b>	<b>116</b>
<b>1-PRINCIPE DES MODELES DE LA DYNAMIQUE CRISTALLINE.....</b>	<b>116</b>
1.1-Equations du mouvements et solutions.....	116
1.2-Modèle à ions rigides .....	121
1.3-Modèle de la coquille.....	123
1.4-Dynamique cristalline dans la phase cubique d'un cristal.pérovskite.....	126
1.4.1-Modèle à ions rigides.....	126
1.4.2-Modèle de la coquille.....	127
1.4.2.1-Hypothèses simplificatrices.....	127
1.4.2.2-Paramètres du modèle.....	127
1.4.3-Objectifs de notre travail.....	130
1.4.4-Conditions et considérations initiales de notre travail..	
<b>2-RESULTATS DE CALCUL DE DYNAMIQUE CRISTALLINE.....</b>	<b>133</b>
2.1-Modèle à ions rigides et simulation de transition de phase antiferrodistorsive.....	133
2.1.1-Recherche d'un jeu de paramètres initial.....	133
2.1.2-Courbes de dispersion de phonon de $PbZrO_3$ dans la phase cubique.....	133
2.1.3-Analyse des vecteurs propres de vibration.....	133
2.1.4-Simulation de la transition para-antiferroélectrique..	139
2.1.4.1-Rappel des résultats de COCHRAN et FUJISHITA et hypothèses de nos calculs.....	139
2.1.4.2-Influence de $A_1$ .....	139
2.1.4.3-Influence de $A_2$ .....	141
2.1.4.4-Conclusion et discussion critique.....	141
2.2-Modèle de la coquille.....	143
2.2.1-Position du problème.....	143
2.2.2-Recherches d'un jeu de paramètres initial.....	144
2.2.3-Courbes de dispersion.....	144
2.2.4-Calcul simulant la transition da phase ferroélectrique...	149
2.2.4.1-Hypothèses de nos calculs.....	149
2.2.4.2-Influence de l'anisotropie de polarisation de l'oxygène	
2.2.4.3-Influence du paramètre $A_1$	150
2.2.4.4-Influence de la polarisabilité de l'ion plomb ( $K_A$ )..	150
2.2.4-Discussion critique des résultats de calcul par le modèle de la coquille.....	152
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>157</b>

## INTRODUCTION

Le zirconate de plomb  $PbZrO_3$  a fait au cours de ces dernières années, l'objet de nombreuses recherches chimiques et physiques. Ces travaux ont eu pour objet de mieux dominer les conditions de préparation de ce composé sous la forme céramique comme sur forme cristallisée et de mieux comprendre ses principales propriétés physiques.

Le système  $PbZrO_3$  et les solutions solides de type  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT) sont bien connus par leurs excellentes propriétés électromécaniques (céramiques piézoélectriques). Néanmoins, au stade actuel des connaissances scientifiques, certains points concernant la structure cristalline et la séquence des transitions de phase structurales, les mécanismes physiques à l'origine de ces instabilités, le comportement diélectrique et la connection avec les propriétés électromécaniques restent encore peu compris. Notre étude expérimentale et théorique ambitionne d'apporter quelques éléments de réponse à certaines de ces interrogations.

Notre mémoire comporte trois chapitres:

Dans le chapitre A, nous faisons une synthèse des travaux publiés sur  $PbZrO_3$  et la solution solide  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  et reliés à notre investigation. Nous y donnerons les objectifs de notre étude et sa complémentarité par rapport aux résultats précédents.

Dans le chapitre B, nous exposerons les résultats les plus significatifs que nous avons obtenus à l'aide de la technique expérimentale de diffusion lumineuse (spectroscopie Raman).

Enfin le chapitre C sera consacré aux interprétations théoriques de nos résultats. Nous y décrirons les principes des modèles de la dynamique cristalline du réseau et de la fonction réponse de diffusion lumineuse. Nos résultats de calculs obtenus à l'aide des modèles sont donnés et analysés.

## CHAPITRE A

### GENERALITES ET RAPPELS SUR LES RESULTATS ANTERIEURS

Dans ce chapitre nous exposerons une sélection de résultats et travaux publiés sur le zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$  et les solutions solides zirconate et titanate de plomb  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  et ceci dans le but de mettre en évidence les principales propriétés dynamiques, structurales et diélectriques actuellement connues.

## I-PROPRIETES GENERALES DU SYSTEME $\text{PbZrO}_3$

### 1-Séquence des transitions de phase structurales

Le composé  $\text{PbZrO}_3$  est le premier corps antiferroélectrique (AF) mis en évidence par SAWAGUCHI(1952) et ceci à température ambiante. Au dessus de  $T_c=503\text{K}$ , le composé est paraélectrique (P) et présente la structure cubique pérovskite bien connue dans les composés  $\text{ABO}_3$ . Entre les deux phases antiferroélectrique (AF) et paraélectrique (P) il semble s'intercaler une phase intermédiaire (I) dont l'existence, la nature et l'origine font encore l'objet de nombreux travaux.

### 2-Phase cubique

Aux hautes températures ( $T > T_c$ ),  $\text{PbZrO}_3$  appartient au groupe spatial  $O_h = \text{Pm}3\text{m}$ . La cellule élémentaire représentée sur la figure A-1 possède la structure pérovskite type  $\text{CaTiO}_3$ , avec les ions du plomb Pb aux sommets, les ions d'oxygène O au centre des faces et l'ion de zirconium Zr au centre du cube. Comme cette structure est centrosymétrique, le cristal est paraélectrique.

Néanmoins, des travaux récents (DEC 1987) ont montré que cette structure ne semble pas être parfaitement cubique et que les cristaux  $\text{PbZrO}_3$  possèdent certaines indications des propriétés vitreuses. Cet aspect sera examiné avec plus de détail dans la section (A-I-5).

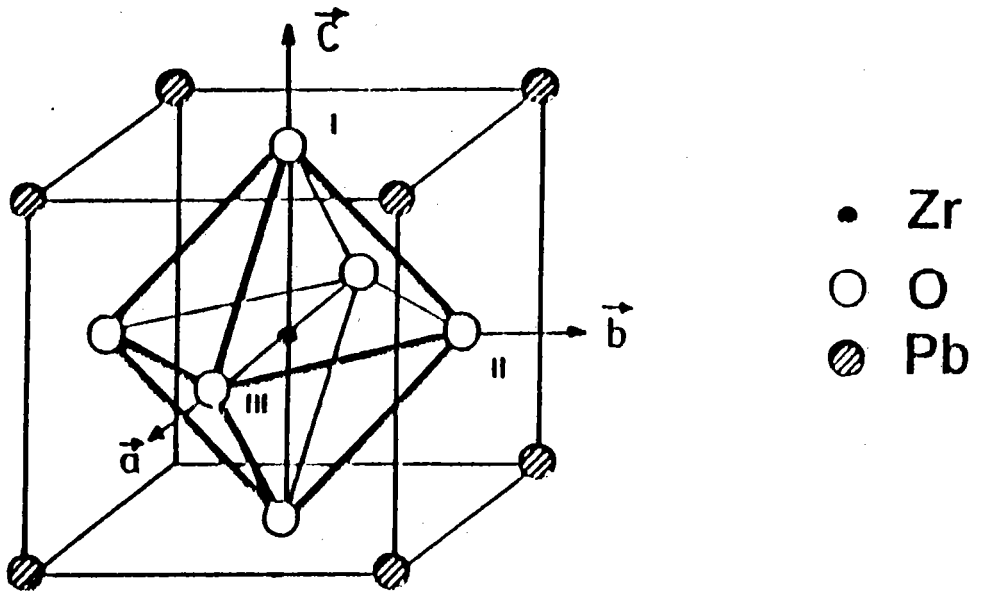


Figure A-1: Maille élémentaire du  $\text{PbZrO}_3$  dans la phase cubique

### 3-Phase antiferroélectrique

#### 3.1-Structure cristalline

Le composé  $\text{PbZrO}_3$  présente une structure antiferroélectrique (SAWAGUCHI et al 1952, JONA et al 1957) de symétrie orthorhombique dans un domaine de température allant des basses températures jusqu'à 503K.

La figure A-2 représente la structure cristallographique à température ambiante telle qu'elle a été décrite par COCHRAN et ZIA (1968), la maille élémentaire contient huit molécules de  $\text{PbZrO}_3$  et appartient au groupe ponctuel  $m3m$  ( $D_{2h}$ ) et au groupe spatial  $\text{Pbam}$  (FUJISHITA et HOSHINO 1984). Les dimensions de cette maille élémentaire sont  $a_0/2, 2/2a_0$  et  $2a_0$ , où  $a_0$  est le paramètre de la maille cubique à haute température ( $a_0=4.16\text{\AA}$ ). La structure antiferroélectrique de  $\text{PbZrO}_3$  résulte d'une série compliquée de déplacements statiques par rapport aux positions cubiques (voir figure A-2).

Les figures A-3 et A-4a,4b,4c illustrent de façon détaillée les déplacements statiques des ions conduisant à la phase antiferroélectrique.

La figure A-3 met en évidence les déplacements antiparallèles des ions plomb le long de l'axe (1,1) appelé axe a(orthorhombique). De même, la figure A-2 montre les distorsions des atomes autour de l'axe c(orthorhombique), la résultante des déplacements des atomes d'oxygène n'est pas nulle d'où la nature polaire de l'axe c.

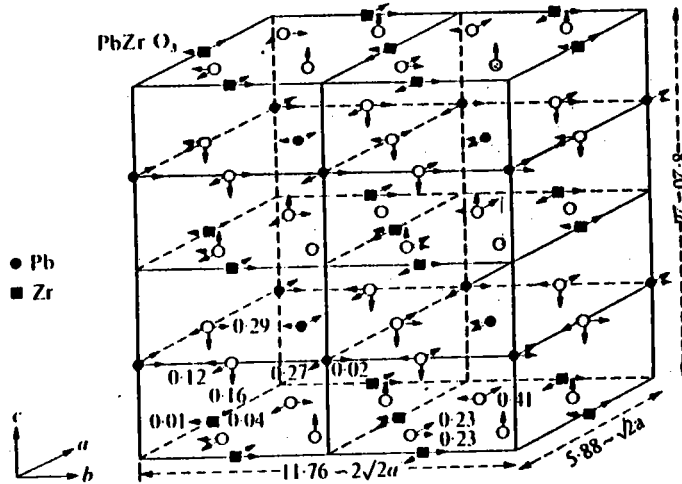


Figure A-2: Structure de la maille élémentaire du  $\text{PbZrO}_3$  dans la phase orthorhombique (COCHRAN et ZIA 1968), les symboles (○), (●) et (■) correspondent aux atomes de O, Pb et Zr respectivement

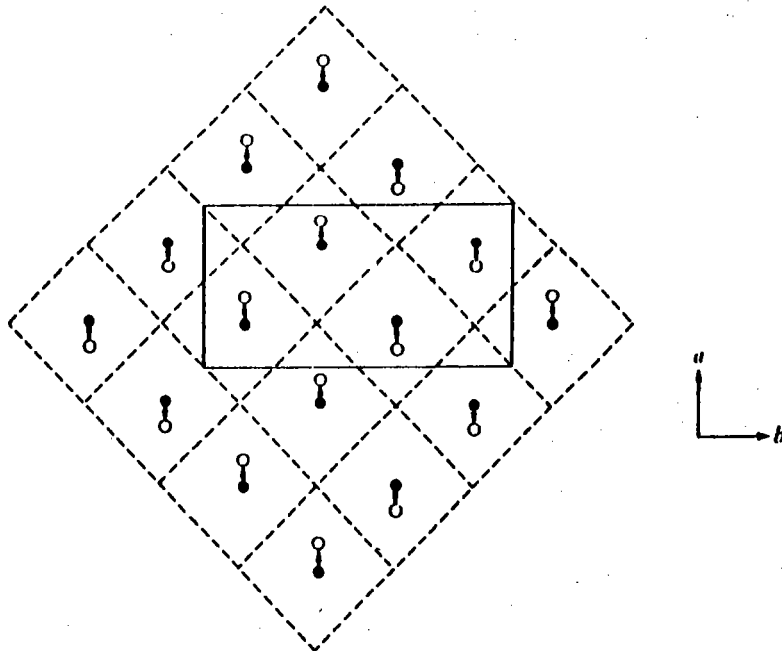


Figure A-3: Déplacements antiferroélectriques des atomes du plomb. (SAWAGUCHI 1951)

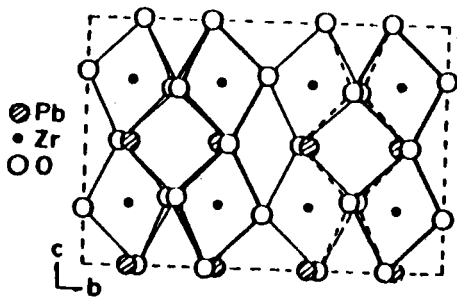
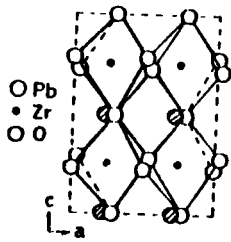
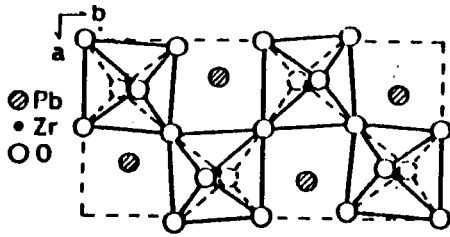


Figure A-4a,4b,4c: Projection dans les trois plans pseudocubiques  $ab$ ,  $ac$ ,  $bc$  des distorsions de l'octaèdre  $ZrO_6$  d'après FUJISHITA et HOSHINO (1984)



FUJISHITA et HOSHINO (1984) ont schématisé ces distorsions dans les trois plans pseudocubiques (100), (010) et (001). Celles-ci sont représentées sur les figures A-4a, a-4b et A-4c.

Ces différentes distorsions peuvent être associées aux modes de vibrations devenant instables lors de la transition para-antiferroélectrique. Cet aspect sera analysé dans la section suivante.

### 3.2-Aspect dynamique

Selon COCHRAN et ZIA (1968) la transition de phase structurale para- antiferroélectrique trouve son origine dans l'instabilité de quatre modes de vibrations de la phase cubique :

- le mode  $R_{25}$  au bord de la zone de Brillouin R.
- le mode  $M_5$  au bord de zone M.
- le mode  $\Gamma_{15}$  triplement dégénéré en centre de zone décrivant les déplacements polaires suivant l'axe c.
- un mode  $\Sigma_3$  décrivant les déplacements antiparallèles des ions de Pb.

En se basant sur des arguments de symétrie et compte tenu du fait d'une instabilité de plusieurs modes de vibration, HAAS (1965) a démontré le caractère du premier ordre de la transition para-antiferroélectrique.

Par des considérations dynamiques, COCHRAN et ZIA ont déterminé les déplacements de différents atomes du  $PbZrO_3$  dans la phase antiferroélectrique en les associant aux modes instables  $R_{25}$ ,  $M_5$ ,  $\Gamma_{15}$ ,  $\Sigma_3$ . cette analyse a été faite en affectant à la maille élémentaire du  $PbZrO_3$  le groupe de symétrie spatial  $Pb2$  proposé par JONA et al (1957); ces déplacements sont reportés sur le tableau A-1.

	coordonnée	$x'=1/\sqrt{2}$ (x-y)	$y'=1/\sqrt{2}$ (x+y)	$z'=z$
$\Gamma_{15}$	0 0 0			$O_I, O_{II}, O_{III}$
$\Sigma_3$		$O_{II}, O_{III}$	$O_I, O_{II}, O_{III}$ Zr, Pb	
$M_5$	1/2 1/2 0	Pb, Zr		
$R_{25}$	1/21/21/2	$O_I$		$O_I, O_{II}$

Tableau A-1: Déplacements des atomes de  $PbZrO_3$  dans la phase antiferroélectrique associés aux modes  $\Gamma_{15}$ ,  $\Sigma_3$ ,  $R_{25}$  et  $M_5$  d'après COCHRAN et ZIA (1968),  $x'$  et  $y'$  et  $z'$  sont les axes orthorhombiques.

A l'aide des mesures de diffraction élastique neutronique, FUJISHITA et HOSHINO (1984) ont mis en évidence que seuls les modes  $\Sigma_3$  et  $R_{25}$  étaient responsables de la transition structurale en devenant instables dans la phase cubique; les autres modes sont interprétés comme des distorsions secondaires produites par couplages anharmoniques.

La figure A-5 représente la dépendance en température des intensités de réflexions (ou diffraction neutronique) des raies  $(3/2 \ 1/2 \ 1/2)$ ,  $(3/4 \ \bar{1}/4 \ 0)$  et  $(7/4 \ \bar{1}/4 \ 1/2)$  correspondant aux points R,  $\Sigma$ , et P de l'espace réciproque. Le comportement en température du produit des intensités obtenues  $I_R$  et  $I_\Sigma$  reproduit bien celui de l'intensité  $I_P$  de la raie P. On peut en déduire que le vecteur d'onde  $q_P$  peut être obtenu par combinaison linéaire de  $q_\Sigma$  et  $q_R$  ( $q_P = q_R - q_\Sigma$ ).

Les auteurs en ont déduit que les modes  $\Sigma$  et R interviennent au premier ordre dans la transition alors que les autres modes correspondent à des distorsions secondaires produites par des couplages anharmoniques entre modes.

Les figure A-6 et A-7 montrent les déplacements des atomes Pb et O associés au modes  $\Sigma_3$  et  $R_{25}$ . Les déplacements statiques associés à ces modes sont groupés dans le tableau A-2.

		O <sub>I</sub>	O <sub>II</sub>	O <sub>III</sub>	Pb	Zr
	x	0.13	0.22	0.07	0.18	.03
$\Sigma_3$	y	-0.13	-0.22	-0.07	-0.18	.03
	z					
	x	0.25				
R <sub>25</sub>	y	0.25				
	z	0.25	-0.25	-0.25		

Tableau A-2: Déplacements des atomes en Å du PbZrO<sub>3</sub> dans la phase antiferroélectrique associés aux modes  $\Sigma_3$  et R<sub>25</sub>, d'après FUJISHITA et HOSHINO (1984)

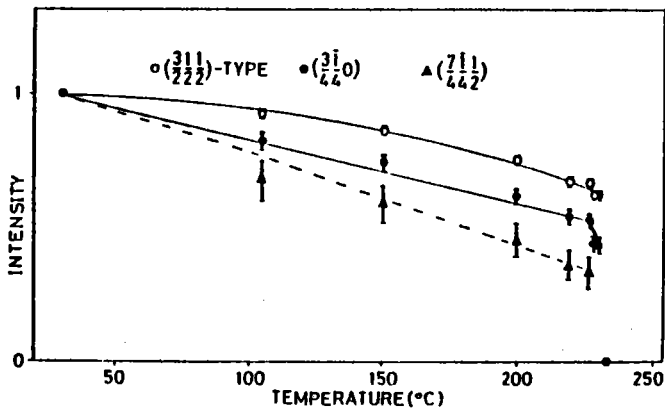


Figure A-5: Intensité de réflexion en fonction de la température dans les trois directions  $\Sigma$ , R et P (FUJISHITA et HOSHINO 1984)

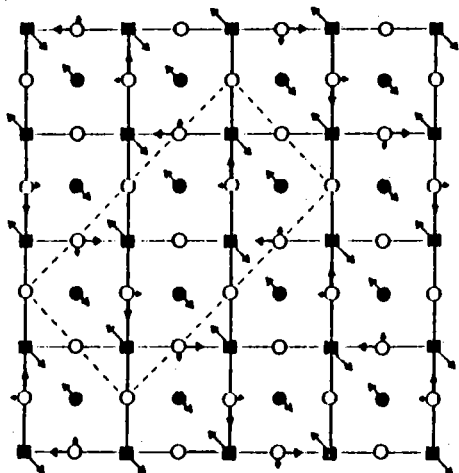
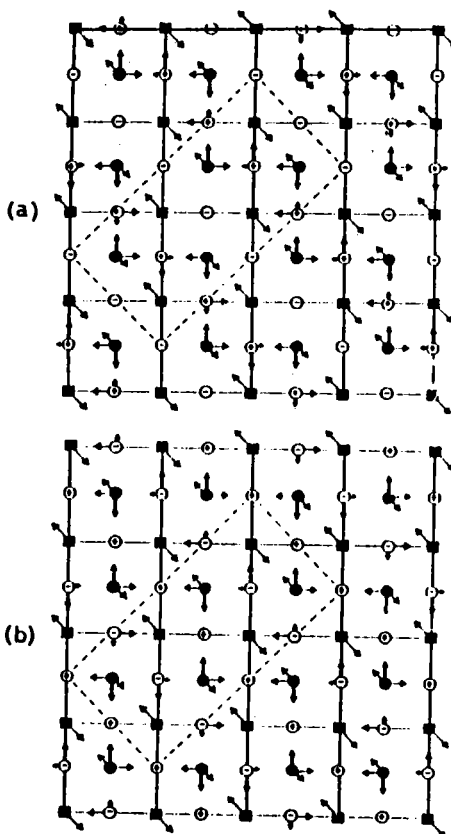


Figure A-6: Déplacements des atomes d'oxygène(●,○) et ceux du plomb(■) associés au mode  $\Sigma_3$  (FUJISHITA et HOSHINO 1984).

Figure A-7: Déplacements atomiques associés aux modes  $\Sigma_3$  et  $R_{25}^x, R_{25}^y$  dans le plan ab, les carrés et les cercles indiquent les atomes de O et Pb.respectivement.

(a):les symboles pleins montrent les atomes dans le plan ( $z=0$ ) et les symboles vides montrent les atomes dans le plan ( $z=1/2$ )

(b):les symboles pleins montrent les atomes dans le plan ( $z=1$ ) et les symboles vides montrent les atomes dans le plan ( $z=3/2$ ) .Les signes + et - indiquent les directions des atomes. (FUJISHITA et HOSHINO 1984)



## 4-Phase intermédiaire

### 4.1-Aspects structuraux et mise en évidence de cette phase

L'apparition de la phase intermédiaire entre la phase antiferroélectrique et la phase cubique a été mise en évidence par TENNERY(1965) ,GOULPEAU(1967) et SCOTT et BURNS(1972).

Cette phase semble exister dans un faible intervalle de température de l'ordre de quelques degrés en dessous de  $T_c$  (230°C)

Par des mesures de diffraction de rayons X, WHATMORE et GLASER (1979) ont déterminé la symétrie rhomboédrique de cette phase intermédiaire , son groupe de symétrie est donné comme étant  $F2mm$  (TANAKA et al 1982).

Par ailleurs, FUJISHITA et HOSHINO (1984) ont confirmé par des mesures de diffraction neutronique l'existence de cette phase intermédiaire. La figure A-8 montre l'évolution de l'intensité de réflexion  $I$  des raies  $R$  ,  $\Sigma$ ,  $X$  et  $M$  en fonction de la température , dans les processus de chauffe et de refroidissement. Ces mesures montrent clairement que les intensités mesurées pour les raies  $M$  et  $X$  n'apparaissent que dans la phase intermédiaire , ce qui prouve bien son existence.

### 4.2-Nature de la phase intermédiaire

La nature de cette phase est encore largement discutée. Pour SAWAGUCHI et al (1951), FUJISHITA et HOSHINO (1984) cette phase est antiferroélectrique.

En appui, FUJISHITA et HOSHINO (1984) donnent les arguments suivants:

-le comportement de la permittivité électrique  $\epsilon$  ne montre un pic qu'à la température  $T_c$ .

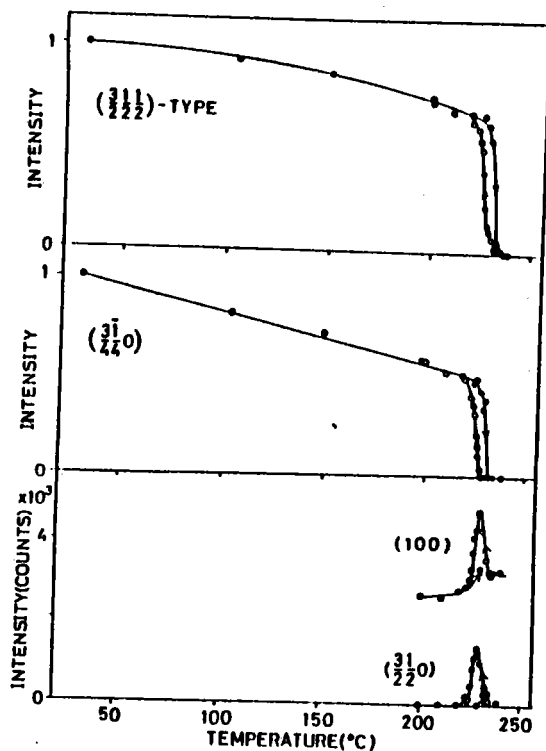


Figure A-8: Intensités de réflexion neutronique en fonction de la température pour les raies R,  $\Sigma$ , X et M déterminées dans  $\text{PbZrO}_3$  (FUJISHITA et HOSHINO 1984)



-l'intensité de réflexion dans la direction R (voir figure A-8) existe également dans la phase intermédiaire.

A l'opposé, de nombreux résultats expérimentaux renforcent la nature ferroélectrique de cette phase intermédiaire (Tennery 1965, GOULPEAU 1967, SCOTT et BURNS 1972, HANDEREK et WOJCIK 1975, TANAKA et al 1982, ROLEDER et al 1986).

Des travaux récents effectués par ROLEDER et HANDEREK (1986) semblent définitivement prouver la nature ferroélectrique de cette phase. En effet, ces auteurs ont mis clairement en évidence les faits suivants:

-l'existence de signaux pyroélectriques dans un cristal  $\text{PbZrO}_3$  non polarisé, la figure A-9 montre la dépendance en température du courant pyroélectrique, la figure A-10 montre l'effet réversible en présence du champ électrique E.

-l'existence d'un cycle d'hystérésis dans la phase intermédiaire. L'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon$  et de la polarisation spontanée  $P_r$  sont reportées sur les figures A-11 et A-12 respectivement.

-le comportement de la tangente de l'angle de perte diélectrique  $\delta$  qui est caractéristique d'une transition de phase ferroélectrique (voir A-11).

L'hypothèse d'une phase intermédiaire I constituée par un mélange de trois phases paraélectrique, ferroélectrique et antiferroélectrique a été faite dans plusieurs travaux (TENNERY 1965, HANDEREK et al 1985). Nous analyserons cet aspect d'une façon plus détaillée dans la section consacrée à la solution solide  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (section A-II)

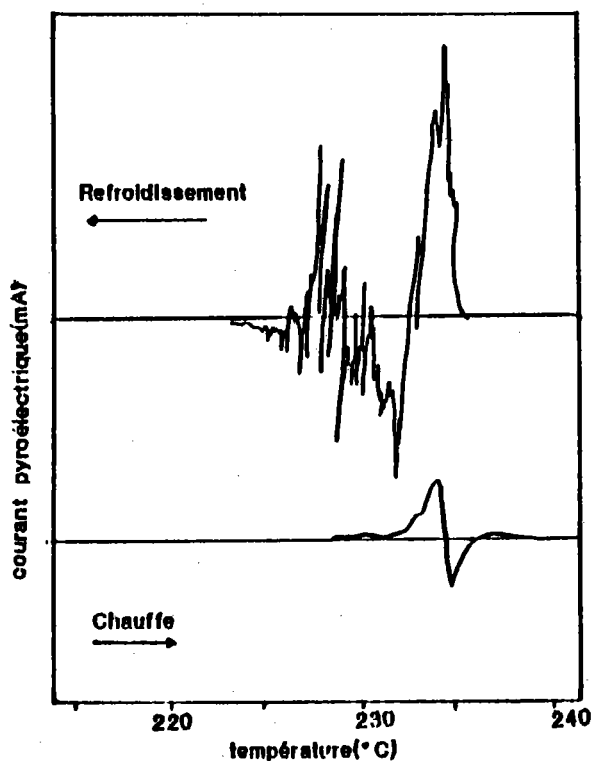


Figure A-9: Evolution du courant pyroélectrique en fonction de la température d'un échantillon PbZrO<sub>3</sub> (ROLEDER et al 1986)

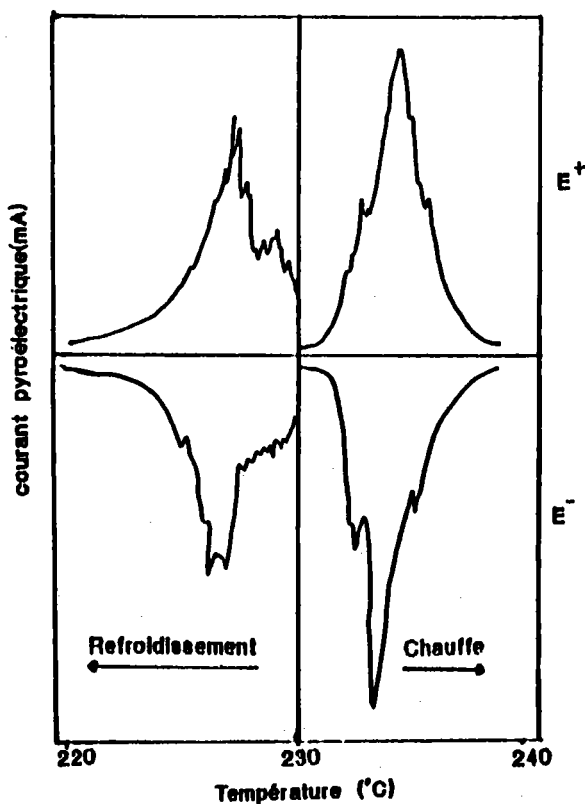


Figure A-10: Effet réversible du courant pyroélectrique en fonction d'un champ électrique (E<sup>+</sup> et E<sup>-</sup>) du même échantillon PbZrO<sub>3</sub> (ROLEDER et al 1986)

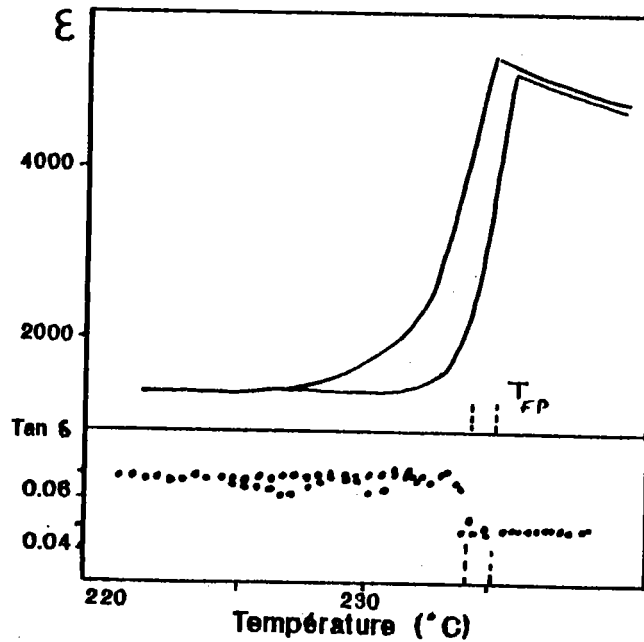


Figure A-11: Evolution de  $\epsilon$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température du cristal  $\text{PbZrO}_3$  (ROLEDER et al 1986)

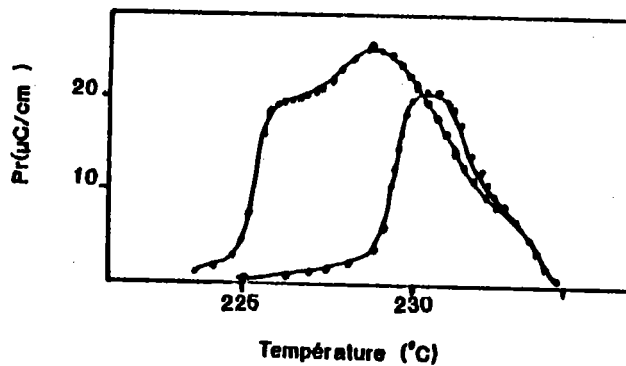


Figure A-12: Evolution de la polarisation spontanée  $P_r$  en fonction de la température dans les processus de chauffe et de refroidissement (ROLEDER et al 1986)

#### 4.3-Stabilisation de la phase intermédiaire

UJMA et HANDEREK (1975, 1980) ont montré que l'application d'un champ électrique  $E$  sur un cristal  $PbZrO_3$ , stabilisait cette phase et élargissait son domaine de température, ceci est illustré sur la figure A-12.

De même l'application d'une pression (SAMARA 1970) et l'introduction d'une faible concentration de Ti ou de Ba stabilisent également cette phase (SHIRANE 1951)

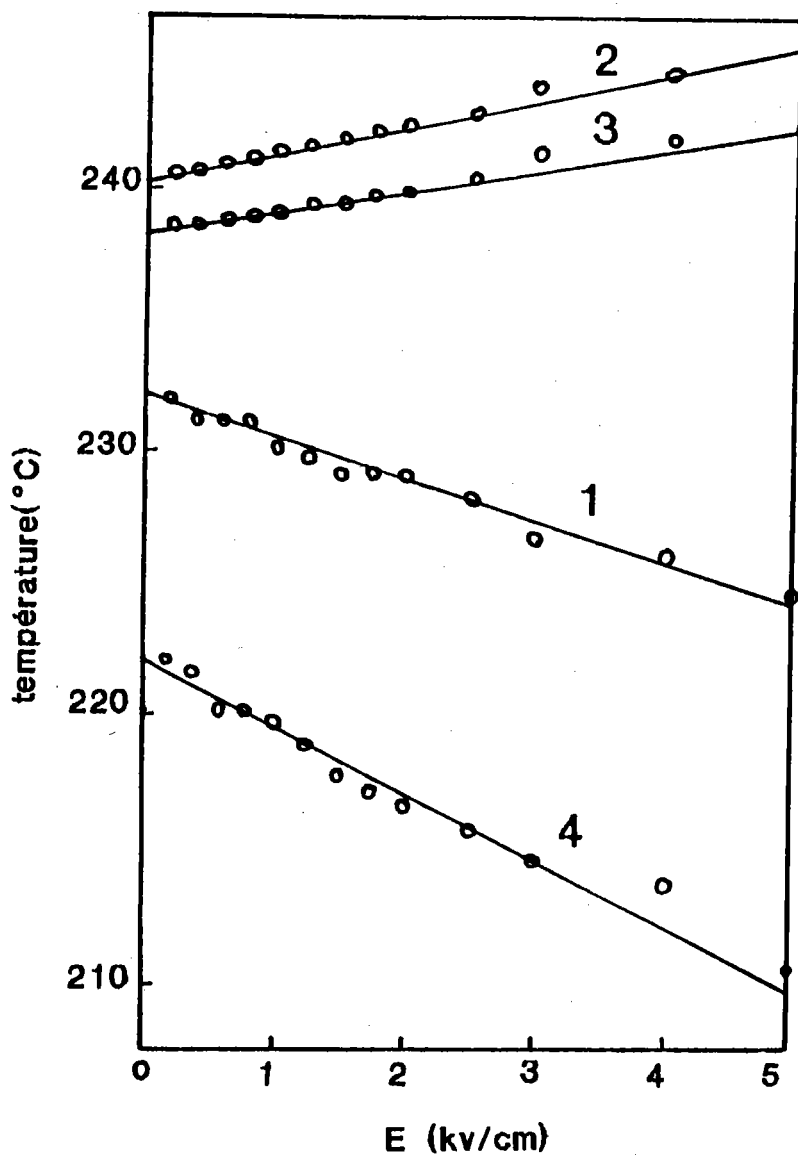


Figure A-13: Evolution des températures des transitions  $T_{A-I}(1)$ ,  $T_{I-P}(2)$ ,  $T_{P-I}(3)$  et  $T_{I-A}(4)$  en fonction de champ électrique croissant E dans les processus de chauffe et de refroidissement (HANDEREK et UJMA 1980)

### 5-Propriétés vitreuses du composé $\text{PbZrO}_3$

Le composé  $\text{PbZrO}_3$  présente des indications mettant en évidence un caractère vitreux de sa structure ("glassy polarisation") et apparaissant essentiellement dans la phase cubique haute température; d'après BURNS (1985), la transition ferro-paraélectrique présentait un caractère nettement diffus.

WU et SLADEK (1983) suggère que ce comportement était dû aux ions Pb faiblement liés à l'octaèdre de l'oxygène. ROLEDER et HANDEREK (1986) ont par ailleurs observé l'existence d'une polarisation spontanée et de signaux pyroélectriques au dessus de  $T_c$ . D'après ces auteurs, ces faits peuvent être connectés à la non-stoechiométrie et aux défauts présents dans les sous-réseaux du Pb et O. En effet ces défauts en Pb et O peuvent donner naissance à des régions polaires pouvant être à l'origine des propriétés vitreuses.

LAWLESS (1984) a confirmé l'existence de ces propriétés dans le domaine basses températures par les observations suivantes:

-le large maximum en  $C/T^3$  (C est la chaleur spécifique) autour de 10K

-l'apparition d'un terme linéaire dans la chaleur spécifique C.

-le plateau dans la conductivité thermique.

-la dépendance en fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon$  à T inférieure à 3K, montrant une forte dispersion de  $\epsilon$ .

Ces différentes propriétés renforcent l'hypothèse que  $\text{PbZrO}_3$  a certains comportements identiques à ceux d'un verre. Il est néanmoins à noter qu'aucun des auteurs n'a fait la relation entre les propriétés aux basses températures avec celles de la phase cubique donc aux hautes températures.

Ces différentes propriétés renforcent l'hypothèse que  $\text{PbZrO}_3$  a certains comportements identiques à ceux d'un verre. Il est néanmoins à noter qu'aucun des auteurs n'a fait la relation entre les propriétés aux basses températures avec celles de la phase cubique donc aux hautes températures.

## II-ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)

### 1-Description du diagramme de phase du système PZT

La substitution progressive des ions Zr par des ions Ti entraîne des modifications majeures dans la séquence des transitions de phase structurales du système PZT. La figure A-14 illustre le diagramme de phase du système PZT tel qu'il a été décrit par JAFFE et al (1971) et sur lequel la plupart des auteurs semblent, actuellement s'accorder.

Les éléments essentiels de ce diagramme sont les suivants:

-pour  $\text{PbZrO}_3$ , il existe une phase intermédiaire dans un très faible domaine de température (voir section A-I-4)

-l'augmentation de la concentration de Ti avec  $0.00 < x < 0.06$  a comme conséquence:

\*un faible élèvement de  $T_{p-I}$

\*une très forte décroissance au de  $T_{I-A}$

-au point  $x=0.06$ , il existe un point tricritique où se joignent les trois phases:

\*la phase antiferroélectrique de symétrie orthorhombique

\*une phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique  $F_{R(HT)}$  (haute température)

\*une phase ferroélectrique rhomboédrique  $F_{R(BT)}$  (basse température).

-l'augmentation de la concentration de Ti entre 0.06 et environ 0.45, s'accompagne d'une augmentation régulière de  $T_{p-I}$  et d'une variation "en bosse" de la température de transition  $T_{F_{R(HT)}-F_{R(BT)}}$ .



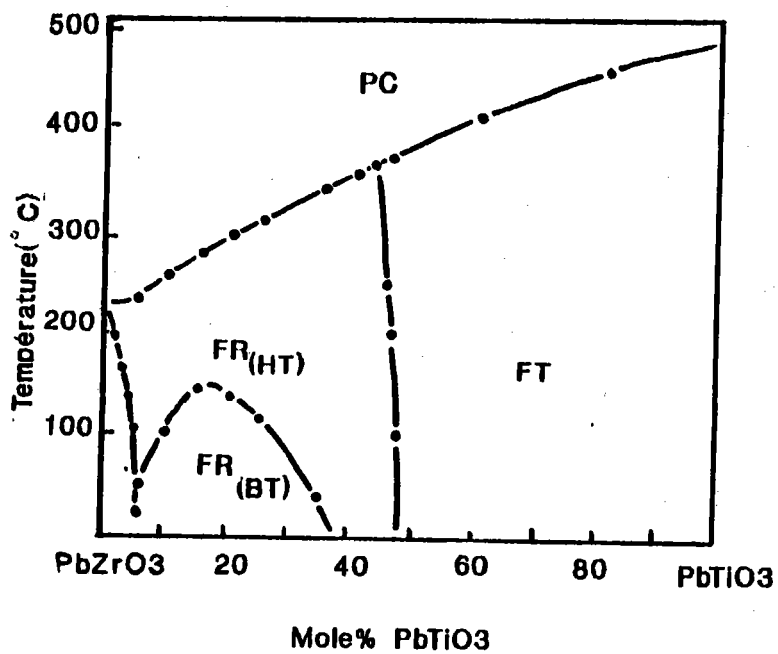


Figure A-14: Diagramme de phase de PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> d'après JAFFE et al (1971)

-vers  $x_{Ti}=0.45$  (concentration de Ti), il y a apparition de deux autres points tricritiques amenant à une nouvelle phase ferroélectrique de symétrie quadratique  $F_T$  de même nature que celle existant dans  $PbTiO_3$ .

Nous reportons dans le tableau A-3 les différents éléments de symétrie ainsi que les distorsions et les rotations statiques donnant lieu aux différentes phases mentionnées dans le diagramme ( $0.06 < x < 0.45$ ), ce tableau a été construit par GLASER (1972).

## 2-Solution solide $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ( $x < 0.1$ )

### 2.1-Point tricritique $x=0.06$

Le point tricritique  $PbZr_{0.94}Ti_{0.06}O_3$  a été établi par WHATMORE et al (1978) par l'étude de déviation par rapport à une loi de champ moyen de la quantité  $\delta\alpha$  (ou  $\alpha$  l'angle rhomboédrique). En effet pour un échantillon  $PbZr_{0.9}Ti_{0.1}$ ,  $\delta\alpha$  vaut 1 au lieu de 0.66.

Les auteurs ont interprété ce phénomène par l'existence d'amas polaires et par la présence des fluctuations du paramètre d'ordre qui est la polarisation spontanée. En changeant le rapport Zr/Ti, WHATMORE et al (1978) ont observé un "cross-over" entre la transition de phase premier ordre (discontinue) et la transition second ordre (continue), ce qui est consistant avec l'existence d'un point tricritique avec  $x=0.06$ .

La figure A-15 montre la dépendance en température de la constante diélectrique mesurée par WHATMORE et al (1978) pour différentes concentrations de  $Ti$  pour  $x < 0.12$ . Nous observons clairement que  $\epsilon$  présente un pic, et à  $x=0.06$  ce pic disparaît .

De même WHATMORE et al (1978) ont calculé dans l'intervalle  $0 < x < 0.12$  les paramètres  $b$  et  $c$  de l'énergie libre de LANDAU écrite sous la forme suivante:

PHASE	FR(BT)	FR(HT)	PC
Groupe spatial	R3c	R3m	Pm3m
Cellule géométrique	$2a_p \times 2b_p \times 2c_p$	$a_p \times b_p \times c_p$	$a_p \times b_p \times c_p$
Déplacement Pb	[1 1 1]	[1 1 1]	
Déplacement Zr/Ti	[1 1 1]	[1 1 1]	
Rotation des octaèdres d'oxygène	$a^- a^- a^-$	$a^0 a^0 a^0$	

Tableau A-3: Symétrie des différentes phases ferroélectriques du composé  $PbZr_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ , d'après GLASER (1972),  $a^0 a^0 a^0$  signifie qu'il n'y a pas de rotation,  $a^- a^- a^-$  rotations des octaèdres autour des trois axes cubiques.

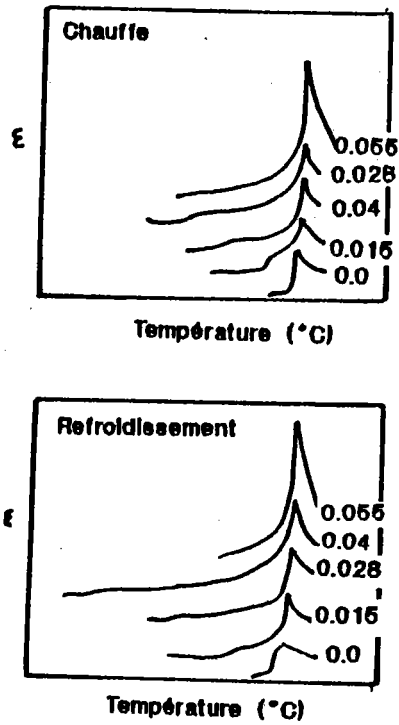


Figure A-15: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température des échantillons  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$   $x=(0.00, 0.015, 0.028, 0.04, 0.055)$  (WHATMORE et al 1978)

$$F = F_0 + (1/2)aP^2 + (1/4)bP^4 + (1/6)cP^6$$

Les figures A-16a et A-16b illustrant l'évolution des paramètres b et c en fonction de la concentration x de Ti montrent clairement que les paramètres b et c deviennent nuls au voisinage de  $x=0.06$ .

Les observations précédentes ont été confirmées par HANDEREK et ROLEDER (1982). Leurs résultats sont synthétisés sur la figure (A-17) montrant la comparaison entre:

-la variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la concentration x sur les poudres PZT (SHIRANE et al 1951)

-l'évolution de la température  $T_c$  en fonction de x sur des cristaux PZT (WHATMORE et al 1978).

-l'évolution du couplage électrostrictif ( $\delta T_c / \delta E$ ) mesuré sur des céramiques PZT

Ces résultats donnent clairement le comportement critique présenté par ces trois propriétés données au voisinage de  $x=0.06$ .

## 2.2-Propriétés vitreuses dans les solutions solides $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

Dans la phase cubique haute température, il a été démontré que la dépendance en température de la constante diélectrique  $\epsilon$  du système PZT présente une déviation par rapport à la loi classique de Curie-Weiss.

WHATMORE et al (1978), à partir de la constante diélectrique du PZT( $x=0.1$ ), ont déterminé une valeur de l'exposant critique  $\nu$ , égale à 1.2 au lieu de 1 ( $\nu > 1$ ).

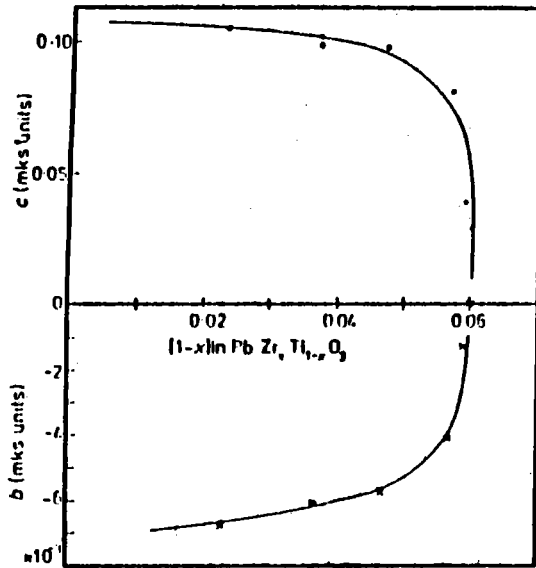


Figure A-16: Evolution des paramètres  $b$  et  $c$  en fonction de  $1-x$  (WHATMORE et al 1978)

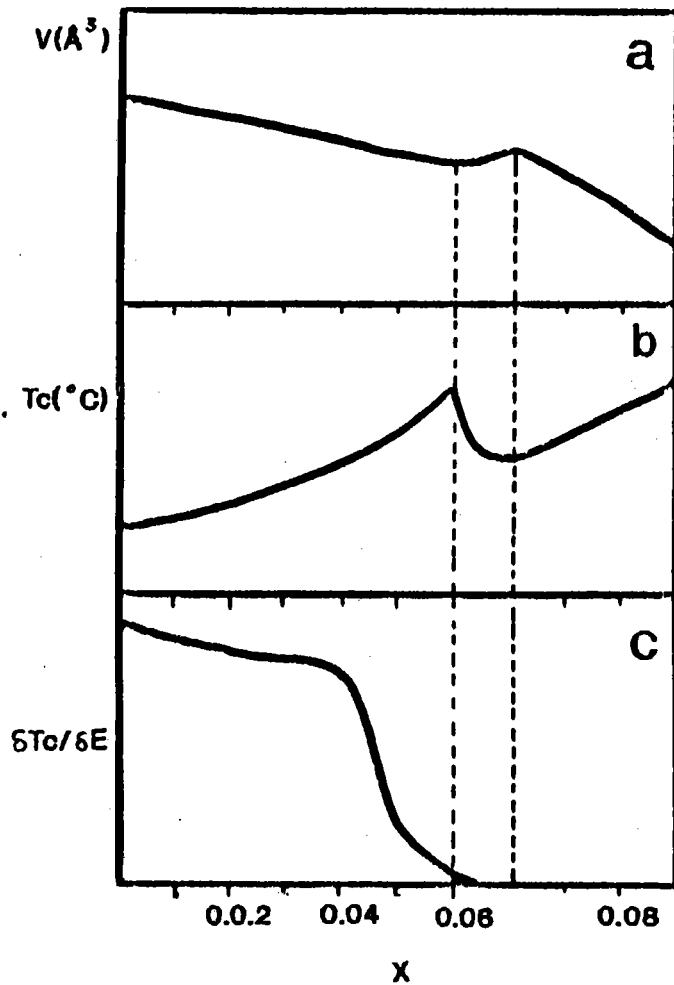


Figure A-17: (a): Volume de la maille élémentaire (SHIRANE et al 1952), (b): Température critique  $T_c$  (WHATMORE et al 1978) et (c): Coefficient électrostrictif  $\delta T_c / \delta E$ , les trois paramètres sont en fonction de  $x$ , avec  $x$  la concentration de Ti dans PZT (HANDEREK et ROLEDER 1982)

ROLEDER (1988,1989) a estimé cet exposant  $\nu$  pour PZT(x=0.02) égale à 0.92 ( $\nu < 1$ ) (voir figure A-18). La figure A-19 montre l'évolution  $\epsilon^{-1}$  et la tangente de l'angle de perte diélectrique  $\delta$  en fonction de la température d'un échantillon PZT(x=0.2)

Par ailleurs, ROLEDER (1988,1989) a détecté des signaux pyroélectriques à des températures supérieures à  $T_c$  (voir figure A-20). Ces différents résultats expérimentaux vont dans le sens de l'existence dans le système PZT des propriétés vitreuses apparaissant après une phase ferroélectrique ordonnée (BURNS 1985). Ces propriétés sont liées aux ions de Ti introduits dans la matrice de  $ZrO_6$ , et aux défauts des ions Pb et O (ROLEDER et HANDEREK 1987). Les ions de Ti et les défauts en Pb et O sont à l'origine de la formation ou de la persistance des régions polaires pouvant exister jusqu'à quelques centaines de degrés au dessus de  $T_c$ .

### 2.3-Phase intermédiaire ferroélectrique

Comme nous l'avons également mentionné pour  $PbZrO_3$ , la phase intermédiaire de la solution solide PZT semble être de nature assez complexe.

Les mesures diélectriques sur des échantillons de différentes concentrations en Ti faites par ROLEDER(1980) montrent que la constante diélectrique  $\epsilon$  présente des anomalies dans la phase intermédiaire (voir figure A-21). Ceci semble indiquer une structure assez complexe certainement due aux lacunes en Pb et O et aux ions de Ti pouvant former des amas polaires.



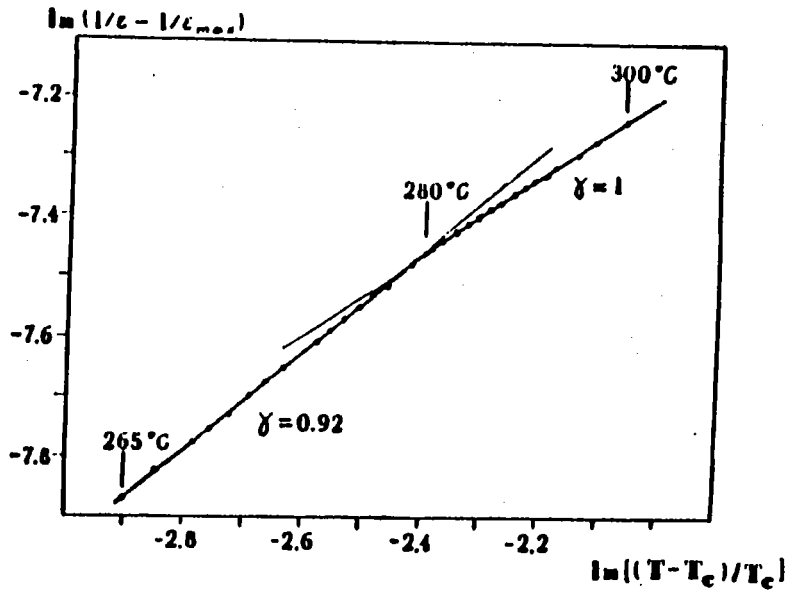


Figure A-18: Deviation par rapport à la loi classique de Curie-Weiss de  $\epsilon$  du composé PZT(x=0.02) (ROLEDER 1989)

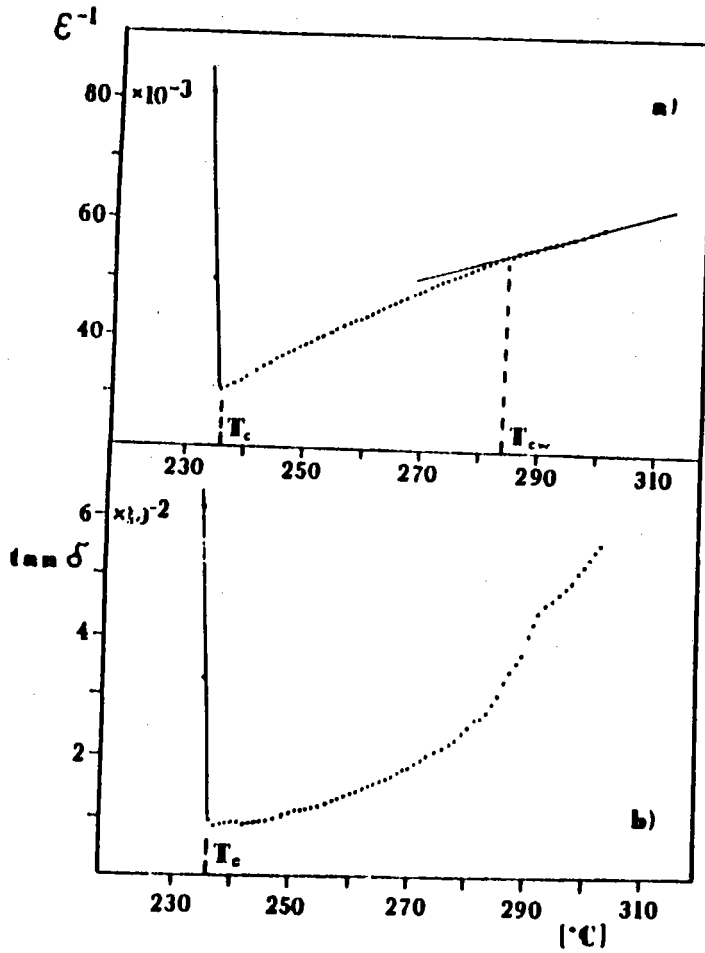


Figure A-19: Deviation de  $\epsilon$  du cristal PZT(x=0.02) par rapport à la loi de Curie-Weiss (ROLEDER 1989)

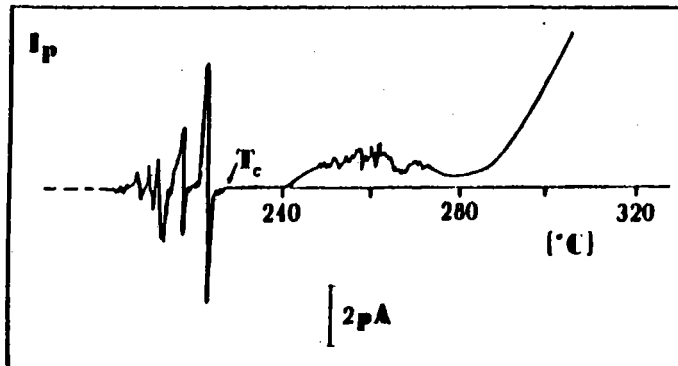


Figure A-20: Signaux pyroélectriques du cristal PZT(x=0.02) en fonction de la température (ROLEDER 1989)

Par ailleurs des tests structuraux récents (déjà mentionnés) par rayons X (HANDEREK et al 1985), effectués sur des céramiques PZT ont mis en évidence la coexistence des trois phases paraélectrique, ferroélectrique et antiferroélectrique. Les domaines de stabilité et de recouvrement dépendent fortement de la concentration en Ti (figure A-22). Les résultats vont fortement dans le sens d'un caractère diffus des transitions de phase.

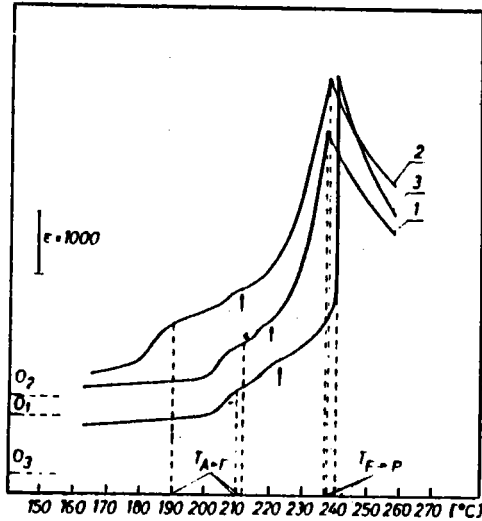


Figure A-21: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température des trois cristaux PZT  $x=0.01$ ,  $0.02$ ,  $0.04$  (ROLEDER 1980)

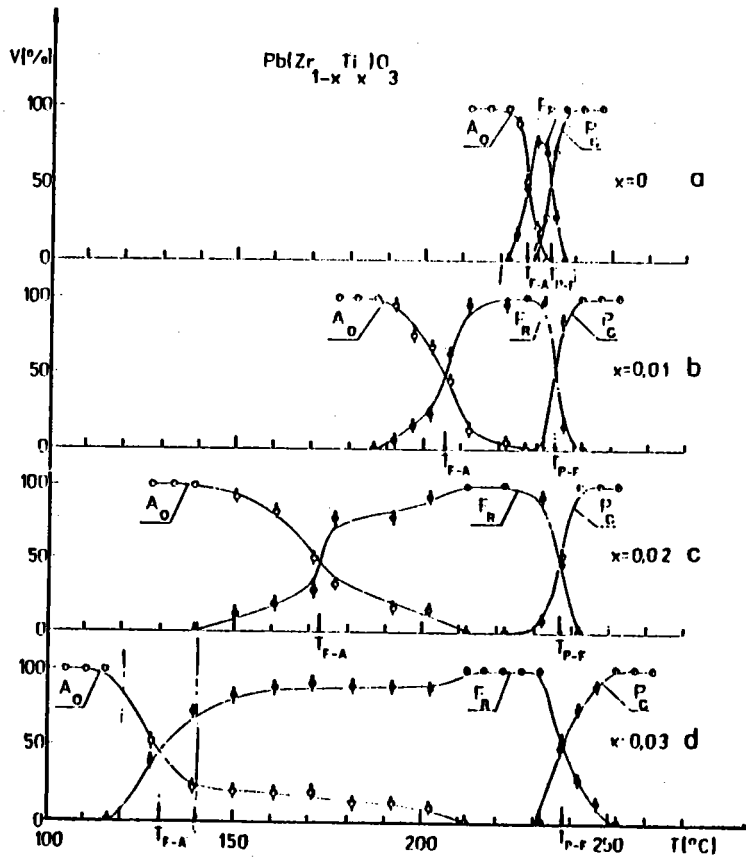


Figure A-22: Pourcentage de différentes phases en fonction de la température des quatre cristaux PZT  $x=0.00$ ,  $0.01$ ,  $0.02$ ,  $0.03$  (HANDEREK et al 1985)

### III-RAPPELS DES RESULTATS ANTERIEURS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Les résultats de spectrométrie Raman sur  $\text{PbZrO}_3$  et la solutions  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  sont peu nombreux et largement incomplets, vraisemblablement à cause des difficultés de la croissance cristalline de monocristaux de bonne qualité optique.

Nous rappelons ici succinctement les quelques résultats publiés sur le corps pur et sur la solution solide titanate zirconate.

#### 1. Spectre Raman de $\text{PbZrO}_3$

##### 1.1-Spectre Raman de $\text{PbZrO}_3$ à 300K

Des investigations par spectroscopie Raman ont été effectuées par PASTO et CONDRATE (1972), sur un échantillon polydomaine  $\text{PbZrO}_3$ . La figure A-23 montre leur spectre Raman global à 300K de 0 à  $600\text{cm}^{-1}$  de  $\text{PbZrO}_3$ , comparé à ceux de  $\text{PbO}$  et  $\text{ZrO}_2$ . PASTO et CONTRADE ont interprété leurs résultats par la comparaison avec les spectres de  $\text{PbO}$  et  $\text{ZrO}_2$ , en se basant sur le groupe de symétrie proposé par JONA et al (1957).

Les différents modes et leurs assignements sont regroupés sur le tableau A-4.

##### 1.2-Dépendance en température du spectre Raman

Les résultats de l'étude à température croissante de 80K à 500K effectuée par PASTO et CONTRADE (1972) sont reportés sur la figure A-24.

Zr-O modes de vibration en $\text{cm}^{-1}$	ZrO <sub>6</sub> modes de torsion en $\text{cm}^{-1}$	O-Zr-O modes de bandes en $\text{cm}^{-1}$	Cation-ZrO <sub>3</sub> modes du réseau en $\text{cm}^{-1}$
560	350	238	140
535	336	212	88
508	332		60
	302		55
			49
			39

Tableau A-4: Modes observés par spectrométrie Raman et leurs assignements d'après PASTO et CONDRATE (1972)

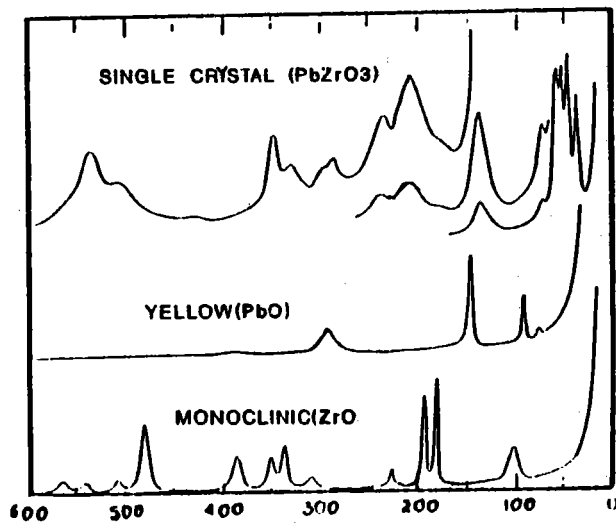


figure A-23: Comparaison du spectre Raman du  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbO}$  et  $\text{ZrO}_2$  (PASTO et CONDRAE 1972)

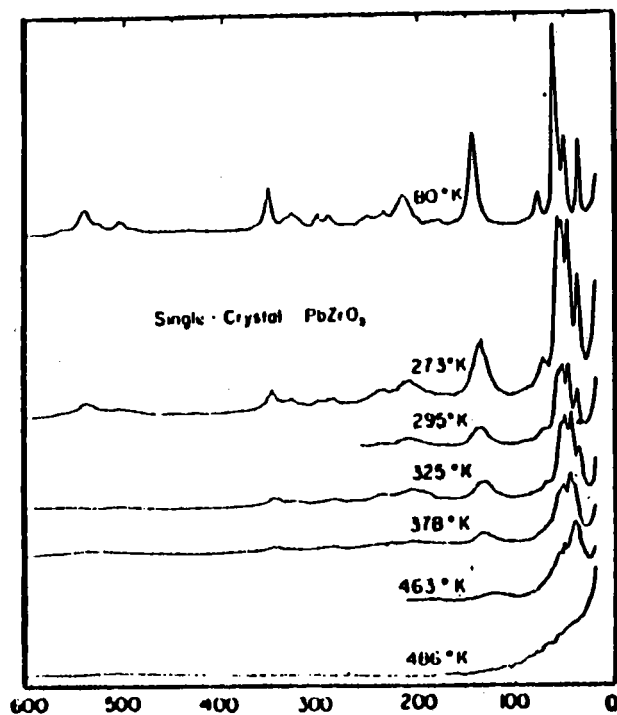


Figure A-24: Evolution en fonction de la température du spectre Raman de  $\text{PbZrO}_3$  (PASTO et CONDRAE 1972)



Cette étude a mis en évidence, par la disparition des structures basses fréquences entre 463K et 486K l'existence d'une seule transition de phase para-antiferroélectrique. Néanmoins les auteurs mentionnent la présence d'un mode ferroélectrique qu'ils disent difficile à détecter par un double monochromateur simple.

## 2-Spectre Raman des solutions solides $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

BAUERLE et al(1977) ont effectué des mesures de spectroscopie Raman sur les solutions solides  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  pour les concentrations plus importantes en Ti ( $x=0.1, 0.25, 0.3$  et  $0.4$ ).

La figure A-25 montre les spectres Raman enregistrés à 90K pour différentes concentrations de Ti, la figure A-26 représente leur évolution en fonction de la température croissante pour une concentration  $x$  de 0.1.

Cette étude affirme que la transition ferro-paraélectrique implique un mode mou  $E(\text{TO})$  ce qui correspond à un dédoublement de la maille élémentaire dans la phase ferroélectrique ce qui semble être contradictoire avec les résultats de GLASER(1972).

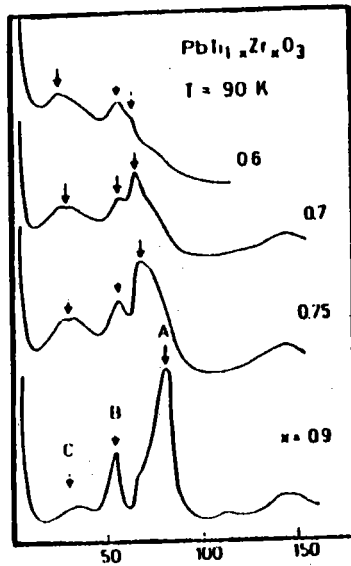


Figure A-25: Spectre Raman à 90K des solutions solides  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  tels que:  $x=0.1, 0.25, 0.3, 0.4$  (BAUERLE et al 1976)

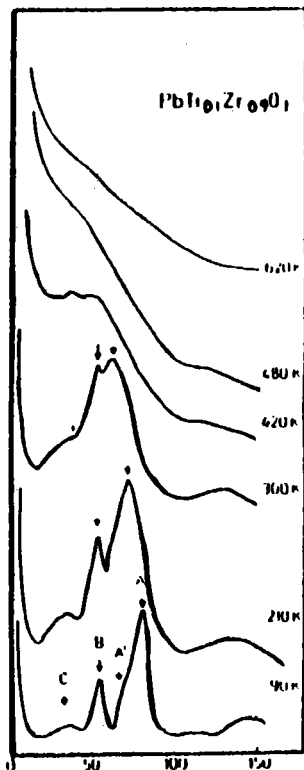


Figure A-26: Evolution du spectre Raman du  $PbZr_{0.9}Ti_{0.1}O_3$  en fonction de la température (BAUERLE et al 1977)

#### IV-CONCLUSION

Les différents rappels expérimentaux que nous venons de rapporter montrent que la compréhension des propriétés physiques dans  $\text{PbZrO}_3$  et le système  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  est loin d'être complète et présente encore de nombreuses ambiguïtés.

Les principaux points restant encore obscures concernent les aspects suivants:

-l'existence de la phase intermédiaire dans  $\text{PbZrO}_3$  et PZT

-la nature physique de cette phase intermédiaire.

-les mécanismes moteurs des transitions de phase structurales et leur nature (ordre-désordre, displacive, ou diffuse).

-l'existence des propriétés vitreuses et leur relation avec les aspects précédemment mentionnés.

Notre étude de nature expérimentale et théorique vise à apporter une contribution à la résolution de ces différents points de la façon suivante:

-par étude spectroscopique Raman systématique de  $\text{PbZrO}_3$  et PZT dans une gamme de température allant de 10K à 600K et par interprétation des spectres.

-par étude dynamique théorique visant à interpréter les spectres Raman et simuler les transitions de phase structurales.

## CHAPITRE B

### RESULTATS EXPERIMENTAUX DE SPECTROSCOPIE RAMAN OBTENUS SUR LES CRISTAUX $\text{PbZrO}_3$ ET $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par spectroscopie Raman sur des cristaux du composé  $\text{PbZrO}_3$  et des solutions solides  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  à faible concentration de titane, dans un intervalle de température s'étendant de 10K à 600K et englobant en conséquence les différentes transitions de phase structurales du système.

Ces mesures sont analysées systématiquement en fonction de la température, donc la séquence de transitions de phase structurales, par comparaison des résultats sur les cristaux de zirconate du plomb pur et ceux des solutions solides.

## I-ASPECTS EXPERIMENTAUX

### 1-Echantillons

Les cristaux de zirconates purs ainsi que des solutions solides utilisés dans nos expériences ont été préparés par nos collaborateurs de l'Institut de Physique de l'université de Silésie de Katowice (Pologne)\*

La croissance des cristaux du  $\text{PbZrO}_3$  a été faite par la méthode de flux; un mélange de  $\text{ZrO}_2 + \text{PbO} + \text{PbF}_2$ , placé dans un creuset platine est maintenu à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 4 heures jusqu'à dissolution de ces composés, puis refroidi à  $820^\circ\text{C}$ , ensuite la solution a été purifiée et cristallisée.

Les échantillons de  $\text{PbZrO}_3$  cristallisés sont de forme cubique et sont de couleur brun clair et de dimensions  $(1 \times 1 \times 1) \text{mm}^3$  environ. Certains des échantillons sur lesquels nous avons travaillé présentait un caractère monodomaine.

Les cristaux de  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ont été préparés à partir des cristaux de  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbZrO}_3$ . Ces échantillons se présentaient sous forme de plaquette mince de couleur rouge sombre et de dimensions  $(1.5 \times 1 \times 0.5) \text{mm}^3$  environ. L'échantillon sur lequel nous avons travaillé était monodomaine.

La couleur brune des échantillons et leur peu de transparence n'a pas été sans influence sur la qualité des spectres Raman mesurés. Ces caractéristiques semblent provenir

d'importante concentration de défauts qui sont essentiellement localisés dans les sous réseaux du plomb et d'oxygène.

\* Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur J. Handerek et aux membres de son équipe pour nous avoir fourni les échantillons pour cette étude et pour leur précieuse collaboration

La comparaison systématique des résultats mesurés sur plusieurs séries d'échantillon avec des concentrations de défauts différentes nous a permis de faire ressortir les principaux éléments propres à  $\text{PbZrO}_3$ .

## 2-Dispositif expérimental (voir figure B-1)

Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées sur un spectromètre consistant en un double monochromateur équipé d'un photomultiplicateur refroidi par circulation d'eau et par effet Peltier. Le système est entièrement automatisé par un microordinateur de marque DATAMATE-SPEX assurant le contrôle de l'équipement et le traitement des données de mesure. Les spectres mesurés sont enregistrés sur des fichiers puis stockés sur disquettes.

Les échantillons ont été éclairés par la raie rouge (6328Å) d'un laser à He-He type Spectra-Physics modèle 125.

Pour les mesures à basses températures (10K à l'ambiante), les échantillons ont été refroidis à l'aide d'un cryostat (Air-Product-Displex) à circuit d'hélium fermé asservi par un contrôleur de température automatique. Pour les mesures à hautes températures, les cristaux ont été placés dans un four adapté aux mesures Raman à contrôle de température automatique. Cette température est détectée par un thermocouple Chromel-Alumel localisé à proximité de l'échantillon. L'ensemble du système a été arrangé suivant la géométrie de diffusion conventionnelle à angle droit.

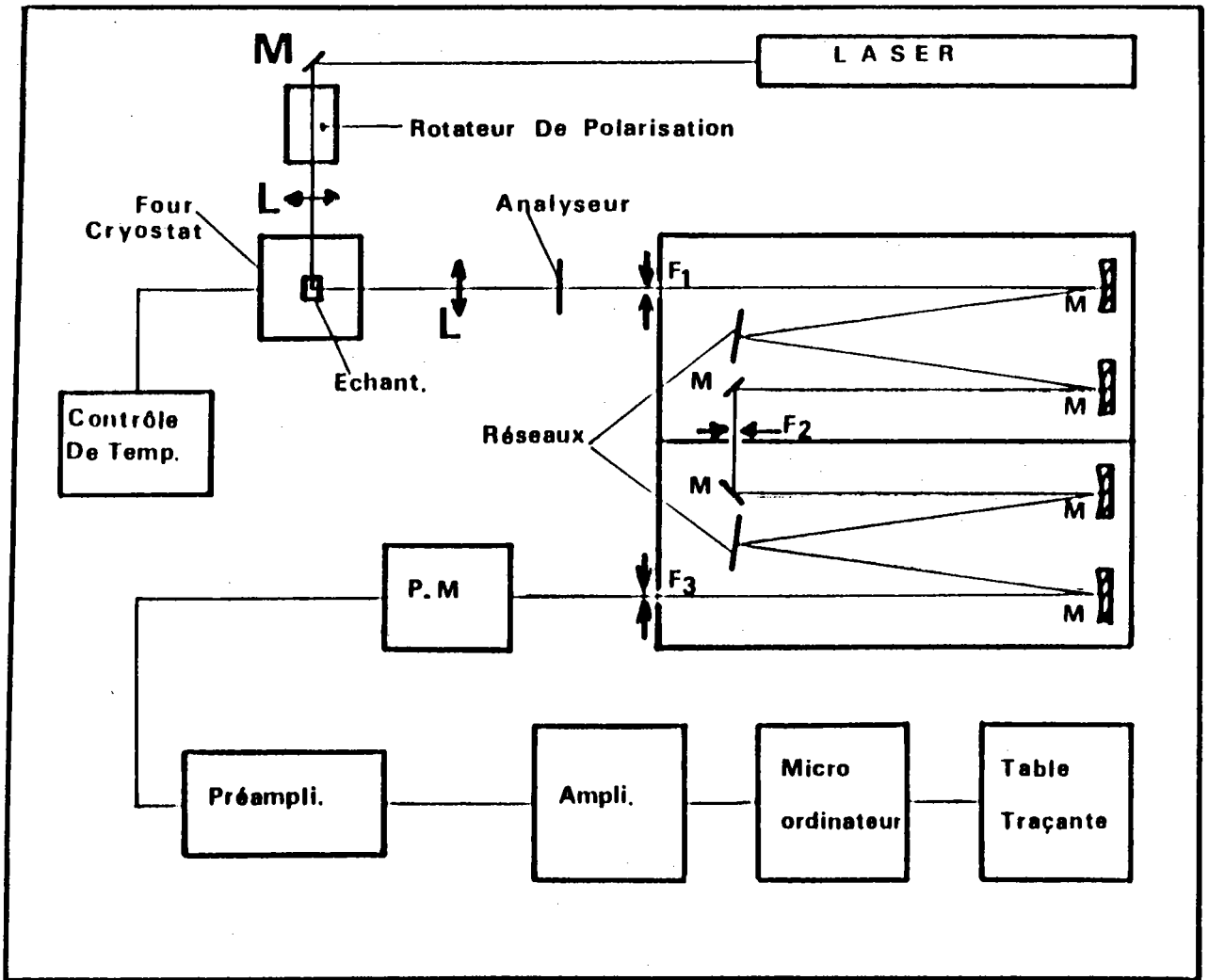


Figure B-1: Dispositif expérimental de la spectroscopie Raman.



**II-SPECTRE RAMAN GLOBAL DE PbZrO<sub>3</sub> ET PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0.01)  
DANS LA PHASE ANTIFERROELECTRIQUE.**

**1-Tenseur Raman, représentations irréductibles et configurations mesurées dans la phase orthorhombique**

A température ambiante le système PbZrO<sub>3</sub> et PZT1 cristallise dans la phase orthorhombique antiferroélectrique. Dans cette phase orthorhombique, la décomposition de la représentation irréductible des vibrations, au centre de zone de Brillouin s'écrit sous la forme suivante:

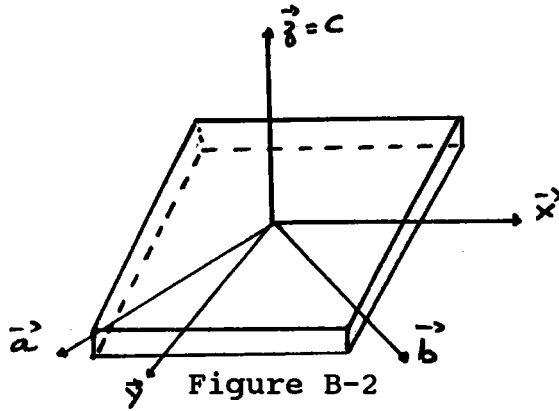
$$\Gamma_{\text{vib}} = 18A_g + 12B_{1g} + 10B_{2g} + 14B_{3g} + 6A_u + 18B_{1u} + 22B_{2u} + 20B_{3u}$$

Trois de ces modes sont acoustiques, les autres étant optiques. Seuls les modes A<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> B<sub>3g</sub> possèdent une activité Raman.

Les tenseurs de polarisabilité correspondant à ces représentations irréductibles s'expriment dans le système d'axes orthorhombiques sous la forme suivante:

$$A_g = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \quad B_{2g} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
$$B_{1g} = \begin{bmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad B_{3g} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$$

Les cristaux étudiés, notamment l'échantillon PZT1, se présentant sous forme de plaque fine sont repérés selon les orientations définies sur figure B-2. L'axe Oz, est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, ceci correspond à l'axe c de la structure orthorhombique du cristal.



Les axes x et y pseudocubiques, qui sont le long des arêtes des cristaux, se décomposent suivant les axes orthorhombiques a et b de la manière suivante:

$$x = (a-b) (1/\sqrt{2})$$

$$y = (a+b) (1/\sqrt{2})$$

Dans ces conditions d'orientation cristalline, les représentations irréductibles et les tenseurs de susceptibilité Raman associés aux configurations de mesure selon les axes pseudocubiques sont reportés sur le tableau B-1.

Dans le cas où un doute sur les orientations cristallines de certains échantillons se présentait, une recherche systématique sur la cohérence des résultats de mesure a du être faite.

ki	kf	Tenseurs Raman testés	représentation irréductibles
x	y	yx	$A_g, B_{1g}$
x	y	zz	$A_g$
x	y	yz	$B_{2g}, B_{3g}$
x	y	zx	$B_{2g}, B_{3g}$
x	z	yy	$A_g, B_{1g}$
x	z	yx	$A_g, B_{1g}$
x	z	zy	$B_{2g}, B_{3g}$
x	z	zx	$B_{2g}, B_{3g}$

Tableau B-1: Tenseurs Raman testés et représentations irréductibles associées.

## 2-Analyse du spectre Raman global de $\text{PbZrO}_3$ et $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0.01$ ) mesuré dans la phase antiferroélectrique

### 2.1-Spectre Raman global du composé $\text{PbZrO}_3$

La figure B-3 représente le spectre Raman global sans condition de polarisation et d'analyse d'un cristal monodomaine  $\text{PbZrO}_3$  mesuré à température ambiante (300K) et enregistré de 0 à  $800\text{cm}^{-1}$ .

Comme nous l'avons indiqué précédemment, à température ambiante, la maille élémentaire contient 8 cellules de  $\text{PbZrO}_3$ . Donc un maximum de 54 phonons peuvent être activés à température ambiante. Ceci explique le nombre important de structures apparaissant dans le spectre représenté.

On distingue clairement trois régions importantes dans le domaine de fréquence notées I, II et III et s'étendant entre  $0-200\text{cm}^{-1}$ ,  $200-400\text{cm}^{-1}$  et  $400-800\text{cm}^{-1}$  respectivement.

Ces régions spectrales sont caractéristiques de la famille pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Les structures vibratoires qui y apparaissent peuvent être analysées en considérant le comportement dispersif des phonons dans la phase cubique mère à partir des courbes de dispersion déterminées modélistiquement. Ce travail est fait systématiquement dans le chapitre C.

La région I, contient plusieurs structures fines intenses localisées à  $35\text{cm}^{-1}$ ,  $44\text{cm}^{-1}$ ,  $52\text{cm}^{-1}$ ,  $55\text{cm}^{-1}$ ,  $67\text{cm}^{-1}$ , et  $138\text{cm}^{-1}$ . Les régions II et III montrent des structures à hautes fréquences relativement plus larges et plus faibles en intensité; nous observons plusieurs bandes, de moindre intensité, localisées à  $207\text{cm}^{-1}$ ,  $235\text{cm}^{-1}$ ,  $290\text{cm}^{-1}$ ,  $330\text{cm}^{-1}$ ,  $344\text{cm}^{-1}$ ,  $427\text{cm}^{-1}$ ,  $503\text{cm}^{-1}$  et  $531\text{cm}^{-1}$ . Comme nous le verrons plus loin ces structures impliquent des phonons correspondant aux branches acoustiques et optiques qui sont activées par la transition antiferrodistorsive (voir chapitre C).

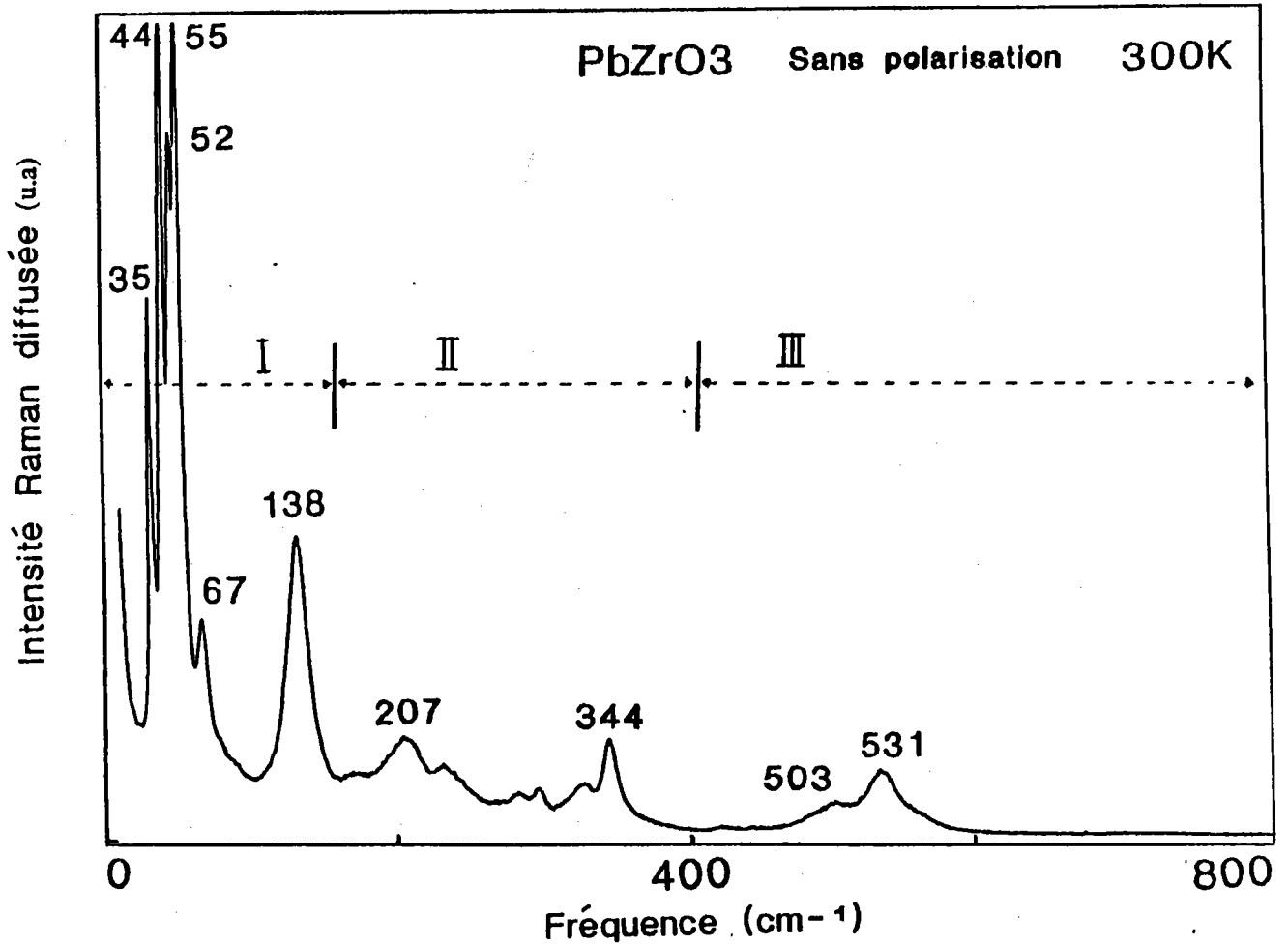


Figure B-3: Spectre Raman global du PbZrO<sub>3</sub> à 300K "sans polarisation"

## 2.2-Comparaison des spectres des composés $\text{PbZrO}_3$ et $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0.01$ )

Afin de comparer le spectre Raman du cristal  $\text{PbZrO}_3$  pur et celui de la solution solide PZT1, nous représentons sur la figure B-4 quatre spectres enregistrés de 0 à  $800\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement à:

(a) :spectre du cristal polydomaine  $\text{PbZrO}_3$  à  $T=300\text{K}$

(b) et (c) :spectres de l'échantillon PZT1 mesurés dans les deux configurations  $x(yy)z$  et  $x(zz)y$  à  $T=300\text{K}$ .

(d) :le spectre du cristal PZT1 mesuré à  $T=10\text{K}$  dans la configuration  $x(yy)z$ .

La comparaison du spectre (a) avec (b) et (c) montre que les structures apparaissent aux mêmes fréquences pour  $\text{PbZrO}_3$  et PZT1. Ceci montre que l'introduction d'une faible concentration de Ti ne modifie pas fondamentalement le spectre Raman dans la phase antiferroélectrique.

Les spectres (b) et (c) illustrent le caractère monodomaine de l'échantillon PZT1, en effet les raies à  $35\text{cm}^{-1}$  et à  $138\text{cm}^{-1}$  sont éteintes dans la configuration  $x(zz)y$ ; de même la presque totalité des raies de la région II sont absentes dans la configuration  $x(yy)z$ .

## 2.3-Effet de polarisation aux basses fréquences à 300K

La figure B-5 présente de façon plus détaillée que dans la figure B-4 quatre spectres mesurés entre 0 et  $200\text{cm}^{-1}$  sur le cristal PZT1 à 300K dans les configurations suivantes:

$x(yy)z$  correspondant aux symétries  $A_g$  et  $B_{1g}$

$x(zz)y$  correspondant à la symétrie  $A_g$

$x(yx)y$  correspondant aux symétries  $A_g$  et  $B_{1g}$

$x(zy)z$  correspondant aux symétries  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$ .

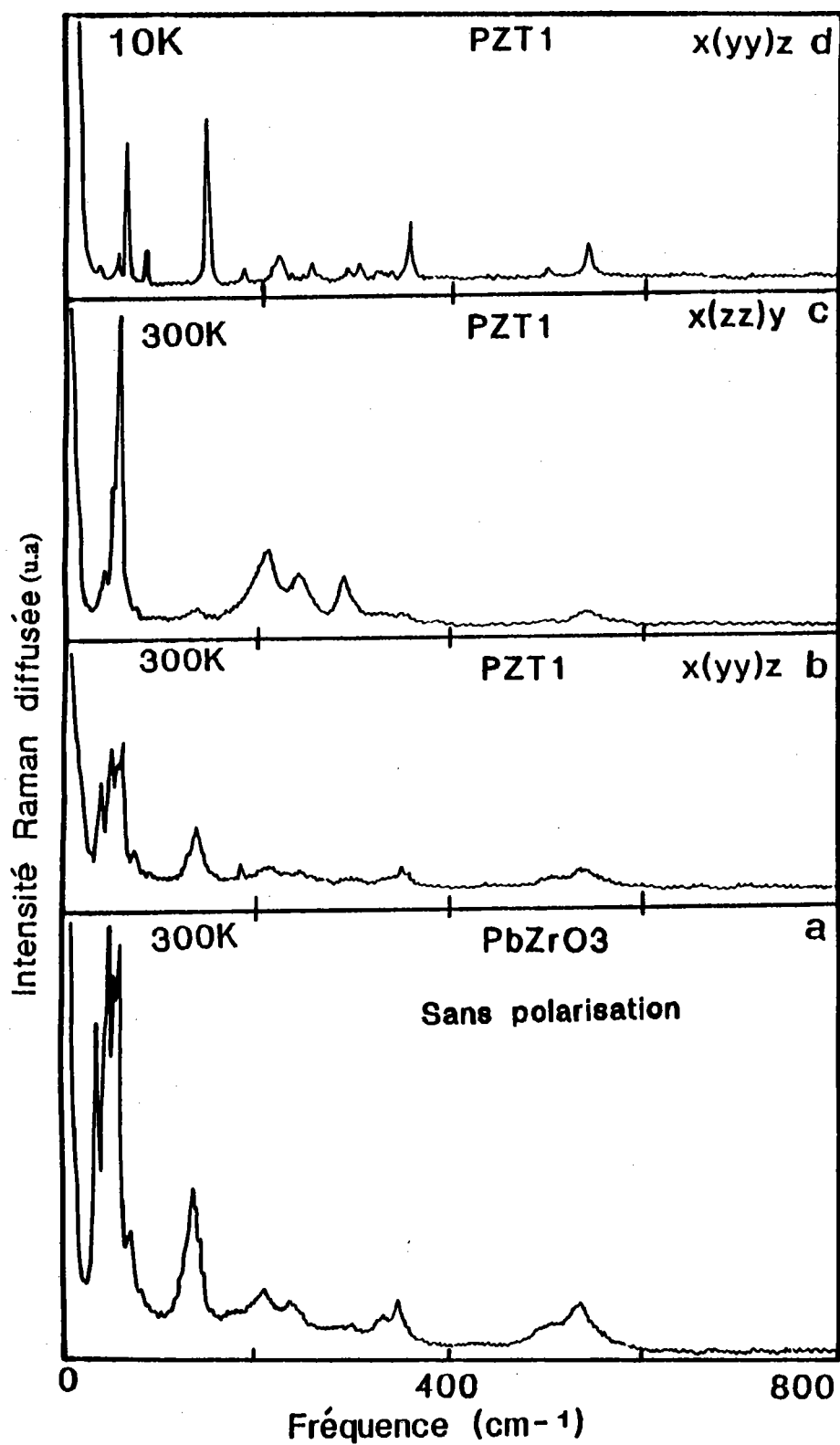


Figure B-4: Comparaison des spectre Raman des deux composés PbZrO<sub>3</sub> et PZT1

De même le figure B-6 présente deux spectres mesurés sur un cristal monodomaine  $\text{PbZrO}_3$  dans les deux configurations  $x(yy)z$  ( $A_g$  et  $B_{1g}$ ) et  $x(zy)z$  ( $B_{1g}$  et  $B_{3g}$ ).

Nous remarquons, qu'au niveau des basses fréquences, l'effet de polarisation est assez clair ce qui confirme le caractère monodomaine de l'échantillon. La comparaison des quatre configurations (voir figure B-5) montre que l'intensité globale diffusée dans la configuration  $x(zy)z$  est plus importante que celle diffusée dans les autres configurations. De même l'intensité diffusée est plus faible dans la configuration  $x(yy)z$ .

Les règles de sélection semblent mieux respectées dans le composé  $\text{PbZrO}_3$  que dans le composé PZT1. Ceci est certainement dû à l'orientation insuffisamment précise de l'échantillon PZT1 pendant l'expérience de diffusion lumineuse

Aussi nous pouvons affecter les raies  $35\text{cm}^{-1}$ ,  $52\text{cm}^{-1}$  à aux symétries  $A_g+B_{1g}$ , les raies à  $67\text{cm}^{-1}$  et  $138\text{cm}^{-1}$  aux symétries  $B_{2g}+B_{3g}$ .



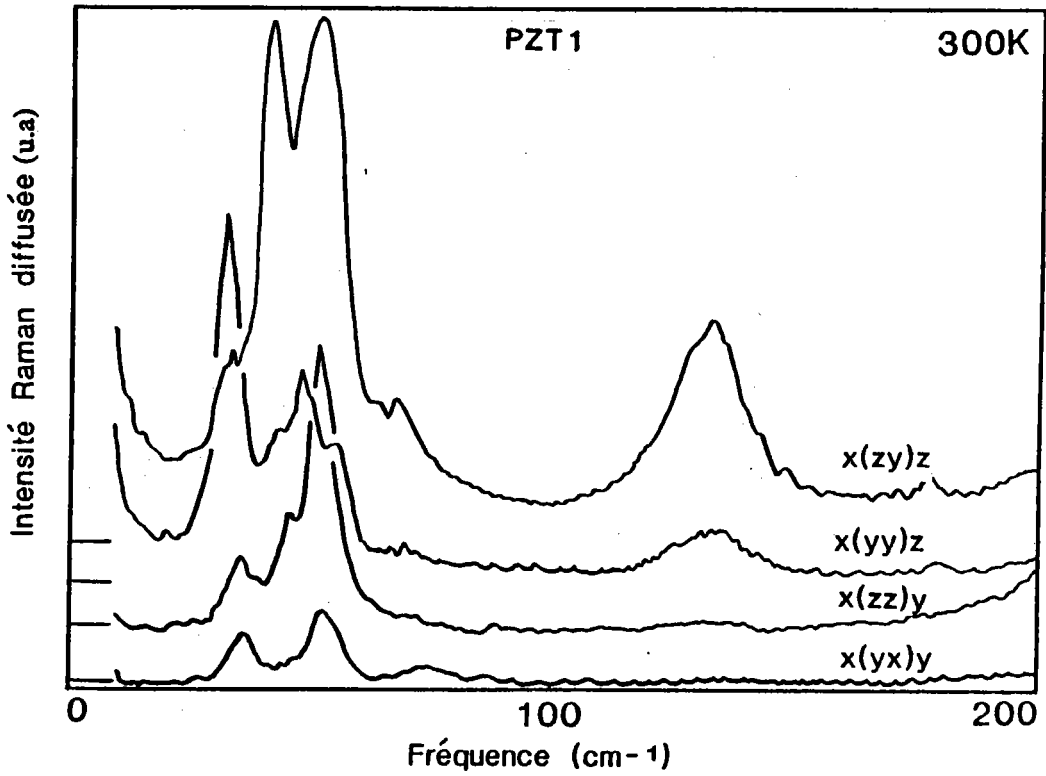


Figure B-5: Effet de polarisation du spectre Raman du PZT1 à 300K

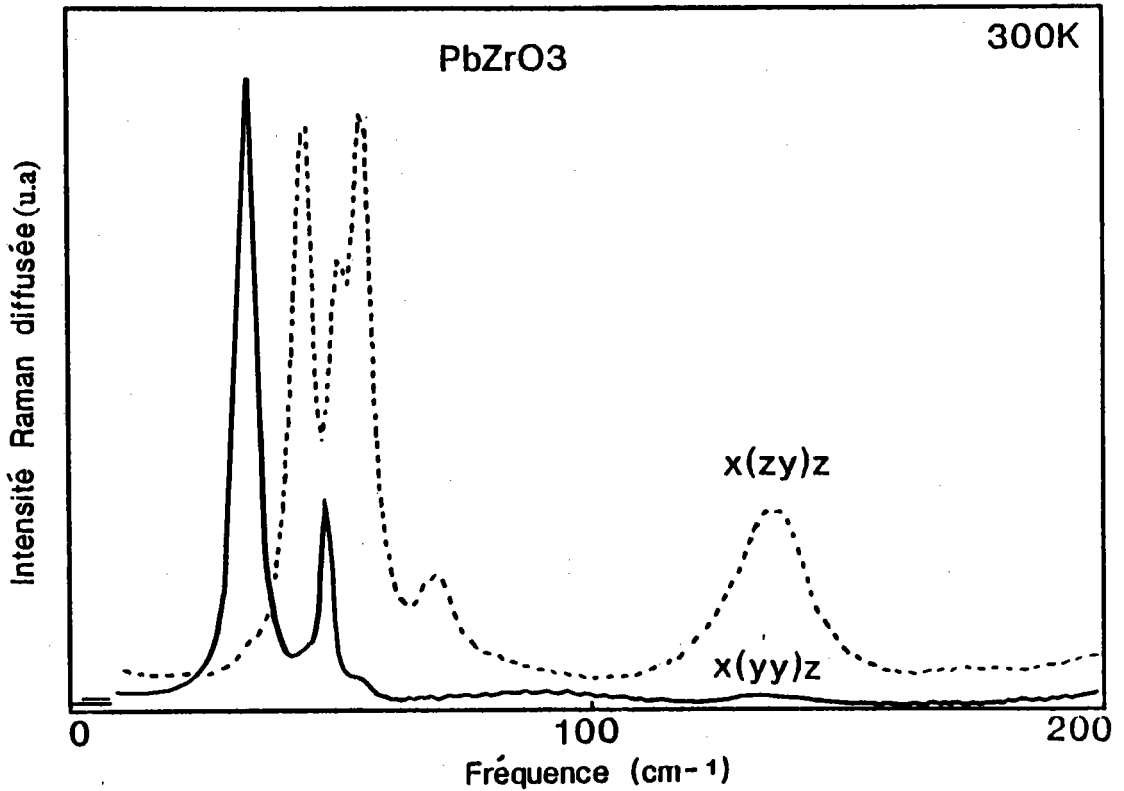


Figure B-6: Effet de polarisation du spectre Raman du composé PbZrO<sub>3</sub> à 300K

### III-SPECTRE RAMAN AUX BASSES TEMPERATURES

#### 1-Spectre Raman global à 10K

la figure B-4d donnée précédemment montre le spectre global de l'échantillon PZT1 mesuré à 10K, dans la configuration  $x(yy)z$ .

A première vue, le spectre global semble présenter un aspect différent par rapport au spectre mesuré à 300K; il montre des raies plus fines, et en plus grand nombre, aux fréquences suivantes:  $61\text{cm}^{-1}$ ,  $80\text{cm}^{-1}$ ,  $147\text{cm}^{-1}$ ,  $211\text{cm}^{-1}$ ,  $301\text{cm}^{-1}$ ,  $350\text{cm}^{-1}$ ,  $431\text{cm}^{-1}$  et  $537\text{cm}^{-1}$ . Néanmoins, l'examen comparatif avec le spectre à température ambiante montre en fait que les différentes structures basses températures sont normalement issues des raies précédemment définies. L'étude en fonction de la température prouve clairement ce fait.

#### 2-Effet de polarisation à 10K du $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0.01$ )

Comme les spectres de  $\text{PbZrO}_3$  et de PZT1 présentent le même aspect dans la phase antiferroélectrique (voir figure B-4), nous avons choisi pour illustrer les mesures aux basses températures de représenter les spectres enregistrés sur un cristal PZT1 de caractère monodomaine.

Nous présentons, sur la figure B-7, quatre spectres A, B, C et D dans le domaine spectral de 0 à  $400\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux configurations  $x(zz)y$ ,  $x(zy)z$ ,  $x(yx)y$  et  $x(yy)z$ .

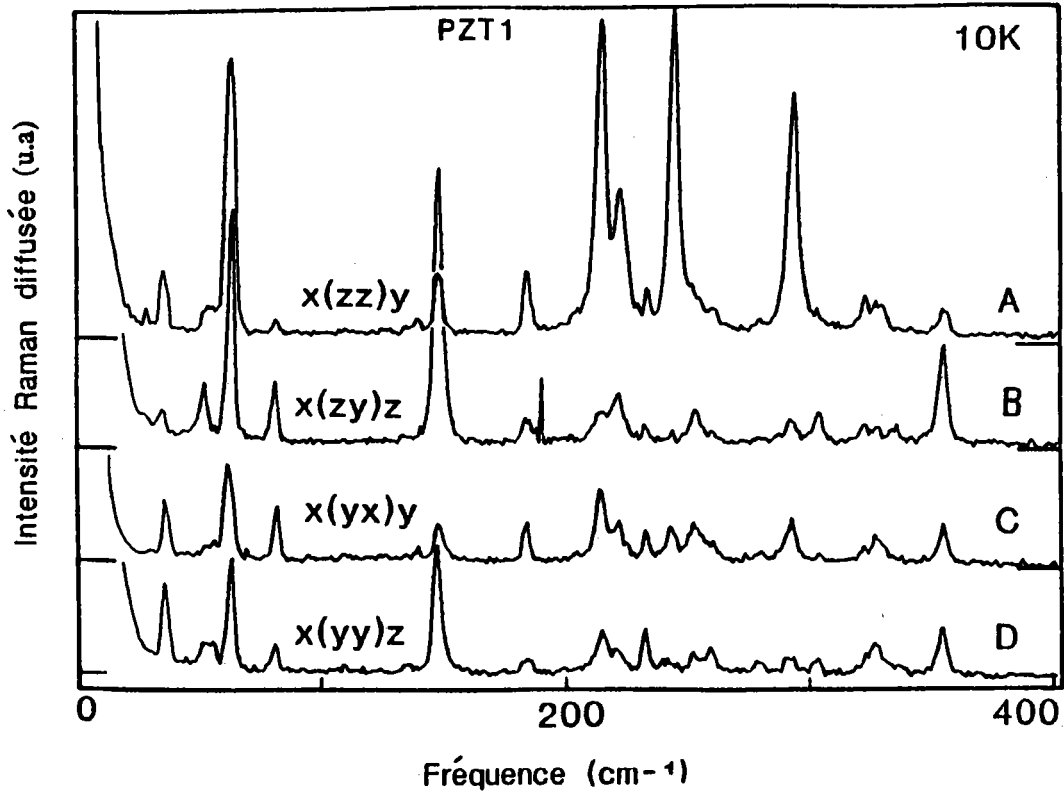


Figure B-7: Effet de polarisation du spectre Raman du composé PZT1 à 10K

Dans chaque configuration, les spectres présentent un grand nombre de structures, dû au grand nombre d'atomes dans la cellule élémentaire et à la symétrie basse de la phase antiferroélectrique. Nous remarquons que l'intensité globale diffusée dans la configuration  $x(zz)y$  est la plus importante notamment par ses raies de diffusion dans la gamme spectrale autour de  $200\text{cm}^{-1}$ . L'intensité diffusée dans la configuration  $x(yx)y$  est la plus petite. Ces résultats sont cohérents avec ceux observés à température ambiante.

Peu de sélectivité est observée selon la géométrie de mesure. Ceci est explicable par la présence de plus d'une symétrie par configuration de mesure, (par exemple  $x(yy)z$  est de symétrie  $A_g+B_{1g}$ ). D'autre part, vu le grand nombre de modes pouvant être actif, de forte dégénérescence peuvent apparaître. Par ailleurs, certaines structures de faible intensité peuvent apparaître à cause d'une mauvaise orientation de l'échantillon.

Compte tenu de ces limitations on peut affecter les raies à  $55\text{cm}^{-1}$ ,  $208\text{cm}^{-1}$ ,  $282\text{cm}^{-1}$  et  $290\text{cm}^{-1}$  à la symétrie  $A_g$  et la raie à  $347\text{cm}^{-1}$  à la symétrie  $B_{2g}$ .

### 3-Evolution en fonction de la température

Les figures B-8a et B-8b représentent l'évolution des spectres Raman mesurés dans les deux configurations  $x(yx)y$  et  $x(zz)y$  de l'échantillon PZT1 en fonction de la température au dessus de 10K.

D'une manière générale, les pics sont stables en fréquence, mais présentent un élargissement et une baisse en intensité continue avec la température croissante

Ceci est en particulier visible sur le pic à  $217\text{cm}^{-1}$  qui s'élargit et prend la forme d'un épaulement à 100K. Le pic à  $35\text{cm}^{-1}$  reste stable en fréquence et en intensité

L'enregistrement des spectres jusqu'à 300K montrant une évolution continue des structures observées en fonction de la température confirme qu'aucune transition de phase n'a eu lieu entre 10K et 300K.

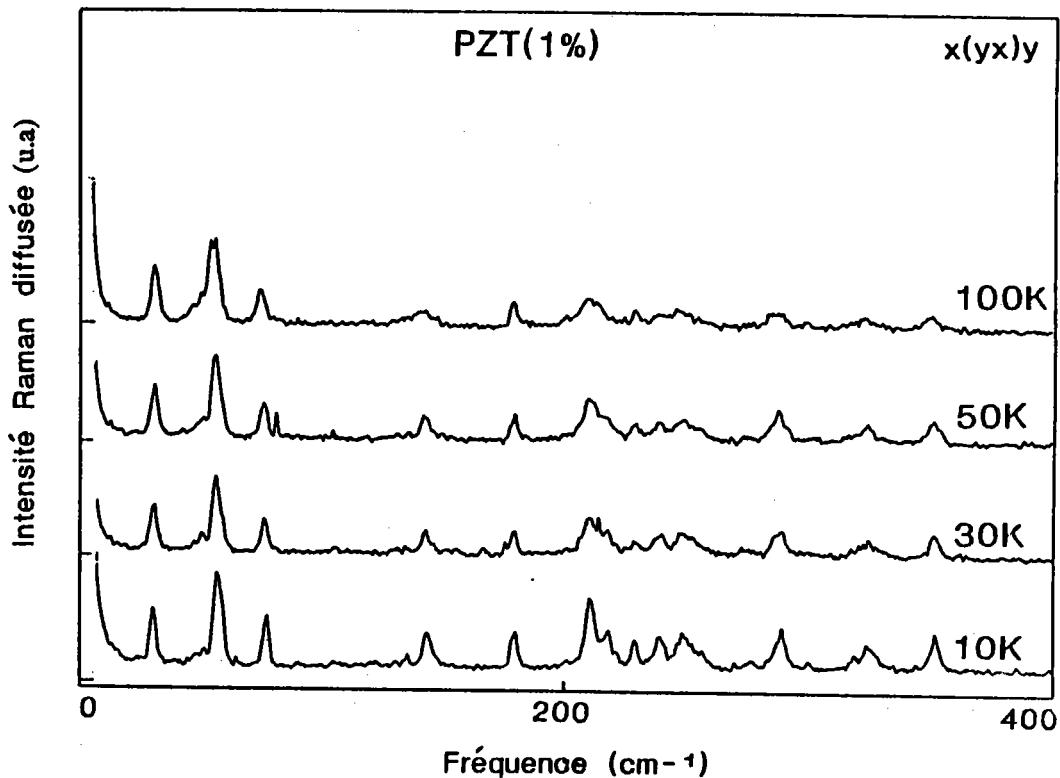


Figure B-8a: Evolution du spectre Raman du PZT1 aux basses températures dans la configuration x(yx)y

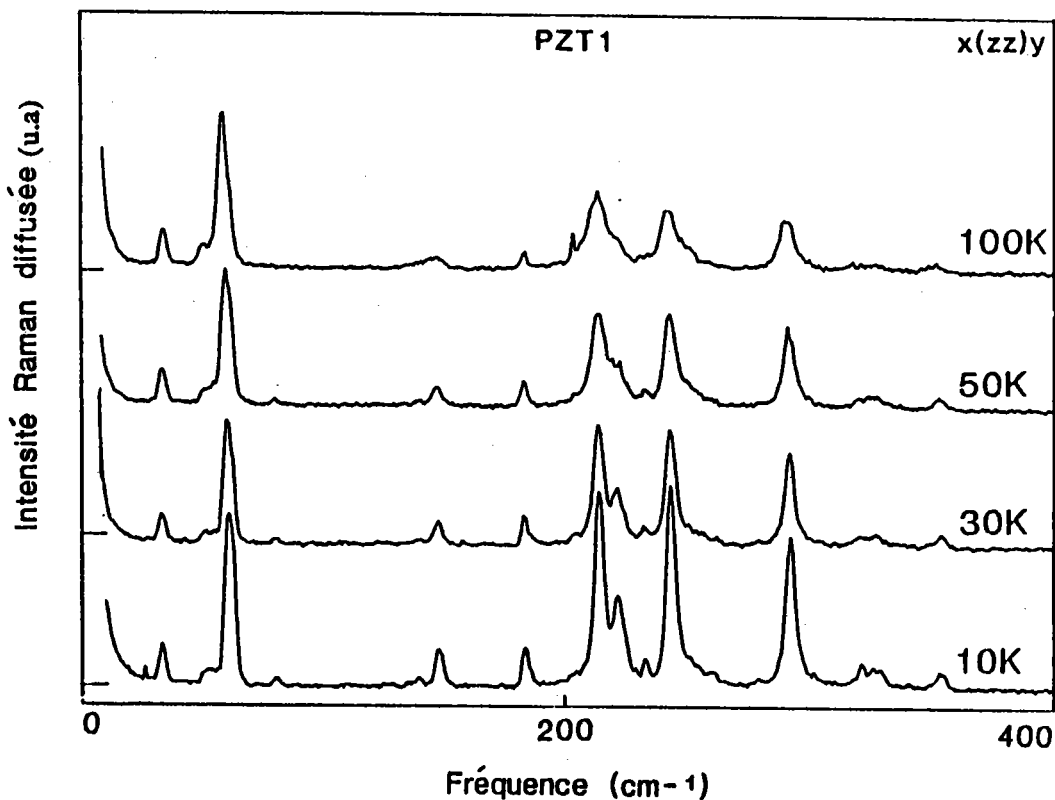


Figure B-8b: Evolution du spectre Raman du PZT1 aux basses températures dans la configuration x(zz)y

#### IV-ETUDE DU SPECTRE RAMAN DE 300K A LA TRANSITION DE PHASE ANTIFERROELECTRIQUE-INTERMEDIAIRE

##### 1-Evolution du spectre Raman en fonction de la température

Les figures B-9a, B-9b, B-9c et B-9d représentent les évolutions des spectres mesurés sur PZT1 pour les configurations A,B,C,D de la figure B-7 correspondant à :

x(zz)y de symétrie  $A_g$

x(yx)y de symétrie  $A_g+B_{1g}$

x(yy)z de symétrie  $A_g+B_{1g}$

x(zy)z de symétrie  $B_{2g}+B_{3g}$

et ceci dans un intervalle de température allant de 300K à  $T_{A-I}$  ( $T_{A-I}=244^\circ\text{C}$ ). Nous nous sommes limités au domaine de fréquence situé entre 0 et  $200\text{cm}^{-1}$ , dans lequel sont localisés les phonons pouvant jouer un rôle dans les transitions de phase structurales.

Nous remarquons dans la configuration x(zz)y (voir figure B-9a) que la structure à  $55\text{cm}^{-1}$  subit un amortissement assez fort en passant de l'ambiante à  $100^\circ\text{C}$ ; au dessus de  $100^\circ\text{C}$  les structures initiales s'élargissent et forment un doublet dont les deux composantes sont assez larges à  $215^\circ\text{C}$ .

Dans la configuration x(yx)z de symétrie  $A_g+B_{1g}$  (voir figure B-9b), les structures à  $44\text{cm}^{-1}$ ,  $52\text{cm}^{-1}$  et  $55\text{cm}^{-1}$  s'amollissent pour prendre la forme d'un épaulement faible à coté de la structure à  $35\text{cm}^{-1}$  qui, reste stable en fréquence.

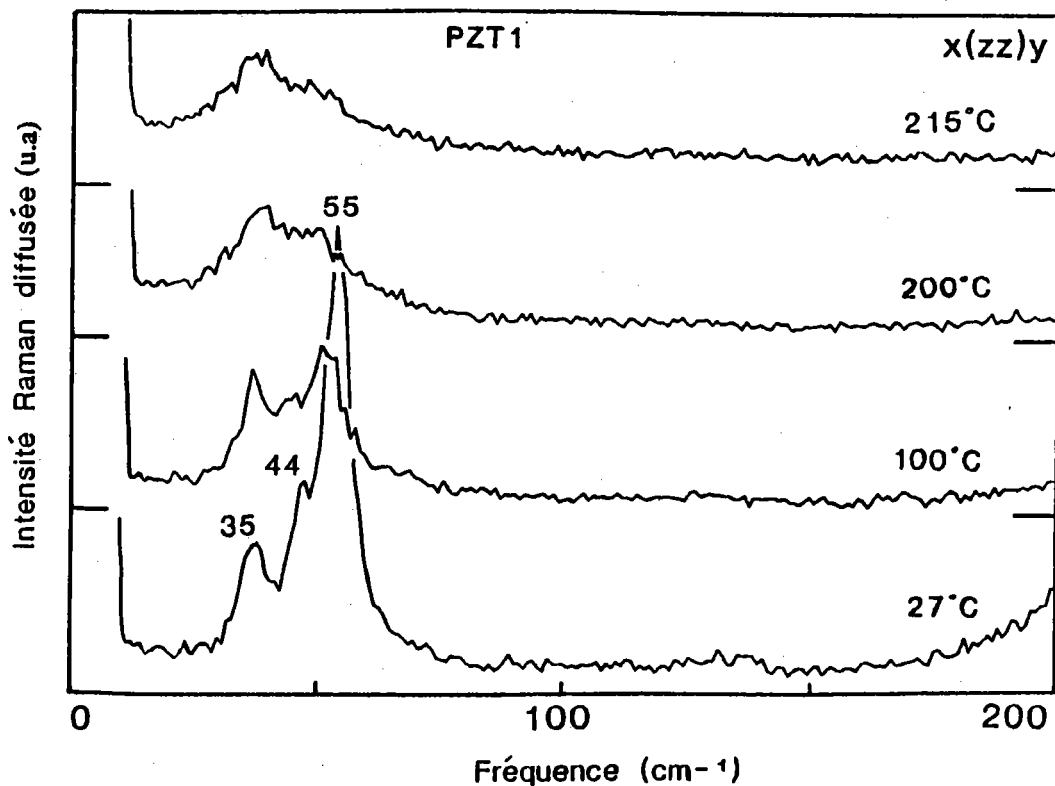


Figure B-9a: Evolution du spectre Raman du PZT1 en fonction de la température dans la configuration x(zz)y

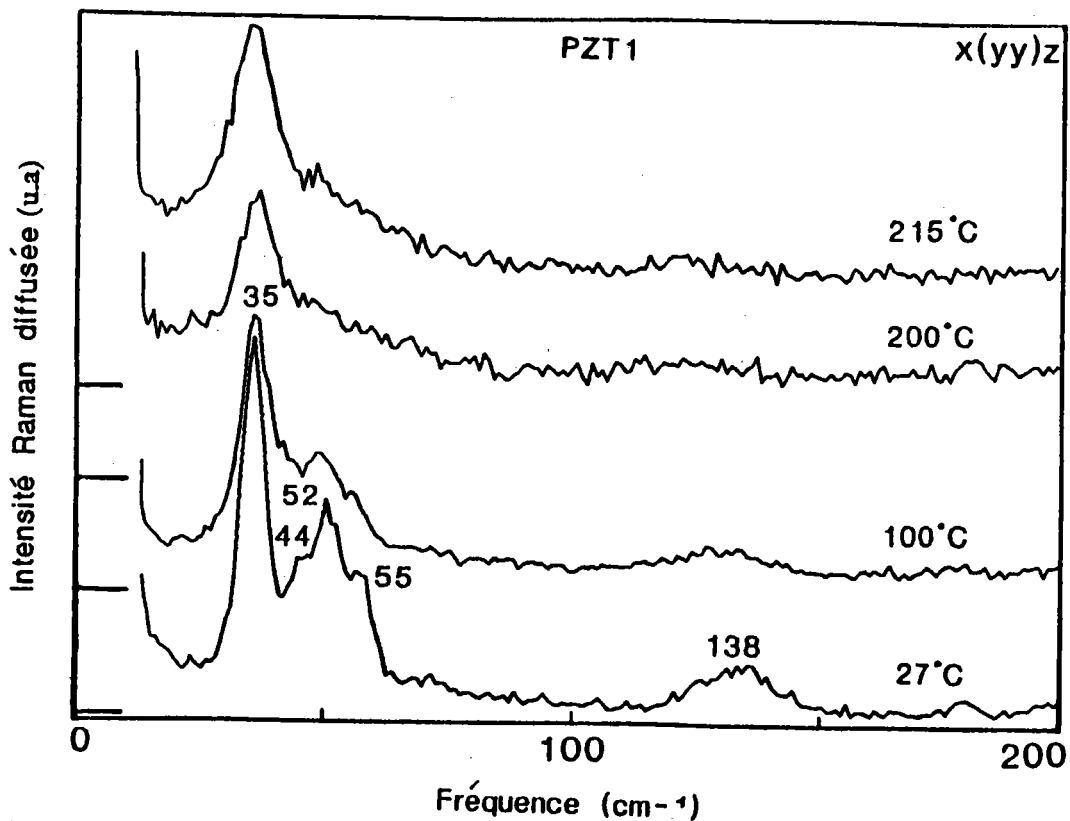


Figure B-9b: Evolution du spectre Raman du PZT1 en fonction de la température dans la configuration x(yy)z



Dans le cas de la configuration  $x(yy)y$  de symétrie  $A_g+B_{1g}$  (voir figure B-9c), nous remarquons que la structure à  $67\text{cm}^{-1}$  et à  $55\text{cm}^{-1}$  s'amollissent sensiblement pour former un épaulement à la structure à  $35\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière, comme précédemment s'élargit tout en restant stable en fréquence jusqu'à  $215^\circ\text{C}$ .

Enfin, dans le cas de la configuration  $x(zy)z$  (voir figure B-9d) de symétrie  $B_{2g}+B_{3g}$ , nous remarquons en particulier que la raie à  $44\text{cm}^{-1}$  subit un amollissement très important (de 25% environ), d'une manière générale l'ensemble de structures basses fréquences s'amollit pour donner place à deux bandes larges à  $215^\circ\text{C}$ .

Pour finir, la structure à  $138\text{cm}^{-1}$ , observée dans les deux configurations  $x(yy)z$  et  $x(zz)y$  subit avec la montée en température un amollissement et amortissement importants.

L'effet de la polarisation devient moins net aux températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$ .

## 2-Diffusion quasi-élastique

Les figures B-10a et B-10b montrent les spectres Raman enregistrés aux basses fréquences, sur des cristaux monodomains  $\text{PbZrO}_3$  et PZT1 pour les deux configurations  $x(yy)z$  et  $x(zy)z$  respectivement.

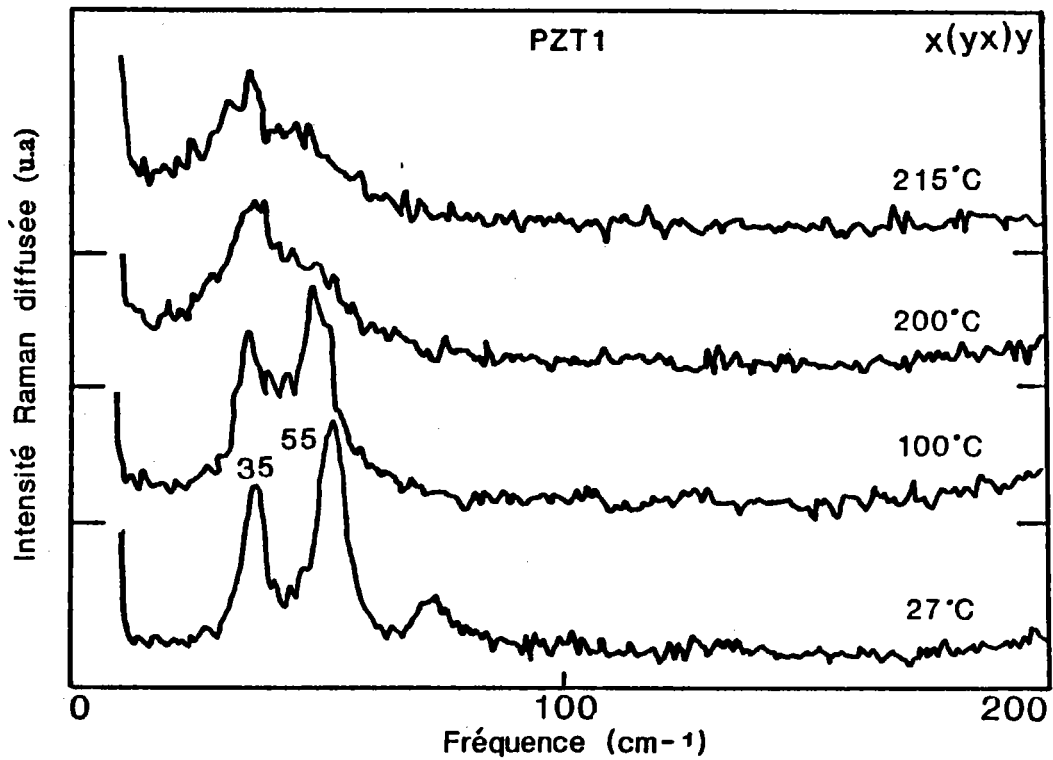


Figure B-9c: Evolution du spectre Raman du PZT1 en fonction de la température dans la configuration  $x(yx)y$

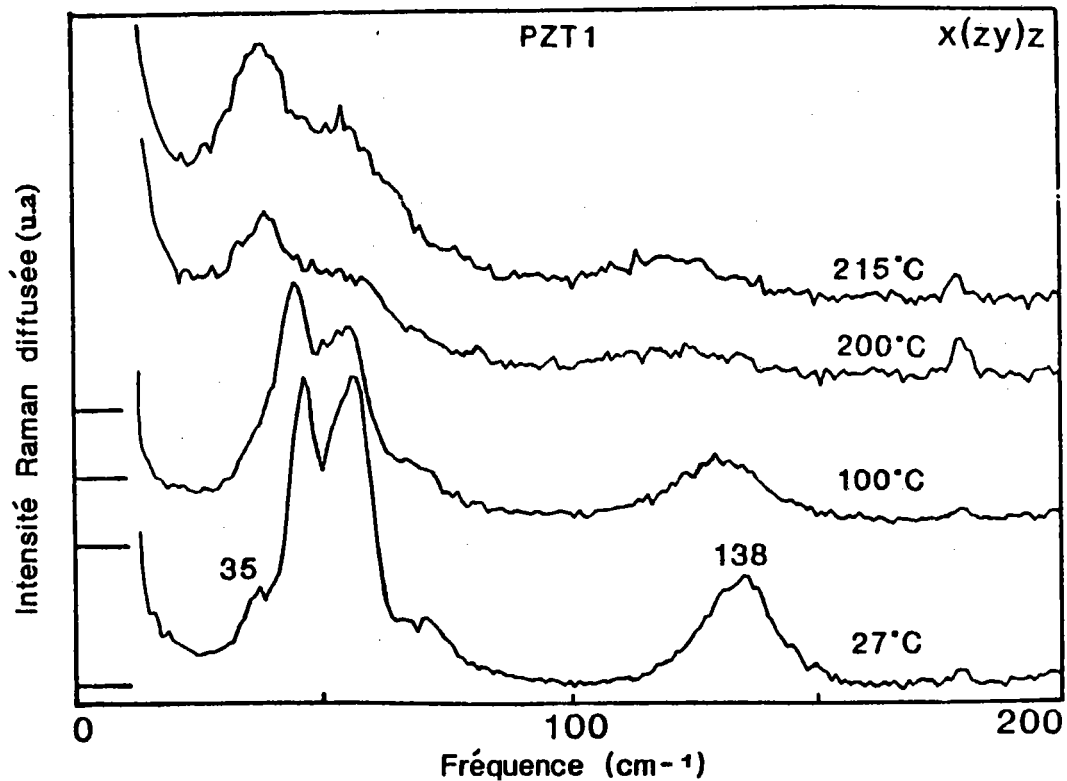


Figure B-9d: Evolution du spectre Raman du PZT1 en fonction de la température dans la configuration  $x(zy)y$

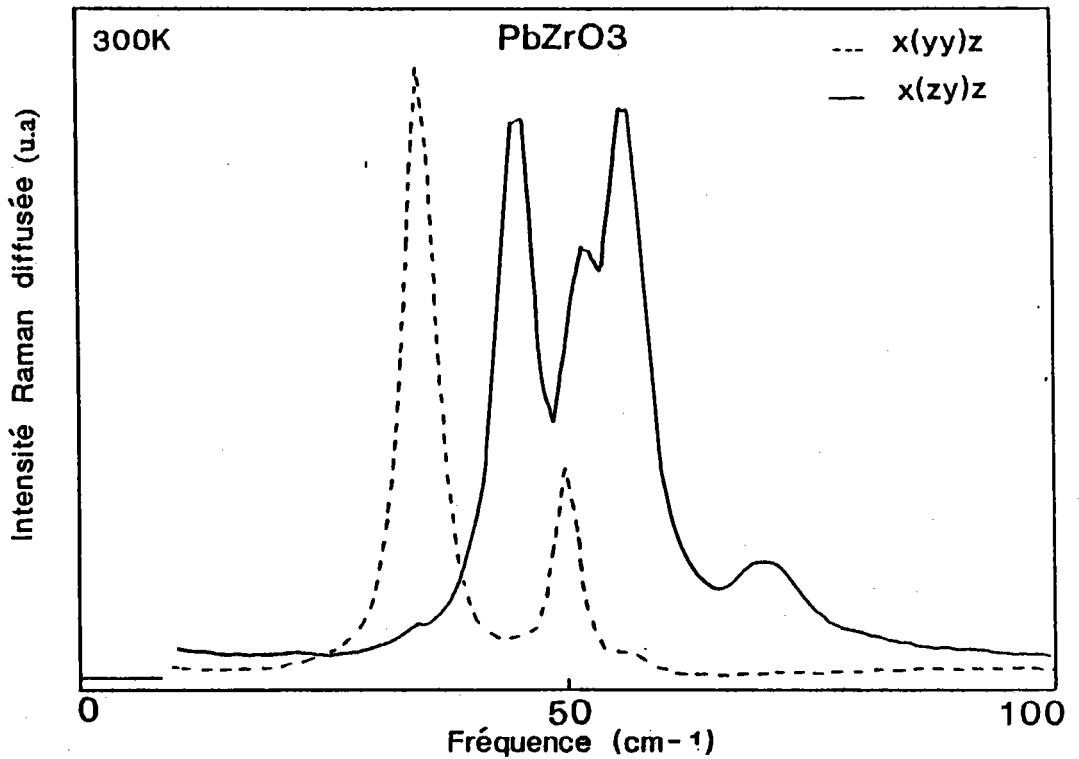


Figure B-10a: Effet de polarisation de la diffusion quasi-élastique du composé PbZrO<sub>3</sub> à 300K

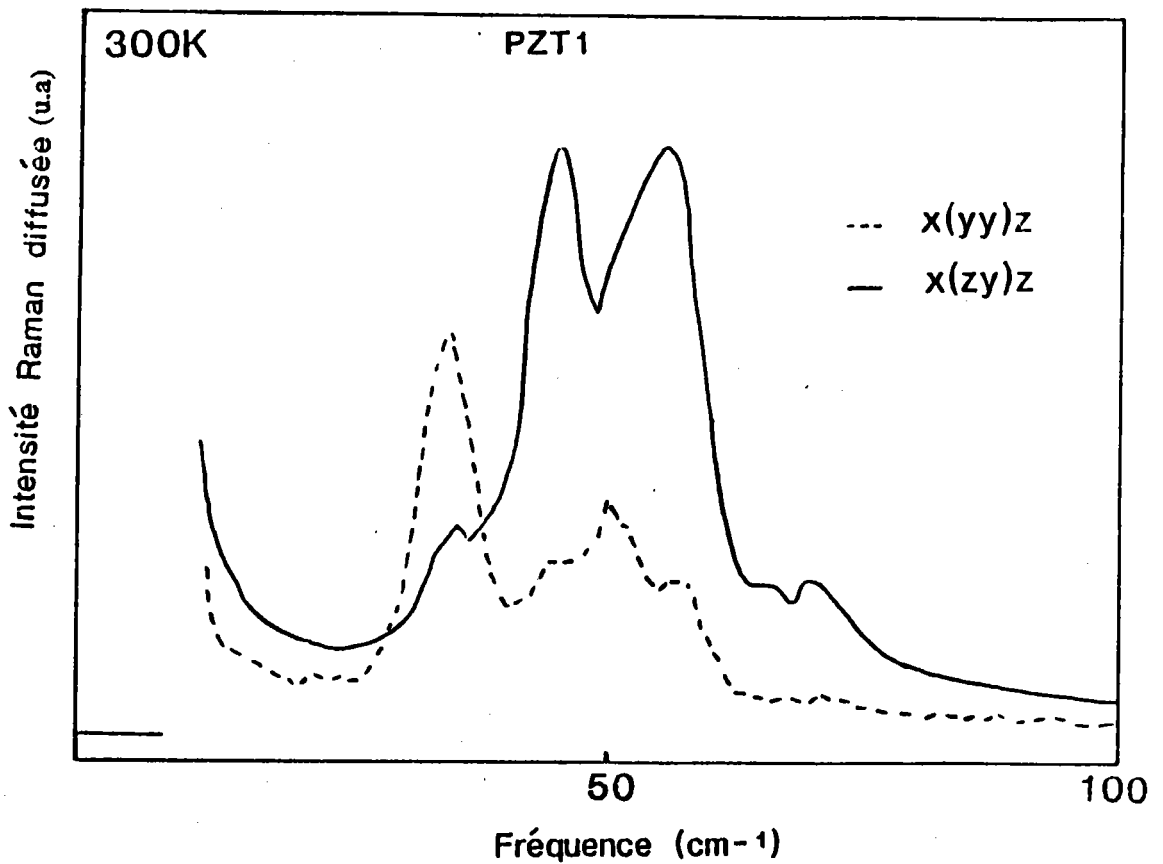


Figure B-10b: Effet de polarisation de la diffusion quasi-élastique du composé PZT1 à 300K

Il est à noter l'apparition d'un effet de polarisation dans la diffusion quasi-élastique aux basses fréquences ( $\omega < 25 \text{cm}^{-1}$ ), et avec une intensité plus importante dans la configuration  $x(z\bar{y})x$ . Cet effet est clairement observé à toutes les températures de l'ambiante à  $T_{A-I}$ . La figure B-11 illustre ce comportement pour deux autres configurations  $x(yx)y$  et  $x(zz)y$  dans l'échantillon PZT1 à  $T=150^\circ\text{C}$ .

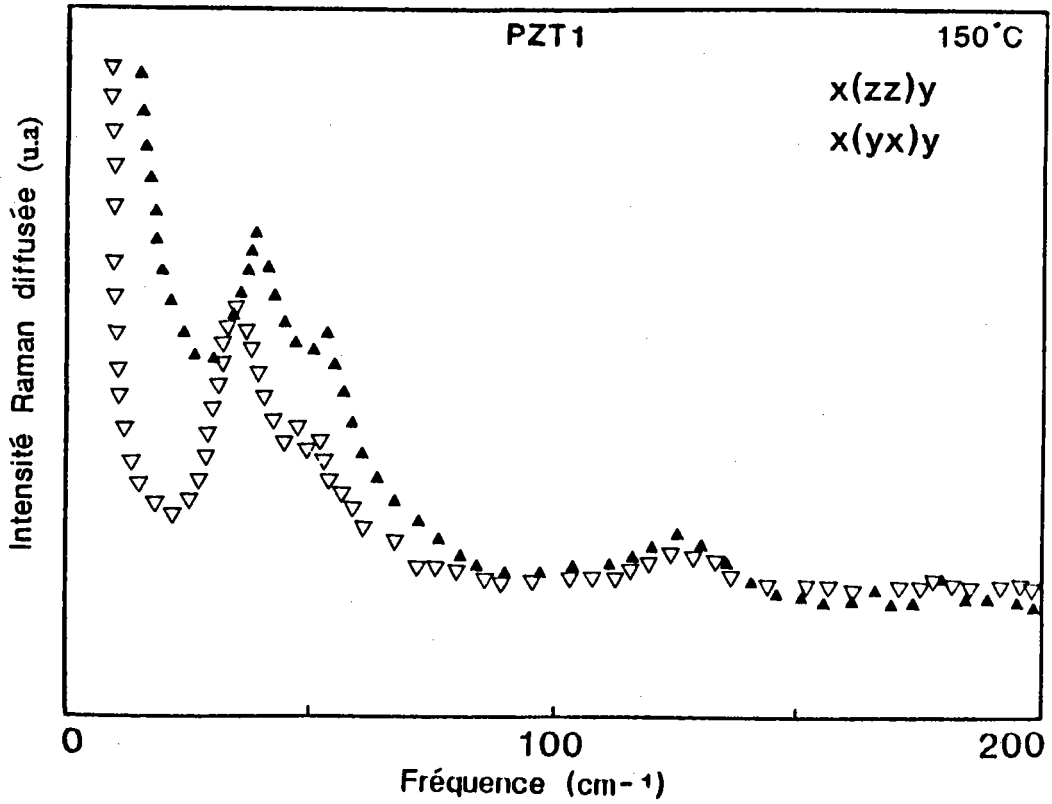


Figure B-11: Effet de polarisation de la diffusion quasi-élastique du composé PZT1 à 150°C

## V-ETUDE DU SPECTRE RAMAN A LA TRANSITION DE PHASE ANTIFERROELECTRIQUE-INTERMEDIAIRE

Dans  $\text{PbZrO}_3$ , comme dans PZT1, nous avons pu repérer une transition de phase antiferroélectrique-intermédiaire à l'aide de la technique de spectrométrie Raman. Ceci a été néanmoins assez difficile dans la mesure où la phase intermédiaire existe dans un intervalle restreint de température de 2°C à 10°C selon la concentration de Ti.

Pour mieux suivre le comportement structural, toutes nos mesures par spectroscopie Raman sur l'échantillon PZT1 ont été accompagnées par une mesure simultanée de la capacité  $C$  de l'échantillon.

Le comportement en température de la capacité  $C$ , observée dans PZT1, qui est proportionnelle à la constante diélectrique  $\epsilon$ , est reporté sur la figure B-12.

Les températures de transitions  $T_{A-I}$  et  $T_{I-P}$  sont respectivement détectées à 244°C et 253°C, et correspondent aux points où  $C$  présente une variation remarquable en fonction de la température. Les valeurs mesurées sont légèrement supérieures à celle trouvées dans la littérature (226°C et 239°C). Cet écart est certainement dû à un gradient de température dans le four et au fait que le thermocouple est légèrement distant de l'échantillon.

Les différentes transitions sont observées en descendant en température, avec un hystérésis thermique ( $T_{P-I}=251^\circ\text{C}$  et  $T_{I-A}=232^\circ\text{C}$ ).

Les figures B-13a et B-13b montrent l'évolution du spectre Raman de l'échantillon PZT1 lors de la transition de phase antiferroélectrique-intermédiaire dans les deux configurations  $x(yy)z$  et  $x(zy)z$ .

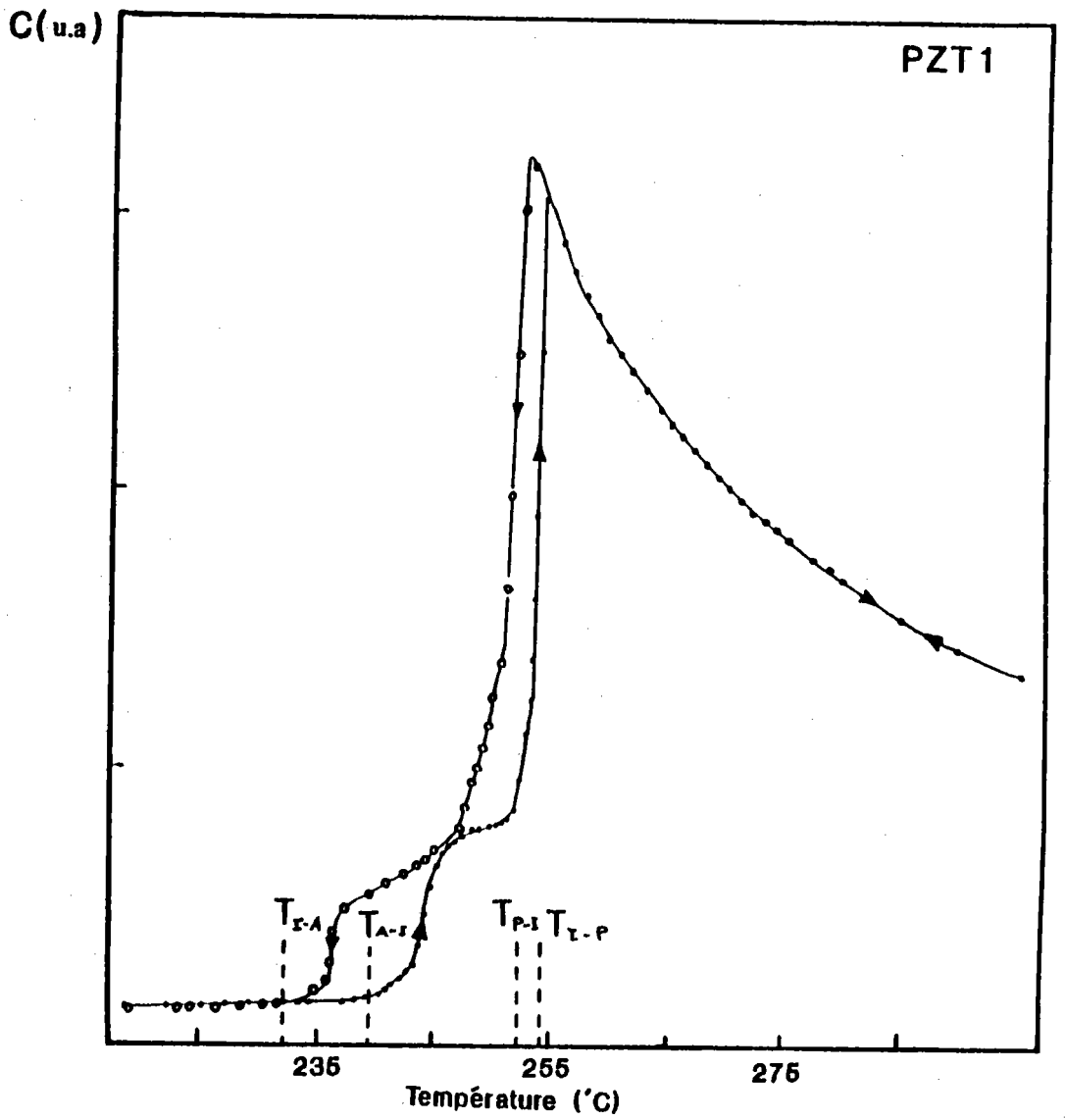


Figure B-12: Evolution de la capacité du composé PZT1 en fonction de la température

Les figures B-13a et B-13b montrent l'évolution du spectre Raman de l'échantillon PZT1 lors de la transition de phase antiferroélectrique-intermédiaire dans les deux configurations  $x(yy)z$  et  $x(zy)z$ .

De même les figures B-14a et B-14b montrent le comportement du spectre Raman du composé  $PbZrO_3$  lors de la transition antiferroélectrique-intermédiaire respectivement dans les deux configurations  $x(zy)z$  et  $x(yy)z$ .

Nous remarquons que les raies caractéristiques de la phase antiferroélectrique disparaissent brutalement à  $T_{A-I}$  et qu'il ne subsiste alors qu'une importante diffusion quasi-élastique à laquelle se superpose une bande amortie localisée autour de  $50\text{cm}^{-1}$  et large d'une trentaine de  $\text{cm}^{-1}$ . Cette structure comme nous allons le voir est caractéristique de la phase intermédiaire. D'autre part, il n'existe plus aucun effet de polarisation ni dans la structure suramortie, ni dans la diffusion quasi-élastique.

## VI-SPECTRE RAMAN DANS LA PHASE INTERMEDIAIRE

Les figures B-15a et B-15b montrent les spectres Raman enregistrés dans la phase intermédiaire des deux échantillons  $PbZrO_3$  et PZT1 dans les deux configurations  $x(zy)z$  et  $x(yy)z$ .

Les spectres dans cette phase intermédiaire présentent une importante diffusion quasi-élastique accompagnée de bande large précédemment mentionnée.



Nous remarquons que, dans le cas de  $\text{PbZrO}_3$ , les spectres enregistrés semblent présenter un faible effet de polarisation qui est illustré par une légère différence entre les intensités globales des deux spectres. Au contraire dans le cas du PZT1, les deux configurations ne présentent strictement aucun effet de polarisation.

Dans l'échantillon PZT1 la phase intermédiaire est stable dans un intervalle de température de 8°C environ (244°C et 253°C). Pour  $\text{PbZrO}_3$  la phase intermédiaire existe dans un intervalle de 2°C (250°C à 252°C).

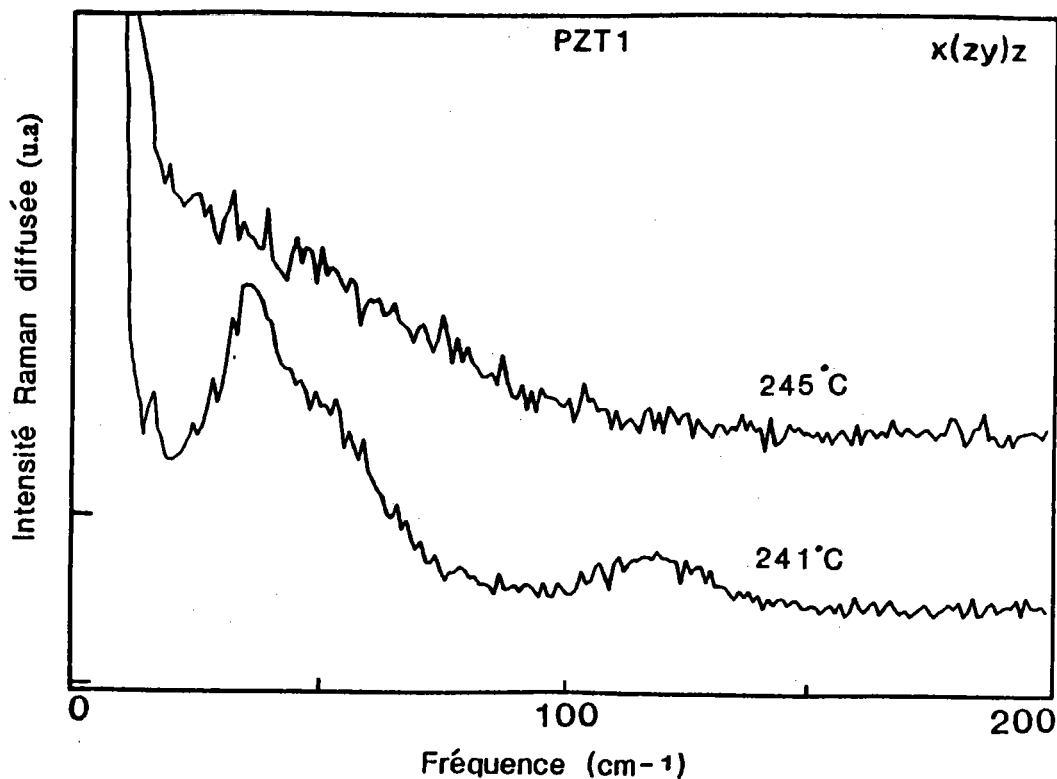


Figure B-13a: Evolution du spectre Raman du PZT1 lors de la transition A-I dans la configuration  $x(zy)y$

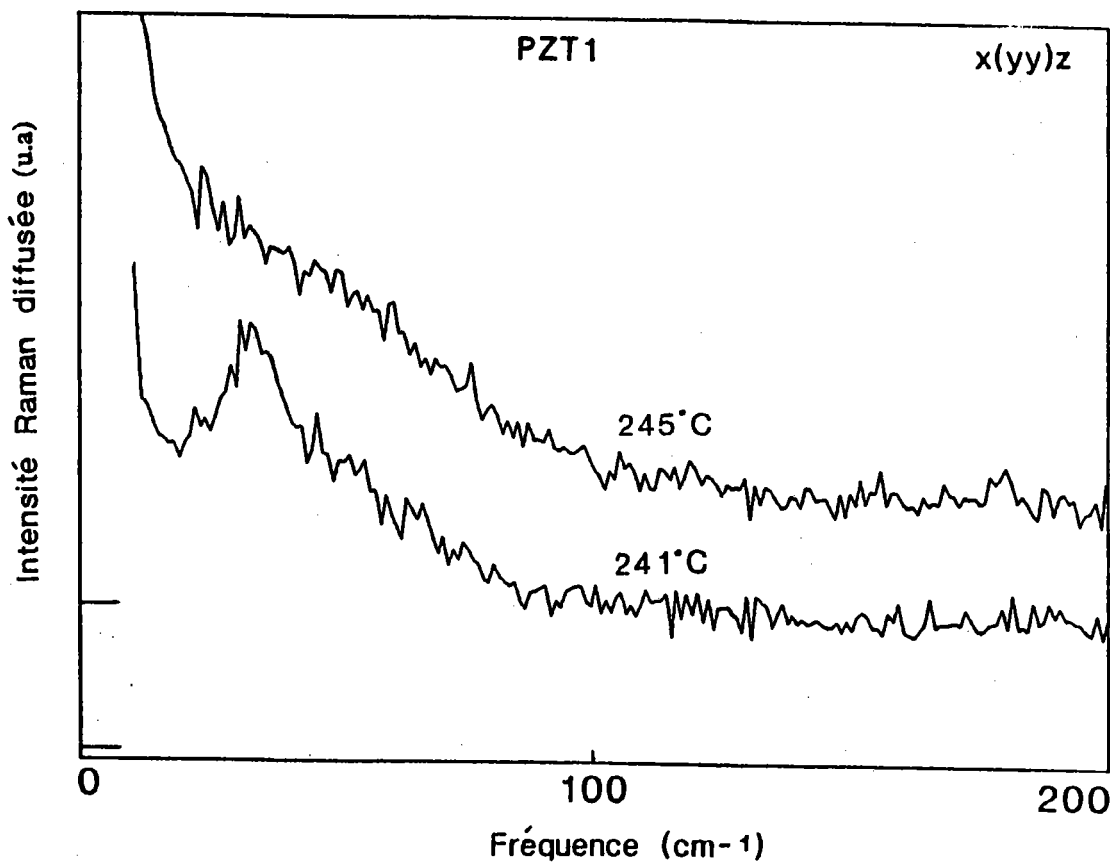


Figure B-13b: Evolution du spectre Raman du PZT1 lors de la transition A-I dans la configuration  $x(yy)z$

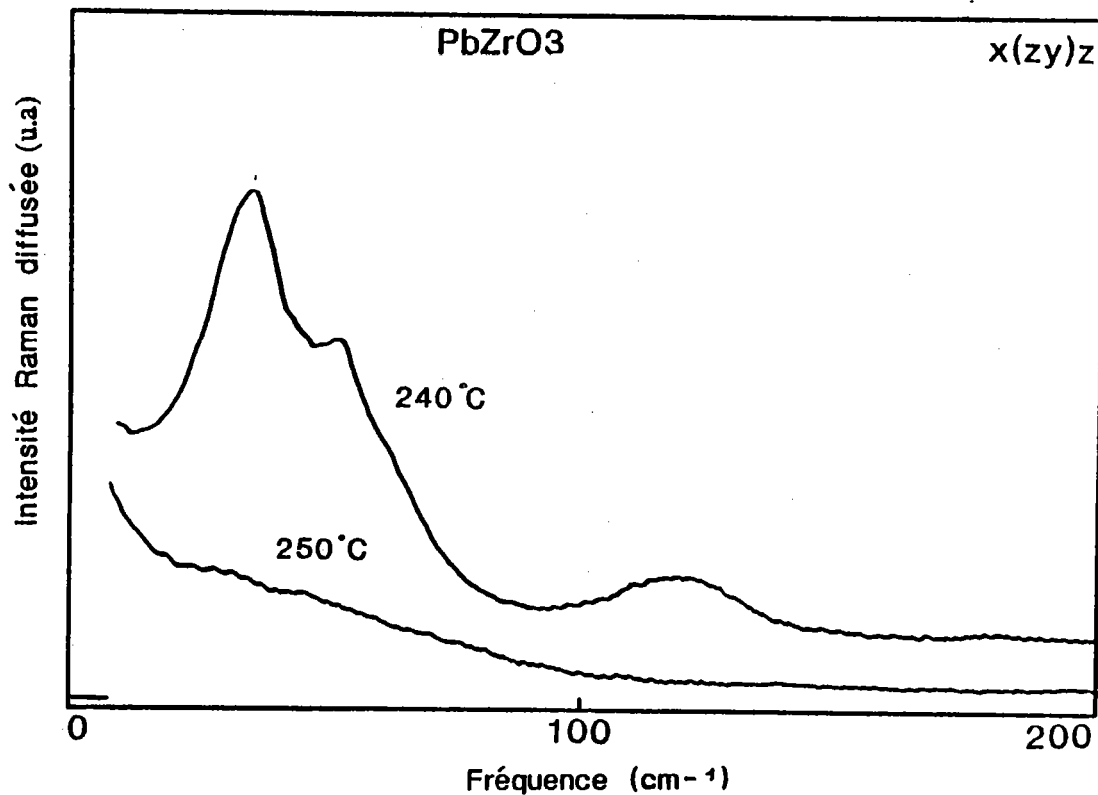


Figure B-14a: Evolution du spectre Raman du PbZrO<sub>3</sub> lors de la transition A-I dans la configuration x(zy)z

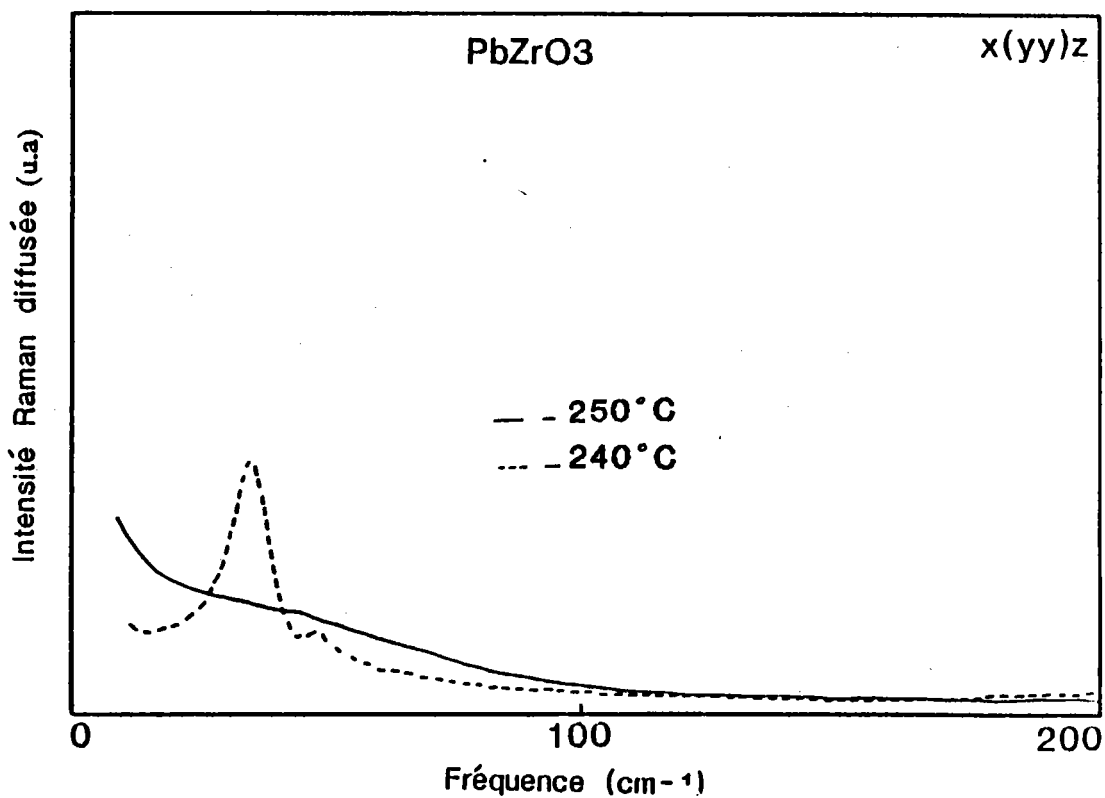


Figure B-14b: Evolution du spectre Raman du PbZrO<sub>3</sub> lors de la transition A-I dans la configuration x(yy)z

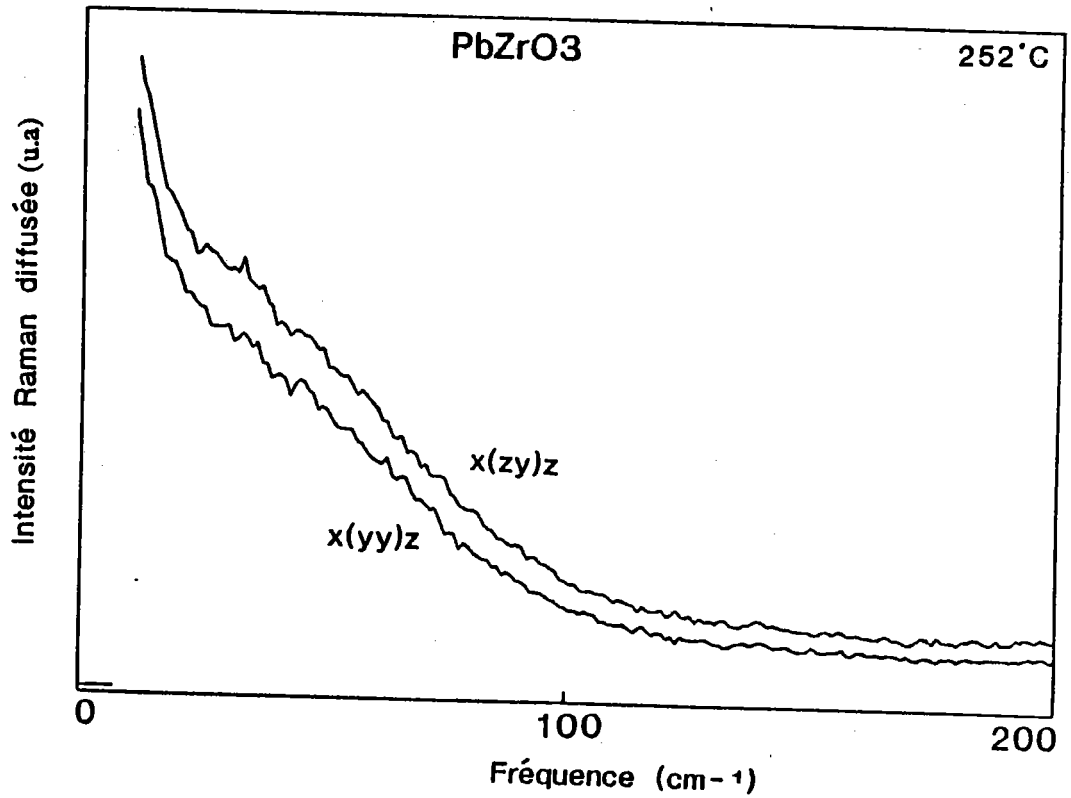


Figure B-15a: Spectre Raman dans la phase intermédiaire du composé  $\text{PbZrO}_3$

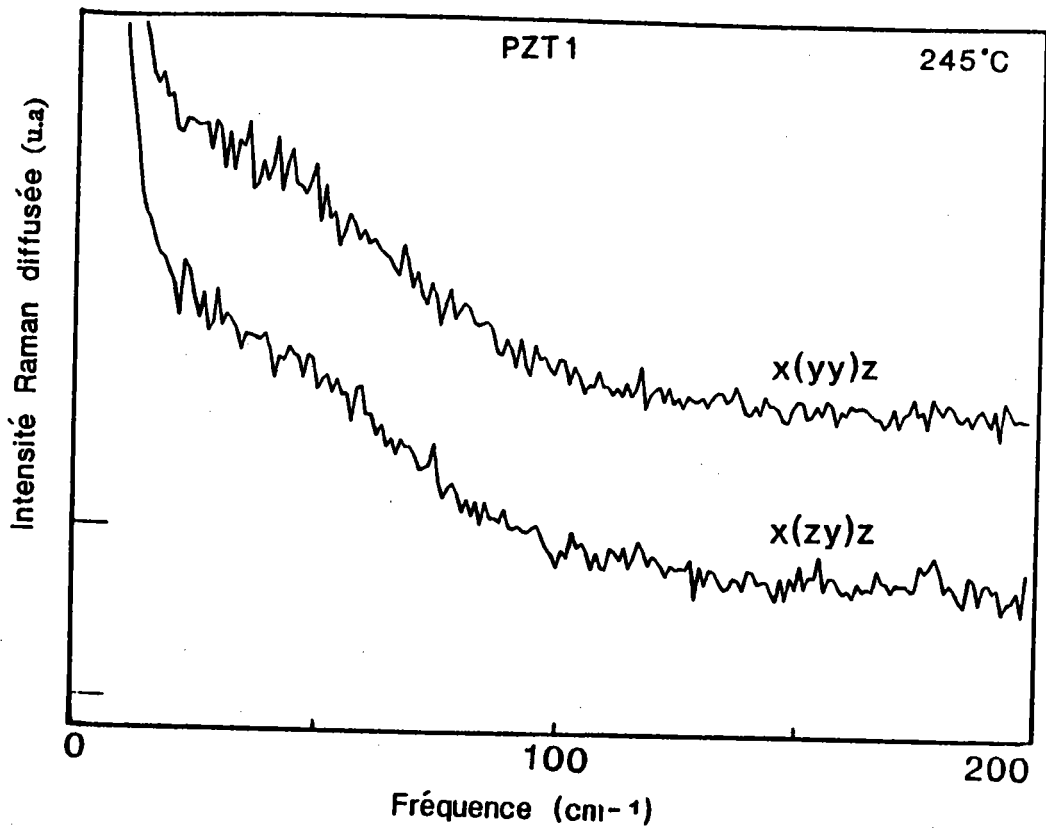


Figure B-15b: Spectre Raman dans la phase intermédiaire dans le composé  $\text{PZT1}$

## VII-COMPORTEMENT DU SPECTRE RAMAN A LA TRANSITION DE PHASE INTERMEDIAIRE-PARAELECTRIQUE

Lors de la transition de phase intermédiaire-paraélectrique qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique ( $\epsilon_{\max}$ ) (voir figure B-12), nous avons observé des comportements différents pour les deux composés  $\text{PbZrO}_3$  et PZT1.

Dans le composé PZT1, nous observons, dans la configuration  $x(\text{zy})z$ , une hausse forte en intensité diffusée plus particulièrement pour la contribution quasi-élastique. Cet effet est illustré sur la figure B-16. Pour la configuration  $x(\text{yy})z$  non représenté ici une baisse en intensité a été observée.

Dans le cas de  $\text{PbZrO}_3$ , une hausse très forte en intensité du spectre est également observée dans la configuration  $x(\text{zy})z$ . Dans la configuration  $x(\text{yy})z$ , la bande caractéristique de la phase intermédiaire disparaît pour laisser place à une simple diffusion quasi-élastique. Les résultats sont reportés sur les figures B-17a et B-17b.

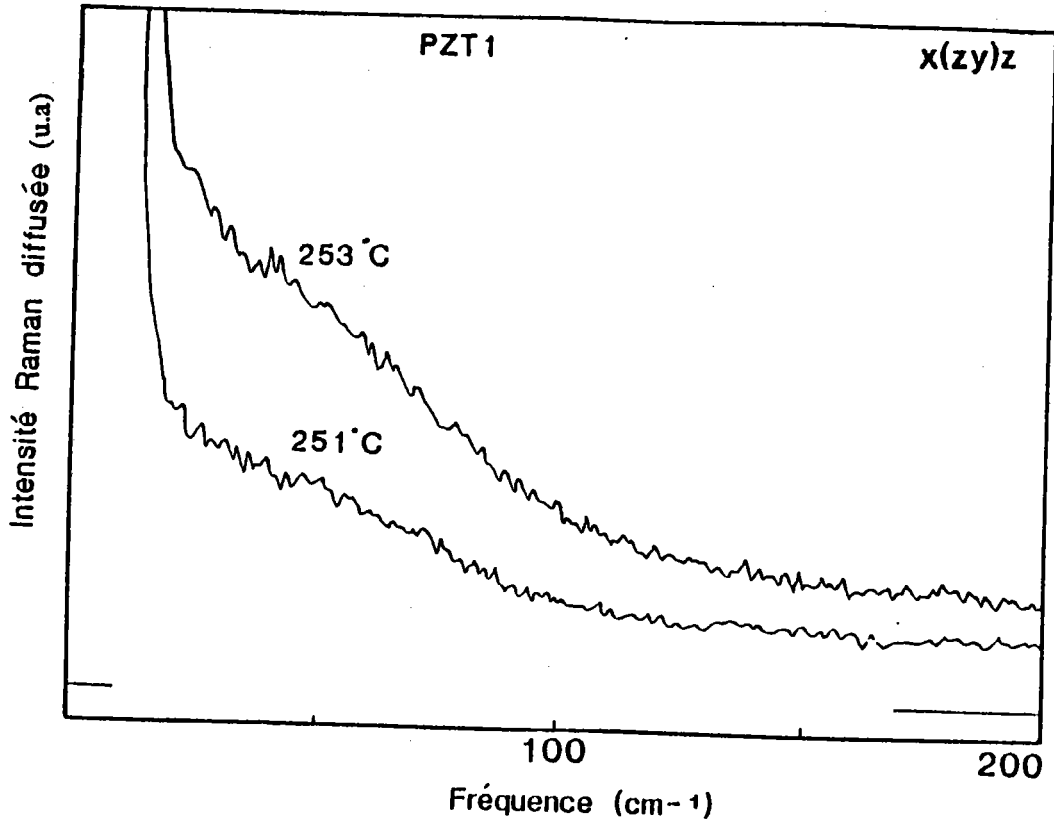


Figure B-16: Transition de phase I-P du PZT1 dans la configuration x(z)y z

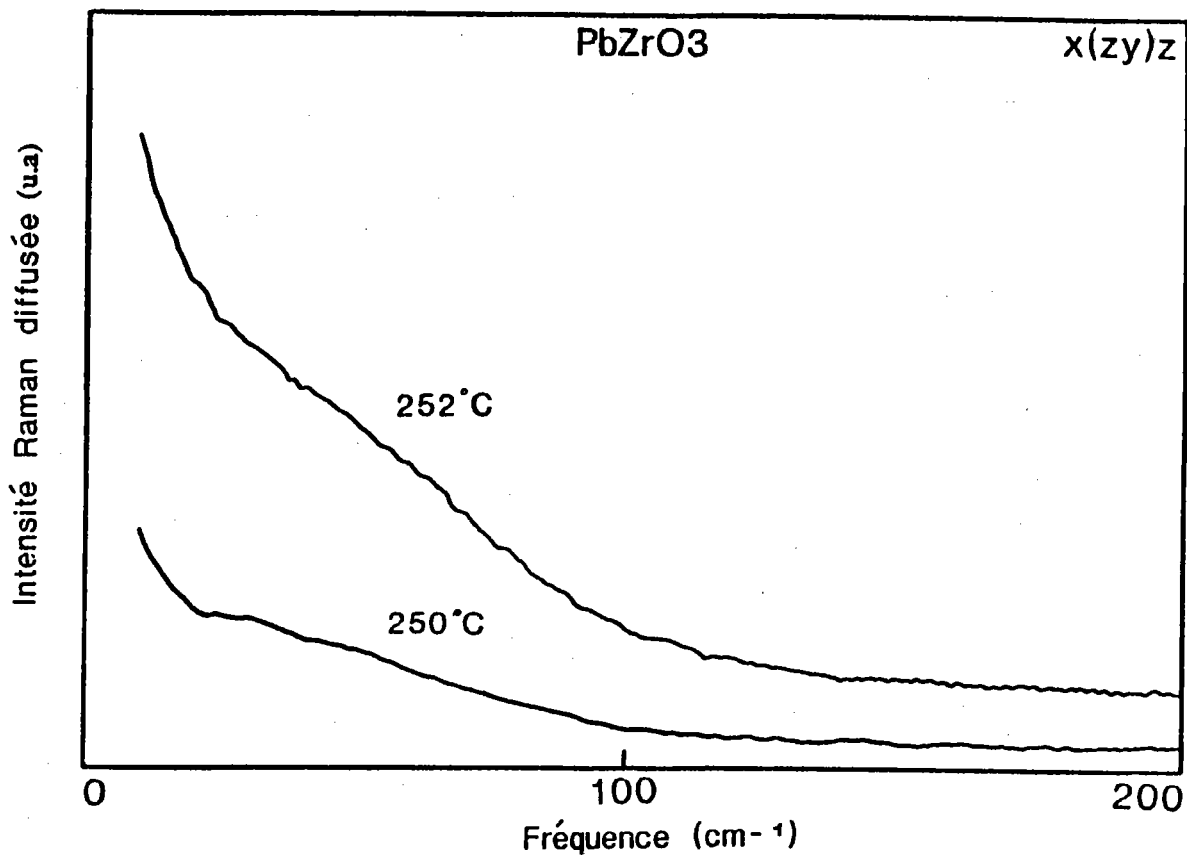


Figure B-17a: Transition de phase I-P du PbZrO<sub>3</sub> dans la configuration x(zy)z

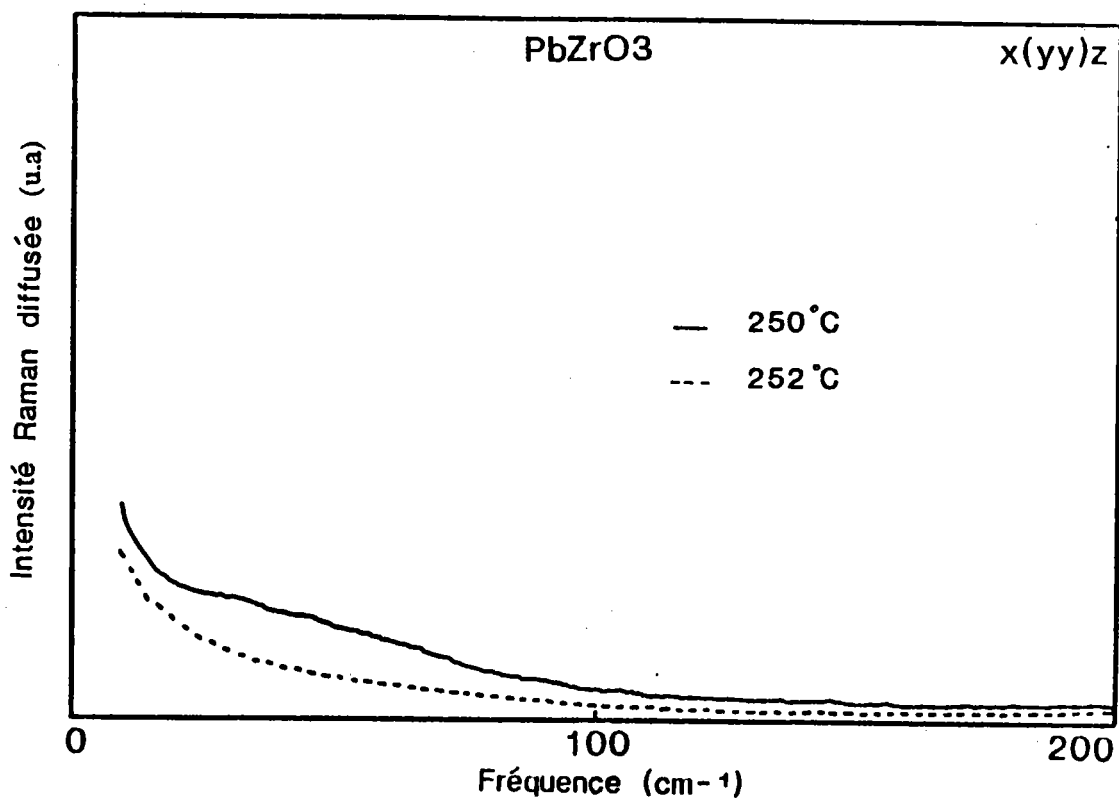


Figure B-17b: Transition de phase I-P du PbZrO<sub>3</sub> dans la configuration x(yy)z

## VIII-SPECTRE DANS LA PHASE PARAELECTRIQUE

Comme cela est montré dans la suite pour les deux composés  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PZT1}$ , l'un des résultats le plus significatif observé dans le spectre Raman dans la phase cubique concerne sa forte anisotropie.

### 1. Cas du $\text{PbZrO}_3$

La figure B-18 représente le spectre mesuré dans les deux configurations  $x(yy)z$  et  $x(zy)z$  de l'échantillon monodomaine  $\text{PbZrO}_3$  à  $255^\circ\text{C}$ . Nous observons l'effet de polarisation que présente la diffusion quasi-élastique et la bande large qui est présente dans la configuration  $x(zy)z$  et pas dans la configuration  $x(yy)z$ .

Cet effet reste présent jusqu'aux hautes températures; la figure B-19 illustre cet effet à  $300^\circ\text{C}$ .

### 2- Cas du $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0.01$ )

La figure B-20 représente les spectres mesurés dans les deux configurations  $x(zy)z$  et  $x(yy)z$  de l'échantillon monodomaine  $\text{PZT1}$  à  $270^\circ\text{C}$ ; comme pour  $\text{PbZrO}_3$  la diffusion quasi-élastique est polarisée, mais la bande large est présente dans les deux configurations. Dans  $\text{PZT1}$ , l'effet de polarisation s'amortit en montant en température et avec le temps



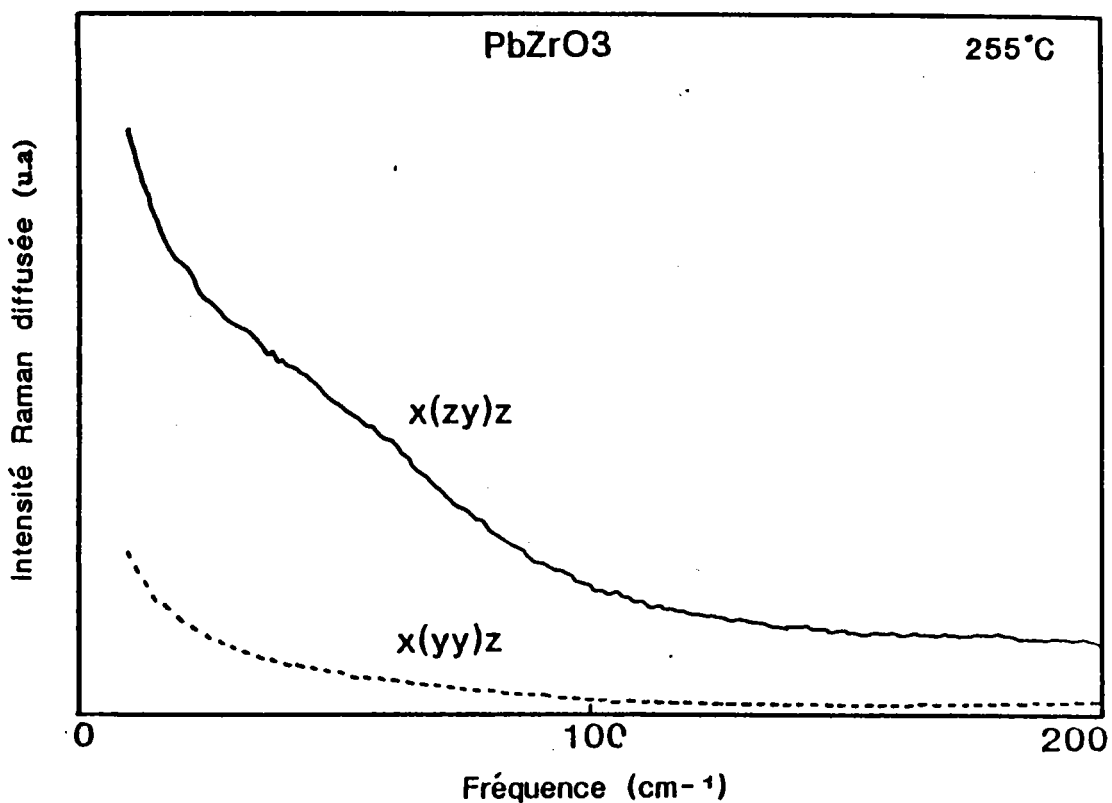


Figure B-18: Effet de polarisation du spectre Raman du composé PbZrO<sub>3</sub> dans la phase cubique à 255°C

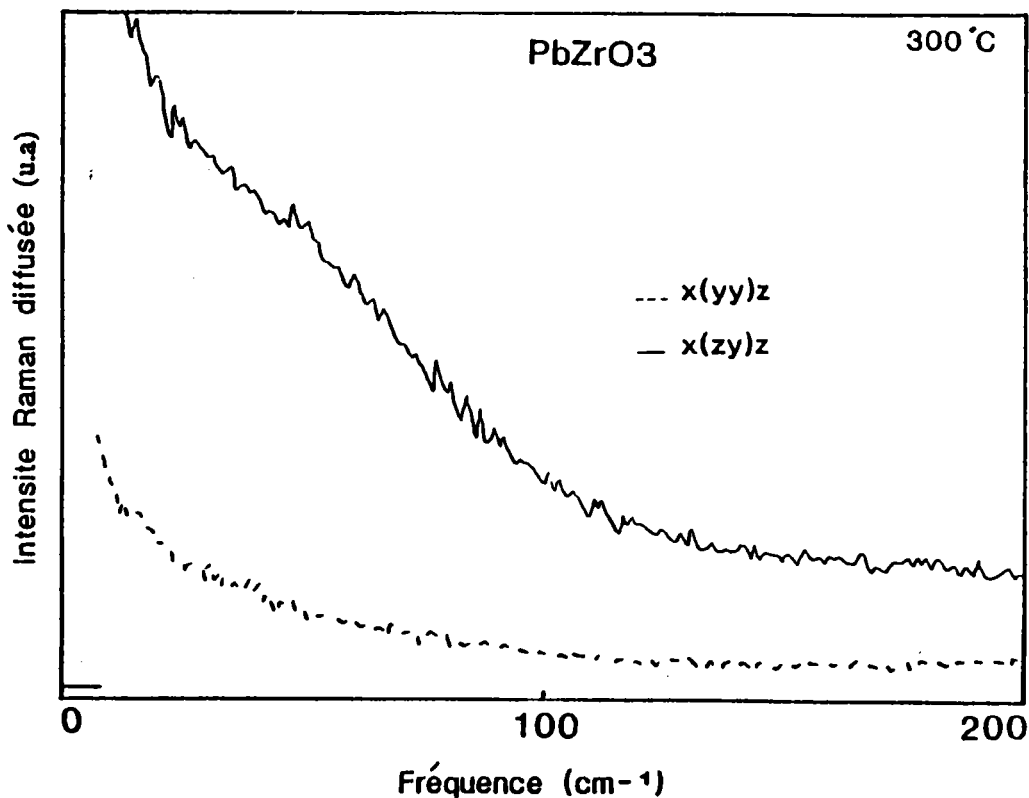


Figure B-19: Effet de polarisation du spectre Raman du composé PbZrO<sub>3</sub> dans la phase cubique à 300°C

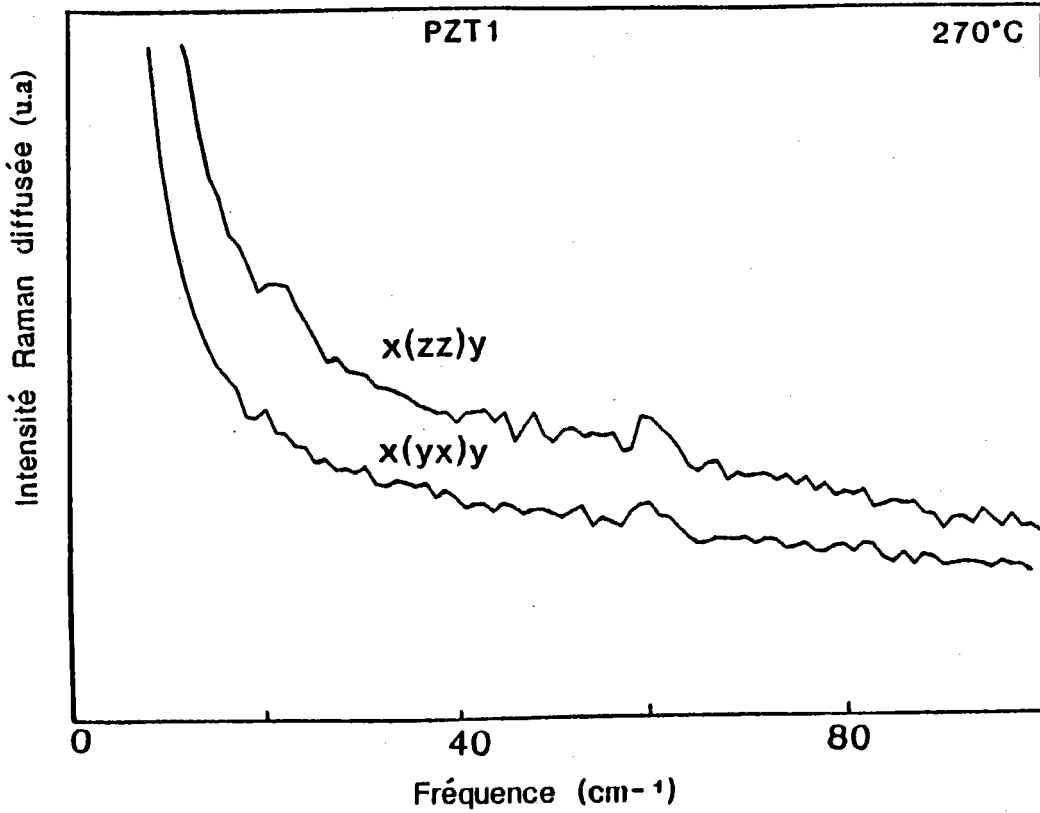


Figure B-20: Effet de polarisation du spectre Raman du composé PZT1 dans la phase cubique à 270°C

## IX-ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET RESULTATS COMPLEMENTAIRES

### 1-Etude comparative

Afin de pouvoir mener une discussion critique de nos résultats expérimentaux en diffusion de lumière, nous avons rassemblé sur la figure B-21 le comportement en température des grandeurs suivantes:

- le courant pyroélectrique
- la constante diélectrique
- l'intensité lumineuse diffusée à une énergie de  $15\text{cm}^{-1}$

Ces quantités ont été mesurées sur le même échantillon PZT1 avec les deux symétries  $x(z)y$ z et  $x(yy)z$  pour la diffusion lumineuse.

La superposition de ces différentes propriétés montre l'évolution en température de la composante basse-fréquence de diffusion lumineuse et son comportement critique aux températures de  $T_{A-I}$  et  $T_{I-p}$ .

L'évolution en température de la diffusion à  $15\text{cm}^{-1}$  appelle des premières remarques:

\* une légère anisotropie apparaît entre la symétrie  $x(z)y$ z et  $x(yy)z$  avec une intensité supérieure pour  $x(z)y$ z et croissante lorsque T tend vers  $T_{A-I}$ .

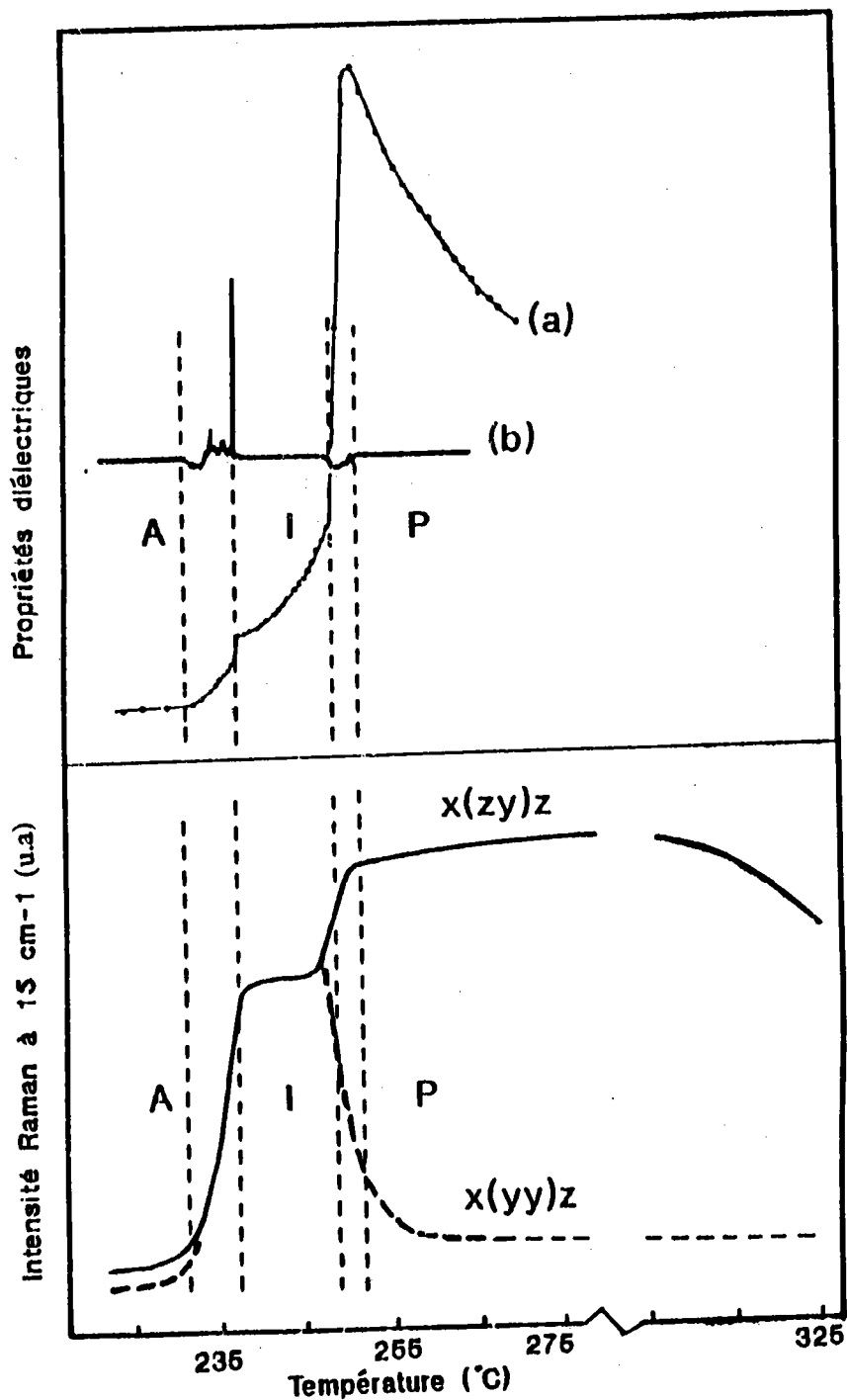


Figure B-21: Etude comparative du courant pyroélectrique, de la permittivité électrique et de l'intensité lumineuse diffusée à 15cm<sup>-1</sup>

\* l'accroissement de la lumière diffusée à  $T_{A-I}$  est due aux effets critiques subis par les modes phononiques basses fréquences donnant naissance à la large bande caractéristique de la phase intermédiaire. Le caractère abrupt de la disparition des modes de la phase antiferroélectrique provient de la nature fortement de premier ordre de la transition.

\* les spectres de la phase intermédiaire montrent une intense composante quasi-élastique additionnée d'une bande large phononique suramortie, le tout étant parfaitement isotrope.

\* la passage vers la phase cubique montre la réapparition abrupte d'une forte anisotropie dans la diffusion quasi-élastique; dans le cas de PZT1, au contraire la bande existe dans les deux configurations.

## 2-Spectre Raman sous champ dans la phase cubique

Dans l'objectif de mieux comprendre l'origine des effets observés dans la phase cubique, des mesures complémentaires de spectrométrie Raman ont été effectuées sous application d'un champ électrique continu. Les mesures ont été réalisées sur un cristal monodomaine PZT (1.5% de Ti) avec un champ appliqué le long de l'axe c dans les deux configurations  $x(zz)y$  et  $x(yx)y$  dans la phase cubique ( $T_{I-p} < T < T_{I-p} + 50^\circ C$ ).

Les figures B-22a et B-22b illustrant les résultats de nos mesures montrent que le champ électrique a une influence importante sur la configuration  $x(zz)y$  et négligeable sur  $x(yx)y$ . D'autre part, l'augmentation du champ électrique appliqué dans le cas de la configuration de mesure  $x(zz)y$  mène à une saturation de l'intensité lumineuse diffusée (voir figure B-23).

### 3-Discussion des résultats

#### 3.1-Nature de la phase cubique

Rappelons d'abord les principaux résultats observés dans cette phase:

-une forte anisotropie dans la diffusion quasi-élastique qui s'atténue lorsque la température augmente.

-l'apparition pour PZT d'une large bande de nature phononique centrée autour de  $50\text{cm}^{-1}$  et avec des amortissements du même ordre de grandeur.

-l'influence du champ électrique et le phénomène de saturation.

-des effets critiques près de  $T_{p-I}$  avec des déviations par rapport à la loi de Curie-Weiss pour la susceptibilité électrique.

-des courants pyroélectriques dans cette phase.

Ces différents résultats sont les indices montrant l'existence, dans la phase cubique, de la persistance (ou l'émergence) d'un certain ordre polaire consistant en des amas (clusters) de nature certainement ferroélectrique apparaissant autour de certaines impuretés tels que Ti ou des défauts dans les sous réseaux de plomb ou d'oxygène (HANDEREK et UJMA 1975, ROLEDER et al 1986 et ROLEDER 1989)

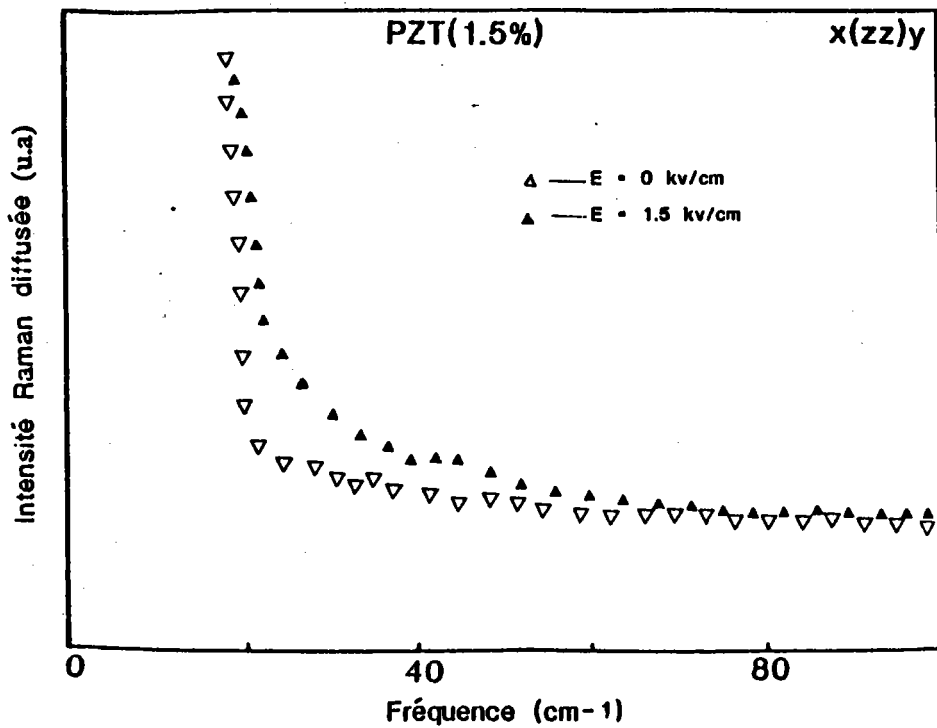


Figure B-22a: Effet du champ électrique E sur le spectre Raman du PZT (1.5%) dans la symétrie x(zz)y à 270°C

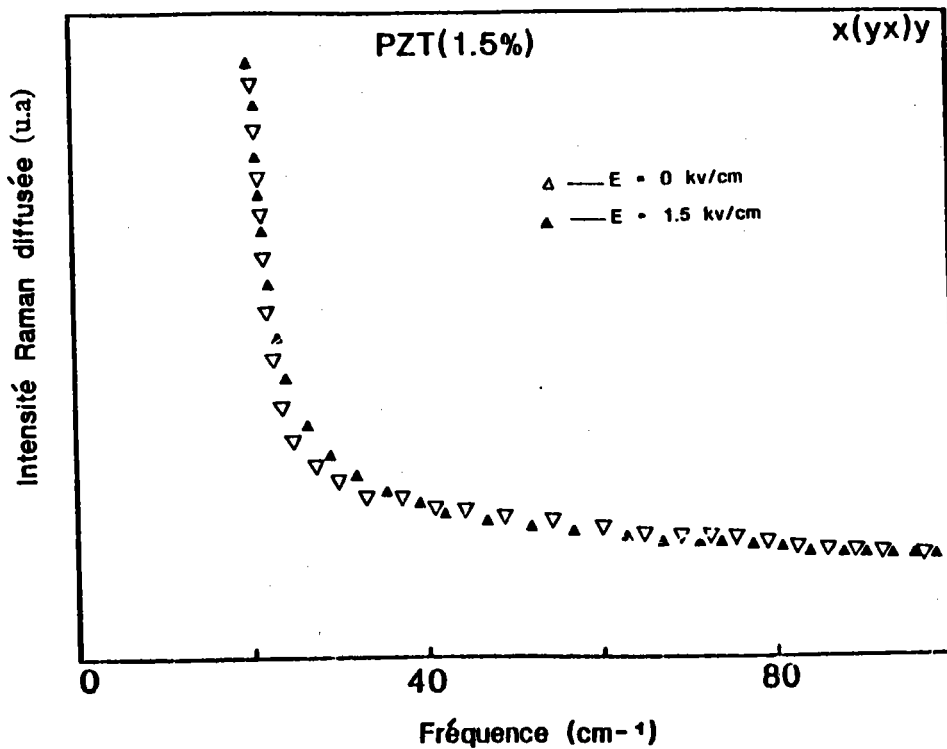


Figure B-22b: Effet du champ électrique E sur le spectre Raman du composé PZT(1.5%) dans la symétrie x(yx)y à 270°C

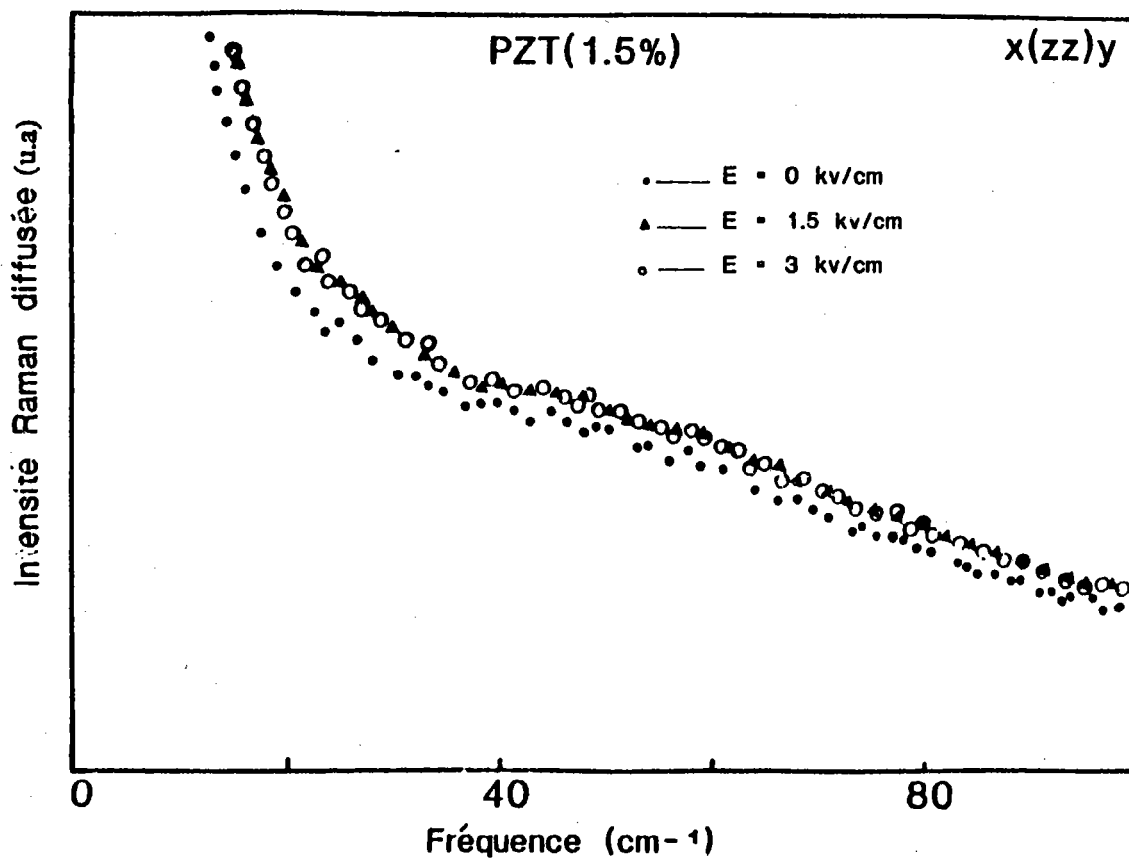


Figure B-23: Evolution du spectre Raman du PZT(1.5%) en fonction du champ électrique croissant à 270°C



En effet, à des températures suffisamment élevées, au dessus de  $T_t = T_{p-I} + 50^\circ\text{C}$ , la structure est paraélectrique classique et  $\epsilon^{-1}(T)$  satisfait à la loi de Curie-Weiss. En dessous de cette température, un effet de polarisation apparaît dans la diffusion lumineuse, qu'il est possible d'influencer par un champ électrique externe. Les amas polaires ne sont pas orientés aléatoirement mais semblent avoir une direction de polarisation préférentielle (l'axe c) influençable par le champ électrique et donnant l'anisotropie dans la diffusion lumineuse.

D'autre part, les effets observés sont plus intenses dans le cas de PZT ce qui montre que l'introduction d'ions Ti favorise l'installation de cet ordre polaire et amplifie en conséquence les phénomènes physiques qui y sont liés. L'introduction de cet ion rompt par ailleurs la symétrie translationnelle ce qui a comme conséquence de favoriser l'observation sous forme d'une bande large, la structure phononique basse fréquence.

### 3.2-Nature de la phase intermédiaire

La phase intermédiaire est observée clairement dans le cristal PZT1 par l'apparition des pulses pyroélectriques. Son caractère ferroélectrique a été prouvé par des mesures de cycles d'hystérésis (HANDEREK et UJMA 1975 et ROLEDER et al 1986).

Cette phase intermédiaire est de nature complexe du point de vue dynamique. Elle est sans aucun doute de caractère fortement polydomaine, avec des domaines de taille certainement très réduite lui donnant une ressemblance à des structures céramiques. En effet le spectre Raman a de grande similitude avec celui mesuré sur des céramiques PLZT (A.LURIO et G.BURNS 1970).

D'autre part, comme cela a été montré par HANDEREK et al (1985), cette phase peut contenir en plus des domaines ferroélectriques, des "clusters" de structure paraélectrique et antiferroélectriques. Ces différentes structures créées à l'intérieur du cristal, un réseau de parois de domaine et d'amas de différentes natures, favorisant grandement la diffusion quasi-élastique de la lumière d'une façon totalement isotrope et "amorphisant" fortement la structure empêchant tout comportement dynamique phononique classique.

L'apparition et la nature de la phase intermédiaire ferroélectrique dépend de plusieurs facteurs. En effet, il semblerait que pour des fines plaques de  $\text{PbZrO}_3$ , pouvant être synthétisées avec une pureté raisonnable, aucune phase intermédiaire n'apparaît. Ceci a été observé par ROLEDER et DEC (1988) par mesures diélectriques et par observation au microscope polarisant ne mettant en évidence qu'un front de Phase P-A.

L'émergence de cette phase intermédiaire nécessite des impuretés; pouvant être introduites d'ions (Ti ou Ba) comme en PZT, ou bien des défauts pouvant être créés par des recuits et par l'application de champ électrique.

Les impuretés et les défauts initient la naissance des amas polaires autour d'eux favorisant une transition de caractère légèrement diffus vers la phase intermédiaire complexe décrite précédemment. Les mécanismes microscopiques à l'origine de l'installation des amas polaires sont analysés dans le chapitre C.

### 3.3-Transition de phase vers la phase antiferroélectrique

La transition de phase vers la phase antiferroélectrique est de nature plus classiquement displacive . En effet à  $T_{I-A}$  la diffusion quasiélastique disparaît brutalement, laissant place à des structures phononiques basse fréquence additionnées d'une diffusion quasiélastique classique d'intensité réduite mais à nouveau anisotrope. Les structures phononiques sont dues à l'activation de phonons aux point R, M et  $\Sigma$  par la transition antiferrodistorsive donc un pliage de la zone de Brillouin. La forte diminution de la diffusion quasiélastique résulte de la disparition des structures complexes de la phase ferroélectrique fortement diffusantes. La légère anisotropie encore observée provient certainement de la persistance de quelques amas polaires résiduels qui donnent d'ailleurs lieu à des signaux pyroélectriques (ROLEDER et HANDEREK 1986).

### 3.4-Charge d'espace

L'interprétation des effets de diffusion lumineuse observés reposent sur l'hypothèse des amas polaires et du mélange de différentes phases dans la gamme de température autour des transitions  $T_{A-I}$  et  $T_{I-p}$ . Il n'est pas exclu que d'autres phénomènes physiques participent activement aux effets détectés, l'apparition de charges d'espace fait partie de ces phénomènes.

## CHAPITRE C

### ANALYSE THEORIQUE DU SPECTRE RAMAN ET ETUDE DE LA DYNAMIQUE CRISTALLINE DANS LES COMPOSES $\text{PbZrO}_3$ ET $\text{PrZr}_{1-x}\text{Tr}_x\text{O}_3$

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux deux aspects suivants :

\*l'analyse du spectre Raman en terme de fonction réponse de diffusion lumineuse par des excitations élémentaires (résonateurs et relaxateurs) (section I).

\*l'analyse de la dynamique cristalline du  $\text{PbZrO}_3$  à l'aide du modèle adapté (section II).

Dans la section I, nous rappellerons brièvement quelques éléments de la fonction réponse en diffusion lumineuse qui seront appliqués à la détermination des paramètres des résonateurs et des relaxateurs et celle de leur comportement à travers la séquence de transitions de phase.

Dans la section II, après un rappel succinct sur les modèles de dynamique cristalline, nous essayerons d'interpréter dans le cadre d'une hypothèse de transition de nature displacive, les éléments moteurs des changements de phase dans le système  $\text{PbZrO}_3$ . Les résultats de ces deux approches complémentaires seront discutés critiquement.

# I-TRAITEMENT THEORIQUE DU SPECTRE RAMAN BASSE FREQUENCE PAR CALCUL DE LA FONCTION REPONSE EN DIFFUSION DE LA LUMIERE

## 1-Fonction réponse en diffusion de la lumière d'un cristal

### 1.1-Susceptibilité diélectrique

La réponse d'un cristal à une perturbation électromagnétique extérieure de pulsation  $\omega$  est décrite par la susceptibilité généralisée  $\chi(\omega)$ , qui est dans notre cas une susceptibilité diélectrique, l'excitation externe étant un champ électrique  $\vec{E}$ .

Vue la gamme énergétique accessible par la technique de mesure par diffusion de lumière, la susceptibilité concerne ici des phénomènes vibratoires tels que les phonons et les relaxations qui sont des mouvements de diverses natures ayant lieu à des fréquences nettement plus basses.

Comme dans notre cas les phonons et les relaxateurs ont des fréquences caractéristiques assez différentes, et comme les deux types de mouvements ne semblent pas révéler de comportements coordonnés, nous faisons l'hypothèse d'un découplage entre les différentes excitations.

Dans ces conditions, la susceptibilité électrique peut se mettre sous la forme de somme de contributions relaxationnelles( $\nu$ ) et vibratoires( $i$ ):

$$\chi(\omega) = \sum_{\nu} \chi_{\nu}(\omega) + \sum_{i} \chi_{i}(\omega)$$

Eq:C-I-1

Où:

$\chi_{\nu}$  est la susceptibilité du relaxateur  $\nu$

$\chi_{i}$  est la susceptibilité du phonon  $i$

On suppose maintenant que la relaxation correspond à une relaxation de type Debye et que les résonateurs correspondent à des oscillateurs harmoniques avec un amortissement de type visqueux.

La susceptibilité peut alors se formuler selon l'expression suivante:

$$\chi(\omega) = \underbrace{\sum_n \frac{S_n \gamma_n}{\gamma_n + i\omega}}_A + \underbrace{\sum_i \frac{S_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_i}}_B \quad \text{Eq:C-I-2}$$

La partie A correspond à la relaxation de Debye et la partie B aux résonateurs de type quasi-harmonique. Les paramètres intervenant dans la fonction  $\chi(\omega)$  sont définis de la façon suivante:

$\gamma_n$  est l'inverse du temps de relaxation  $\tau$ , et  $S_n$  la force d'oscillateur associée du relaxateur  $n$

$\omega_i$ ,  $\gamma_i$  et  $S_i$  sont respectivement, la fréquence propre, l'amortissement et la force d'oscillateur du phonon  $i$ .

### 1.2-Intensité Raman diffusée

L'intensité lumineuse diffusée est proportionnelle au carré moyen de la fluctuation du paramètre d'ordre  $\eta$  couplé à la sonde expérimentale. Pour la diffusion du premier ordre, on a l'intensité suivante:

$$I(\omega) = V \cdot G \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial \eta} \langle |\eta(\omega)|^2 \rangle \quad \text{Eq:C-I-3}$$

Où:

$V$  est le volume diffusant du cristal.

$G$  est le facteur géométrique de diffusion (dépendant de la configuration).

$\epsilon$  est la permittivité du milieu.

D'après le théorème de fluctuation-dissipation on a :

$$\langle \eta(\omega) \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) \\ n(\omega) + 1 \end{array} \right. I_m [\chi(\omega)] \quad \text{Eq:C-I-4}$$

où  $I_m[\chi(\omega)]$  désigne la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique.

Les deux facteurs de population  $n(\omega)$  et  $n(\omega) + 1$ , avec  $n(\omega)$ , facteur de population de Bose-Einstein, correspondent aux diffusion Stokes (création de phonon) et antiStokes (où annihilation de phonon). Le facteur  $n(\omega)$  s'exprime sous la forme suivante :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{-\hbar\omega/kT} - 1} \quad \text{Eq:C-I-5}$$

La substitution de l'équation Eq:C-I-5 dans l'équation Eq:C-I-4 donne :

$$I(\omega) = k \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) \\ n(\omega) + 1 \end{array} \right. I_m \chi(\omega) \quad \text{Eq:C-I-6}$$

où  $k$  est le facteur dépendant des conditions expérimentales

$$k = t.v. \frac{G}{\pi} \cdot \frac{\partial E}{\partial \eta}$$

Dans le cas des résonateurs et relaxateurs non couplés  $I(\omega)$  se met sous la forme suivante (FONTANA et al 1984):

$$I(\omega) = k \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) \\ n(\omega) + 1 \end{array} \right\} \left[ \frac{\omega S_n \gamma_n}{\gamma_n^2 + \omega^2} + \sum_i \frac{\omega S_i \omega_i \gamma_i}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_i^2} \right] \quad \text{Eq:C-I-7}$$

avec

$$\gamma_n = \frac{1}{2}$$



## 2-Etude numérique du spectre Raman du $\text{PbZrO}_3$ et $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0.01$ ) en fonction de la fonction de la température

### 2.1-Méthode numérique utilisée

Les spectres de diffusion quasi-élastique et inélastique, notamment les composantes basses fréquences ainsi que quelques structures particulières sont interprétés par ajustement de la fonction réponse Eq:C-I-7. Le travail est fait en utilisant un processus de lissage par une méthode de moindres carrés non linéaires selon l'algorithme de calcul de MARQUARDT(1963).

### 2.2-Analyse du spectre Raman des composés $\text{PbZrO}_3$ et $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0.01$ )

#### 2.2.1-Etude du comportement en température du spectre Raman dans la phase antiferroélectrique

##### 2.2.1.1-Cas des structures basses fréquence ( $\omega < 100\text{cm}^{-1}$ )

le spectre Raman basse fréquence ( $\omega < 100\text{cm}^{-1}$ ) des composés  $\text{PbZrO}_3$  et PZT1 contient plusieurs contributions:

-une diffusion quasi-élastique dépendant fortement de la température et de la configuration de mesure.

-une diffusion inélastique due à des réponses phononiques.

Pour T inférieure à  $200^\circ\text{C}$ , on distingue nettement 5 raies (A,B,C,D,E). Pour T supérieure à  $200^\circ\text{C}$ , et ceci à cause de l'augmentation des amortissements des raies précédentes et aux amollissements, seules deux structures persistent correspondant à (A+B) et (C+D+E) respectivement.

Les ajustements numériques ont été faits selon la température et conformément à ces deux hypothèses. Les résultats sont reportés sur les figures C-I-1a, C-I-1b, C-I-2, C-I-3 et C-I-4

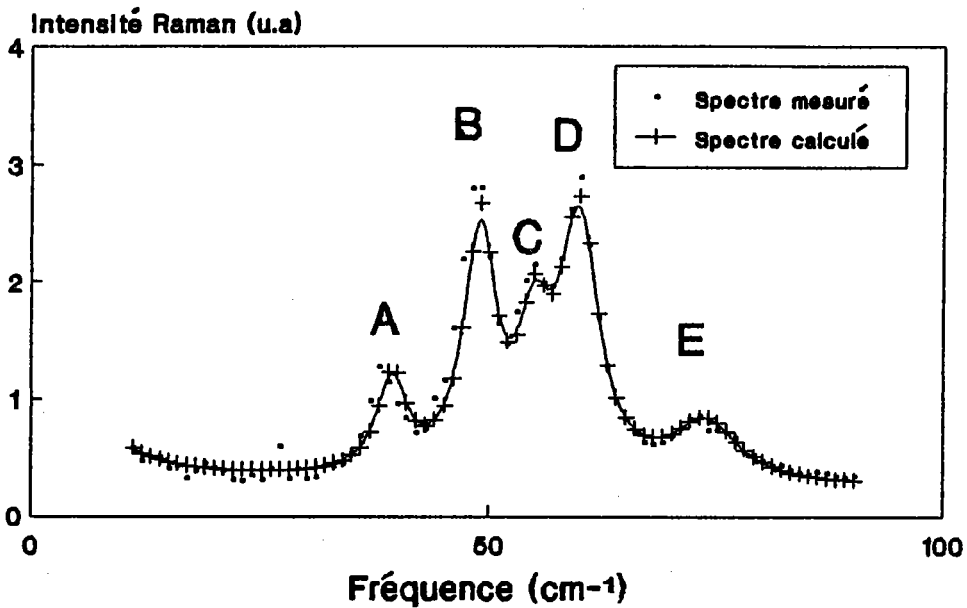


Figure C-1-1a: Spectres mesuré et calculé du PbZrO<sub>3</sub> dans la configuration x(zz)y à T égale à 300K

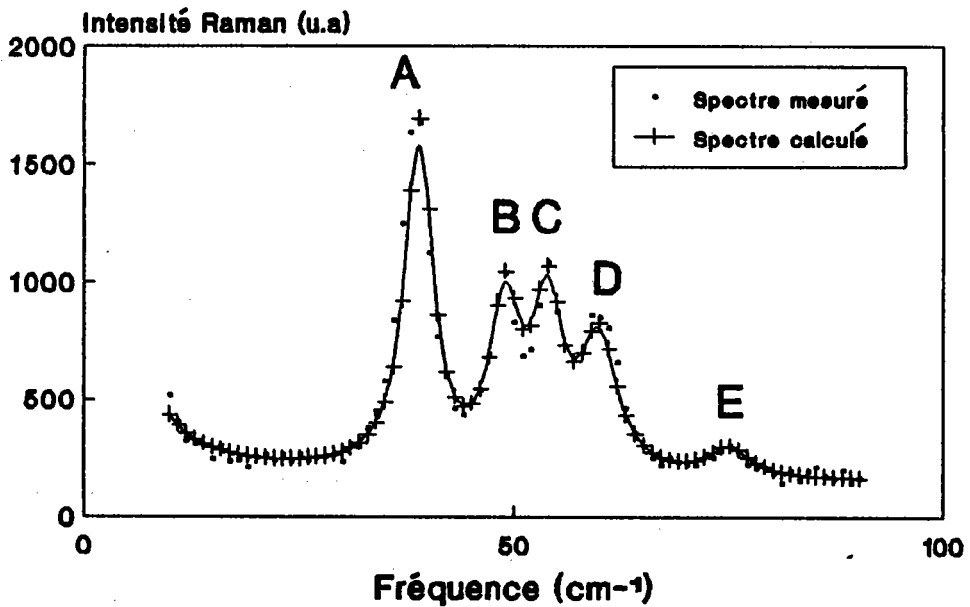


Figure C-1-1b: Spectres mesuré et calculé du PbZrO<sub>3</sub> dans la configuration x(yx)y à T égale à 300K

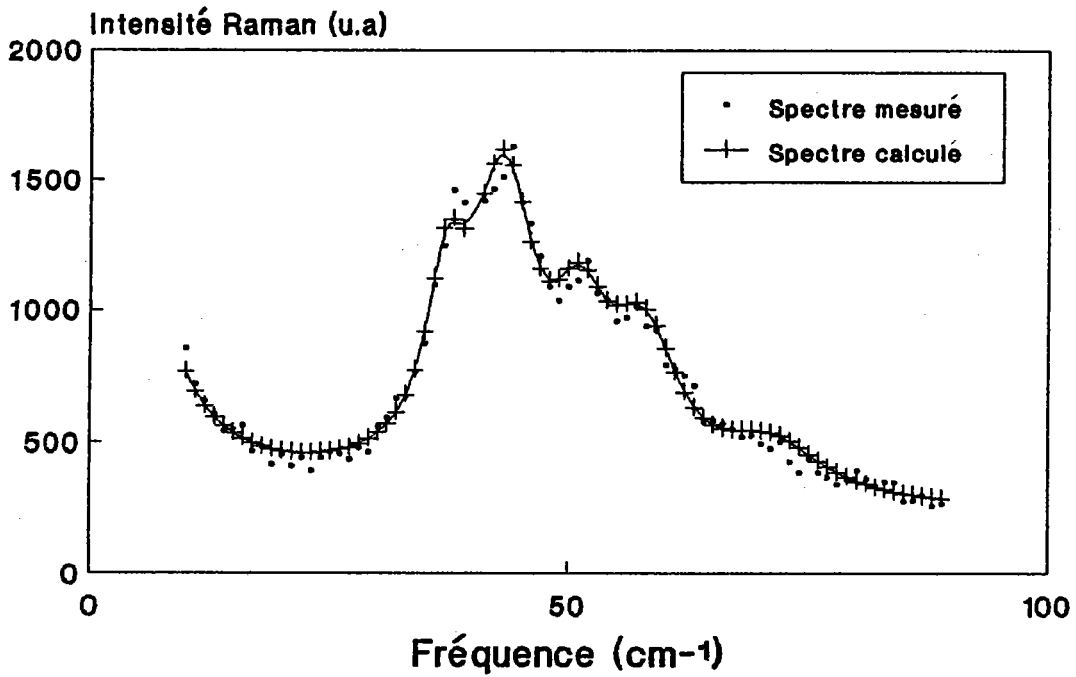


Figure C-1-2: Spectres mesuré et calculé du PbZrO<sub>3</sub> dans la symétrie x(zz)y à T égale à 150°C

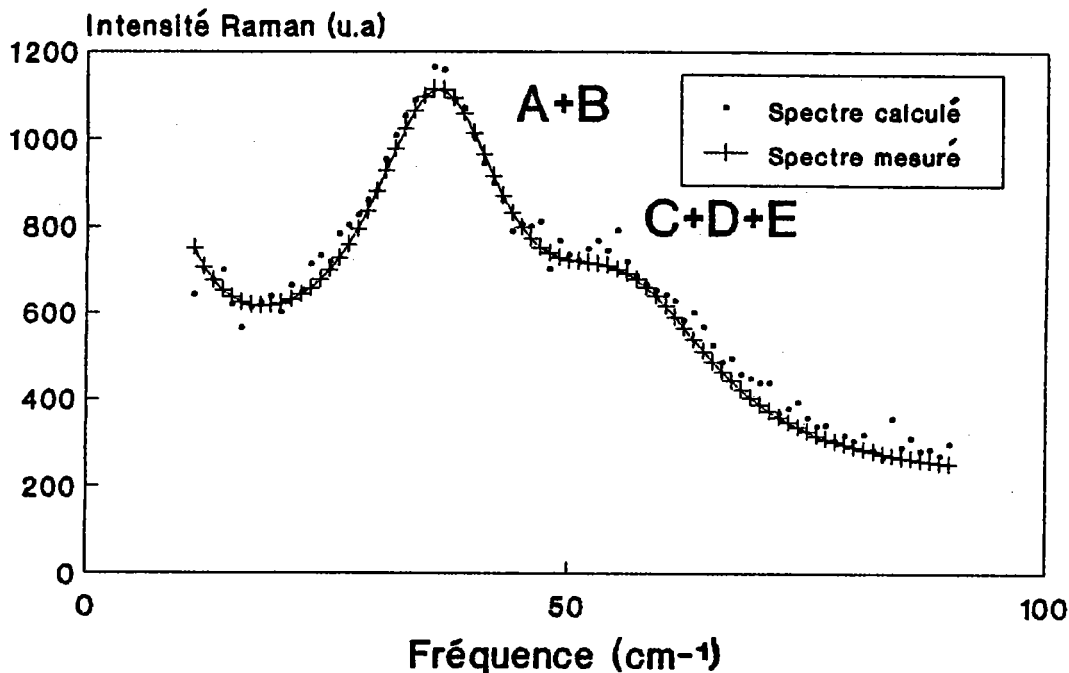


Figure C-I-3: Spectres mesuré et calculé du PbZrO3 dans la symétrie x(zz)y à T égale à 225°C

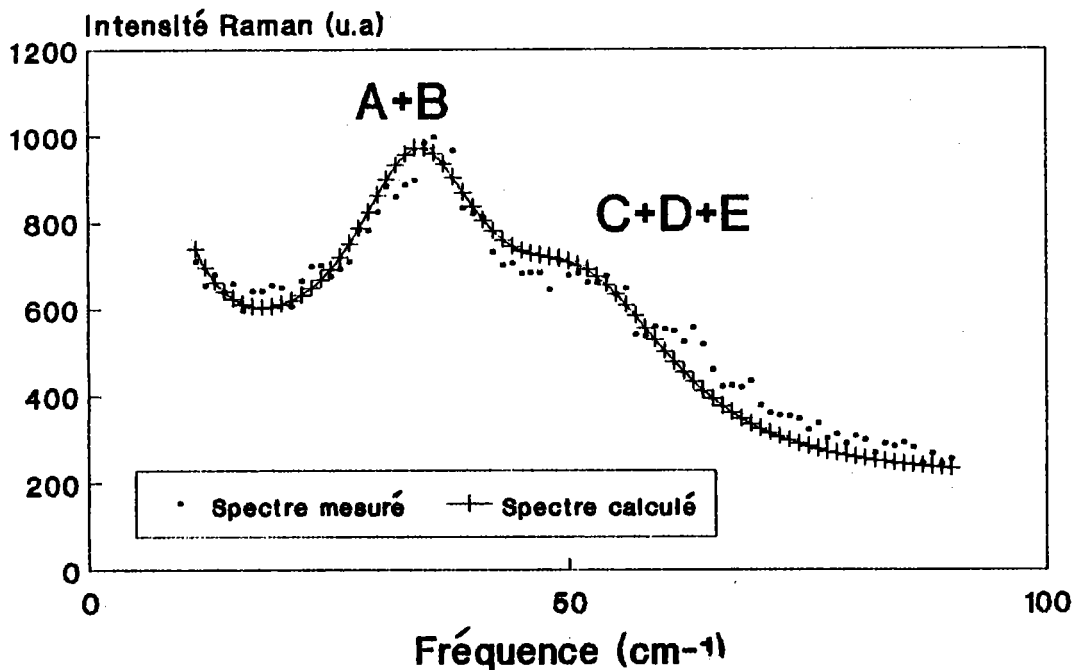


Figure C-I-4: Spectres mesuré et calculé Du PbZrO3 dans la symétrie x(zz)y à T égale à 240°C

Les figures C-I-1a et C-I-1b montrent l'accord expérience-calcul des spectres du composé  $\text{PbZrO}_3$  mesurés à 300K, dans les deux configurations  $x(\text{zz})y$  et  $x(\text{yx})y$  respectivement. Les figures C-I-2, C-I-3, et C-I-4 montrent l'accord entre les spectres mesurés et calculés du composé  $\text{PbZrO}_3$  dans la configuration  $x(\text{zz})y$  aux températures 150°C, 225°C et 240°C respectivement.

Les paramètres de la fonction réponse caractérisant le relaxateur et les résonateurs obtenus dans ces calculs sont représentés et discutés dans la section C-I-2.3.

### 2.2.1.2-Etude particulière de la structure à $138\text{cm}^{-1}$

Comme il a été mentionné dans la section B il apparaît une raie bien résolue, intense et fortement polarisée à  $138\text{cm}^{-1}$ . Nous allons voir que, ce mode semble jouer un rôle essentiel dans la transition vers la phase ferroélectrique. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'évolution de ce mode en fonction de la température.

La figure C-I-5 montre le résultat d'ajustement par une fonction lorentzienne aux températures 27°C, 150°C et 225°C.

Nous remarquons que ce mode présente une légère baisse en fréquence lorsqu'on s'approche de  $T_{A-I}$ . Le mode est fortement amorti pour les températures proches de  $T_{A-I}$  au point de ne plus être visible.

### 2.2.2-Analyse du spectre Raman dans la phase intermédiaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre B, la phase intermédiaire est assez difficile à repérer dans les composés  $\text{PbZrO}_3$  vu le domaine de température restreint de son existence, dans cette section nous ferons le calcul sur le spectre du PZT1 où la gamme de température de stabilité est plus importante.



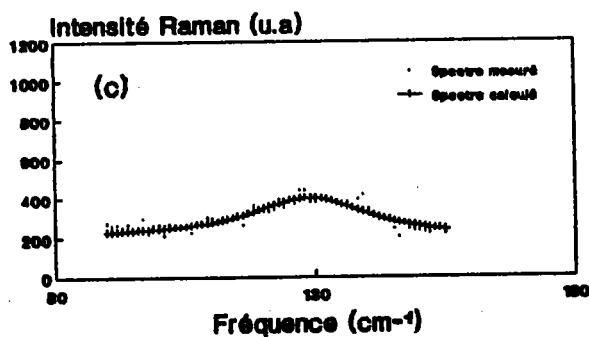
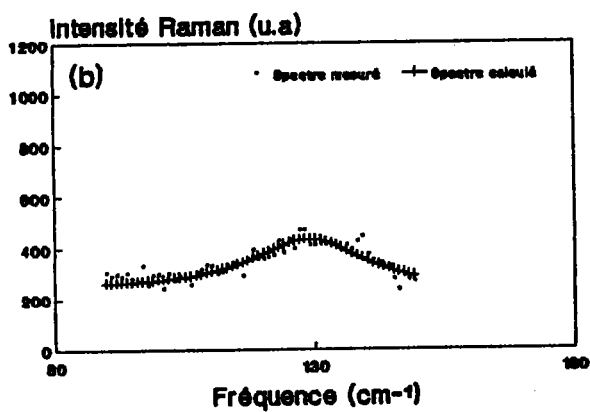
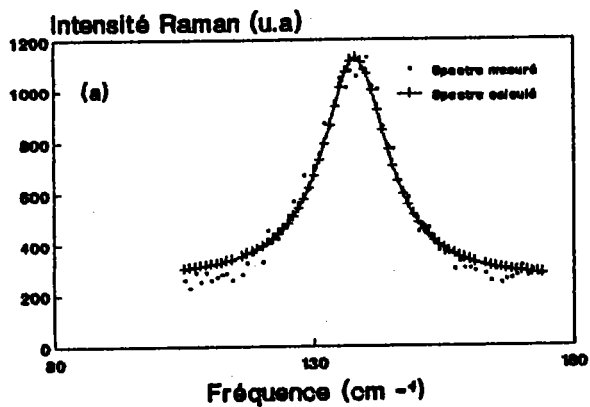


Figure C-1-5: Spectres mesuré et calculé de la raie à 138cm<sup>-1</sup> (a):27°C (b):150°C (c):225°C

la figure C-I-6 montre l'accord expérience-calcul d'un spectre du composé PZT1 à T égale à 245°C effectué à l'aide d'une fonction réponse EQ C-I-7 contenant un relaxateur et un résonateur fortement amorti.

### 2.2.3-Analyse du spectre Raman dans la phase cubique

#### 2.2.3.1-Cas du composé $\text{PbZrO}_3$

Les figures C-I-7a et C-I-7b montrent l'accord entre les spectres expérimentaux et théoriques du composé  $\text{PbZrO}_3$  dans les configurations  $x(\text{yx})\text{y}$  et  $x(\text{zz})\text{y}$  respectivement à une température de 270°C.

Dans le cas de la configuration  $x(\text{zz})\text{y}$  l'ajustement a été fait par un relaxateur additionné à une lorentzienne et pour la configuration  $x(\text{yx})\text{y}$  l'ajustement a été fait par un relaxateur simple.

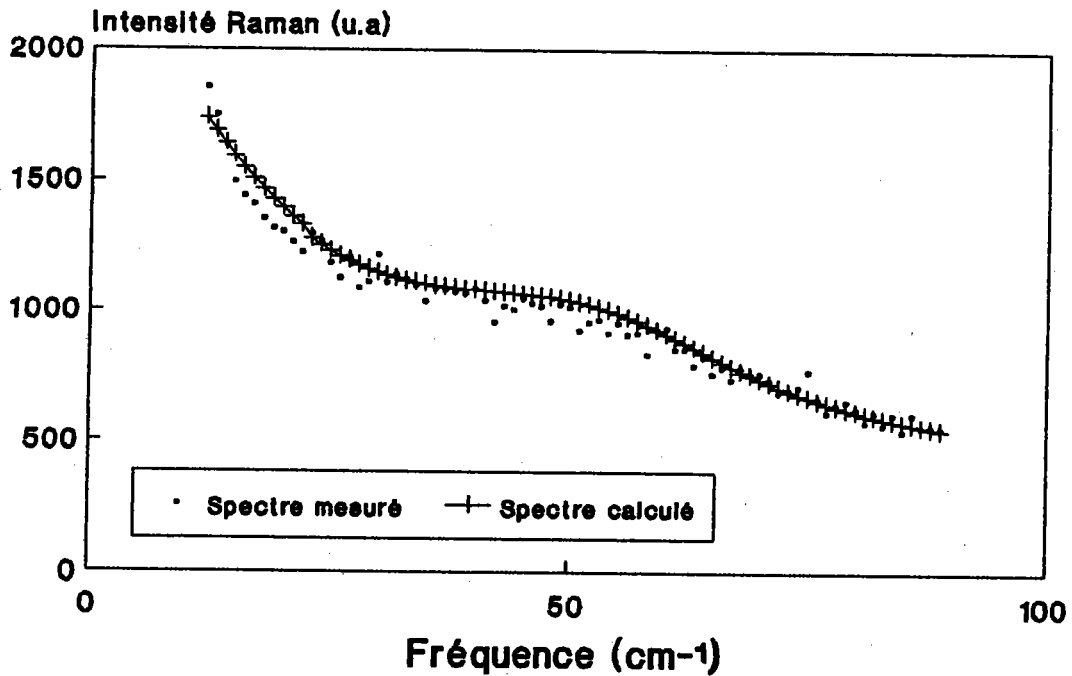
#### 2.2.3.2-Cas du composé $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0.01$ )

La figure C-I-8 montre l'accord expérience-calcul pour PZT1 à une température de 275°C. L'ajustement a été fait par une fonction contenant un relaxateur et lorentzienne.

### 3-Analyse et discussion des dépendances en température des paramètres de la fonction réponse

#### 3.1-Cas des structures phononiques

Il est d'abord à noter que les phonons présentent les valeurs et les évolutions indifférenciées en température pour les composés  $\text{PbZrO}_3$  et PZT1. Nous nous contenterons donc de présenter les résultats obtenus pour  $\text{PbZrO}_3$ .



**Fréquence (cm-1)**  
**Figure C-1-6: Spectre Mesuré et calculé**  
**du PZT1 dans la phase intermédiaire à**  
**T égale à 245°C**



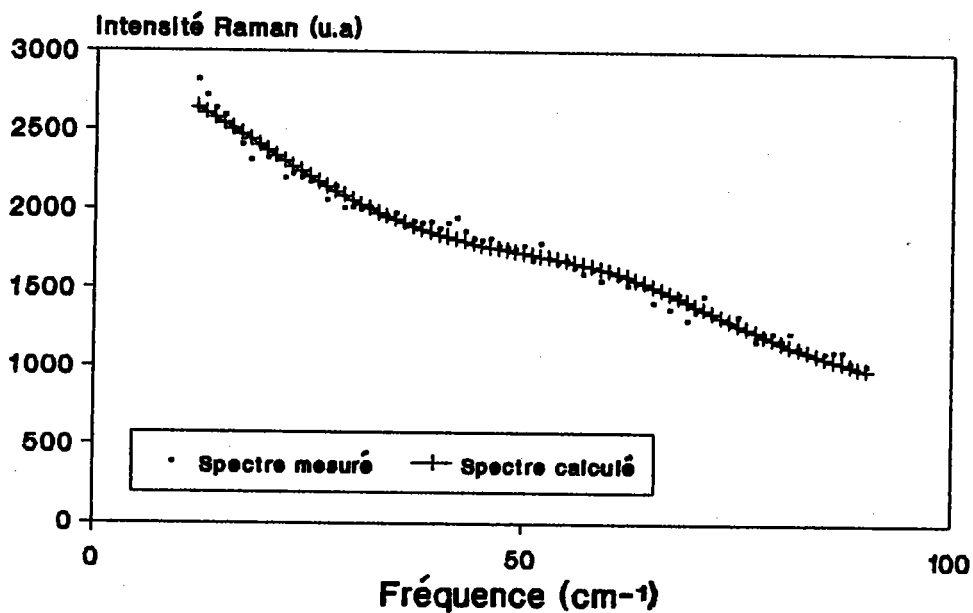


Figure C-1-7a: Spectres mesuré et calculé du PbZrO<sub>3</sub> dans la configuration x(zz)z dans la cubique à 270°C

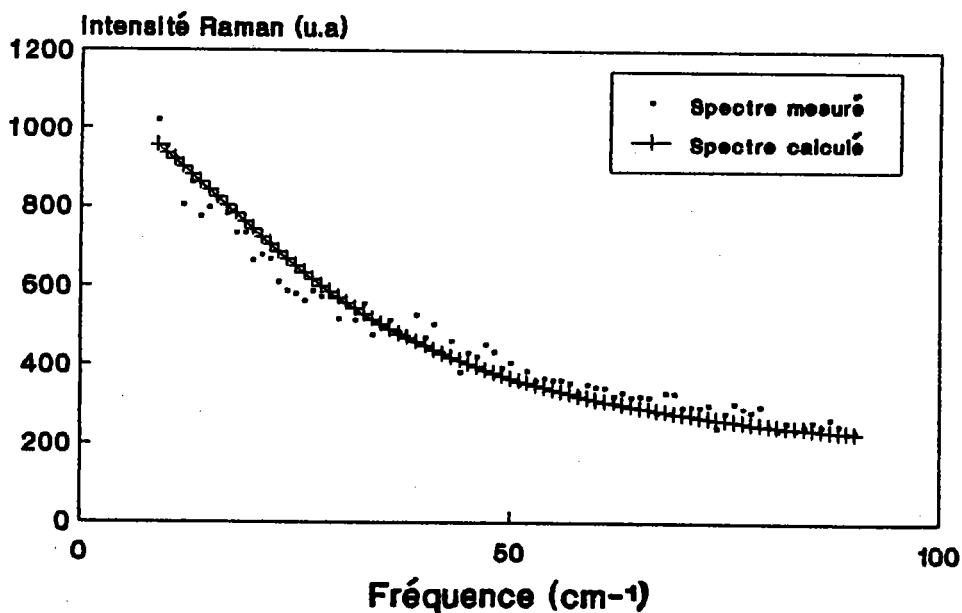


Figure C-1-7b: Spectres mesuré et calculé du PbZrO<sub>3</sub> dans la configuration x(yx)y dans la phase cubique à 270°C

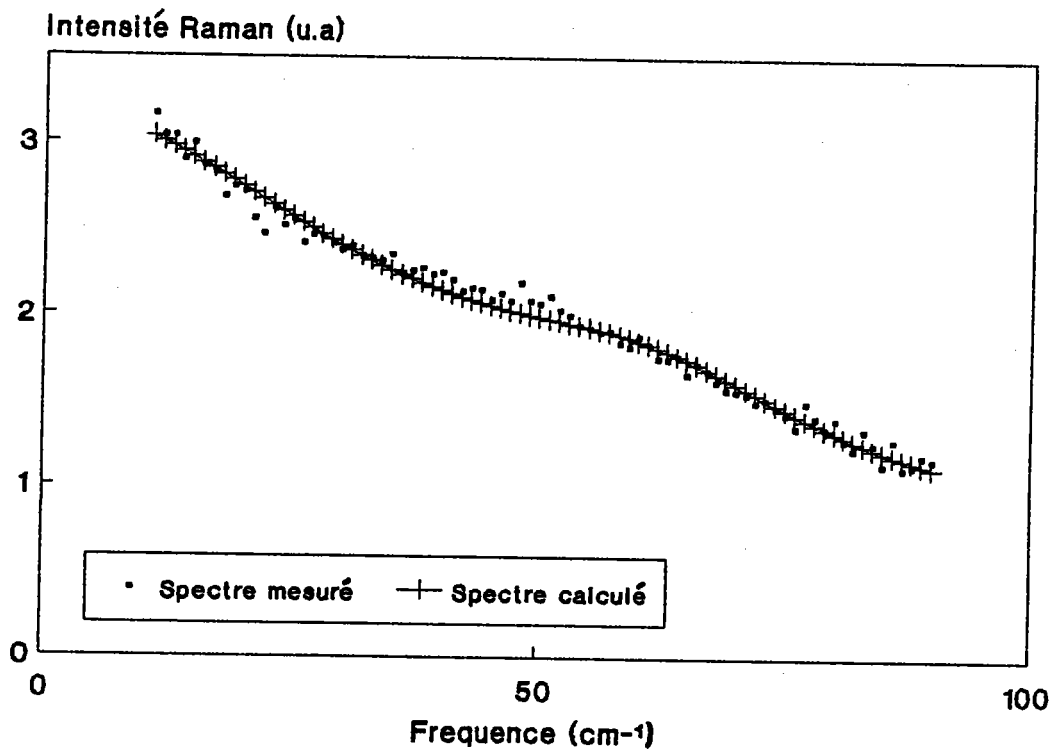


Figure C-1-8: Spectres mesuré et calculé du PZT1 dans la phase cubique à 275°C

### 3.1.1-Raies A,B,C,D et E

les figures C-I-9a et C-I-9b montrent l'évolution des fréquences  $\omega$  et des paramètres d'amortissement  $\gamma$  des raies phononiques dans un intervalle de température compris entre 27°C et 200°C pour A,B,C,D et E pris séparément, et de 200°C à 240°C pour les groupes (A+B) et (C+D+E).

Nos calculs mettent en évidence une légère décroissance de fréquences  $\omega_i$  entre les températures 27°C et 200°C, croissance devenant nettement accentuée entre 200°C et  $T_{A-I}$ .

De façon plus significative les paramètres d'amortissement subissent une croissance importante à température croissante. Les phonons et surtout ceux correspondant à l'épaulement vers  $60\text{cm}^{-1}$  deviennent critiqueusement amortis en s'approchant de la température de transition  $T_{A-I}$ .

### 3.1.2-Raie à $138\text{cm}^{-1}$

la figure B-I-10 représente les évolutions en température de la fréquence  $\omega$ , du paramètre d'amortissement  $\gamma$  et de la force d'oscillateur de la raie située à  $138\text{cm}^{-1}$  à la température ambiante.

On constate que cette raie présente d'une façon plus claire que dans le cas des structures basses fréquences précédentes, un clair comportement critique en fréquence  $\omega$  et en amortissement  $\gamma$ .

### 3.1.3-Raie dans la phase I

La figure C-I-11 montre l'évolution en fonction de la température de la fréquence  $\omega$  de la bande I présente dans la phase intermédiaire. Cette structure présente une fréquence relativement stable en température avec une légère décroissance vers et dans la phase intermédiaire.

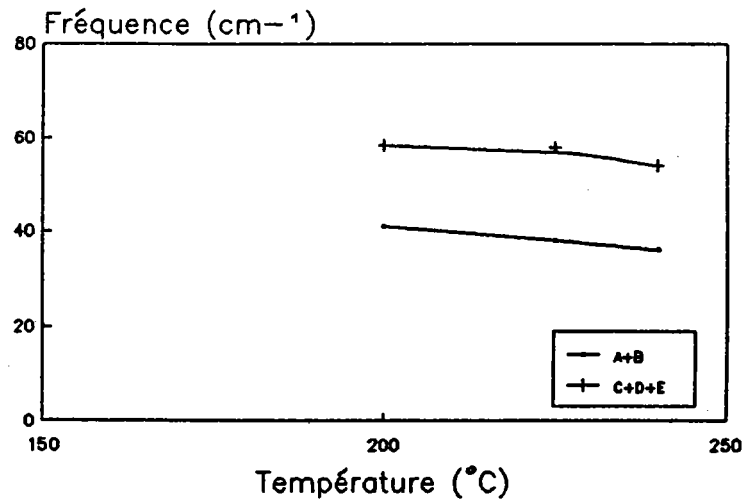
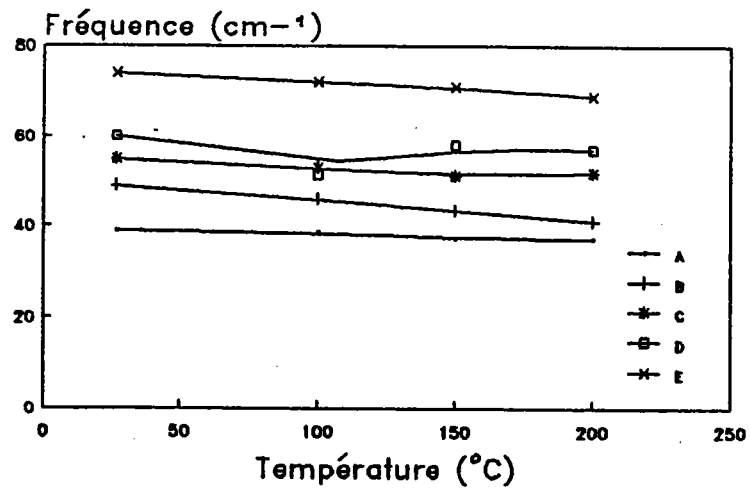


Figure C-I-9a: Evolution des fréquences des raies A, B, C, D et E en fonction de la température

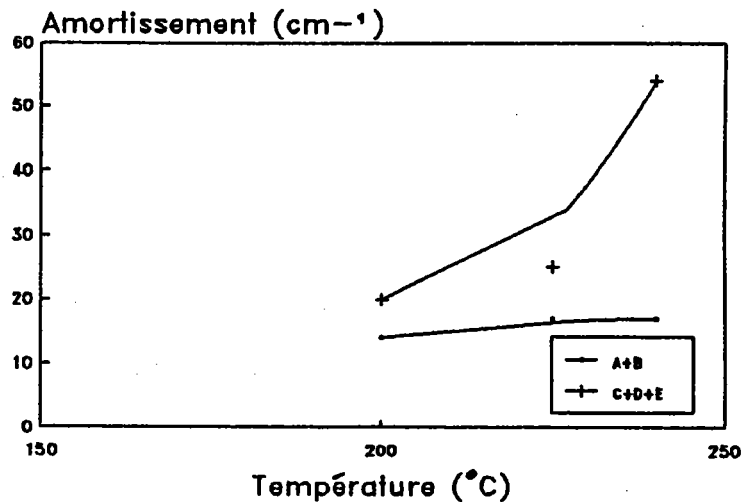
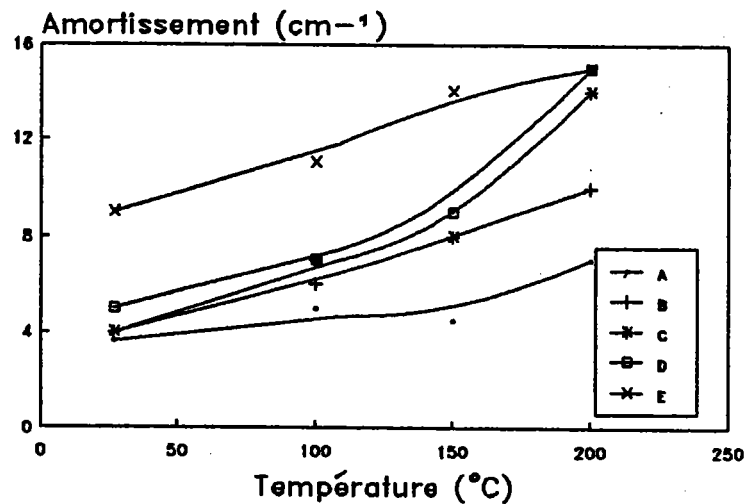


Figure C-I-9b: Evolution du paramètre d'amortissement des raies A, B, C, D et E en fonction de la température

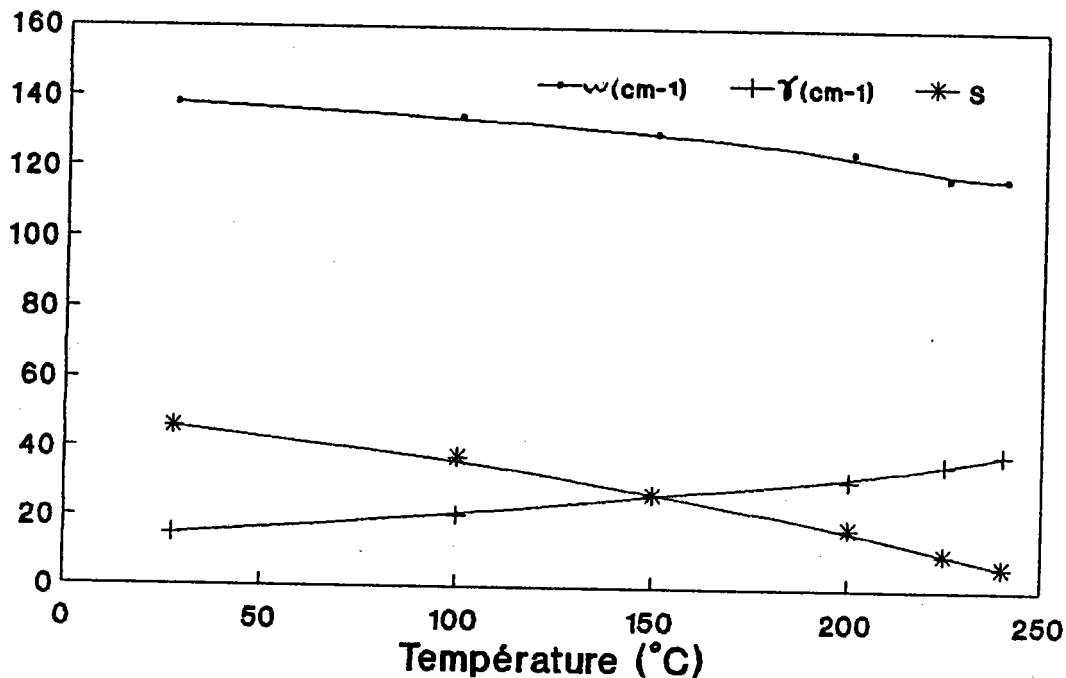


Figure C-I-10: Evolution de la fréquence  $\omega$  du paramètre d'amortissement  $\gamma$  et de la force d'oscillateur S de la raie 138cm-1.

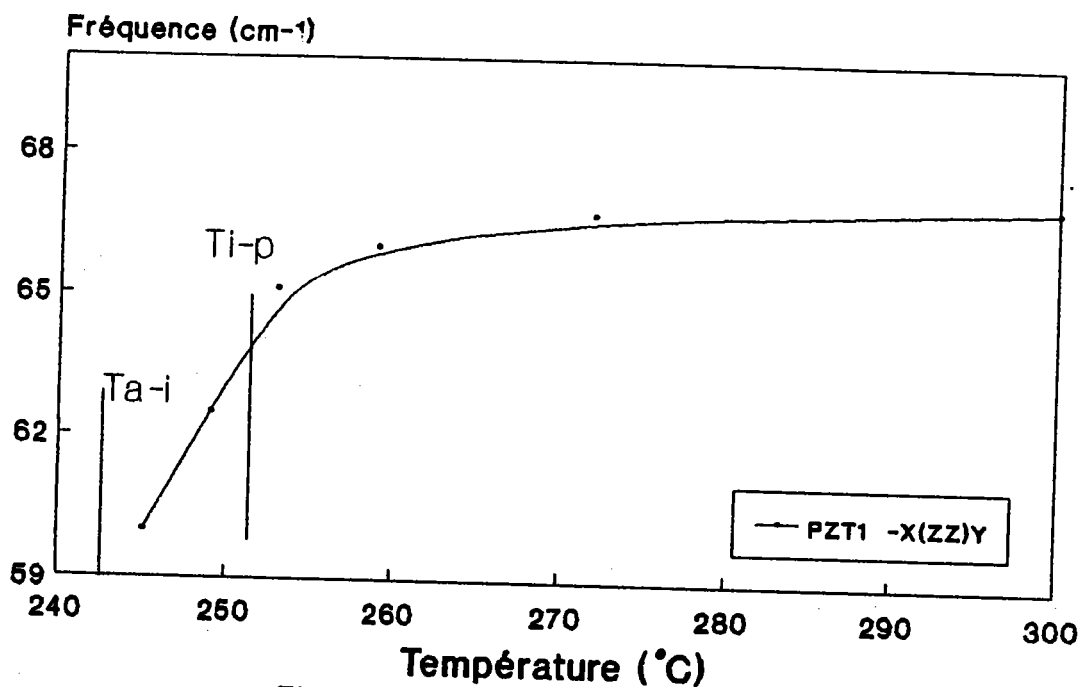


Figure C-I-11: Evolution de la fréquence de la raie I en fonction de la température.

### 3.2-Diffusion quasi-élastique

L'évolution de la diffusion quasi-élastique a été étudiée dans un intervalle de température allant de l'ambiante à 300°C, correspondant aux différentes transitions de phase. Le calcul a été effectué sur les échantillons monodomains PbZrO<sub>3</sub> et PZT1.

#### 3.2.1-Composé PbZrO<sub>3</sub>

##### -Paramètre $\delta_r$

La figure C-I-12 montre l'évolution du paramètre du relaxateur  $\delta_r$  du composé PbZrO<sub>3</sub> en fonction de la température pour les deux symétries x(zz)y et x(yx)y.

Ce calcul montre que le paramètre  $\delta_r$  présente un comportement critique de même type dans les deux configurations, au voisinage de la température de transition T<sub>A-I</sub> en subissant un accroissement drastique.

##### -Force de relaxateur

La dépendance en température de la force de relaxateur  $S_r$  du composé PbZrO<sub>3</sub> calculée dans les deux symétries x(zz)y et x(yx)y (figure C-I-13) présente une allure très différente selon la configuration de mesure. En effet  $S_r$  est nettement plus intense dans la symétrie x(zz)y que dans la symétrie x(yx)y dans les différentes phases. Le paramètre  $S_r$  dans la symétrie x(zz)y subit une croissance extrêmement forte à la transition A-I, contrairement au cas de x(yx)y. Une stabilisation a lieu aux hautes températures dans la phase cubique.

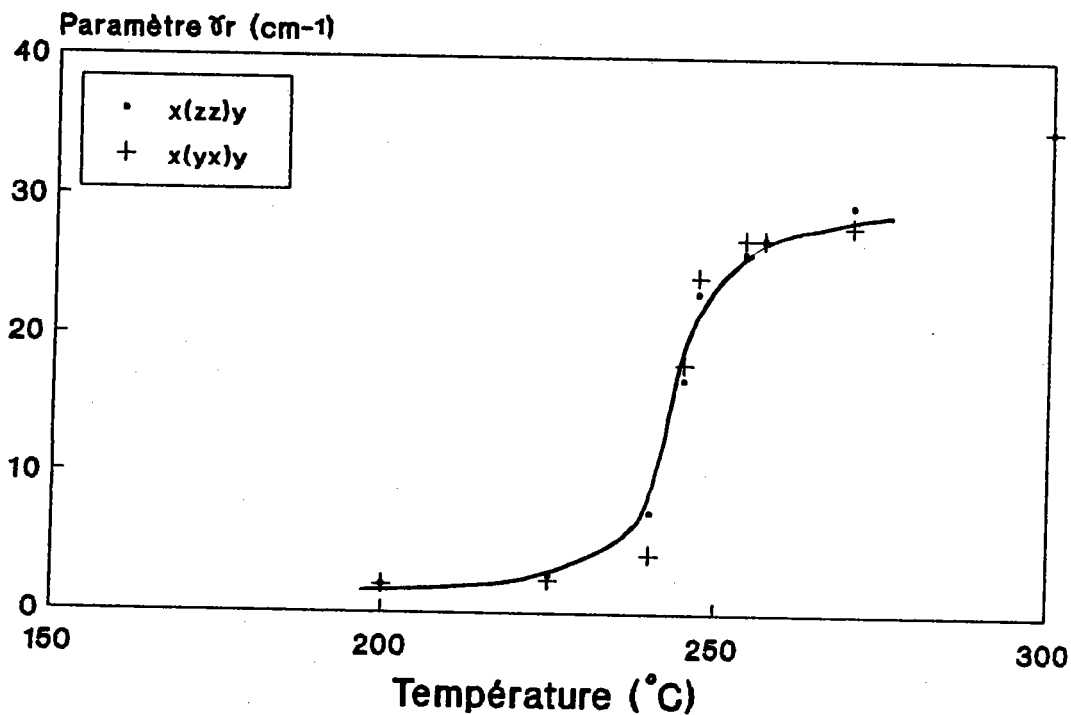


Figure C-I-12: Evolution du paramètre  $\gamma_r$  du PbZrO3 en fonction de la température

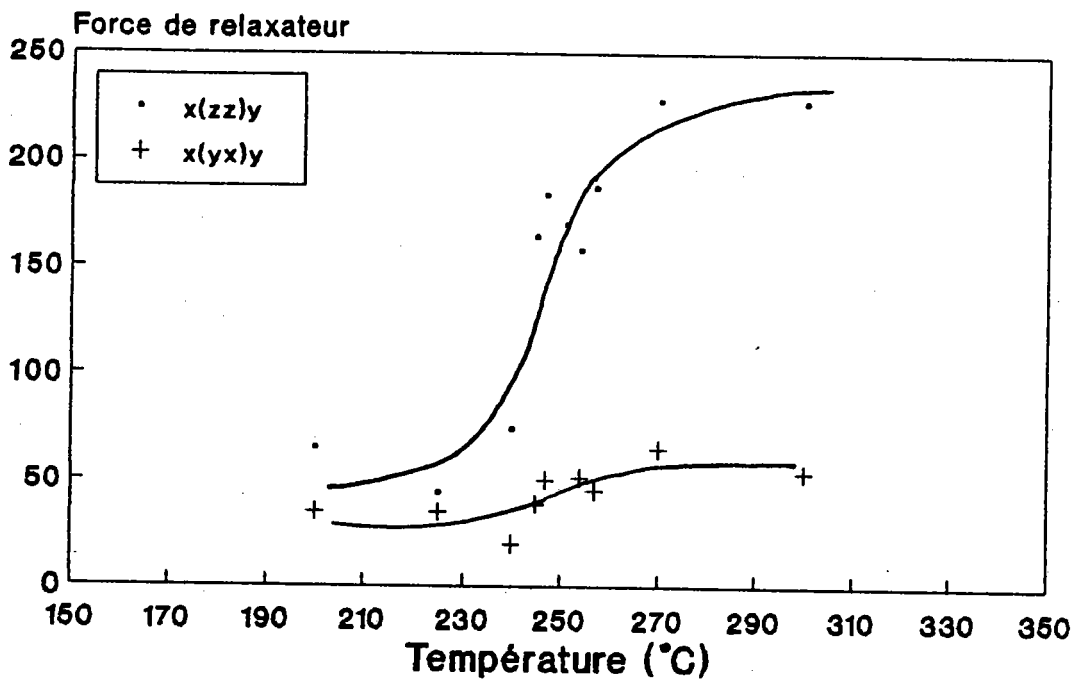


Figure C-I-13: Evolution de la force de relaxateur du PbZrO3 en fonction de la température

3.2.2-Composé  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x=0.01$ )

Les figures C-I-14 et C-I-15 représente l'évolution en fonction de la température des paramètres  $\gamma_n$  et  $S_n$  du composé PZT1 dans la configuration  $x(zz)y$ . Nous remarquons que les deux paramètres ont un comportement similaire à celui de  $\text{PbZrO}_3$ .



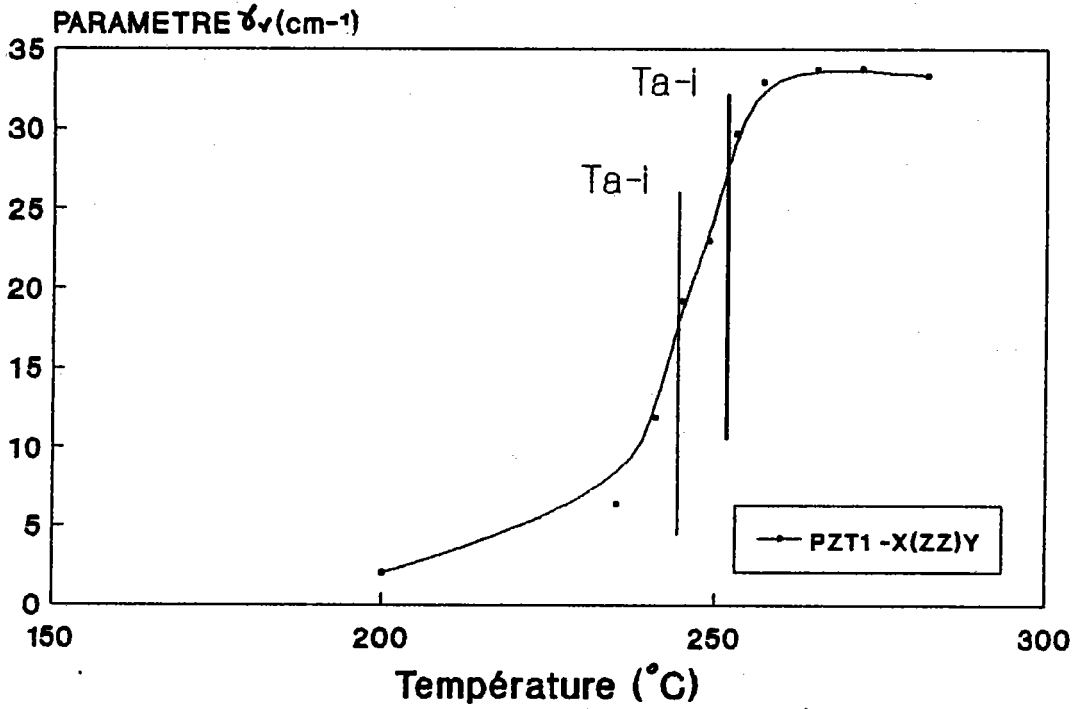


Figure C-1-14: Evolution du paramètre  $\gamma_r$  du PZT1 en fonction de la température

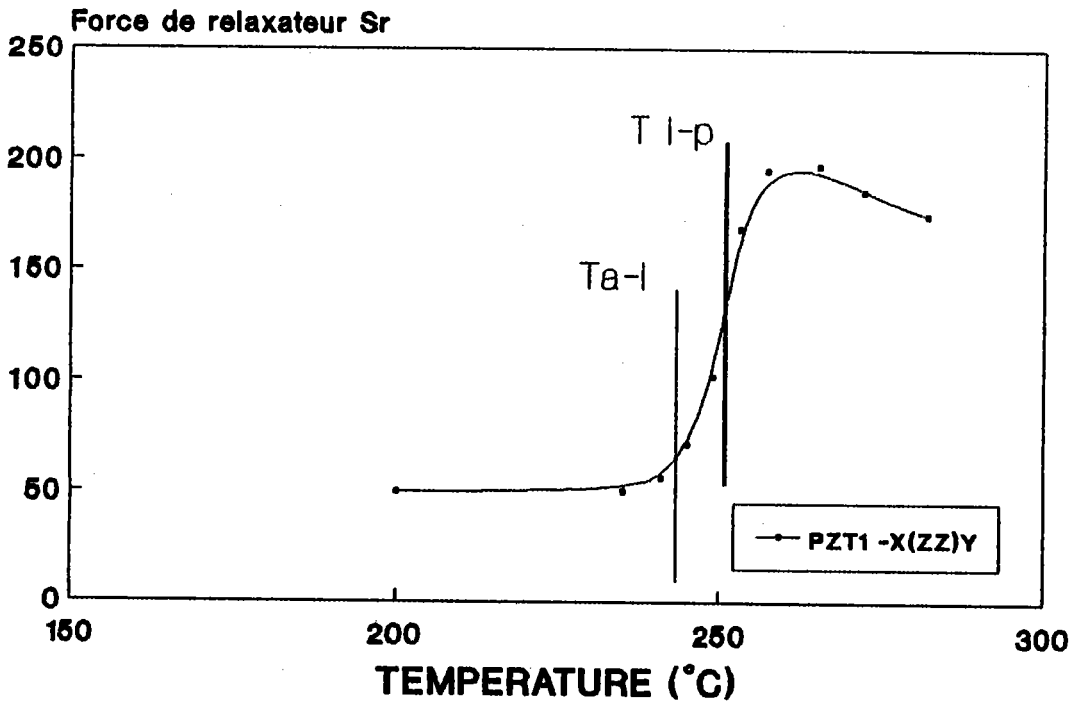


Figure C-1-15: Evolution de la force de du PZ1 en fonction de la température

### 3. Discussion des résultats:

La dépendance en température des différents paramètres de la fonction réponse nous permettent de tirer un certain nombre de conclusions sur la nature des transitions de phase dans le système à base de  $\text{PbZrO}_3$ , dont les éléments essentiels ont déjà été évoqués dans la discussion décrite des résultats expérimentaux. Discutons successivement les modes de résonance et les modes de relaxation.

La montée en température vers  $T_{A-I}$  (ou  $T_{I-P}$ ) entraîne pour les modes basses fréquences ( $\omega < 80\text{cm}^{-1}$ ) une baisse légère en fréquence, mais surtout une augmentation conséquente de l'amortissement (surtout les modes C+D+E). La disparition brutale de ces structures à  $T_{A-I}$  est une conséquence de la transition de phase de premier ordre de la phase antiferroélectrique vers la phase intermédiaire de nature antiferrodistorsive due au pliage de la zone de Brillouin. Un comportement plus nettement critique est observé sur le mode à  $138\text{cm}^{-1}$  surtout au niveau de l'amortissement tendant vers des valeurs élevées lorsque tend vers  $T_{A-I}$ .

Dans le cas des composés PZT1 et  $\text{PbZrO}_3$ , la montée en température vers  $T_{A-I}$  est accompagnée de l'apparition d'une diffusion quasi-élastique anisotrope et de faible intensité dans la phase antiferroélectrique mais beaucoup plus intense et isotrope dans la phase intermédiaire. Cette diffusion quasi-élastique redevient fortement anisotrope dans la phase cubique.

L'exploitation théorique de ces résultats expérimentaux met clairement en évidence l'apparition, lorsqu'on approche de la phase intermédiaire, des dynamiques relaxationnelles de forces d'oscillateurs intenses et présente une queue de fréquence large. Ces dynamiques montrant l'existence de relaxateurs sont sans aucune doute connectés à l'apparition dans la phase antiferroélectrique ou paraélectrique des amas de polarisations pouvant conduire à la phase intermédiaire ferroélectrique de nature complexe (polydomaine et mélange de phase).

D'autre part, l'introduction d'ion Ti ou défauts dans la matrice de  $\text{PbZrO}_3$  favorise l'apparition de ces amas augmentant ainsi l'intensité de la diffusion quasi-élastique et son caractère anisotrope, ce qui est également observé dans nos traitements théoriques. Le mécanisme de cette influence spécifique de l'ion Ti ou défauts n'est pour le moment pas clair, mais pouvant provenir du non-centrage des ions Ti (ou les défauts) dans l'octaèdre de l'oxygène.

## II-RESULTATS DU CALCUL DE DYNAMIQUE CRISTALLINE

### 1-PRINCIPE DES MODELES DE LA DYNAMIQUE CRISTALLINE

#### 1.1-Equations du mouvement et solutions

On considère un cristal, supposé libre de toute contrainte et dont la cellule élémentaire est constituée de  $n$  atomes de vecteur  $\vec{r} \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$  où  $l$  et  $\kappa$  sont les indices correspondants respectivement à la cellule  $l$  et à l'atome  $\kappa$  dans celle-ci. Le vecteur  $\vec{r} \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$  peut s'exprimer sous la forme:

$$\vec{r} \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \vec{r}(l) + \vec{r}(\kappa) + \vec{u} \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \vec{r}_0 \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) + \vec{u} \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \quad \text{Eq:C-II-1}$$

ou  $\vec{r}(l)$  est le vecteur de la cellule  $l$ , et  $\vec{r}(\kappa)$  le vecteur donnant la position de l'équilibre de l'atome  $\kappa$  dans la cellule  $l$ .

$\vec{u} \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$  est le déplacement de l'ion  $\bar{\Phi}$  par rapport à sa position d'équilibre.

L'énergie potentielle  $\bar{\Phi}$  peut être écrite en fonction des positions instantanées de tous les atomes:

$$\bar{\Phi} = \bar{\Phi} [ \dots \dots \vec{r}_0 \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) + \vec{u} \left( \begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \dots \dots ] \quad \text{Eq:C-II-2}$$

Pour de faibles déplacements  $\vec{u}(\kappa)^\ell$ , cette énergie potentielle peut être développée en série de TAYLOR :

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 \quad \text{Eq:C-II-3}$$

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

Les termes du développement sont donnés par les relations suivantes:

$\Phi_0$  est l'énergie potentielle statique du cristal

$$\Phi_1 = \sum_{\ell \kappa \alpha} \bar{\Phi}_\alpha(\kappa)^\ell u_\alpha(\kappa)^\ell \quad \text{Eq:C-II-4}$$

$$\Phi_2 = \sum_{\substack{\ell \kappa \alpha \\ \ell' \kappa' \beta}} \bar{\Phi}_{\alpha\beta}(\kappa \kappa')^{\ell \ell'} u_\alpha(\kappa)^\ell u_\beta(\kappa')^{\ell'} \quad \text{Eq:C-II-5}$$

$$\bar{\Phi}_\alpha(\kappa)^\ell = \left[ \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(\kappa)^\ell} \right]_0 \quad \text{Eq:C-II-6}$$

$$\bar{\Phi}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(l) \partial u_\beta(l')}$$

Eq:C-II-7

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

Dans l'approximation harmonique, on ne retient que les termes d'ordre 2:

$$\bar{\Phi} = \bar{\Phi}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\beta}} \bar{\Phi}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_\alpha(l) u_\beta(l')$$

Eq:C-II-8

La constante  $\bar{\Phi}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$  représente la force qui s'exerce dans la direction  $\alpha$ , sur l'atome  $(\kappa^l)$  lorsque l'atome  $(\kappa'^{l'})$  est déplacé dans la direction  $\beta$  d'une longueur unité.

Les constantes de force  $\bar{\Phi}_{\alpha\beta}$  jouissent des propriétés simplificatrices suivantes:

$$\bar{\Phi}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = - \sum' \bar{\Phi}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$$

Eq:C-II-9

$$\bar{\Phi}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \bar{\Phi}_{\beta\alpha} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$$

Eq:C-II-10

où  $\sum'$  indique que la somme est effectuée sur tous les termes exceptés  $\ell = \ell'$  et  $\kappa = \kappa'$

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

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\ell \kappa \alpha} m_{\kappa} \dot{u}_{\alpha} \left( \begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell \kappa \alpha \\ \ell' \kappa' \beta}} \Phi_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left( \begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \right) u_{\beta} \left( \begin{matrix} \ell' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \quad \text{Eq:C-II-11}$$

où  $m_{\kappa}$  est la masse de l'atome  $\kappa$

On obtient alors les équations du mouvement:

$$m_{\kappa} \ddot{u} \left( \begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \right) = - \sum_{\ell' \kappa' \beta} \Phi_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_{\beta} \left( \begin{matrix} \ell' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \quad \text{Eq:C-II-12}$$

La double périodicité spatiale et temporelle du réseau implique que les équations de mouvement admettent pour solutions des ondes planes se propageant avec le vecteur d'onde  $q$  et s'écrivent:

$$u_{\alpha} \left( \begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{(N m_{\kappa})^{1/2}} \cdot$$

Eq:C-II-13

$$\sum_{\vec{q}} \left\{ B(\vec{q}) e_{\alpha} \left( \frac{\vec{\kappa}}{q} \right) \cdot \exp \left( i q r \left( \begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \right) - \omega(\vec{q}) t \right) + c.c \right.$$

où :

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

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

$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  est le vecteur d'onde du phonon

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

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

$e_\alpha(k/\vec{q})$  représente pour l'ion  $K$  la composante selon la direction  $\alpha$  du vecteur de polarisation de l'onde.

En substituant cette solution dans l'équation du mouvement on obtient:

$$\omega^2(\vec{q}) e_\alpha(k/\vec{q}) = \sum_{K'\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}, k, k') e_\alpha(k'/\vec{q}) \quad \text{Eq:C-II-14}$$

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

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, k, k') = (m_k m_{k'})^{-1/2} \sum_{e'} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{q}, k, k', e') \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}(k) - \vec{r}(k')] \quad \text{Eq:C-II-15}$$

Cette quantité  $D(\vec{q})$  est une matrice de dimension  $3n$ ,  $n$  étant le nombre d'atome par cellule élémentaire.

L'équation Eq:C-II-14 admet comme valeurs propres les fréquences  $\omega^2(\vec{q})$  et comme vecteurs propres les vecteurs  $e_j(\vec{q})$  associés aux modes de vibrations propres  $j$ .

Selon les hypothèses faites sur les constantes de forces que l'on fait, on peut introduire différents types de modèles de dynamique cristalline. Nous introduirons ici deux types de modèles classiquement utilisés:

-le modèle à ions rigides

-le modèle de la coquille



### 1.2-Modèle à ions rigides

Dans ce modèle, chaque ion est considéré comme une particule rigide, ne subissant aucune déformation et de charge ponctuelle  $Ze$ ; les forces agissant entre deux ions sont de deux types:

-les forces longue-portée d'origine coulombienne.

-les forces répulsives à courte-portée, dues au recouvrement des orbitales électroniques de deux ions voisins.

Dans l'approximation harmonique, le potentiel d'interaction entre deux ions s'écrit (KELLERMANN 1940):

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} + \Phi_{\alpha\beta}^R \begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \quad \text{Eq:C-II-16}$$

Où les indices R et C indiquent le type d'interaction coulombienne et répulsive respectivement.

La force totale sur un ion  $\begin{pmatrix} \ell \\ \kappa \end{pmatrix}$  s'écrit:

$$F_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \ell \\ \kappa \end{pmatrix} = \sum_{\ell\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} \ell \\ \kappa \end{pmatrix} + \sum_{\ell\kappa'\beta} \Phi \begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} \ell' \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad \text{Eq:C-II-17}$$

et l'équation du mouvement a donc pour expression:

$$m_{\kappa} \frac{d^2 u_{\alpha} \begin{pmatrix} \ell \\ \kappa \end{pmatrix}}{dt^2} = F_{\alpha} \begin{pmatrix} \ell \\ \kappa \end{pmatrix} \quad \text{Eq:C-II-18}$$

Les solutions de cette équation:

$$u_{\alpha} \left( \begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \right) = \sum_{\vec{q}_j} u_{\alpha} \left( \begin{matrix} \kappa \\ j \end{matrix} \middle| \vec{q} \right) \exp i \left[ \vec{q} \cdot \vec{r} \left( \begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \right) - \omega_j \left( \vec{q} \right) \cdot t \right] \quad \text{Eq:C-II-19}$$

donnent une équation de mouvement:

$$m_{\kappa} \omega_j^2 \left( \vec{q} \right) u_{\alpha} \left( \begin{matrix} \kappa \\ j \end{matrix} \middle| \vec{q} \right) = \sum_{\kappa' \beta} \left[ R_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \kappa \\ \kappa' \end{matrix} \middle| \vec{q} \right) + Z_{\kappa} C_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \kappa \\ \kappa' \end{matrix} \middle| \vec{q} \right) Z_{\kappa'} \right] u_{\beta} \left( \begin{matrix} \kappa' \\ j \end{matrix} \middle| \vec{q} \right) \quad \text{Eq:C-II-20}$$

L'équation Eq:C-II-20 s'écrit sous forme matricielle:

$$\omega^2 m U = D \cdot U$$

où  $m$  est la matrice des masses :

$D$  est la matrice dynamique définie par:

$$D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \kappa \\ \kappa' \end{matrix} \middle| \vec{q} \right) = \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} \kappa & \ell \\ \kappa' & \kappa' \end{matrix} \right) \exp i \vec{q} \cdot \left[ \vec{r} \left( \begin{matrix} \ell \\ \kappa \end{matrix} \right) - \vec{r} \left( \begin{matrix} \ell' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \right] \quad \text{Eq:C-II-21}$$

s'exprimant sous la forme matricielle suivante:

$$D = Z C Z + R$$

où

$C$ : matrice d'interaction coulombienne.

$Z$ : matrice des charges.

$R$ : matrice des interactions à courte-portée.

### 1.3-Modèle de la coquille

Dans le modèle de la coquille chaque atome est constitué de:

-un coeur non polarisable, comprenant le noyau et les électrons qui lui sont fortement liés (DICK et OVERHAUSSER 1958, COCHRAN 1971 ).

-une coquille qui est reliée au coeur de manière isotrope par une constante de rappel; cette coquille est formée des électrons externes (électrons de valence).

On appelle  $X_{ke}$  et  $Y_{ke}$  les charges du coeur et de la coquille de sorte que  $(X_{ke} + Y_{ke}) = Z_{ke}$

Le potentiel harmonique à courte-portée  $\bar{\Phi}_2$  contient alors les interactions coeur-coeur, coeur-coquille et coquille-coquille, qui sont notées respectivement par les symboles D, F et S. Si on appelle R l'interaction entre deux ions polarisables, on a par conséquent:

$$\bar{\Phi}_{\alpha\beta}^e \begin{pmatrix} e & e' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \bar{\Phi}_{\alpha\beta}^D \begin{pmatrix} e & e' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} + z \bar{\Phi}_{\alpha\beta}^F \begin{pmatrix} e & e' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} + \bar{\Phi}_{\alpha\beta}^S \begin{pmatrix} e & e' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \quad \text{Eq:C-II-22}$$

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

$$\Phi_{\alpha\beta}^T \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}^S \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} + \Phi_{\alpha\beta}^F \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \quad \text{Eq:C-II-23}$$

Dans le cas du modèle harmonique le développement s'effectue non seulement en fonction des déplacements du noyau  $u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$  (donc des coeurs) mais aussi des déplacements relatifs des coquilles par rapport aux coeurs  $w_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ .

Les équations du mouvement s'écrivent:

$$m_\kappa \frac{d}{dt^2} u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = - \frac{d\Phi_2}{du_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}} \quad \text{Eq:C-II-24}$$

$$0 = \frac{d\Phi_2}{dw_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}} \quad \text{Eq:C-II-25}$$

La seconde équation exprime l'approximation adiabatique.

On introduit des solutions de la forme:

$$u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \sum_{\vec{q}} u_\alpha(\kappa | \vec{q}) \exp i [\vec{q} \cdot \vec{r} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} - \omega(\vec{q}) t] \quad \text{Eq:C-II-26}$$

$$w_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \sum_{\vec{q}} w_\alpha(\kappa | \vec{q}) \exp i [\vec{q} \cdot \vec{r} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} - \omega(\vec{q}) t] \quad \text{Eq:C-II-27}$$

En injectant les équations Eq:C-II-26 et Eq:C-II-27 dans Eq:C-II-24 et Eq:C-II-25 on obtient les deux équations:

$$m\omega^2 u = (R + 2CZ)u + (T + 2CY) \quad \text{Eq:C-II-28}$$

$$0 = (T^{*t} + YC) + (S + YCY) \omega \quad \text{Eq:C-II-29}$$

Comme  $\Phi_{\alpha\beta}^T \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{\beta\alpha}^T \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$

On obtient en éliminant entre Eq:C-II-28 et Eq:C-II-29:

$$\omega^2 mU = DU \quad \omega^2 mU = DU$$

Avec D la matrice dynamique modifiée donnée par:

$$M = (R + 2CY) - (T + 2CY)(S + CY)^{-1}(T^{*t} + YCZ) \quad \text{Eq:C-II-30}$$

Le premier terme de la matrice D correspond au modèle à ions rigides, tandis que le second provient de l'effet de la polarisabilité des ions.

## 1.4-Dynamique cristalline dans la phase cubique d'un cristal pérovskite

### 1.4.1-Modèle à ions rigides

Pour expliquer la dynamique cristalline de substances pérovskites, dans la phase cubique, on considère usuellement trois types d'interaction à courte-portée:

- l'interaction entre les ions Pb-O.
- l'interaction entre deux ions Zr-O.
- l'interaction entre deux ions d'oxygène O-O.

Les couplages sont caractérisés par six paramètres  $A_i$  et  $B_i$  décrivant les forces de recouvrement.

$A_1, B_1$  pour l'interaction Pb-O ( $A_{A-O}, B_{A-O}$ ).

$A_2$  et  $B_2$  pour l'interaction Zr-O ( $A_{B-O}, B_{B-O}$ ).

$A_3$  et  $B_3$  pour l'interaction O-O ( $A_{O-O}, B_{O-O}$ ).

A ces interactions courte-portée, s'ajoutent les charges ioniques intervenant dans les interactions coulombiennes telles que:

$$Z_A = Z_{Pb}, Z_B = Z_{Zr}$$

La troisième charge est déduite par la neutralité électronique de la molécule:

$$Z_O = (1/3) (Z_A + Z_B)$$

En conséquence, pour le modèle à ions rigides, huit paramètres sont utilisés pour l'ajustement du modèle sur les courbes de dispersion expérimentales.

## 1.4.2-Modèle de la coquille

### 1.4.2.1-Hypothèses simplificatrices

Dans le modèle de la coquille appliqué à la dynamique cristalline du réseau de  $\text{PbZrO}_3$ , nous utiliserons les hypothèses simplificatrices suivantes (COWLEY 1964 et STIRLING 1972):

-les constantes de forces à courte-portée entre deux ions dérivent d'un potentiel central (type Born-mayer)

-seules les interactions entre premiers voisins sont considérées

-l'interaction entre les ions Pb et Zr n'est pas prise en compte.

-les forces à courte-portée agissent uniquement à travers les coquilles des ions, ce qui implique que l'on ait:

$$R=T=S$$

### 1.4.2.2-Paramètres du modèle

La figure C-II-1 montre la maille élémentaire du composé  $\text{PbZrO}_3$  dans la phase cubique, avec les différents paramètres du modèle qui y sont schématisés.

Le modèle de la coquille fait intervenir en plus des paramètres à courte-portée précédemment mentionnés, les paramètres suivants:

$Y_k$ : charges des coquilles des ions considérés comme polarisables telles que:  $Y_{\text{Pb}}$ ,  $Y_{\text{Zr}}$ ,  $Y_{\text{O}}$

$K_k$ : constantes des forces entre coeur-coquille de l'ion k telles que:  $K_{\text{Pb}}$ ,  $K_{\text{Zr}}$ ,  $K_{\text{O}}$

La polarisabilité de l'oxygène peut être rendue anisotrope, en écrivant que l'interaction coeur-coquille de l'oxygène est décrite par un tenseur de la forme:

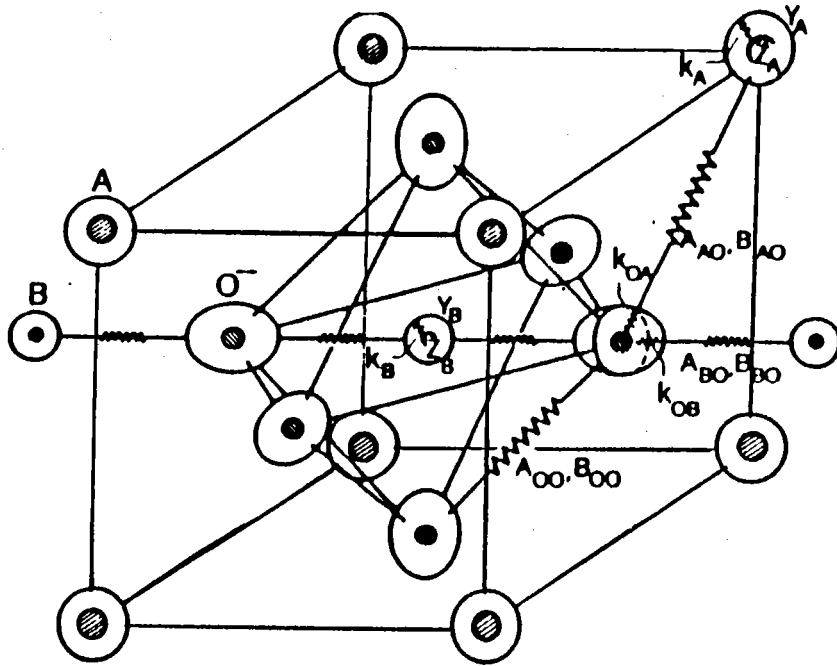


Figure C-II-1:Modèle de la coquille appliqué au composé  $\text{PbZrO}_3$  (A=Pb,B=Zr), les 15 paramètres sont illustrés schématiquement



$$K(0) = \begin{pmatrix} \kappa_{0B} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{0B} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{0A} \end{pmatrix}$$

Ces grandeurs peuvent être reliées, conformément aux équations de COCHRAN et WOODS(1960), à des quantités à caractère plus physique et qui sont les polarisabilités électroniques et mécaniques des atomes  $K$  par les relations suivantes:

$$\alpha_K = \frac{\gamma_K^2}{\kappa_K + (T_{KK})_0}$$

Eq:C-II-31

$$d_K = \frac{-\gamma_K (T_{KK})_0}{\kappa_K + (T_{KK})_0}$$

Eq:C-II-32

où  $(T_{KK})_0$  est la trace de la matrice  $T_{(KK'q)}$  pour  $q=0$

#### 1.4.2-Objectif de notre travail

Le but du calcul de dynamique cristalline présenté dans ce travail est de donner une description des courbes de dispersion dans la phase cubique, et d'utiliser ces jeux de paramètres afin de faire des simulations des transitions de phase structurales dans le composé  $\text{PbZrO}_3$ . Ceci nous permettra de faire des hypothèses sur les interactions essentielles assurant la stabilité et les instabilités du système  $\text{PbZrO}_3$ .

Le modèle à ions rigides est utilisé pour simuler la transition de phase antiferroélectrique, le modèle de la coquille pour simuler la transition vers la phase intermédiaire de nature ferroélectrique.

#### 1.4.3-Conditions et considérations initiales de notre travail

Aucune mesure par diffusion inélastique neutronique n'a jamais été réalisée certainement par manque d'échantillon de taille suffisante. Ceci nous oblige, dans notre calcul, à utiliser, comme données expérimentales, les résultats de mesure par spectroscopie Raman sur le composé  $\text{PbZrO}_3$  dans les trois phases paraélectrique, intermédiaire et antiferrélectrique, ainsi que ceux des substances voisines telles que  $\text{PbTiO}_3$ .

Dans le tableau C-I-1 nous portons pour comparaison les énergies des modes de vibration de  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , PZT(25%), et PLZT telles qu'elles ont été déterminées par différentes techniques de mesures à température ambiante (BURNS et SCOTT 1970, TORBERG et PEERCY 1970, LURIO et BURNS 1974, et ZELEZNY et al 1987).

On peut constater notamment pour les modes présentant des fréquences supérieures à  $200\text{cm}^{-1}$ , des gammes énergétiques équivalentes pour les deux composés indiquant clairement qu'il est possible de situer dans les composés à base de plomb le mode  $\text{TO}_2$  vers  $350\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{TO}_3$  vers  $530\text{cm}^{-1}$  et  $\text{TO}_4$  vers  $300\text{cm}^{-1}$ .

Nos mesures de spectrométrie Raman dans la phase antiferroélectrique de  $\text{PbZrO}_3$  font apparaître des raies de diffusions à  $344\text{cm}^{-1}$  et  $531\text{cm}^{-1}$ . Compte tenues de ces différentes remarques, il paraît raisonnable d'affecter la raie à  $531\text{cm}^{-1}$  au mode  $\text{TO}_3$  et la raie à  $350\text{cm}^{-1}$  au mode  $\text{TO}_2$ .

Concernant les modes situés à des fréquences inférieures à  $200\text{cm}^{-1}$ , nos spectres Raman font apparaître des modes très basses fréquences à  $35\text{cm}^{-1}$ ,  $44\text{cm}^{-1}$ ,  $52\text{cm}^{-1}$ ,  $55\text{cm}^{-1}$ ,  $67\text{cm}^{-1}$  et un mode intense à  $138\text{cm}^{-1}$ . Ces structures basses fréquences, disparaissent lors de la transition de phase antiferroélectrique-intermédiaire, sont supposés provenir de l'activation dans la phase antiferroélectrique des modes bord de zone de Brillouin M et R des branches acoustiques et optiques les plus basses lors du pliage de la zone de Brillouin.

Le mode à  $138\text{cm}^{-1}$ , présentant un comportement critique lorsqu'on s'approche de la phase intermédiaire, correspond certainement au mode  $\text{TO}_1$  jouant un rôle essentiel dans la transition vers la phase ferroélectrique intermédiaire. Par commodité, nous placerons ce mode pour l'ajustement dans la phase cubique vers  $140\text{cm}^{-1}$ .

Mode	PbTiO <sub>3</sub> Raman	PbTiO <sub>3</sub> (IR)	PLZT (IR)	PZT-25 (IR)	PbZrO <sub>3</sub> Raman
A1(LO <sub>3</sub> )	795	780			
E(LO <sub>3</sub> )	720	680	695	700	
A1(TO <sub>3</sub> )	650	610			
E(TO <sub>3</sub> )	510	515	535	530	531
E(LO <sub>2</sub> )	440	445	422	408	
A1(LO <sub>2</sub> )					
A1(TO <sub>2</sub> )	365	355		320	344
LO <sub>4</sub> , TO <sub>4</sub>	290	290	285	300	300
E(TO <sub>2</sub> )	220	265	205	210	
A1(LO <sub>1</sub> )	215	185			
E(LO <sub>1</sub> )	128	125	125	120	
A1(TO <sub>1</sub> )	128	165			138
E(TO <sub>1</sub> )	80	115	60	63	

Tableau C-II-1: Assignements des modes et leurs fréquences correspondantes (cm<sup>-1</sup>) dans la symétrie quadratique, obtenus par spectroscopie infra-rouge des composés PbTiO<sub>3</sub> (Tornberg et peercy 1970), PLZT (Lurio et Burns 1974) et PZT-25 (Zelezny et al 1987), et ceux obtenus par spectroscopie Raman des composés PbTiO<sub>3</sub> (Burns et Scott 1970) et PbZrO<sub>3</sub> (présent travail).

## **2-RESULTATS DE CALCUL DE DYNAMIQUE CRISTALLINE**

### **2.1-Modèle à ions rigides et simulation de transition de phase antiferrodistorsive**

#### **2.1.1-Recherche d'un jeu de paramètre initial**

Compte tenu de la similitude des comportements dynamiques révélés par les spectres Raman des deux composés  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ , nous avons utilisé comme jeu de paramètres initial celui proposé par FERRY et al (1989) sur  $\text{PbTiO}_3$ . Nous avons effectué un calcul au centre de zone afin d'avoir un meilleur accord entre l'expériences et le calcul (en introduisant évidemment la masse de Zr(91.22) au lieu de Ti(47.9).

Sur le tableau C-II-2 nous avons regroupé le jeu de paramètres initial de  $\text{PbTiO}_3$  et celui trouvé par ajustement de  $\text{PbZrO}_3$ .

Le tableau C-II-3 donne à titre de comparaison les fréquences expérimentales supposées et celles calculées par les deux jeux de paramètres.

#### **2.1.2-Courbes de dispersions de phonon de $\text{PbZrO}_3$ dans la phase cubique**

A l'aide du jeu de paramètres final reporté sur le tableau C-II-2, nous avons calculé les courbes de dispersion dans les trois directions de haute symétrie qui sont reportés sur les figures C-II-2a et C-II-2b respectivement pour les modes transverses et longitudinaux.

#### **2.1.3-Analyse des vecteurs propres de vibration**

Le calcul de dynamique cristalline permet de préciser les déplacements relatifs des ions pour chaque mode de vibration. Les modes sont schématisés sur la figure C-II-3 pour le centre de zone de Brillouin.

	Jeu de paramètres de PbTiO <sub>3</sub>	Jeu da paramètres de PbZrO <sub>3</sub>
A1	25	30
B1	-4	-5
A2	150	135
B2	-20	-15
A3	5	5
B3	-1.5	-1.5
ZA	1.7	1.7
ZB	2.5	2.5

Tableau C-II-2: Jeu de paramètres initial de PbTiO<sub>3</sub> et celui de PbZrO<sub>3</sub>, les constantes de forces A<sub>i</sub> et B<sub>i</sub> sont en e<sub>2</sub>/v et Z<sub>i</sub> en e

modes	Fréquence (1)	Fréquence (2)	Fréquence (3)
LO <sub>3</sub>	653cm <sup>-1</sup>	631cm <sup>-1</sup>	
TO <sub>3</sub>	578cm <sup>-1</sup>	535cm <sup>-1</sup>	531cm <sup>-1</sup>
LO <sub>2</sub>	569cm <sup>-1</sup>	532cm <sup>-1</sup>	
TO <sub>2</sub>	343cm <sup>-1</sup>	353cm <sup>-1</sup>	344cm <sup>-1</sup>
LO <sub>1</sub>	148cm <sup>-1</sup>	154cm <sup>-1</sup>	
TO <sub>1</sub>	118cm <sup>-1</sup>	134cm <sup>-1</sup>	138cm <sup>-1</sup>
O <sub>4</sub>	320cm <sup>-1</sup>	282cm <sup>-1</sup>	

Tableau C-II-3: Comparaison entre les fréquences calculées par le jeu de paramètres de PbTiO<sub>3</sub> (1), les fréquences calculées par le jeu de paramètres de PbZrO<sub>3</sub> (2) et les fréquences expérimentales (3).

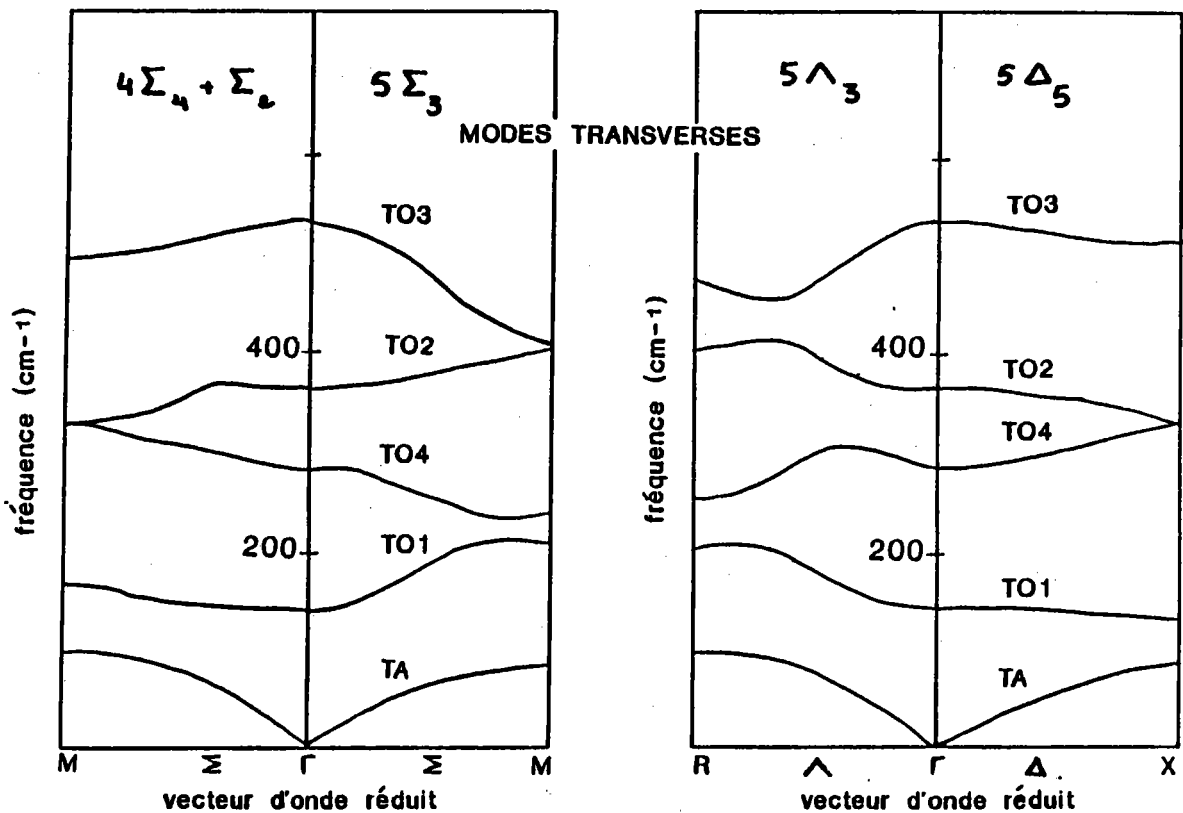


Figure C-II-2a: Courbes de dispersions calculées par le modèle à ions rigides dans les trois directions  $\Sigma$ ,  $\Lambda$  et  $\Delta$  pour les modes transverses

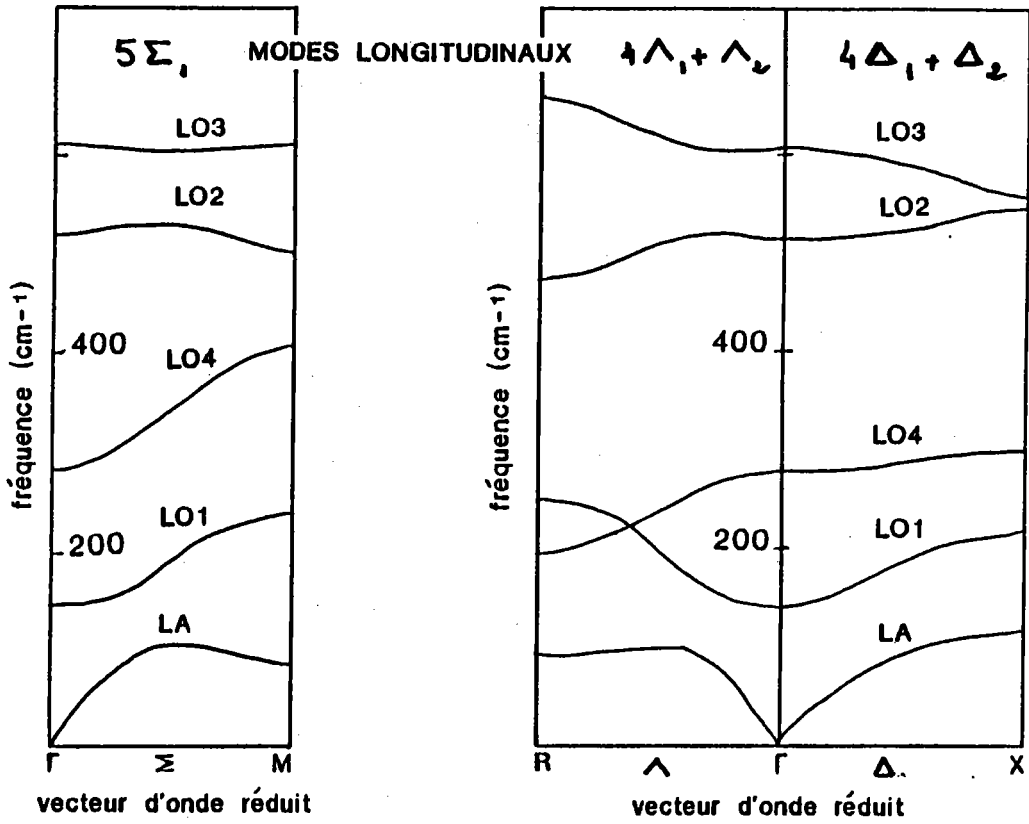
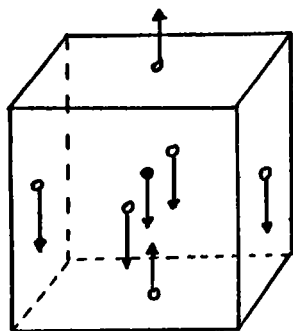
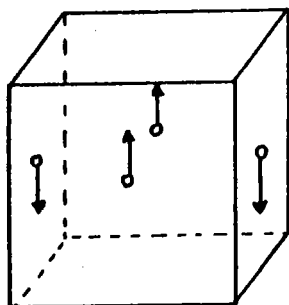


Figure C-II-2b: Courbes de dispersions calculées par le modèle à ions rigides dans les trois directions  $\Sigma$ ,  $\Lambda$  et  $\Delta$  pour les modes longitudinaux

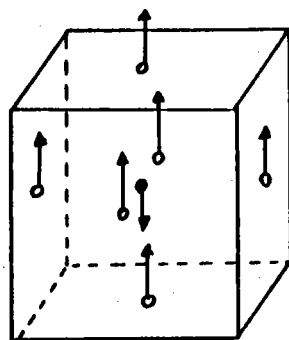




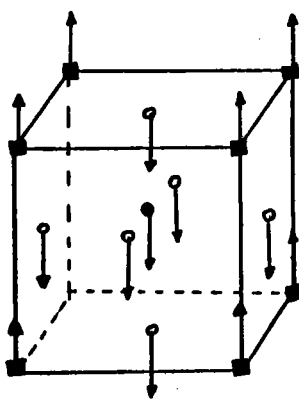
TO3



TO4



TO2



TO1

Figure C-II-3: Forme des vecteurs propres des modes optiques en centre de zone  $\Gamma$  ( $q=0$ )

Le mode  $TO_3$  de symétrie  $F_{1u}$  ( $533\text{cm}^{-1}$ ) consiste en une vibration en opposition de phase des oxygène  $O_{II}$ ,  $O_{III}$  et Zr par rapport à  $O_I$ .

Le mode  $TO_4$  de symétrie  $F_{2u}$  ( $300\text{cm}^{-1}$ ) qu'on appelle mode silencieux correspond à la vibration antiphase des oxygènes  $O_I$  et  $O_{II}$ , le reste étant immobile. Ce mode est très peu polaire.

Le mode  $TO_2$  de symétrie  $F_{1u}$  correspond à la vibration de Zr en opposition de phase avec l'octaèdre des oxygènes centré par Zr.

Enfin le mode  $TO_1$  de symétrie  $F_{1u}$  ( $138\text{cm}^{-1}$ ) le plus bas en fréquence, consiste en une vibration antiphase entre l'atome Pb et le groupe  $ZrO_6$ .

Dans les pérovskites  $ABO_3$  tels que  $KNbO_3$  (FONTANA 1985),  $BaTiO_3$  (KHATIB 1986) et  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (KUGEL et al 1987), le mode basse fréquence correspondant au mode ferroélectrique mou, induisant la transition ferroélectrique, correspond au mouvement antiphase de l'ion B par rapport à l'octaèdre de l'oxygène (l'ion A reste immobile) donc celui dont le vecteur propre correspond à  $TO_2$  dans la figure C-II-3. Dans notre cas, au contraire, la forme du vecteur propre du mode basse fréquence de  $PbZrO_3$  est, comme dans  $PbTiO_3$  (IDRISSI 1989) le mode de type  $TO_1$  avec opposition de phase entre le sous réseau des Pb et les octaèdres de  $ZrO_6$ . Cette inversion des modes ( $TO_1$ - $TO_2$ ) donne des informations sur la transition de phase structurale dans  $PbZrO_3$  (et dans  $PbTiO_3$ ); le mécanisme moteur de cette transition apparait donc de nature différente dans  $PbZrO_3$  et  $PbTiO_3$ .

## 2.2.4-Simulation de la transition para-antiferroélectrique

### 2.2.4.1-Rappel des résultats de COCHRAN et FUJISHITA et hypothèses de nos calculs

D'après COCHRAN et ZIA (1968), le composé  $\text{PbZrO}_3$  subit une transition de phase antiferrodistorsive, provenant de l'amollissement de quatre modes de vibrations dans la phase mère cubique.

Ces modes sont un mode  $\Gamma_{15}$  ( $F_{1u}$ ) n centre de zone, un mode de symétrie  $\Sigma_3$  et deux autres modes bord de zone  $R_{25}$  et  $M_5$ ; selon FUJISHITA et al (1984) seuls les modes  $\Sigma_3$  et  $R_{25}$  sont responsables de cette transition, les modes  $M_5$  et  $\Gamma_{15}$  étant couplés d'une manière anharmonique à  $\Sigma_3$  et  $R_{25}$ .

Compte tenue de ces hypothèses, nous avons tenté de simuler la transition de phase para-antiferroélectrique, qui a pour objectif l'amollissement des fréquences des modes aux points R et  $\Sigma_3$ . En faisant varier les six constantes de force courte-portée  $A_i$  et  $B_i$ , nous avons observé que seules les constantes  $A_1$  et  $A_2$  avaient un effet conséquent sur les modes souhaités critiques

### 2.2.4.2-Influence de $A_1$

La figure C-II-4 montre l'évolution des branches transverses  $\Lambda_3$ ,  $\Sigma_3$ ,  $\Sigma_2$  et  $\Sigma_4$  et  $\Delta_5$ , en donnant à  $A_1$  des valeurs 35, 25 et 20 (en unité  $e^2/v$ )

L'affaiblissement de la constante  $A_1$  entraîne l'amollissement de branches de différentes symétries. L'effet le plus important se fait sentir sur les branches  $\Lambda_3(TO1)$  et  $\Sigma_3(TO1)$  et plus particulièrement en bord de la zone de Brillouin aux points  $M_5$  et  $R_{15}$ .

Ces branches  $\Sigma_3(TO1)$  et  $\Lambda(TO1)$  deviennent nettement instables en bord de zone, quand  $A_1$  prend une valeur inférieure à 20 (en unité  $e^2/v$ ).

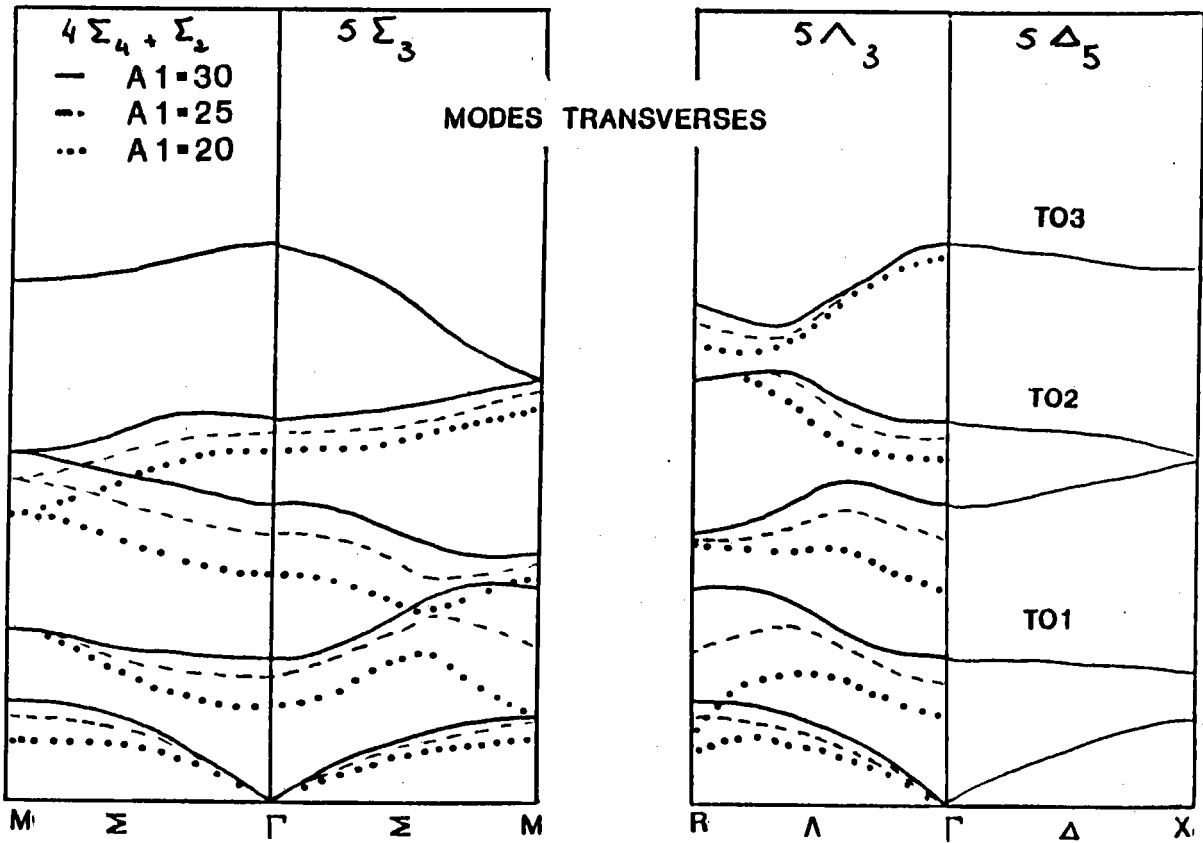


Figure C-II-4: Simulation de la transition de phase antiferrodistorsive (influence du paramètre A1).

Nous avons également remarqué un amollissement général également sur les branches longitudinales mais sans comportement critique donnant une instabilité.

L'effet des instabilités des branches  $\Sigma_3(M_5)$  et  $\Lambda_3(R_{15})$  provient de la descente en fréquence des différents modes optiques accompagnée d'un échange des vecteurs propres dû à une impossibilité de croisement par effet de symétrie. Cela est particulièrement visible en M où le mode  $TO_2$ , repousse fortement  $TO_1$  qui est lui même interagit sur le bord de zone TA. L'instabilité la plus importante est détectée au bord de zone R.

#### 2.2.4.3-Influence de A2

La figure C-II-5 montre l'évolution des courbes de dispersion des modes transverses en fonction du paramètre A2 correspondant aux interactions à courte-portée Zr-O. La branche  $TO_2$  de symétrie  $\Sigma_3$  subit un amollissement très important quand A2 prend la valeur  $100e^2/v$ , nous constatons un échange de vecteurs propres ( $M_2-M_3$ ) qui entraîne un croisement des branches  $\Sigma_3(TO_1)$  et  $\Sigma_3(TO_2)$ .

La branche  $\Sigma_3$  devient instable quand A2 prend la valeur  $80e^2/v$ .

Dans la symétrie  $\Lambda_3$  la même branche  $TO_2$  subit un amollissement fort. Un échange de vecteurs propres ( $R_{12}-R_{25}$ ) entraîne successivement un croisement des branches  $\Lambda_3(TO_2)$  et  $\Lambda_3(TO_1)$ , et des branches ( $TO_1-TA$ ) en bord de zone. la branche  $\Lambda_3$  devient instable lorsque A2 égale à 80 (en unité  $e^2/v$ ).

Au niveau des branches longitudinales aucun comportement critique n'a été observé.

#### 2.2.4.4-Conclusion et discussion critique

Les calculs de simulation de la transition de phase antiferrodistorsive nous inspirent les conclusions suivantes:

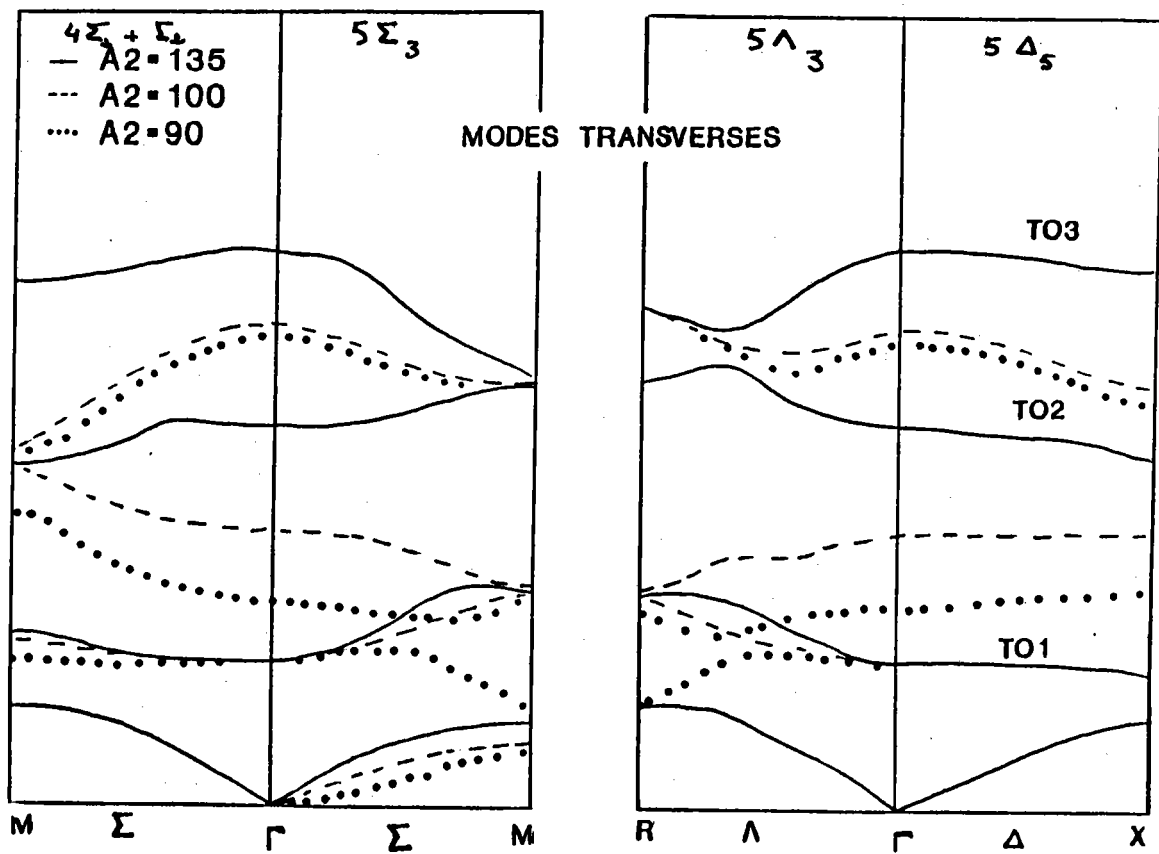


Figure C-II-5: Simulation de la transition de phase antiferrodistorsive (influence du paramètre A2).

\* la constante de force à courte-portée entre les ions Pb-O (A1) a une influence importante sur les branches TO de symétrie  $\Sigma_3$  et  $\Lambda_3$ , avec un effet prépondérant sur les bord de zone R et M

\* la constante de force à courte-portée entre les ions Zr-O (A2) amollit les branches  $TO_2$  de symétries  $\Sigma_3$  et  $\Lambda_3$  ce qui entraîne un échange de vecteurs propres (bord de zone) avec anticroisement des branches  $TO_1$  et  $TO_2$ .

En conclusion les paramètres A1 et A2 décrivant les liaisons à courte-portée Pb-O et Zr-O respectivement déstabilisent à la fois la branche  $\Sigma_3$  et R.

Les modes de symétrie  $\Sigma_3$  et R entraîne une transition antiferroélectrique avec une rotation de l'octaèdre d'oxygène autour de l'axe (110) pour R et un déplacement des différents atomes dans le plan (xy) pour  $\Sigma_3$ . L'amollissement de ces modes ( $\Sigma_3$  et R) donnent un pliage de la zone de brillouin (DVORAK 1966) ce qui donne une maille multiple dans la phase antiferroélectrique.

## 2.2-Modèle de la coquille

### 2.2.1-Position du problème

Les modèles en ions rigides négligent les effets de polarisation électronique donc ne décrivent pas les propriétés diélectriques. Une bonne description de ce type de propriétés nécessite donc un modèle tenant compte des nuages électroniques des différents ions du composé  $PbZrO_3$ . Pour cela, on fait appel au modèle de la coquille, qui permet par ailleurs d'expliquer l'origine physique de la transition de phase ferroélectrique.

### 2.2.2-Recherche d'un jeu initial de paramètre

Pour les forces courte-portée, nous avons fait les mêmes hypothèses que dans le cas du modèle à ions rigides. Pour l'estimation des constantes d'interaction coeur-coquille, nous avons utilisé les polarisabilités des ions Pb, Zr et O calculées par TESSMAN et al (1953). les paramètres ont été ajustés de façon à décrire les fréquences en  $\Gamma$  connues et assurer une bonne stabilité du modèle.

Dans le tableau C-II-4 nous donnons un jeu de paramètre final obtenus pour ce modèle de la coquille pour  $\text{PbZrO}_3$  en comparaison avec celui du composé  $\text{PbTiO}_3$  (IDRISSI 1989).

Pour avoir un ajustement acceptable sur les valeurs expérimentales, les valeurs de  $A_1$  et  $A_2$  ont dues être élevées dans le cas de  $\text{PbZrO}_3$ . Par contre les constantes  $K_A$  et  $K_B$  sont inférieures à celles de  $\text{PbTiO}_3$  alors que les charges sont les mêmes dans les deux composés.

Evidemment, l'ensemble des paramètres qui permet de retrouver les fréquences mesurées n'est généralement pas unique pour un modèle donné. Il est donc nécessaire de s'assurer de la valeur physique des différents paramètres obtenus; cette vérification est illustrée sur le tableau II-5, où nous donnons les polarisabilités électroniques calculées à partir de l'expression C-II-31 et celles calculées par TESSMAN et al (1953). Nous remarquons que l'ion Pb est le plus polarisable, ce qui est un aspect important dans la transition vers la phase ferroélectrique (comme nous allons le voir plus tard).

### 2.2.3-Courbes de dispersion

Les courbes de dispersion calculées dans les trois directions  $\Sigma$ ,  $\Delta$ , et  $\Lambda$  avec le jeu de paramètres donné dans le tableau C-II-4 sont montrées sur les figures C-II-6a et C-II-6b pour les branches transverses et longitudinales respectivement.



Constantes de forces en $e^2/v$	Jeu de paramètres de $PbTiO_3$	Jeu de paramètres de $PbZrO_3$
A1	22.89	39
B1	-5.1	-5
A2	232	400
B2	-1.8	-25
A3	-1.4	-1.4
B3	-3.7	-1.4
ZA	1.75	1.75
ZB	3.1	3.1
YA	-5.4	-5.4
KA	1600	850
YB	0.19	1.2
YO	-1.8	-1.8
KO	350	400

Tableau C-II-4: Jeu de paramètres du composé  $PbZrO_3$  donné en comparaison avec celui du composé  $PbTiO_3$ .

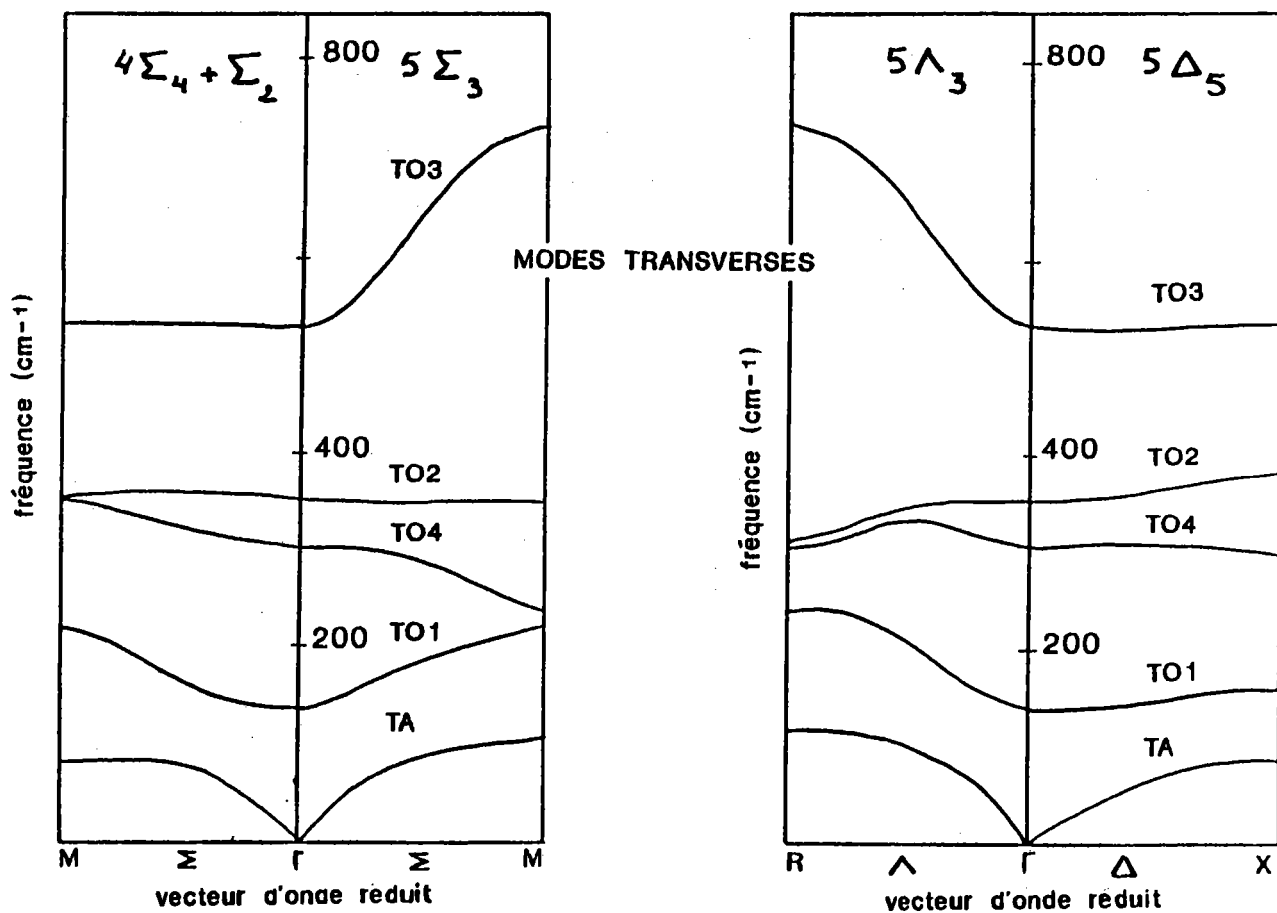


Figure C-II-6a: Courbes de dispersion calculées par le modèle de la coquille dans les trois directions  $\Sigma$ ,  $\Lambda$  et  $\Delta$  pour les branches transverse.

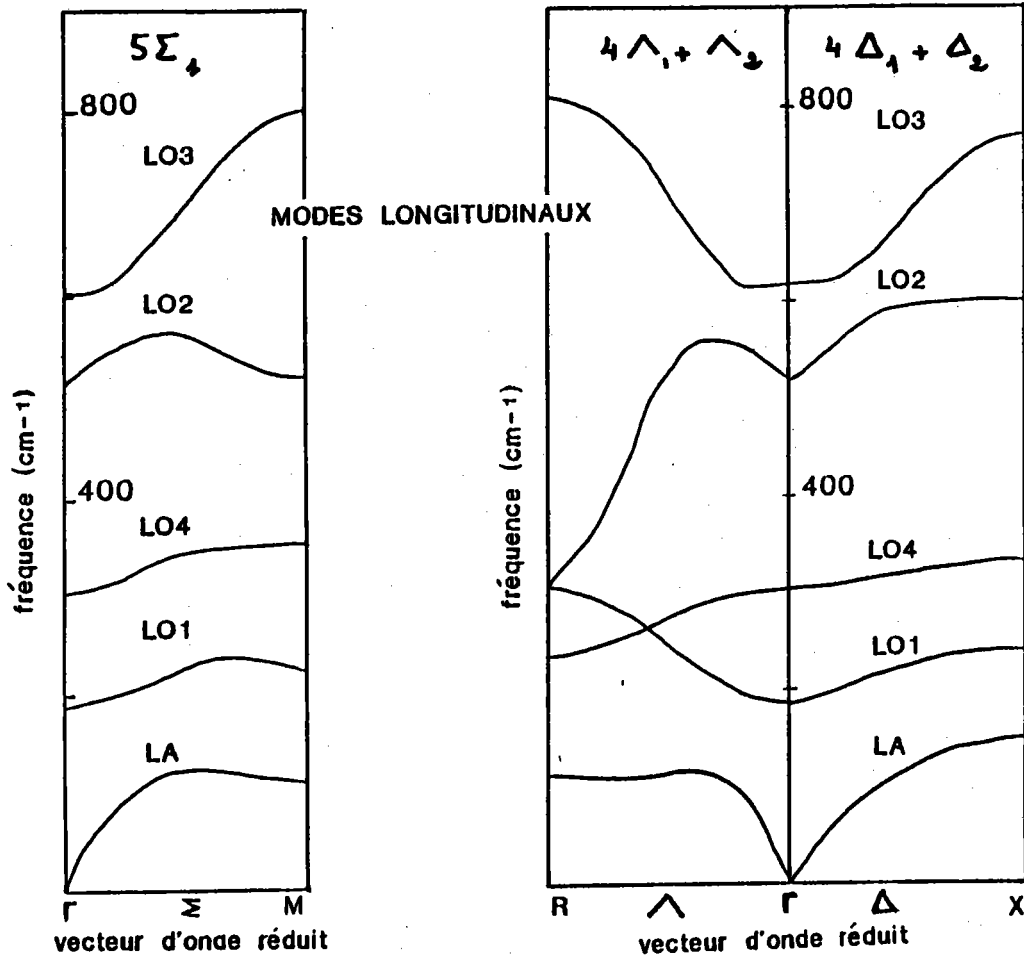


Figure C-II-6b: Courbes de dispersion calculées par le modèle de la coquille dans les trois directions  $\Sigma$ ,  $\wedge$  et  $\Delta$  pour les modes longitudinaux.

	$\alpha$ (1)	$\alpha$ (2)
Pb	4.89	4.6
Zr	0.37	0.324
O	1.2	1.019

Tableau C-II-5: Comparaison entre les polarisabilités de Pb, Zr et O calculées par Tessman et al (1953) (1) et celles calculées par le jeu de paramètres de  $\text{PbZrO}_3$  (2)

La comparaison des branches transverses calculées par le modèle de la coquille et le modèle à ions rigides montre une grande similitude des fonctions de dispersion, sauf pour les branches correspondant au mode  $TO_3$  de symétrie  $\Sigma_3$  et  $\Lambda_3$  dont les fréquences sont nettement supérieures dans le cas du modèle de la coquille. Cette différence est beaucoup plus importante au bord de zone M et R.

Au niveau des branches longitudinales nous remarquons que les branches  $LO_3$  de symétrie  $\Sigma_1$ ,  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont également supérieures dans le cas du modèle de la coquille, ceci est encore plus net aux bords de zone M, R et X. La branche  $\Delta_1$  est inférieure dans le cas du modèle de la coquille.

Néanmoins compte tenue de la non-existence de courbes expérimentales, aucune conclusion ne peut être tirée de ces différences.

#### 2.2.4-Calcul simulant la transition de phase ferroélectrique

##### 2.2.4.1-Hypothèses de nos calculs

Compte tenue de la symétrie de la phase ferroélectrique intermédiaire la transition para-ferroélectrique provient de l'amollissement d'un mode ( $q=0$ ) de symétrie  $\Gamma_{15}$  (LINES and GLASS 1977). Ce mode, comme nous l'avons mentionné, dans la partie expérimentale, est observé dans le spectre Raman sous forme d'une bande large qui s'amollit lorsque la température descend vers la transition para-ferroélectrique.

La symétrie de la phase ferroélectrique intermédiaire est par continuité avec le diagramme de phase du système PZT, de symétrie rhomboédrique avec une polarisation spontanée orientée le long de [111]. D'autre part dans le cas de  $\text{PbTiO}_3$ , la phase ferroélectrique est de symétrie quadratique, avec une polarisation spontanée le long de l'un des axes cubiques pouvant être induit par le mode ferroélectrique  $\text{TO}_1$ . On peut considérer que la transition trouve son origine dans les mêmes modes de vibration pour les deux substances; la différence entre  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbZrO}_3$  réside dans le fait que dans  $\text{PbTiO}_3$  apparaît, une anisotropie favorisant la transition vers une direction [100]. Pour  $\text{PbZrO}_3$  les trois directions [100] sont équivalentes donc il apparaît une polarisation spontanée le long de [111]. Nous reviendrons plus tard sur les raisons pouvant conduire à des anisotropies plus ou moins fortes sur la composition.

Moyennant ces différentes hypothèses, la simulation de la transition vers la phase ferroélectrique revient à destabiliser le mode basse fréquence  $\text{TO}_1$ .

#### 2.2.4.2-Influence de l'anisotropie de polarisation de l'oxygène

Dans les pérovskites  $\text{ABO}_3$  tels que  $\text{KTaO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$ , il a été montré que le mécanisme moteur des transitions de phase vers les phases ferroélectriques trouvait son origine dans la non-linéarité de la polarisation électrique de l'ion oxygène vers les ions B. Ceci revient à introduire une anisotropie dans la constante de force coeur-coquille  $K_0$  de l'ion oxygène dans la direction O-B( $K_{OB}$ ). Un calcul de même type a été testé sur le composé  $\text{PbZrO}_3$  en introduisant une anisotropie dans la polarisation des ions  $\text{O}^{2-}$ .

Les résultats de nos calculs sont reportés dans le tableau C-II-6. Nous constatons qu'il n'y avait aucun effet significatif de l'anisotropie de  $K_0$  ni sur le mode le plus bas en fréquence  $\text{TO}_1$ , ni sur les autres modes ( $\text{TO}_2$  et  $\text{TO}_3$ ).

$K_{OA}(e^2/v)$	$K_{OB}$	$\omega_{TO1}$	$\omega_{TO2}$	$\omega_{TO3}$
400	400	$136\text{cm}^{-1}$	$349\text{cm}^{-1}$	$532\text{cm}^{-1}$
300	400	$135\text{cm}^{-1}$	$347\text{cm}^{-1}$	$531\text{cm}^{-1}$
400	300	$135\text{cm}^{-1}$	$351\text{cm}^{-1}$	$520\text{cm}^{-1}$

Tableau C-II-6: Influence de l'anisotropie de la polarisabilité électronique de l'oxygène sur les modes de vibration en centre de zone  $\Gamma(q=0)$ .

#### 2.2.4.3-Influence du paramètre A1

La figure C-II-7 montre la dépendance de la fréquence  $w(TO_1)$  en fonction du paramètre A1, décrivant l'interaction courte-portée Pb-O. On remarque qu'une diminution de l'ordre de 30% produit un amollissement de l'ordre de 70%.

#### 2.2.4.4-Influence de la polarisabilité de l'ion plomb (KA)

La figure C-II-8 montre la dépendance de la fréquence du mode  $TO_1$  en fonction du paramètre KA.

Le paramètre KA produit dans les mêmes proportions que le paramètre A1, une forte influence sur la déstabilisation du mode basse fréquence.

#### 2.2.5-Discussion critique des résultats de calcul par le modèle de la coquille

Comme nous l'avons déjà mentionné dans les sections précédentes, la transition de la phase paraélectrique vers la phase intermédiaire rhomboédrique ferroélectrique est de nature ferrodistorive et provient de déplacement des sous-réseaux de plomb en opposition de phase avec les groupements  $ZrO_6$ . Le type de déplacement est induit dynamiquement par les phonons de symétrie de symétrie  $TO_1$ , les trois directions de type  $\langle 100 \rangle$  contribuant de manière équivalente, donc isotropiquement aux déplacements statiques finaux.



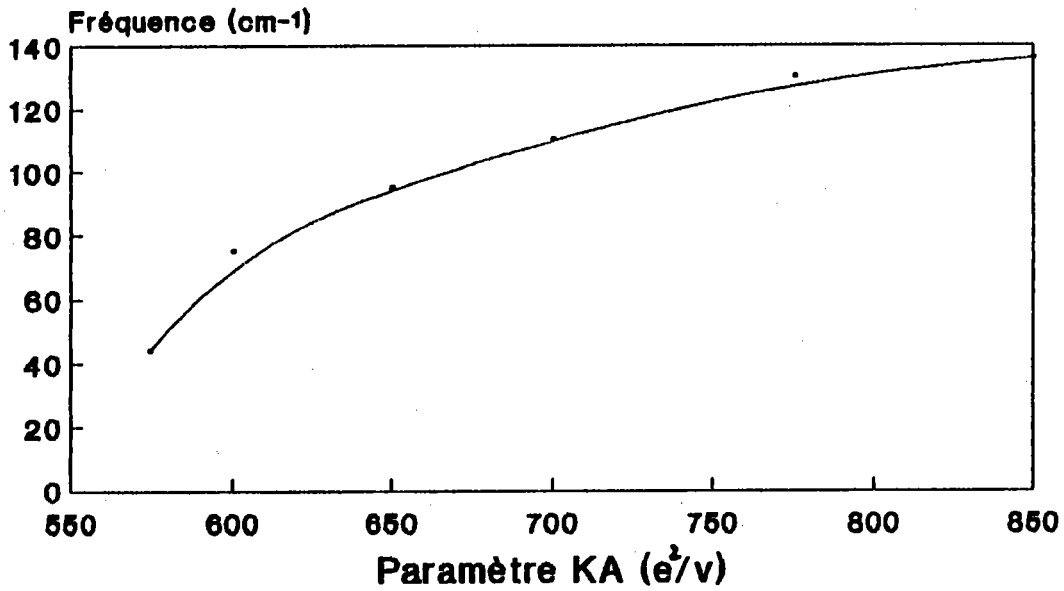


Figure C-II-8: Influence du paramètre KA sur le mode TO1

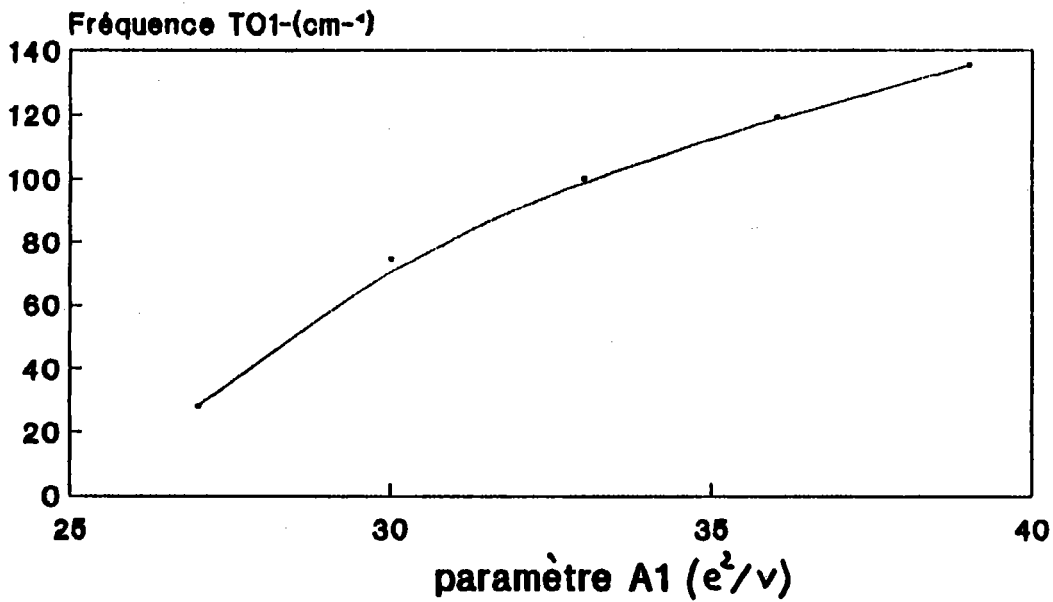


Figure C-II-7: Influence du paramètre A1 sur le mode TO1

Le système  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KUGEL et al 1987) pour des concentrations de niobium inférieures à 6% présente le même type de transition vers une structure rhomboédrique avec néanmoins un amollissement d'un mode  $\text{TO}_1$  présentant des déplacements différents et conduisant par conséquent à un moment dipolaire spontané de nature différente. Dans le cas du système KTN, il a été clairement montré que le mécanisme moteur de la transition de phase consistait à une polarisabilité anisotrope et non-linéaire des ions oxygène, avec une contribution anharmonique importante le long des chaînes B-O-B. Cette interaction a permis d'expliquer plusieurs comportements expérimentaux tels que la descente en fréquence du mode ferroélectrique mou, l'intense spectre Raman du second ordre ainsi que les fortes propriétés non-linéaires du système.

Nos calculs de dynamique cristalline appliqués au système  $\text{PbZrO}_3$  (ou  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) mettent clairement en évidence un comportement fondamentalement différent et qui semble être caractéristique des systèmes à base de plomb.

En effet, ni l'anisotropie de polarisabilité de l'ion oxygène, ni son intensité ne semble avoir une influence conséquente ni sur le mode  $\text{TO}_1$  ni d'ailleurs sur le mode  $\text{TO}_2$ . Ceci prouve que la transition vers la phase ferroélectrique présente un mécanisme moteur d'une autre nature. Nous avons montré que c'est en fait la polarisabilité électronique des ions plomb qui est dans le cas du composé  $\text{PbZrO}_3$ , en partie, l'interaction permettant d'expliquer l'amollissement du mode basse fréquence  $\text{TO}_1$  donc la transition de phase structurale. En effet, nos calculs montrent clairement que l'augmentation de la polarisabilité des ions Pb lorsque la température descend vers  $T_c$  comprend deux contributions:

-une contribution provenant de la constante de force coeur-coquille de l'ion plomb KA qui correspond à une polarisabilité sur des sites Pb.

-une contribution provenant des matrices d'interaction à courte-portée avec un terme prépondérant  $A_1$  et correspond à une polarisabilité du plomb imposée par les proches voisins.

Compte tenu des taux de variation de la fréquence du mode mou par rapport à ces deux interactions (figures C-II-7 et C-II-8) et du fait que le paramètre  $A_1$  intervient également directement sur  $(TO_1)$ , c'est bien le paramètre  $KA$  qui joue le rôle essentiel dans la transition. Néanmoins l'action du paramètre courte-portée  $A_1$  intervenant soit directement, soit par l'intermédiaire de la polarisabilité de l'ion Pb n'est pas à négliger. Il faut d'ailleurs rappeler que ce même paramètre conduit également à la transition antiferrodistorsive vers la phase antiferroélectrique par des amollissements des branches vibratoires aux bords de zone R et  $\Sigma$ .

Ces différents aspects mettent en évidence le fait que le comportement structural, dynamique, diélectrique voir même non-linéaire est différent de celui des systèmes  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  ou  $(Sr,Ba)TiO_3$ , la différence venant des propriétés particulières de l'ion Pb. En effet, cet ion présente une électronégativité plus forte que celle des ions K, Na, Sr ou Ba ce qui entraîne une forte polarisabilité de l'ion Pb ainsi qu'une nature covalente des liaisons Pb-O. Ces aspects peuvent expliquer les dépendances en température des paramètres  $KA$  et  $A_1$ , donc le caractère anharmonique des constantes de force associées. Par ailleurs, l'absence d'un spectre Raman du second ordre dans les composés à base de plomb est expliquée par ces mêmes considérations. Contrairement au système KTN et dû au fait que le mode basse fréquence  $TO_1$  présente une symétrie de vibration différente, les amplitudes relatives des déplacements des coquille d'oxygène sont nettement diminuées empêchant une bonne section efficace de diffusion Raman du second ordre.

Concernant les propriétés non-linéaires du système, nos considérations dynamiques nous permettent de faire les quelques précisions suivantes:

-les explications des propriétés diélectriques linéaires et surtout non-linéaires aux hautes fréquences donc les coefficients de génération de seconde harmonique nécessite la prise en compte des polarisabilités des liaisons B-O (Zr-O) mais aussi et surtout celles des liaisons A-O (Pb-O), contrairement aux KTN, BaTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub> et à LiTaO<sub>3</sub> ou seuls interviennent les polarisabilités des liaisons Ta-O, Nb-O et Ti-O.

-une dispersion ionique due aux résonances phononiques prend place autour de la gamme des THz. Il n'est pas sûr que cette dispersion soit très forte pour les propriétés électro-optiques ou en d'autres termes, que les contributions vibratoires soient importantes. En effet, la section efficace de diffusion Raman, qui intervient dans ces contributions (WEMPLE et DIDOMINICO 1972) ne présente pas une intensité exceptionnelle dans les système à base de plomb.

-contrairement aux dispersions ioniques, on peut s'attendre à trouver dans le système PbZrO<sub>3</sub> (ou PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) de fortes dispersions relaxationnelles. Cette hypothèse est justifiée par la présence dans ces système des dynamiques de nature relaxationnelle intenses ainsi que nous l'avons mis en évidence dans les mesures de spectrométrie Raman et leur interprétation.

## CONCLUSION

En conclusion de ce mémoire, nous souhaiterions synthétiser en quelques traits, les résultats essentiels qu'il est possible de déduire de nos études expérimentales et théoriques sur le zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$  et la solution solide  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .

Notre étude expérimentale a consisté à une investigation systématique du spectre de diffusion lumineuse par spectroscopie Raman des cristaux  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , dans une gamme de température allant de 10K à 600K, et pour différentes symétries. Les résultats principaux sur cette étude sont les suivants:

\*les spectres Raman dans la phase antiferroélectrique des composés  $\text{PbZrO}_3$  et PZT1 montrent de nombreuses structures correspondant à des phonons actifs en Raman qui sont accompagnées d'une diffusion quasi-élastique; il est à noter que cette diffusion quasi-élastique présente un effet de polarisation. Le spectre Raman du PZT1 fait apparaître les mêmes structures que dans  $\text{PbZrO}_3$  pur, ce qui montre que l'introduction d'une faible concentration de Ti ne modifie pas fondamentalement le spectre Raman de  $\text{PbZrO}_3$  donc la dynamique cristalline du composé.

\*aucune transition de phase structurale n'a lieu entre 10K et l'ambiante.

\*il existe entre les phases antiferroélectrique et paraélectrique une phase intermédiaire, dans un faible domaine de température; l'apparition et la nature de cette phase dépendent de plusieurs facteurs tels que l'introduction d'un ion étranger (Ti) dans la groupement  $ZrO_6$ , des défauts qui peuvent être créés par différentes méthodes de croissance cristalline (lacunes en Pb et O), de la qualité et de la forme de l'échantillon et des traitements subis par lui (champ électrique appliqué). Cette phase est de nature ferroélectrique et de structure polydomaine complexe et semble contenir, en plus des domaines ferroélectriques, des structures paraélectriques et antiferroélectriques. Le spectre Raman dans cette phase se présente en conséquence peu résolu et fait apparaître dans la région basse fréquence une structure large additionnée à une forte diffusion quasi-élastique.

\*le spectre dans la phase paraélectrique cubique présente d'une façon anormale un effet de polarisation assez intense; cet effet se manifeste d'une façon différente au niveau des deux composés  $PbZrO_3$  et PZT1.

Nous avons effectué un ajustement théorique des spectres mesurés sur les régions basse fréquence à l'aide d'une fonction réponse de diffusion lumineuse correspondant en un relaxateur additionné à plusieurs oscillateurs non couplés. L'exploitation théorique de ces ajustements met clairement en évidence, lorsqu'on s'approche de la phase intermédiaire, l'apparition progressive des dynamiques relaxationnelles avec des forces de relaxateurs intenses et présentant des gammes de fréquences larges. Ces dynamiques montrent le présence de

fluctuations basse fréquence existant dans la phase antiferroélectrique mais aussi dans la phase paraélectrique. Ces fluctuations sont interprétées comme étant dues à la présence des amas polaires pouvant conduire à la nature complexe de la phase intermédiaire, à son caractère polydomaine et expliquant ainsi l'existence d'un mélange de phase ferro, antiferro et paraélectrique.

Les interprétations théoriques de nos résultats ont consisté à appliquer au système étudié des modèles de dynamique cristalline afin d'expliquer l'origine du spectre Raman dans les différentes phases et son évolution à travers les différentes transitions.

Ces calculs nous ont permis de montrer que le mode  $TO_1$  de symétrie  $F_{1u}$ , le plus bas en fréquence, consiste en une vibration antiphase entre l'atome Pb et le groupe  $ZrO_6$ . Ceci est différent du cas d'autres pérovskites tels que  $KNbO_3$ ,  $BaTiO_3$  et les solutions solides  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ , dans lesquels le mode basse fréquence induisant la transition ferroélectrique présente la symétrie correspondant au mode  $TO_2$  trouvé par nos calculs, et qui consiste en une vibration antiphase de l'ion B par rapport à l'octaèdre d'oxygène. Cette inversion de mode nous donne des indications claires sur la nature différente des transitions de phase structurales dans  $PbZrO_3$ .

Les calculs de simulation des deux transitions de phase para-antiferroélectrique et para-ferroélectrique nous autorisent les conclusions suivantes:

\*les paramètres  $A_1$  et  $A_2$  décrivant les liaisons à courte portée Pb-O et Zr-O respectivement destabilisent à la fois la branche  $\Sigma_3$  et le point R; l'amollissement de ces modes  $\Sigma_3$  et R conduit à une transition de phase de nature antiferrodistorsive, avec une rotation de l'octaèdre autour de l'axe (110) pour R et un déplacement des différents atomes dans le plan (xy) pour  $\Sigma_3$ . Ceci entraîne un pliage

de la zone de Brillouin donc l'apparition d'une maille multiple dans la phase antiferroélectrique.

\*la transition ferrodistorive vers la phase intermédiaire à dominante ferroélectrique, provient des déplacements des sous-réseaux de plomb en opposition de phase avec le groupe  $ZrO_6$ . Ce type de déplacement est induit dynamiquement par les phonons de symétrie  $TO_1$ . Nous avons pu montrer que la polarisabilité non-linéaire de l'oxygène et l'anisotropie de cette polarisabilité qui permet d'expliquer le mode mou dans les systèmes  $KTaO_3$ ,  $KTN$  et  $SrTiO_3$ , et qui y initie les transitions de phase, ne joue aucun rôle essentiel dans la transition de phase ferroélectrique des composés  $PbZrO_3$  et  $PZT$ . Ceci explique aussi l'absence de spectre Raman du second ordre dans ces substances.

Le paramètre  $KA$  décrivant la constante de force coeur-coquille de l'ion  $Pb$  joue le rôle moteur dans cette transition en rendant fortement instable le mode  $TO_1$ .

D'une façon générale, notre étude expérimentale et théorique de la dynamique cristalline du composé  $PbZrO_3$  et la solution solide  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  montre que dans les composés pérovskites à base de plomb les aspects dynamiques phononiques et de relaxation sont régis par une gamme d'interactions différentes que celles des pérovskites niobates et tantalates de potassium ( $KTN$ ) ou de titanate de strontium et de baryum ( $Ba,SrTiO_3$ ). En effet, la forte polarisabilité de l'ion plomb joue, dans ces substances un rôle essentiel tant au niveau dans la dynamique cristalline que de la nature et la séquence des transitions de phase. Cette action se fait de façon directe en s'imposant au niveau des constantes de force correspondantes mais aussi de façon indirecte en empêchant l'oxygène d'établir les chaînes de polarisabilité de liaison  $B-O$  typiques des substances  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  et  $(Ba,Sr)TiO_3$ .

Deux conséquences essentielle de cette notion sont l'inexistence du spectre Raman du second ordre et la modification profonde des origines des effets non linéaires.



## BIBLIOGRAPHIE

- A.Amin et L.E Cross.JAPANESE.JOURNAL of APPLIED PHYSICS, vol 24 (1985)
- A.Amin, R.E.Newnhan et L.E.Cross J.SOLID STATE CHEMISTRY, vol 37 N 2 (1981)
- G.Burns PHASE TRANSITION 5,261 (1985)
- G.Burns et B.A.Scott PHYS REV LETT 25 ,167 (1970)
- D.Bauerle,W.Holtzpfel, A.Pinczuk et Y.Yakoby PHYS STAT.SOL. vol(6) (1977)
- D.Bauerle, Y.Yakoby et W.Fischer SOLID STATE COMMUNICATIONS, vol 9 pp 1169-1171 (1976)
- R.A.Cowley PHYS.REV vol 134 N 4 (1964)
- W.Cochran ADV.PHY 9,387 (1959)
- W.Cochran ADV.PHY 10,401 (1960)
- W.Cochran et A.Zia STATUS SOLIDI 25.273 (1968)
- W.Cochran, CRIT.REV.SOLID.SCI.2.(1971)
- B.G.Dick et A.W.Overhauser,PHYS.REV.112.90 (1958)
- J.Dec. PRIVATE COMMUNICATION (1987)
- R.A Ferry et E.Silberman HELVESICA ACTA ,vol 49 (1976)
- H.Fujishita et S.Hoshino J.PHYS.SOC.JAPAN, vol 53.226 (1984)
- M.D.Fontana THESE D'ETAT Université de Metz (1985)
- M.D.Fontana,G.Metrat,J.L.Servoin et F.Gervais J.PHYS.C:SOLID STA PHYS 16.483 (1984)
- L.Goulpeau.PHYS SOLID STATE., 8, (1967)
- A.M.Glaser ACTA.CRYSTAL B,28,3324 (1972)
- T.R.Hasemane et M.J.Haun, L.C.Cross and R.E.Newnhan .FERROELECTRICS vol 70 pp 153-159 (1986)
- J.Handerek et K.Roleder FERROELECTRICS (1987)
- J.Handerek ,J.Kwapulinski, M.Paweletzky et Z.Ujma PHASE TRANSITION 6.35 (1985)
- C.Haas PHYS REV, vol 140,A863 (1965)

H.Idrissi THESE d'Université de Metz (1989)

B.Jaffe, W.R.Cook et H.Jaffe "PIEZOELECTRIC CERAMIC" (Academic press,1971)

F.Jona, G.Shirane, F.Mazzi et R.Penpinski PHYS REV, vol 105,849 (1957)

E.W.Kellermann PHIL.TRANS.ROY.SOC LONDON 238,513 (1940)

M.Khatib THESE de l'Université de Dijon (1986)

G.E.Kugel, H.Mesli ,M.D.Fontana et D.Rytz PHYS.REV, vol37,10 (1987)

A.Lurio et G.Burns J APP PHYS 45,1980 (1970)

M.E.Lines AND A.M Glass "PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF FERROELECTRICS AND RELATED MATERIALS" Clarendon Press,Oxford (1977)

W.N.Lawless PHYS.REV B,30,6555 (1984)

D.W.Marquardt,J.SOC.IND.APP.MATH,11.431 (1963)

A.E.Pasto et R.A.Condrate ,S.R J.AMERIC.CERAMIC.SOC 56,436 (1972)

K.Roleder et J.Dec J.PHYSIC:CONDENS.MATTER 1 pp 1503 1510 (1989)

K.Roleder ,PHASE TRANSITION, vol 15,pp 77-82 (1988)

K.Roleder, J.Handerek, Z.Ujma and A.Kania FERROELECTRICS vol 70,181 (1986)

K.Roleder et Wojcik FERROELECTRICS (1984)

K.Roleder J.Handerek PHASE TRANSITION, vol 2, pp 289-292 (1982)

K.Roleder,G.E.Kugel,J.Handerek,M.D.Fontana,C.Carabatos.Nedelec ,M.Hafid et A.Kania FERROELECTRICS 80,809 (1987)

K.Roleder,G.E.Kugel,M.D.Fontana,J.Handerek,S.Lahlou et C.Carabatos.Nedelec, J.PHYS.CONDENS,MATTER 2257-2268 (1989)

K.Roleder ACTA PHYS POLON A.58,623 (1980)

B.A.Scott et G Burns J.AMERIC.CERAMIC SOC 55 331 (1972)

E.Sawaguchi J.PHYS.SOC.JAPAN, 8,615 (1953)

E.Sawaguchi, G.Shirane et S.Hoshino PHYS REV vol 83,1878 (1951)

G.A.Samara PHYS REV, vol 1 N 9 (1970)

G.Shirane, E.Sawaguchi et Y.Takagi PHYSICAL REVIEW, vol 84,476 (1951)

W.G.Stirling J.PHYS.C5,2711 (1972)

Tennery J.ELECTROCHEM.SOC 112 1117 (1965)

Jack R.Tessman et A.H.Kahn, William Shockley,J.PHYS REV vol 92,(1953)

N.E.Tornberg et G.H.Peercy J CHEM PHYS 53,2940 (1970)

M.Tanaka, R.Saito et Tsuzuki PHYSIC.SOC.JAPAN, vol 51.226 (1982)

Z.Ujma et J.Handerek PHASE TRASITION, vol 1, pp 363-376 (1980)

Z.Ujma et J.Handerek ACTA PHYS POL A53,665 (1978)

Z.Ujma et J.Handerek PHYS STATE SOL (a)28,489 (1975)

A.Y.Wu et R.J.Sladek PHYS.REV B 27.2089 (1983)

R.W.Whatmore, R.Clarke et A.M.Glaser J.PHYS.C:SOLID PHYSICS,11 3089 (1978)

R.W.Whatmore et A.M.Glaser J.PHYS.C vol 12 (1979)

S.M.Wemple et D.Didominico APPL.PHYS.STATE.SCIENCE 3ED R.WOLFE Acad.Pres 264 (1972)

V.Zelezny, P.Simon, F Gervais et T Kala MAT RES BULL vol 22 pp 1695-1702 (1987)