



**HAL**  
open science

# Etude du spectre Raman de BaTiO<sub>3</sub> dans les différentes phases : mécanisme des transitions de phase et origine des propriétés électro-optiques

Khalid Laabidi

## ► To cite this version:

Khalid Laabidi. Etude du spectre Raman de BaTiO<sub>3</sub> dans les différentes phases : mécanisme des transitions de phase et origine des propriétés électro-optiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1991. Français. NNT : 1991METZ018S . tel-01775942

**HAL Id: tel-01775942**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775942>**

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

## THESE

présentée à l'Université de METZ pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

Option PHYSIQUE

par

**KHALID LAABIDI**

**ETUDE DU SPECTRE RAMAN DE  $BaTiO_3$  DANS LES DIFFERENTES PHASES.**

**MECANISME DES TRANSITIONS DE PHASE ET ORIGINE DES PROPRIETES  
ELECTRO-OPTIQUES**

*soutenu le :*

**29 Novembre 1991**

devant la commission d'examen :

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19910385
Cote	S1M3 91/18
Loc	Magasin

**C. BOULESTEIX**, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III (Président)

**H. CAILLEAU**, Professeur à l'Université de Rennes I (Rapporteur)

**J. ETCHEPARE**, Directeur de Recherches CNRS à l'ENSTA - Ecole Polytechnique  
(Palaiseau) (Rapporteur)

**B. JANNOT**, Professeur à l'Université de Dijon

**M. MAGLIONE**, Chargé de Recherches CNRS à Dijon

**M. FONTANA**, Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)

Le travail rapporté dans ce mémoire de thèse 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'Etablissement à Metz de l'Ecole Supérieur D'Electricité, sous la direction de Monsieur M.FONTANA.

- Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance pour son aide précieuse, ses discussions constructives, et de m'avoir fait bénéficier de sa compétence scientifique et pour la bienveillance avec laquelle il m'a conseillé et guidé au cours de ce travail.

- Je suis reconnaissant à Monsieur C. BOULESTEIX, Professeur à l'Université de Marseille de me faire l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury.

- Je remercie vivement Monsieur H. CAILLEAU, Professeur à l'Université de Rennes, Monsieur J. ETCHEPARE, Directeur de recherches CNRS à l'Ecole Nationale Supérieur des Techniques Avancées (Palaiseau), pour avoir bien voulu juger cette thèse et d'en avoir accepté, malgré leurs nombreuses occupations, la tâche de rapporteur.

- Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la collaboration précieuse et amicale de Monsieur B. JANNOT qui par son expérience et sa disponibilité a apporté une contribution importante à la réalisation de cette thèse.

- Je remercie également Monsieur M. MAGLIONE pour son aide précieuse pour l'exploitation des des mesures diélectriques. Par sa disponibilité et ses discussions

stimulantes il a apporté une importante contribution à la réalisation de ce travail.

Je me sens particulièrement honoré par leurs présences dans le jury.

- Je remercie Monsieur le Professeur K. MULLER, Professeur à l'IBM de Zürich (Prix NOBEL 1987) pour les discussions fructueuses concernant ses résultats RPE.

- Je remercie le Professeur C. CARABATOS-NEDELEC ainsi que Monsieur G. KUGEL Professeurs à l'Université de Metz pour leurs disponibilités et leur sympathie.

- Une partie du travail expérimental a été réalisé au Laboratoire du Physique de Solide de Dijon dirigé par Madame G.GODEFROY. Je remercie tous les membres du laboratoire pour leur collaboration et leur sympathie.

Mes remerciements vont à tous mes collègues du laboratoire qui m'ont entouré de leur sympathie et qui m'ont supporté pendant ce travail. Je voudrais associer également à ces remerciements tous le personnel administratif et technique du C.L.O.E.S. Enfin je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à tous ceux qui m'ont apporté leurs concours lors de la réalisation de cette thèse, en particulier à H. HALIME qui a élaboré les formules et Madame D. LEINEN qui a assuré la frappe de ce mémoire avec efficacité et gentillesse.

Merci à tous.

## TABLE DES MATIERES

<b>CHAPITRE 1: STRUCTURE ET PROPRIETES DE BaTiO<sub>3</sub>.....</b>	<b>1</b>
<b>DANS SES DIFFERENTES PHASES</b>	
1. Propriétés générales de BaTiO <sub>3</sub> .....	3
2. Le point sur les études antérieures.....	11
3. Le cadre de notre étude.....	26
<b>CHAPITRE 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN OEUVRE.....</b>	<b>29</b>
1. Interactions rayonnement matière.....	31
2. Spectroscopie d'impédance complexe.....	35
3. Spectroscopie Raman.....	39
<b>CHAPITRE 3 RESULTATS RAMAN.....</b>	<b>45</b>
<b>A) RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>46</b>
1. Résultats de diffusion Raman à.....	47
température ambiante	
1.1. Analyse de symétrie suivant les géométries.....	47
utilisées	
1.2. Spectres Raman expérimentaux à .....	51
la température ambiante	
1.3. Classification des modes à.....	60
la température ambiante et comparaison avec	
la littérature	
1.4. Mise en évidence du quasi-mode dans BaTiO <sub>3</sub> .....	65
2. Etudes des spectres Raman en fonction.....	76
de la température et de la polarisation	
dans les phases quadratique et cubique	
2.1. Analyse des spectres en fonction de la.....	76
température	
2.2. Mise en évidence du pic central.....	89

2.3. Phase cubique.....	98
3. Etude de la phase orthorhombique.....	106
3.1. Etude de la transition Q-O.....	108
3.2. Etude de la transition O-R.....	111
<b>B) EXPLOITATION DES RESULTATS.....</b>	<b>115</b>
1. Modèles utilisés.....	116
2. Phase cubique.....	118
3. Phase quadratique.....	121
3.1. Configuration Z(yz)Y bf (pic central seul)....	121
3.2. Ajustement du spectre Z(xz)Y bf en ..... température dans la phase quadratique	128
4. Phase orthorhombique.....	137
4.1. Ajustement avec le modèle..... d'oscillateur amorti-seul	137
4.2. Ajustement avec le modèle..... d'oscillateur + relaxateur	142
4.3. Validité du modèle utilisé.....	146
5. Discussion et validité des modèles..... utilisés dans les différentes phases de BaTiO <sub>3</sub>	148
 <b>CHAPITRE 4: DISCUSSION DES RESULTATS RAMAN ET ..... COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS A PARTIR D'AUTRES TECHNIQUES. MECANISME DES TRANSITIONS DE PHASE</b>	 <b>156</b>
1. Mesures diélectriques et compatibilité..... avec les mesures Raman	158
1.1. Ajustement des mesures diélectriques.....	160
1.2. Resultats d'ajustement des mesures..... diélectriques	163
1.3. Compatibilité entre les résultats ..... diélectriques et Raman.	165
2. Compatibilité des mesures Raman avec.....	167

**les mesures de réflectivité IR**

**3. Compatibilité des mesures Raman avec.....170  
les mesures RPE**

**4. Mécanisme des transitions de phase.....172**

    4.1. Comportement critique des paramètres.....172

    4.2. Origine des transitions de phases.....177  
        dans BaTiO<sub>3</sub>

**CHAPITRE 5: LIEN ENTRE LES COEFFICIENTS.....180  
ELECTRO-OPTIQUES ET LES PROPRIETES  
DYNAMIQUES ET DIELECTRIQUES DANS BaTiO<sub>3</sub>**

**1. Généralités.....182**

    1.1. Processus de diffusion Raman.....182

    1.2. Analyse physique de l'effet E/O.....184

**2. Modèle de description du coefficient E/O .....192**

    2.1. Expression théorique.....193

    2.2. Expression pratique.....196

    2.3. Conclusion.....212

**CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....213**

**REFERENCES.....217**



## AVANT PROPOS

Une littérature très abondante concerne la spectroscopie Raman de  $\text{BaTiO}_3$  et le débat sur le mécanisme (displasif ou ordre désordre) est encore largement ouvert.

Le but de ce travail est de présenter, à partir de nouvelles mesures de diffusion lumineuse de  $\text{BaTiO}_3$  dans ses différentes phases en fonction de la température et de la polarisation de la lumière:

- Une description cohérente des transitions de phase que présente ce composé qui soit compatible avec les résultats obtenus par d'autres techniques (spectroscopie infrarouge, diélectrique, RPE)
- Une contribution à la compréhension des propriétés électro-optiques du matériau

## **CHAPITRE 1**

**STRUCTURE ET PROPRIETES DE BaTiO<sub>3</sub> DANS SES DIFFERENTES  
PHASES.**

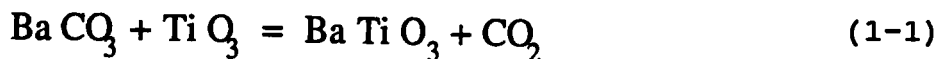
## INTRODUCTION :

Le but de ce chapitre est de résumer les principales propriétés du Titanate de Baryum, en donnant ses caractéristiques structurales dans les phases successives qu'il présente. En faisant le point sur les résultats antérieurs obtenus sur  $\text{BaTiO}_3$ , nous situons le cadre de notre propre étude, puis nous décrivons brièvement la méthode de croissance cristalline élaborée au laboratoire de physique du solide UA785 de l'université de Bourgogne (Dijon).

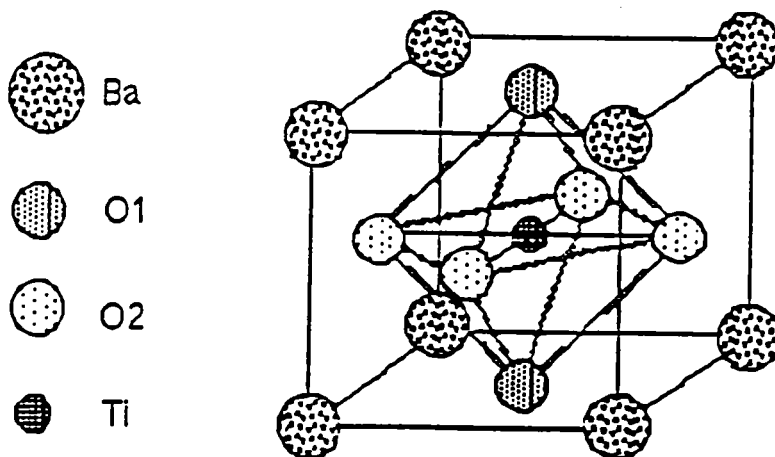
## 1. PROPRIETES GENERALES DE BaTiO<sub>3</sub>

### 1.1. INTERET ET SEQUENCE DES PHASES STRUCTURALES DE BaTiO<sub>3</sub>.

C'est en recherchant des matériaux à grande constante diélectrique que BaTiO<sub>3</sub> fut découvert en 1945 à partir d'un mélange stoechiométrique de BaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> suivant la relation exothermique suivante :



C'est un élément de la famille des composés oxygénés ayant pour formule ABO<sub>3</sub> où A est un ion positif divalent (Ba<sup>2+</sup>) et B est un ion tétravalent (Ti<sup>4+</sup>) (Figure 1-1).

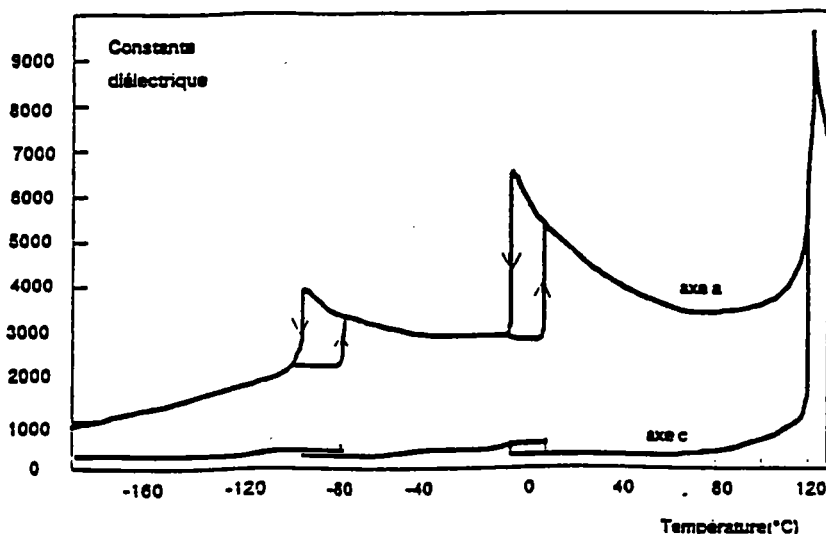


**FIGURE 1-1:** La maille élémentaire de la structure ABO<sub>3</sub>

BaTiO<sub>3</sub> existe sous deux formes cristallographiques: une forme hexagonale non ferroélectrique et une forme pseudocubique de type perovskite, ferroélectrique. Cette dernière a fait l'objet de nombreuses études : sa synthèse est relativement facile (du moins sous la forme polydomaine), et sa structure de type perovskite est simple. Il est ferroélectrique dans une grande gamme de température. C'est donc un matériau qui

se prête particulièrement bien, tant aux investigations expérimentales qu'aux interprétations théoriques. D'autre part, ses propriétés ferroélectriques lui confèrent un grand intérêt pratique pour des applications technologiques diverses: effet électro-optique [ORMANCEY(1987)], propriétés photoréfractives [GODEFROY(1986) , KLEIN(1986) et SCHWARTZ(1986)] , applications diélectriques, piézo-électriques et pyroélectriques.....) et il entre aussi dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques frittés (Condensateurs, céramiques ultrasonores, etc...).

BaTiO<sub>3</sub> présente la même séquence de transitions de phase structurales que le niobate de potassium (KNbO<sub>3</sub>). Ces phases dans l'ordre des températures décroissantes sont cubique, quadratique, orthorhombique et rhomboédrique. Ces transitions de phase ont été détectées de la constante diélectrique (figure 1-2) et par des mesures de la polarisation spontanée tandis que les symétries des différentes phases ont été déterminées par diffraction de rayon X.



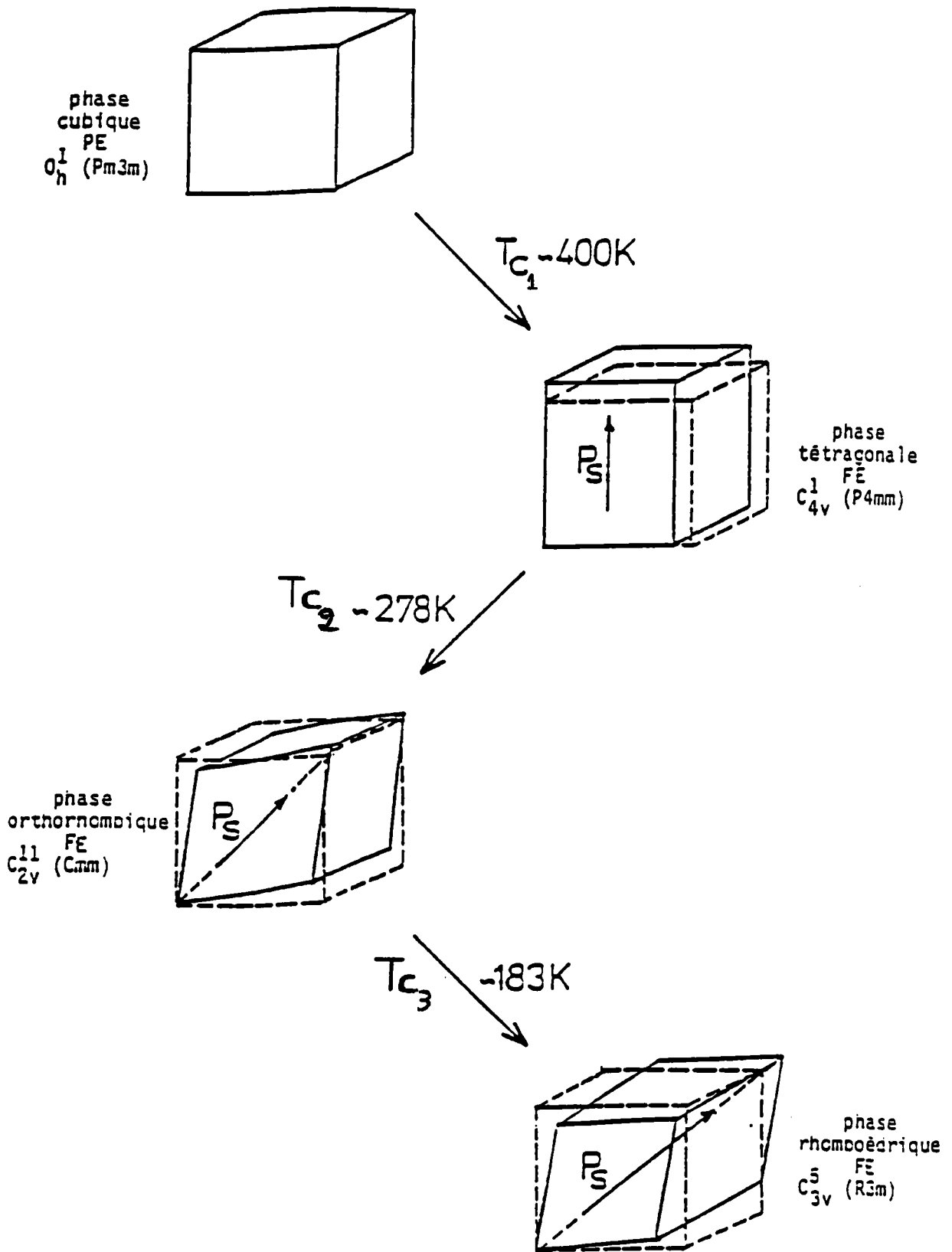
**FIGURE 1-2:** réponse diélectrique de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température.

Ces transitions sont toutes du premier ordre, y compris la transition cubique-quadratique malgré la faible distorsion du réseau qu'elle entraîne; elles sont caractérisées par une hystérésis thermique, l'écart des températures de transition observées par chauffage ou refroidissement étant d'autant plus grand que la transition a lieu à basse température.

### 1.2. Structure de BaTiO<sub>3</sub> dans ses différentes phases :

La température de Curie est de l'ordre de 135°C. En dessous de cette température apparaît une phase polaire à symétrie quadratique (groupe d'espace  $C_{4v}^1$  ( $P_{4mm}$ )), l'axe ferroélectrique étant l'axe d'ordre 4, parallèle à l'une des directions  $\langle 1,0,0 \rangle$  du cube. Cette phase quadratique (tétragonale) est stable jusqu'à 5°C où elle se transforme en une phase de symétrie Orthorhombique (groupe d'espace  $C_{2v}^1$  ( $C_{mm}$ )); la direction de polarisation devient parallèle à l'une des directions  $\langle 1,0,1 \rangle$  de la phase cubique. Enfin, vers -90°C, une troisième transition conduit à une phase rhomboédrique (groupe d'espace  $C_{3v}^5$  ( $R(3m)$ )), l'axe polaire étant dirigé suivant une des directions  $\langle 1,1,1 \rangle$  de la maille cubique.

La figure 1-3 résume la succession de ces phases en montrant les déformations de la maille par rapport au cube de départ ainsi que l'orientation de la polarisation.



**FIGURE 1-3:** les transitions de phases de BaTiO<sub>3</sub>

### 1.3. Ferroélectricité du Titanate de Baryum :

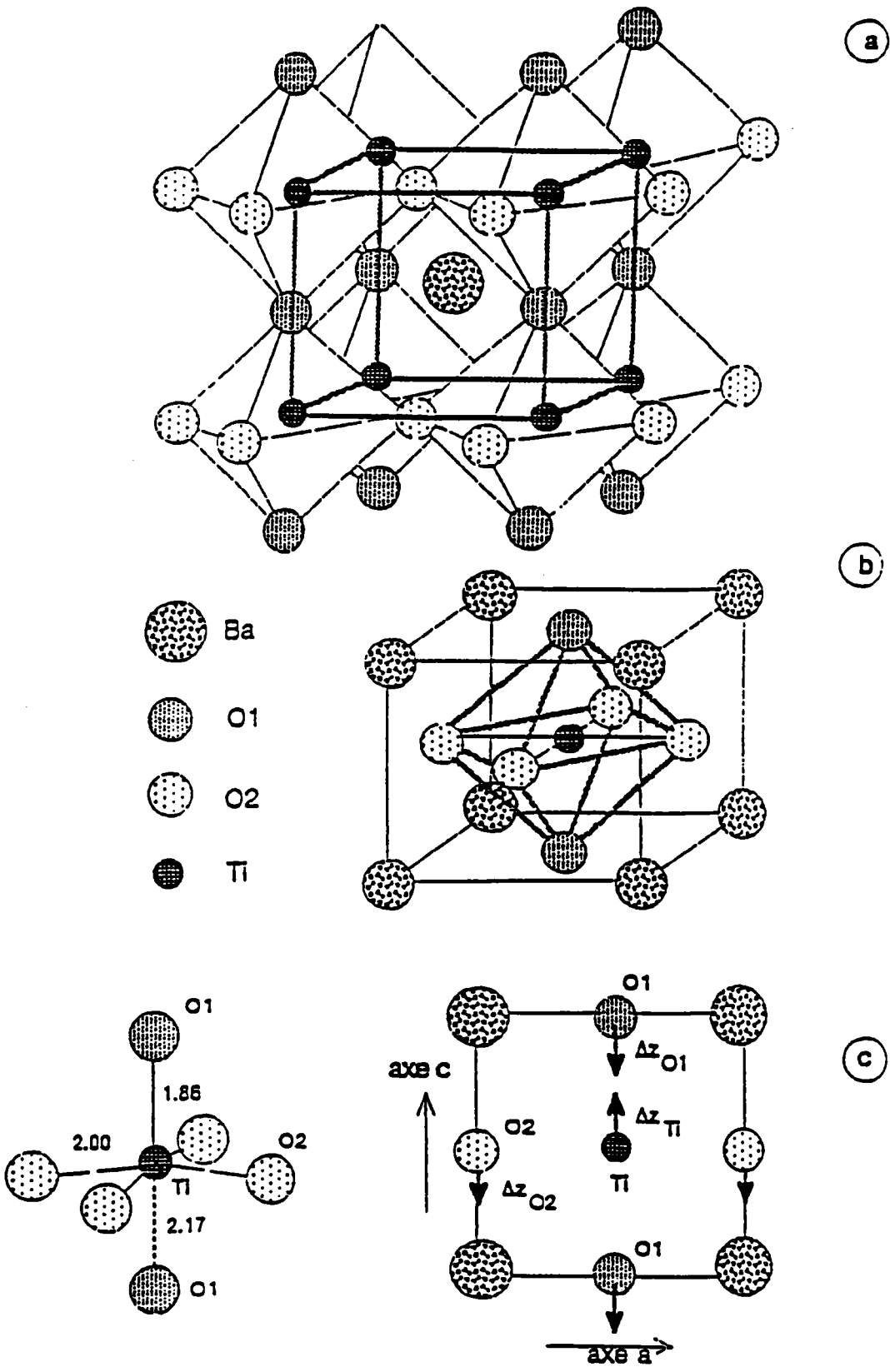
De nombreux calculs [SLATER(1950) , MASSON(1948) , JOYNES(1950)] , avec pour point de départ la relation de CLAUSIUS-MOS OTTI dans laquelle une correction au champ local de Lorentz était apportée, ont été faits pour expliquer la ferroélectricité du Titanate de baryum d'une façon quantitative. Celui qui a rencontré le plus de succès est le calcul de SLATER [SLATER(1950)]. Celui-ci a montré que, dans la polarisation spontanée  $P_s$ , il y avait 2 contributions importantes (figure 1-4) :

- Une contribution due à  $Ti^{4+}$  qu'il chiffrait à 37 %, 31 % étant attribués à la polarisation ionique (déplacement de Ti) et 6 % étant attribués à la polarisation électronique du Titane

- Une contribution due à la polarisabilité électronique des oxygènes, 59 % dus aux oxygènes O1 et 6 % dus aux oxygènes O2 [voir figure 1-4(a)].

FATUZZO et MERTZ [FATOZZO(1967)] ont montré qu'on peut retrouver le modèle de SLATER en introduisant des simplifications dans le modèle de COCHRAN [COCHRAN(1959)].





**FIGURE 1-4:** maille cubique de BaTiO<sub>3</sub> dans la phase paraélectrique:  
 a) origine sur le site titane.  
 b) origine sur le site baryum.  
 c) déformation du tétraèdre.

#### 1.4. LA PREPARATION DES CRISTAUX DE BaTiO<sub>3</sub>

Les mesures optiques dans les cristaux nécessitent des échantillons de bonne qualité optique; nous avons eu la chance lors de nos expériences d'utiliser des cristaux de BaTiO<sub>3</sub> tirés fournis par Monsieur B. JANNOT et fabriqués au laboratoire de physique du solide à Dijon dirigé par Madame Godefroy.

Ces cristaux sont élaborés par la méthode de Czochralski à partir d'un bain contenant un mélange de BaTiO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> où les concentrations relatives en titane et baryum sont respectivement [Ti] = 67 % et [Ba] = 33 %, afin que la température de fusion du bain soit légèrement inférieure à celle du monocristal [G. GODEFROY(1978)] . Le creuset utilisé est en platine "S", pour éviter la pollution du bain.

La pureté des cristaux dépend fortement de celle des produits de départ. Les cristaux les plus purs ont été synthétisés en utilisant une poudre de BaTiO<sub>3</sub> fabriqué par calcination du titanyle-oxalate de baryum de qualité ultra pure (Johnson-Matthey). Ce produit est actuellement fabriqué à partir de tétrachlorure de titane, d'acide oxalique et de chlorure de baryum afin d'obtenir une poudre ayant la bonne stoechiométrie pour Ba et Ti.

#### **PREPARATION DES ECHANTILLONS**

Après orientation aux rayons X, le cristal peut être taillé sous la forme de lames minces ou de cubes, dont les faces sont ensuite polies au papier abrasif puis à la pâte diamantée.

Ces opérations ont pour effet de faire apparaître dans l'échantillon de nombreux domaines ferroélectriques qu'il est possible d'éliminer par application d'une contrainte thermique: chauffage à 900°C dans un four dont le gradient est dirigé suivant la plus grande arête du cristal ou contrainte uniaxiale ou biaxiale perpendiculaire à l'axe polaire, à la température ambiante.

Les échantillons ainsi obtenus sont de très bonne qualité optique ainsi que peut l'attester la très faible diffusion élastique de la lumière qu'ils provoquent par rapport à celle donnée par les cristaux Remeika.

## 2. LE POINT SUR LES ETUDES ANTERIEURES :

### 2.1. LES RESULTATS ANTERIEURS :

L'étude des propriétés vibrationnelles de ce composé constitue une partie essentielle de notre travail que nous développerons davantage par la suite.

#### 2.1.1. RESULTATS OBTENUS PAR APPLICATION DE LA THEORIE DE GROUPE :

Les groupes d'espace étant connus dans les différentes phases, il est possible, en utilisant la théorie des groupes de déterminer le nombre et la symétrie des modes de vibration du réseau. Le tableau T1-1 donne pour chaque phase, le groupe ponctuel, le groupe d'espace et le groupe du site pour chacun des atomes de la maille.

La lecture de ce tableau suggère quelques commentaires:

- Le groupe d'espace des 3 phases ferroélectriques sont des sous-groupes du groupe  $O_h$ , mais ne sont pas des sous-groupes l'un de l'autre.
- Le nombre d'atomes dans la maille (5) étant faible, et la symétrie dans toutes les phases relativement élevée, les atomes occupent toujours des sites de haute symétrie (celle du groupe ponctuel dans le cas des sites Ba et Ti).
- Dans les phases cubique et rhomboédrique, les trois atomes d'oxygène occupent des sites équivalents dans la maille, ce qui n'est pas le cas dans les deux autres phases.

L'étude détaillée des propriétés de symétrie des modes de

vibration dans les phases cubique, Quadratique et Orthorhombique a été effectuée par B. JANNOT [JANNOT(1982)] sur  $\text{BaTiO}_3$  et par M. FONTANA [FONTANA(1979)] sur  $\text{KNbO}_3$ .

Celle-ci permet d'obtenir dans chaque phase, pour chaque vecteur d'onde  $q$ , la décomposition de la représentation mécanique en représentations irréductibles correspondant aux modes de vibration.

Le tableau T1-2 résume les résultats, dans les quatre phases pour le vecteur d'onde nul ( $q = 0$ ). Les tables de corrélation entre les représentations irréductibles des différents groupes ponctuels permettent d'établir la filiation entre les modes des différentes phases. Nous avons associé à chaque phase son activité infra-rouge et (ou) Raman déduites des propriétés de symétrie respectives du moment dipolaire et de la polarisabilité électronique (Poulet 1970).

Trois remarques s'imposent :

- Dans la phase Cubique, les vibrations de type  $F_{2u}$  sont inactives et celles de type  $F_{1u}$  actives en infra-rouge seulement.
- Dans la phase quadratique, parmi les quatre modes de type E actifs en infra-rouge et en Raman, trois sont issus des modes  $F_{1u}$  de la phase Cubique et l'autre est issu du mode "silencieux"  $F_{2u}$ .
- Les 3 vibrations acoustiques sont mises à part puisqu'elle ne sont pas visibles ni en spectroscopie Raman, ni en spectroscopie infra-rouge.

Phase \ Groupe	Groupe Ponctuel	Groupe d'espace	Groupe du site			
			Ba	Ti	O <sub>3</sub>	O <sub>4,5</sub>
Cubique	C <sub>h</sub>	O <sub>h</sub> <sup>1</sup> (Pm3m)	O <sub>h</sub>	O <sub>h</sub>	D <sub>4h</sub>	
Quadratique	C <sub>4v</sub>	C <sub>4v</sub> <sup>1</sup> (P4mm)	C <sub>4v</sub>	C <sub>4v</sub>	C <sub>4v</sub>	C <sub>2v</sub>
Orthorhomb.	C <sub>2v</sub>	C <sub>2v</sub> <sup>14</sup> (Pmm2)	C <sub>2v</sub>	C <sub>2v</sub>	C <sub>2v</sub>	C <sub>s</sub>
Rhomboédr.	C <sub>3v</sub>	C <sub>3v</sub> <sup>1</sup> (P3m1)	C <sub>3v</sub>	C <sub>3v</sub>	C <sub>s</sub>	

**TABLEAU T1-1:** Les groupes de symétrie de BaTiO<sub>3</sub>

Phase	Groupe ponctuel	Vibrations optiques	Vibrations acoustiques
Cubique	O <sub>h</sub>	$\overbrace{3F_{1u}^{\bullet}}$ $\overbrace{F_{2u}}$	$\overbrace{F_{1u}}$
Tétraгонаle	C <sub>4v</sub>	$\overbrace{3A_1^+}$ $\overbrace{3E^+}$ $\overbrace{E^+}$ $\overbrace{B_1^{\blacktriangle}}$	$\overbrace{A_1}$ $\overbrace{E}$
Orthorhombique	C <sub>2v</sub>	$\overbrace{3B_2^+}$ $\overbrace{3A_1^+}$ $\overbrace{3B_1^+}$ $\overbrace{A_1^+}$ $\overbrace{B_1^+}$ $\overbrace{A_2^{\blacktriangle}}$	$\overbrace{B_2}$ $\overbrace{A_1}$ $\overbrace{B_1}$
Rhomboédrique	C <sub>3v</sub>	$\overbrace{3A_1^+}$ $\overbrace{3E^+}$ $\overbrace{E^+}$ $\overbrace{A_2}$	$\overbrace{A_1}$ $\overbrace{E}$

**TABLEAU T1-2:** Symétries des modes propres de vibration et leurs activités optiques:

- : activité infra-rouge
- † : activité infra-rouge et Raman
- ▲ : activité Raman seul

### 2.1.2. RESULTATS OBTENUS PAR DIFFUSION RAMAN

Le titanate de baryum et le niobate de potassium ( $\text{KNbO}_3$ ) présentant la même séquence de transitions de phase, sont deux cristaux ferroélectriques parmi les plus étudiés. Les propriétés dynamiques de ces deux corps sont très voisines et d'un point de vue expérimental, complémentaires, car alors que la phase orthorhombique de  $\text{BaTiO}_3$  n'a pas été étudiée, la phase similaire de  $\text{KNbO}_3$  existe à température ambiante et a été étudiée en détail par diffusion Raman [Quittet(1973), Fontana(1985)]. C'est le contraire en ce qui concerne la phase quadratique qui a été largement étudiée pour  $\text{BaTiO}_3$  et beaucoup moins pour  $\text{KNbO}_3$ .

Barker(1964), Rimai(1968) et Fleury(1971) ont étudié les spectres Raman des modes de vibration dans la phase quadratique. Ensuite Parsons(1967) et Didomenico(1967) se sont focalisés sur l'effet de la polarisation ainsi que sur l'évolution du mode superamorti  $E(\text{TO}_1)$  dans la même phase en fonction de la température.

Loose(1974) a travaillé sur l'influence de la Rayleigh proche de la transition de phase paraelectrique-ferroélectrique de  $\text{BaTiO}_3$ . Ensuite l'étude plus détaillée des différentes configurations de la phase quadratique et l'énumération de tous les modes de vibrations de  $\text{BaTiO}_3$  dans cette phase a été réalisée par Burns(1974) et Scalabrin(1977). Enfin Sokoloff(1988-89) a analysé les spectres basse fréquence en tenant compte des phénomènes de relaxation que nous allons également développer par la suite.

### 2.1.3. REFLECTIVITE INFRA-ROUGE (IR):

L'intérêt de la diffusion Raman se situe, outre sa facilité de mise en oeuvre, dans le fait que l'on obtienne directement les paramètres, fréquence et amortissement, des modes de vibration étudiés. Cette méthode est toutefois limitée par les règles de sélection qui interdisent quelquefois l'observation de modes intéressants, comme les modes polaires des cristaux perovskites. Par contre ces modes sont observables par l'absorption infra-rouge dont les règles de sélection sont souvent complémentaires de celles utilisées pour la diffusion Raman. En fait, l'absorption infra-rouge nécessite des cristaux assez minces, difficiles à préparer; ceci lui fait souvent préférer les mesures de réflectivité infra-rouge. Nous ne commenterons pas ici la méthode expérimentale, puisque seuls quelques spectres de réflexion sont reproduits dans ce mémoire. Les fréquences des modes sont obtenues d'une façon indirecte, soit après une transformation de KRAMERS-KRONIG, soit par comparaison de la courbe expérimentale à la réflectivité calculée à partir d'un modèle.

Dans ce cas, l'exploitation des résultats expérimentaux s'effectue en réalisant un ajustement entre le spectre de réflexion obtenu et un spectre théorique calculé à partir d'un modèle dans lequel on donne à la forme diélectrique la forme factorielle [Gervais (1980)] dans le cas de phonons seuls :



$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_j \frac{\Omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj}\omega}{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}\omega} \quad (1-2)$$

Ce modèle implique donc deux paramètres ajustables par mode transverse (TO) ou longitudinal (LO): sa fréquence ( $\Omega$ ) et son amortissement ( $\gamma$ ). La relation entre le facteur de réflexion  $R(\omega)$  et la fonction diélectrique est déduite de la relation de Fresnel:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (1-3)$$

Cette méthode permet d'obtenir des paramètres plus précis que ceux déduits de l'analyse de KRAMERS-KRONIG [GERVAIS (1974)].

Spitzer(1962) et Barker(1964) ont étudié les spectres de réflectivité IR en développant la théorie de dispersion IR.

Le travail du groupe d'Orleans [Luspin(1979), Servoin(1980) et Gervais(1984)] à fait autorité en la matière par les résultats qui y figurent. Ils ont énuméré les différents modes de vibration de  $BaTiO_3$  dans sa phase Quadratique et cubique et se sont focalisés sur l'évolution du mode mou en entreprenant des études dans la phase paraélectrique de ce composé où les modes de vibrations sont seulement actifs

infrarouge. Ce ci leur a permis d'analyser le comportement de ce mode ferroélectrique sur une gamme de température d'environ 1000 degrés.

Les différents résultats ont été rassemblés sous la forme de tableau (T1-3) [Servoin(1980)], auxquels il convient d'ajouter le mode  $B_1$  actif seulement en diffusion Raman situé vers  $303 \text{ cm}^{-1}$

**TABLEAU T1-3:** fréquence des modes de vibration de BaTiO<sub>3</sub> au centre de la zone de Brillouin en phase quadratique [Servoin(1980)].

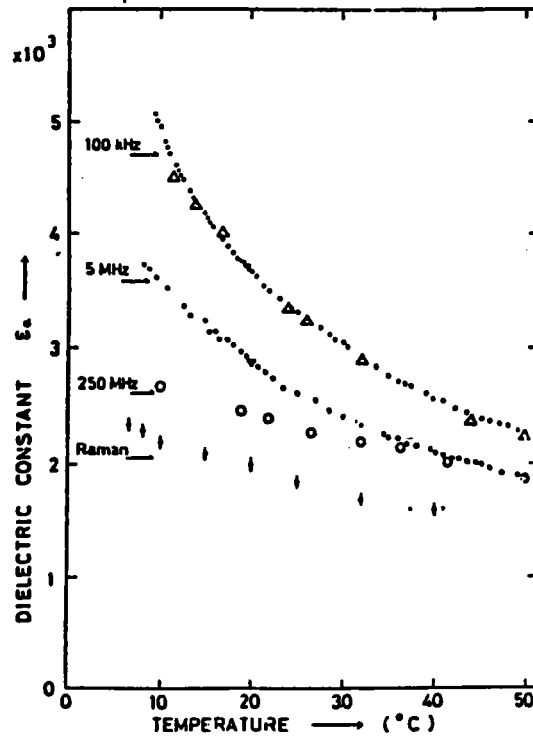
MODES	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
E(T01)	33.8	12	34	34	36	38	35		
A1(T01)						178	180	178	
E(T02)	183	182	183	183	180	180	182		
E(L02)		180			180	180	180		
A1(L02)						189	187	190	189
A1(T01)						276	280	283	270
E(T04)					305	308	306		
E(L04)						308	306		
E(L01)		463			463	466	465		
A1(L01)						471	469		475
E(T03)	510	491	510	500	518	498	482		
A1(T03)						515	507	526	520
E(L03)		735				722	706		
A1(L03)						725	729		717

- (1): SPITZER et al(1962) (IR)      (6): SCALABRIN et al(1977) (RAMAN)  
(2): BALLANTYNE(1964) (IR)      (7): SERVOIN et al(1980) (IR)  
(3): BARKER et al(1964) (IR)      (8): BURNS (1973) (POLARITON)  
(4): BARKER (1966) (IR)      (9): CHAVES et al(1974) (RAMAN)  
(5): DIDOMENICO et al(1968) (RAMAN)

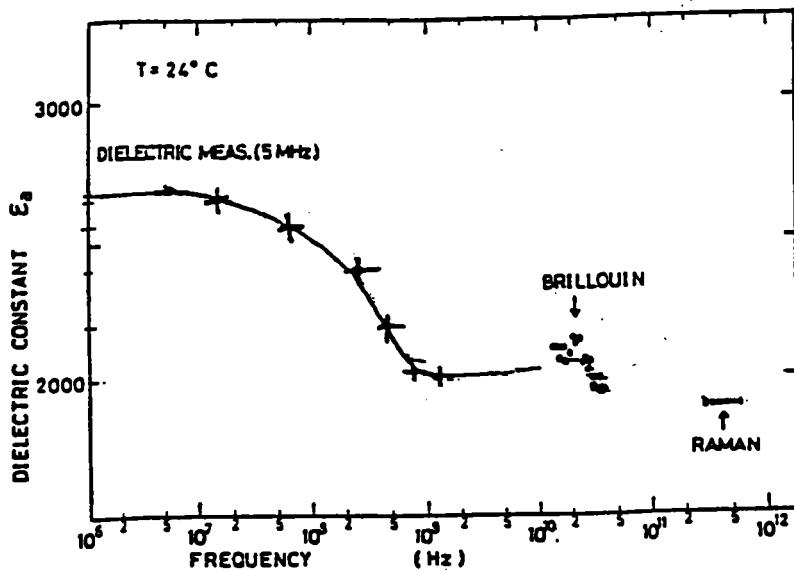
#### 2.1.4. RESULTATS OBTENUS PAR MESURES DIELECTRIQUES

Plusieurs études ont été réalisées pour déterminer les propriétés diélectriques de  $\text{BaTiO}_3$  en particulier Benedict(1958) et Wemple(1968). Ce dernier a réalisé des mesures de la constante diélectrique le long de l'axe a,  $\epsilon_a$ , aux fréquences 100KHz et 250MHz en fonction de la température. Les résultats obtenus par Tominaga(1976) sont représentés sur la figure (1-5) et comparés à ceux de Wemple(1968). On remarque une dispersion diélectrique importante en fonction de la fréquence. D'autre part à l'aide de la spectroscopie de diffusion de Brillouin, Tominaga(1980) a également déterminé la valeur de  $\epsilon_a$  à 10GMz. La figure 1-6 (Tominaga1980) résume les valeurs de  $\epsilon_a(\omega)$  dans la région de fréquences entre 1MHz et 1THz. On remarque dans un premier temps que les mesures Brillouin, nous donnent une constante diélectrique supérieure à celle donnée par diffusion Raman. Ceci indique l'existence d'un mécanisme autre que phononique dans la contribution à la constante diélectrique. En deuxième lieu, on remarque que la relation de L.S.T sous la forme classique suivante ne peut pas s'appliquer ici puisque la constante diélectrique statique  $\epsilon_a(0)$  est différente de  $\epsilon(LST)$  calculée à partir des fréquences des modes :

$$\epsilon(0) = \epsilon(\infty) \prod_j \frac{\Omega_{L0j}^2}{\Omega_{T0j}^2} \quad (1-4)$$

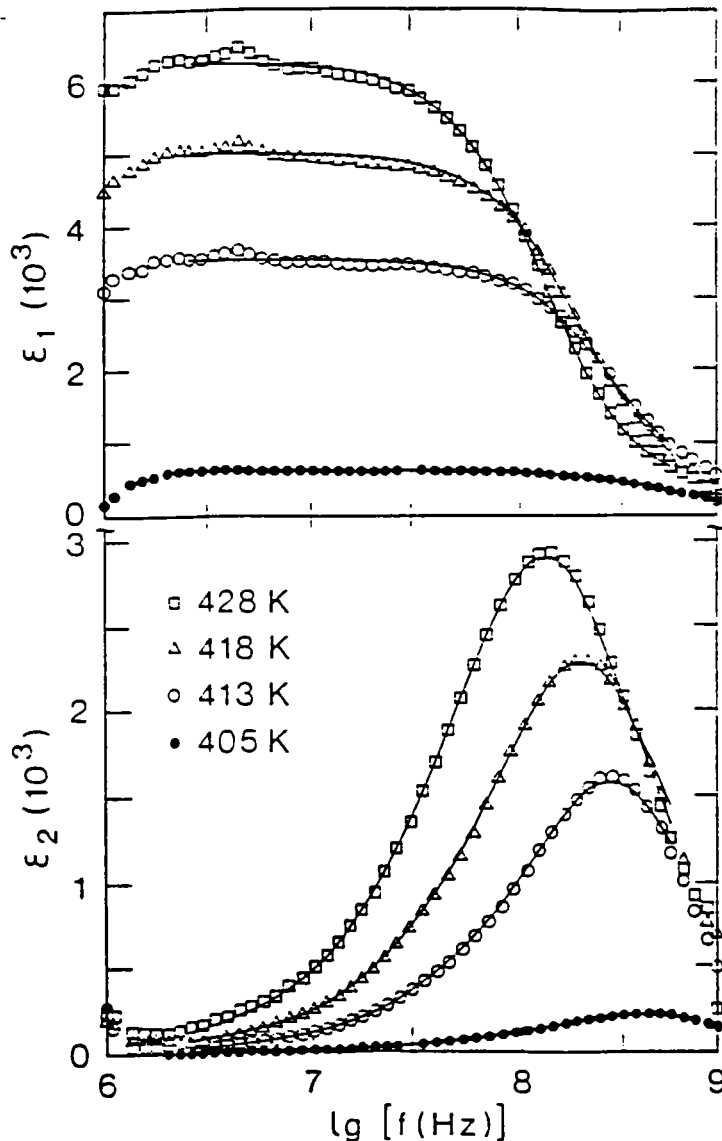


**FIGURE 1-5:** Dépendance en température de la constante diélectrique  $\epsilon_a$  à 100KHz [les points (Tominaga1976), triangle (Wemple(1968))], à 5MHz [Tominaga(1976)], 250MHz [cercle ouvert, Wemple(1968)] et domaine Raman [Tominaga(1975)]



**FIGURE 1-6:** Dépendance en fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon_a$ . les cercles pleins sont les valeurs obtenues par les données de diffusion Brillouin en utilisant la théorie de couplage piezoelectrique. Les valeurs à 5MHz [Wemple(1968)], 250MHz [Vacher(1972)], et dans la région Raman [Wemple(1968)] sont aussi données.

Sur la figure 1-7 on représente les mesures récentes de la constante diélectrique obtenues dans la phase cubique par Maglione(1989). Ce dernier montre que le maximum de susceptibilité diélectrique dans BaTiO<sub>3</sub> provient d'un mode de relaxation de fréquence 200MHz à la température Tc<sub>1</sub>. Il associe cette relaxation au saut des ions Ti. Ces résultats seront repris et commentés dans le chapitre 4. Ils fournissent en phase cubique la première preuve directe de la dispersion diélectrique constatée par Tominaga.



**FIGURE 1-7:** susceptibilité diélectrique de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la fréquence pour différentes température dans la phase cubique.

### 2.1.5. RESULTAS OBTENUS PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

Nous reportons ici les éléments essentiels permettant d'interpréter les mesures RPE et nous résumons les résultats obtenus sur BaTiO<sub>3</sub>.

#### a) Elements de RPE.

Un spectre de résonance paramagnétique est en général assez compliqué. Il est formé de raies dues à différentes transitions électroniques et, du fait de l'interaction avec le moment nucléaire, ces raies peuvent à leur tour être décomposées en plusieurs composantes. Pour permettre l'interprétation des résultats expérimentaux, on fait appel à la notion d'hamiltonien de spin [Abragam(1971)].

Dans sa forme la plus générale, l'hamiltonien de spin comporte un grand nombre de termes qui représentent l'interaction Zeeman entre les spins électroniques et le champ magnétique extérieur, les décompositions des niveaux provoqués par les effets indirects du champ cristallin (structure fine), l'interaction du spin électronique avec le spin nucléaire du noyau (interaction hyper fine) ou de noyaux voisins (interaction super-hyper fine), ou de moments quadripolaires (interaction quadripolaire électrique), et enfin l'interaction Zeeman entre les moments nucléaire et le champ magnétique :

$$H = H_{ze} + H_f + H_{hf} + H_{shf} + H_{zn} + H_q \quad (1-5)$$

Quand intervient le phénomène de résonance, on induit des transitions entre deux niveaux: l'un des niveaux se

peuple, l'autre se dépeuple. En l'absence d'autres échanges, une fois le niveau inférieur complètement dépeuplé, on ne pourrait plus induire de transitions: c'est le phénomène de saturation. En fait, les électrons ne restent pas dans un état excité mais cèdent une partie de leur énergie au système et retombent sur leur niveau fondamental.

Le transfert d'énergie se fait soit au profit du réseau, soit au profit des moments dipolaires magnétiques voisins du système résonnant.

#### a-1. Temps de relaxation spin-réseau $T_1$

L'énergie absorbée par l'ion paramagnétique est transférée au réseau par des couplages spin phonon.  $T_1$  est la durée de vie moyenne d'un état de spin. Ce temps de relaxation est très fortement dépendant de la température (comme l'amplitude des vibrations de réseau) et décroît toujours avec celle-ci.

#### a-2. Temps de relaxation spin-spin $T_2$

L'énergie absorbée par l'ion paramagnétique est transférée à un dipole magnétique voisin par un couplage spin-spin.

Généralement on a  $T_1 \gg T_2$ .

Un temps de relaxation trop court entraîne un élargissement de la raie de résonance. C'est ainsi que le signal d'un ion tel que  $T_1$  est en général indétectable à température ambiante car les raies sont trop larges par suite d'un temps  $T_1$  trop court. Un temps de relaxation trop long entraîne une saturation du signal de résonance.



## b) RESULTATS OBTENUS SUR BaTiO<sub>3</sub>.

Les mesures RPE réalisées sur BaTiO<sub>3</sub> par Müller(1983-85-86-87) ont permis de discuter le comportement displacif (mode mou) opposé à celui ordre/désordre (relaxateur). Les expériences récentes localisent probablement le site Ti à l'aide de la résonance paramagnétique de  $F_e^{3+}$  et  $M_n^{4+}$ . Ces expériences prouvent un comportement ordre-désordre important. La résonance paramagnétique électronique de  $M_n^{4+}$  est détectée (sur un site  $T_i^{4+}$ ) dans la phase rhomboédrique le long des axes  $\langle 111 \rangle$  [Müller(1987)].

D'autres études ont contribué à la compréhension du mécanisme de transition de phases par exemple : diffusion hyper Raman [Inoue(1983) et Vogt(1982)] spectroscopie neutronique, [Harada(1970), Shirane(1970)] polaritons [Burns(1972), Heiman(1974)].

### 2.2. PROBLEMES QUI SUBSISTENT

On pourrait ainsi conclure que la dynamique de BaTiO<sub>3</sub> est bien comprise si on se réfère au nombre d'études effectuées. En fait ce n'est pas totalement le cas.

En 1960, un modèle de "mode mou" (Cochran 1960) fut proposé dans lequel, les composantes d'un mode phonon cubique de basse fréquence deviennent successivement instables et conduisent à un déplacement de la position d'équilibre de l'ion Ti à l'intérieur de la cellule élémentaire; ce déplacement rend ainsi compte de la direction de la polarisation dans chaque phase. Les études spectroscopiques montrent qu'un phonon de centre de zone diminue en fréquence

lorsque chacune des transitions de phase est approchée [Burns(1974), Scalabrin(1977)]. Cependant, beaucoup d'études présentent des résultats incompatibles avec le modèle du "mode mou":

La première de celles-ci provient des mesures de rayons X (Comes et al 1968) : des séries de plans (100) de diffusion diffuse sont observées dans toutes les phases sauf la phase rhomboédrique. Ce résultat est tout à fait inattendu pour un cristal ordonné. A partir de ces résultats, Comes et al ont suggéré une description de la transition de phase basée sur l'existence d'un désordre statique local. Dans le cadre de ce modèle, toutes les phases, sauf la phase rhomboédrique, sont partiellement désordonnées; le désordre provenant de plusieurs orientations statistiques possibles de l'ion central Ti sur l'un des huit emplacements qui sont situés hors du centre le long de différentes directions  $\langle 111 \rangle$ .

Toutefois les plans de diffusion diffuse peuvent aussi être interprétés comme une conséquence de la forte anisotropie de la branche phonon TO d'énergie la plus basse en fonction de la direction du vecteur d'onde (Huller 1968).

**La réflectivité IR (Luspin 1980) et les études Raman (Burns 1978) montrent :**

- Qu'il existe un phonon mou dans la phase cubique mais celui-ci présente une fréquence élevée à la transition C-Q.
- Ce phonon mou, dans la phase quadratique, voit sa fréquence augmenter quand la température s'approche de la phase cubique.

Le phonon mou ne peut donc expliquer à lui seul la divergence observée dans  $\epsilon(0)$  selon:

$$\epsilon(0) = \frac{C}{|(T - T_0)|} \quad (1-6)$$

En fait il existe un écart entre les valeurs de  $\epsilon(LST)$  déduites de la relation de L.S.T en utilisant des fréquences des phonons et la valeur mesurée directement par des techniques de capacitance [ $\epsilon_{exp}(\omega)$ ] [Tominaga(1980)].

Les profils hyper-Raman peuvent être ajustés de la même façon par un oscillateur très amorti [Vogt(1982)] ou par un relaxateur [Inoue(1983)]. Par contre les mesures diélectrique [Maglione(1989)] comme les résultats RPE [Müller(1987)] montrent l'existence d'un relaxateur. Il semble donc difficile d'interpréter les résultats expérimentaux à l'aide d'un phonon mou seul ou d'un mécanisme ordre/désordre seul (relaxateur)

### 3. LE CADRE DE NOTRE ETUDE

Le débat sur la nature des transitions dans  $BaTiO_3$  est donc encore ouvert. Le tableau suivant résume les différents travaux réalisés sur  $BaTiO_3$  entre 1948 et 1990 et les interprétations qui en découlent.

Auteurs	Année	Type de mesures	conclusion
Mason et al	1948	Raman	ordre/désordre
Spitzer et al	1962	Raman	mode mou (m.m)
Barker et al	1964	Raman	mode-mou (m.m)
Comes et al	1968	Rayon X	ordre/désordre
Harada et al	1971	Neutron	mode-mou (m.m)
Quittet et al	1973	Raman	ordre/désordre
Luspin et al	1980	Infra-Rouge	saturation du m.m
Vogt et al	82-85	hyper-Raman	mode suramorti
Inoue et al	81-85	hyper-Raman	m.m-o/d
Kozlov	84-85	Ondes micro.	à $T_C$ relaxateur
Müller	86-87	R.P.E	ordre/désordre
Sokoloff	1988	Raman	ordre/désordre
Maglione	1989	Mesures diélectr.	ordre/désordre

Bien que de nombreuses études aient été réalisées par spectroscopie Raman certains points restent encore obscurs et les propriétés dynamiques font encore l'objet de certaines controverses dans l'interprétation des spectres Raman de  $BaTiO_3$  (tableau T-4).

Aucun auteur jusqu'à présent n'a pu montrer l'existence d'un pic central provenant de relaxation d'une façon concrète. Ceci explique l'utilité de cette nouvelle investigation des mesures de diffusion Raman dans les différentes phases de  $BaTiO_3$ .

**LES BUTS DE NOTRE ETUDE SONT LES SUIVANTS :**

1°) Etudier la possibilité d'observation d'un pic central par diffusion de lumière.

2°) Réaliser une compatibilité entre les résultats diélectriques et ceux issus de la diffusion Raman avec d'autres résultats expérimentaux obtenus indépendamment tels que les mesures IR et les mesures RPE.

3°) Présenter un modèle permettant d'expliquer le mécanisme de transitions de phase dans  $\text{BaTiO}_3$ .

D'autre part, puisque  $\text{BaTiO}_3$  présente des coefficients électro-optiques (E/O).

4°) Comprendre l'origine physique des propriétés E/O à l'aide d'un modèle tenant compte de l'activité Raman et de la dispersion diélectrique.

## **CHAPITRE 2**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN OEUVRE**

## **INTRODUCTION**

Le but de ce chapitre est de présenter brièvement les techniques expérimentales utilisées dans cette étude, à voir la spectroscopie d'impédance complexe et la spectroscopie de diffusion Raman. Préalablement nous situons ces méthodes particulières dans un cadre plus général des techniques spectroscopiques que l'on peut rencontrer.

## 1. INTERACTIONS RAYONNEMENT-MATIERE

A l'origine, les méthodes Spectroscopiques étaient limitées à l'étude du spectre émis, absorbé ou diffusé par les milieux matériels. Peu à peu, cette définition s'est élargie à des domaines de radiations quelconques, de sorte que les phénomènes physiques concernés peuvent être très différents comme nous verrons dans un bref paragraphe. Il est possible de distinguer deux grandes familles de Spectroscopies, suivant que l'interaction du milieu matériel étudié a lieu avec le champ électrique ou le champ magnétique de l'onde incidente.

Les différentes techniques de spectroscopie mettent en jeu l'interaction entre un rayonnement et le matériau à étudié. Le rayonnement est en général électromagnétique mais cela peut être aussi l'onde associée à un corpuscule (électron, neutron). Dans tous les cas, il est possible de décrire le système précédent (rayonnement-matière), dans le cadre de la mécanique quantique par un hamiltonien [Jules(1989)].

Dans le cas d'un électron (de masse  $m$ , de charge  $q$  et situé à une distance  $r$  du noyau) interagissant avec une onde électromagnétique, cet hamiltonien a la forme [Cohen(1977)]:

$$H = \frac{1}{2m} [\bar{P} - q\bar{A}(r,t)]^2 + V(r) - \frac{q}{m} \bar{S} \cdot \bar{B}(r,t) \quad (2-1)$$

où  $P$  est l'opérateur quantité de mouvement

$A(r,t)$  est l'opérateur associé au potentiel vecteur,

$B(r,t)$  est l'opérateur associé au champ magnétique.



Cet hamiltonien peut s'écrire aussi :

$$H = H_0 + W(t) \quad (2-2)$$

où:

$$W(t) = -\frac{q}{m} \bar{P} \bar{A}(r,t) - \frac{q}{m} \bar{S} \bar{B}(r,t) + \frac{q^2}{2m} [\bar{A}(r,t)]^2 \quad (2-3)$$

est l'hamiltonien d'interaction avec l'onde incidente. Les solutions de l'équation de Schrödinger permettent d'accéder aux états d'énergie du système. Nous n'allons pas résoudre cette équation, nous nous contenterons seulement de donner la signification physique des termes d'interactions. Les deux premiers termes de la perturbation dépendent littéralement de  $A(r,t)$  et de  $B(r,t)$ .

Les puissances des sources électromagnétiques sont généralement suffisamment faibles pour que l'on puisse négliger le troisième terme ( quadratique en  $A(r,t)$  ).

Nous écrivons:

$$W(t) = W_I(t) + W_{II}(t) \quad (2-4)$$

avec

$$W_I(t) = -\frac{q}{m} \bar{P} \bar{A}(r,t) \quad \text{Perturbation dipolaire électrique} \quad (2-5)$$

$$W_{II}(t) = -\frac{q}{m} \bar{S} \bar{B}(r,t) \quad \text{Perturbation dipolaire magnétique} \quad (2-6)$$

**Transition dipolaire électrique:**  $W_I$  caractérise l'interaction entre le champ électrique oscillant et les moments dipolaires électriques de la matière.

**Transition dipolaire magnétique:**  $W_{II}$  Caractérise l'interaction du champ magnétique oscillant avec les moments

dipolaires magnétiques de la matière.

On peut montrer [Cohen(1977)] que dans les domaines hertzien et optique on a :

$$\frac{W_{\parallel}}{W_{\perp}} = \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad a_0 \text{ rayon de l'atome de Bohr} \quad (2-7)$$

de sorte que les transitions dipolaires magnétiques ne seront visibles qu'en l'absence de transition dipolaire électrique.

Il est donc possible d'après ce que nous venons de voir, de distinguer deux processus physiques différents suivant les énergies mises en jeu (donc de la fréquence du rayonnement  $E = h\nu$ ). Il sera possible "d'exciter" de manière sélective certains phénomènes et d'accéder ainsi aux processus décrits précédemment.

La figure 2-1 résume les principales spectroscopies [Jules(1989)].

Domaine spectral	Longueur d'onde ou fréquence	Energie $\Delta E$	Phénomènes mis en jeu	Spectroscopies
B. fréquences	$10^{-3}$ à $10^6$		Relaxations de charges d'espace Relaxations dipolaires	Impédance complexe
radiofréquences	$\nu = 100$ Mhz $\lambda = 3$ m	$10^{-7}$ eV	Effet Zeeman Nucléaire couplages quadrupolaires	Résonance Magnétique Nucléaire Résonance Quadrupolaire Nucléaire
hyperfréquences	$\nu = 10^4$ MHz $\lambda = 1$ cm	$10^{-4}$ eV	Effet Zeeman Electronique	Résonance Paramagnétique Electronique
micro-ondes	$\lambda = 1$ mm	$10^{-3}$ eV $10$ cm <sup>-1</sup>	Rotation des molécules gazeuses	spectroscopie de rotation
infra-rouge	$\lambda = 50$ à $2,5$ nm	$0,1$ eV $200-4000$ cm <sup>-1</sup>	vibrations moléculaires	Absorption infra-rouge Diffusion Raman
visible-UV	$\lambda = 0,8 - 0,4$ nm $0,4 - 0,1$ nm	$1$ eV $10^4$ cm <sup>-1</sup>	transitions électroniques	Spectroscopie électronique Fluorescence Absorption atomique
UV lointain	$\lambda = 500$ Å	$21$ eV	ionisation des couches de valence	spectroscopie de photoélectrons
rayons X	$\lambda = 10$ Å	$10^3$ eV	ionisation des couches internes	Absorption X, fluorescence X effet Auger
rayons $\gamma$	$\lambda = 10^{-2}$ Å	$10^4$ eV	transitions nucléaires	Spectroscopie Mössbauer

Figure 2.1: tableau des principales spectroscopies

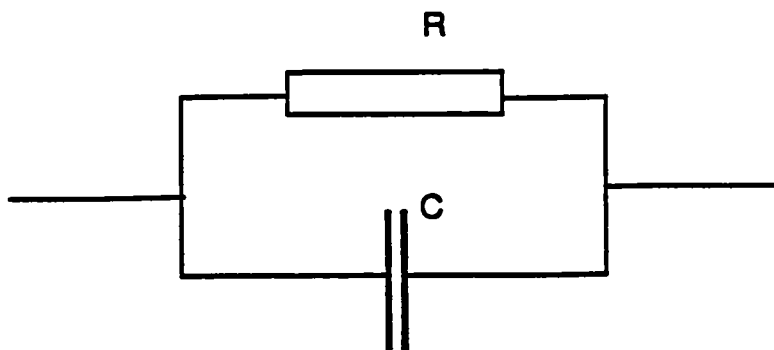
**2. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE COMPLEXE.**

**2.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

Les mesures diélectriques présentées dans ce mémoire ont été faites à Dijon. Le dispositif expérimental est constitué d'un four permettant de monter jusqu'à 200°, d'un impédancemètre HP 4192 A et d'un dispositif d'acquisition et de stockage des données (fig.2-2).

L'impédancemètre fournit la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance constitué par l'échantillon (ainsi que de la cellule). Pour "tirer" de ces résultats la permittivité complexe, il est nécessaire de faire appel à un modèle.

Prenons le cas simple où l'on néglige les phénomènes d'interfaces. L'échantillon peut être présenté simplement par le schéma équivalent suivant :



**FIGURE 2-3:** schéma équivalent de l'échantillon, où C est la partie purement capacitive et R la partie résistive (conduction).

L'expression la plus générale de la permittivité complexe est:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

$$\epsilon^* = \epsilon - j\sigma/\omega$$

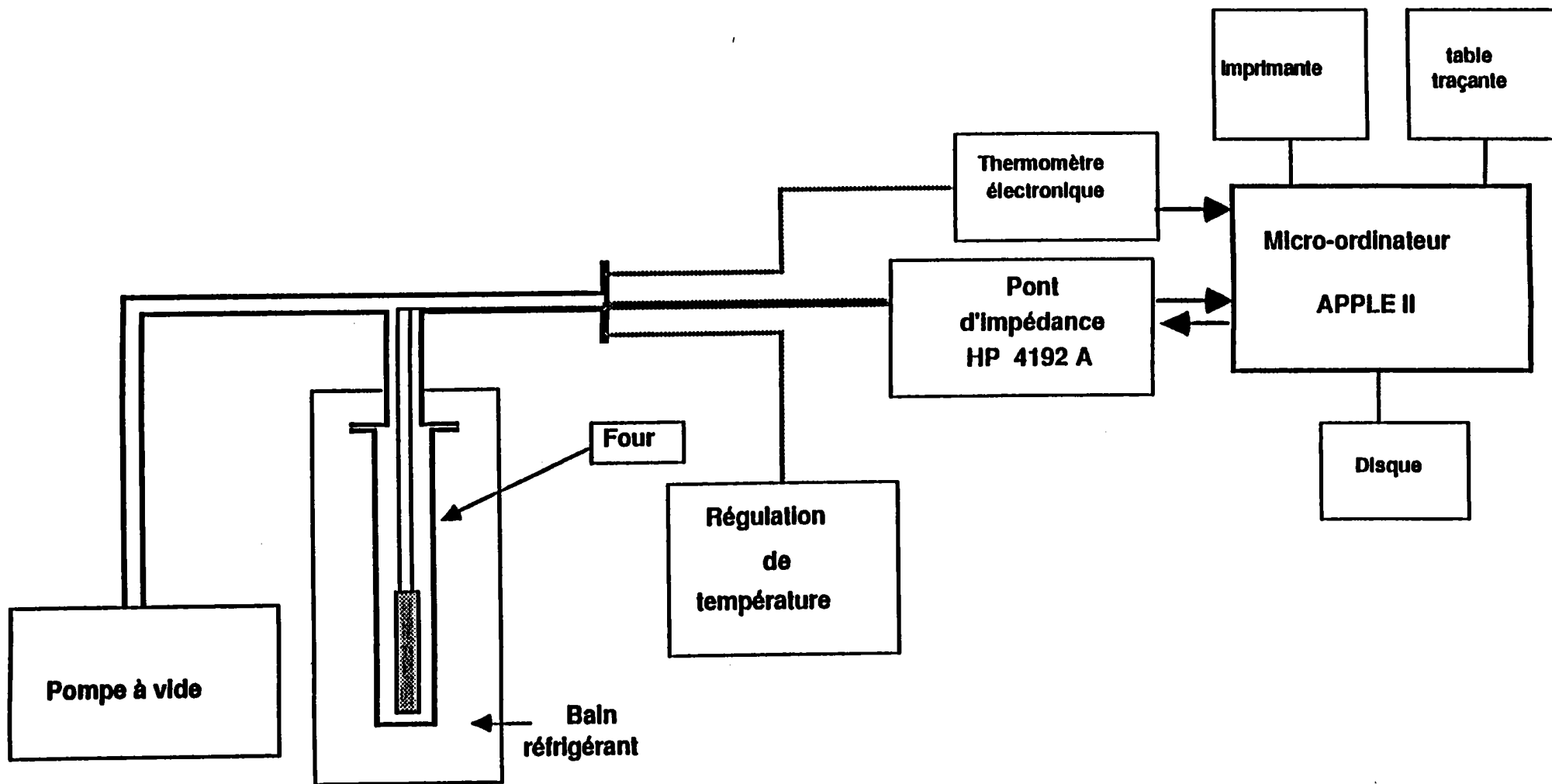


Figure 2.2: schéma de principe de la mesure d'impédance complexe

où

$\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité complexe.

$j$  : est la densité du courant

$\sigma$  : est la conductivité du milieu

$\omega$  : étant la fréquence de la tension appliquée

Le terme dissipatif est communément représenté par :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon} \quad (2-9)$$

L'impédance équivalente du circuit de la figure 2-3 est donnée par :

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + jC\omega \quad (2-10)$$

que l'on peut encore écrire en faisant intervenir une capacité complexe :

$$\frac{1}{Z^*} = jC^*\omega \quad \text{avec} \quad C^* = \frac{\epsilon_0 S}{e} (\epsilon' - j\epsilon'') \quad (2-11)$$

$$\frac{1}{Z^*} = \omega \frac{\epsilon_0 S}{e} (j\epsilon' + \epsilon'') = \frac{1}{R} + jC\omega \quad (2-12)$$

En identifiant partie réelle et imaginaire :

$$\epsilon' = \frac{e C}{\epsilon_0 S} \quad (2-13)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{RC} \frac{e}{\epsilon_0 S} \quad (2-14)$$

où  $e$  et  $s$  sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon.  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

De la mesure de la capacité et du facteur perte  $\operatorname{tg} \delta$ , on peut déduire  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

## 2.2. EQUATION DE DEBYE

On peut montrer que la permittivité complexe en régime sinusoidal s'écrit :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha(t) e^{i\omega t} dt \quad (2-15)$$

Debye suppose que la fonction d'amortissement (réponse du système) à basse fréquence est une fonction exponentielle du temps :

$$\alpha(t) = \frac{1}{\tau} \exp -\frac{t}{\tau} \quad \tau \text{ étant le temps de relaxation} \quad (2-16)$$

En reportant dans l'expression de  $\epsilon^*$ , on obtient l'équation de Debye :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2-17)$$

d'où l'on peut tirer à basse fréquence la partie réelle et imaginaire de  $\epsilon^*$ :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-18)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-19)$$

### 3. SPECTROSCOPIE RAMAN

#### 3.1. DIFFUSION RAMAN DANS LES CRISTAUX

Un échantillon de matière qui reçoit un faisceau de lumière monochromatique de fréquence  $\nu_i$  et de vecteur d'onde  $k_i$  diffuse dans toutes les directions.

L'analyse spectrale montre que la lumière diffusée n'est plus monochromatique et qu'elle comporte un certain nombre de raies symétriquement réparties par rapport à une raie centrale très intense correspondant à cette diffusion  $\nu_i$ .

- La raie centrale est due à la diffusion Rayleigh (diffusion élastique).

- De part et d'autre de cette raie, mais dans son voisinage immédiat ( $\Delta\nu < 1\text{cm}^{-1}$ ) se trouve un spectre de raies très fines dues à l'effet Brillouin.

- Enfin pour des écarts de fréquence plus grands, se trouvent des raies plus larges constituant l'effet Raman.

Tous les spectres sont symétriques par rapport à la fréquence centrale  $\nu_i$ , mais les intensités de deux raies symétriques sont différentes, celles des côtés de basse fréquences étant plus intenses que leurs symétriques. La diffusion Raman et Brillouin sont des diffusions inélastiques qui résultent d'un échange d'énergie et de moment entre le rayonnement incident et l'échantillon. Les quantités d'énergie mises en cause sont en général trop faibles pour modifier un état stationnaire électronique de la matière (pour l'effet Raman, les changements de fréquence sont en



général tels que  $\Delta\nu/\nu_i < 0.1$  )

L'énergie et le moment sont donc transférés aux vibrations des atomes. La diffusion Raman est un outil extrêmement puissant d'étude des propriétés dynamiques de la matière ; son développement est lié à l'utilisation des lasers et de techniques électroniques de comptage de plus en plus perfectionnées. Nous nous limiterons à l'application qui nous intéresse, c'est-à-dire à la diffusion Raman par les excitations vibrationnelles d'un échantillon cristallin.

Après une description du mode opératoire et le matériel que nous avons utilisés, nous rappelons les conditions expérimentales de nos expériences.

### 3.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX :

Nos expériences de diffusion Raman dans les phases Q et C ont été effectuées à Metz sur un spectromètre à double monochromateur Spex piloté par un micro ordinateur (fig.2-4a) Il se compose essentiellement d'un double monochromateur à réseau holographique.

La lumière diffusée, collectée par l'objectif d'entrée traverse trois fentes couplées avant d'atteindre le tube photomultiplicateur (PM) refroidi par effet Peltier.

Ce type de tube a été sélectionné en raison de sa grande efficacité dans le domaine spectral utilisé, et également pour son faible bruit de fond (< 10 coups/seconde).

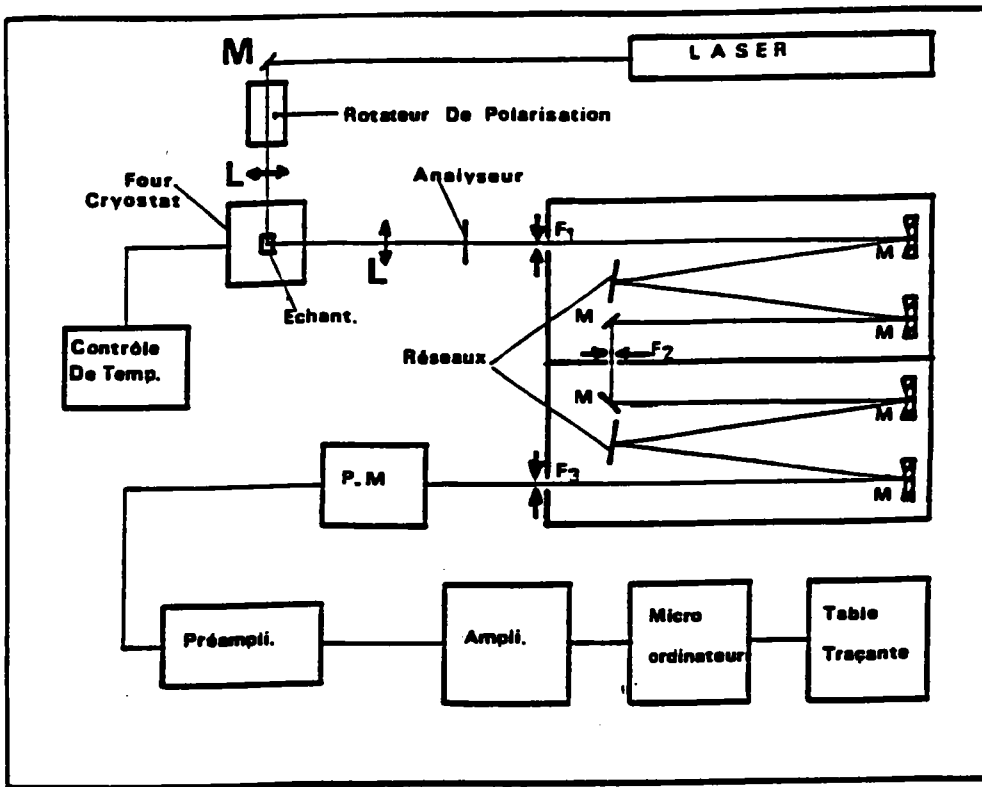
Dans nos expériences, la largeur de la fente d'entrée F1 du spectromètre a été choisie entre 6 et 50 microns. Selon les résolutions désirées les fentes F2 et F3 sont en général fixées entre 100 et 200 microns, ce qui permet d'enregistrer

des spectres avec une résolution de l'ordre de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  et de s'approcher à  $1,4 \text{ cm}^{-1}$  de l'excitatrice avec les cristaux de très bonne qualité optique. Le système est automatisé et l'acquisition des données est assurée au moyen du microprocesseur DATAMATE. Le laser utilisé est généralement un laser He-Ne

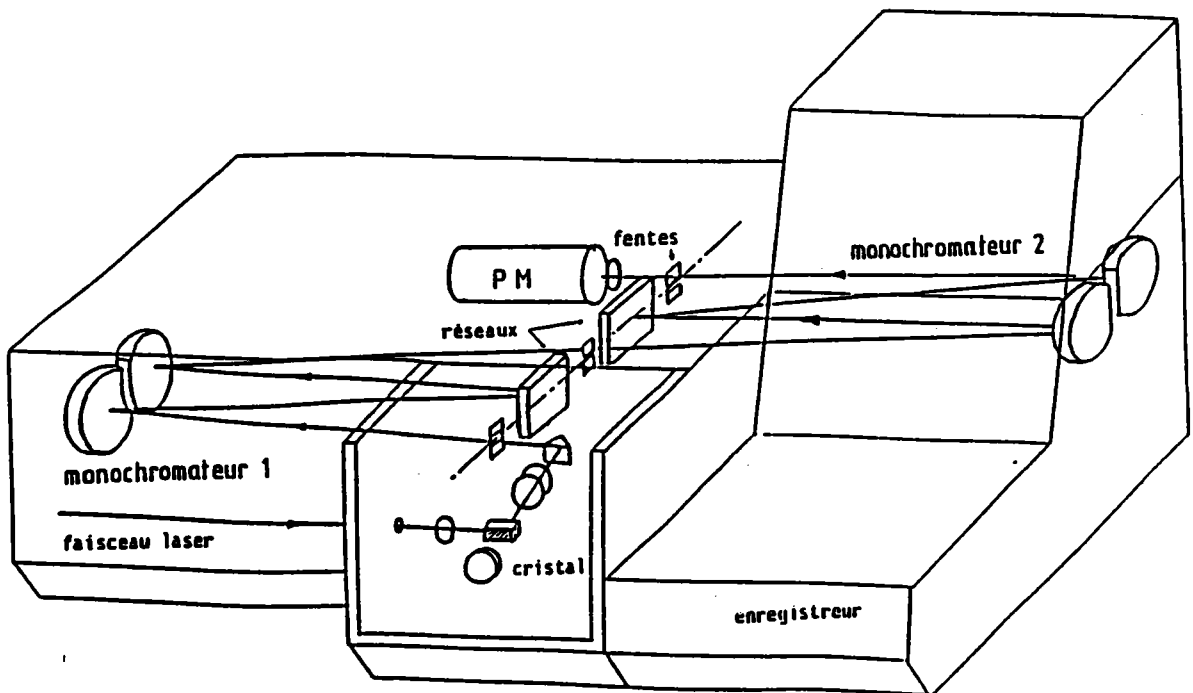
Toutes les expériences ont été effectuées en lumière polarisée. Un compensateur de Babinet (rotateur de polarisation) permet de choisir la polarisation de la lumière incidente. un analyseur placé devant l'objectif d'entrée permet de sélectionner la polarisation de la lumière reçue par le monochromateur.

Sachant que l'efficacité du monochromateur à réseau n'est pas identique pour toutes les polarisations de la lumière (elle est optimum lorsque cette polarisation est perpendiculaire aux traits du réseau), une lame quart d'onde est placée entre l'analyseur et l'entrée du spectromètre permettant de transformer la lumière diffusée, polarisée rectilignement en une vibration circulaire afin d'éliminer l'influence du monochromateur sur l'intensité des raies Raman polarisées. Une comparaison quantitative des spectre Raman obtenus est ainsi rendue possible.

Les spectres à basse température ( $300^\circ\text{K}$  à  $170^\circ\text{K}$ ) ont été réalisés sur le spectromètre de type LRDH 800 de marque CODERG du laboratoire de physique du solide de l'université de Bourgogne-Dijon (fig.2-4b). Le laser Argon ( $5145 \text{ \AA}$ ) est utilisé dans ce dernier cas.



**FIGURE 2-4a:** schéma du spectromètre Raman Spex (Metz)



**FIGURE 2-4b:** schéma du spectromètre Coderg LRDH 800 (Dijon).

Les échantillons étudiés ont été placés sous vide primaire dans un cryostat à circulation d'azote.

Afin d'avoir une bonne stabilité de la température de l'échantillon, un soin particulier a dû être apporté à la réalisation du porte échantillon afin de limiter au maximum le gradient thermique de l'échantillon et de pouvoir effectuer une détermination assez précise de sa température. On utilise l'azote et non pas l'hélium pour pouvoir descendre doucement en température afin de pouvoir déceler la température de transition Quadratique orthorhombique qui est trouvée égale à 5°C.

### 3.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Dans ce paragraphe nous voulons vérifier l'optique du dispositif expérimental Raman de la fig.2-4.

Pour cela, il faut montrer l'influence du rotateur de polarisation (polariseur), de la quart d'onde et de l'analyseur sur l'intensité Raman.

Le rotateur de polarisation est un compensateur de Babinet, c'est à dire que la direction de polarisation est donnée en fonction de l'épaisseur variable du compensateur. L'intensité du rayonnement laser après la traversée de ce dernier subit une perte de 43 % quelque soit la polarisation et la raie laser utilisée (5145A ou 6328A)

Dans le dispositif de la fig.2-4a, si on place d'abord le scrambleur (constitué par une lame  $\lambda/4$  et un polariseur) en polarisation horizontale sur la trajectoire du faisceau laser polarisé verticalement, on obtient l'extinction. Par

contre quand le scrambleur est polarisé verticalement il y a passage du faisceau laser avec une perte de 22 % d'intensité. En plaçant ensuite un polariseur après le scrambleur, on obtient la même intensité quelque soit la polarisation. Cela prouve que la lumière est bien circulaire et ceci quelque soit la longueur d'onde utilisé (5145 A ou 6328 A).

Cette petite vérification prouve que notre dispositif Raman peut être utilisé pour les raies laser 5145A et 6328A sans qu'il ait d'anomalie; la différence d'intensité en polarisation de l'expérience ne peut provenir que des propriétés physique de l'échantillon et non pas de l'optique du dispositif expérimental.

Toutes les mesures Raman que nous présenterons par la suite ainsi que toutes les comparaisons des spectres sont faites dans des conditions expérimentales identiques (même disposition du cristal, même largeur des fentes, même puissance du laser....).

### CHAPITRE 3

#### RESULTATS RAMAN

## A) RESULTATS EXPERIMENTAUX

### INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de spectroscopie Raman, que nous avons obtenus dans les différentes phases en fonction de la température.

Nous avons plus particulièrement mesuré les spectres RAMAN dans la phase quadratique(Q) pour différentes géométries de diffusion.

Ceci permet d'obtenir les caractéristiques (fréquence, amortissement) des principaux modes de vibrations correspondant aux différentes symétries.

Les résultats obtenus sont comparés entre eux et confrontés à d'autres reportés dans la littérature.

Nous avons aussi étudié les spectres RAMAN dans les phases orthorhombique(O) et cubique(C). Pour ces différentes études on dispose des échantillons suivants :

le premier de dimensions:  $4,187 \times 2,85 \times 3,925 \text{ mm}^3$  (selon a,b,c) a été utilisé pour étudier la phase quadratique et la transition quadratique-cubique (expériences réalisées à METZ)  
le 2<sup>ième</sup> de dimensions :  $3,665 \times 2,615 \times 3,295 \text{ mm}^3$  a été utilisé pour étudier la phase orthorhombique et surtout pour étudier les transitions Q-O et O-R (expériences réalisées à DIJON).

## 1. RESULTATS DE DIFFUSION RAMAN A TEMPERATURE AMBIANTE

### 1.1. ANALYSE DE SYMETRIE SUIVANT LES GEOMETRIES UTILISEES.

La nature anisotrope des phases quadratique et orthorhombique de  $\text{BaTiO}_3$  impose des règles de sélection stricte de diffusion de la lumière, qui dépendent de la symétrie cristalline : dans la phase orthorhombique, les excitations au vecteur d'onde zéro se transforment selon les représentations irréductibles  $A_1(c)$ ,  $B_2(b)$ ,  $B_1(a)$  ou  $A_2$  du groupe ponctuel  $C_{2v}$ . Ici  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sont les axes principaux de la phase orthorhombique, qui diffèrent des axes pseudo-cubiques. Les axes pseudo-cubiques  $(x,y,z)$  sont utilisés en tant qu'axes principaux dans les phases cubique et quadratique avec la direction  $z$  parallèle  $[001]$  choisie pour l'axe polaire quadratique.

Afin de pouvoir analyser les spectres Raman de  $\text{BaTiO}_3$  dans sa phase quadratique, on décrit ici les géométries de diffusion utilisées pour observer tous les modes actifs en diffusion Raman.

On considère le tenseur dérivée de polarisabilité  $\alpha_{mn}$  sous la forme suivante :

$$\alpha_{mn} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3-1)$$

Pour observer un mode sensible à un élément de tenseur  $\alpha_{xy}$ ,



il est nécessaire que le faisceau incident se propage avec un vecteur d'onde  $k_i$ , soit polarisé avec un champ électrique  $E_i$  parallèle à l'axe des  $x$  et que le faisceau diffusé de vecteur d'onde  $k_f$  ait une polarisation  $E_f$  parallèle à  $y$ . Selon la configuration particulière choisie et donc de la direction du vecteur d'onde  $q=k_i-k_f$  l'élément de tenseur voulu ( $xy$ ) permet d'activer le mode purement TO,LO ou oblique du mode considéré.

Parmi les différents types de diffusion possibles pour observer par exemple l'élément  $\alpha_{xy}$  on choisit la diffusion à angle droit ( $k_i$  perpendiculaire à  $k_f$ ). Donc si par exemple  $k_i$  est parallèle à  $y$  et  $k_f$  parallèle à  $x$ , on a la configuration Y(xy)X. La première et la dernière lettre à l'extérieur des parenthèses correspondent respectivement aux directions de  $k_i$  et  $k_f$ , la première et la deuxième lettre à l'intérieur des parenthèses correspondent respectivement aux directions des champs électriques incident et diffusé.

La décomposition des modes de vibrations, au centre de zone de Brillouin suivant les représentation irréductibles s'écrit dans la phase quadratique comme suit:

$$T_{\Gamma} = 4 A_1(z) + 5 E^{(2)}(x, y) + B_1 \quad (3-2)$$

où les lettres entre parenthèses indiquent, la direction de la polarisation du mode. Trois de ces modes sont acoustiques; les autres sont tous des modes optiques possédant une activité Raman, avec les tenseurs dérivées de la polarisabilité s'écrivant dans le système d'axes quadratiques:

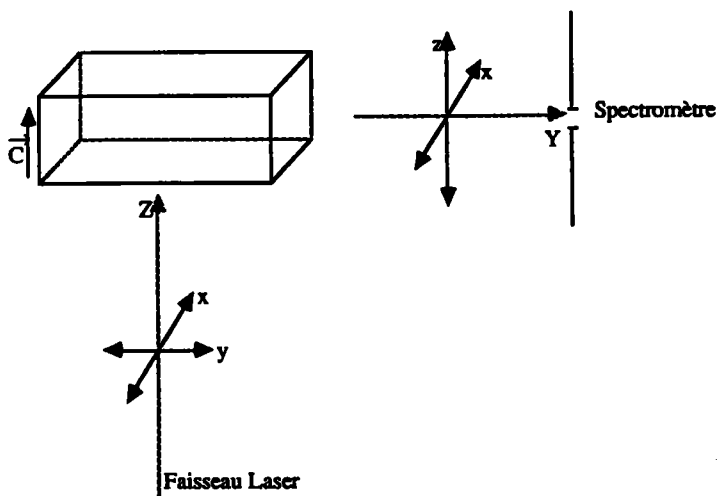
$$\begin{aligned}
 \alpha(A_1) &= \begin{pmatrix} a & \bullet & \bullet \\ \bullet & a & \bullet \\ \bullet & \bullet & b \end{pmatrix} & \alpha(B_1) &= \begin{pmatrix} c & \bullet & \bullet \\ \bullet & c & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \\
 \alpha(E_x) &= \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & d \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ d & \bullet & \bullet \end{pmatrix} & \alpha(E_y) &= \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & d \\ \bullet & d & \bullet \end{pmatrix} \quad (3-3)
 \end{aligned}$$

### GEOMETRIES UTILISEES

Deux géométries sont utilisées afin d'observer tous les modes actifs en diffusion Raman de  $\text{BaTiO}_3$  dans sa phase quadratique.

#### Géométrie 1 : Z(..)Y

C'est une géométrie dont les directions de propagation du vecteur d'onde incident et diffusé sont respectivement parallèles à Z et à Y



**FIGURE G-1:** géométrie 1 pour laquelle les vecteurs d'onde incident et diffusé sont parallèles à Z et à Y

◄-----► : polarisation du faisceau

-----► : direction de propagation du faisceau

Les modes de vibration qui sont attendus selon les différentes configurations de diffusion correspondant à cette géométrie sont les suivants :

Z(XZ)Y : les modes E (TO) seuls

Z(YZ)Y : les quasimodes E-A<sub>1</sub>

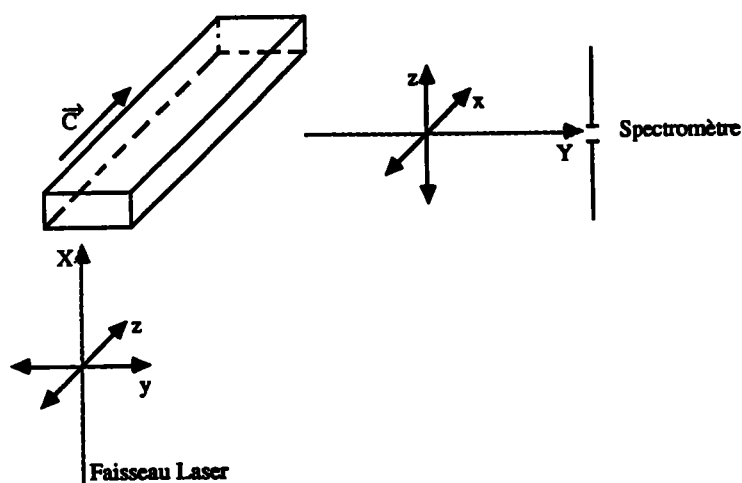
Z(XX)Y : les modes A<sub>1</sub>(TO) , A<sub>1</sub>(LO) et B<sub>1</sub>

Z(YX)Y : l'extinction: aucun mode actif en Raman ne doit apparaître dans cette configuration.

L'origine et le calcul qui permettent de retrouver les quasimodes E-A<sub>1</sub>, trouvés dans les configurations Z(yz)Y seront expliqués plus en détail par la suite.

### Géométrie 2 : X(..)Y

Dans cette géométrie les propagations du vecteur d'onde incident et diffusé sont respectivement parallèles à x et parallèles à y (fig. G-2)



**FIGURE G-2:** géométrie 2 pour laquelle le vecteur d'onde incident et diffusé sont parallèles à X et à Y

◄————►: polarisation du faisceau  
 - - - - -►: direction de propagation du faisceau

Les modes de vibration qui sont attendus selon les différentes configurations sont dans ce cas :

X(zz)Y : les modes  $A_1(TO)$  purs.

X(yz)Y : les modes E(TO) et E(LO).

X(zx)Y : les modes E(TO) et E (LO)

X(yx)Y : l'extinction

## 1.2. SPECTRES RAMAN EXPERIMENTAUX A LA TEMPERATURE AMBIANTE.

### 1.2.1. ETUDE SELON LA GEOMETRIE 1.

#### a) ETUDE DES SPECTRES HAUTE FREQUENCE (HF):

La figure 3A-1 montre le spectre Raman obtenu à la température ambiante dans les quatre polarisations correspondant à cette géométrie.

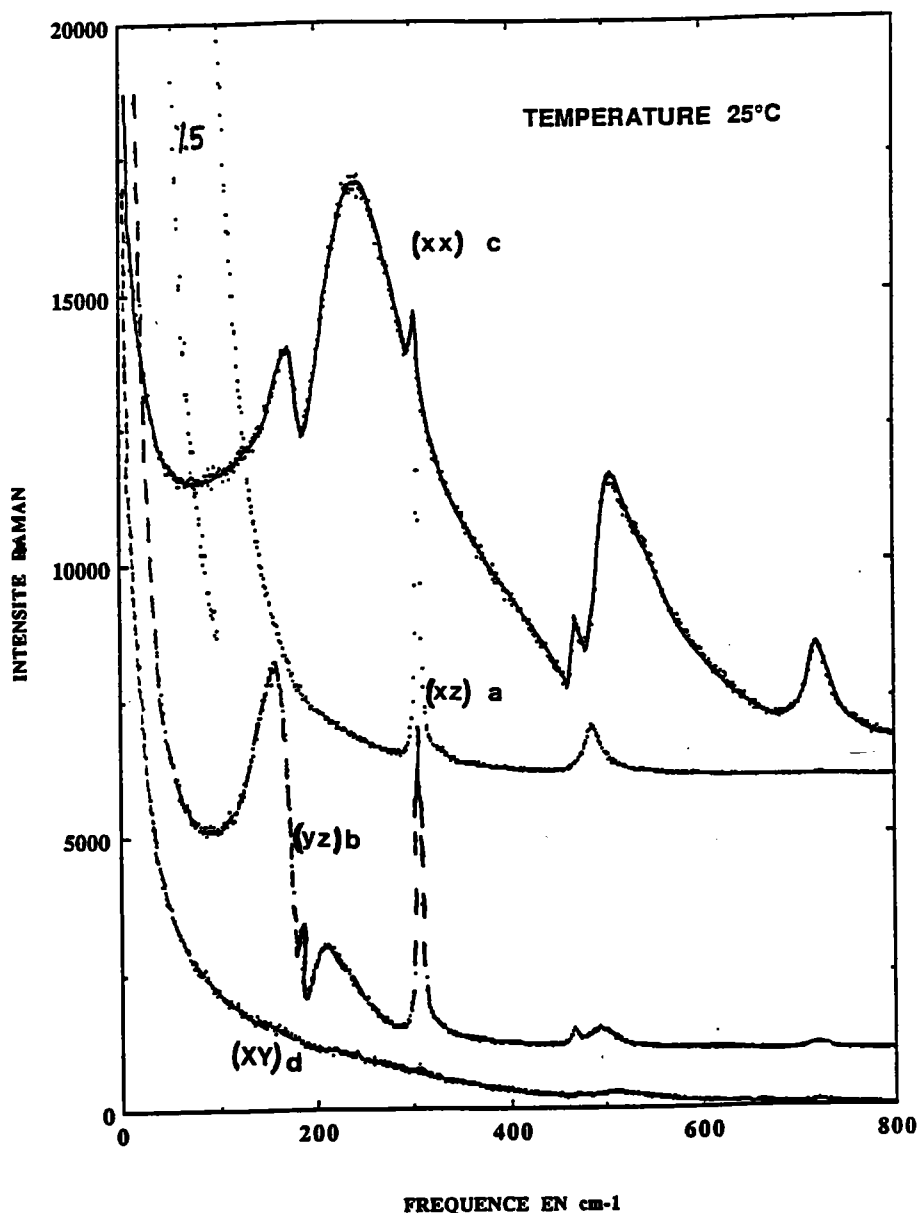
L'effet de polarisation montre que les règles de sélection Raman sont parfaitement vérifiées : en effet les spectres obtenus dans les différents configurations sont tous différents, ce qui prouve bien le caractère monodomaine de l'échantillon utilisé ; du moins ceci exclut la présence de domaines ferroélectriques à  $90^\circ$  , (les domaines à  $180^\circ$  ne sont pas gênants pour la diffusion Raman).

Etudions maintenant en détail les résultats obtenus pour les différentes configurations en représentant dans un premier temps les spectres hautes fréquences notés HF entre 50 et 800  $\text{cm}^{-1}$ .

Les caractéristiques (fréquence et amortissement) pour chaque mode sont déterminées après ajustement du spectre à l'aide

d'un oscillateur amorti sous la forme d'une lorentzienne .

On utilisera la notation suivante : on décrit la fréquence du mode suivie entre parenthèses par la valeur de l'amortissement. Les spectres sont enregistrés dans des conditions expérimentales identiques et représentés avec la même échelle d'intensité.



**FIGURE 3A-1:** spectres Raman à la température ambiante dans les 4 configurations de la géométrie 1:  
 spectre a : Z(xz)Y [  $E(TO_1)$  ]  
 spectre b : Z(yz)Y [ Quasi-modes ]  
 spectre c : Z(xx)Y [  $A_1(TO)$ ,  $A_1(LO)$  et  $B_1$  ]  
 spectre d : Z(yx)Y [ Extinction ]

### Configuration Z(xz)Y :

Ce spectre le plus intense [(spectre a) figure 3A-1] présente 4 raies: la première située autour de  $47(120) \text{ cm}^{-1}$  (son ajustement est expliqué plus loin), la deuxième à  $178(9) \text{ cm}^{-1}$  est caché par la 1<sup>er</sup> raie très intense, la troisième et la quatrième respectivement à  $307(7) \text{ cm}^{-1}$  et  $488(21) \text{ cm}^{-1}$ . Afin de pouvoir comparer l'intensité de ce spectre à celle obtenue dans les autres configurations, on a divisé par 5 le spectre entre 0 et  $100 \text{ cm}^{-1}$  à basse fréquence.

### Configuration Z(xx)Y

Le spectre de la figure 3A-1 (spectre c) présente 6 raies: la première est située à  $170(39) \text{ cm}^{-1}$ , la deuxième très large centrée sur  $250(120) \text{ cm}^{-1}$ ; la troisième se trouve dans son épaulement à  $303(9) \text{ cm}^{-1}$ ; le quatrième pic peu large et localisé à  $471(11) \text{ cm}^{-1}$ ; le cinquième très large et dissymétrique est centré sur  $520(90) \text{ cm}^{-1}$  et finalement le dernier peu large est situé autour de  $720(40) \text{ cm}^{-1}$ .

La dissymétrie à haute fréquence des raies n° 2 et 5 provient d'une diffusion de second ordre discutée plus loin.

### Configuration Z(yz)Y :

La figure 3A-1 (spectre b) indique l'existence de 7 pics : la première raie, large se trouve à  $154(61) \text{ cm}^{-1}$ , la deuxième peu intense est à  $182(5) \text{ cm}^{-1}$ , le troisième pic est localisé à  $217(54) \text{ cm}^{-1}$ , le quatrième à  $305 \text{ cm}^{-1}$  puis la cinquième et la sixième bandes sont situées respectivement à  $469(18) \text{ cm}^{-1}$  et  $493(66) \text{ cm}^{-1}$  et finalement le septième pic très faible se

trouve à  $716 \text{ cm}^{-1}$ .

### Configuration Z(yz)Y :

Le spectre est représenté par la figure 3A-1 (spectre d) : Il ne contient aucun mode actif en Raman ; c'est le spectre dit d'extinction conformément à ce qui est prédit par la symétrie. Ceci constitue aussi une preuve du caractère monodomaine de l'échantillon : en effet dans le cas de domaines orientés différemment, ce spectre serait contaminé par diverses raies. On considère qu'il constitue le spectre de référence résultant du " bruit cristallin " uniquement.

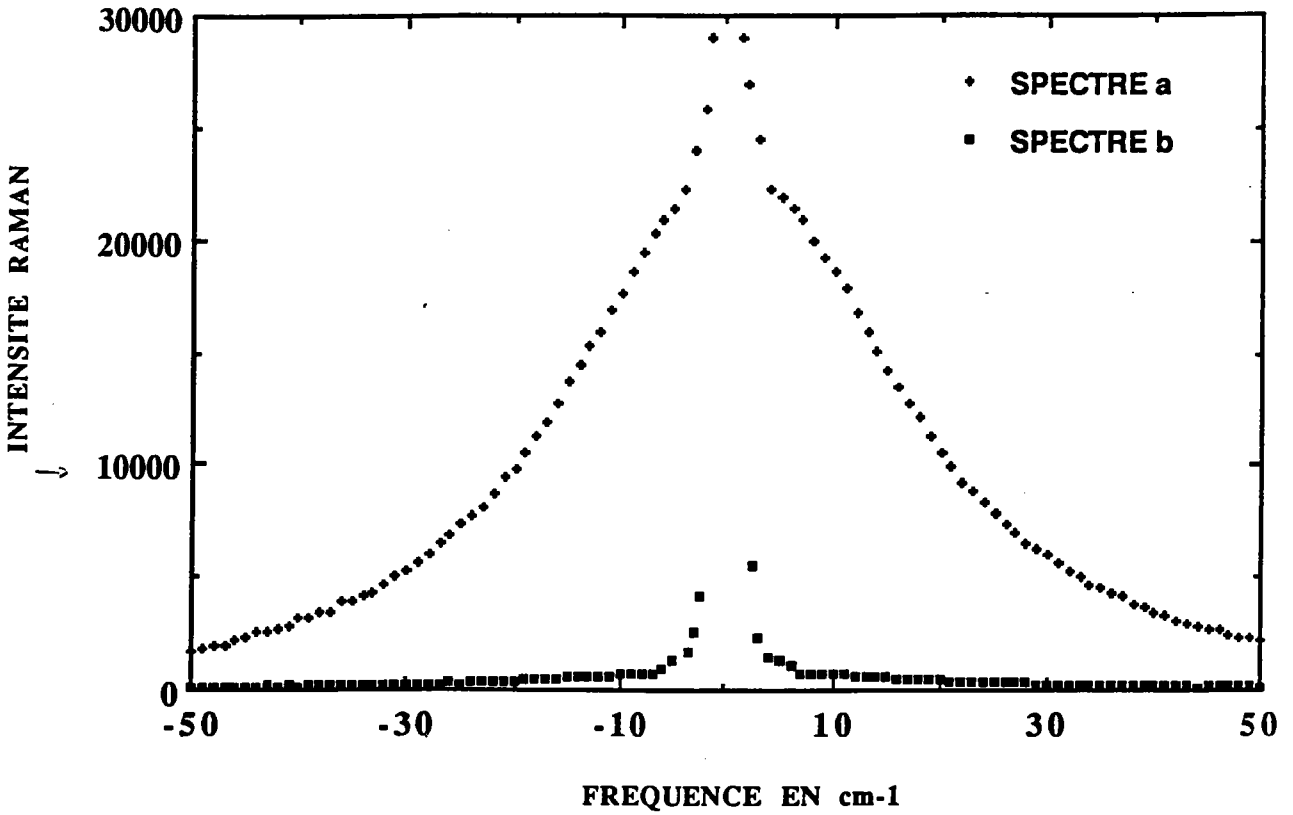
### b) ETUDE DES SPECTRES BASSE FREQUENCE (bf)

L'élément essentiel du spectre Z(xz)Y, réside dans la présence de la raie très intense  $E(TO_1)$  à basse fréquence. Cette raie porte par conséquent et de loin la plus importante force d'oscillateur.

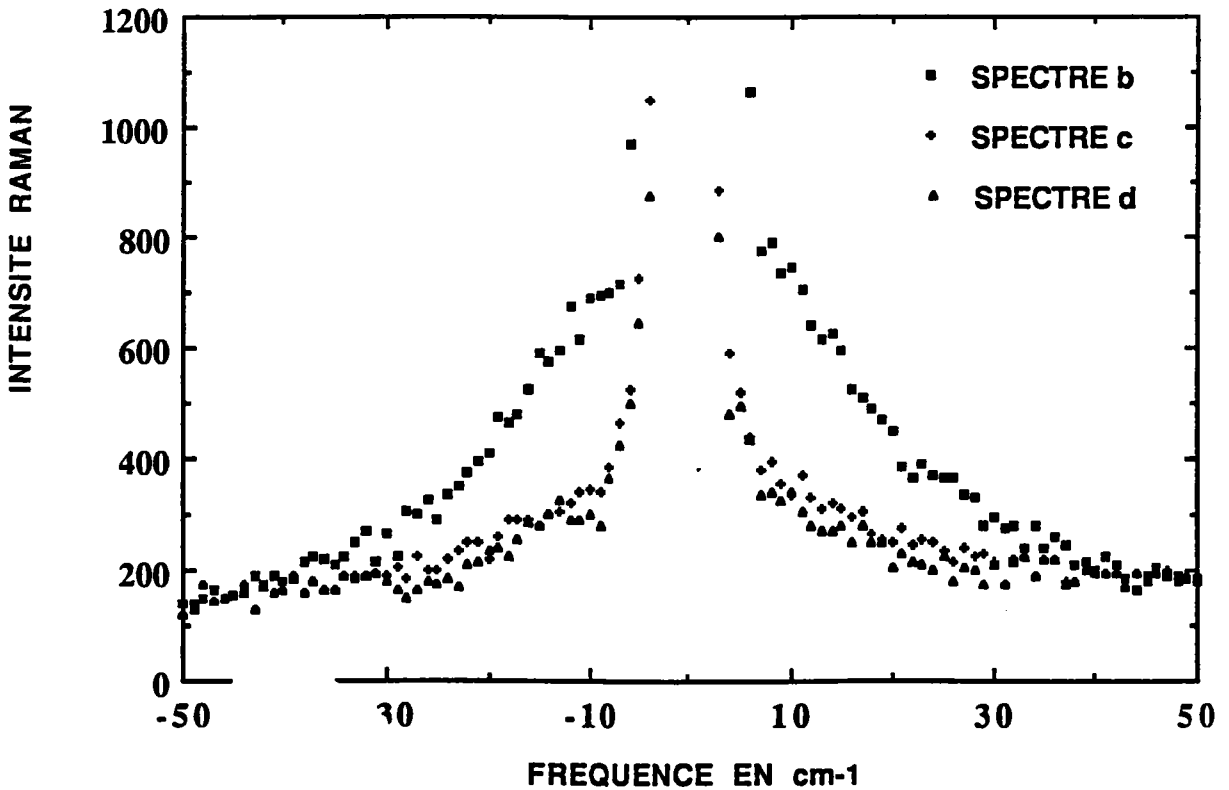
Il semble donc important d'étudier les spectres à basse fréquence (bf) entre  $-50$  et  $+50 \text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse de ces spectres n'est pas évidente puisqu'il est très difficile sans ajustement de connaître la valeur des fréquences et de l'amortissement des modes bf.

En comparant les 2 spectres bf Z(xz)Y (spectre a) et Z(yz)Y (spectre b) sur la figure 3A-2, on voit que le spectre Z(xz)Y est particulièrement plus intense que celui de Z(yz)Y. A première vue cela nous pose un problème théorique puisque les 2 spectres impliquent des éléments de polarisabilité égaux  $(xz)=(yz)$  .



**FIGURE 3A-2:** comparaison des spectres bf des configurations Z(xz)Y (spectre a) et Z(yz)Y (spectre b) mesurés à la température ambiante.



**FIGURE 3A-3:** comparaison des spectres bf des configurations Z(yz)Y (spectre b) , Z(xx)Y (spectre c) et Z(yx)Y (spectre d) mesurés à la température ambiante.



En fait, contrairement au spectre (xz), le spectre (yz) ne contient pas le mode  $E(TO_1)$  mais des quasimodes de symétrie  $E-A_1$  dont le premier se situe à  $155 \text{ cm}^{-1}$ .

Analysons maintenant les spectres  $Z(yz)Y$  (spectre b),  $Z(xx)Y$  (spectre c) et  $Z(yx)Y$  (spectre d) sur la fig 3A-3. On remarque que l'intensité de  $Z(yz)Y$  est nettement supérieure à celle des spectres  $Z(xx)Y$  et  $Z(yx)Y$  qui sont pratiquement superposables. Ceci indique l'existence à côté de la raie Rayleigh (diffusion élastique), d'une composante de diffusion quasiélastique dans le spectre b [ $Z(yz)Y$ ] ainsi que l'évolution en température le montrera en détail par la suite. Il est en effet remarquable de trouver une intensité diffusée importante alors qu'aucun mode de vibration n'est prévu à basse fréquence dans cette configuration [ $Z(yz)Y$ ]. Il est clair que les spectres c et d ne présentent à b.f que la diffusion Rayleigh.

### 1.2.2. ETUDE SELON LA GEOMETRIE 2.

#### a) ETUDE DES SPECTRES HAUTES FREQUENCE (HF)

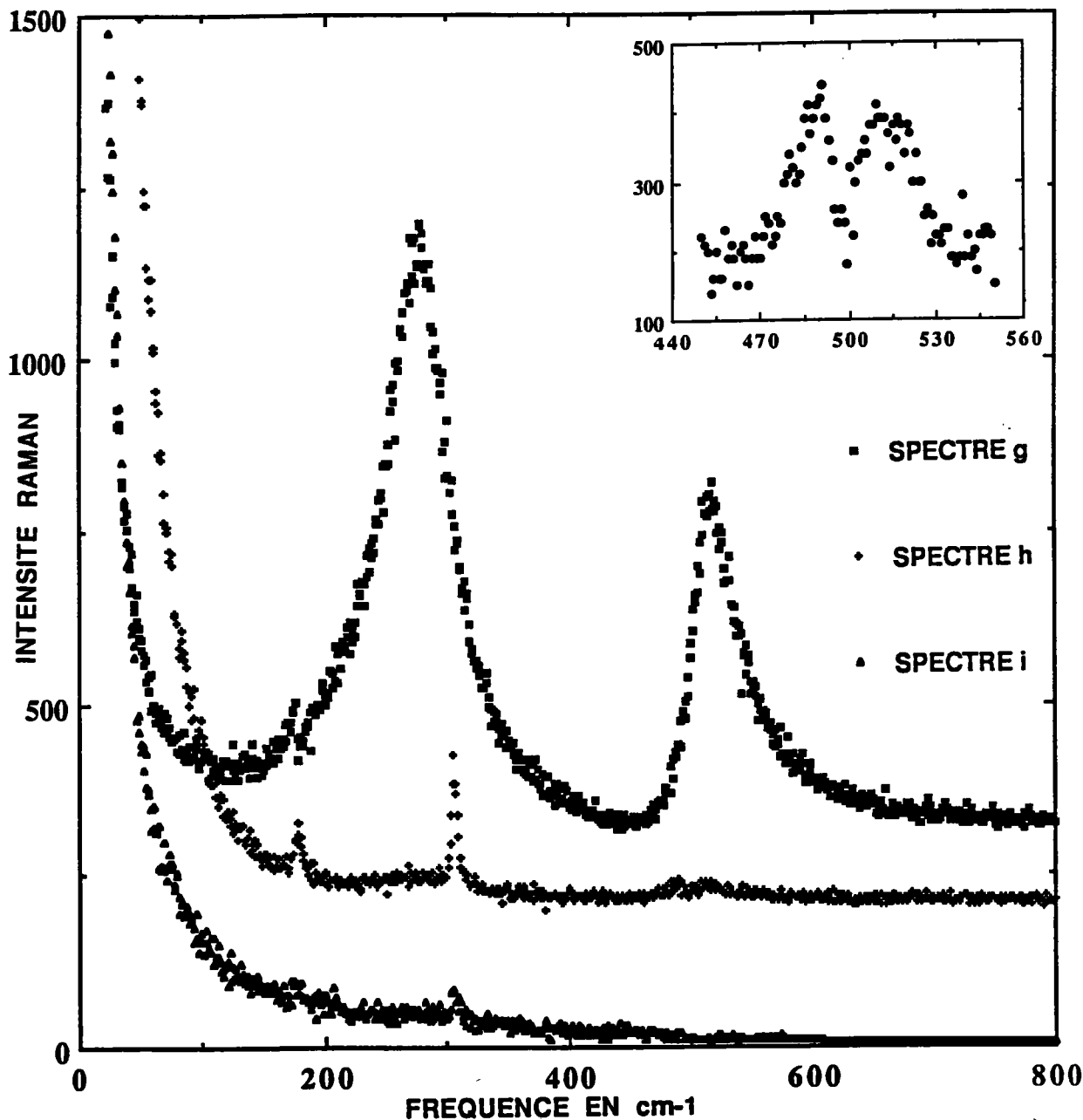
Dans cette géométrie, les spectres globaux (HF) selon l'effet de la polarisation sont montrés sur la fig 3A-4. Nous allons analyser les résultats obtenus dans les différentes configurations de cette géométrie.

#### Configuration $X(yz)Y$ et $X(zx)Y$ :

Ces spectres identiques sont illustrés par le spectre h de la figure 3A-4 ; il contient 6 raies :

La première, très large sous l'apparence d'une composante centrale est la plus intense de toute .

La 2<sup>ième</sup>, pointue et peu intense se trouve à  $178(9) \text{ cm}^{-1}$ , la 3<sup>ième</sup> raie intense est situé à  $307(6) \text{ cm}^{-1}$ . Les raies localisées à  $466(5) \text{ cm}^{-1}$ ,  $486 \text{ cm}^{-1}$  et à  $708 \text{ cm}^{-1}$  sont très peu intenses; on trouve ces pics "amplifiés" dans l'encart de la figure 3A-4 (échelle d'intensité différente).



**FIGURE 3A-4:** spectres Raman mesurés dans les 4 configurations de la géométrie 1 à la température ambiante:

spectre g :  $X(zz)Y$  [  $A(TO_1)$  ]  
 spectre h :  $X(xz)Y$  [  $E(TO)$  et  $E(LO)$  ]  
 spectre h :  $X(yz)Y$  [  $E(TO)$  et  $E(LO)$  ]  
 spectre i :  $X(yx)Y$  [ Extinction ]

### Configuration X(zz)Y.

La fig 3A-4 (spectre g) montre le spectre obtenu dans cette configuration; il comporte 3 pics:

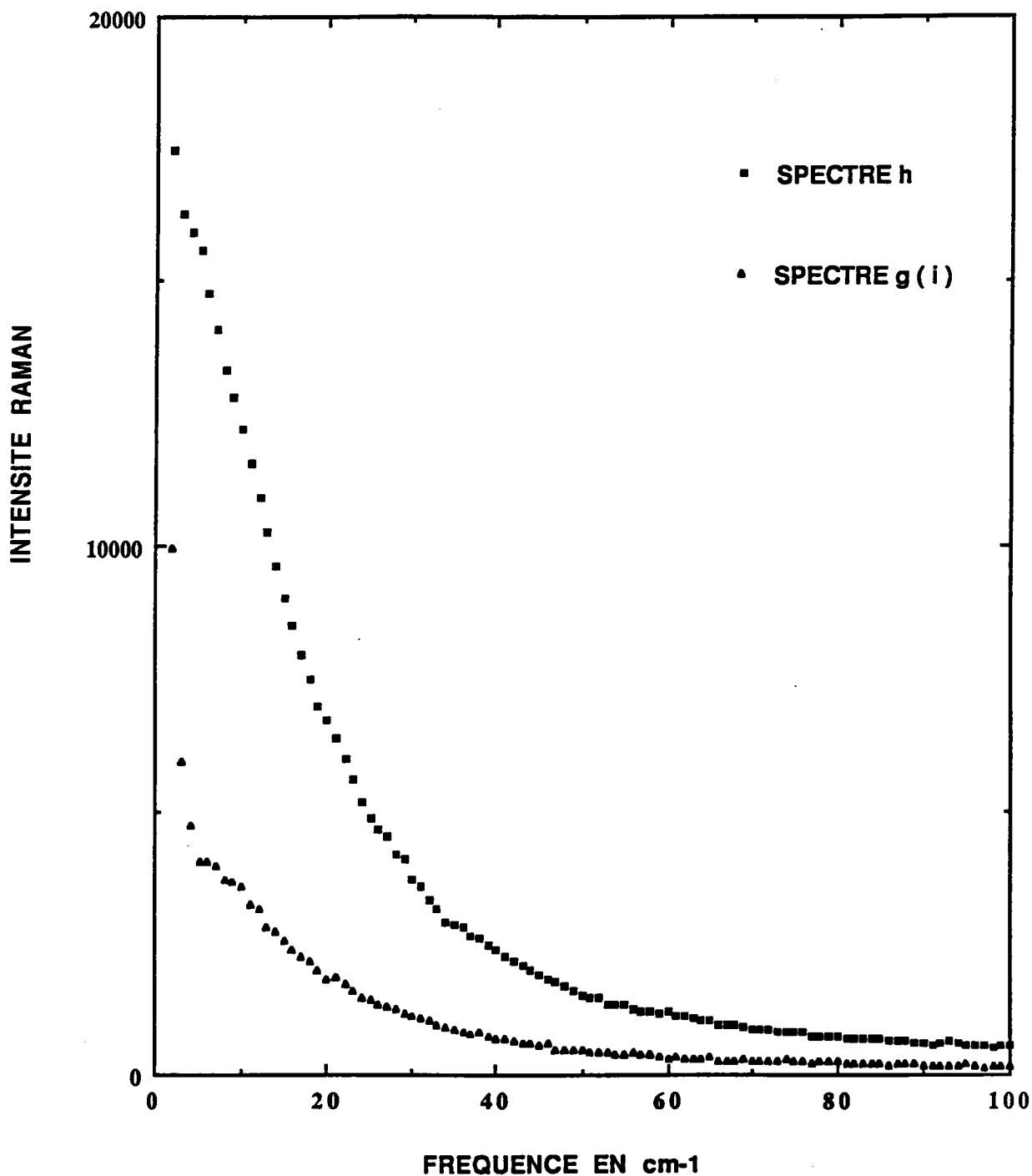
Le 1<sup>er</sup> pointu peu large et peu intense se situe à 176(25)  $\text{cm}^{-1}$  le second, très large et très intense est centré à 270(60)  $\text{cm}^{-1}$  et finalement la 3<sup>ième</sup> raie, large est localisée autour de 520(46)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Configuration X(yx)Y

Cette configuration est représentée par le spectre d (fig 3A-4): il ne contient aucun mode actif en Raman; c'est le spectre dit d'extinction qui confirme pour cette géométrie le caractère monodomaine de l'échantillon.

### b) ANALYSE DES SPECTRES bf DANS LA GEOMETRIE 2.

Sur la figure 3A-5, on compare le spectre b.f obtenu par la configuration X(zx)Y (spectre h) [ identique au spectre mesuré dans la configuration X(yz)Y ] à celui mesuré dans des conditions identiques dans les configurations X(zz)Y et X(yx)Y (spectre g ou i); ces derniers sont strictement superposables. On remarque une grande différence causée principalement par le mode bf  $E(TO_1)$ . On remarque aussi que la différence d'intensité entre les spectres X(zx)Y et X(yx)Y (figure 3A-5) n'est relativement pas aussi importante que celle entre Z(xz)Y et Z(yx)Y (figures 3A-2 et 3A-3). On note qu'à priori aucune comparaison d'intensité entre les spectres de ces 2 géométries ne peut être effectuée, puisque les deux configurations géométriques utilisées nécessitent de tourner le cristal autour de l'axe x.



**FIGURE 3A-5:** comparaison des spectres bf des configurations X(zx)Y (spectre h) et X(yx)Y (spectre i) mesurés à la température ambiante selon la géométrie 2.

### 1.3. CLASSIFICATION DES MODES A LA TEMPERATURE AMBIANTE ET COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE.

Si on compare nos spectres obtenus dans les différentes configurations des deux géométries, aux résultats antérieurs (Tableau T1-3) obtenus à température ambiante, on peut dresser une assignation et une classification des Modes en phase Quadratique (relations de compatibilité, Tableau T1-2).

#### 1.3.1 Comparaison des configurations Z(xx)Y et X(zz)Y :

Comparons sur la figure 3A-6 le spectre c de la figure 3A-1, qui représente la configuration Z(xx)Y pour laquelle les modes  $A_1(TO)$ ,  $A_1(LO)$  et  $B_1$  sont attendus, au spectre g de la figure 3A-4, qui représente la configuration X(zz)Y, où seuls les 3 phonons  $A_1(TO)$  sont attendus.

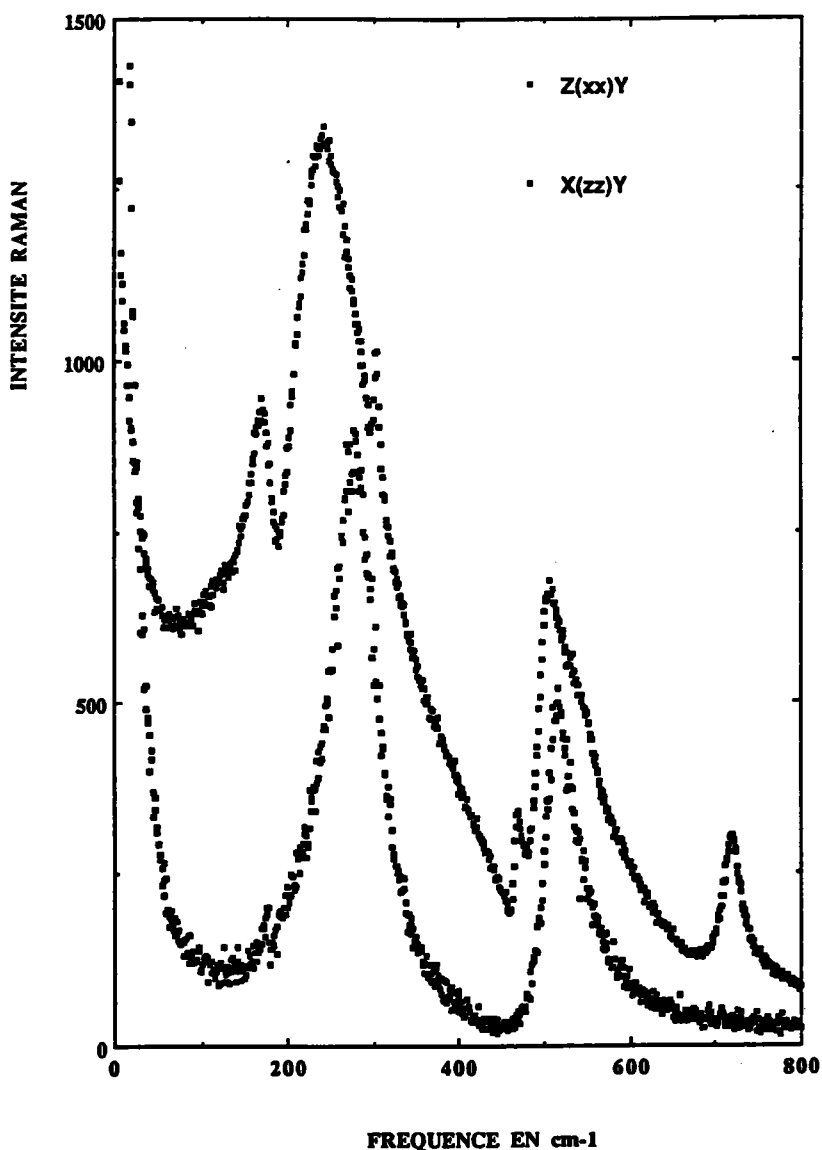
La 1<sup>ère</sup> raie large dans Z(xx)Y qui se trouve à  $170(40) \text{ cm}^{-1}$  est pratiquement deux fois plus large que celle dans X(zz)Y qui est localisé à  $176(25) \text{ cm}^{-1}$ ; ceci peut s'expliquer par le fait que la 1<sup>ère</sup> raie dans Z(xx)Y contient en plus du mode  $A_1(TO_2)$ , le mode  $A_1(LO_2)$ .

La deuxième raie dans X(zz)Y centrée à  $270(60) \text{ cm}^{-1}$  est beaucoup moins large que celle dans Z(xx)Y à  $250(120) \text{ cm}^{-1}$ . On montrera par la suite que ce dernier contient en plus du mode  $A_1(TO_1)$ , une diffusion du second ordre [Jannot et al (1982), Barbosa et al (1972), Quittet et al (1973), Khatib et al (1986), Scalabrin et al (1977)].

De même la 5<sup>ème</sup> raie de la configuration Z(xx)Y centrée sur  $520(90) \text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode  $A_1(TO_3)$  est deux fois

plus large que le 3<sup>ème</sup> pic dans X(zz)Y à 518(46)  $\text{cm}^{-1}$  en raison de la diffusion du 2<sup>ième</sup> ordre qui se superpose.

Il reste à décrire les raies qui se trouvent uniquement dans le spectre Z(xx)Y et qui sont absentes dans la configuration X(zz)Y ; ce sont les modes longitudinaux optique (LO) ou le mode  $B_1$ . Ainsi le 3<sup>ème</sup> pic dans Z(xx)Y à 303(9)  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode  $B_1$ ; le 4<sup>ème</sup> à 470(11)  $\text{cm}^{-1}$  correspond à  $A_1(LO_1)$



**FIGURE 3A-6:** comparaison des spectres HF des configurations Z(xx)Y (spectre c) et X(xx)Y (spectre g) mesurés à la température ambiante.

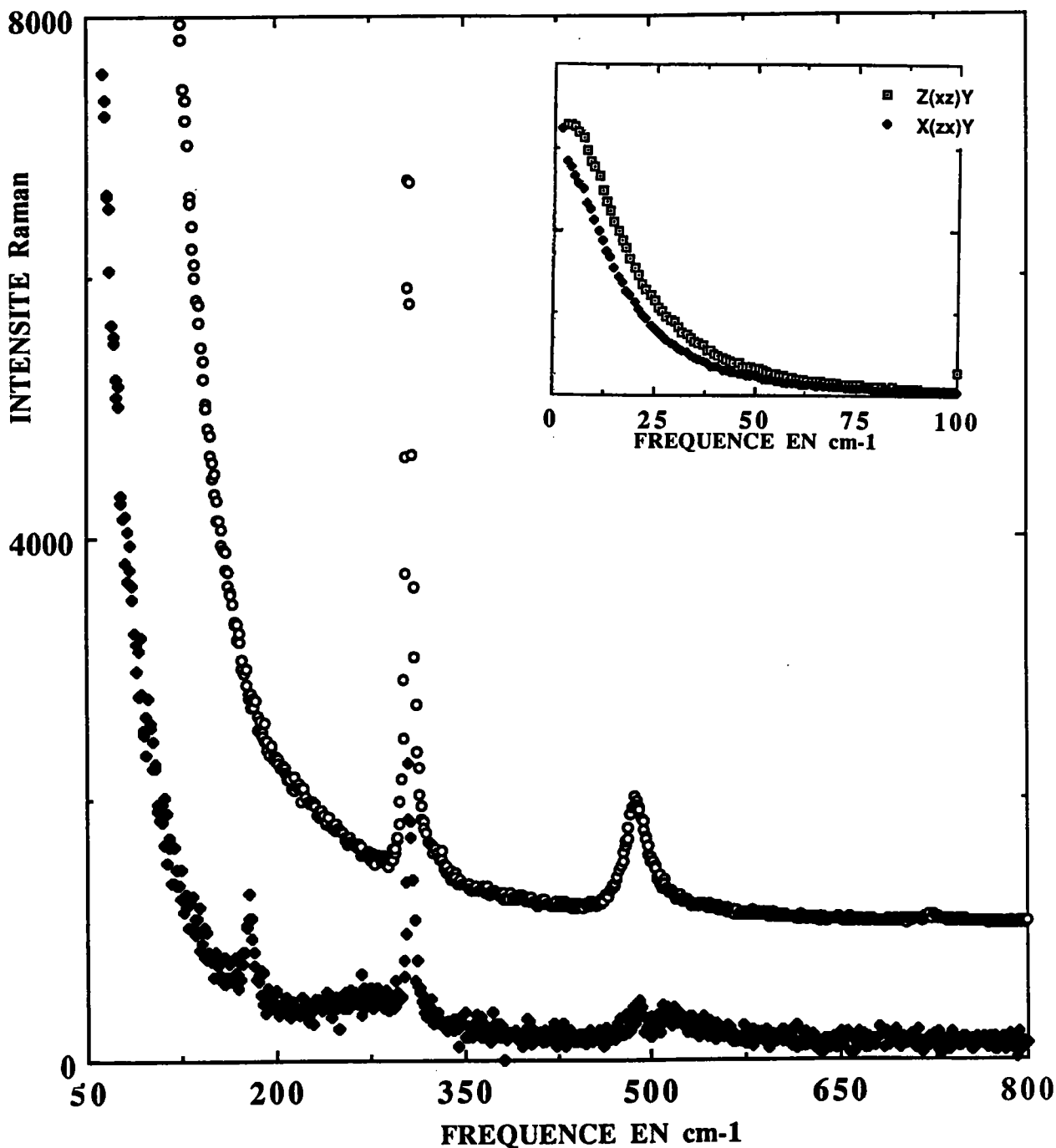
### 1.3.2. Comparaison des spectres Z(xz)Y et X(zx)Y (fig.3A-7):

La 1<sup>ère</sup> raie dans Z(xz)Y est tellement large qu'elle cache le mode E(TO<sub>2</sub>) alors que dans X(zx)Y, nous avons en plus un pic à 178(9) cm<sup>-1</sup> qui correspond aux modes E(TO<sub>2</sub>) et E(LO<sub>2</sub>) qui coïncident en fréquence. On note que le signal bf dans X(zx)Y est plus faible que celui dans Z(xz)Y d'un rapport de  $\sqrt{2}$ ; ceci est dû au fait que dans le cas de la configuration X(zx)Y la polarisation (selon x) du mode E est à 45° du vecteur d'onde. Le pic à 307(6) cm<sup>-1</sup> se retrouve dans les deux configurations; il correspond au mode E(TO<sub>4</sub>) et E(LO<sub>4</sub>) qui coïncident. Au delà de 400 cm<sup>-1</sup>, on voit 2 raies peu intenses dans la configuration X(zx)Y, l'une à 466 cm<sup>-1</sup>, l'autre à 488 cm<sup>-1</sup> alors que dans la configuration Z(xz)Y on a une seule raie à 488(21) cm<sup>-1</sup>.

La raie à 488 cm<sup>-1</sup> correspond au mode E(TO<sub>3</sub>) et celle à 466cm<sup>-1</sup> au mode E(LO<sub>1</sub>). Et finalement dans Z(xz)Y, on a E(LO<sub>3</sub>) qui se trouve à 708 cm<sup>-1</sup>.

Les différents résultats quantitatifs (pour  $q=0$ ) ont été rassemblés sous forme d'un tableau (T3-1) en comparaison avec ceux déduits de la spectroscopie IR [Servoin et al (1980)].

Nos résultats Raman sont en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie IR en ce qui concerne les fréquences des modes, excepté pour le mode E(TO<sub>1</sub>) sur lequel nous reviendrons plus loin en détail. D'autre part certaines différences importantes peuvent être notées pour l'amortissement de quelques modes A<sub>1</sub>.



**FIGURE 3A-7:** comparaison des spectres HF des configurations Z(xz)Y (spectre a) et X(zx)Y (spectre i) mesurés à la température ambiante.

L'encart présente la comparaison de ces 2 spectres à bf après normalisation des spectres à partir des facteurs de praportionnalités K (cf équation 3-14 du chp-3B); on a un rapport de  $\sqrt{2}$  entre le signal bf Z(xz)Y et celui de X(zx)Y



**TABLEAU T3-1:** fréquences des modes de vibration de BaTiO<sub>3</sub> au centre de la zone de Brillouin en phase Quadratique.  
 \*la fréquence du mode est écrite suivie entre parenthèses par la valeur de l'amortissement.  
 \*les ajustements pour les modes A<sub>1</sub> sont effectués sur les spectres X(zz)Y pour lesquels la diffusion du second ordre est très faible.

MODES	RESULTATS SERVOIN	NOS RESULTATS	REMARQUES
E(TO <sub>1</sub> )	35(95)	47(120)	(*1)
A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> )	180(4)	176(25)	(*2)
E(TO <sub>2</sub> )	182(1.8)	178(9)	(*4)
E(LO <sub>2</sub> )	180(9)	178(9)	(*4)
A <sub>1</sub> (LO <sub>2</sub> )	187(9)	-----	(*3)
A <sub>1</sub> (TO <sub>1</sub> )	280(120)	274(56)	(*3)
B <sub>1</sub>	-----	303(4)	(*2)
E(TO <sub>4</sub> )	306(9)	306(7)	(*4)
E(LO <sub>4</sub> )	305.6(9)	307(6)	(*5)
E(LO <sub>1</sub> )	465(12)	466(5)	(*5)
A <sub>1</sub> (LO <sub>1</sub> )	469(12)	471(11)	(*2)
E(TO <sub>3</sub> )	482(21)	488(21)	(*4)
A <sub>1</sub> (TO <sub>3</sub> )	507(45)	518(48)	(*2)
E(LO <sub>3</sub> )	706(22)	708	----
A <sub>1</sub> (LO <sub>3</sub> )	729(34)	720(39)	(*2)

(\*1) : Résultats Raman donnés par ajustement du spectre Z(xz)Y avec le modèle oscillateur + relaxateur

(\*2) : Résultats donnés par ajustement du spectre Z(xx)Y avec le modèle d'oscillateur

(\*3) : Résultats donnés par ajustement du spectre Z(xx)Y

(\*4) : Résultats donnés par ajustement du spectre Z(xz)Y et Z(zx)Y

(\*5) : Résultats donnés par ajustement du spectre Z(zx)Y et Z(yz)Y

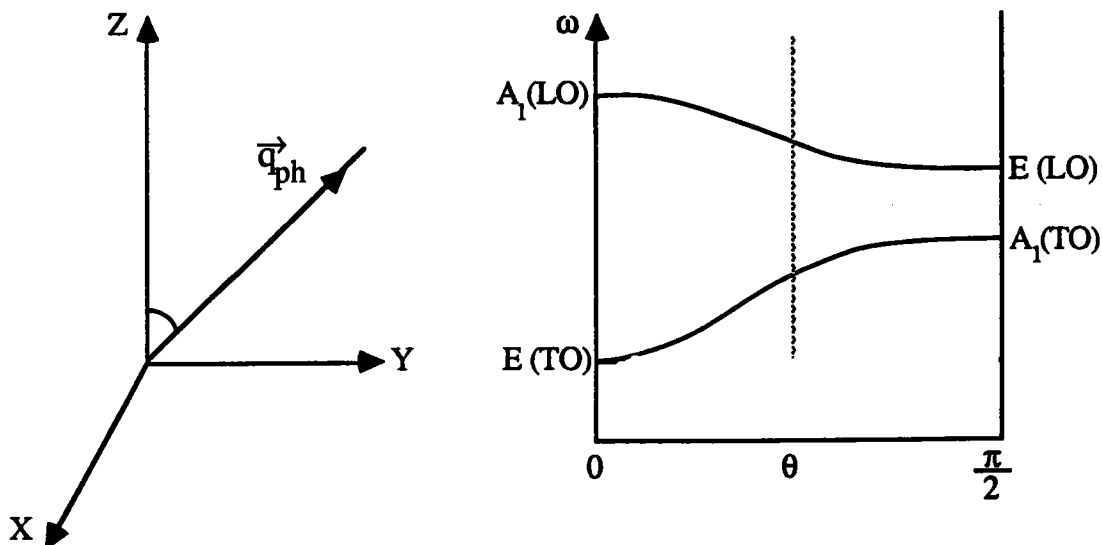
#### 1.4. MISE EN EVIDENCE DU QUASI-MODE DANS $\text{BaTiO}_3$

Les valeurs des fréquences données habituellement sont celles des modes normaux pour une propagation le long des axes principaux (de symétrie pure  $A_1$  ou E).

On peut considérer deux cas différents lorsque le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  du phonon n'est pas parallèle aux axes principaux. Le 1<sup>er</sup> cas :  $\mathbf{q}$  est dans le plan normal à  $z$  et fait un angle  $\theta$  avec l'axe  $x$  (ou  $y$ ); le phonon garde toujours la symétrie E et on peut obtenir soit par projection simultanément les modes E(TO) et E(LO) lorsque les forces électrostatiques l'emportent sur les forces à courte portée, purement TO et LO dans le cas contraire [Loudon(1963)].

Dans le 2<sup>ème</sup> cas d'espèce,  $\mathbf{q}$  fait un angle  $\theta$  avec l'axe quadratique  $c$  et par suite le mode est de symétrie mixte (ni purement  $A_1$ , ni E).

Pour  $\text{BaTiO}_3$ , il est connu que les modes E( $\text{TO}_1$ ) et  $A_1(\text{TO}_1)$  sont très polaires: grand écart entre TO et LO et confirmé par nos résultats (voir tableau T3-1). Ces quasi-modes, ont été étudiés en détail par Merten(1967) . On retrouve les fréquences des modes purement  $A_1$  ou E (TO ou LO) pour  $\theta=0$  et  $\theta=\pi/2$  (voir fig3-8).



**Figure 3A-8:** fréquence des modes transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO) en fonction de  $\theta$   $\theta$  étant l'angle entre l'axe  $c$  et le vecteur d'onde du phonon  $q_{ph}$ . L'axe  $c$  parallèle à  $z$  est pris comme la direction de polarisation dans la phase ferroélectrique quadratique.

#### 1.4.1. OBSERVATION EXPERIMENTALE :

Sur le spectre b de la figure 3A-1, correspondant à la configuration  $Z(yz)Y$ , on trouve 7 pics dont les fréquences ne sont ni celles des Modes  $E(TO)$  ni celles des Modes  $E(LO)$ . Ces derniers qui sont localisés aux fréquences: 154, 182, 217, 306, 469, 493 et  $716 \text{ cm}^{-1}$  à la température ambiante sont respectivement appelés quasi-modes  $QM_1, QM_2, \dots, QM_7$ .

La valeur des fréquences de ces pics est bien intermédiaires de celles des Modes  $E$  et  $A_1$ . Ce sont donc les Quasi-modes  $E-A_1$ . Ce type de spectre est bien reproduit dans plusieurs expériences sur plusieurs échantillons de  $BaTiO_3$  et en température; ce n'est donc pas un phénomène de fuite

spectrale (contamination).

Le tableau suivant (T3-2) nous donne par un simple ajustement des pics par un oscillateur amorti, les fréquences et amortissements ainsi que la combinaison des modes auxquels appartiennent ces pics.

**TABLEAU T3-2**

Quasi-mode	Fréquence	Amortissement	Combinaison des modes
QM <sub>1</sub>	154	61	E(TO <sub>1</sub> )-A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> )
QM <sub>2</sub>	182	5	A <sub>1</sub> (LO <sub>2</sub> )-E(LO <sub>2</sub> )
QM <sub>3</sub>	217	54	E(TO <sub>2</sub> )-A <sub>1</sub> (TO <sub>1</sub> )
QM <sub>4</sub>	306	7	E(TO <sub>4</sub> )-E(LO <sub>4</sub> )
QM <sub>5</sub>	469	18	A <sub>1</sub> (LO <sub>1</sub> )-E(LO <sub>1</sub> )
QM <sub>6</sub>	495	6	E(TO <sub>3</sub> )-A <sub>1</sub> (TO <sub>3</sub> )
QM <sub>7</sub>	716	4	A <sub>1</sub> (LO <sub>3</sub> )-E(LO <sub>3</sub> )

Afin de valider l'hypothèse des Quasi-modes (QM) dans la configuration Z(yz)Y, nous allons calculer les Modes à  $\theta=45^\circ$  à partir de l'équation de Merten et de l'hypothèse de combinaison ci dessus.

**1.4.2. CALCUL DES FREQUENCES DES QUASI-MODES A PARTIR DE L'EQUATION DE MERTEN :**

Dans un cristal uniaxe qui a la symétrie  $C_{4v}$ , la constante diélectrique est en fonction de la fréquence et de  $\theta$ , l'angle entre le vecteur d'onde du phonon et l'axe ferroélectrique, (fig.3A-8), et est donnée par l'équation suivante :

$$\epsilon_c(\omega) \cos^2\theta + \epsilon_a(\omega) \sin^2\theta = 0 \quad (3-4)$$

avec  $\epsilon_c(\omega)$ , la constante diélectrique le long de l'axe C qui est une fonction de  $\omega$  et  $\epsilon_a(\omega)$  est la dépendance en fréquence le long de l'axe a.

Cependant, pour une valeur arbitraire de  $\theta$ , l'équation (3-4) peut être appliquée à tous les modes actifs en Raman (IR) c.a.d ceux qui sont appelé Modes TO et LO le long des axes principaux.

La constante diélectrique le long de l'un des axes principaux peut être écrite en terme de fréquence TO et LO par :

$$\epsilon_c(\omega) = \epsilon_c(\infty) \frac{\prod_j [\Omega_{A_1}^2 (LO_j) - \omega^2]}{\prod_j [\Omega_{A_1}^2 (TO_j) - \omega^2]} \quad (3-5)$$

$$\epsilon_a(\omega) = \epsilon_c(\infty) \frac{\prod_j [\Omega_E^2 (LO_j) - \omega^2]}{\prod_j [\Omega_E^2 (TO_j) - \omega^2]}$$

En introduisant l'équation (3-5) dans (3-4), on obtient l'équation de Merten habituelle :

$$\varepsilon_c(\infty) \cos^2 \theta \prod_j [\Omega_{A_1}^2(\text{LO}_j) - \omega_\theta^2] \prod_j [\Omega_E^2(\text{TO}_j) - \omega_\theta^2] + \varepsilon_a(\infty) \sin^2 \theta \prod_j [\Omega_E^2(\text{LO}_j) - \omega_\theta^2] \prod_j [\Omega_{A_1}^2(\text{TO}_j) - \omega_\theta^2] = 0 \quad (3-6)$$

L'équation (3-6) permet donc de calculer les fréquences des quasimodes  $\Omega_{\text{QM}}$  de la façon suivante : on impose toutes les fréquences des Modes selon les axes principaux (Modes TO et LO) ( $\theta=0$  et  $\theta=90^\circ$ ) puis on calcule les fréquences à  $\theta=45^\circ$ .

On pourrait également utiliser l'éq.(3-6) pour trouver la valeur des fréquences selon les axes principaux (TO ou LO) en imposant celles des quasimodes.

En utilisant l'éq (3-6), en introduisant dans un 1<sup>er</sup> lieu les fréquences des Modes TO et LO données par la littérature (Résultat R1) puis ensuite les valeurs trouvées par nos calculs d'ajustement (Résultat R2) (voir chp-3B prg-3.2).

Les résultats sont donnés dans le Tableau T3-3 en comparaison avec les valeurs  $\Omega_{\text{QM}}$  expérimentales.

quasi-mode	R1 (cm <sup>-1</sup> )	R2 (cm <sup>-1</sup> )	$\Omega(\text{QM})$ expérim. (cm <sup>-1</sup> )
QM1	168	168	154
QM2	180	180	182
QM3	213	213	217
QM4	307	307	306
QM5	468	468	469
QM6	502	502	495
QM7	714	714	716

**Tableau T3-3**

R1 : calcul des fréquences des quasimodes en utilisant l'éq (3-6) à partir des valeurs données par la littérature par Servoin ( $\omega_{\text{QM}}=35\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma_s=95\text{cm}^{-1}$ )

R2 : calcul en utilisant l'éq.(3-6) à partir des résultats de nos calculs d'ajustement (chp-3B prg-3.2).

En utilisant l'équation de Merten, on arrive à des valeurs pour  $\theta=45^\circ$  proches de celles données directement par l'expérience sauf pour le quasi-mode  $QM_1$  où la différence entre la valeur calculée par l'équation (3-6) et celle expérimentale est de  $14 \text{ cm}^{-1}$ ; et ceci que l'on prenne pour la fréquence de  $E(TO_1)$   $35 \text{ cm}^{-1}$  (Servoin) ou  $47 \text{ cm}^{-1}$  (nos résultats); on suppose que ceci provient de l'inadaptation de l'équation (3-6) lorsque le mode est très amorti [cas de  $E(TO_1)$ ]. On remarque aussi que l'équation (3-6) ne s'annule pas si on introduit les valeurs des fréquences  $\omega_{QM}$  donné par les spectres expérimentaux et les fréquences des Modes TO et LO donnée par R1 et R2. (Cette équation s'annulerait si le mode  $E(TO_1)$  n'était pas très amorti). On conclut donc que l'équation de Merten telle qu'elle est donnée par l'équation (3-6) peut avoir un accord raisonnable avec l'expérience si les modes des axes principaux qui se trouvent à  $\theta=0$  et  $\theta=90^\circ$  (TO et LO) ne sont pas très amortis.

Nous allons modifier maintenant l'équation de Merten en introduisant l'amortissement. Et puisque c'est l'amortissement de  $E(TO_1)$  qui est le plus important, les autres modes ayant de très faibles amortissements, on n'introduit dans l'équation(3) que celui du mode  $E(TO_1)$ .

Dans ce cas la constante diélectrique perpendiculaire à l'axe ferroélectrique devient :

$$\epsilon_a(\omega) = \epsilon_a(\infty) \frac{\prod_j [\Omega_E^2 (LO_j) - \omega^2]}{\prod_{j \neq 1} [\Omega_E^2 (TO_j) - \omega^2]} \cdot \frac{1}{[\Omega_E^2 (TO_1) - \omega^2] + i\omega \gamma_{TO_1}} \quad (3-7)$$

La partie réelle de  $\epsilon'_a(\omega)$  est donnée par :

$$\epsilon_a(\omega) = \epsilon_a(\infty) \frac{\prod_j [\Omega_E^2 (LO_j) - \omega^2]}{\prod_{j \neq 1} [\Omega_E^2 (TO_j) - \omega^2]} \cdot \frac{[\Omega_E^2 (TO_1) - \omega^2]}{[(\Omega_E(TO_1) - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{TO_1}^2]} \quad (3-8)$$

De même en introduisant l'eq. (3-8) dans l'eq. (3-4), l'équation de Merten devient :

$$\epsilon_c(\infty) \cos^2 \theta f_1 f_2 f_3 + \epsilon_a(\infty) \sin^2 \theta f_4 f_5 f_6 = 0 \quad (3-9)$$

Avec:

$$\begin{aligned} f_1 &= \prod_j [\Omega_{A_1}^2 (LO_j) - \omega_\theta^2] \quad ; \quad f_2 = \prod_{j \neq 1} [\Omega_E^2 (TO_j) - \omega_\theta^2] \\ f_3 &= [\Omega_E^2 (TO_1) - \omega_\theta^2]^2 + \omega_\theta^2 \gamma_{TO_1}^2 \quad ; \quad f_4 = \prod_j [\Omega_E^2 (LO_j) - \omega_\theta^2] \\ f_5 &= [\Omega_E^2 (TO_j) - \omega_\theta^2] \quad ; \quad f_6 = \prod_j [\Omega_{A_1}^2 (TO_j) - \omega_\theta^2] \end{aligned}$$

On appellera par la suite l'équation de Merten avec amortissement : "équation de Merten généralisée".

Sur le tableau T3-4, on compare les fréquences des quasimodes expérimentales à celles trouvées à partir de l'équation (3-9) en utilisant les résultats R1 et R2.



Quasi-modes	$\Omega_{QM}$ exp	éq(6)+R1	éq(6)+R2	éq(9)+R1	éq(9)+R2
QM1	154	168	168	162	154
QM2	182	180	180	181	182
QM3	217	213	213	214	216.7
QM4	306	307	307	306	306
QM5	469	468	468	468	468
QM6	495	502	502	501	498
QM7	716	714	714	715	715

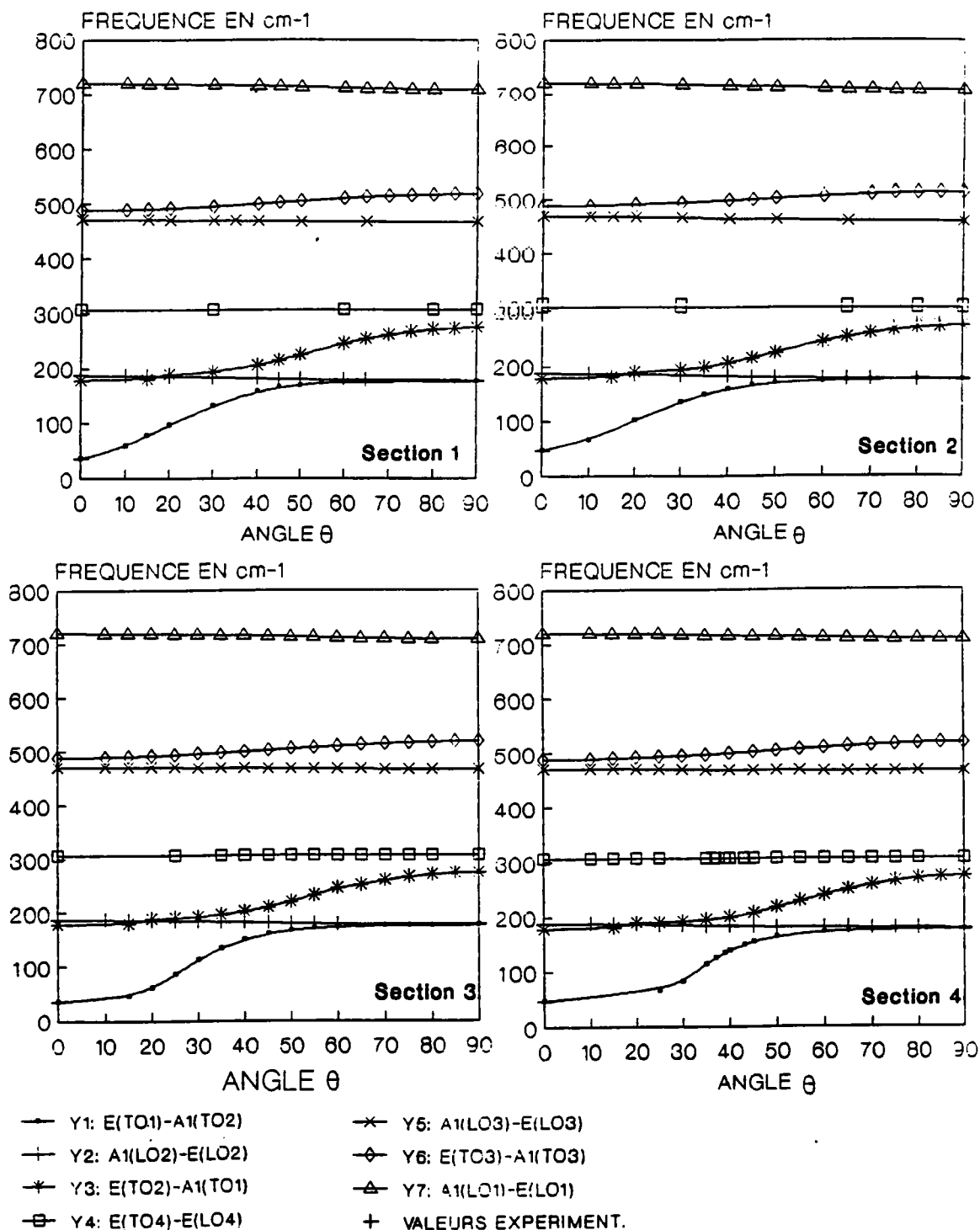
**TABLEAU T3-4**

R1 : Résultats littérature ( $\Omega[E(TO_1)] = 35\text{cm}^{-1}$  ,  
 $\gamma[E(TO_1)] = 95\text{cm}^{-1}$  ).  
R2 : nos résultats de calcul ( $\Omega[E(TO_1)] = 48\text{cm}^{-1}$  ,  
 $\gamma[E(TO_1)] = 120\text{cm}^{-1}$  ).

On constate donc qu'en utilisant l'équation de Merten généralisée (avec amortissement) on arrive à trouver la valeur de la fréquence du Quasimode QM1 donné par le spectre expérimental. Et d'autre part, l'équation (3-9) s'annule quand on introduit les valeurs donnée par nos calculs d'ajustement et elle ne s'annule par pour les résultats R1 (littérature) alors qu'avec l'eq (3-6) (équation de Merten habituelle) aucun résultat ne pourrait annuler cette équation.

#### 1.4.3.ROLE DE L'AMORTISSEMENT DANS L'EQUATION DE MERTEN ET CONCLUSION

Pour montrer le rôle de l'amortissement et afin de consolider ces résultats, nous allons calculer les courbes de dispersion donnant les fréquences en fonction de l'angle  $\theta$ . La figure 3A-9 présente les courbes de dispersion obtenues en utilisant l'équation (3-6) ou l'équation (3-9).



**FIGURE 3A-9:** courbe de dispersion de la fréquence en fonction de l'angle  $\theta$  en utilisant:  
 \* l'équation (3-6) et les résultats R1 (section1) puis les résultats R2 (section2)  
 \* l'équation (3-9) et les résultats R1 (section3) puis les résultats R2 (section4)

On remarque sur ces 4 figures que seul la branche  $E(TO_1)-A_1(TO_2)$  présente un changement notable, c'est pour cela que l'on a rassemblé sur la figure 3A-10 les résultats de la branche  $E(TO_1)-A_1(TO_2)$  pour les différents cas.

On remarque que si on utilise l'équation de Merten sans amortissement [équation (3-6)] la branche  $E(TO_1)-A_1(TO_2)$  change très peu et la fréquence à  $\theta=45^\circ$  reste la même, quel que soit la valeur de la fréquence de  $E(TO_1)$  utilisé. Par contre en utilisant l'équation de Merten généralisée c'est à dire avec amortissement [équation (3-9)] on remarque que plus on augmente l'amortissement plus le plateau  $\omega_\theta$  pour des faibles  $\theta$  augmente et plus la fréquence de QM1 diminue. C'est pour cette raison qu'avec l'équation (3-6) on a obtenu  $\omega_{QM1} = 168\text{cm}^{-1}$  et avec l'équation (3-9)  $\omega_{QM1}=154\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la valeur expérimentale.

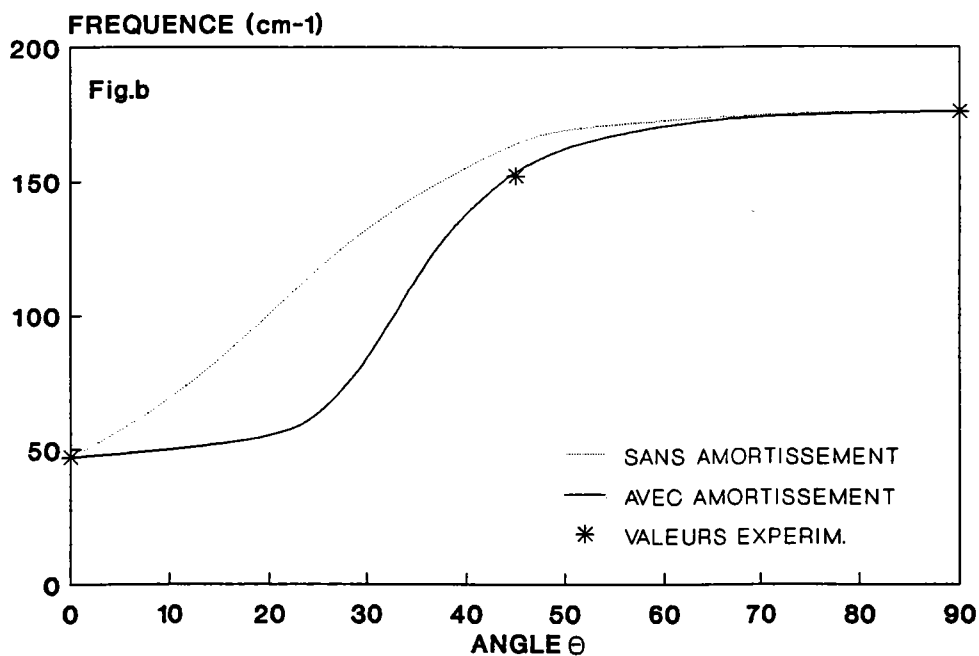
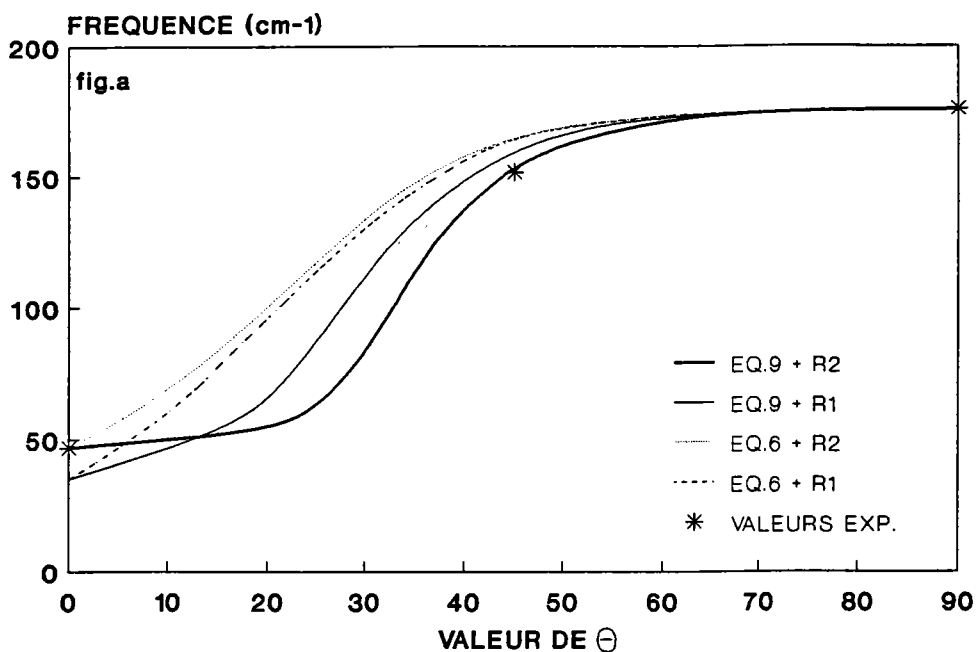
La figure 3A-10 (b) montre très clairement la différence entre l'équation (3-6) et l'équation (3-9).

**En conclusion :** les pics qui sont vus dans le spectre b (configuration  $Z(yz)Y$ ) sont bien des quasi-modes dont le premier se trouve à  $154\text{ cm}^{-1}$  et correspond au quasi-mode  $E(TO_1)-A_1(TO_2)$ .

Ce qui implique qu'aucun quasi-mode ne se trouve à plus basse fréquence. Ceci a pour autre conséquence le signal vu à très basse fréquence (figure 3A-3) est bien celui d'une composante centrale.

Un autre point important est le suivant:

connaissant les fréquences du mode  $A_1(TO)$  et quasi-mode , on peut déterminer précisément les caractéristiques du mode E base fréquence (fréquence et amortissement).



**FIGURE 3A-10:** comparaison de la branche  $Y_1:E(TO_1)-A_1(TO_2)$  en utilisant l'équation de Merten sans amortissement équation (3-6) à celle trouvé en utilisant l'équation de Merten généralisée avec amortissement équation (3-9)

## 2. ETUDE DES SPECTRES RAMAN EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA POLARISATION DANS LES PHASES QUADRATIQUE ET CUBIQUE

### 2.1. ANALYSE DES SPECTRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

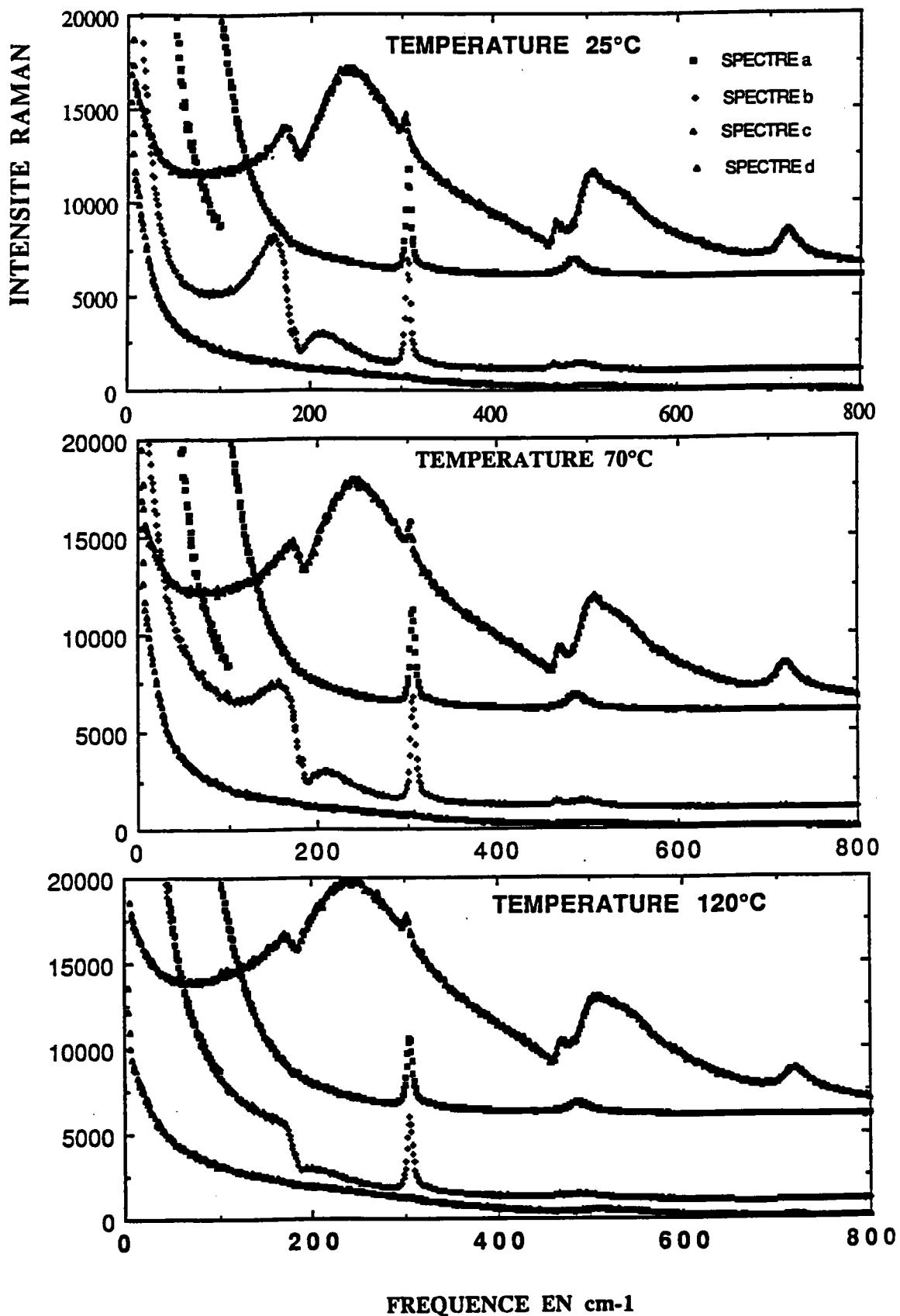
Nous représentons sur la figure 3A-9, les spectres HF mesurés suivant les 4 configurations de la géométrie 1, pour les températures 25, 70 et 120°C respectivement. Comme l'intensité de Z(xz)Y basse fréquence (bf) est très grande comparée à celle obtenue dans les autres configurations, elle est divisée par 5 entre 0 et 100  $\text{cm}^{-1}$  sur ces figures comme il a été fait auparavant.

Il apparaît d'après cette figure qu'un changement qualitatif important apparaît pour le spectre (yz) uniquement entre 70 et 120°C. Afin de mener au mieux l'étude des spectres Raman dans la phase Q, nous allons analyser en fonction de la température chaque configuration à part.

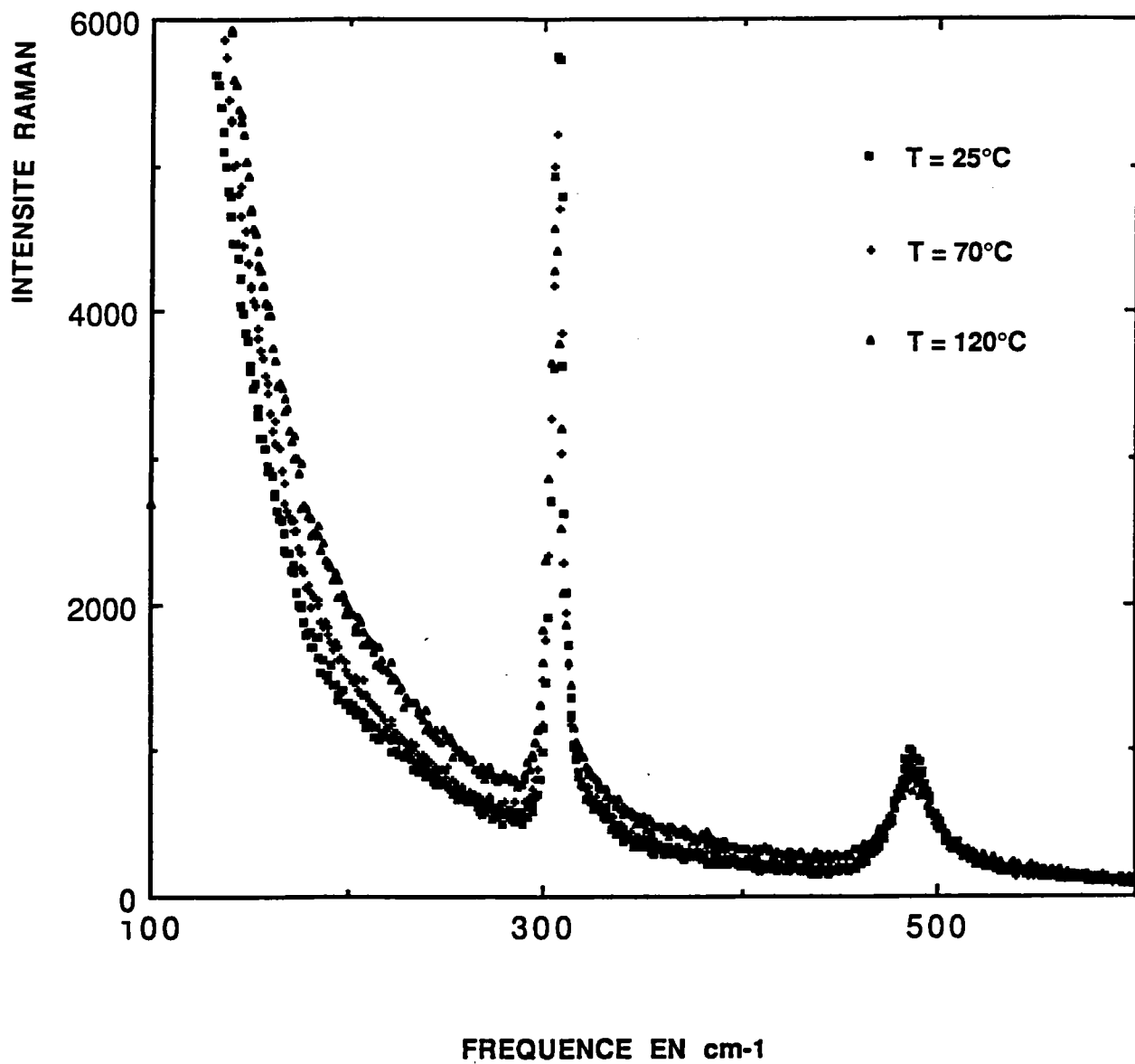
#### 2.1.1 ANALYSE DE LA CONFIGURATION Z(xz)Y : (SPECTRE a)

##### a) SPECTRE GLOBAL (HF)

La figure 3A-10 représente le spectre global (HF) enregistré dans la configuration Z(xz)Y entre 100 et 600  $\text{cm}^{-1}$  pour les températures 25, 70 et 120°C. Lorsqu'on augmente la température de 27 à 120°C, les intensités des modes  $E(\text{TO}_4)$  et  $E(\text{TO}_3)$  diminuent tandis que leurs largeurs augmentent très légèrement et leurs fréquences restent inchangées. Le changement le plus important du spectre Z(xz)Y, se trouve à bf où on note un élargissement notable, il semble donc important d'étudier le spectre bf entre -50 et 50  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température.



**FIGURE 3A-9:** comparaison des spectres Raman mesurés aux températures 25, 70 et 120°C dans les 4 configurations de la géométrie 1



**FIGURE 3A-10:** comparaison des spectres Raman mesurés dans la configuration Z(xz)Y aux températures 25, 70 et 120°C

### b) SPECTRE BASSE FREQUENCE (bf)

La figure 3A-11 montre les spectres bf de la configuration Z(xz)Y obtenus à partir de 25°C jusqu'à la température de transition Q-C ( $T_{c1} = 135^\circ\text{C}$ ). On constate que l'intensité diminue fortement de 25 à 70°C [fig 3A-11 (a)] puis augmente de 70 à 135°C [fig 3-11 (b)]. Il est important de mettre l'accent sur le croisement des spectres mesurés à 120 et 125°C à environ  $\omega = 11 \text{ cm}^{-1}$ ; ce croisement est encore accentué si on compare les spectres à 120 et 135°C.

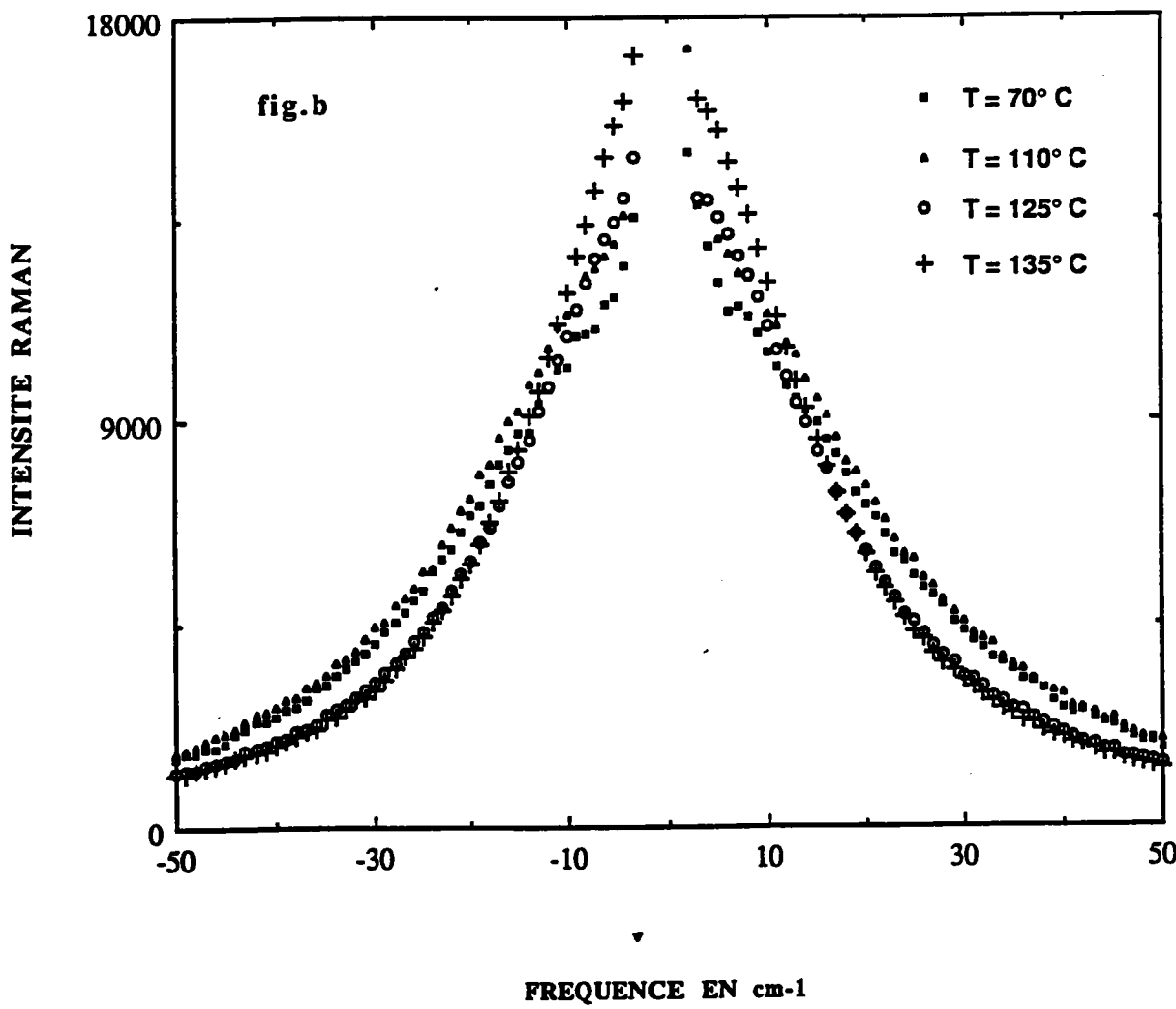
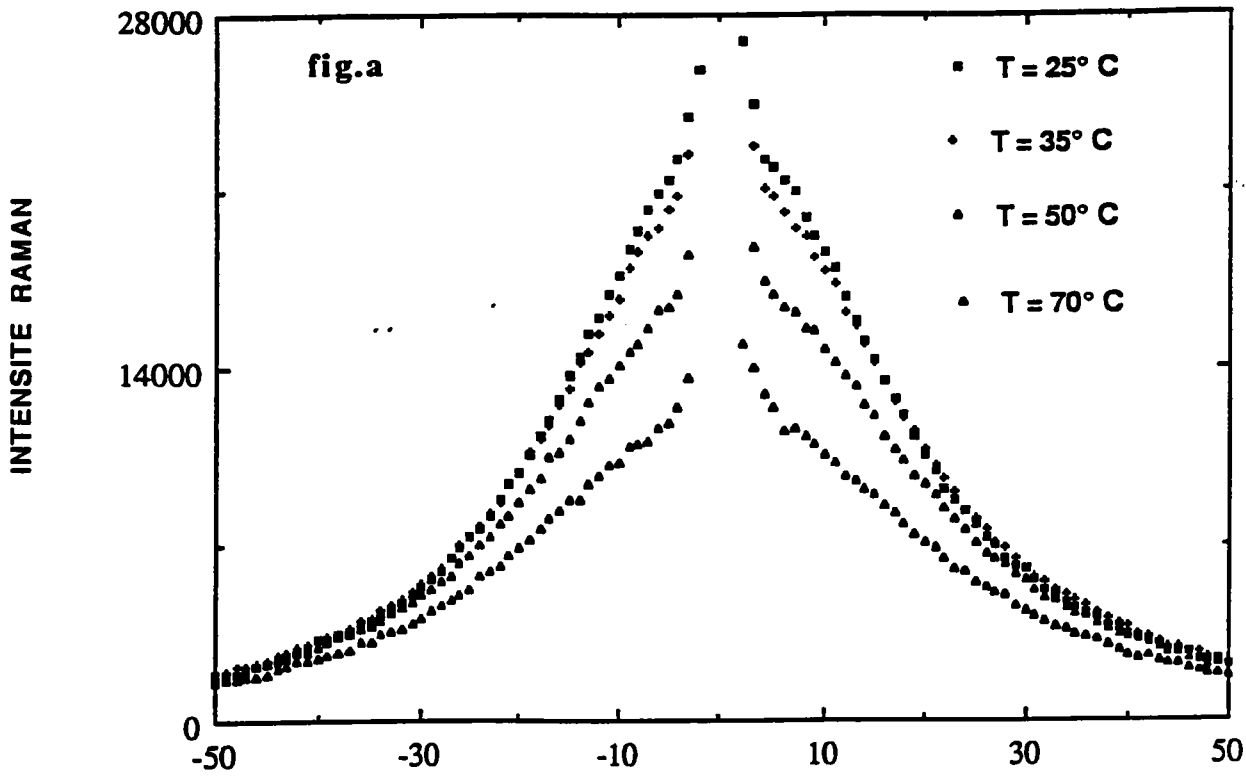
Cette situation est différente pour les spectres mesurés entre  $25 < T < 70^\circ\text{C}$  pour lesquels la diminution en intensité concerne tout le spectre. Ceci prouve nettement que près de la transition ( $120 < T < 135^\circ\text{C}$ ), l'intensité augmente nettement à très basse fréquence ( $\omega < 11 \text{ cm}^{-1}$ ) et diminue pour  $\omega > 15 \text{ cm}^{-1}$ . Ces observations seront reprises dans le calcul de l'intensité intégrée par la suite (chp-3A prg-2.2.2)

### 2.1.2 ANALYSE DE LA CONFIGURATION Z(yz)Y : (SPECTRE b)

#### a) SPECTRE GLOBAL (HF)

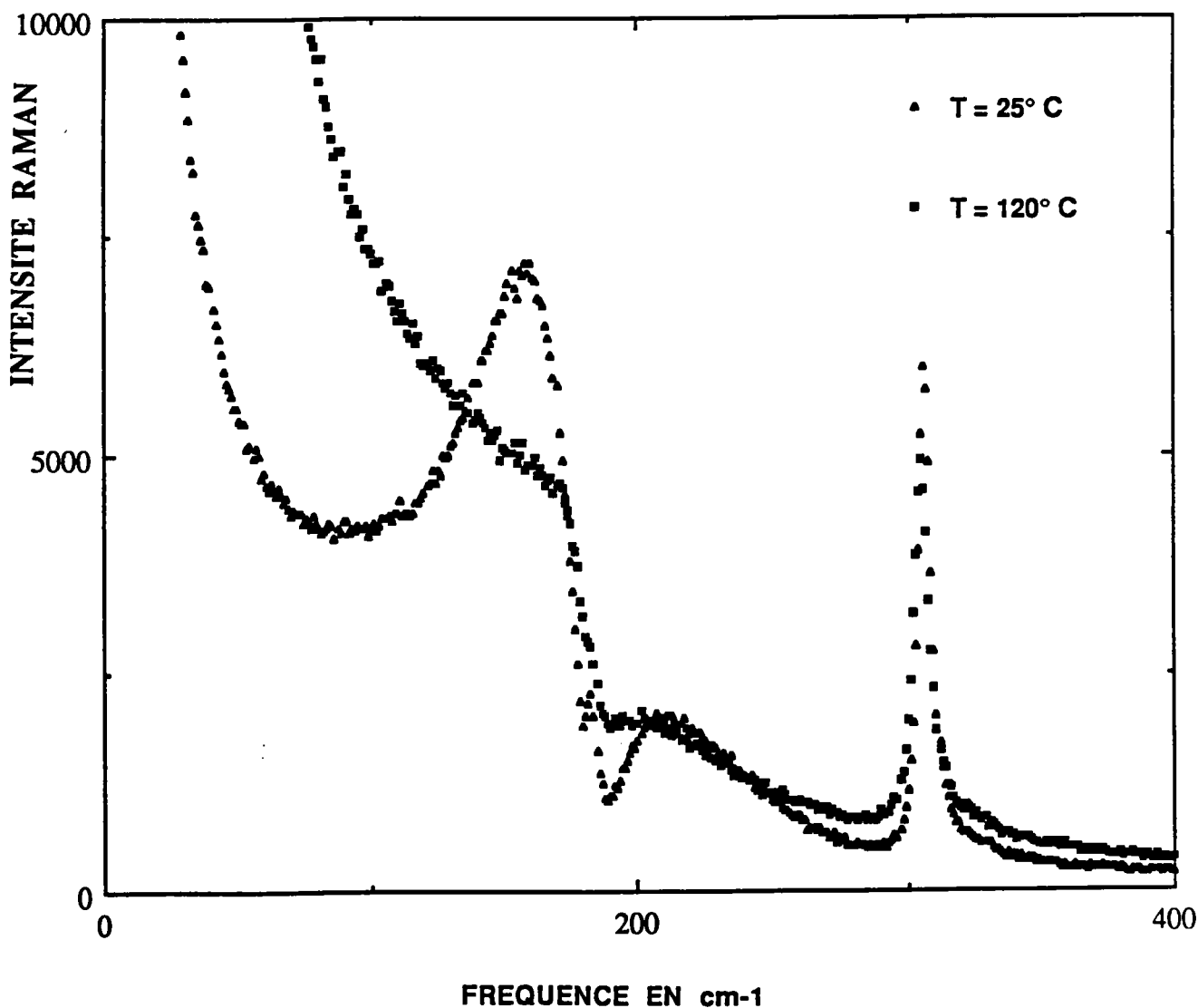
Comme décrit précédemment (chp-3A prg-1.4), cette configuration correspond à l'observation des quasi-modes. On remarque que seuls les quasi-modes QM1, QM2 et QM3 présentent un changement sensible en température (fig.3A-12). Le Quasi-modes QM1 (qui présente l'effet le plus important en température), diminue en intensité, s'élargit de plus en plus et se déplace vers les fréquences plus faibles lorsque la température augmente tandis que la composante Centrale voit son intensité augmenter très nettement (fig.3A-12 ).





**FIGURE 3A-11:** comparaison des spectres Raman basse fréquence mesurés dans la configuration Z(xz)Y aux températures 70 à 135°C

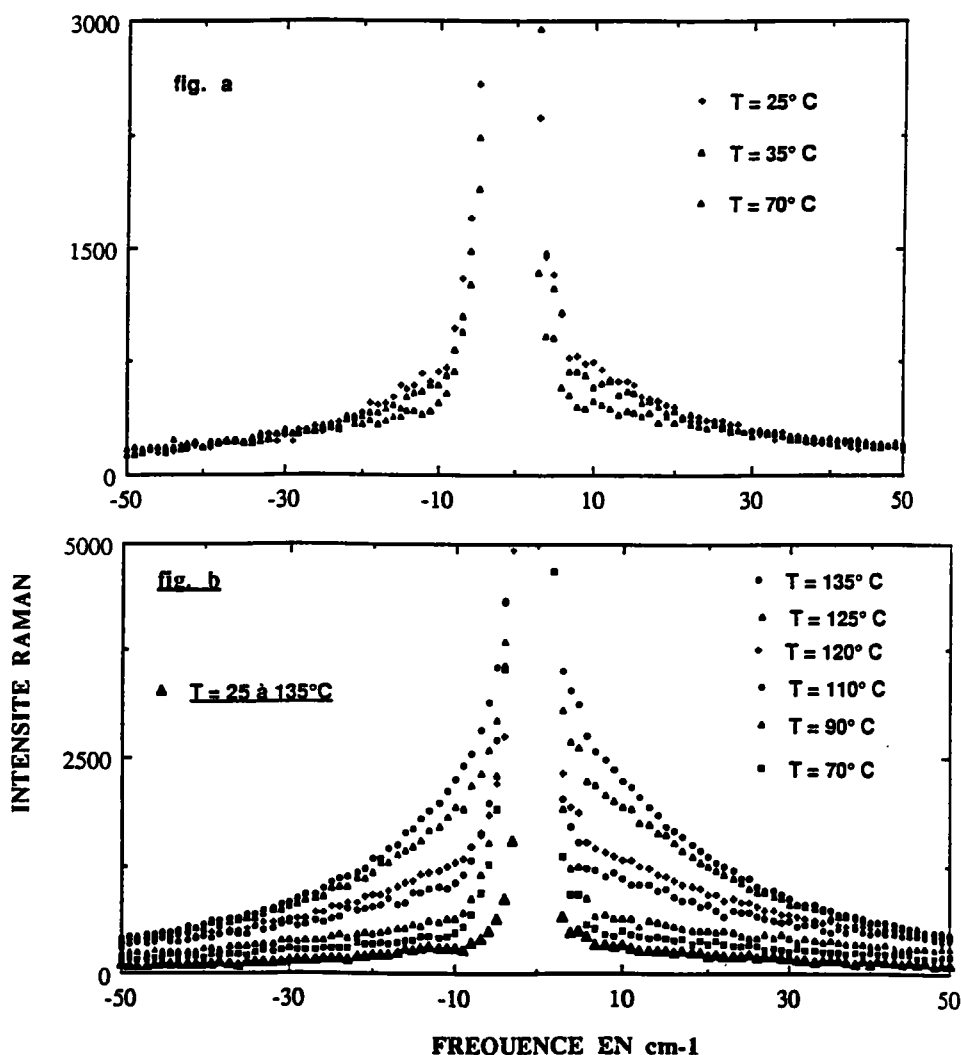
Les raies QM2 et QM3 changent légèrement en fréquence, de largeur à mi-hauteur et en intensité. Il peut paraître étrange que la fréquence de la raie QM1 apparemment diminue quand on augmente la température alors qu'elle devrait logiquement augmenter si on se réfère aux modes  $E(TO_1)$  et  $A_1(TO_2)$  qui augmentent en fréquence. Ceci sera expliqué avec l'équation de Merten en introduisant l'amortissement (cf chp-3B prg-3.1).



**FIGURE 3A-12:** comparaison des spectres de la configuration Z(yz)Y pour les températures 25 et 120°C

### b) SPECTRE BASSE FREQUENCE

Ce spectre bf qui correspond à une composante centrale présente une très faible diminution d'intensité entre 0 et  $15 \text{ cm}^{-1}$  pour les température 25 à  $70^\circ\text{C}$  [fig 3A-13 (a)]. Par contre à partir de  $70^\circ\text{C}$ , on observe une augmentation considérable jusqu'à la température de transition Q-C ( $T_{c1} = 135.5^\circ\text{C}$ ) [fig 3A-13 (b)].



**FIGURE 3A-13:** Evolution de la composante centrale de la configuration  $Z(yz)Y$  pour les températures 25, 35 et  $70^\circ\text{C}$  (fig.a) puis 70 à  $135^\circ\text{C}$  (fig.b). le spectre le plus bas représenté à titre de comparaison correspond aux configurations  $Z(xx)Y$  [et  $Z(yx)Y$ ] et reste identique entre 25 et  $135^\circ\text{C}$

### 2.1.3. ANALYSE DU SPECTRE Z(xx)Y EN TEMPERATURE: (SPECTREc)

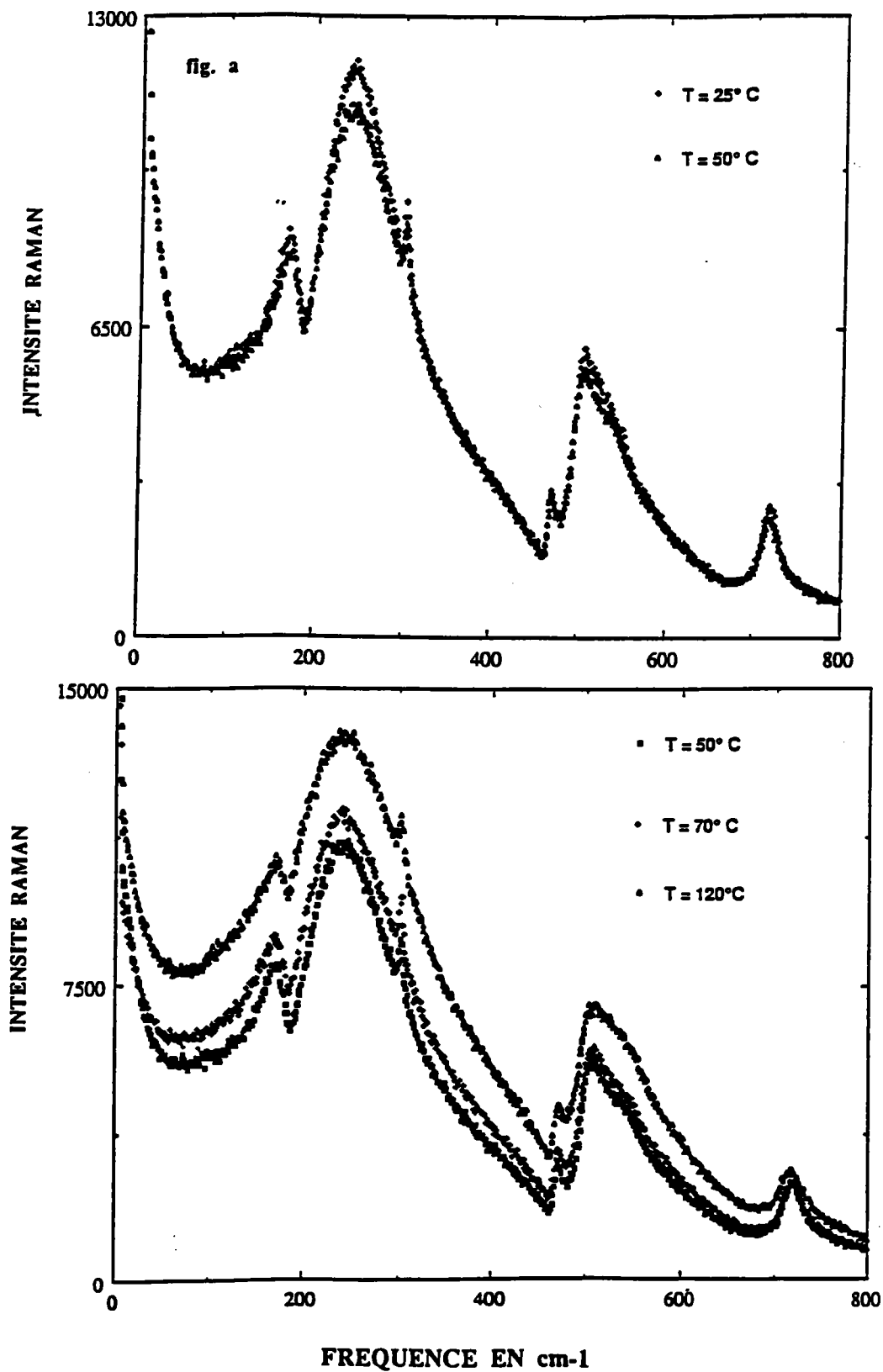
#### a) SPECTRE GLOBAL

La configuration Z(xx)Y correspond aux phonons 1<sup>er</sup> ordre  $A_1 + B_1$ , mais apparemment à la diffusion du 2<sup>ème</sup> ordre également.

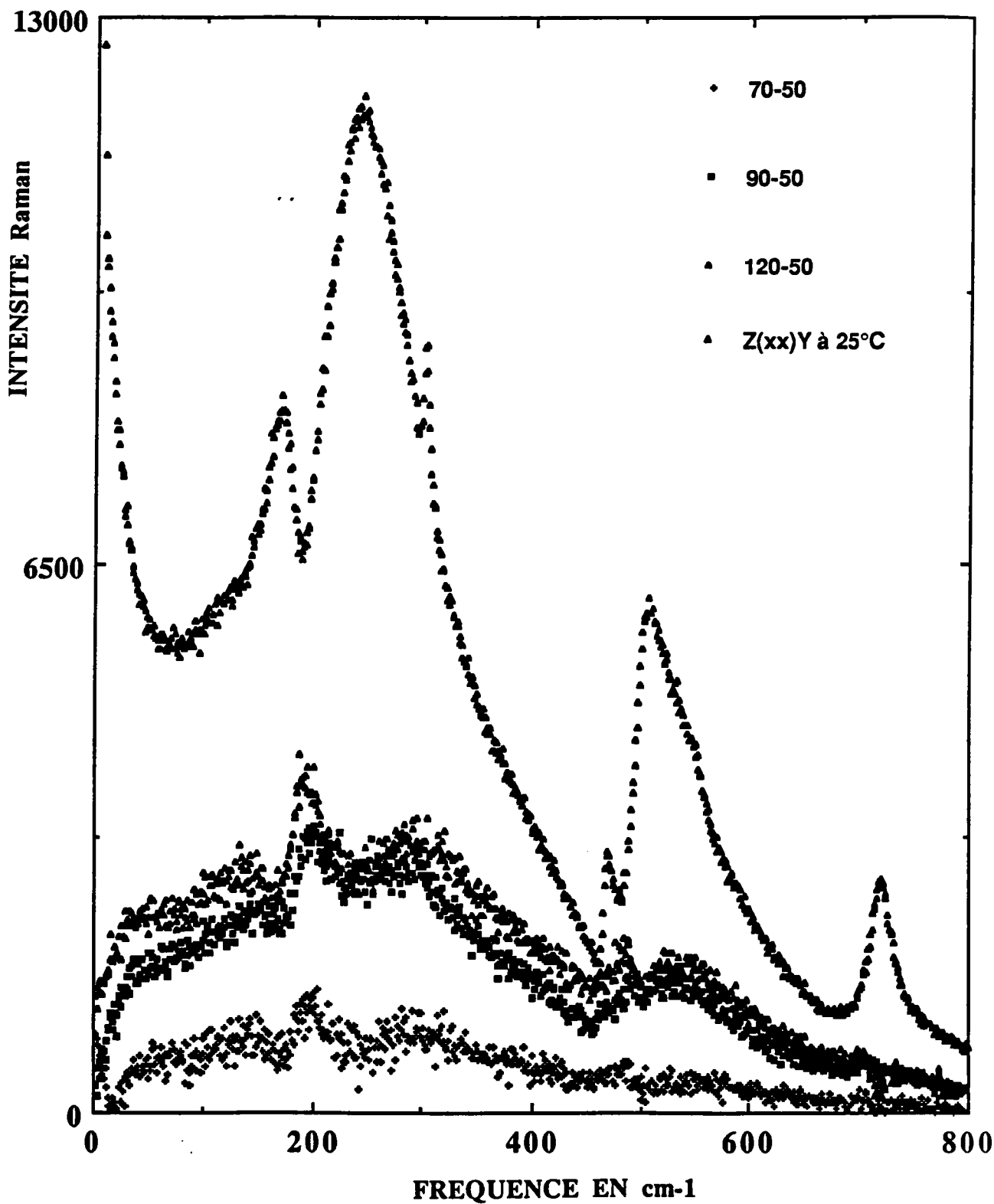
L'intensité de toutes les bandes et pics augmente avec la température entre 50 et 120°C, particulièrement entre 50 et 100°C [figure 3A-14 (b)] , tandis qu'elle diminue légèrement entre 25 et 50°C [ figure 3A-14(b) ].

La diminution de l'intensité quand T augmente entre 25 et 50°C peut être attribuée à une légère augmentation de l'absorption qui s'oppose à l'effet de création de phonons (selon Bose) qui elle contribue à faire croître l'intensité . Par contre, l'influence du second ordre augmente avec la température et fait croître l'intensité du spectre au dessus de 50°C. En effet le second ordre varie en  $n^2(\omega)$ , donc en  $T^2$  (selon l'approximation à haute température) donc contribue à l'augmentation d'intensité dans le spectre  $A_1$  : le second ordre augmente plus vite que l'absorption.

Afin de valider cette hypothèse, on soustrait les spectres mesurés aux températures 70, 90 et 120°C à celui mesuré à 50°C (fig.3A-15 ) ; on voit donc que cette augmentation est due aux deux pics larges qui se trouvent à environ de 240 et 510  $\text{cm}^{-1}$ . Ces pics correspondent effectivement à un processus du second ordre déterminé par Khatib [Khatib(1986)].



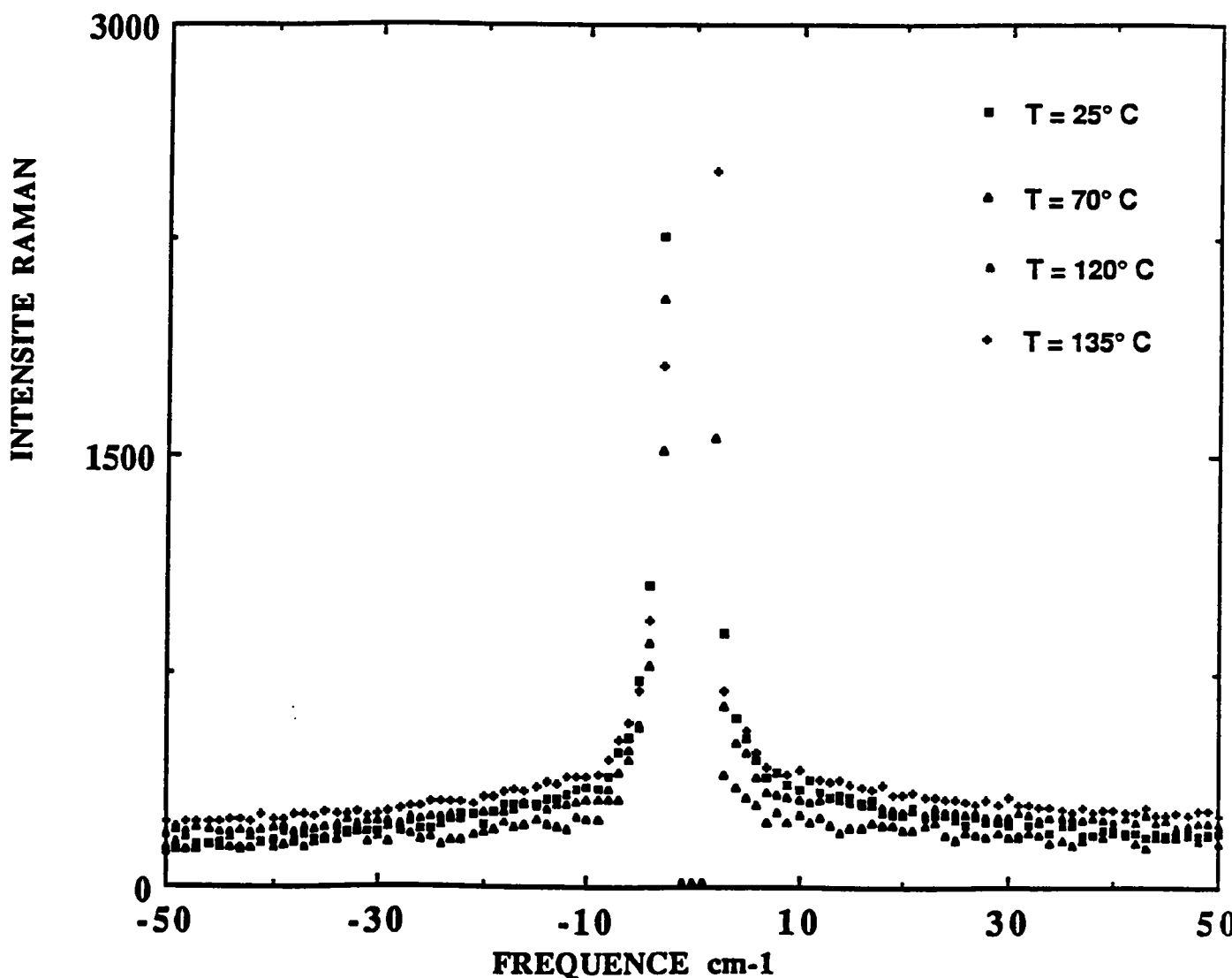
**FIGURE 3A-14:** comparaison des spectres de la configuration Z(xx)Y pour les températures 25 et 50 puis 50, 70 et 120°C



**FIGURE 3A-15:** mise en évidence des 2 bandes larges trouvés à partir de la différences entre les spectres aux températures 70, 90 et 120°C de celui à 50°C . Le spectre Z(xx)Y à la température ambiante est représenté à titre de comparaison.

b) SPECTRE BASSE FREQUENCE.

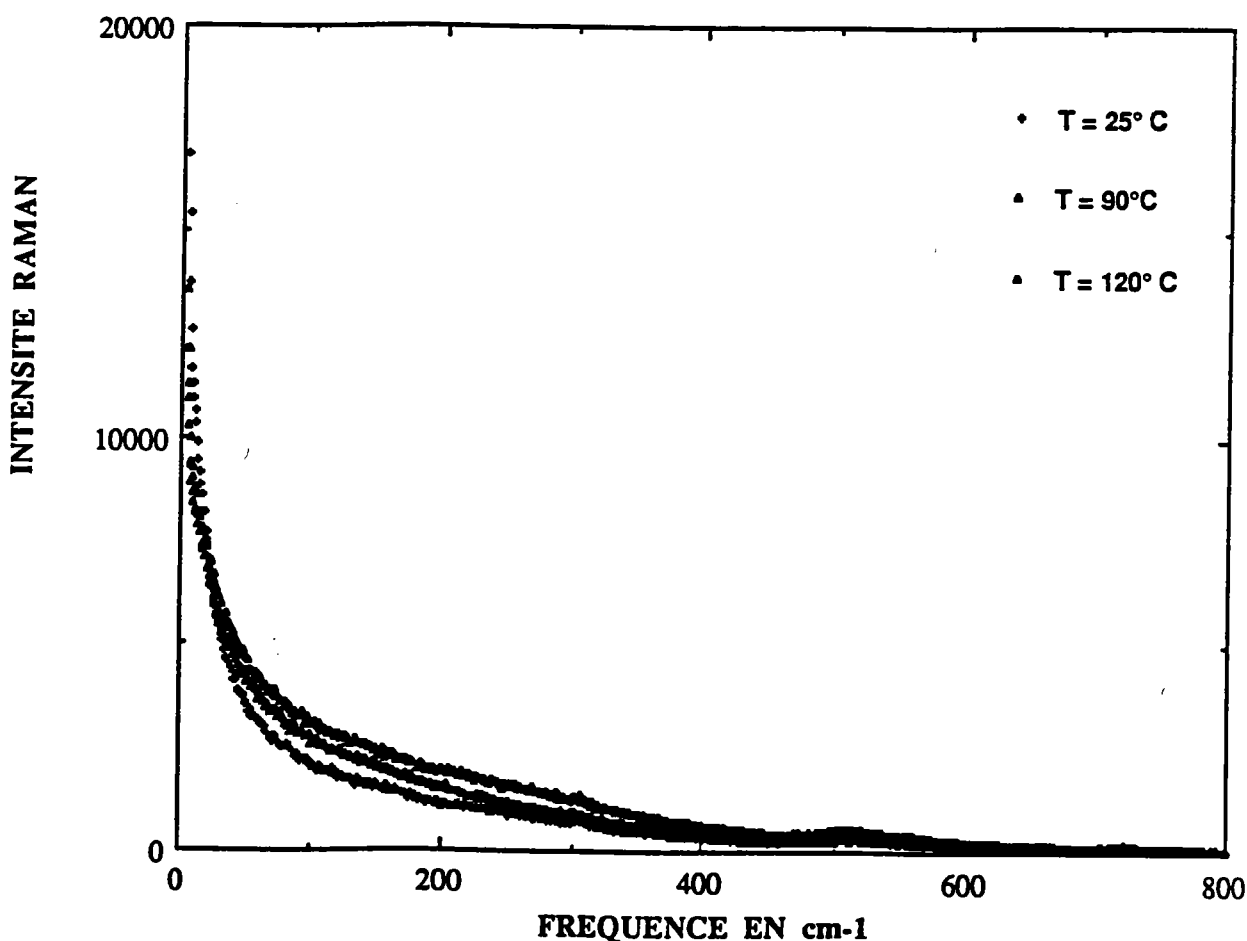
On présente sur la figure 3A-16 l'évolution du spectre  $Z(xx)Y$  bf entre les températures 25 et 135°C ( $T_{c1}$ ). Dans cette configuration où il n'existe aucun mode  $A_1$  à basse fréquence, on remarque que le spectre reste le même en température, ce qui implique l'absence de la composante centrale suivant cette configuration, hormis la Rayleigh bien entendu .



**FIGURE 3A-16:** spectres bf de la configuration  $Z(xx)Y$  mesurés aux températures 25 , 70, 120 et 135°C .

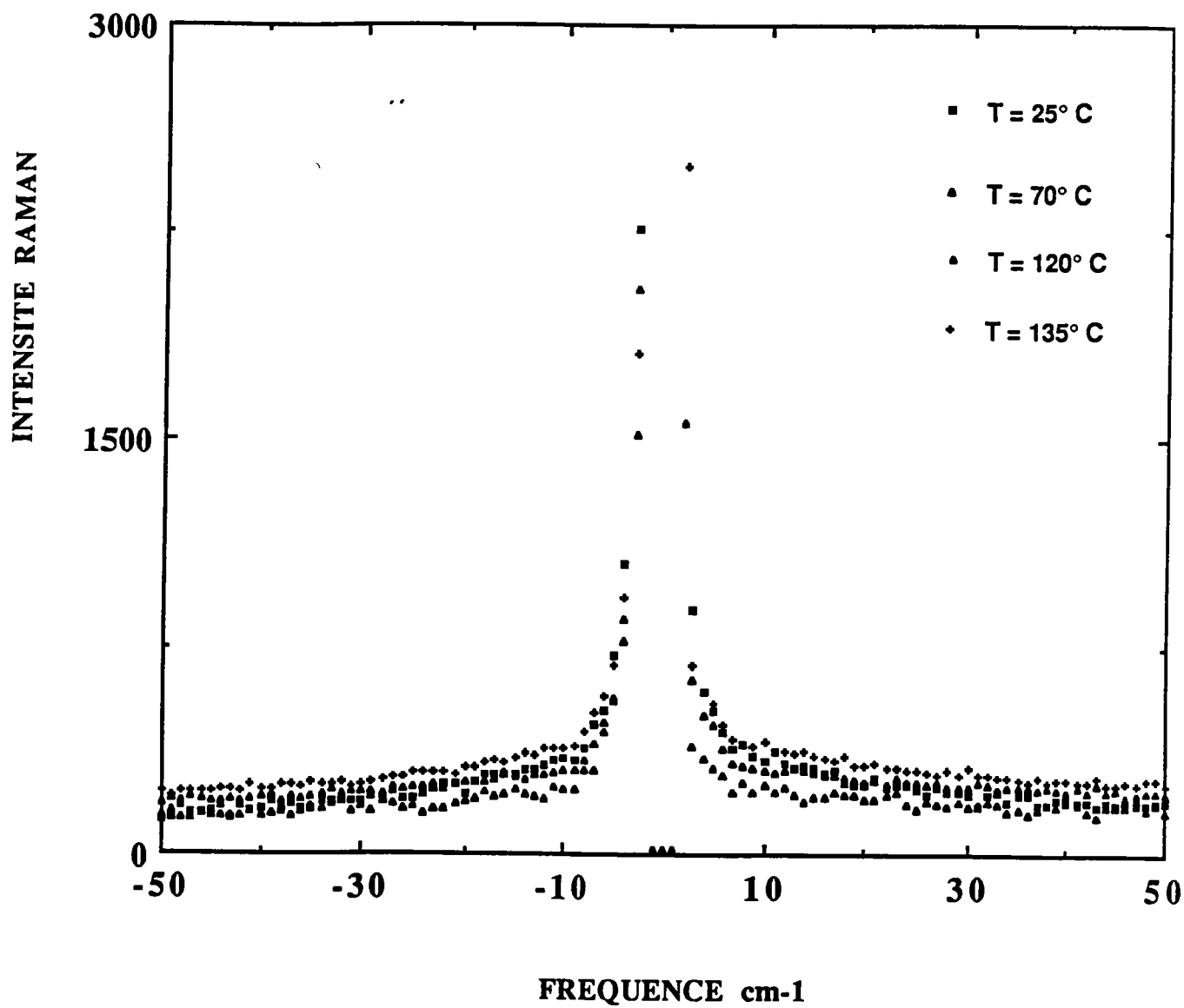
#### 2.1.4. ANALYSE DU SPECTRE Z(YX)Y

Ce spectre dit d'extinction, ne contient aucun mode actif en Raman comme le montre la figure 3A-17. Nous n'avons donc pas d'activation de mode lorsque la température change mais une très légère fuite spectrale ou contamination par les raies  $A_1$  et la diffusion très intense du second ordre se trouvant à 240 et 510  $\text{cm}^{-1}$  provenant de la symétrie  $Z(xx)Y$ . Cette contamination peut être provoquée par des légères désorientations de l'analyseur et du polariseur ou du cristal. Par contre à basse fréquence, aucun changement en température n'est aperçu dans le spectre  $Z(xx)Y$  [fig.3A-18].



**FIGURE 3A-17:** spectres HF de la configuration  $Z(yx)Y$  mesurés aux températures 25, 90 et 120°C .



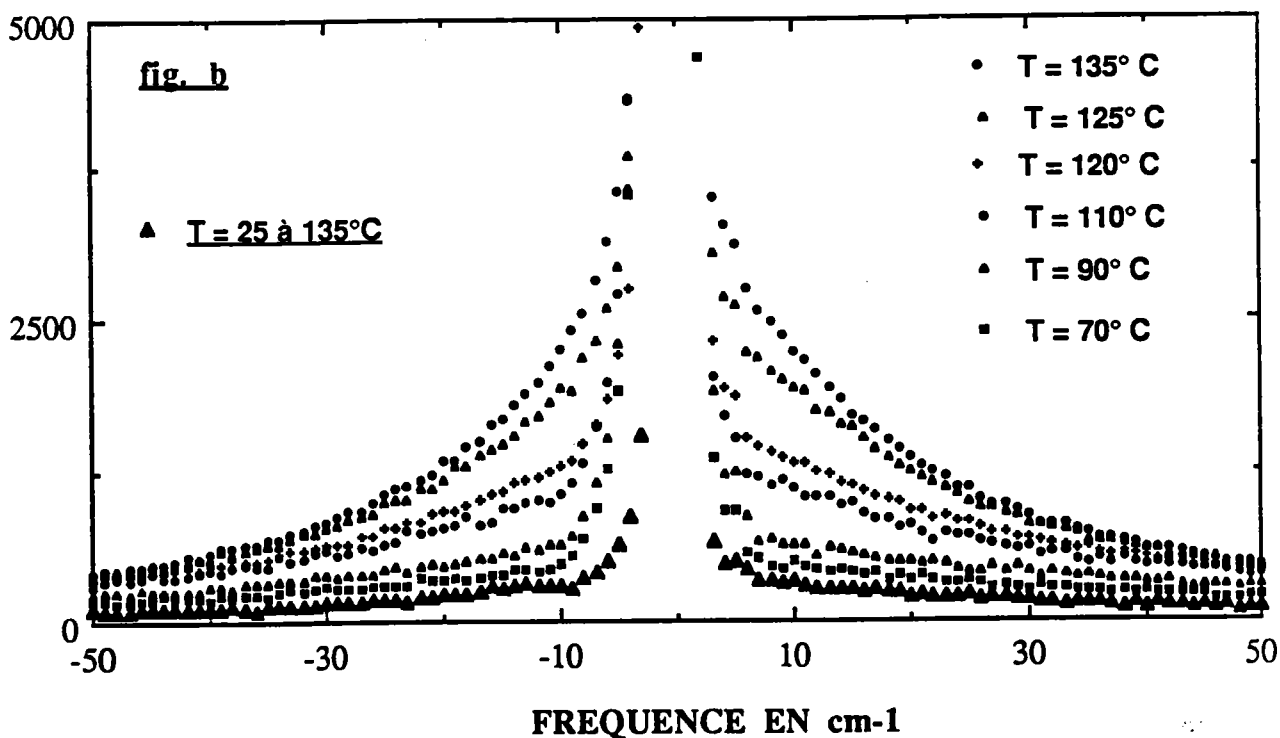


**FIGURE 3A-18:** spectres bf de la configuration Z(yx)Y mesurés aux températures 25, 70, 120 et 135°C .

## 2.2. MISE EN EVIDENCE DU PIC CENTRAL.

### 2.2.1 EXISTENCE D'UNE COMPOSANTE CENTRALE

Si on compare les spectres des configurations  $Z(yz)Y$ ,  $Z(xx)Y$  et  $Z(yx)Y$  entre 70 et 135°C, on remarque que les spectres (xx) et (yx) ne varient pas en température (on obtient le même spectre entre 25 et 135°C) alors que celui de (yz) comprenant la composante centrale augmente particulièrement près de la transition Q-C [figure 3A-19] .



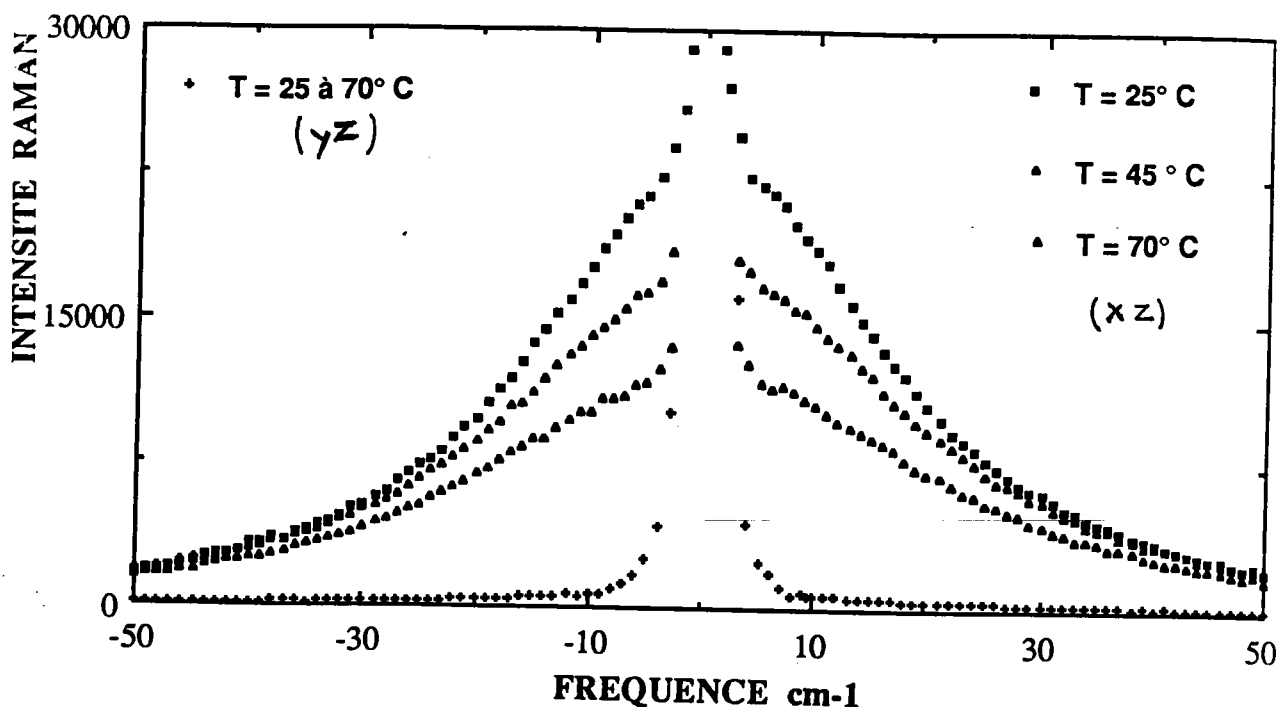
**FIGURE 3A-19:** Evolution de la composante centrale de la configuration  $Z(yz)Y$  pour les températures 70 à 135°C . le spectre le plus bas correspond aux configurations  $Z(xx)Y$  [et  $Z(yx)Y$ ] et reste identique entre 25 et 135°C

Si d'autre part, on compare les spectres (xz) et (yz) en température, on voit que les deux spectres diminuent entre 25 et 70°C très fortement pour (xz), très légèrement pour (yz) (figure 3A-20).

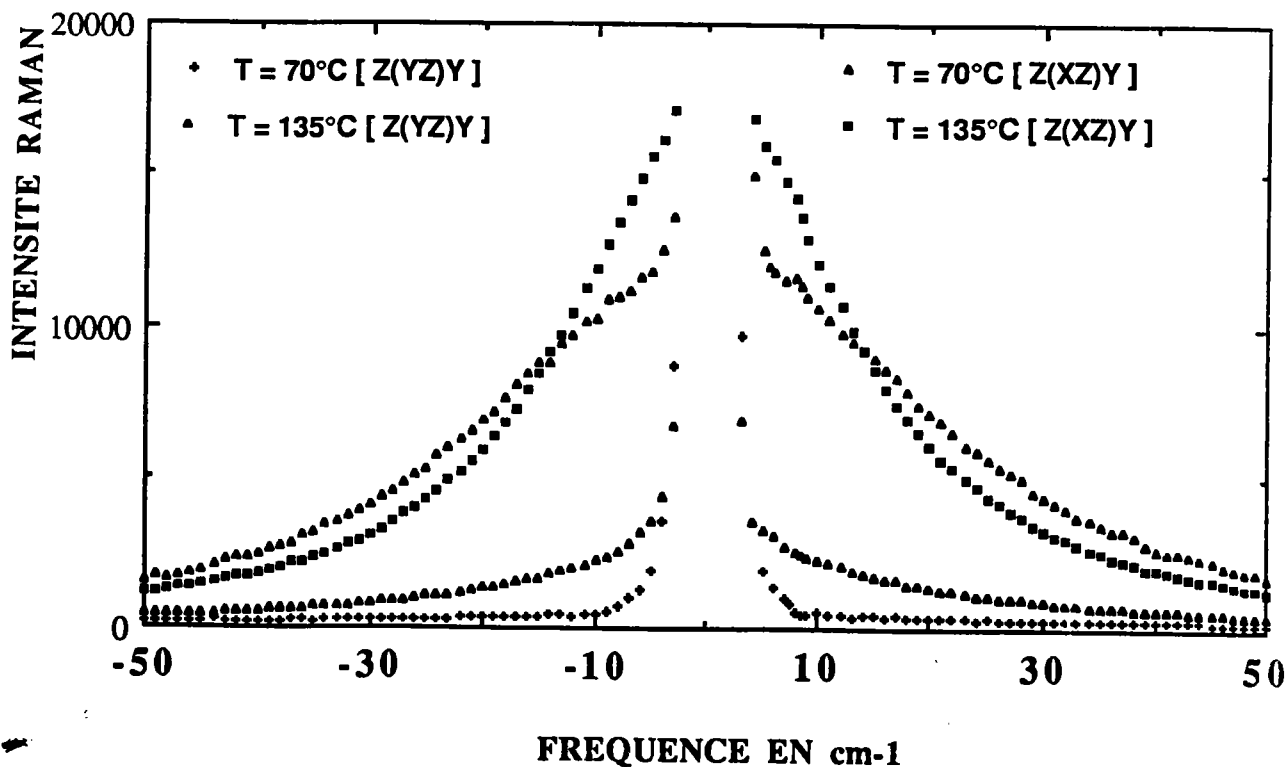
Quant la température augmente de 70 à 135°C (figure 3A-21) l'intensité du spectre (yz) augmente pour  $3 < \omega < 15\text{cm}^{-1}$  de même que celle de (xz) pour la gamme de fréquence  $\omega < 15\text{cm}^{-1}$  mais celle-ci diminue pour  $\omega > 15\text{cm}^{-1}$  entre 110 et 135°C. Ceci est la cause du croisement des spectres entre les températures 120 et 125°C. Ce comportement du spectre (xz) en température ne peut pas s'expliquer par la présence d'une seule excitation. Il s'agit donc de distinguer le domaine des tbf et celui des bf. Le domaine des tbf serait sensible à la présence d'un pic central du même type dans le spectre (yz) tandis que le spectre bf correspond à la réponse du mode mou E.

On pourrait penser que la composante centrale de symétrie yz observée dans les mesures Raman soit en réalité une fuite spectrale (contamination) du mode mou de symétrie E d'intensité plus élevée qui résulterait d'une légère mauvaise orientation de l'analyseur, du polariseur ou du cristal . Ceci n'est pas probable puisque la forme de la raie de cette composante centrale n'est pas la même que celle de xz (fig 3A-20) ; de plus leur comportement en température est tout à fait différent (fig 3A-21).

Ceci prouve donc clairement l'existence d'une composante centrale dans la configuration yz.



**FIGURE 3A-20:** comparaison des spectres mesurés dans les configurations Z(xz)Y et Z(yz)Y pour les températures 25 à 70°C



**FIGURE 3A-21:** comparaison des spectres dans les configurations Z(xz)Y et Z(yz)Y pour les températures 70 et 135°C

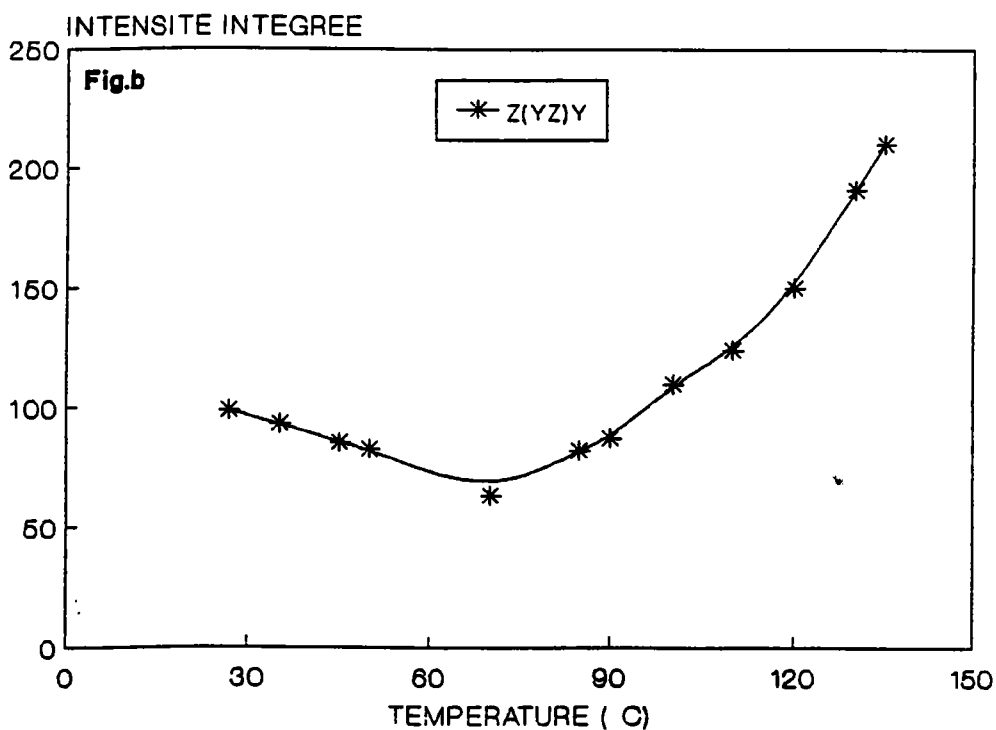
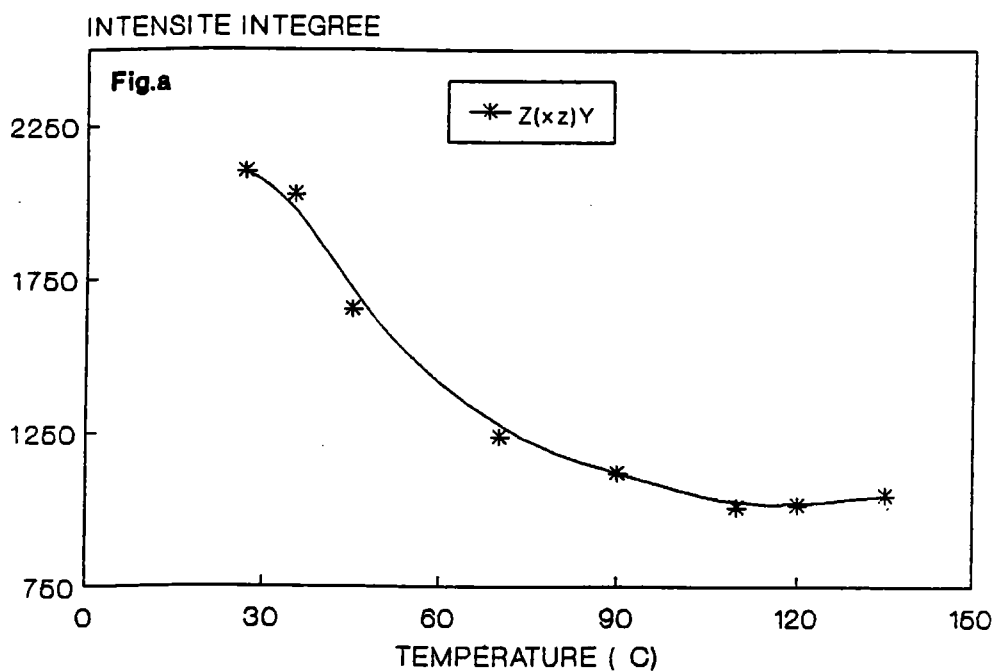
### 2.2.2. ANALYSE DES RESULTATS ET CALCUL DE L'INTENSITE INTEGREE.

Afin de conforter l'hypothèse de la composante centrale dans le spectre (xz) et afin de préciser quantitativement le comportement particulier en température du signal (xz) à basse fréquence, on effectue des calculs de l'intensité intégrée du spectre Raman . Préalablement, afin de s'affranchir de la raie Rayleigh, on corrige les spectres expérimentaux obtenus en soustrayant le spectre d'extinction des spectres Raman mesurés dans une configuration donnée . On calcule l'intensité intégrée à partir de la relation

$$J = \int_a^b \frac{I(\omega)}{[n(\omega) + 1]} \frac{d\omega}{\omega} \quad (3-10)$$

où a et b sont les fréquences limites d'intégration . Le comportement de l'intensité J ainsi calculée doit être proche de la partie réelle de la permittivité diélectrique dans cette gamme de fréquence.

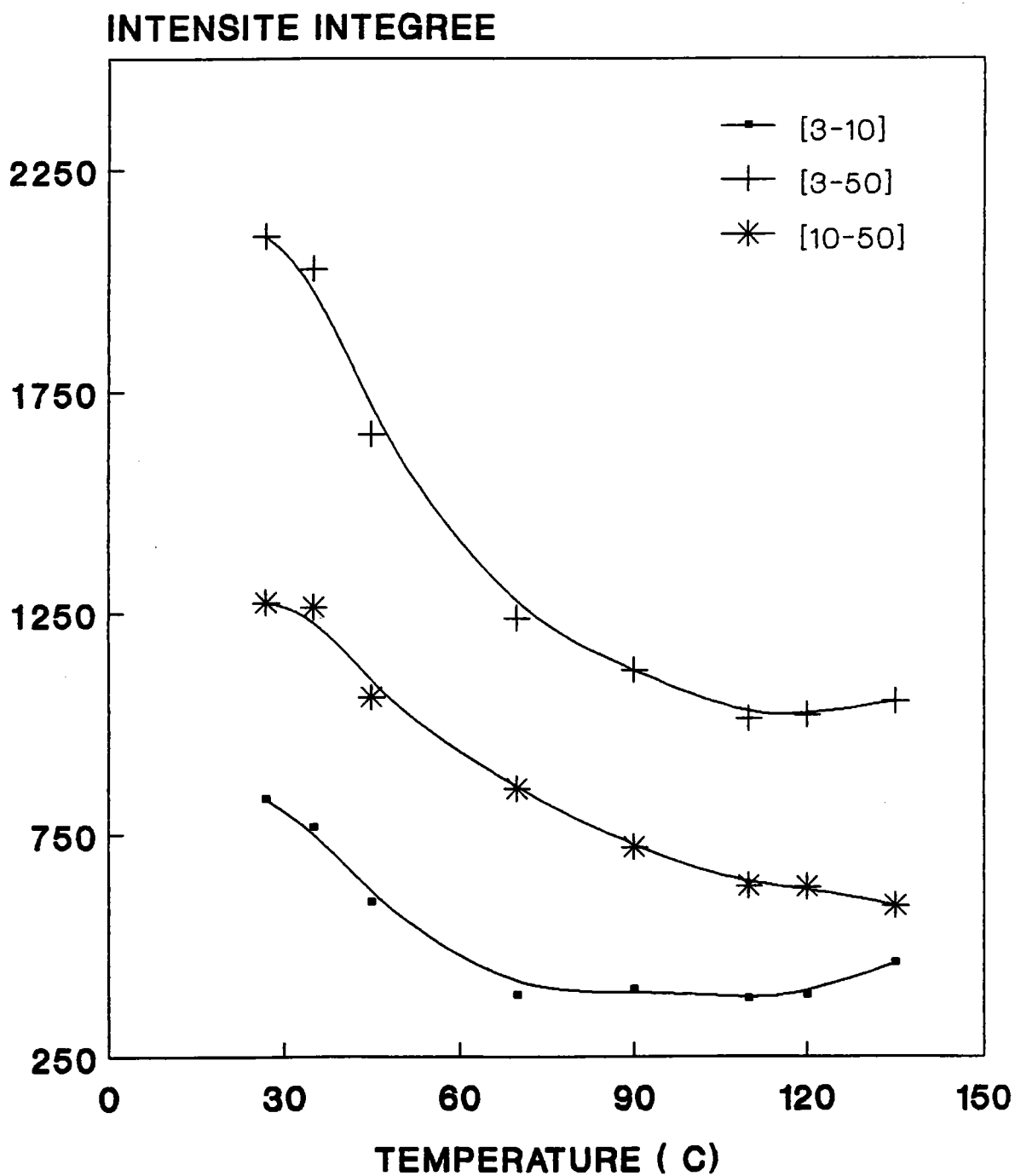
La figure 3A-22(a) présente le calcul de l'intensité intégrée du spectre Z(xz)Y entre 3 et 50  $\text{cm}^{-1}$  pour différentes températures dans la phase Quadratique. On voit que l'intensité intégrée décroît rapidement de 25 à 70°C puis reste pratiquement constante entre 70 et 135°C ( $TC_1 = 135.5^\circ\text{C}$ , température de transition Q-C). Par contre le calcul fait sur le spectre Z(yz)Y sur le même intervalle d'intégration [fig 3A-22 (b)] montre une diminution faible de 25 à 70°C puis une forte augmentation de 70 à 135°C.



**FIGURE 3A-22:** calcul de l'intensité intégrée des spectres  $Z(xz)Y$  et  $Z(yz)Y$  entre  $3$  et  $50\text{ cm}^{-1}$  pour différentes températures dans la phase quadratique.

Le comportement étrange montré dans la figure 3A-22 (a) [Z(xz)Y], ne correspond ni à celui d'un oscillateur ni à celui d'un pic central alors que celui de la fig 3A-22 (b) [Z(yz)Y] ressemble parfaitement au comportement d'un pic central en température : l'intensité augmente au voisinage des transitions Q-C et Q-O . Afin de connaître l'origine du comportement de l'intensité intégrée du spectre Z(xz)Y en température, nous allons calculer l'intensité intégrée de celui-ci pour différentes intervalles de d'integration (figure 3A-23) . On remarque que plus on s'approche du tbf [3-10cm<sup>-1</sup>], plus le comportement de l'intensité intégrée ressemble à celui vu dans Z(yz)Y, c'est à dire à celui d'un pic central . Par contre, l'intensité intégrée entre 10 et 50cm<sup>-1</sup> correspond davantage au comportement d'un phonon dont la force diminue quand la température augmente, donc dont la fréquence augmente.

En conclusion de ce calcul, on pense que dans la configuration Z(xz)Y, il y a coexistence d'un mode mou et d'un pic central qui diminuent en intensité tous les deux entre 25 à 70°C ; puis l'intensité du pic central augmente de 70 à 135°C, comme pour le spectre (yz) , alors que le mode mou continue à diminuer, ce qui explique l'allure de la courbe de la fig 3A-22(a) .



**FIGURE 3A-23:** calcul de l'intensité intégrée du spectre  $Z(xz)Y$ , en température pour différents intervalles d'intégrations.



### 2.2.3. INTERPRETATION DU SPECTRE BF

On formule les hypothèses suivantes résultant des observations précédentes :

- Le spectre (xz) comporte une composante centrale (signal tbf) et un mode basse fréquence de symétrie E [phonon  $E(TO_1)$ ].
- Le spectre (yz) consiste seulement en une composante centrale.

La composante centrale dans chacun des 2 spectres diminue entre 25 et 50°C ainsi que celui du signal du mode bf qui diminue nettement entre les fréquences 3 et 50  $\text{cm}^{-1}$  (diminution sur tout le spectre bf).

Si on compare l'évolution de ces mêmes spectres entre 70 et 135°C (fig 3A-21), on remarque que :

- le signal tbf ( $3 < \omega < 11 \text{cm}^{-1}$ ) augmente dans les 2 spectres.
- le signal bf diminue continûment quand la température augmente.

On peut d'autre part observer que la raie Rayleigh est pratiquement indépendante de la température. Elle se distingue parfaitement du signal tbf pour le spectre (yz).

En conclusion, le comportement particulier du spectre xz en fonction de la température, qui se manifeste par une pente plus importante, peut s'interpréter par la superposition d'une composante centrale tbf, semblable à celle observée dans le spectre yz, et d'une composante phononique bf.

On ne peut toutefois complètement repousser l'hypothèse du seul mode mou dans le spectre (xz). Il s'agit alors de répondre aux questions suivantes:

- quel signal donnerait un mode mou seul dont la fréquence varierait de façon très particulière
- Et est-ce que le mode mou seul serait suffisant pour expliquer le "changement de pente" c'est à dire une augmentation du signal pour  $x < 11\text{cm}^{-1}$  et diminution de celui-ci au-delà de  $15\text{cm}^{-1}$  lorsque la température augmente au dessus de  $70^{\circ}\text{C}$  .

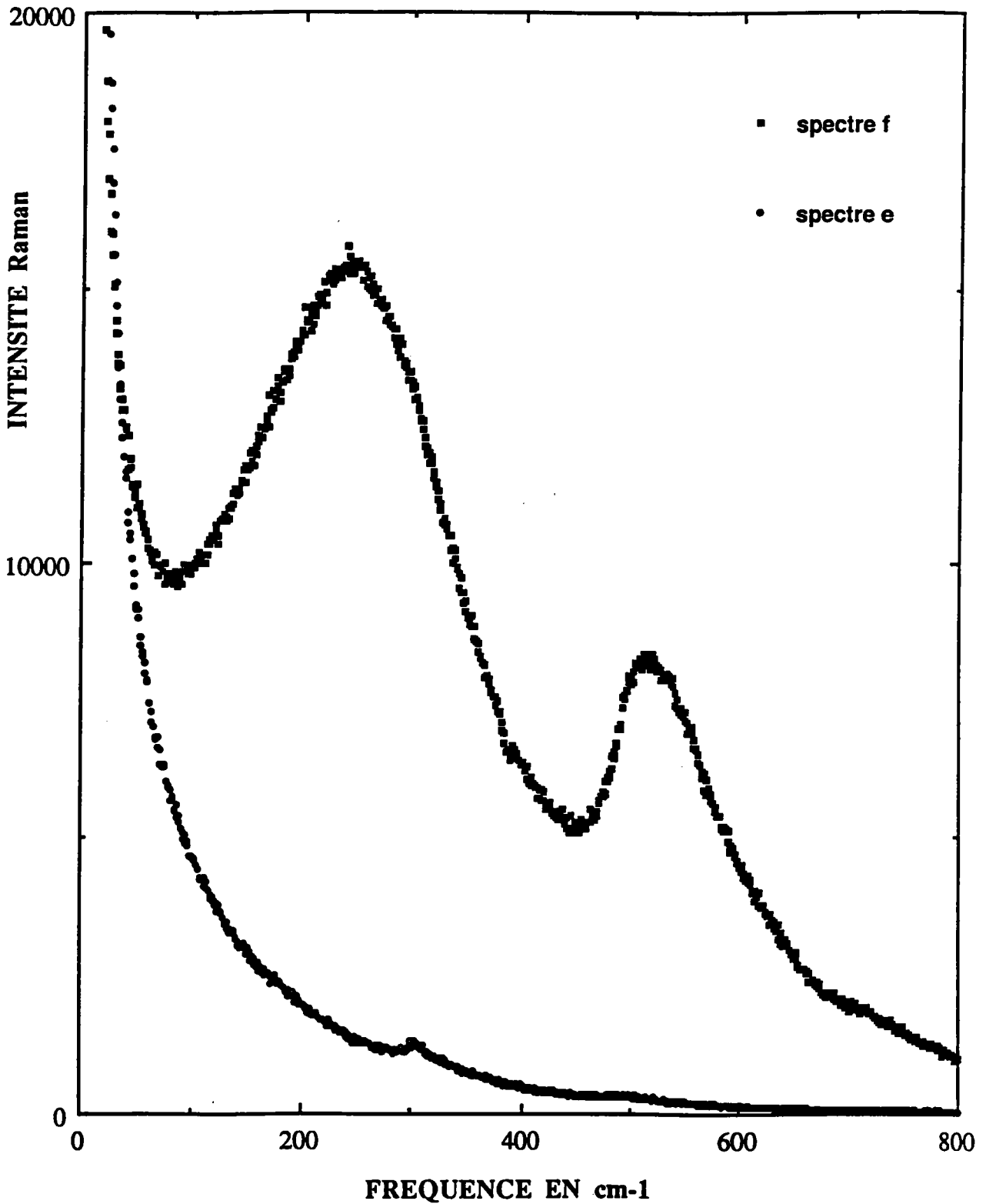
## 2.3. PHASE CUBIQUE

### 2.3.1. ETUDE A TRAVERS LA TRANSITION QUADRATIQUE CUBIQUE

Nous avons mesuré le comportement des spectres a, b, c et d (fig.3A-9) en fonction de la température depuis l'ambiante. Ces mêmes spectres, mesurés dans la phase Quadratique, ont été reporté à travers la transition Q-C et dans la phase cubique (fig.3A-24), et ce en maintenant inchangées les conditions expérimentales afin de faciliter la comparaison.

#### a) ANALYSE DES SPECTRES GLOBAUX (HF) DANS LA PHASE CUBIQUE

Comme tous ceux qui ont étudiée  $\text{BaTiO}_3$  par spectroscopie Raman [Quittet(1973) ], nous avons observé l'existence de deux raies intenses, très larges en phase cubique. Les trois polarisations (xz), (yz) et (yx) donnent le même spectre (type e) différent quantitativement et qualitativement de celui de la configuration (xx) (type f). Le spectre e comporte un pic vers  $300 \text{ cm}^{-1}$  superposé sur un signal intense très étendu s'étalant jusqu'à  $550 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre dans le spectre f, nous avons observé l'existence de deux bandes intenses autour de  $230$  et de  $500 \text{ cm}^{-1}$  qui sont très larges. Les règles de sélection interdisent toute diffusion du 1<sup>er</sup> ordre en phase cubique. Il semble donc logique d'attribuer ce signal au spectre du deuxième ordre. L'existence d'une diffusion Raman importante dans la phase cubique semble d'ailleurs être une particularité de nombreux



**FIGURE 3A-24:** spectres Raman dans la phase cubique ( $T=136^{\circ}\text{C}$ ) des configurations  $Z(xz)Y$ ,  $Z(yz)Y$  et  $Z(yx)Y$  [spectre e] et  $Z(xx)Y$  [spectre f]

composés  $ABO_3$  ( $SrTiO_3$ ,  $KTaO_3$ ,  $KNbO_3$ ...). Cette anomalie est l'objet de nombreuses controverses (Barbosa et al. 1972, Quittet et Lambert 1973).

Deux hypothèses sont en général avancées pour expliquer la forte diffusion Raman en phase cubique:

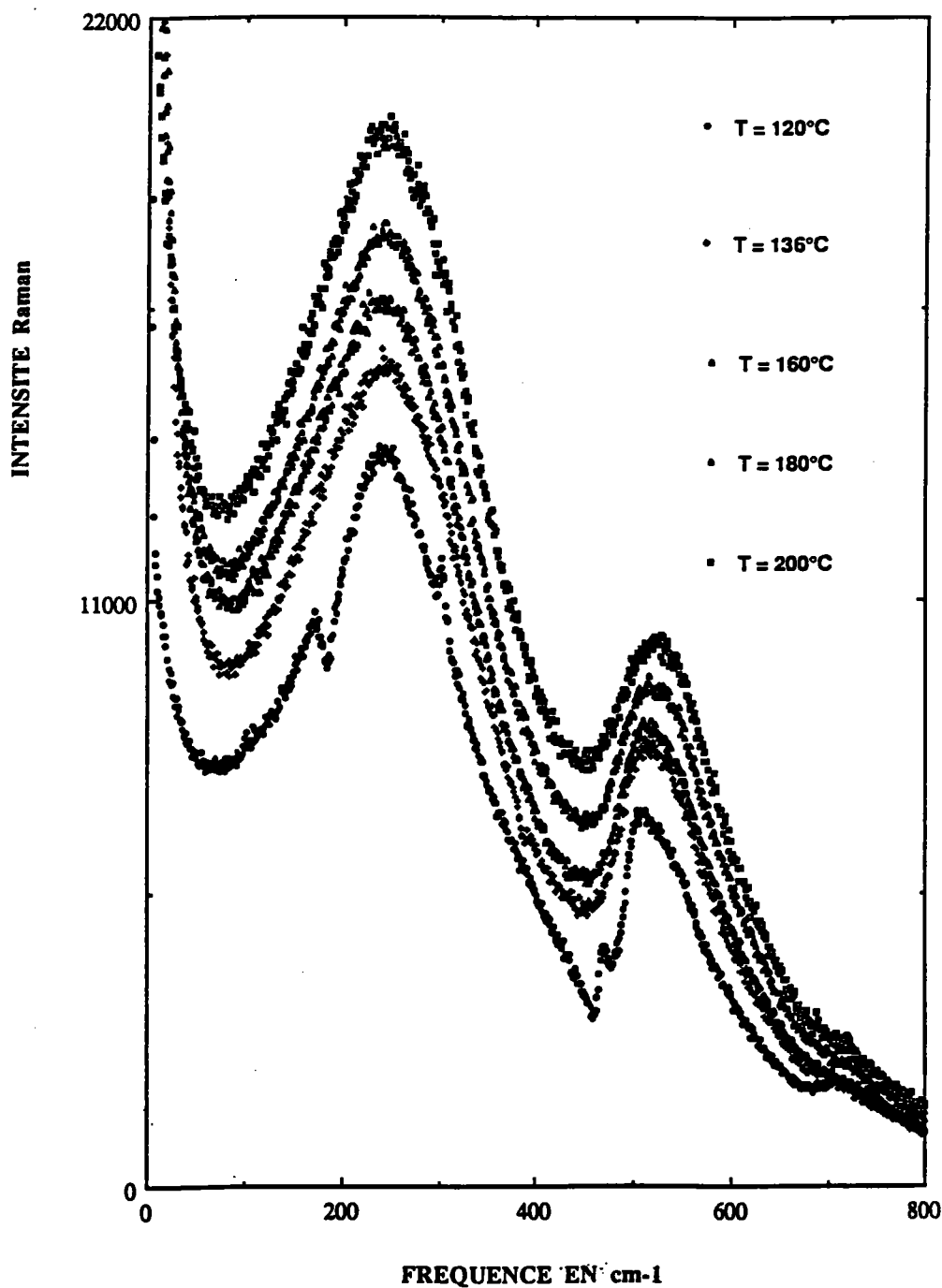
La présence d'impuretés dans le cristal comme l'existence d'un désordre inhérent à la structure peuvent provoquer la rupture des règles de sélection, de sorte que tous les phonons dans toute la zone de Brillouin sont visibles sous la forme d'un spectre de type densités d'états. Les raies du 1<sup>er</sup> ordre seraient ainsi de quelque façon observées dans les spectres de la phase cubique.

La troisième hypothèse est basée sur la présence de la diffusion du second ordre: elle peut donner lieu à un spectre (type f) particulièrement intense en raison de la grande polarisabilité de l'ion oxygène dans la direction de l'ion central (Ti) [Khatib(1986), Migoni(1976)].

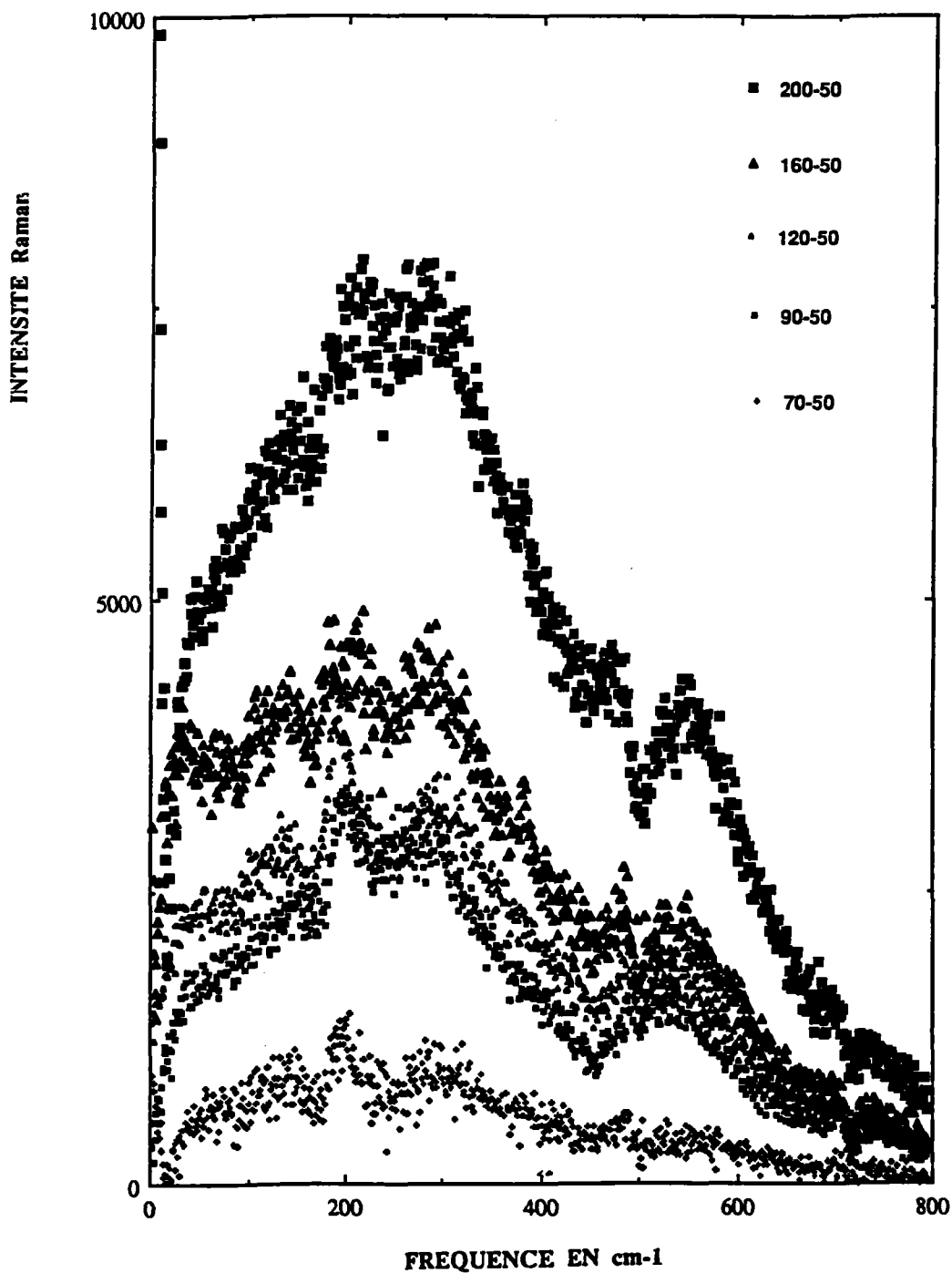
Si on compare les spectres c et f dans la figure 3A-25 de part et d'autre de la transition Q-C, on s'aperçoit de l'apparente continuité du spectre Raman en fonction de la température en dépit du caractère 1<sup>er</sup> ordre de la transition. Afin de conforter cette hypothèse, nous allons soustraire le spectre c enregistré à 50°C des spectres aux températures 70 et 90°C dans la phase Quadratique d'une part et d'autre part des spectres mesurés aux températures 136, 160, 180 et 200°C dans la phase cubique. On met ainsi en évidence les bandes larges du second ordre autour de 230 et 500  $cm^{-1}$ , observables déjà dans la phase Quadratique, et dont l'intensité continue à s'accroître nettement dans la phase cubique où elles

constituent l'ensemble du signal entre 50 et 800  $\text{cm}^{-1}$  [figure 3A-26] .

On en conclut donc que le spectre Raman dans la phase cubique a pour origine la diffusion du 2<sup>ième</sup> ordre .



**FIGURE 3A-25:** comparaison des spectres de la configuration Z(xx)Y (spectre c et f) de part et d'autre de la transition Q-C.

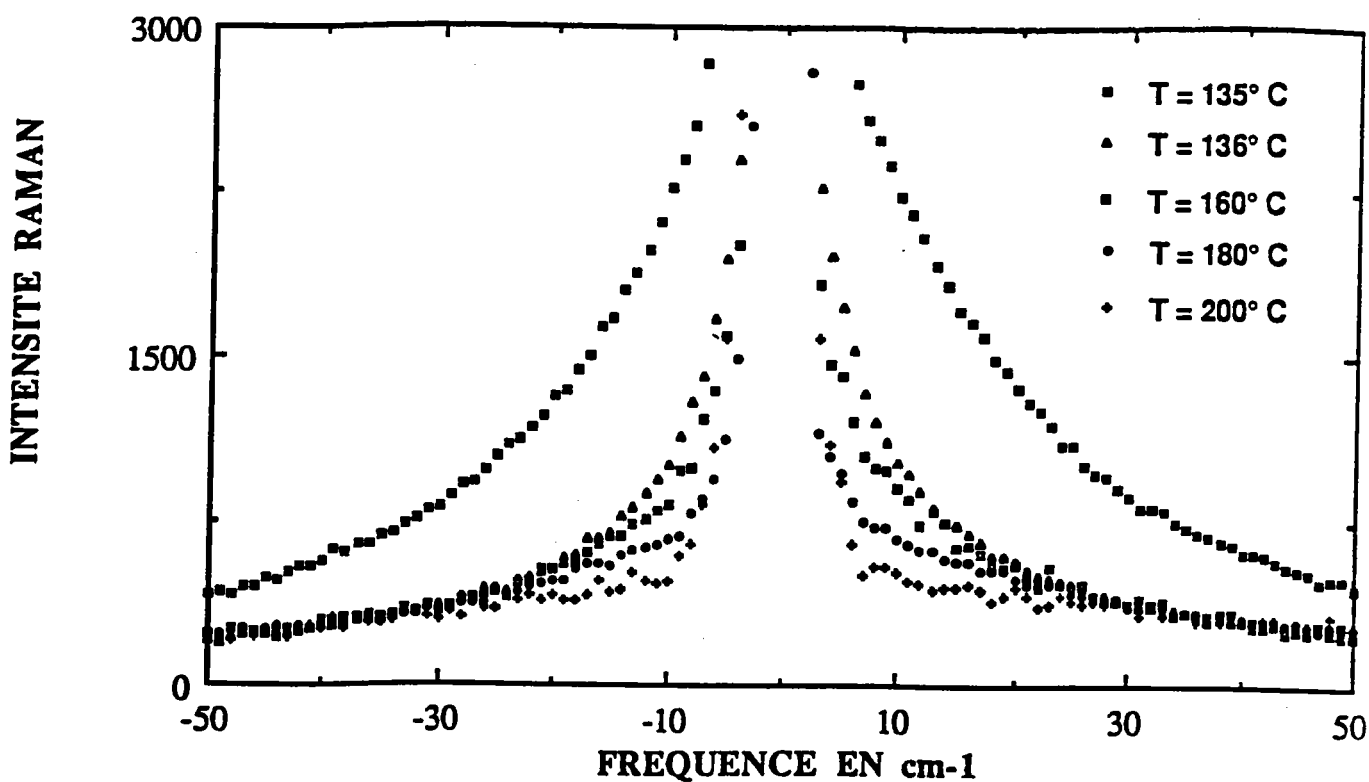


**FIGURE 3A-26:** mise en évidence des 2 bandes larges de part et d'autre de la transition Q-C trouvées à partir de la différence du spectre c enregistré à la température 50°C aux températures 70, 90 et 120°C dans la phase Q puis aux températures 136, 160, 180 et 200°C .

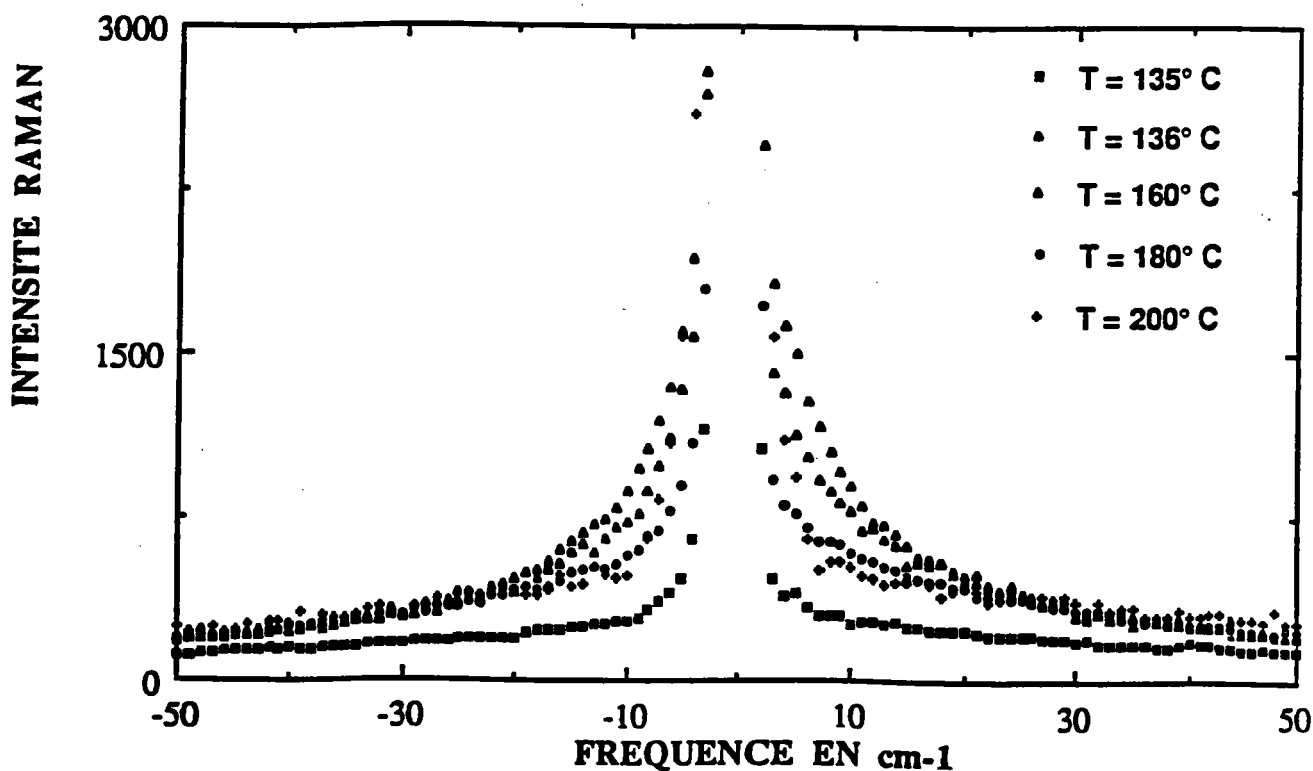
b) ANALYSE DES SPECTRES bf DANS LA PHASE CUBIQUE :

La diffusion quasi-élastique mise en évidence dans le spectre (yz) de la phase quadratique, voit son intensité décroître continûment dans la phase cubique (figure 3A-27); son comportement est bien celui d'un pic central: augmentation de l'intensité quand la température tend vers  $T_c$  par valeurs supérieures ou inférieures. Son origine physique semble donc identique dans les deux phases; on ne peut donc attribuer sa présence en phase quadratique à l'existence de domaines ferroélectriques. Le pic central est observé pour toutes les configurations dans la phase cubique (figure 3A-28) et son signal reste pratiquement identique (figure 3A-29). Ceci signifie que l'anisotropie de la composante centrale observée en phase Q n'existe plus en phase cubique. Son existence pour toutes les configurations dans la phase cubique semble indiquer que la composante centrale peut-être reliée à des mouvements selon les axes de type  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  ou  $\langle 101 \rangle$  en symétrie cubique sans direction privilégiée. Sa disparition brusque à  $T_c$  pour les configurations (xx) et (zz) (fig 3A-29) impliquant des mouvements selon l'axe quadratique [001] est le signe d'un gel des mouvements selon cette direction.

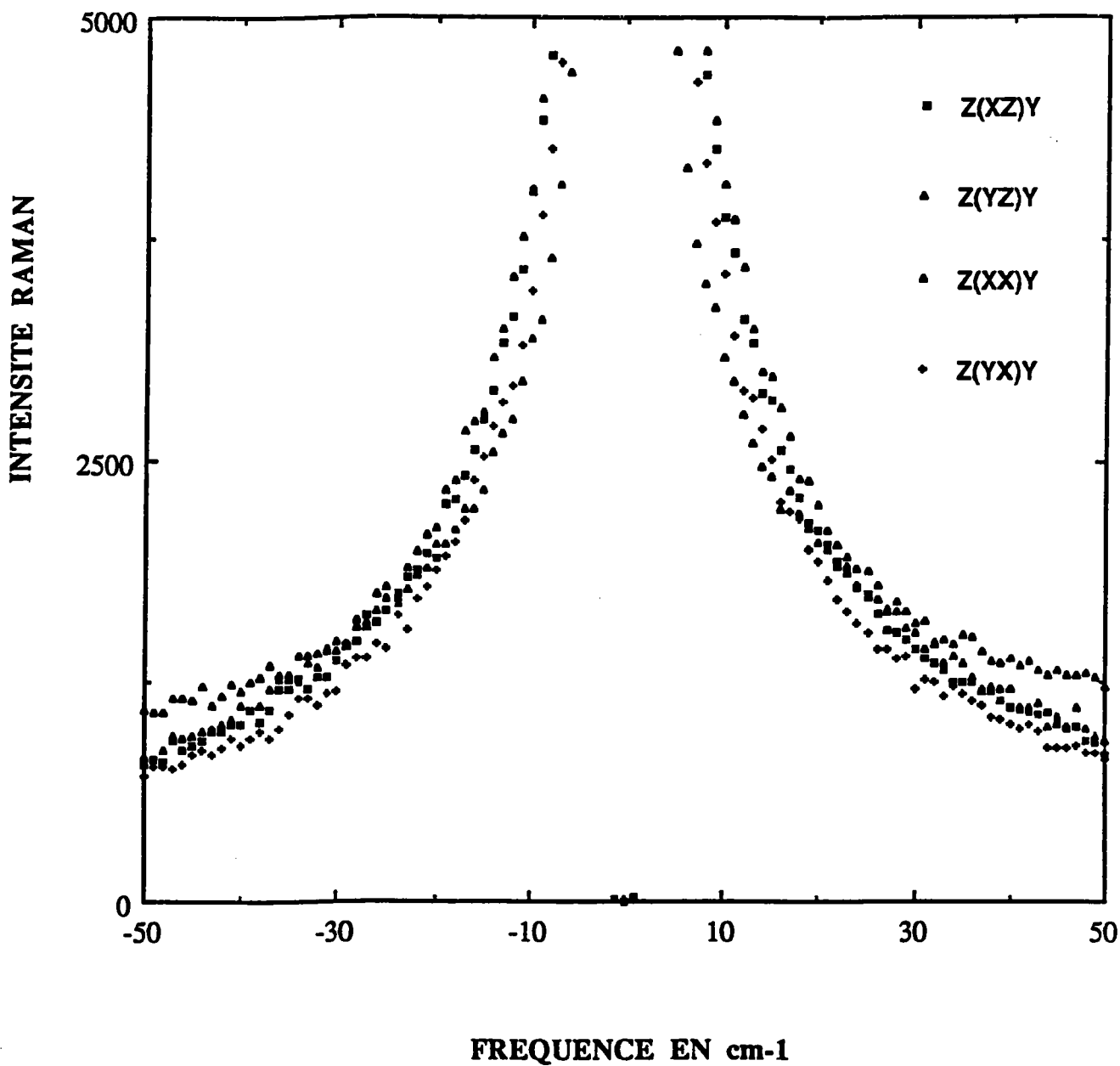




**FIGURE 3A-27:** comparaison des spectres bf de la configuration Z(yz)Y mesurés de part et d'autre de la transition quadratique-cubique ( $T_{c1}=135.5^{\circ}\text{C}$ ).



**FIGURE 3A-28:** comparaison des spectres bf de la configuration Z(yx)Y mesurés de part et d'autre de la transition quadratique-cubique .



**FIGURE 3A-29:** spectres Raman mesurés suivant les 4 configurations de la phase cubique ( température 136°C)

### 3. ETUDE DE LA PHASE ORTHORHOMBIQUE

#### INTRODUCTION

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

$$T_{\Gamma} = 5A_1(c) + 5B_1(a) + 4B_2(b) + A_2 \quad (3-11)$$

où les lettres entre parenthèses indiquent la direction de polarisation du mode : **a, b, c** qui sont les axes principaux du repère orthorhombique défini au chp-3A paragr-1. Trois de ces modes sont des phonons acoustiques. Tous les modes optiques possèdent une activité Raman avec les tenseurs dérivés de polarisabilité suivants, écrits selon le système d'axes orthorhombiques :

$$\alpha(A_1) = \begin{pmatrix} a & \bullet & \bullet \\ \bullet & b & \bullet \\ \bullet & \bullet & c \end{pmatrix} \quad \alpha(B_1) = \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & d \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ d & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (3-12)$$

$$\alpha(A_2) = \begin{pmatrix} \bullet & e & \bullet \\ e & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad \alpha(B_2) = \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & f \\ \bullet & f & \bullet \end{pmatrix}$$

Nos expériences dans la phase orthorhombique de  $\text{BaTiO}_3$  et à travers sa transition O-R sont les premières jamais reportées.

Pour cette étude, les mesures ont été effectuées de la température ambiante jusqu'à  $-100^\circ\text{C}$  à travers les températures de transitions de phase Q-O et O-R, qui ont été trouvées respectivement égales à  $T_{c_2} = 7^\circ\text{C}$  et  $T_{c_3} = -91^\circ\text{C}$ .

Puisque aucune précaution particulière n'a été prise durant la transition Q-O, un échantillon polydomaine est bien entendu obtenu dans la phase orthorhombique. Une analyse des spectres Raman est cependant possible dans cette phase en utilisant certaines similitudes avec les résultats obtenus par diffusion Raman dans un cristal monodomaine de  $\text{KNbO}_3$  (Quittet 1976, Fontana 1984), pour cette même phase, qui est connue comme un isomorphe de  $\text{BaTiO}_3$  ainsi que les résultats obtenus dans la phase quadratique de ce dernier.

### 3.1. ETUDE DE LA TRANSITION Q-O

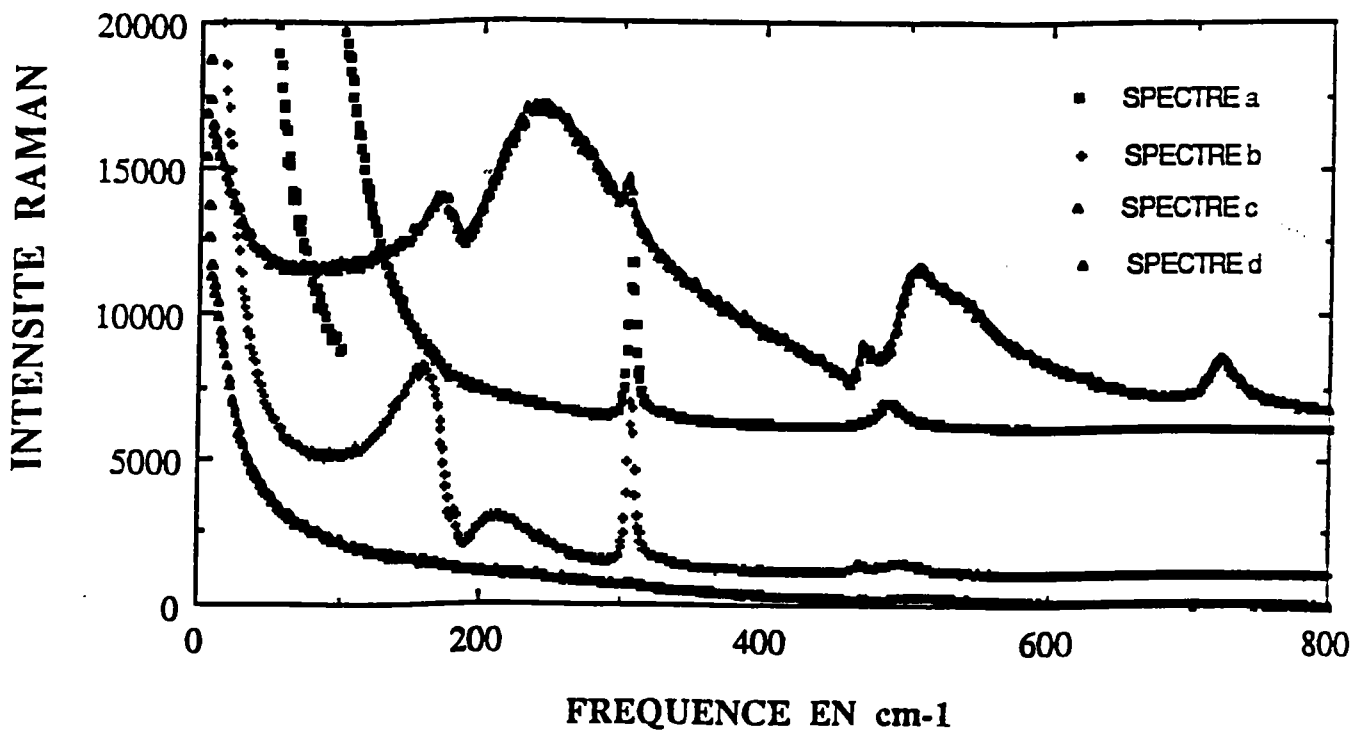
A la température ambiante, les spectres Raman obéissent aux règles de sélections propres en accord avec la symétrie Quadratique. L'effet de polarisation (configuration de diffusion) juste avant  $T_{c2}$  est clairement donné dans la figure 3A-30 ( $T = 8^{\circ}\text{C}$ )

A la transition Q-O ( $T_{c2} = 7^{\circ}\text{C}$ ), les spectres Raman montrent un changement important en intensité ainsi que dans leur forme [fig.3A-31]. Le spectre à  $4^{\circ}\text{C}$  reporté dans la figure 3A-31 est trouvé complètement indépendant de la géométrie de diffusion en accord avec le caractère polydomaine de l'échantillon dans la phase orthorhombique.

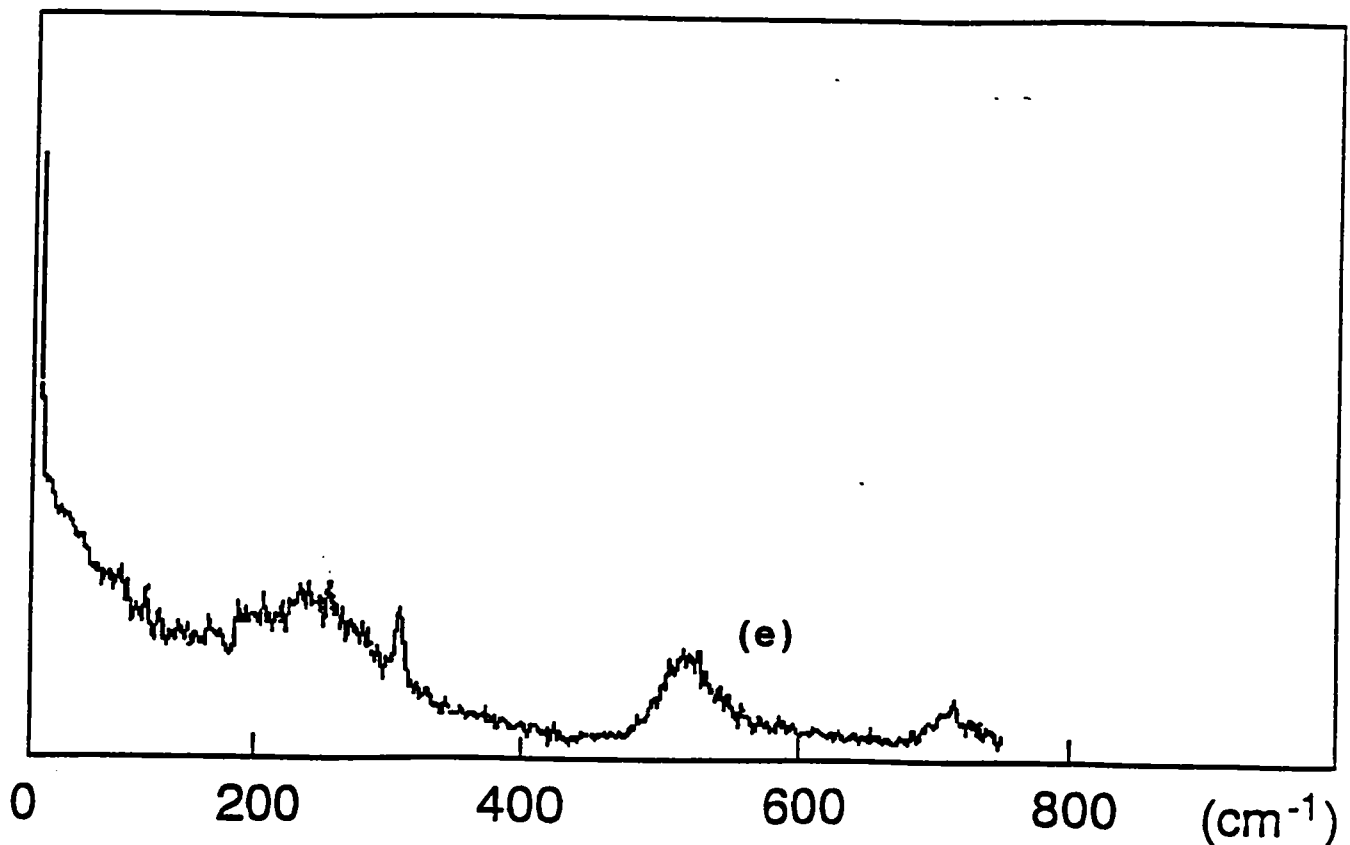
Nous allons analyser maintenant les spectres Raman (HF) dans la phase orthorhombique à partir des résultats mesurés à  $-90^{\circ}\text{C}$  et reportés sur la figure 3-32(b) car les modes sont mieux résolus qu'à  $0^{\circ}\text{C}$ . Pour cela nous supposons que le comportement de chaque phonon cubique à travers les transitions C-Q-O est similaire à celui de  $\text{KNbO}_3$  où une description complète a été réalisée par Fontana (1984).

Nous pouvons donc effectuer les assignations suivantes :

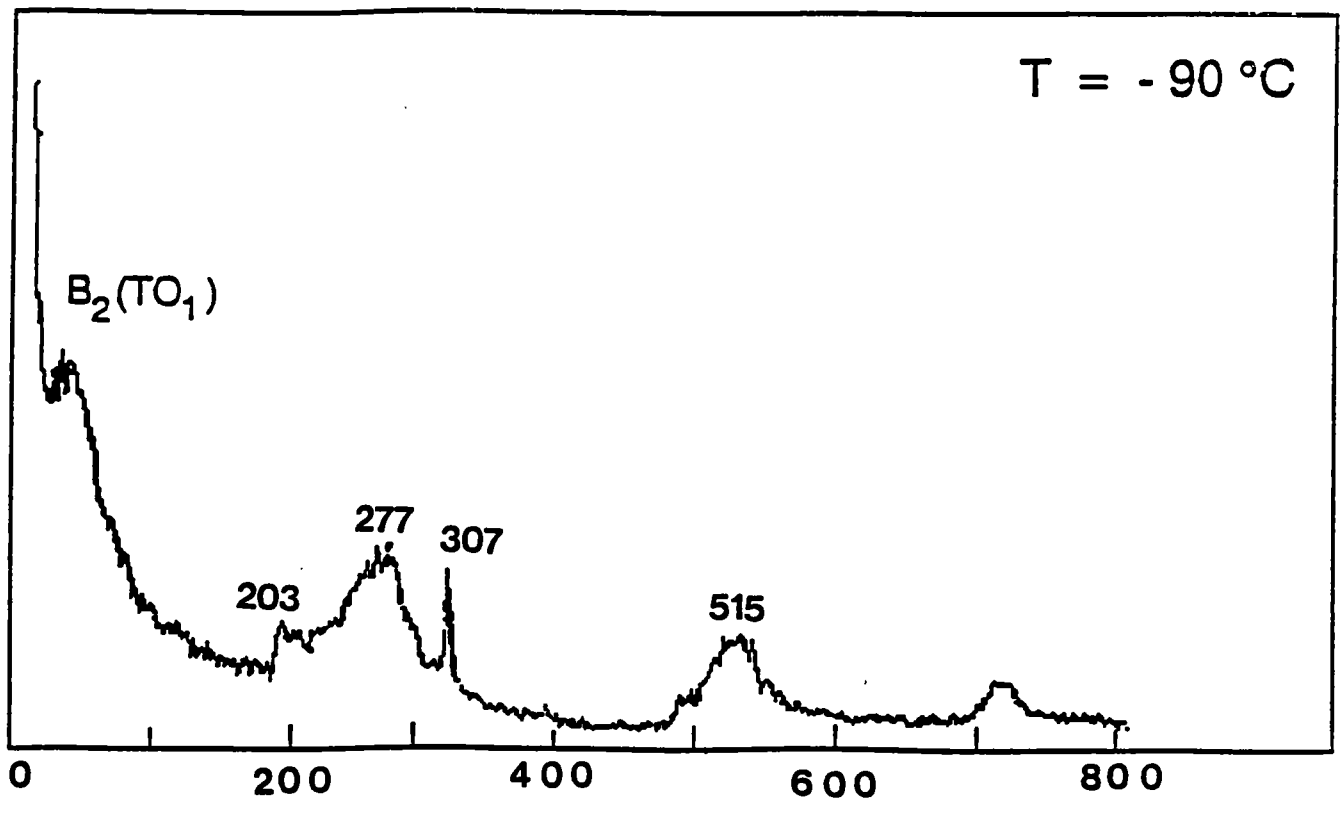
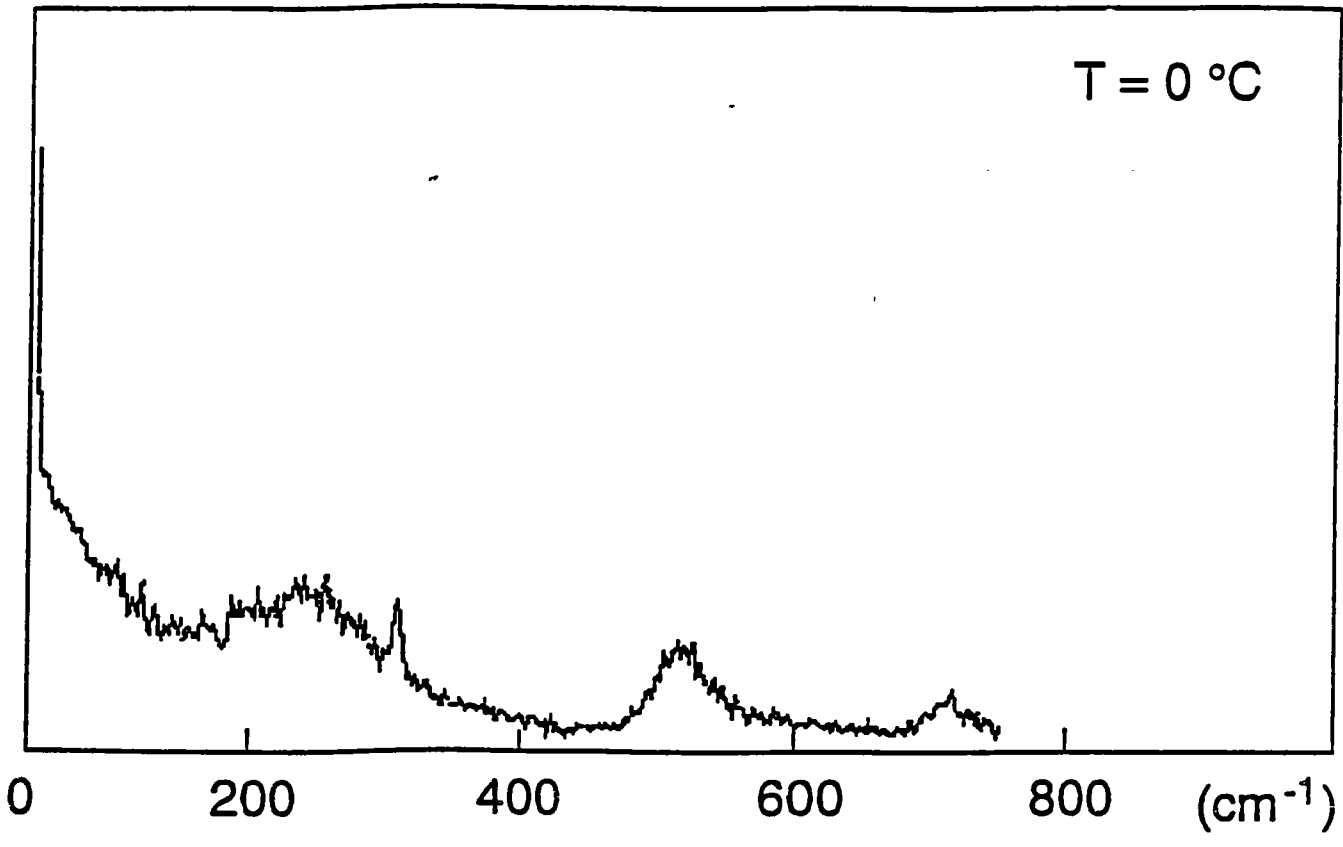
- Le pic centré autour de  $193\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la fois au mode  $\text{TO}_2$  et au mode  $\text{LO}_2$  qui sont très proches en fréquence.
- La bande autour de  $270\text{ cm}^{-1}$  est due à la composante dure du Mode  $\text{TO}_1$  qui est issu du mode de plus basse fréquence  $F_{14}$  ( $\text{TO}_1$ ) de la phase Cubique.



**FIGURE 3A-30:** spectres Raman dans les 4 configurations de la phase quadratique ( $T = 8^{\circ}\text{C}$ )



**FIGURE 3A-31:** spectre Raman (spectre e) mesuré à la température  $4^{\circ}\text{C}$  dans la phase orthorhombique indépendamment de la géométrie de diffusion.



**FIGURE 3A-32:** évolution du spectre  $\epsilon$  en fonction de la température dans la phase orthorhombique.

- La raie à environ  $320 \text{ cm}^{-1}$  provient de modes "silencieux"  $\text{TO}_4$ - $\text{LO}_4$  issus du mode silencieux  $F_{2u}$  de la phase cubique. Ce mode peu dépendant du vecteur de polarisation donne lieu à des raies fines.

- L'épaule à  $490 \text{ cm}^{-1}$  et le pic large autour de  $532 \text{ cm}^{-1}$  sont dus aux composantes  $B_2$ ,  $A_1$  et  $B_1$  du mode  $\text{TO}_3$  et le pic à  $720 \text{ cm}^{-1}$  au mode  $\text{LO}_3$ .

Le mode le plus intéressant est celui qui correspond au pic large et intense situé à  $\text{bf}$  et qui est supposé provenir du phonon  $B_2(\text{TO}_1)$ , issu du mode de plus basse fréquence  $F_{1u}(\text{TO}_1)$  de la phase cubique, de manière semblable au cas de  $\text{KNbO}_3$  (Quittet 1976).

### 3.2. ETUDE DE LA TRANSITION O-R

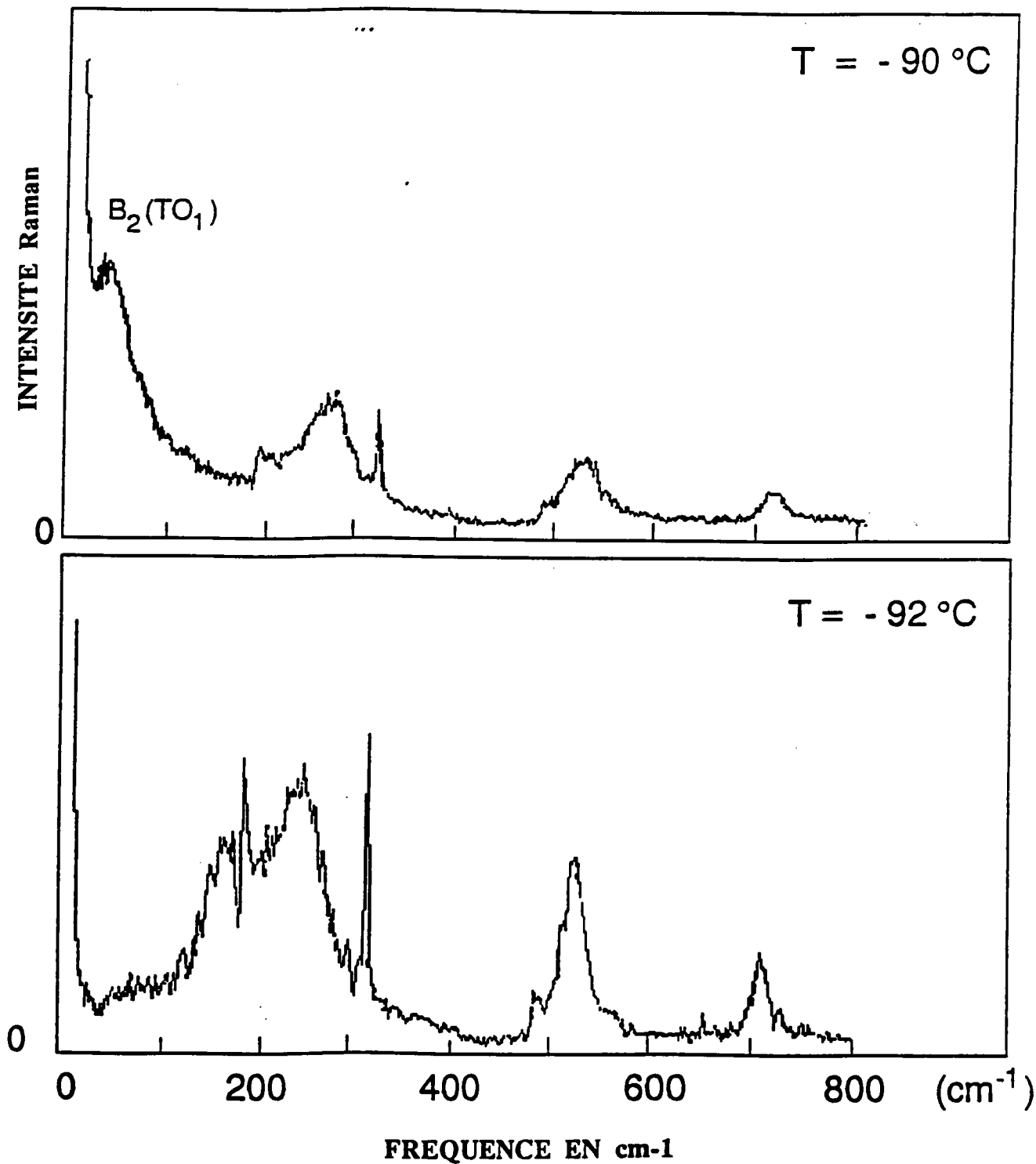
On étudie le comportement du spectre  $\rho$  lorsque la température décroît jusqu'au voisinage de la Transition O-R ( $T_{c3} = -90.5^\circ\text{C}$ ). Les spectres mesurés à 0 et  $-90^\circ\text{C}$  sont représentés sur la figure 3A-32. Dans la gamme de  $-90$  à  $25^\circ\text{C}$ , on observe aucun déplacement appréciable des raies Raman en fréquence, excepté pour le mode  $B_2(\text{TO}_1)$ . Le déplacement du maximum du pic correspondant à ce mode est clairement visible sur la figure 3-32. Le seul fait à noter, exception faite de la décroissance lente de la fréquence du  $B_2(\text{TO}_1)$ , réside dans la diminution de l'intensité des raies et dans la meilleure résolution de celle-ci. Ces effets sont attendus lorsque la température décroît.

A la transition O-R ( $T_{c3} = -90.5^\circ\text{C}$ ) le spectre change



complètement et brusquement d'aspect. La fig 3-33 représente les spectres mesurés dans les mêmes conditions de part et d'autre de la transition. On peut particulièrement remarquer la disparition abrupte de l'intensité diffusée à basse fréquence: ceci s'explique par le fait que le phonon orthorhombique  $B_2(TO_1)$ , a en fait durci à la transition et donne un pic de plus haute fréquence (environ  $250 \text{ cm}^{-1}$ ). De ce brusque changement du spectre, on déduit que la diffusion Raman peut être utilisée pour déterminer de manière précise la température de transition O-R.

Il est à noter que tous les effets remarqués à la transition sont réversibles lorsqu'on remonte en température. En ce qui concerne la phase rhomboédrique, le cristal étant toujours polydomaine, comme dans la phase orthorhombique aucun effet de polarisation ne modifie le spectre mesuré. Les pics correspondant à l'ensemble des modes de vibration peuvent par conséquent être observés; l'assignation des raies détectées à des représentations irréductibles du groupe  $C_{3v}$  rhomboédrique ne peut donc être effectuée que par analogie avec les résultats obtenus par  $\text{KNbO}_3$  (Fontana 1984) et par comparaison avec ceux obtenus dans les autres phases en particulier la phase orthorhombique.



**FIGURE 3A-33:** spectres Raman mesurés de part et d'autre du point de transition orthorhombique-rhombodrique ( $T_{c_3} = -90.5^{\circ}\text{C}$ )

On rappelle que dans la phase R, la décomposition des modes à  $q=0$  s'écrit selon les représentations irréductibles

$$T_{\bar{a}} = 4A_1 + 5E^{(2)} + A_2 \quad (3-13)$$

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

Le spectre dans la phase R (figure 3A-33 spectre f) est remarquable par l'absence totale de raie dans le domaine de basse fréquence jusqu'à environ  $150 \text{ cm}^{-1}$ . On observe deux raies larges à  $240$  et  $165 \text{ cm}^{-1}$  entre lesquelles se trouve un pic très fin à  $185 \text{ cm}^{-1}$  que l'on assigne à un "quasi-mode"  $A_1 + E(TO_2)$  (cf Thèse Fontana 1985) , On détecte aussi un pic très étroit intense à  $320 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier est très semblable au pic à  $320 \text{ cm}^{-1}$  de la phase orthorhombique et doit donc correspondre aux composants  $TO_4$  du mode silencieux de la phase cubique, donc au quasi-mode  $A_2 + E(TO_4)$ . Quant aux raies larges, elles présentent les particularités des composantes dures de  $B_1(TO_1)$  et  $A_1(TO_1)$  de la phase orthorhombique. Ces bandes à  $165$  et  $240 \text{ cm}^{-1}$  correspondent donc au mode doublement dégénéré  $E(TO_1)$  et au mode  $A_1(TO_1)$ . A plus haute fréquence, les bandes larges à  $480$  et  $520 \text{ cm}^{-1}$  par analogie à celles observées dans la phase O, pourraient être dues aux modes  $E(TO_3)$  et  $A_1(TO_3)$ . Enfin le pic à  $710 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode  $LO_3$  .

## B. EXPLOITATION DES RESULTATS

### INTRODUCTION

L'analyse des spectres expérimentaux ainsi que le calcul de l'intensité intégrée, nous ont montré l'existence d'un pic central anisotrope dans la phase Quadratique et isotrope dans la phase cubique.

Nous allons donc essayer de trouver le modèle dans les différentes phases de  $\text{BaTiO}_3$  afin d'essayer d'expliquer le phénomène des Transitions de phase de ce cristal.

Nos mesures Raman ont été réalisées à partir de  $1.2 \text{ cm}^{-1}$  pour les spectres bf, et afin de s'affranchir de la raie Rayleigh, nous avons utilisé l'ajustement sur les spectres corrigés comme montré auparavant (chp-3A par-2.2.2).

## 1. MODELES UTILISES

Afin d'éviter les confusions, nous présentons dans ce paragraphe les modèles utilisés tout au long de ce chapitre. Les spectres Raman expérimentaux sont ajustés à l'aide de l'équation suivante:

$$I(\omega) = k \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) + 1 \\ n(\omega) \end{array} \right\} \chi''(\omega) \quad (3-14)$$

Où  $n(\omega)$  et  $n(\omega)+1$ , sont les facteurs de population de Bose Einstein correspondant respectivement à la diffusion Stokes et anti-Stokes. Le terme  $k$  est le facteur de proportionnalité dépendant des conditions expérimentales.  $\chi''$  est la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique ou la fonction réponse et qui prend plusieurs formes suivant le modèle utilisé :

Modèle 1 : oscillateur amorti seul.

$$\chi''(\omega) = \frac{S \Omega^2 \gamma \omega}{(\Omega^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (3-15)$$

Modèle 2 : oscillateur et relaxateur découplés.

$$\chi''(\omega) = \left\{ \frac{S \Omega^2 \gamma}{(\Omega^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} + \frac{\gamma_r S_r}{\gamma_r^2 + \omega^2} \right\} \omega \quad (3-16)$$

Modèle 3 : relaxateur seul.

$$\chi''(\omega) = \frac{\gamma_r S_r}{\gamma_r^2 + \omega^2} \omega \quad (3-17)$$

Où  $\Omega, \gamma$  et  $S$  sont respectivement la fréquence, l'amortissement et la force d'oscillateur du phonon ajusté .  
 $\gamma_r$  et  $S_r$  sont la vitesse de relaxation et la force associées au relaxateur.

## 2. PHASE CUBIQUE

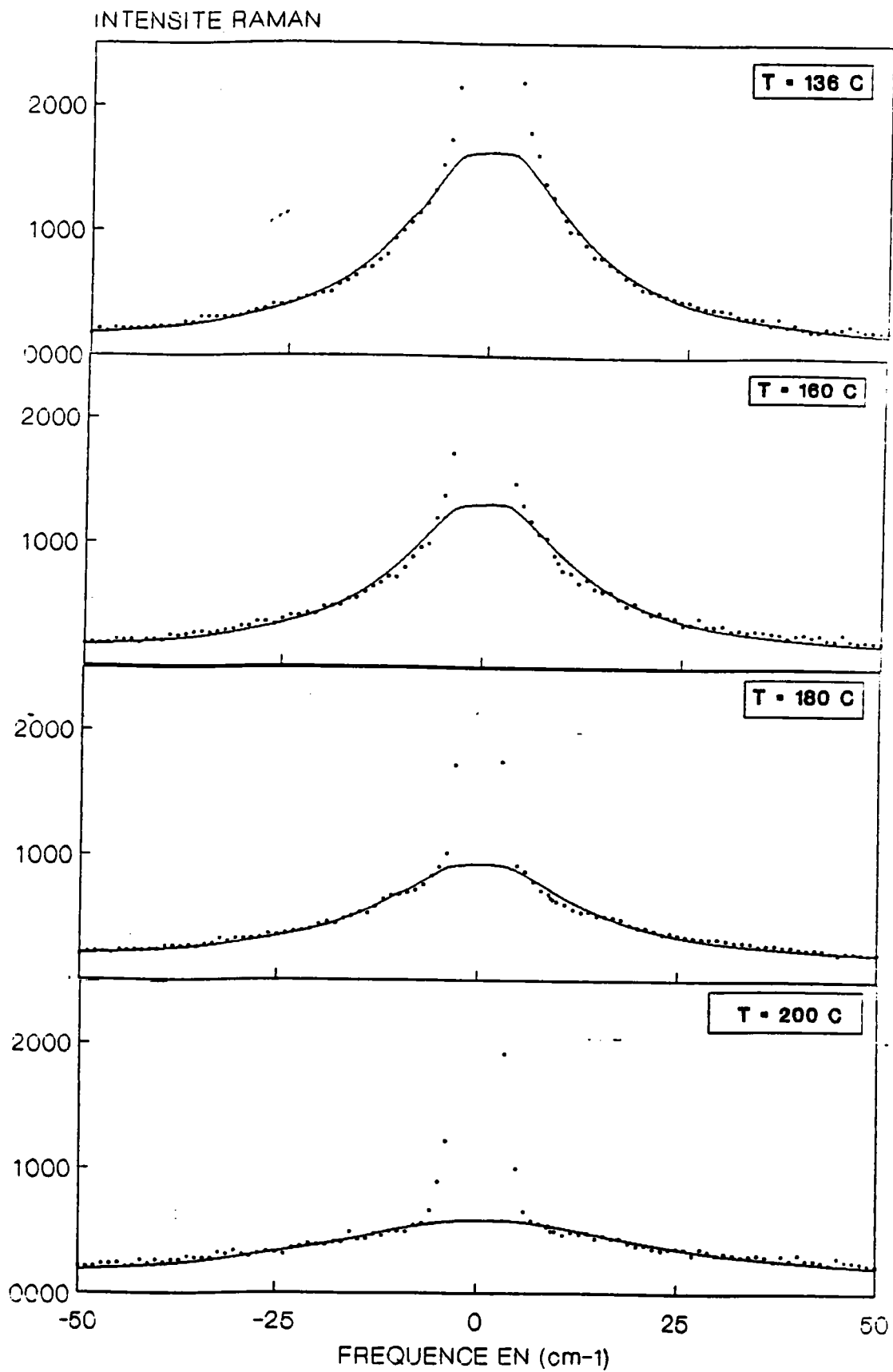
Au dessus de 135°C, le cristal de BaTiO<sub>3</sub> transite dans la phase cubique. On a vu précédemment qu'aucun mode Raman du premier ordre n'est observé dans cette phase; si on excepte les bandes du deuxième ordre, seul le pic central est détecté.

Nous allons donc ajuster les spectres bf avec l'équation (3-14) dont la fonction réponse est celle du modèle 3 (relaxation de Debye) donnée par l'équation (3-17).

On note que, sur les spectres bf expérimentaux contenant la composante centrale, l'intensité Stokes est supérieure à l'intensité anti-Stokes ( $I_S > I_{AS}$ ), et le rapport  $I_S(\omega)/I_{AS}(\omega)$  est du même ordre de grandeur que  $(n(\omega)+1)/n(\omega)$ , ce qui justifie l'utilisation de  $n(\omega)$  dans l'équation (3-14). La figure 3B-1, montre l'excellent accord trouvé entre les spectres expérimentaux et calculés pour les températures 136, 160, 180 et 200°C.

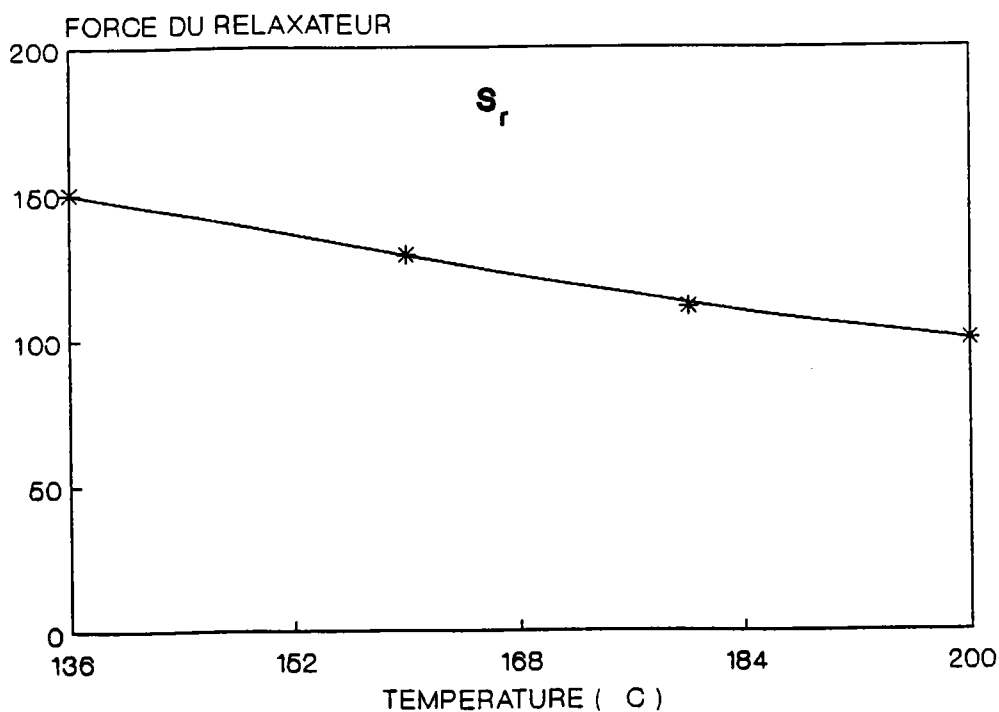
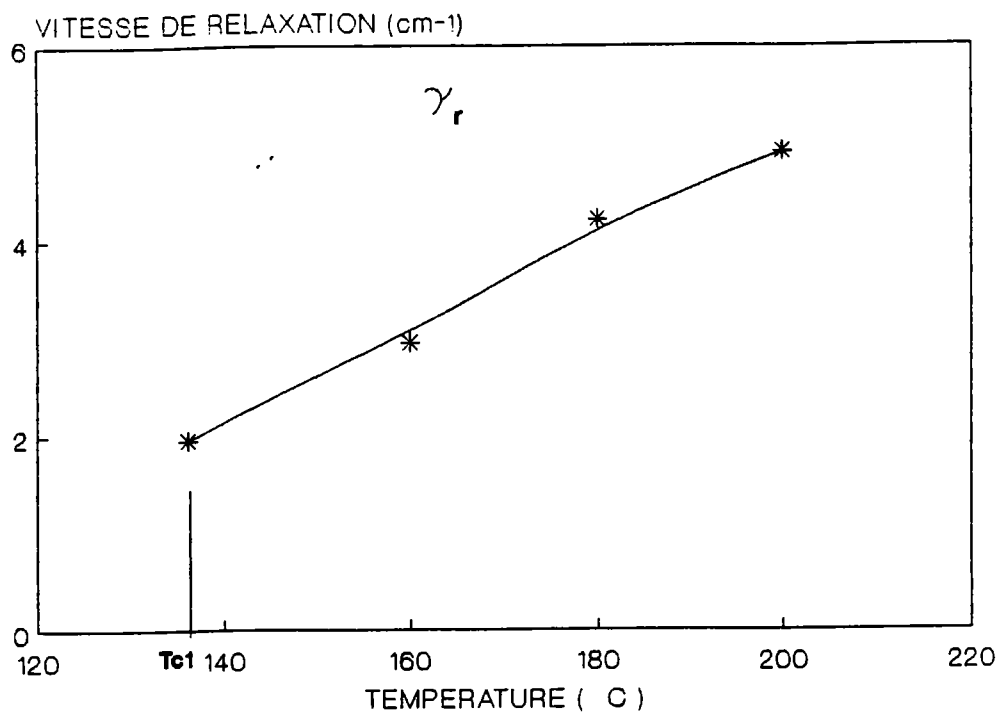
Les résultats d'ajustement donnés par ce modèle sont présentés dans la figure 3B-2.

La force du relaxateur Sr augmente lorsque la température diminue sans présenter de divergence alors que la vitesse de relaxation  $\gamma_r$ , décroît: elle passe de 4cm<sup>-1</sup> pour 200°C à 1,9 cm<sup>-1</sup> pour 136°C [figure 3B-2], le temps de relaxation caractéristique est de l'ordre de 1,75x10<sup>-11</sup> s pour 136°C et de 0.85x10<sup>-11</sup> s pour 200°C. Le comportement en température du pic central relaxationnel semble donc lié à la transition de phase C-Q.



**FIGURE 3B-1:** accord obtenu entre les spectres expérimentaux (points discrets) et calculés (trait continu) pour les températures 136, 160, 180, 200°C en utilisant le modèle de relaxation de Debye (modèle 3).





**FIGURE 3B-2:** dépendance en température de la vitesse de relaxation  $\gamma_r$  et de la force de relaxation  $S_r$  dans la phase cubique.

### 3. PHASE QUADRATIQUE :

#### 3.1. CONFIGURATION Z(yz)Y bf (PIC CENTRAL SEUL).

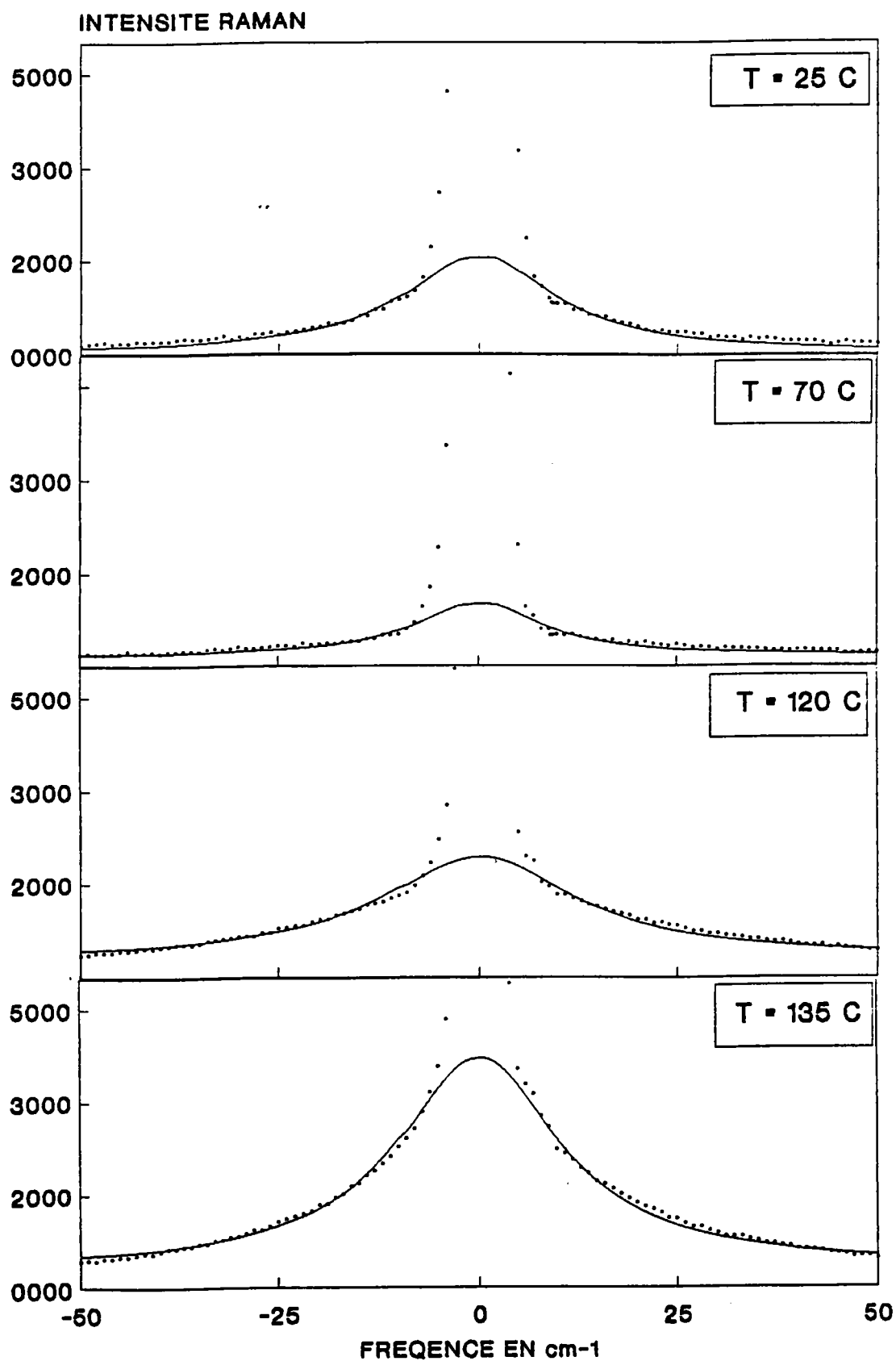
Nous avons montré que la configuration (yz) comprend des quasi-modes ainsi que la pic central à très basse fréquence (tbf). On a vu aussi que seul le quasi-mode QM1 à  $154 \text{ cm}^{-1}$  et le signal bf présentent un changement sensible en température. Il est donc important d'effectuer des calculs d'ajustement du spectre (yz).

On ajuste le spectre bf avec le modèle 2 donné par l'équation (3-14) et la fonction réponse par l'équation (3-17).

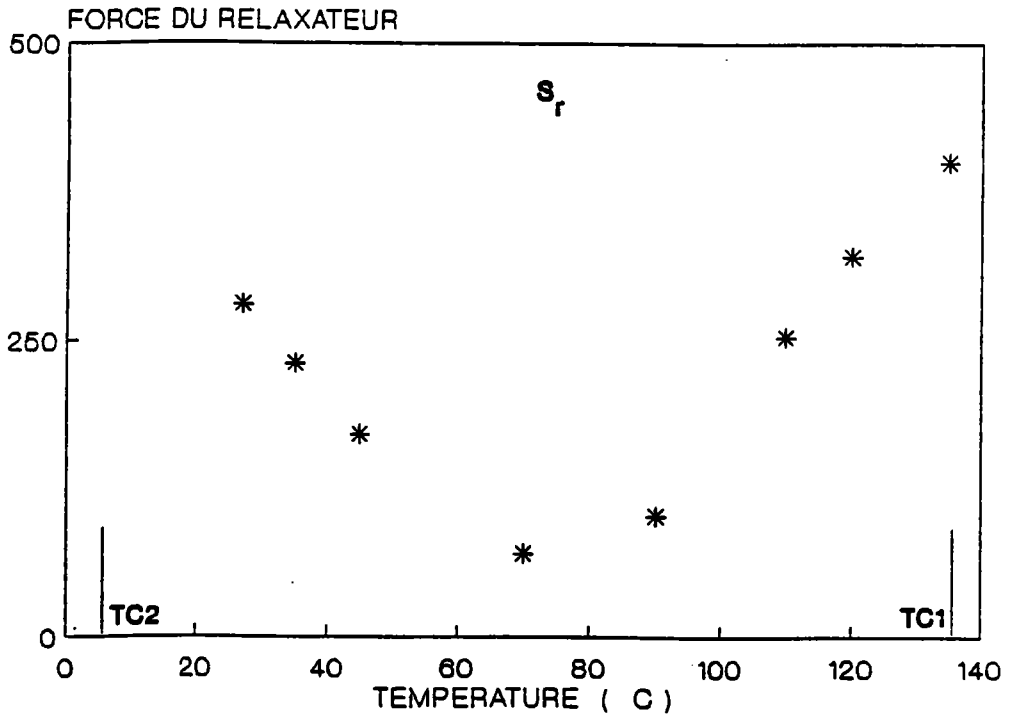
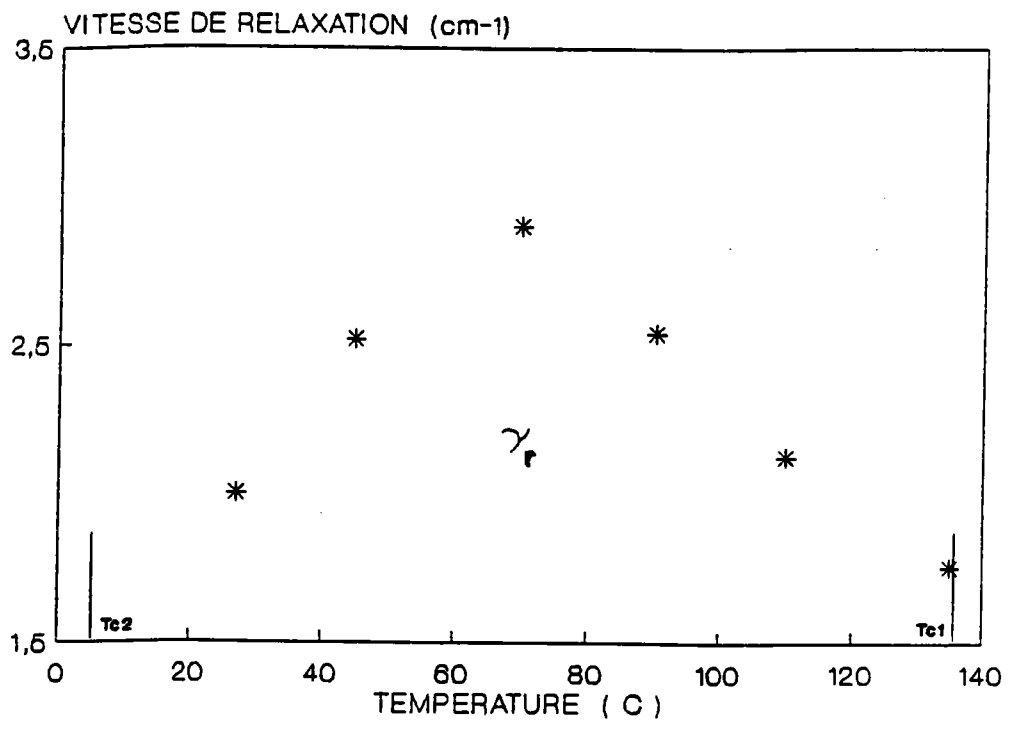
Nous obtenons un excellent accord entre les spectres expérimentaux bf et ceux calculés (figure 3B-3).

Le résultat d'ajustement nous montre que :

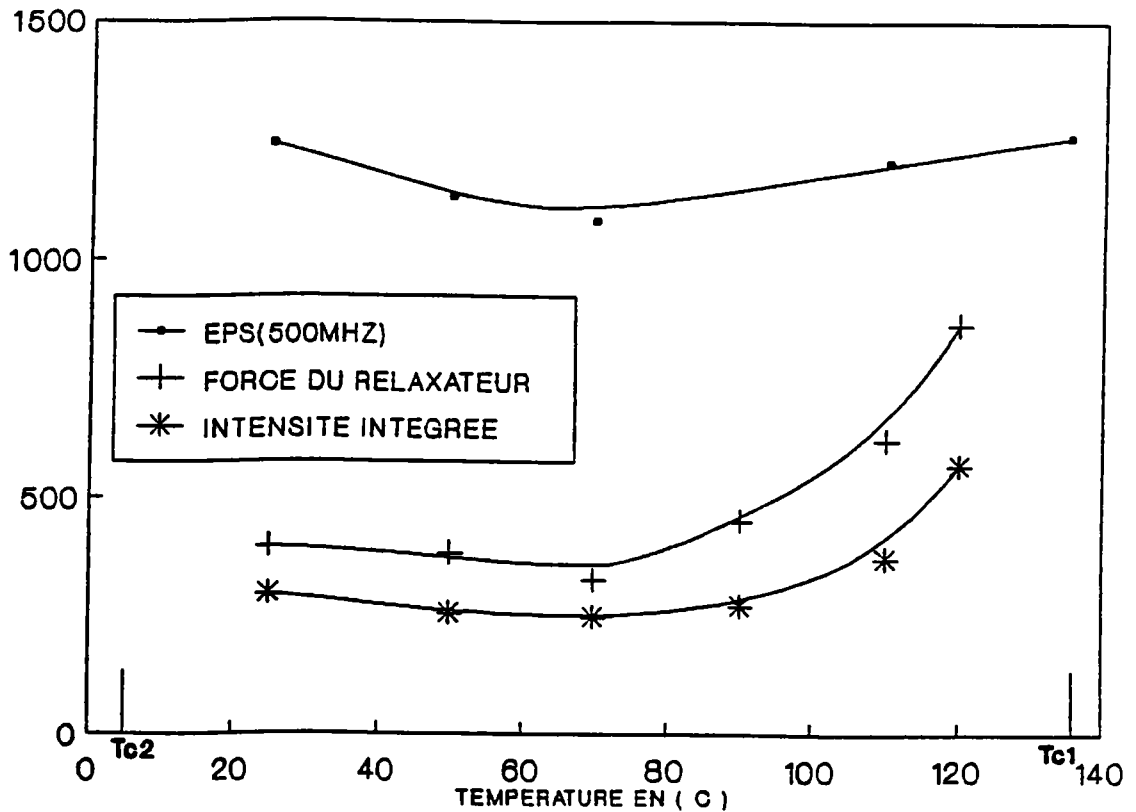
la vitesse de relaxation  $\gamma_r$  (figure 3B-4) augmente de  $1.9 \text{ cm}^{-1}$  pour  $25^\circ\text{C}$  à  $2.9$  pour  $70^\circ\text{C}$  puis diminue à  $1.7 \text{ cm}^{-1}$  pour  $135^\circ\text{C}$  ( $T_{c1}$ ). La force du relaxateur ( $S_r$ ), au contraire, diminue de 25 à  $70^\circ\text{C}$  puis augmente de 70 à  $135^\circ\text{C}$  (figure 3B-4). Si on compare l'intensité intégrée calculée entre 3 et  $50 \text{ cm}^{-1}$ , sur les spectres expérimentaux (yz) à la force du relaxateur donnée par le résultat d'ajustement (figure 3B-5). On remarque qu'elles ont le même comportement en température ce qui prouve en quelque sorte la validité du modèle utilisé. Ce comportement diffère de celui de la constante diélectrique expérimentale  $\epsilon_{a,exp}$  mesurée à  $500\text{MHz}$ . Cette différence provient de la contribution du mode  $E(TO_1)$  à la constante diélectrique qui est absente dans la configuration (yz) (figure 3B-5).



**FIGURE 3B-3:** accord obtenu entre les spectres expérimentaux (points discrets) et ceux calculés (trait continu) du spectre Z(yz)Y pour les températures 25, 70, 120 et 135°C de la phase quadratique en utilisant le modèle 3.



**FIGURE 3B-4:** dépendance en température de la vitesse de relaxation  $\gamma_r$  et de la force de relaxation  $S_r$  déduits de l'ajustement avec le modèle 2 du spectre  $Z(yz)Y$ .



**FIGURE 3B-5:** comparaison du comportement en température de la constante diélectrique expérimentale mesurée à 500MHz [ $\epsilon_{\text{exp}}(500\text{MHz})$ ], de l'intensité intégrée calculée entre 3 et  $50\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre (yz) et de la force du relaxateur Sr déduit de l'ajustement avec le modèle 2.

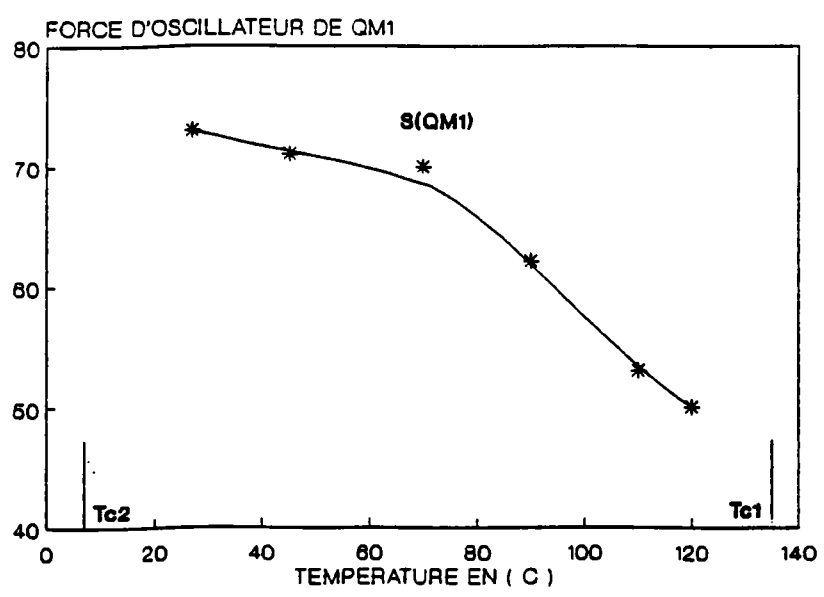
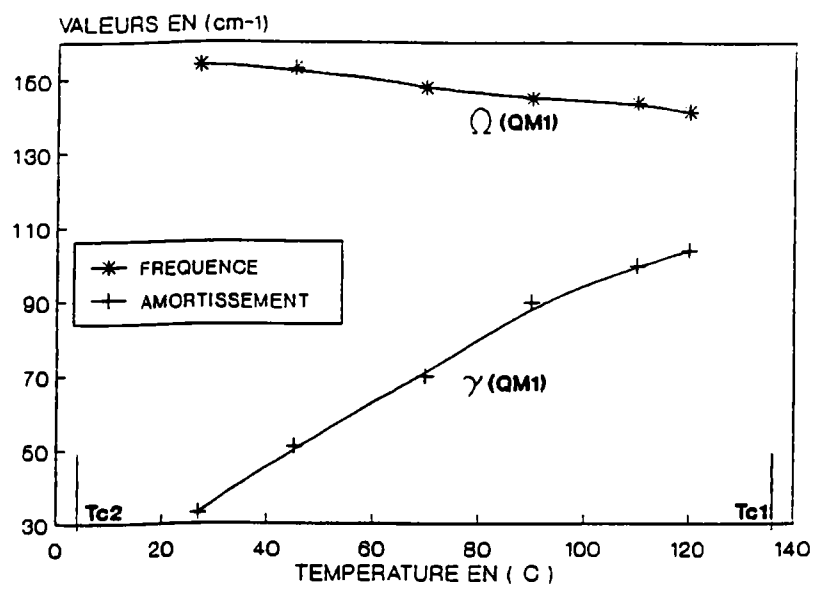
Observons maintenant le comportement des paramètres du quasi-mode QM1 en température donnés dans la figure 3B-6.

La force d'oscillateur,  $S(QM1)$ , diminue légèrement de 25 à 70°C puis fortement de 70 à 135°C (figure 3B-6). Alors que l'amortissement  $\gamma(QM1)$  augmente très fortement quand la température augmente, la fréquence du quasi-mode QM1 diminue légèrement de 25 à 135°C (figure 3B-6). Ceci peut paraître anormal puisque les fréquences des Modes  $E(TO_1)$  et  $A(TO_2)$  augmentent toutes les deux quand la température augmente. Nous pouvons vérifier ce comportement avec l'équation de Merten qui peut nous donner la valeur de la fréquence du Quasimode QM1 en imposant la fréquence et l'amortissement de  $E(TO_1)$  ainsi que les autres fréquences des axes principaux en fonction de la température en utilisant l'équation (3-9) (cf chp-3A prg-1.4).

Sur la figure 3B-7, on compare le comportement de  $\Omega(QM1)$  trouvé par l'ajustement des spectres expérimentaux à celui trouvé par le calcul à partir de l'équation de Merten généralisée [équation 3-9]. On voit que 2 types de calcul différents (l'ajustement des spectres expérimentaux et l'équation de Merten généralisée) donnent le même résultat, à savoir diminution de la fréquence de QM1 quand la température augmente. Par contre on obtient un désaccord complet avec les résultats expérimentaux si on utilise l'équation de Merten sans amortissement (figure 3B-7), il est alors impossible d'expliquer la diminution de la fréquence de QM1 observée. Vu ces observations, on peut expliquer la diminution anormale de la fréquence de QM1 comme suit :

quand la température augmente, l'amortissement de  $E(TO_1)$

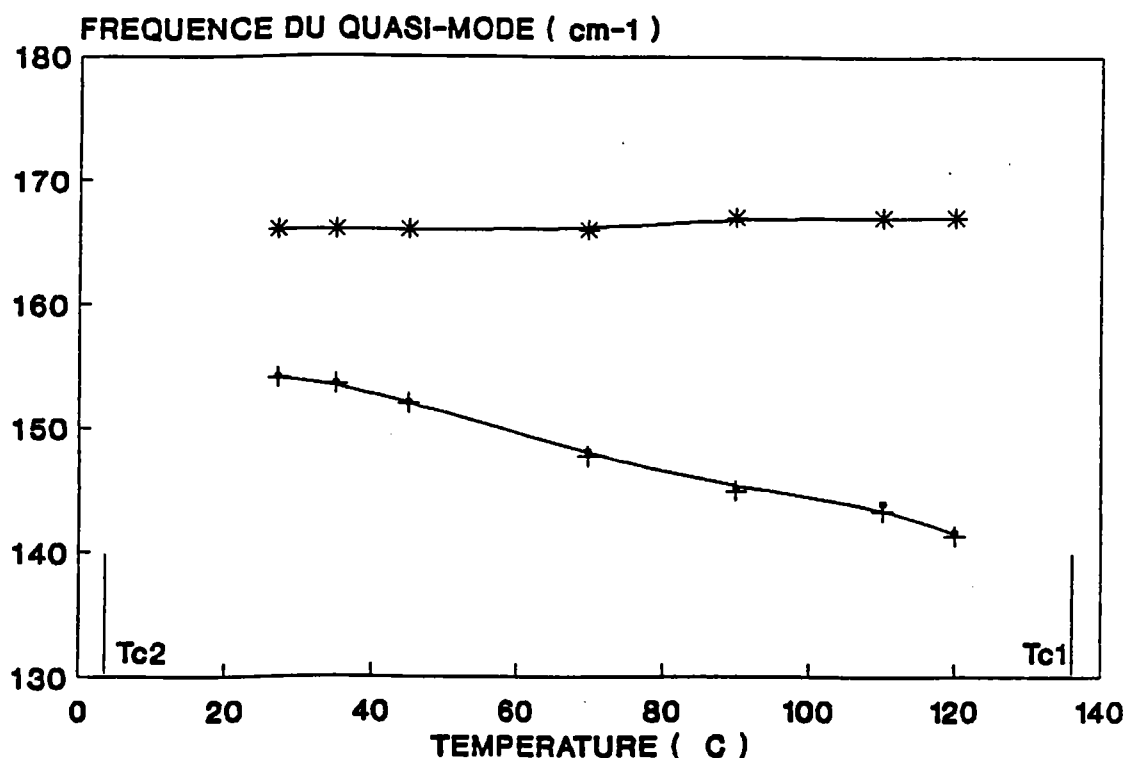
augmente et par suite le plateau de faible  $\theta$  dans la dispersion de  $\omega_\theta$  devient de plus en plus grand, ce qui se traduit par une diminution de la fréquence de QM1.



**FIGURE 3B-6:** comportement en température de la fréquence, l'amortissement et de la force d'oscillateur du quasi-mode QM1.

Ce résultat nous prouve :

- d'une part la validité de l'hypothèse du quasi-mode dans BaTiO<sub>3</sub>.
- d'autre part que c'est l'amortissement du mode E(TO<sub>1</sub>) qui est responsable de la diminution de la fréquence de QM1 en fonction de la température.



**FIGURE 3B-7:** dépendance en température de la fréquence du quasi-mode QM1. Les étoiles correspondent aux résultats de calcul de la fréquence, en utilisant l'équation de Merten habituelle sans amortissement. Les points correspondent à la fréquence de QM1 trouvé par ajustement des spectres expérimentaux et finalement les plus correspondent aux résultats de calcul à partir de l'équation de Merten généralisée avec amortissement.



### 3.2. AJUSTEMENT DU SPECTRE (xz) bf EN TEMPERATURE DANS LA PHASE QUADRATIQUE

#### 3.2.1. MODELE UTILISE

L'analyse expérimentale des spectres Raman nous a permis d'émettre l'hypothèse de coexistence d'un mode mou et d'un pic central à bf dans la configuration (xz). Afin de vérifier cette hypothèse, nous allons ajuster les spectres bf (xz) avec le modèle d'un oscillateur amorti et d'un relaxateur découplés (modèle 2) donné par les équations (3-14) et (3-16):

On rappelle que dans tous nos calculs, nous avons éliminé le signal provenant du bruit de fond ainsi que celui de la raie Rayleigh en soustrayant le spectre d'extinction  $Z(yx)Y$  à celui de  $Z(xz)Y$ . Nous obtenons ainsi le signal corrigé qui provient uniquement du pic central et du mode mou.

#### 3.2.2. PROCEDURE D'AJUSTEMENT

Nous avons pu déterminer la valeur du facteur de proportionnalité  $K$  en utilisant la méthode suivante .

On ajuste le dernier pic du spectre (xz), qui correspond au mode  $E(TO_3)$ , en utilisant les équations (3-14) et (3-15) en imposant la fréquence et l'amortissement du mode  $E(TO_3)$  trouvés à partir de l'ajustement du spectre expérimental ou tirés des résultats de la littérature (Servoin). On fixe aussi la force d'oscillateur  $S[E(TO_3)]$  calculée en à partir de la relation de Lyddane-Sachs-Teller (L.S.T) donnée par l'expression (3-19)

En général la force d'oscillateur peut être calculée par l'équation suivante:

$$S_j = \varepsilon(\infty) \Omega^2(TO_j) \frac{\prod_k \left[ \Omega^2(LO_k) - \Omega^2(LO_j) \right]}{\prod_{k \neq j} \left[ \Omega^2(TO_k) - \Omega^2(TO_j) \right]} \quad (3-18)$$

Dans le cas du mode E(TO<sub>3</sub>) on a:

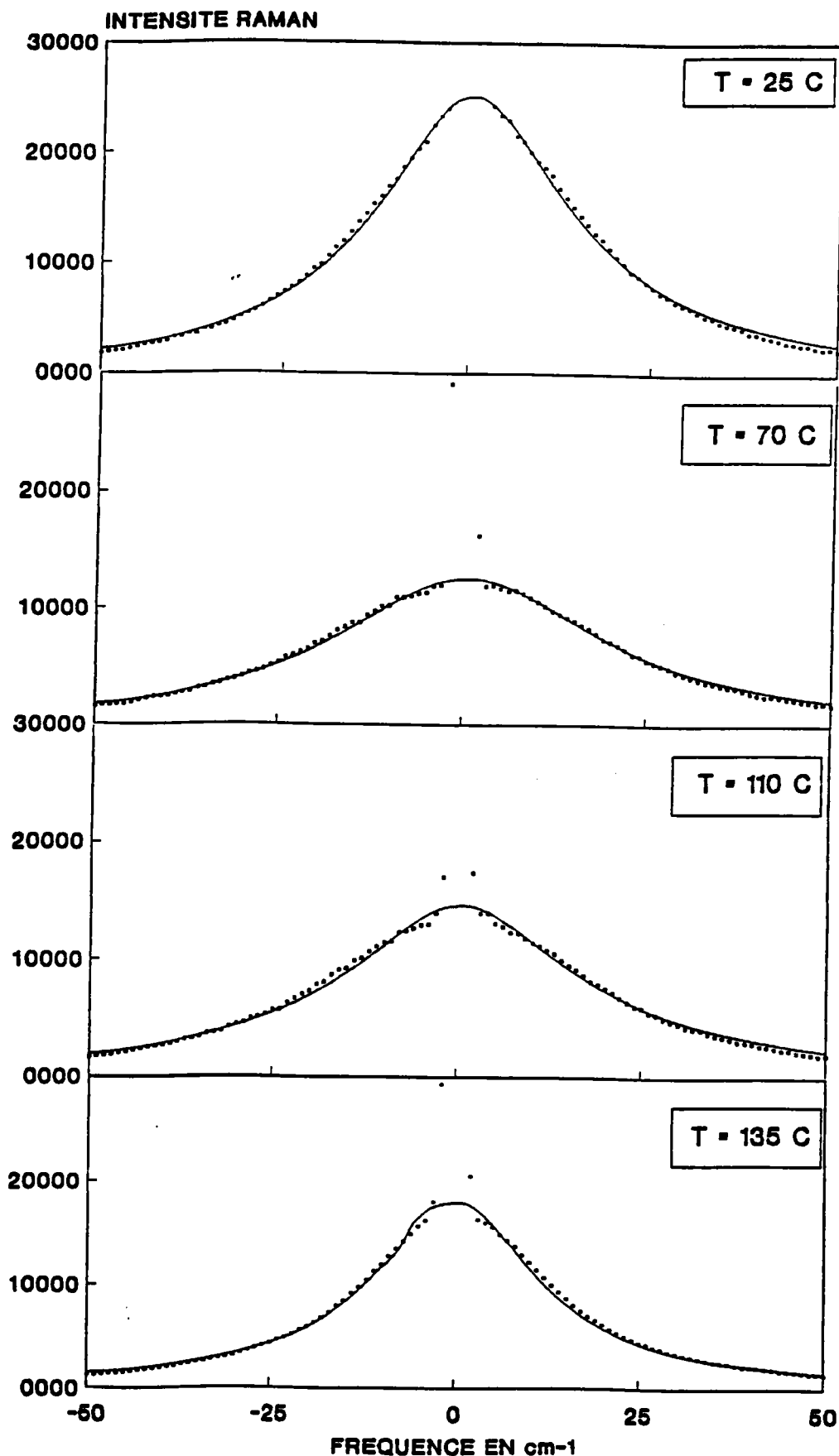
$$S [E(TO_3)] = \varepsilon(\infty) \frac{\Omega^2(LO_3) - \Omega^2(TO_3)}{\Omega^2(TO_3)} \quad (3-19)$$

On trouve ainsi le facteur K qu'on utilisera pour ajuster le spectre (xz) bf. En utilisant cette valeur de K dans l'ajustement des spectres expérimentaux, les valeurs des forces d'oscillateurs trouvées sont donc des valeurs absolues et non relatives.

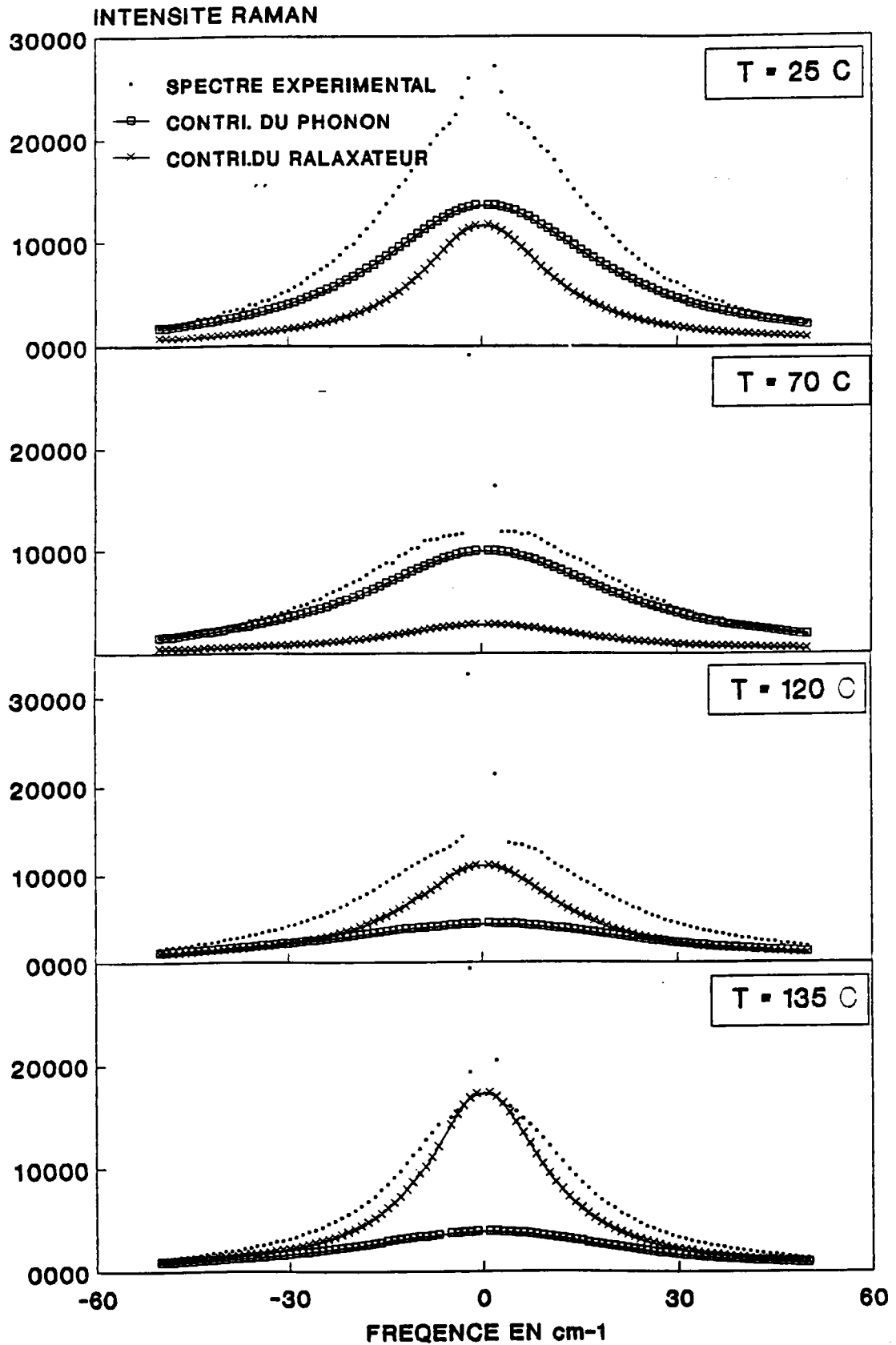
La méthode d'ajustement consiste par la suite à ajuster les paramètres  $\Omega$ ,  $\gamma$ , T du mode E(TO<sub>1</sub>) en imposant  $\gamma_r$  et  $S_r$  trouvés par ajustement du spectre (yz) bf ainsi que la valeur de K. Ensuite on réalise l'inverse en cherchant à réajuster  $\gamma_r$  et  $S_r$ .

### 3.2.3. EXPLOITATION DES RESULTATS D'AJUSTEMENT :

On montre dans la figure 3B-8, le bon accord trouvé entre les données expérimentales et les valeurs calculées. Les contributions de l'oscillateur et du relaxateur au signal (xz) bf pour différentes températures dans la phase Q sont calculées et montrées dans la figure 3B-9.



**FIGURE 3B-8:** accord obtenu entre les spectres expérimentaux (points discrets) et ceux calculés (traits continus) du spectre Z(xz)Y pour les températures 25, 70, 110, 120 et 135°C de la phase quadratique en utilisant le modèle 2.



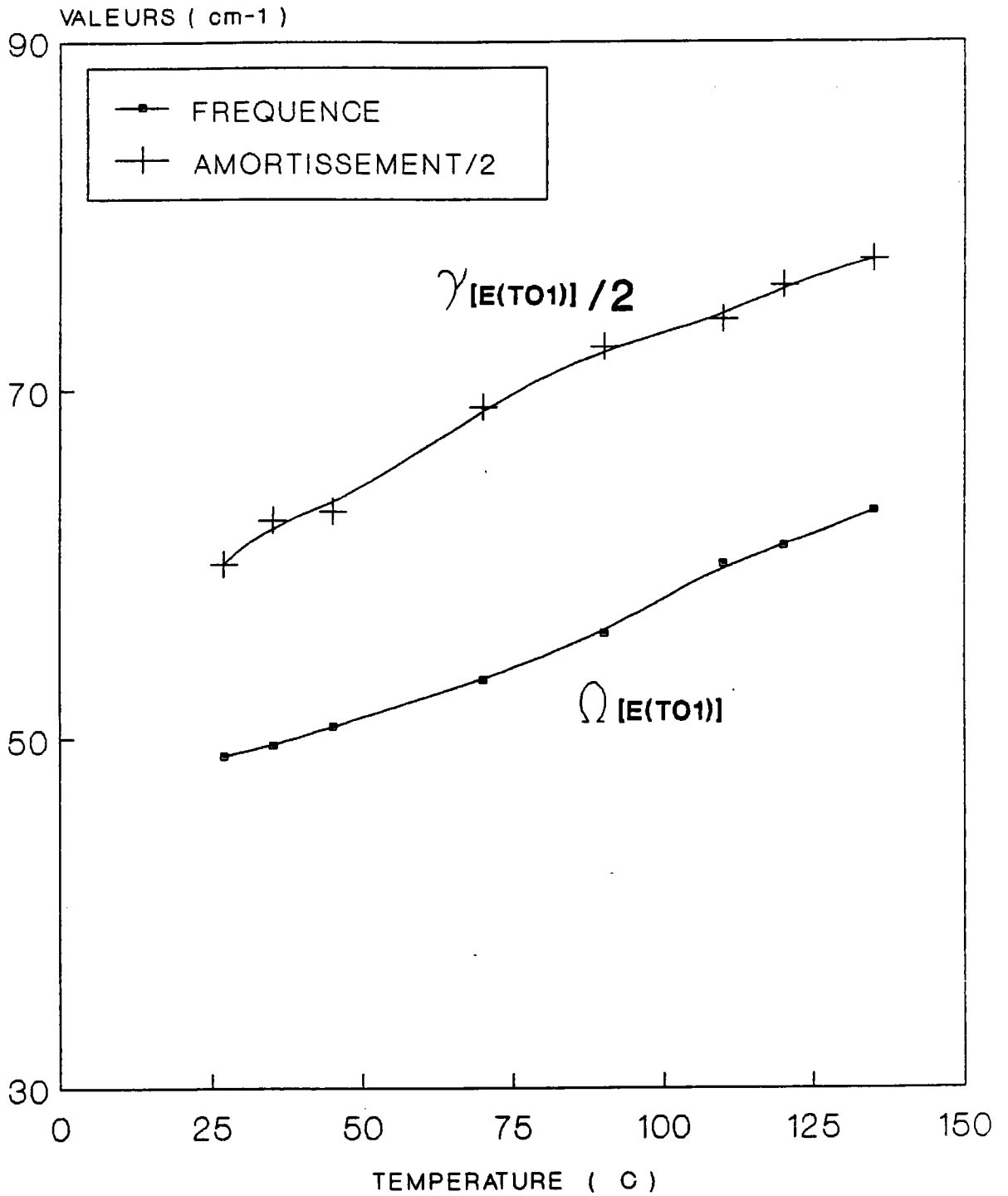
**FIGURE 3B-9:** contribution du phonon (cercles) et de relaxateur (croix) à la réponse base fréquence. Les points représentent les résultats expérimentaux. Les traits continus correspondent aux courbes calculées.

On remarque donc que les contributions de l'oscillateur et du relaxateur sont importantes à la température ambiante, mais lorsqu'on passe de 25 à 70°C, le relaxateur diminue fortement (on s'éloigne de  $T_{c_2}$ ), de même que l'oscillateur mais plus légèrement. En continuant à augmenter la température de 70 à 135°C ( $T_{c_1}$ ), la contribution de l'oscillateur diminue toujours alors que le relaxateur augmente très fortement surtout quand la température s'approche de celle de transition  $T_{c_1}$  (Q-C).

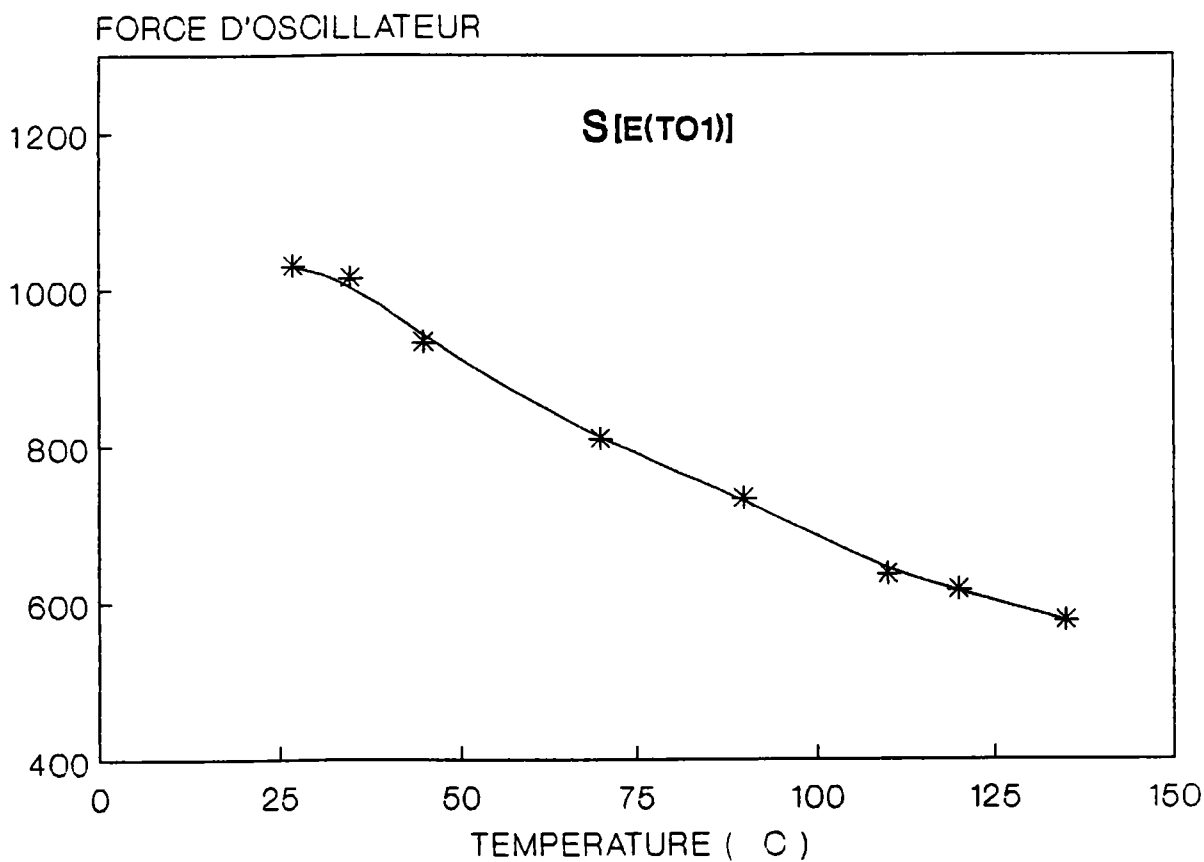
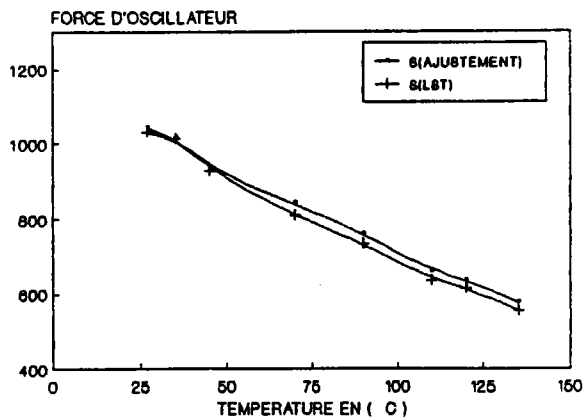
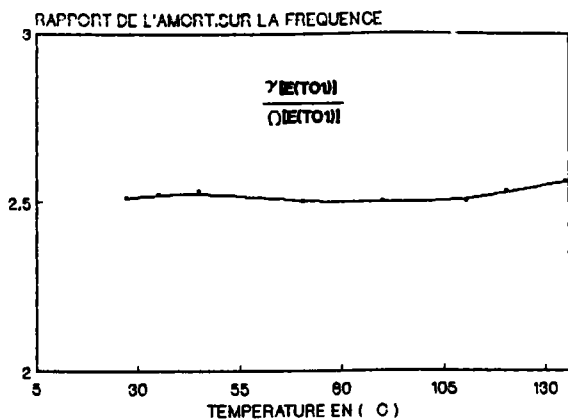
On représente sur la figure 3B-10, l'évolution en température de la fréquence  $\Omega[E(TO_1)]$  et de l'amortissement  $\gamma[E(TO_1)]$ . Ainsi que la force d'oscillateur  $S$  et le rapport  $\Omega[E(TO_1)]/\gamma[E(TO_1)]$  (figure 3B-11) donné par l'ajustement avec le modèle 2.

La fréquence du phonon  $E(TO_1)$  augmente continuellement de  $T_{c_2}$  à  $T_{c_1}$  : elle passe de  $48\text{cm}^{-1}$  pour 25°C à  $63\text{cm}^{-1}$  juste au dessous de la température de transition Q-C ( $T_{c_1} = 135^\circ\text{C}$ ). Ce mode peut donc bien être considéré comme un mode mou, quand la température diminue; sa fréquence reste néanmoins élevée. Son amortissement augmente continûment de  $120\text{cm}^{-1}$  pour 27°C à  $155\text{cm}^{-1}$  pour 135°C. Le rapport  $\Omega[E(TO_1)]/\gamma[E(TO_1)]$  est élevé (autour de 2.5 à 25°C) et augmente très légèrement de  $T_{c_2}$  à  $T_{c_1}$  (figure 3b-11). Le phonon mou est par conséquent très amorti.

La force d'oscillateur  $S[E(TO_1)]$  diminue fortement quand la température augmente. Il faut noter qu'elle est en accord avec la valeur déduite de l'équation 3-18 et du comportement de la fréquence  $\Omega[E(TO_1)]$  (figure 3B-11).



**FIGURE 3B-10:** comportement en température de la fréquence et de l'amortissement du phonon E(TO<sub>1</sub>) déduits de l'ajustement avec le modèle 2.



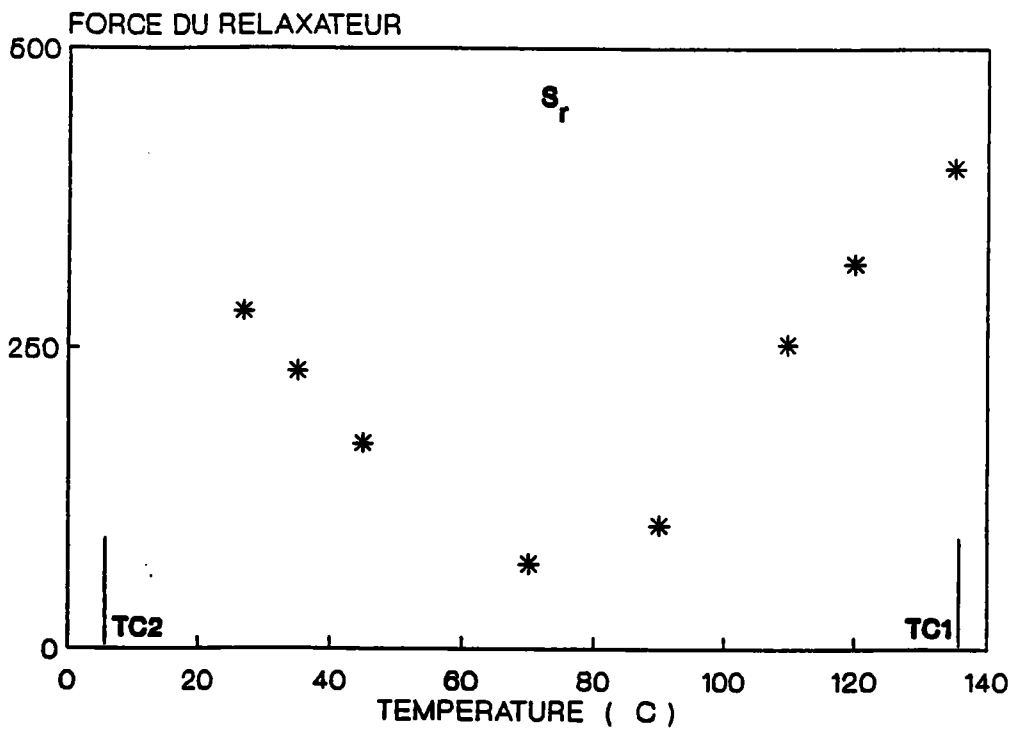
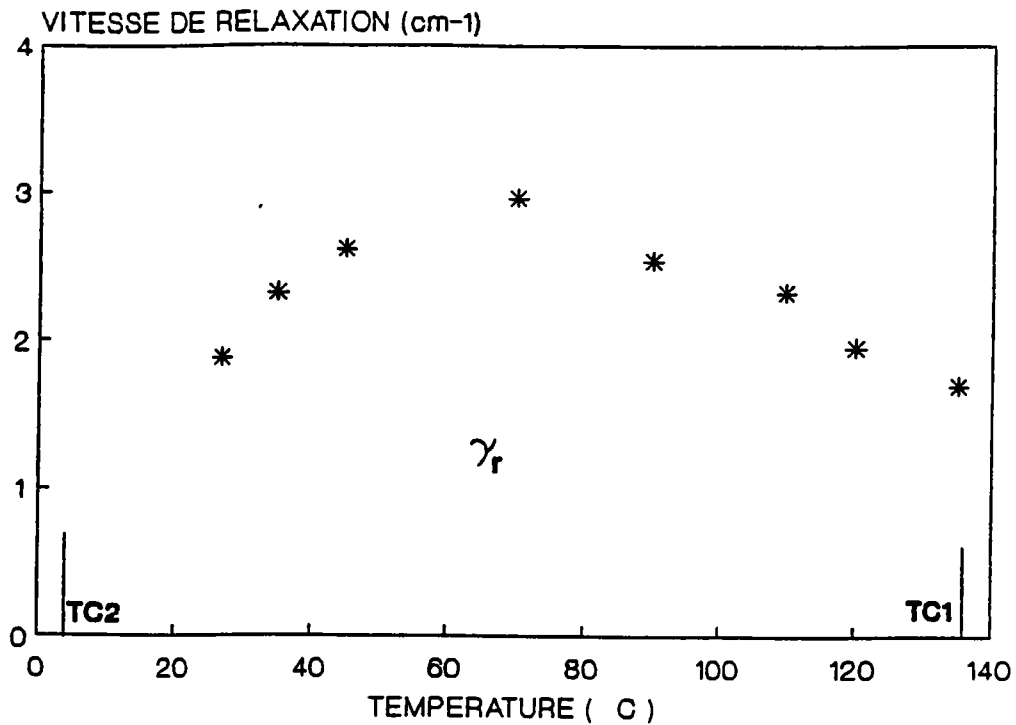
**FIGURE 3B-11:** dépendance en température du rapport de l'amortissement à la fréquence  $\gamma[E(TO1)]/\Omega[E(TO_1)]$  et de la force d'oscillateur du mode E(TO1) déduit de notre ajustement avec le modèle 2.

La comparaison en température de la force d'oscillateur déduit de l'ajustement (étoiles) et celles calculées à partir de la relation de L.S.T (carrés) est montrée en haut à droite de cette figure.

On montre sur la figure 3B-12, le comportement de la vitesse de relaxation dans la phase Quadratique: sa valeur augmente en s'éloignant de  $T_{c_2}$  en passant de  $1,95 \text{ cm}^{-1}$  pour  $25^\circ\text{C}$  à  $2,9 \text{ cm}^{-1}$  pour  $70^\circ\text{C}$  puis diminue à  $1,7 \text{ cm}^{-1}$  pour  $T_{c_1}$ . La vitesse de relaxation présente donc un minimum pour chaque température de transition (Q-O et Q-C). Le comportement de  $\gamma_r$  représenté sur la figure 3B-12 est opposé à celui de  $\tau_r$ : le temps caractéristique est de  $1,75 \times 10^{-11}$  sec à la température ambiante et passe par un minimum de  $1,15 \times 10^{-11}$  sec pour la température  $70^\circ\text{C}$  puis augmente pour atteindre la valeur de  $2 \times 10^{-11}$  sec pour  $135^\circ\text{C}$ . On présente aussi sur la même figure la force du relaxateur  $S_r$  qui diminue en s'éloignant de  $T_{c_2}$ : elle passe de 350 à la température ambiante à 110 pour  $70^\circ\text{C}$  puis augmente en s'approchant de  $T_{c_1}$  pour atteindre la valeur de 450 (  $T = 135^\circ\text{C}$  ).

Ces résultats indiquent donc que le mode mou voit sa fréquence diminuer continûment quand la température diminue alors que le relaxateur augmente en force et diminue en fréquence lorsqu'il s'approche des températures de transition  $T_{c_1}$  et  $T_{c_2}$ . Des résultats identiques ont été obtenus pour la configuration (yz).





**FIGURE 3B-12:** dépendance en température de la vitesse de relaxation et de la force du relaxateur déduites de l'ajustement avec le modèle 2.

#### 4. PHASE ORTHORHOMBIQUE.

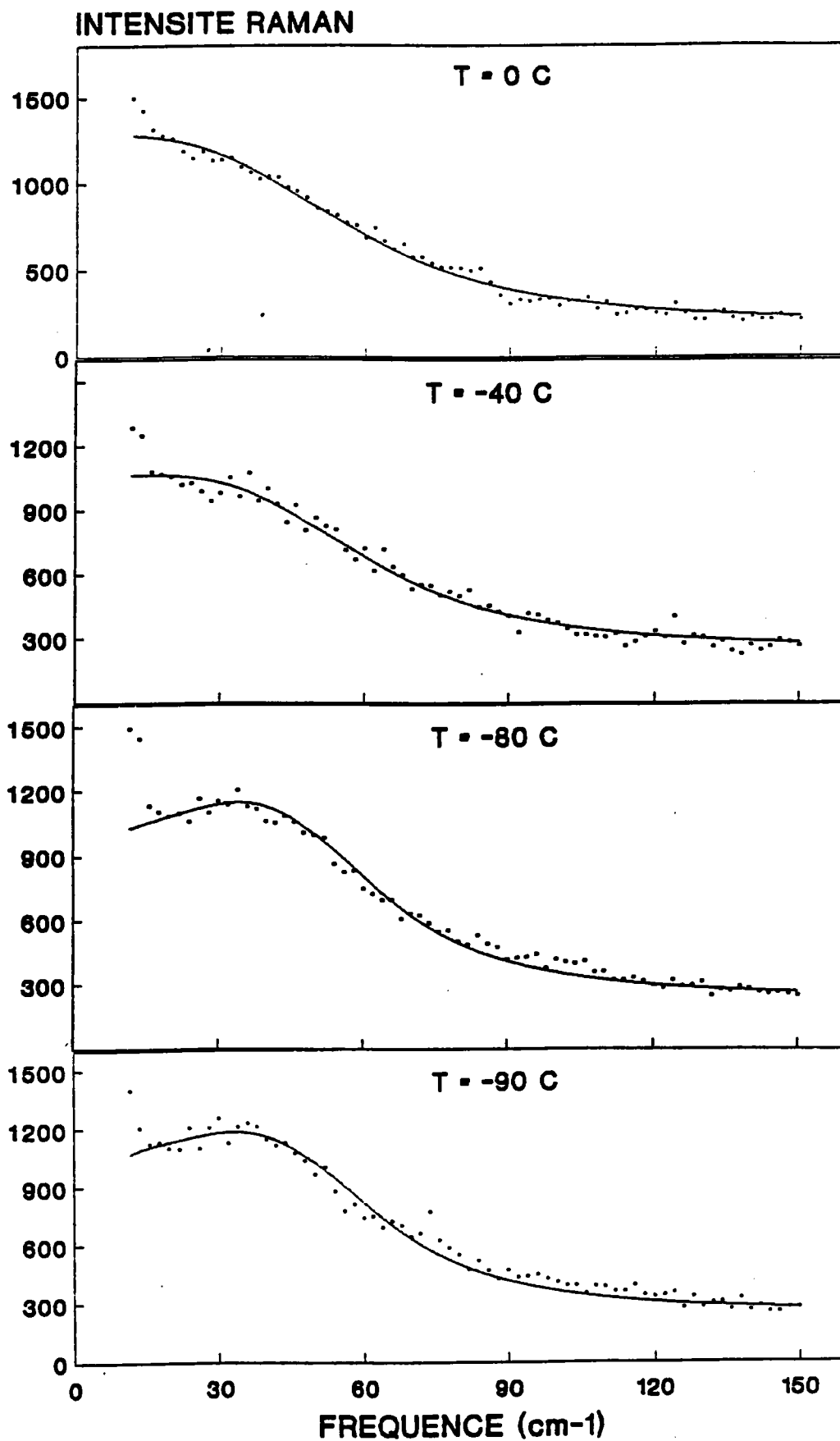
Dans cette phase le même spectre est obtenu dans les 4 configurations (voir chp-3A prg-3). Le seul mode qui varie en température est le pic bf de symétrie  $B_2(TO_1)$ . La fréquence des autres raies restent pratiquement constante en température.

Il est donc important de suivre l'évolution en température du mode  $B_2(TO_1)$  lorsque la température varie de  $0^\circ\text{C}$  à  $-91^\circ\text{C}$  (transition O-R).

##### 4.1. AJUSTEMENT AVEC LE MODELE D'OSCILLATEUR AMORTI SEUL.

Nous allons dans un premier lieu essayer d'ajuster les spectres expérimentaux bf contenant  $B_2(TO_1)$  avec un modèle d'oscillateur amorti pour différentes températures dans la phase orthorhombique. Le modèle utilisé est le modèle 1 donné par les équations 3-14 et 3-15.

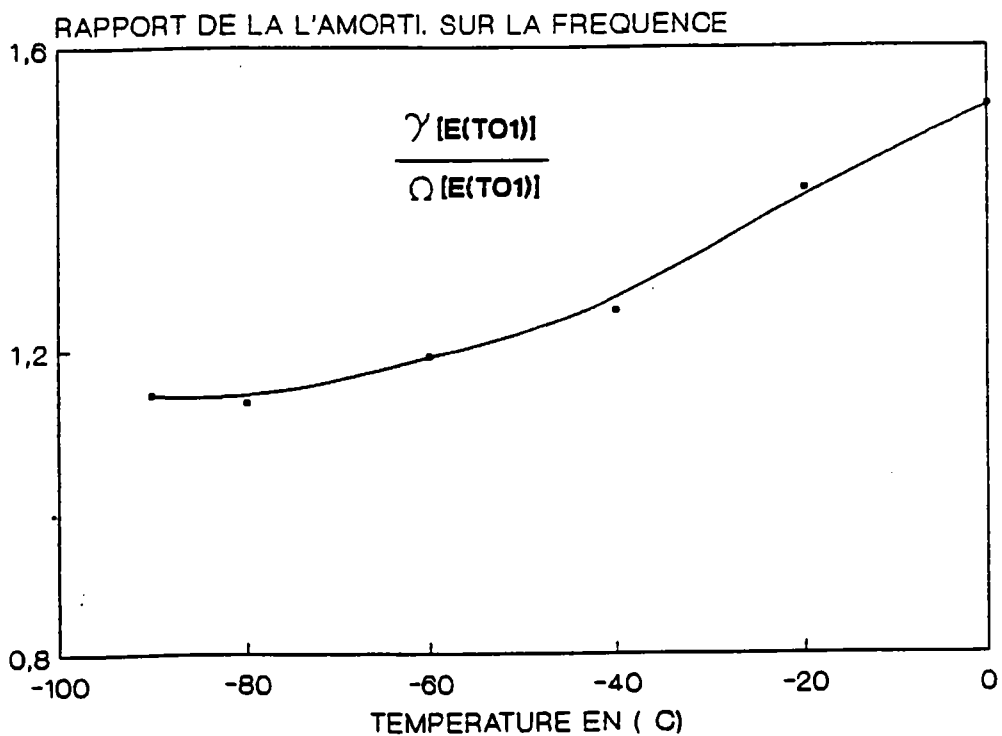
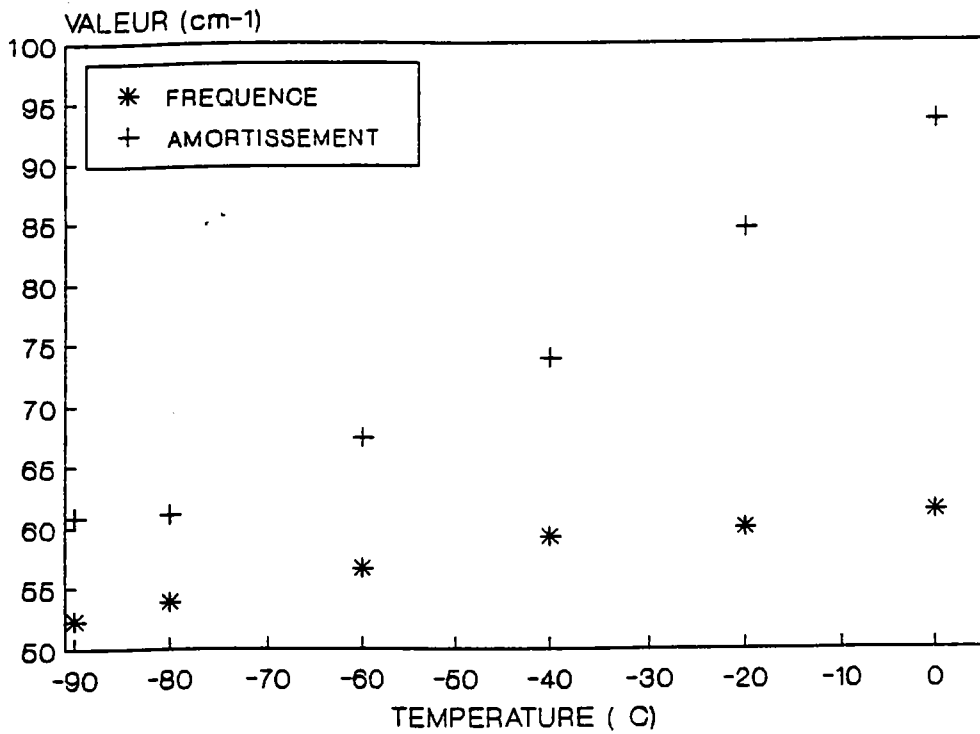
Nous présentons dans la figure 3B-13, le bon accord entre les spectres expérimentaux et calculés pour différentes températures dans cette phase.



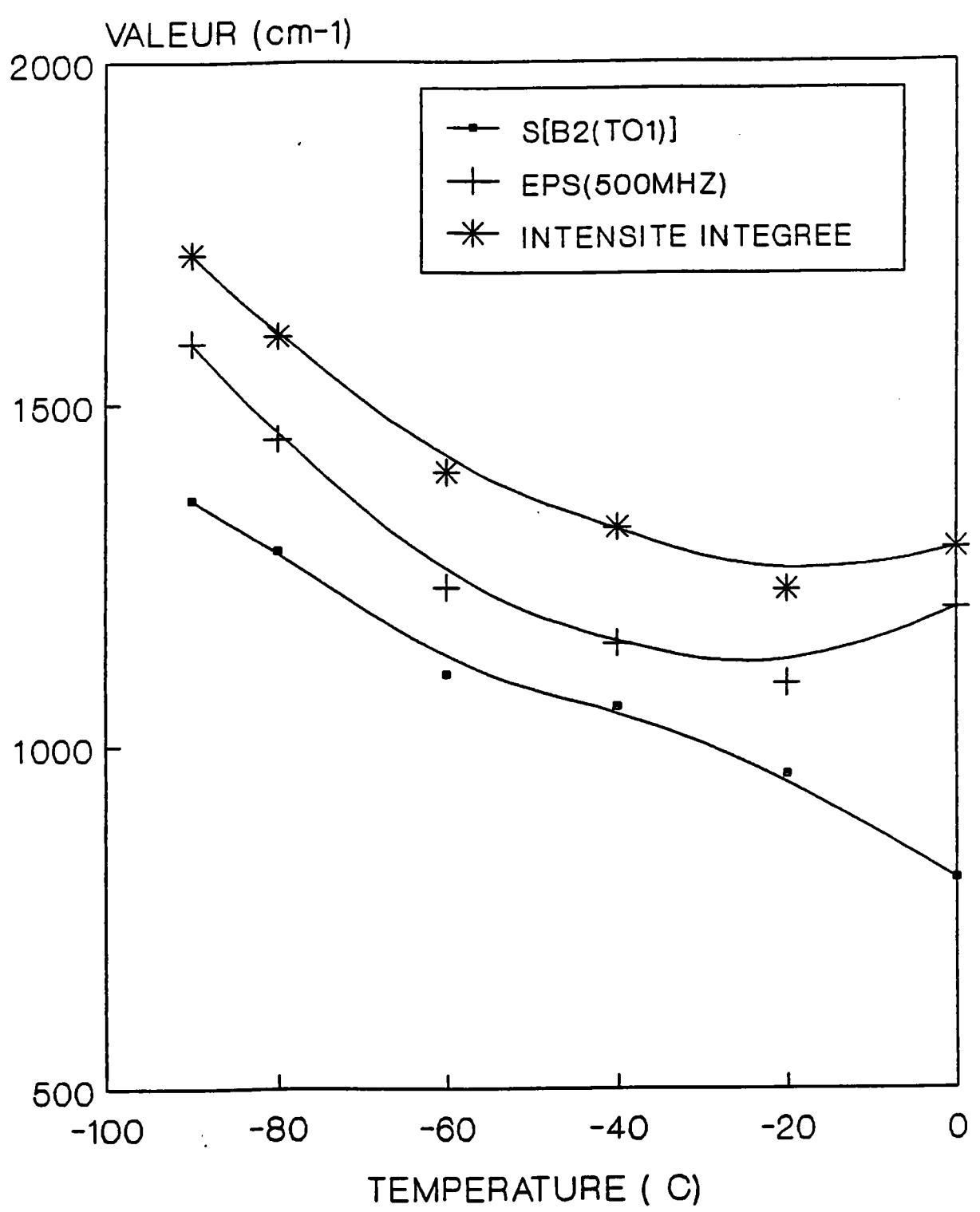
**FIGURE 3B-13:** accord obtenu entre les spectres expérimentaux (points discrets) et ceux calculés (trait continu) pour les températures 0, -40, -80 et -90°C de la phase orthorhombique en utilisant le modèle d'oscillateur amorti seul (modèle 1).

Les résultats d'ajustement donnés par la figure 3B-14, montrent que la fréquence et l'amortissement croissent continûment de  $T_{c_3}$  à  $T_{c_2}$ . On remarque que l'amortissement devient important lorsque la température s'approche de  $T_{c_2}$ ; ceci se traduit donc par un rapport d'amortissement sur la fréquence inférieure à 1.2 au dessous de  $-40^{\circ}\text{C}$  et qui atteint 1.5 à  $T_{c_2}$  (figure 3B-14). Cela montre qu'en utilisant le modèle 1, on obtient un mode mou  $[B_2(T_{O_1})]$  sous-amorti au dessous de  $-40^{\circ}\text{C}$  et suramorti au delà de cette température.

Sur la figure 3B-15, on montre la comparaison qualitative de l'intensité intégrée calculée entre 0 et  $50\text{ cm}^{-1}$ , la constante diélectrique mesurée à 500MHz  $[\epsilon_{\text{exp}}(500\text{MHz})]$  et la force d'oscillateur de  $B_2(T_{O_1})$  donnée par l'ajustement en utilisant le modèle 1, pour différentes températures dans la phase orthorhombique. On remarque tout d'abord que l'intensité intégrée a le même comportement en température que la constante diélectrique qui diffère de celui de la force d'oscillateur de  $B_2(T_{O_1})$  ( $S[B_2(T_{O_1})]$ ). Cette différence s'accroît au voisinage des transitions de phase et en particulier près de  $T_{c_2}$ . Un désaccord est vu à tbf ( $5\text{cm}^{-1} < \omega < 20\text{cm}^{-1}$ ) entre le spectre expérimental et calculé à  $T = 0^{\circ}\text{C}$  (voisinage de  $T_{c_2}$ ) (voir figure 3B-13). D'autre part l'intensité intégrée ainsi que  $\epsilon_{\text{exp}}(500\text{ MHz})$  augmentent lorsque la température s'approche de  $T_{c_2}$  ou  $T_{c_3}$ , or un mode mou ne peut pas décrire deux transitions successives.



**FIGURE 3B-14:** dépendance en température de la fréquence  $\Omega[B_2(TO_1)]$ , de l'amortissement  $\gamma[B_2(TO_1)]$  et du rapport  $\gamma[B_2(TO_1)]/\Omega[B_2(TO_1)]$  du mode mou déduit de l'ajustement avec le modèle 1.



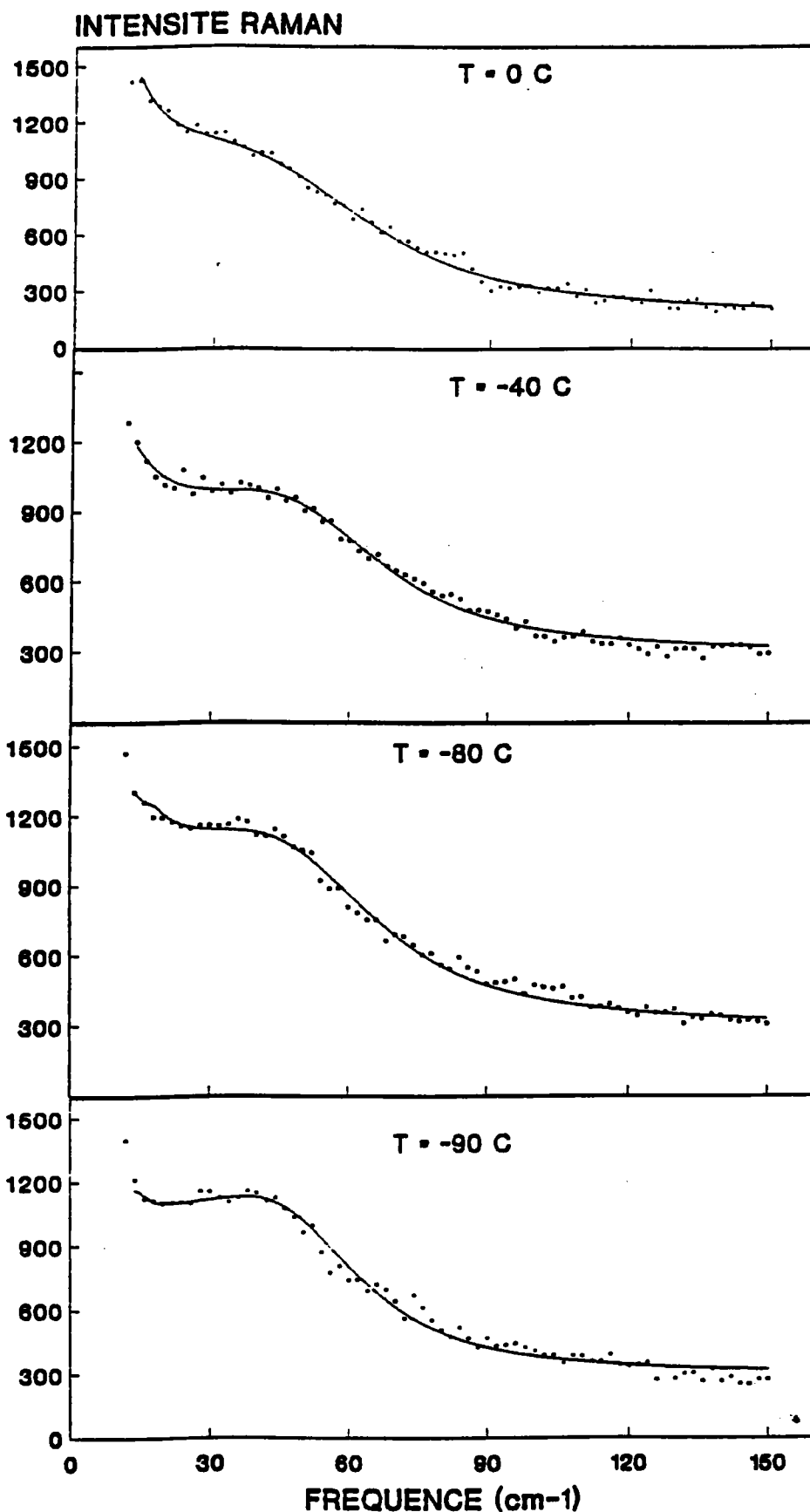
**FIGURE 3B-15:** comparaison qualitative de l'intensité intégrée calculée entre 0 et 50  $\text{cm}^{-1}$ , la constante diélectrique mesurée à 500MHz [ $\epsilon_{\text{exp}}(500\text{MHz})$ ] et la force d'oscillateur de  $B_2(TO_1)$  donnée par l'ajustement en utilisant le modèle 1

Tout ceci ainsi que l'analyse des phases cubique et quadratique nous amène donc à émettre l'hypothèse de l'existence d'une contribution autre que celle du mode mou. Pour cela nous avons effectué le calcul d'ajustement avec le modèle d'un oscillateur et d'un relaxateur découplés.

#### 4 2. AJUSTEMENT AVEC LE MODELE 2

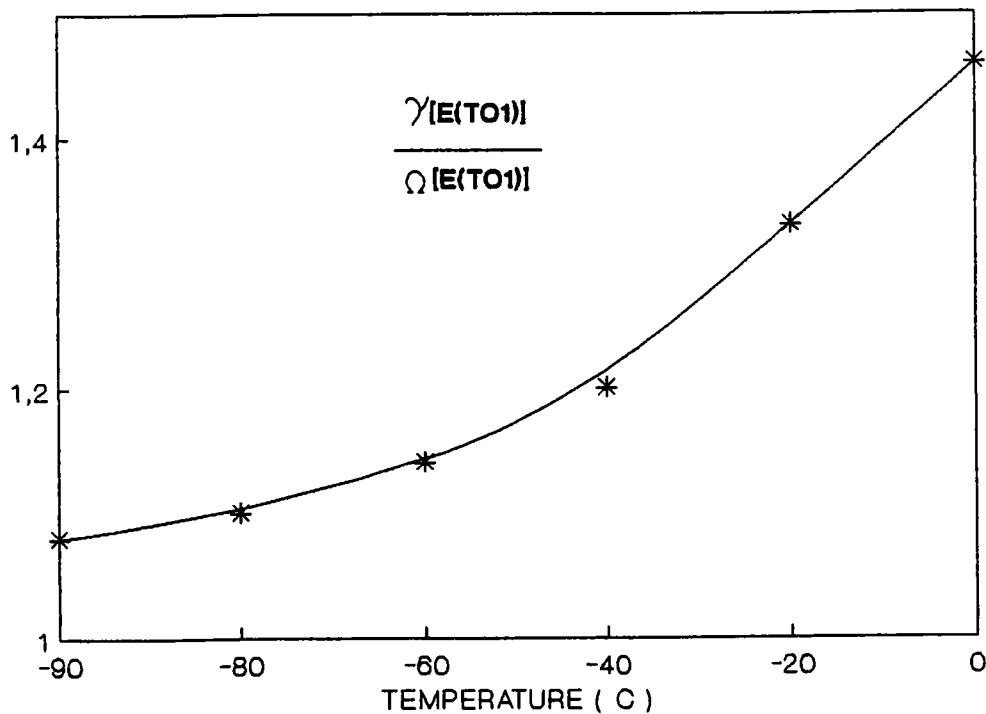
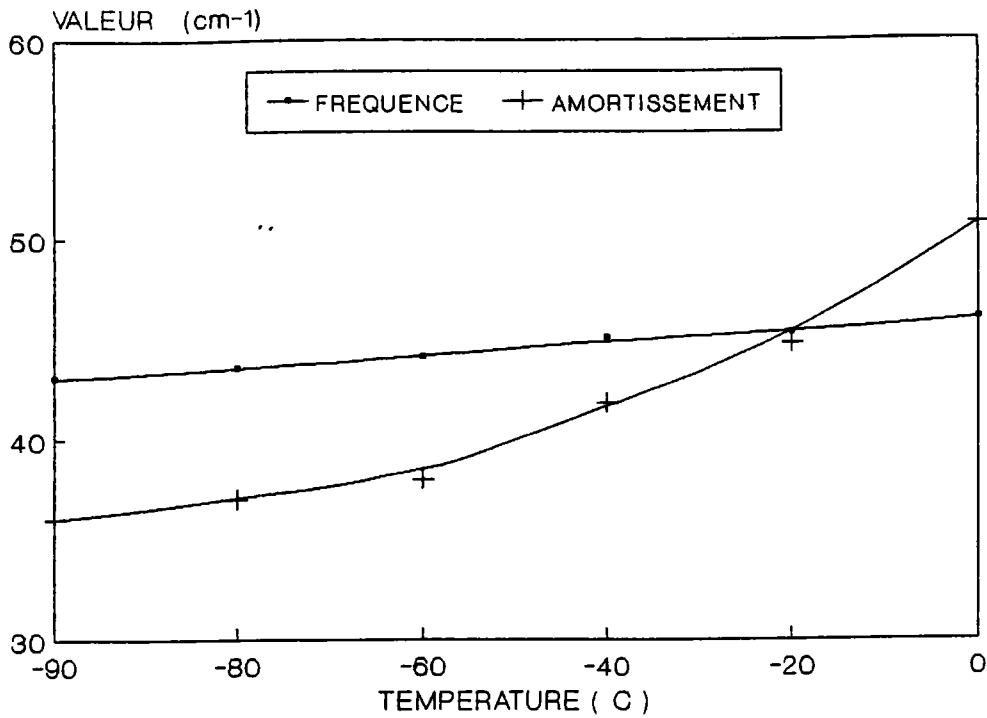
On ajuste maintenant les spectres expérimentaux avec le modèle 2 (oscillateur et relaxateur découplés) donné par les équations 3-14 et 3-16.

La figure 3B-16, nous donne l'accord entre les spectres expérimentaux et calculés à partir du modèle 2; on remarque que contrairement au modèle 1, la partie bf est bien ajustée avec ce modèle. La fréquence et l'amortissement donnés par les résultats d'ajustement fournis par le modèle 2 sont montrés dans la figure 3B-17. Ils augmentent tous les deux continûment lorsque la température augmente. Le rapport de l'amortissement sur la fréquence nous montre qu'avec le modèle 2, le mode mou  $B_2(T_{O_1})$  est sous amorti pour  $T < -20^\circ\text{C}$  et amorti quand  $T > -20^\circ\text{C}$ , mais le rapport n'excède jamais 1 contrairement au modèle 1 où le rapport est de 1.5 proche de  $T_{c_2}$ . On présente ensuite la vitesse de relaxation dans la phase orthorhombique (figure 3B-19). On voit qu'elle augmente de  $0.33 \text{ cm}^{-1}$  pour  $T = -90^\circ\text{C}$  à  $1.02 \text{ cm}^{-1}$  pour  $T = -40^\circ\text{C}$  puis descend à  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $T = 0^\circ\text{C}$ .

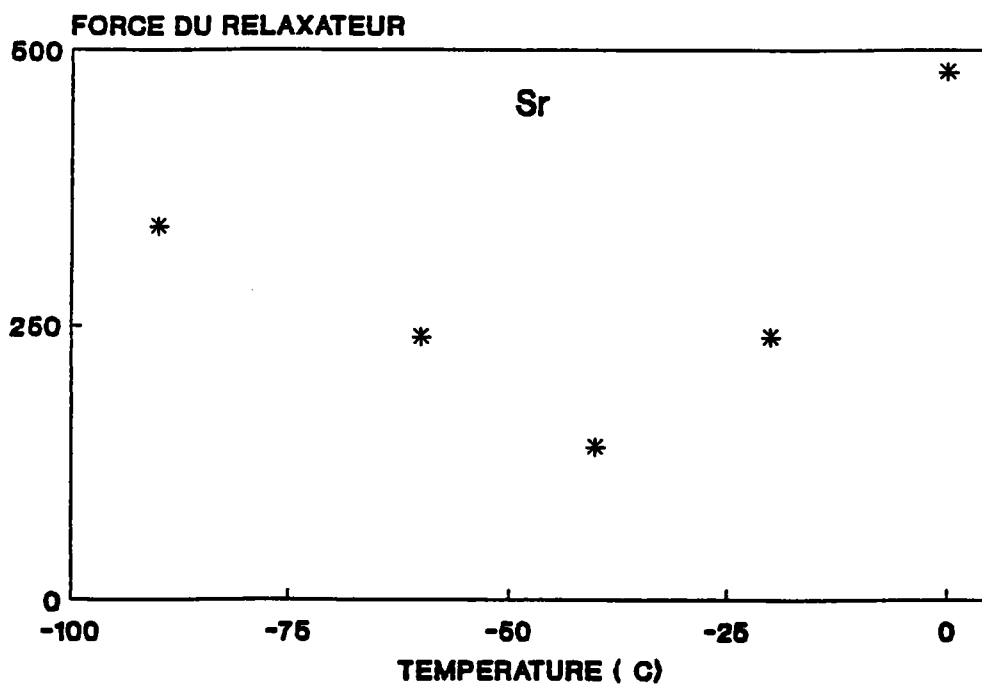
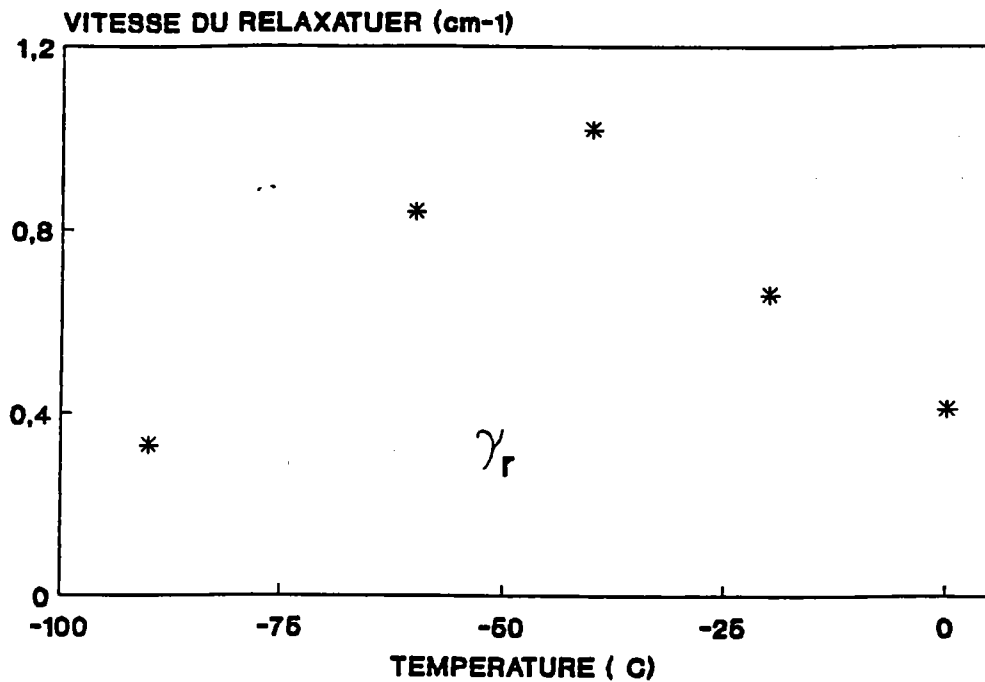


**FIGURE 3B-16:** accord obtenu entre les spectres expérimentaux (points discrets) et ceux calculés (trait continu) dans la phase orthorhombique en utilisant le modèle d'oscillateur et relaxateur découplés (modèle 2).





**FIGURE 3B-17:** dépendance en température de la fréquence  $\Omega[B_2(TO_1)]$ , de l'amortissement  $\gamma[B_2(TO_1)]$  et du rapport  $\gamma[B_2(TO_1)]/\Omega[B_2(TO_1)]$  du mode mou déduits de l'ajustement avec le modèle 2.



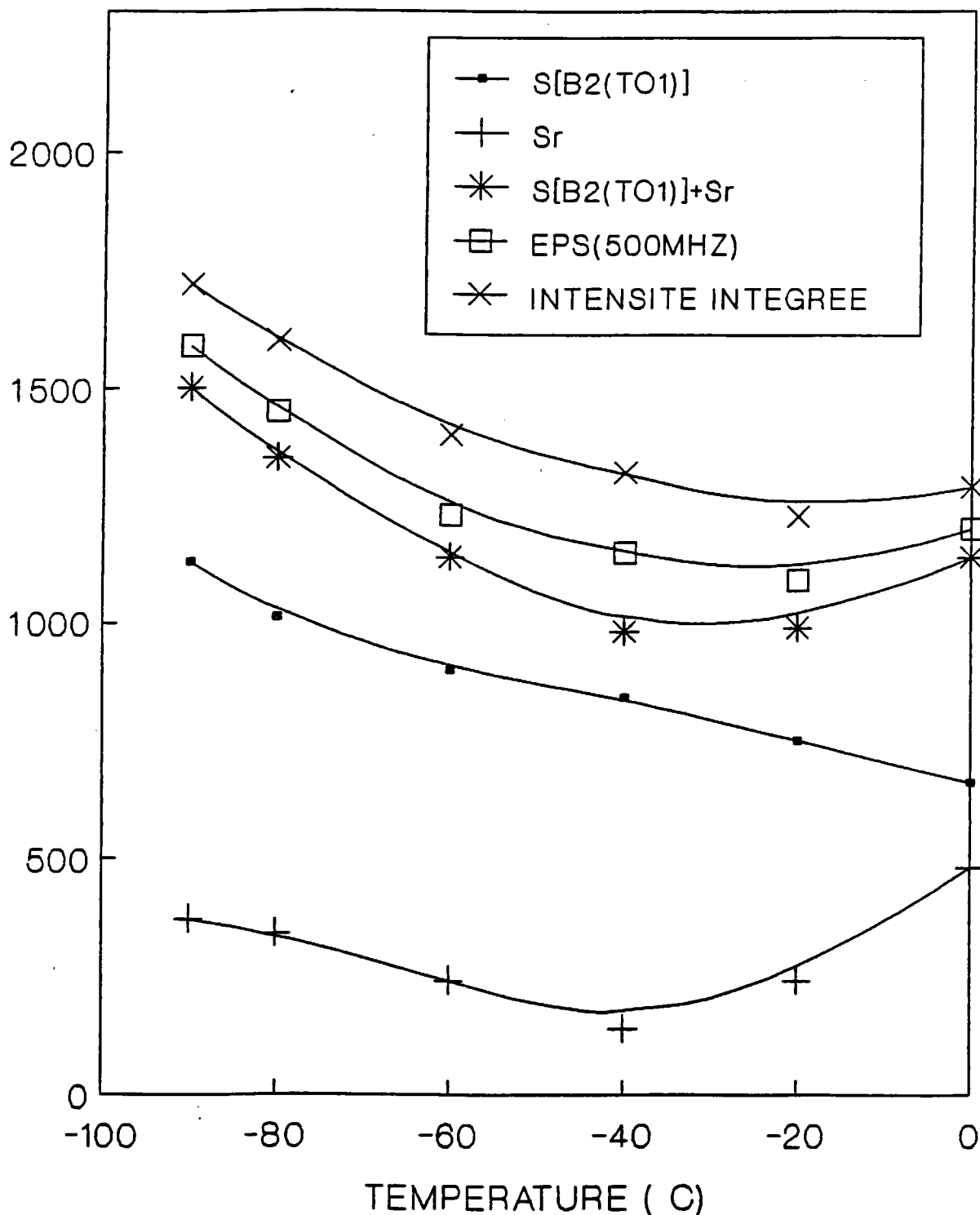
**FIGURE 3B-18:** dépendance en température de la vitesse et de la force du relaxateur déduits de l'ajustement avec le modèle 2 dans la phase orthorhombique.

### 4 3. VALIDITE DU MODELE UTILISE

On présente finalement sur la figure 3B-19, la comparaison de la force d'oscillateur trouvée par l'ajustement effectué avec le modèle 2 (  $S[B_2(TO_1)]$  ), la force du relaxateur ( $S_r$ ), la somme  $S[B_2(TO_1)] + S_r$ , l'intensité intégrée et la constante diélectrique expérimentale [ $\epsilon_{exp}(500MHz)$ ]. On remarque que  $S[B_2(TO_1)] + S_r$  a la même allure que l'intensité intégrée et que  $\epsilon_{exp}(500MHz)$ . Ceci nous permet de comprendre la raison de l'augmentation de  $\epsilon_{exp}(500MHz)$  au voisinage des deux transitions  $Tc_2$  et  $Tc_3$ .

Le modèle 2 (oscillateur + relaxateur découplés) nous a permis:

- de bien ajuster la partie bf entre 5 et  $20cm^{-1}$  des spectres expérimentaux.
- de bien comprendre l'augmentation de l'intensité intégrée et la constante diélectrique proche des deux transitions  $Tc_3$  et  $Tc_2$  (le modèle 1 était incapable de l'expliquer puisqu'un mode mou ne peut pas décrire deux transitions successives).
- d'obtenir un mode mou sous amorti contrairement au modèle 1 où on était obligé d'ajuster les spectres expérimentaux avec un mode mou suramorti pour compenser le changement de pente à bf dû au pic central.



**FIGURE 3B-19:** comparaison de la force d'oscillateur trouvée par l'ajustement effectué avec le modèle 2 ( $S[B_2(TO_1)]$ ), la force du relaxateur ( $S_r$ ), la somme  $S[B_2(TO_1)] + S_r$ , l'intensité intégrée et la constante diélectrique expérimentale [ $\epsilon_{exp}(500MHz)$ ] dans la phase orthorhombique.

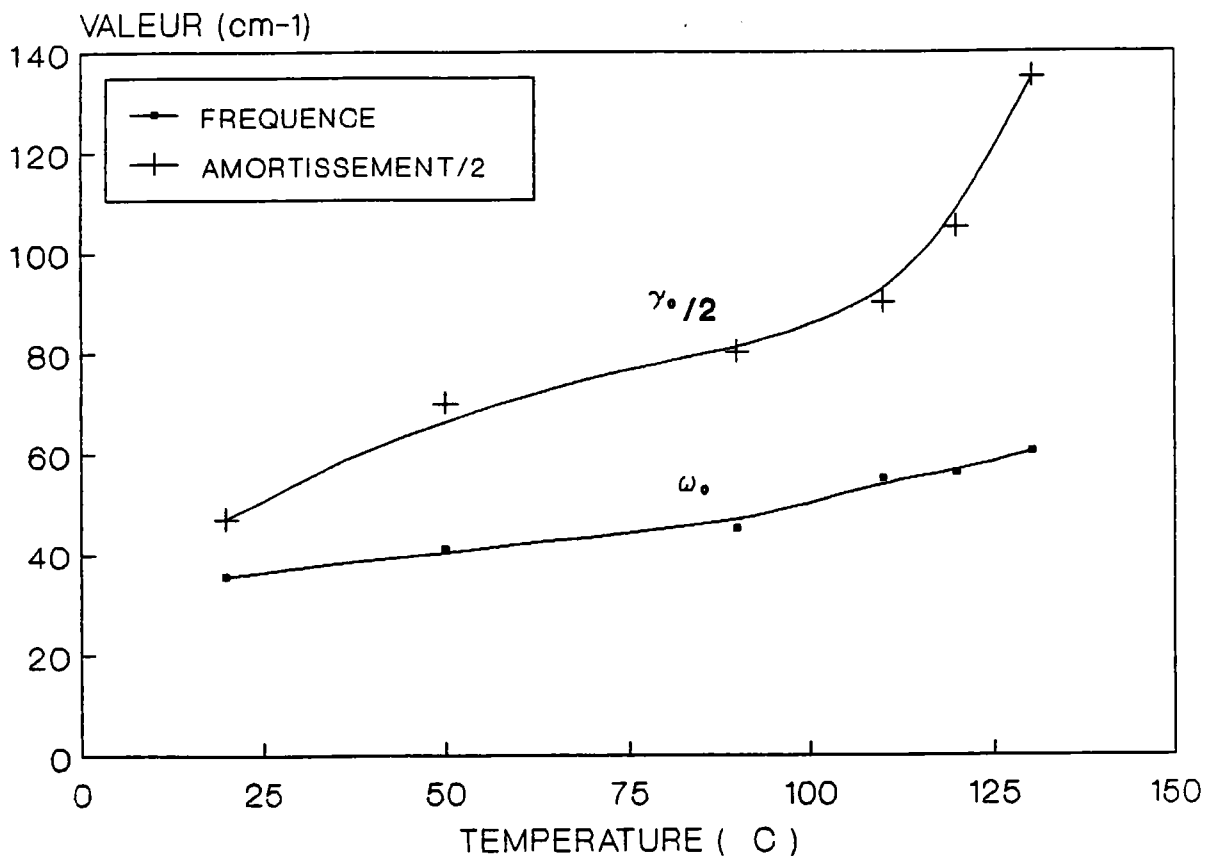
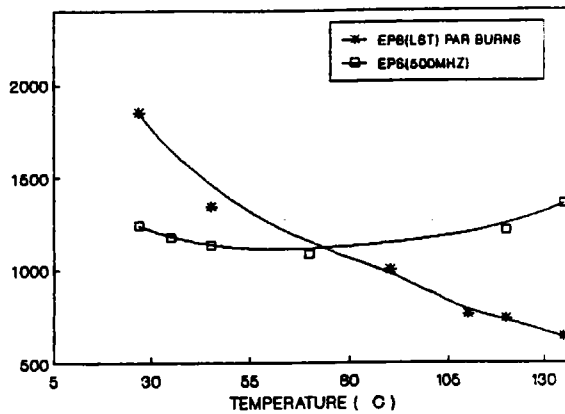
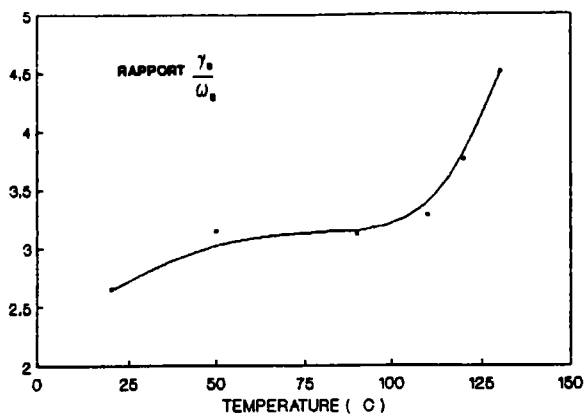
## 5. DISCUSSION ET VALIDITE DES MODELES UTILISES DANS LES DIFFERENTES PHASES DE BaTiO<sub>3</sub>

Dans les études Raman de BaTiO<sub>3</sub> précédentes, la plupart des auteurs ont utilisé chaque fois le modèle d'oscillateur amorti seul [ modèle 1, équation (3-15)] pour ajuster les données expérimentales dans la phase quadratique. Nous présentons ici les résultats reportés par Burns que nous comparons à ceux que nous avons trouvés.

La figure 3B-20 nous donne la fréquence du mode E(TO1)  $\omega_0$ , en fonction de la température dans la phase Quadratique trouvé par Burns en utilisant le modèle 1. On remarque que la fréquence augmente continûment de Tc<sub>2</sub> à Tc<sub>1</sub> ainsi que l'amortissement  $\gamma_0$ , qui diverge au voisinage de Tc<sub>1</sub> : elle passe de 95 cm<sup>-1</sup> pour 25°C à 260 cm<sup>-1</sup> pour 135°C; ceci se traduit par un amortissement relatif très grand qui dépasse 4.5 à la température de transition Tc<sub>1</sub> (figure 3B-20).

La constante diélectrique calculée à partir de la relation de L.S.T [équation (3-18)] en utilisant les résultats de Burns est supérieure à celle mesuré à 500MHz,  $\epsilon(500\text{MHz})$  pour  $25 < T < 70^\circ\text{C}$  ce qui est complètement impossible et inférieure pour  $70 < T < 135^\circ\text{C}$  (figure B-20).

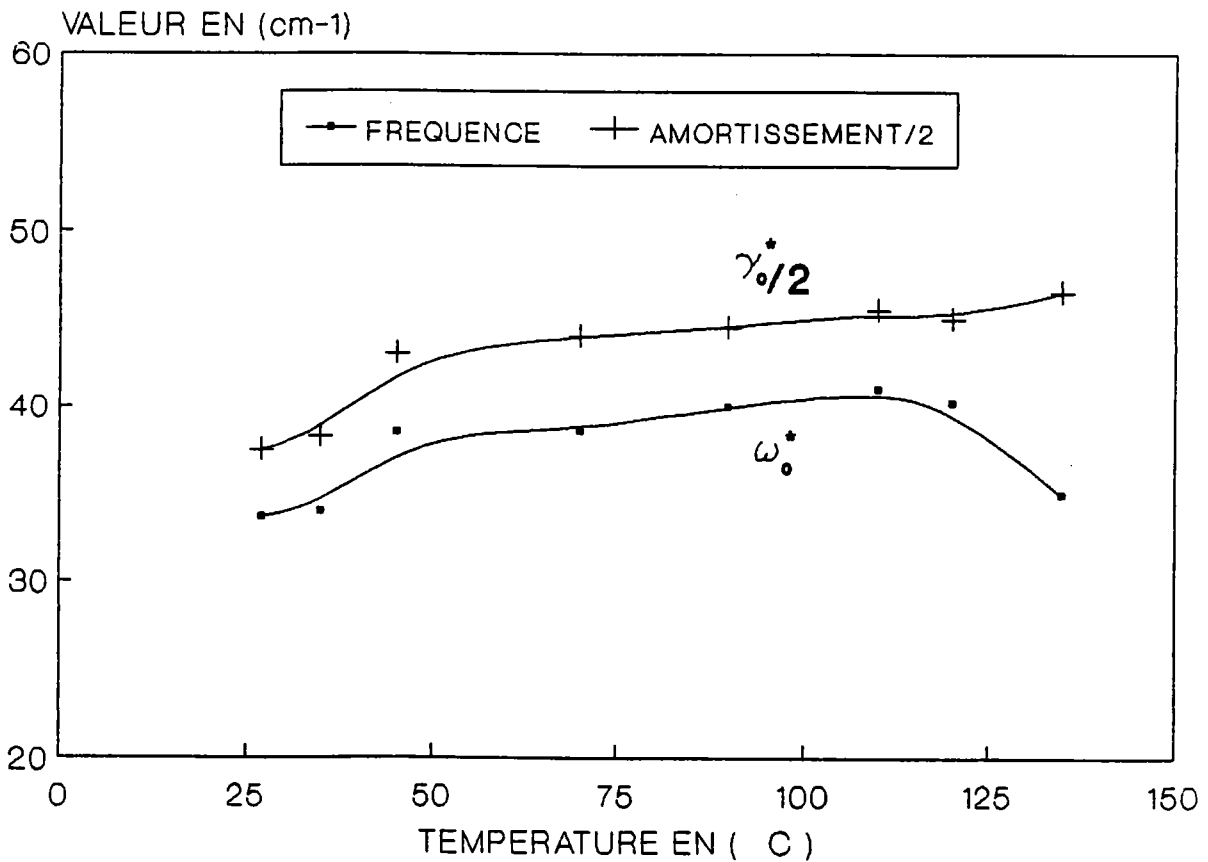
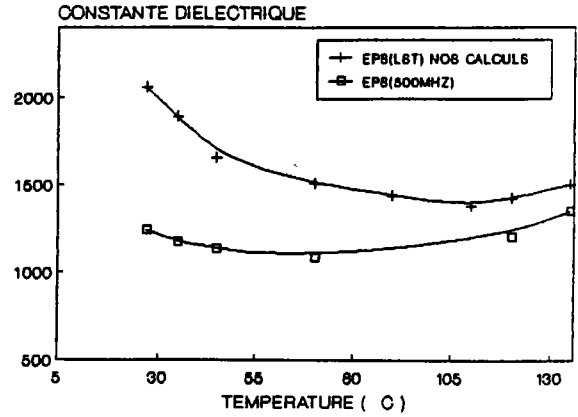
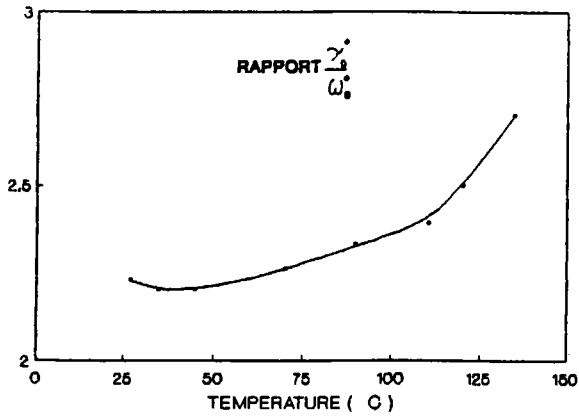
Vu sa forme, il est possible d'ajuster le spectre bf (xz) à l'aide de plusieurs jeux de paramètres qui donnent tous un bon accord expérience-calcul. Afin de les comparer aux résultats de Burns [Burns(1978)], on ajuste nos mesures expérimentales avec le modèle 1 d'oscillateur amorti simple.



**FIGURE 3B-20:** dépendance en température de la fréquence  $\omega_0$ , de l'amortissement  $\gamma_0$  et du rapport  $\gamma_0/\omega_0$ . Comparaison entre la constante diélectrique calculée à partir des résultats de Burns insérés dans de la relation de L.S.T. (équation 3-18) et celle mesuré à 500MHz .

Les résultats sont présentés sur la figure 3B-21. La fréquence  $\omega_0^*$  augmente très légèrement de 25 à 110°C mais elle diminue en s'approchant de  $T_{c1}$ . Ce résultat est en contradiction avec ceux reportés précédemment. Dans nos calculs le changement de profil est plutôt attribué à une diminution de la fréquence de l'oscillateur plutôt qu'à une augmentation importante de son amortissement. En fait les deux moyens permettent de traduire le changement de pente mais l'un comme l'autre sont artificiels. Quant à l'amortissement, il augmente de 75  $\text{cm}^{-1}$  pour 25°C à 90  $\text{cm}^{-1}$  pour  $T_{c1}$ ; par suite le rapport n'exécède pas 2.6 (valeur pour T proche de  $T_{c1}$ ). La constante diélectrique (LST) calculée à partir des résultats d'ajustement diminue continûment de 25 à 135°C. On aurait pu également ajuster nos données expérimentales avec les paramètres donnés par Burns et Dacol. La différence essentielle entre les deux séries de paramètres consiste en un rapport d'amortissement énorme dans le cas des résultats de Burns: ceci est nécessaire pour tenir compte du changement du profil des spectres expérimentaux entre 110 et 135°C. En fait le modèle 1 n'aboutit pas à des résultats réalistes quel que soit le jeu de paramètres. Ainsi, dans le cas du travail de Burns (comme dans les autres études antérieures), le fait de trouver un rapport supérieur à 3 et même 4 (4.5 près de  $T_{c1}$ ) remet en cause l'usage même de la notion d'oscillateur qui est utilisée. Un tel "oscillateur" correspond mieux au concept de relaxateur (avec  $\gamma_r = r^{-1} = \omega^2/\gamma$ ). Mais la description du signal bf par un relaxateur seul n'est pas satisfaisante non plus, puisqu'on attend un phonon E(TO) à basse fréquence, les autres phonons E(TO) et

$E(LO)$  étant parfaitement déterminés (cf chp-3A).



**FIGURE 3B-21:** dépendance en température de la fréquence  $\omega_0^*$ , de l'amortissement  $\gamma_0^*$  et du rapport  $\gamma_0^*/\omega_0^*$ . Comparaison entre la constante diélectrique calculée à partir de la relation de L.S.T. (équation 3-18) et celle mesurée à 500MHz. Ces résultats sont obtenus en utilisant le modèle 1.

Analysons à présent le 2<sup>ème</sup> résultat possible (dans le cadre



toujours du modèle 1) envisagé par nos calculs. L'amortissement est beaucoup plus faible bien que  $\gamma^*/\omega^*$  reste très grand ( $\gamma^* = 2.7$  pour  $135^\circ\text{C}$ ). Malheureusement, la diminution de la fréquence du phonon mou aux deux extrémités de la phase Quadratique, à la fois pour les 2 transitions Q-O et Q-C peut difficilement s'expliquer dans le cadre de la dynamique du réseau cristallin. Et d'autre part un pic central seul est détecté dans la configuration (yz) dans la phase Quadratique, ainsi que dans la phase cubique.

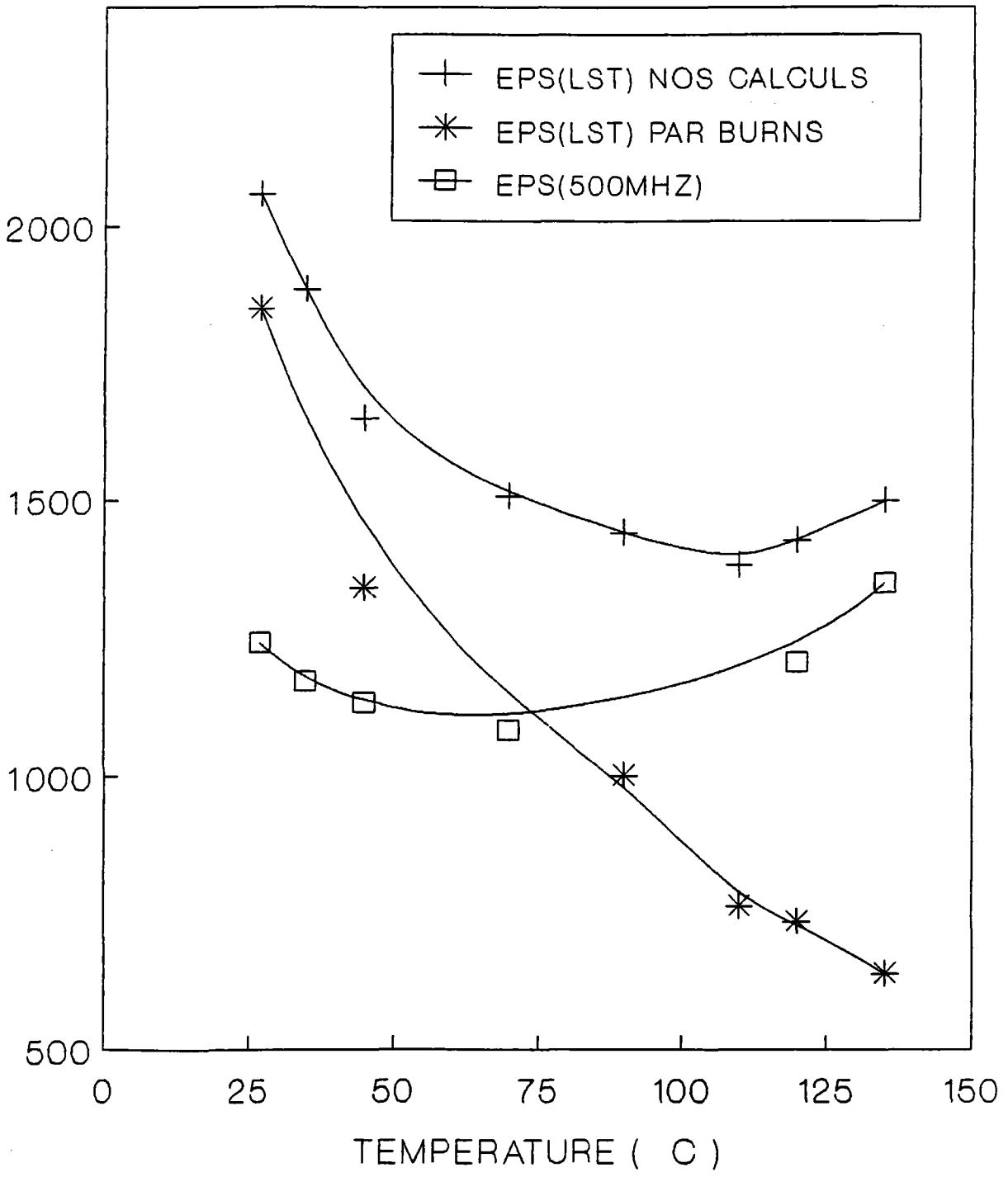
De plus le traitement par une seule excitation qui aurait un caractère relaxationnel à haute température dans la phase cubique et dans la phase Quadratique, près de  $T_{c1}$ , et un caractère phononique à basse température, près de  $T_{c2}$  et dans la phase O, est également artificiel.

En conclusion, le traitement du profil Raman bf (xz) soit par un relaxateur seul, soit par un phonon seul, n'aboutit pas à des résultats réalistes.

#### PROBLEMES POSES PAR L'UTILISATION DU MODELE 1.

- désaccord entre la constante diélectrique expérimentale et celle calculée à partir de la relation de L.S.T en utilisant le modèle 1 (figure 3B-22).

### CONSTANTE DIELECTRIQUE



**FIGURE 3B-22:** comparaison de la constante diélectrique calculée à partir de la relation de L.S.T donnée par nos calculs avec celle donnée par Burns et celle mesurée à 500MHz. Il semble qu'à  $T_{c1}$  (température de transition Q-C) nos paramètres sont davantage compatibles avec les valeurs de  $\epsilon$  mesurées

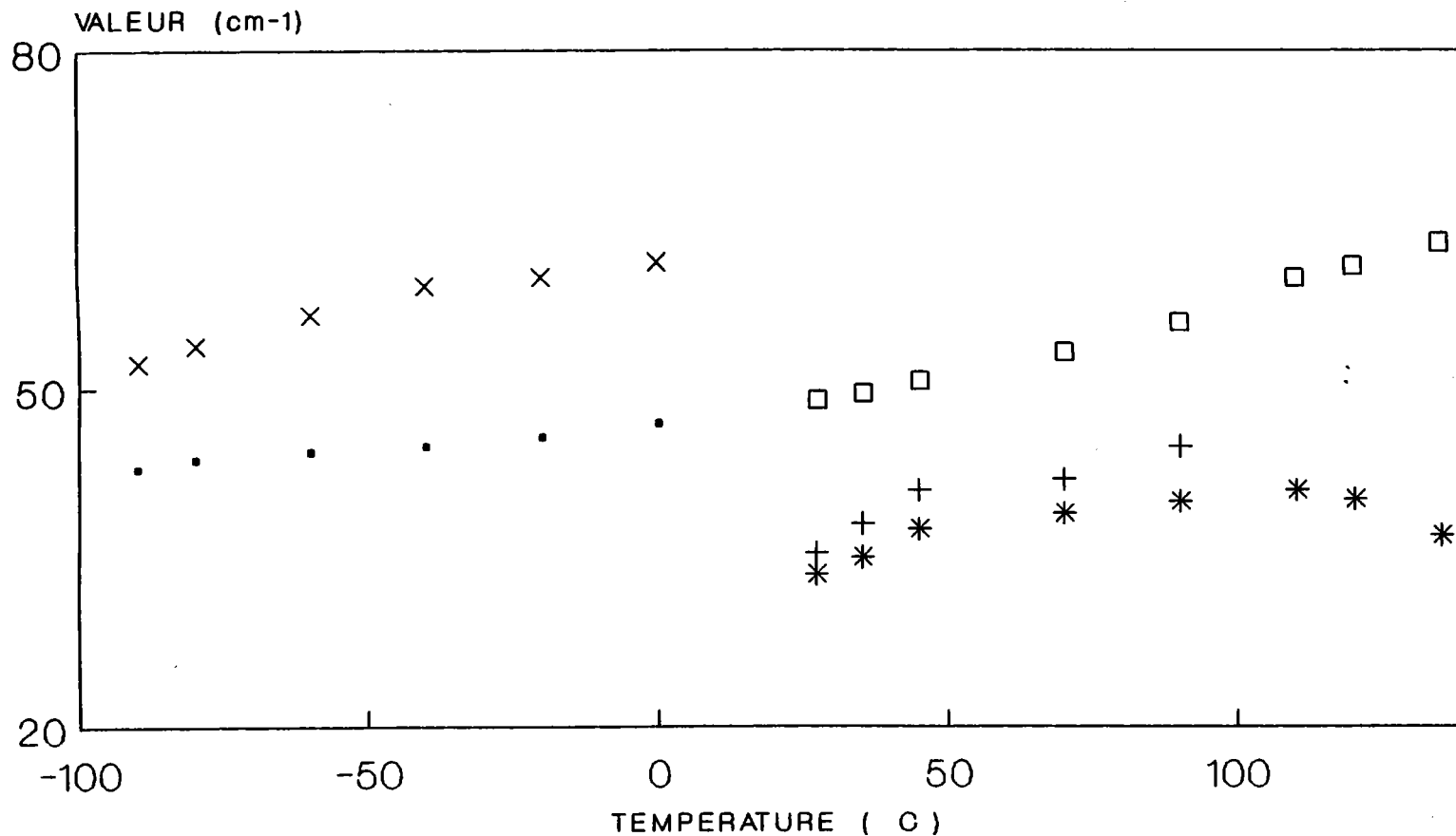
- saut important de la fréquence entre les phases orthorhombique et quadratique en utilisant le modèle 1 (figure B-23). La fréquence passe de  $46\text{cm}^{-1}$  pour  $0^\circ\text{C}$  (phase orthorhombique) à  $33\text{cm}^{-1}$  pour  $25^\circ\text{C}$  (phase quadratique); ceci est anormal puisqu'on voit mal comment un mode peut diminuer en fréquence quand la température augmente; par contre les fréquences obtenues avec le modèle 2 dans la phase quadratique semblent compatibles avec celles de la phase orthorhombique.

- Le modèle 1 est incapable d'expliquer le changement de profil quand la température s'approche de  $T_{c1}$  : augmentation de l'intensité Raman entre  $0-11\text{ cm}^{-1}$  et diminution de celle-ci pour  $\omega > 15\text{ cm}^{-1}$ . Des solutions seulement mathématiques sont obtenues.

- avec le modèle 1, on ne peut pas expliquer l'existence du pic central seul dans la phase cubique.

- la découverte du pic central seul dans le spectre bf (yz) vient à l'encontre du modèle 1.

Tous ce qu'on vient de voir montre la validité de notre modèle 2 et l'inadéquation du modèle 1.



- NOS CALCULS(MODELE2)    □ NOS CALCULS(MODELE2)
- + CALCUL BURNS MODELE1    × NOS CALCULS(MODELE1)
- \* NOS CALCULS MODELE1

**FIGURE 3B-23:** dépendance en température de la fréquence  $\Omega_0$  du mode mou dans les phases orthorhombique et quadratique en utilisant les modèles 1 et 2.

## CHAPITRE 4

**DISCUSSION DES RESULTATS RAMAN ET COMPARAISON AVEC LES  
RESULTATS D'AUTRES TECHNIQUES. MECANISME DE TRANSITION DE  
PHASE.**

## INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est de montrer le lien entre les résultats Raman et ceux issus d'autres techniques obtenus complètement indépendamment. Ceci a pour but de montrer la validité du modèle ainsi que celle des résultats (numériques) que nous avons obtenus, et par suite de discuter du mécanisme des transitions de phase.

Dans un premier temps, on tente d'effectuer le lien entre d'une part les mesures Raman et d'autre part les résultats diélectriques (nouvellement obtenus et anciens) et infra-rouges. En suite on essaie de comparer qualitativement ces résultats à ceux issus des mesures RPE.

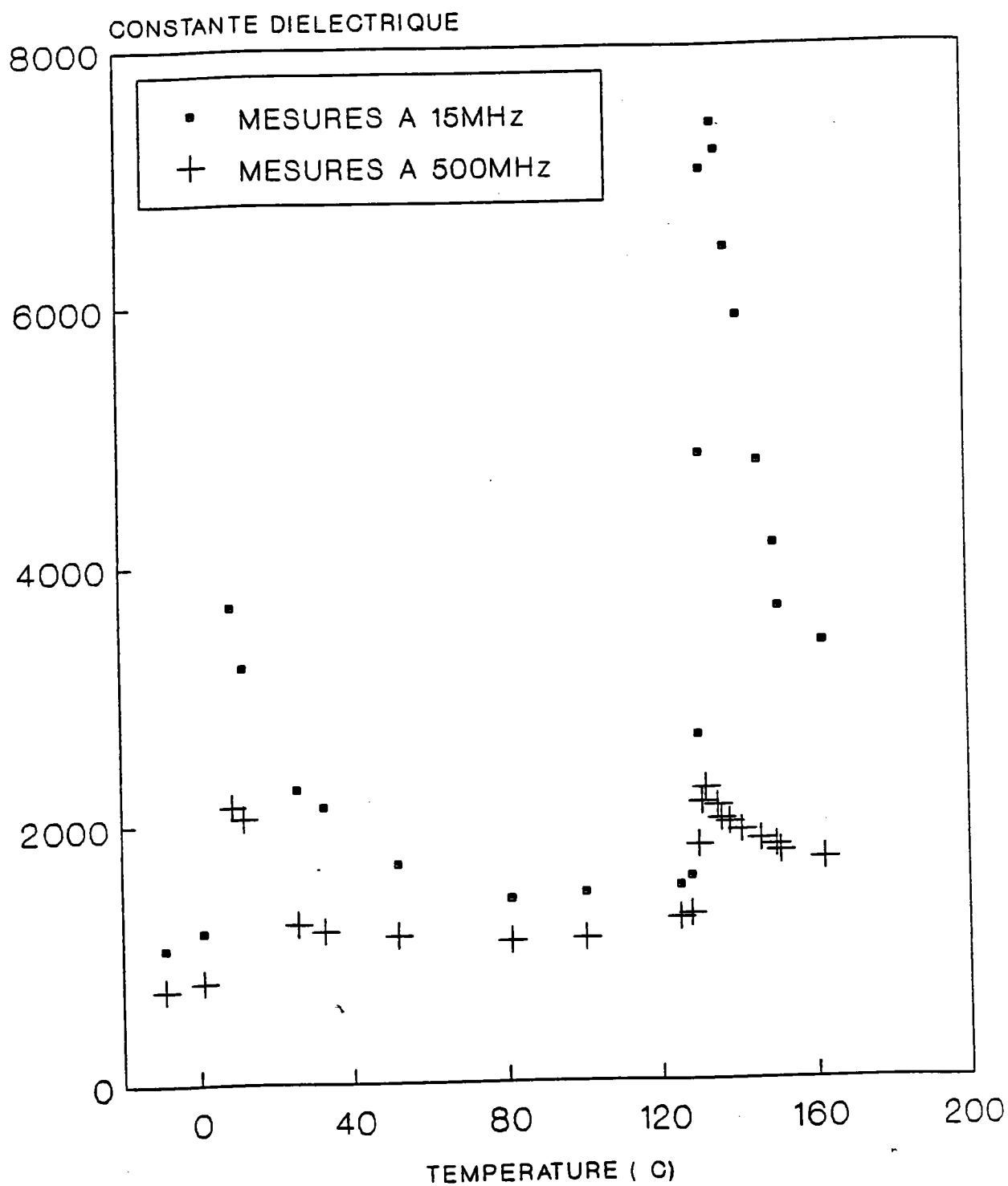
## 1. MESURES DIELECTRIQUES

Afin de compléter les mesures diélectrique effectuées par Maglione et al dans la phase cubique [Maglione et al(1989)] mettant en évidence la présence d'un relaxateur (cf chp-1), nous avons réalisé des mesures complémentaires en phases quadratique et orthorhombique.

On montre sur la figure 4-1, les résultats obtenus à 15MHz et 500MHz pour la constante diélectrique perpendiculaire à l'axe ferroélectrique,  $\epsilon_a'(\omega)$ . On remarque que celle-ci diverge quand la température s'approche de chacune des transitions, particulièrement au voisinage de  $T_{c1}$ .

On note dans la phase quadratique que  $\epsilon_a'(\omega)$  diminue de 27 à 70°C puis augmente de 70°C à 135°C. La différence entre  $\epsilon_a(15\text{MHz})$  et  $\epsilon_a(500\text{MHz})$  est très faible lorsqu'on s'éloigne des températures des transitions (par exemple à  $T=70^\circ\text{C}$ ) et devient très grande lorsque la température s'approche de  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ .

Nous avons ajusté  $\epsilon_a'(\omega)$  à l'aide d'un modèle comprenant un relaxateur basse fréquence "bf" ( $\gamma_R, S_R$ ), un relaxateur haute fréquence "hf" ( $\gamma_R, S_R$ ), mis en évidence par le pic central dans nos résultats Raman. Ceci permet d'étudier la compatibilité des résultats diélectriques avec les mesures Raman obtenues indépendamment.



**FIGURE 4-1:** Permittivité diélectrique expérimentales en fonction de la température



### 1.1. AJUSTEMENT DES MESURES DIELECTRIQUES

Le modèle utilisé est le suivant:

$$\epsilon(\omega) = \frac{S_R \gamma_R}{\gamma_R + i\omega} + \frac{S_I \gamma_I}{\gamma_I + i\omega} + \sum_{j=1}^4 \frac{S_j^2 \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} + \epsilon(\infty) \quad (4-1)$$

où  $\epsilon(\infty)$  est la constante diélectrique optique ou haute fréquence qui correspond à la contribution électronique de  $\epsilon(\omega)$ .

La partie réelle de  $\epsilon_a(\omega)$  s'écrit:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{S_R \gamma_R^2}{\gamma_R^2 + \omega^2} + \frac{S_I \gamma_I^2}{\gamma_I^2 + \omega^2} + \sum_{j=1}^4 \frac{S_j^2 \omega_j^2 (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2} + \epsilon(\infty) \quad (4-2)$$

Pour les mesures diélectriques qui se situent entre 1MHz et 1GHz, puisque  $x \ll x_{TO}$  nous pouvons définir  $\epsilon^*(\infty)$  comme la somme des contributions des oscillateurs ioniques et électroniques.

$$\epsilon^*(\infty) = \sum_{j=1}^4 \frac{S_j \omega_j^2 (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2} + \epsilon(\infty) = \sum_{j=1}^4 S_j + \epsilon(\infty) \quad (4-3)$$

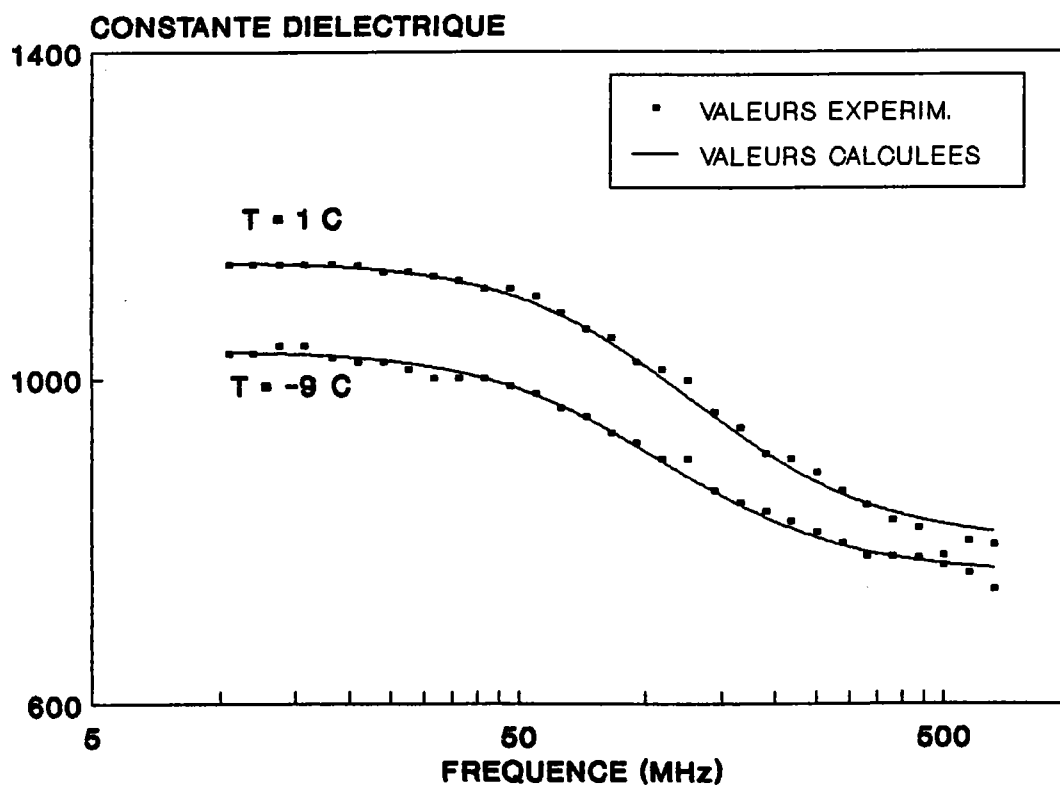
Par suite:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{S_R \gamma_R^2}{\gamma_R^2 + \omega^2} + \frac{S_I \gamma_I^2}{\gamma_I^2 + \omega^2} + \epsilon^*(\infty) \quad (4-4)$$

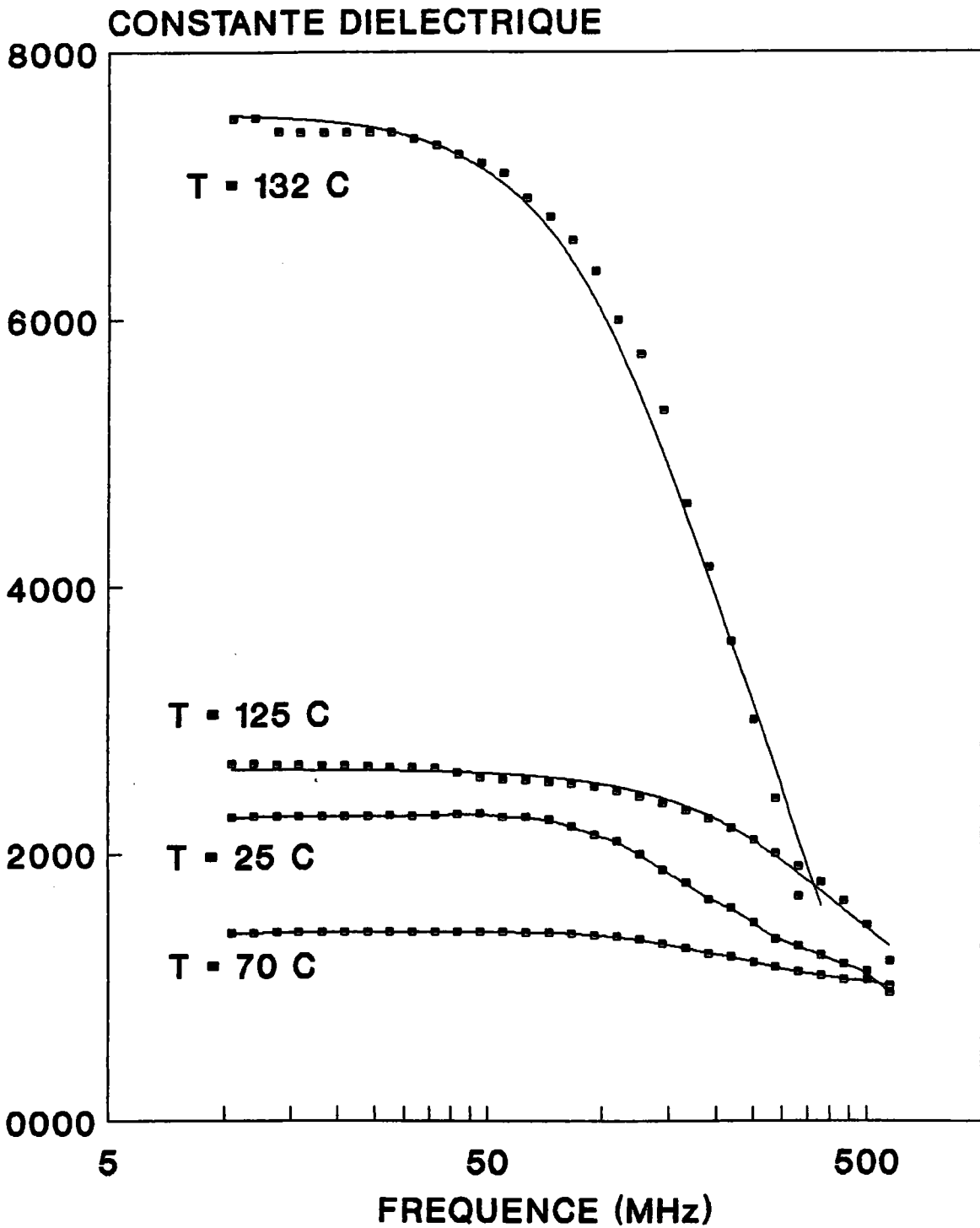
La méthode d'ajustement consiste dans un premier lieu à ajuster  $\gamma_R$  et  $S_R$  en fixant  $\epsilon^*(\infty)$ ,  $\gamma_I$  et  $S_I$  valeurs fournies par l'ajustement des résultats Raman; dans un second temps on procède de manière inverse.

Nous présentons dans les figures 4-2 et 4-3, l'accord réalisé entre les données expérimentales et calculées respectivement

pour les températures  $-9^{\circ}\text{C}$  et  $1^{\circ}\text{C}$  dans la phase orthorhombique et entre  $25$  et  $135^{\circ}\text{C}$  dans la phase Quadratique. On remarque que l'ajustement obtenu est très satisfaisant dans la gamme de fréquence utilisée.



**FIGURE 4-2:** ajustement de la fonction diélectrique dans la phase orthorhombique (températures  $1^{\circ}\text{C}$  et  $-9^{\circ}\text{C}$ ) avec le modèle donné par l'équation (4-4)



**FIGURE 4-3:** ajustement de la fonction diélectrique dans la phase quadratique (températures 25, 70, 125 et 135°C) avec le modèle donné par l'équation (4-4)

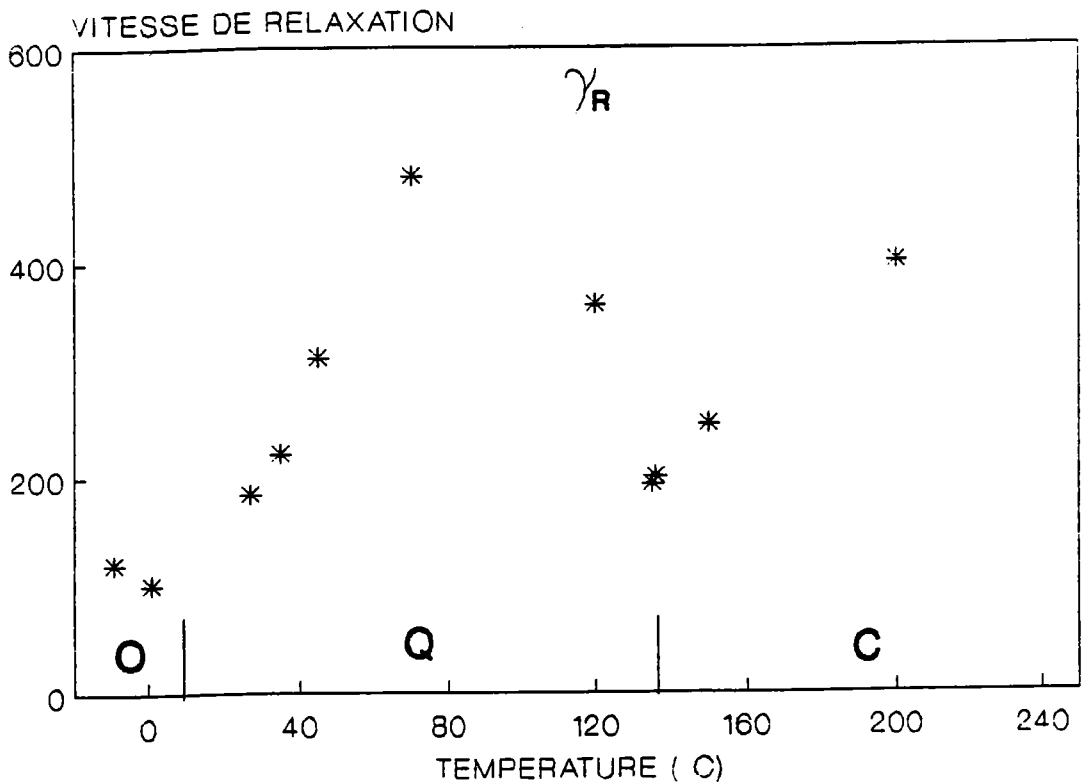
## 1.2. RESULTAT D'AJUSTEMENT DES MESURES DIELECTRIQUES

On présente dans la figure 4-4 la vitesse de relaxation obtenue dans les 3 phases cubique, quadratique et orthorhombique. Dans la phase Quadratique, la vitesse du relaxateur bf ( $\gamma_R$ ) augmente de 194MHz à la température ambiante pour atteindre 460MHz pour 70°C puis diminue de cette dernière valeur à 193MHz pour 135°C ( $T_{c_1} = 135.5^\circ\text{C}$ ).

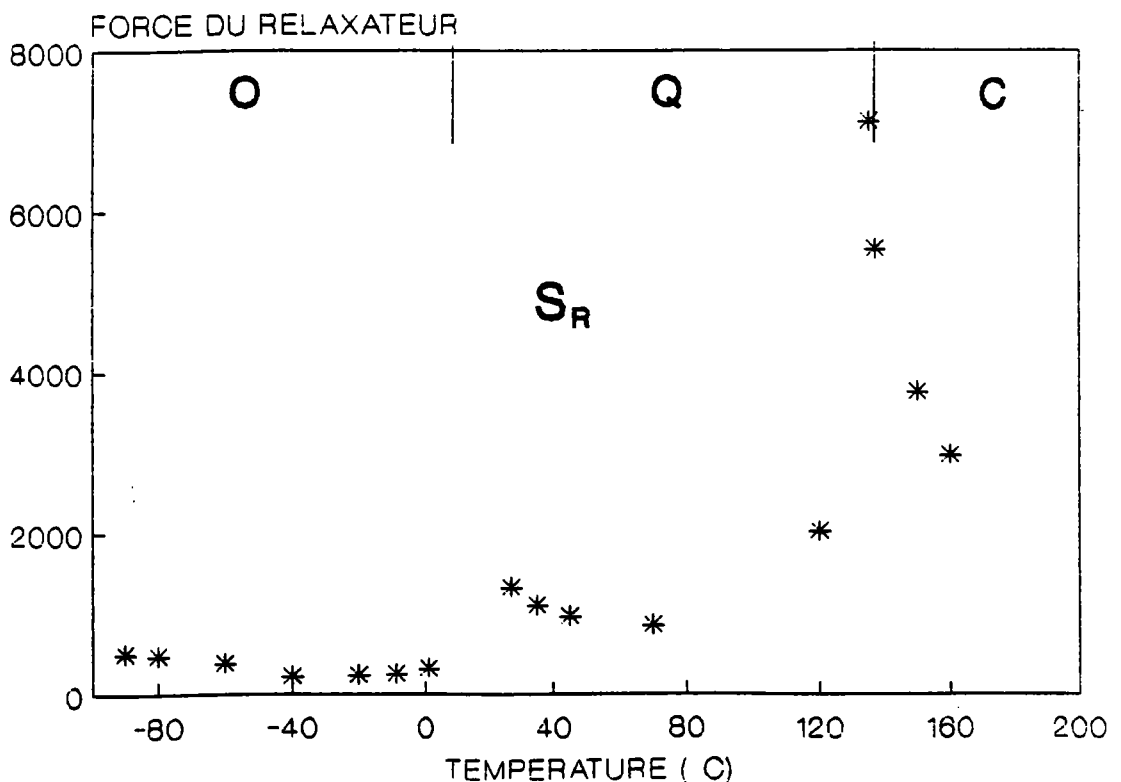
Dans la phase orthorhombique, on voit aussi que  $\gamma_R$  diminue lorsqu'on la température s'approche de  $T_{c_2}$ . De même dans la phase cubique  $\gamma_R$  diminue quand la température s'approche de  $T_{c_1}$ : elle passe de 400MHz pour 200°C à 200MHz pour 136°C .

On note que  $\gamma_R$  et  $\gamma_r$  ont le même comportement en température.

On présente ensuite sur la figure 4-5 la dépendance en température de la force du relaxateur ( $S_R$ ) dans les phases cubique, quadratique et orthorhombique donnée par ajustement en utilisant l'équation (4-4). On observe que  $S_R$  dans la phase cubique est supérieure à celle dans phase quadratique qui est à son tour supérieure à celle dans la phase orthorhombique. Ceci nous montre que le relaxateur bf, contribue davantage à la réponse diélectrique à  $T_{c_1}$  qu'à la température  $T_{c_2}$ . D'autre part  $S_R$  présente des maxima quand la température s'approche des températures de transition  $T_{c_1}$  et  $T_{c_2}$ .



**FIGURE 4-4:** vitesse du relaxateur bf ( $\gamma_R$ ) en fonction de la température donnée par l'ajustement de la fonction diélectrique en utilisant l'équation (4-4)



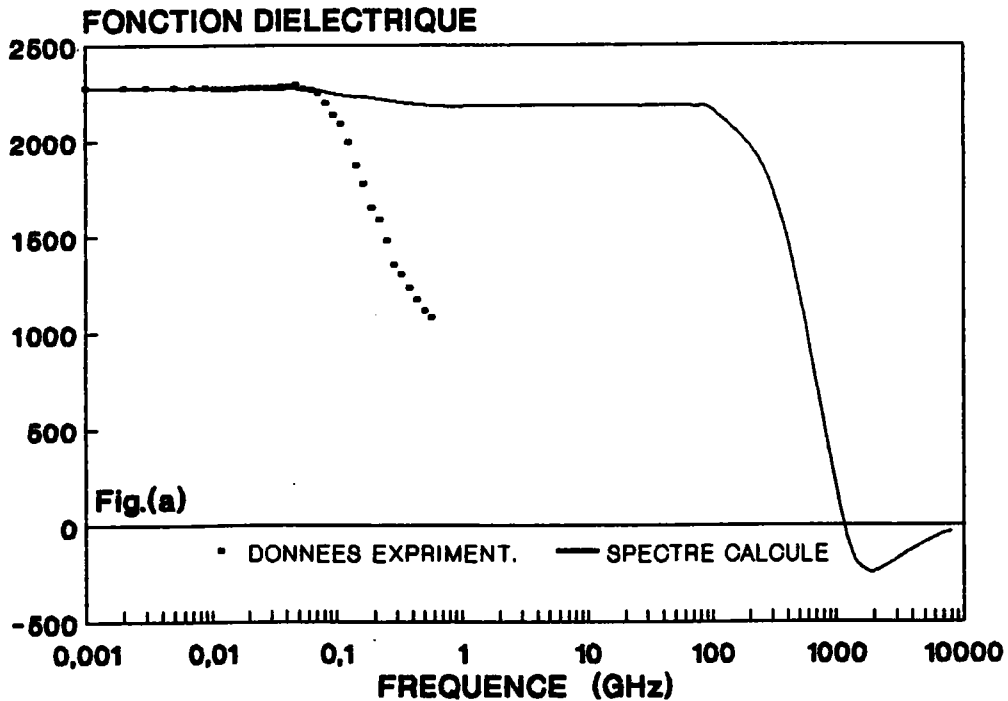
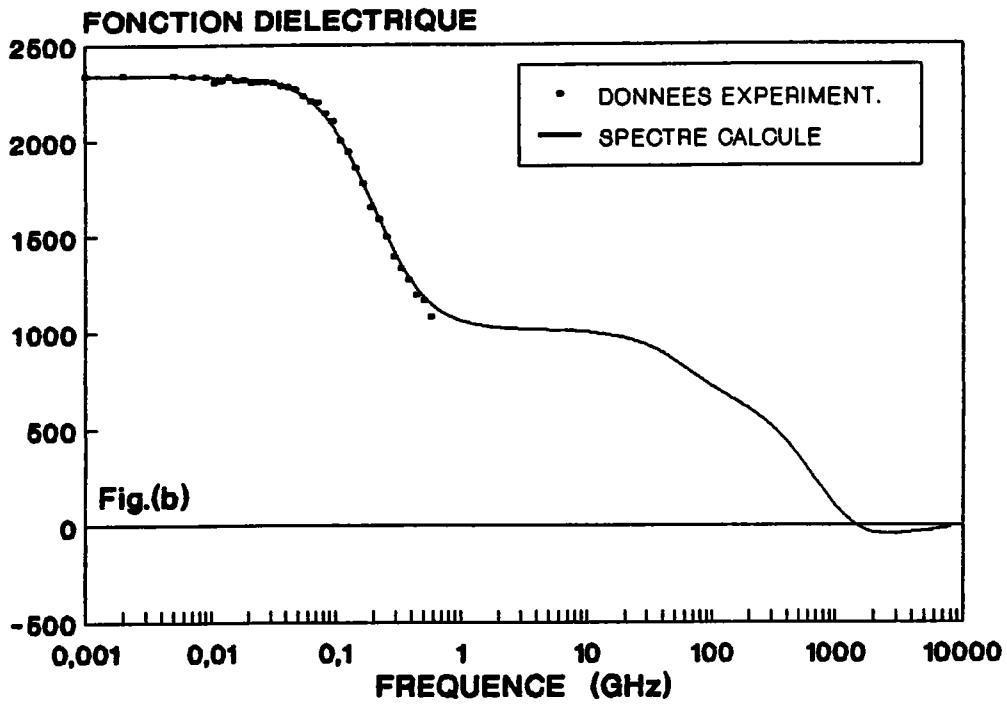
**FIGURE 4-5:** force du relaxateur bf ( $S_R$ ) en fonction de la température donnée par l'ajustement de la fonction diélectrique en utilisant l'équation (4-4)

### 1.3. COMPATIBILITE ENTRE LES RESULTATS DIELECTRIQUES ET RAMAN.

On présente enfin le calcul de la dispersion complète de  $\epsilon_a(\omega)$  lorsque la fréquence  $\omega$  varie entre 1MHz et 1THz. Pour cela on envisage les deux cas considérés jusqu'à présent dans l'ajustement Raman. Le premier cas consiste à calculer la dispersion en annulant le relaxateur HF dans l'équation 4-2 (modèle a). Le deuxième cas est le modèle b conforme à l'équation 4-4.

La comparaison des résultats illustré sur la fig 4-6 montre qu'il est indispensable de considérer le relaxateur haute fréquence, c'est à dire celui détecté par la diffusion Raman sous la forme d'un pic central.

On voit clairement que dans le cadre du modèle a, le niveau de  $\epsilon_a(\omega)$  prédit aux fréquences phononiques est beaucoup plus élevé que les résultats expérimentaux à 400MHz [figure 4-6(a)], ce qui est absolument exclu. L'accord trouvé entre la fonction diélectrique expérimentale et celle calculée en utilisant le modèle b, apporte un argument supplémentaire pour conforter la validité du modèle utilisé et les valeurs numériques obtenues lors de l'ajustement du spectre Raman. Ceci nous permet aussi d'observer que la relation de L.S.T. n'est pas valable dans le cas d'existence d'un relaxateur dans la réponse diélectrique.



**FIGURE 4-6:** calcul de la dispersion complète de la fonction diélectrique  $\epsilon_a(\omega)$  entre 1MHz et 1THz dans les deux cas suivants:

fig.(a): modèle a (équation 4-4 sans relaxateur hf)

fig.(b): modèle b (équation 4-4 avec relaxateur hf)

## 2. COMPATIBILITE AVEC LES MESURES DE REFLECTIVITE IR.

Le coefficient de réflectivité infra-rouge est relié à la constante diélectrique  $\epsilon_a(\omega)$  par la relation de Fresnel suivante:

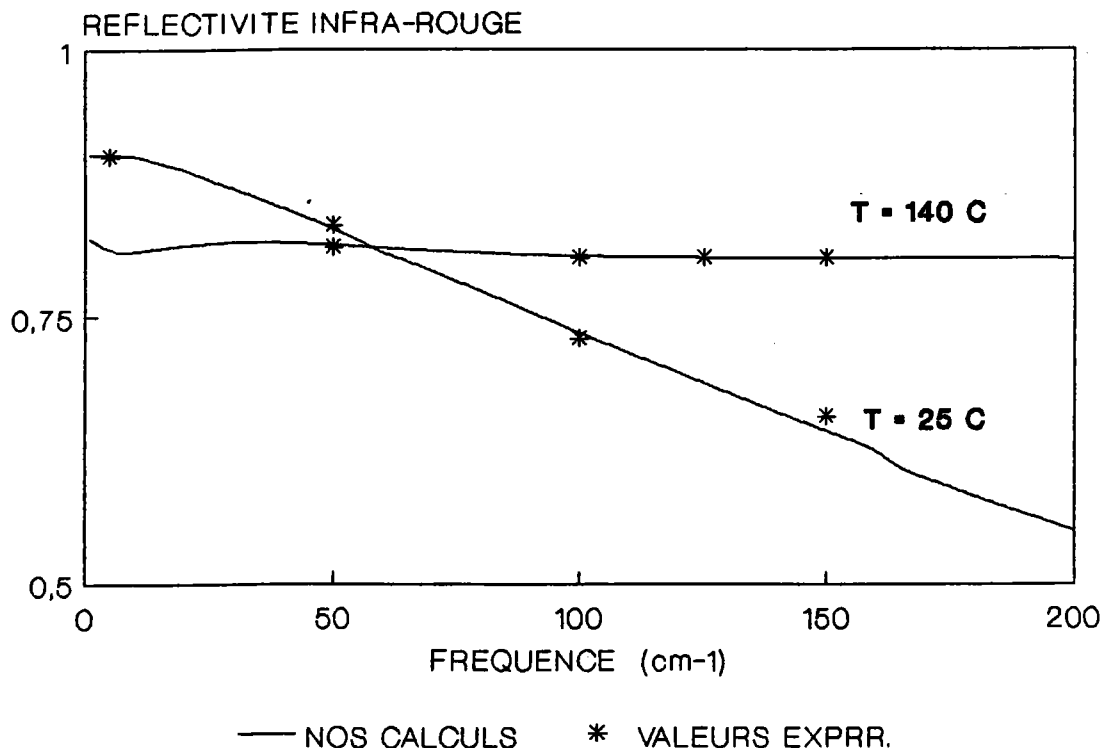
$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{|\epsilon_a(\omega)|} - 1}{\sqrt{|\epsilon_a(\omega)|} + 1} \right|^2 \quad (4-6)$$

où  $\epsilon_a(\omega)$  est celle définie par l'équation 4-4, dans laquelle on introduit les valeurs des paramètres trouvés par nos calculs d'ajustement.

La figure 4-7 présente la comparaison entre les coefficients de réflectivité IR calculés à partir du modèle 2 (oscillateur + relaxateur) et ceux obtenus expérimentalement à température ambiante par Servoin et al (1979) ainsi qu'à 140°C par Luspín et al (1980). Un bon accord est obtenu entre valeurs calculées et expérimentales; c'est également le cas si le modèle 1 (oscillateur seul) est utilisé. Un fort amortissement est cependant obtenu dans ce cas; il passe en effet de 135cm<sup>-1</sup> pour la température 200°C à 160cm<sup>-1</sup> pour 140°C dans la phase cubique (Tc<sub>1</sub> = 135.5°C).

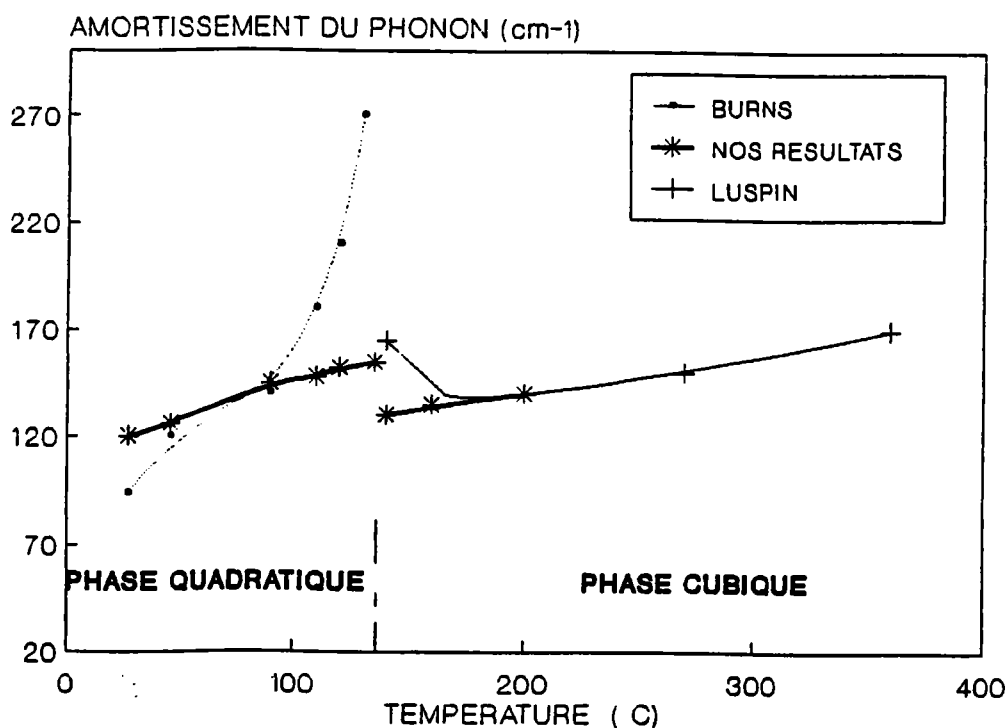
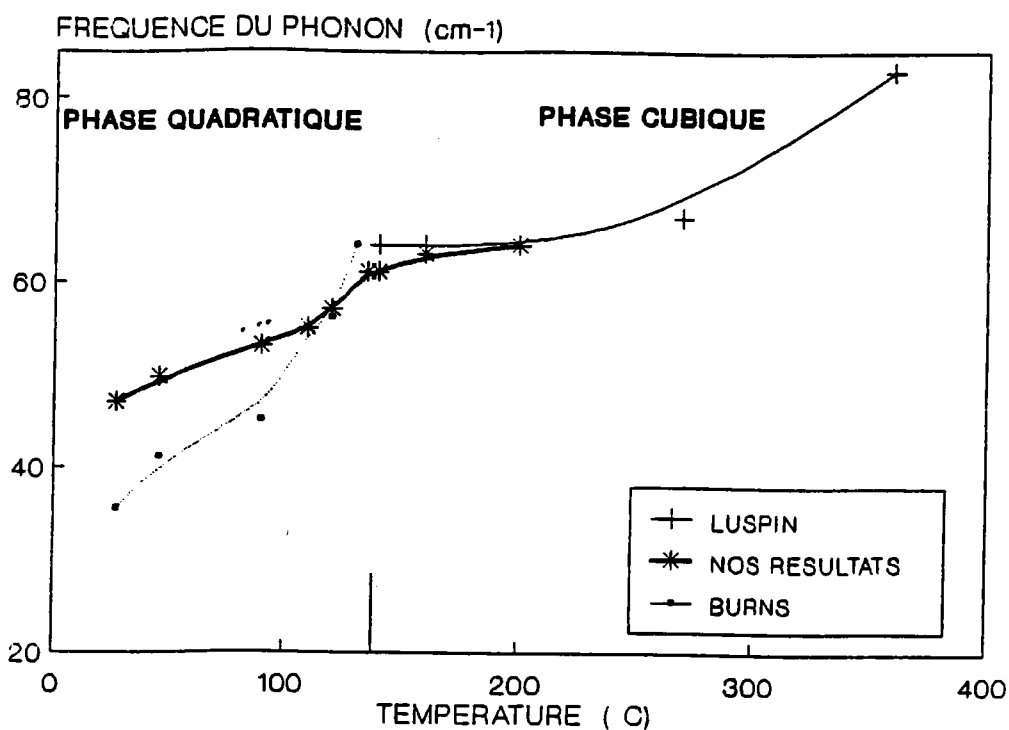
Comme pour les résultats Raman, la réalité physique d'un tel oscillateur est discutable. Cette anomalie peut donc être résolue en introduisant le relaxateur hf (modèle 2).





**FIGURE 4-7:** comparaison entre les coefficients de réflectivité IR calculés à partir du modèle 2 (trait continu) et ceux obtenus expérimentalement à température ambiante par Servoin et al (1980) ainsi qu'à 140°C par Luspín et al (1980) (étoiles)

La figure 4-8 montre les valeurs de la fréquence et de l'amortissement fournis par nos calculs (Modèle 2), en comparaison avec celles données par Burns dans la phase quadratique et Luspín dans la phase cubique. On remarque que quand la température s'approche de  $T_{c1}$  l'amortissement devient très grand pour les résultats de Luspín et Burns alors qu'elle est raisonnable si on utilise le modèle 2. Des différences sont également observées pour la fréquence du phonon mou selon le modèle utilisé.



**FIGURE 4-8:** comparaison de la dépendance en température de la fréquence et de l'amortissement du mode mou E(TO<sub>1</sub>) données par

- résultats IR dans la phase cubique par Luspin [Luspin et al (1980)] (plus)

- résultats Raman dans la phase quadratique donnés par Burns [Burns et Dacol (1978)] (points)

- nos résultats Raman dans les phases quadratique et cubique en utilisant le modèle 2 (étoiles)

### 3. COMPATIBILITE AVEC LES MESURES RPE.

Par résonance paramagnétique Electronique K.A. Müller(1986) à montré qu'une impureté paramagnétique pouvant suivre le mouvement de  $T_i^{4+}$  dans  $BaTiO_3$ , est l'ion  $Mn^{4+}$ .

Ce résultat semble être lié directement au caractère ordre-désordre des transitions de phase dans  $BaTiO_3$  parce que le site  $Mn^{4+}$  est proche de celui de  $Ti^{4+}$  et que leurs dynamiques sont similaires. Les données obtenues indiquent que la réorientation du centre Ti se situe dans un intervalle de temps de  $10^{-10}s$  dans la phase rhomboédrique.

Une autre caractéristique remarquable de l'étude RPE est l'observation des ions  $Fe^{3+}$  et  $Cr^{3+}$  dans toutes les phases de  $BaTiO_3$ .

Nous donnons ci dessous le résultats obtenus par Müller(1986)

ions	temps caractéristiques(s)	existence de la résonance			
		oui	non	non	non
$Mn^{4+}$	$10^{-10}$	oui	non	non	non
$Fe^{3+}$	$10^{-9}$	oui	oui	oui	oui
phases		R	O	Q	C

Ce résultat est compatible avec nos résultats Raman où le seul temps de relaxation du pic central qui s'approche de  $10^{-10}$  s est celui à  $-90^\circ C$  (Très près de la transition O-R) où le temps de relaxation est de  $0,95 \times 10^{-10}$  s et continue à augmenter dans la phase rhomboédrique pour atteindre  $10^{-10}$  s. Par contre dans les autres phases le temps de relaxation est loin de cette

valeur : il est entre 0.5 et  $1.71 \times 10^{-11}$  s dans la phase cubique et entre 1.15 et  $1.77 \times 10^{-11}$  s dans la phase Quadratique, ce qui explique l'absence du spectre avec l'expérience RPE dans les phases orthorhombique, Quadratique et Cubique.

L'observation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans toutes les phases correspond probablement au relaxateur bf vue par les mesures diélectriques et qui passe par la valeur proche de  $10^{-9}$  s dans toutes les phases.

#### 4. MECANISME DE TRANSITION DE PHASE:

##### 4.1. COMPORTEMENT CRITIQUE DES PARAMETRES:

Sur la figure 4-9, on montre l'évolution de la fréquence  $\Omega$  et du carré de la fréquence,  $\Omega^2$ , du mode mou, en fonction de la température dans les phases orthorhombique, Quadratique et Cubique.

La fréquence du mode mou, dans la phase cubique est donnée par Luspin et al (1980), sauf pour les températures proches de  $T_{c1}$  où nous reportons nos résultats du calculs obtenus à partir des mesures IR.

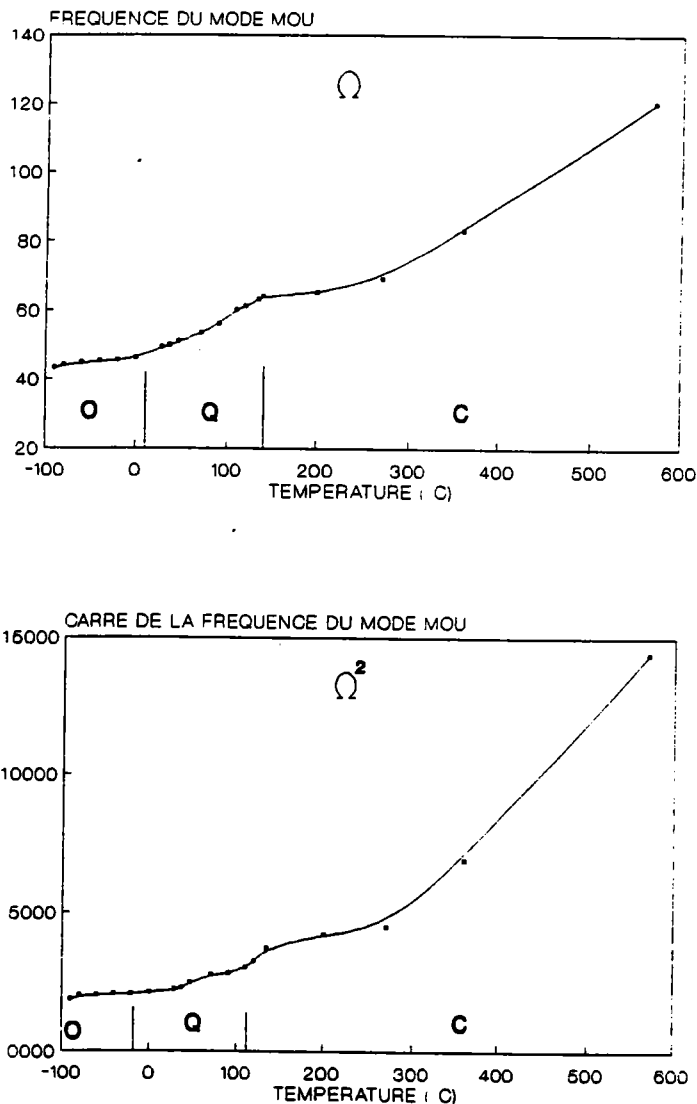
Dans la phase cubique,  $\Omega^2$ , décroît lorsque la température diminue: elle suit un comportement linéaire et prend la valeur de  $64 \text{ cm}^{-1}$  près de la transition C-Q.

Dans les phases Quadratique et Orthorhombique, la variation de  $\Omega^2$  dévie de cette loi linéaire. Toutefois le comportement est quasi-continu à travers les transitions successives.

On constate également que la fréquence du mode ne tombe pas à zéro, quelle que soit la phase considérée.

Dans un mécanisme de transition displacif, l'annulation de la fréquence du mode mou, à la transition constitue la condition nécessaire pour que le réseau devienne instable par rapport à la vibration molle, et que se produise une transition vers une phase plus stable. La condition énoncée ci-dessus n'est effectivement valable qu'entre deux phases compatibles. Une transition du premier ordre a lieu avant que la fréquence du mode mou ne tombe à zéro. On remarque que la fréquence du phonon mou peut être extrapolée à zéro pour une température

proche de la transition O-R.  $\Omega^2$  obéit à la loi critique:  $\Omega^2 = a(T-T_3)^\beta$  pour  $\beta=1$ ,  $T_3$  étant la température d'extrapolation de  $\Omega^2$  dans la phase orthorhombique. Par conséquent, d'après, sa dépendance en température dans la phase cubique, le phonon mou ne devrait induire que la seule transition directe fictive C-R (cubique-rhomboédrique). Donc, d'évidence le phonon mou ne pilote pas les transitions successives C-Q-O-R.



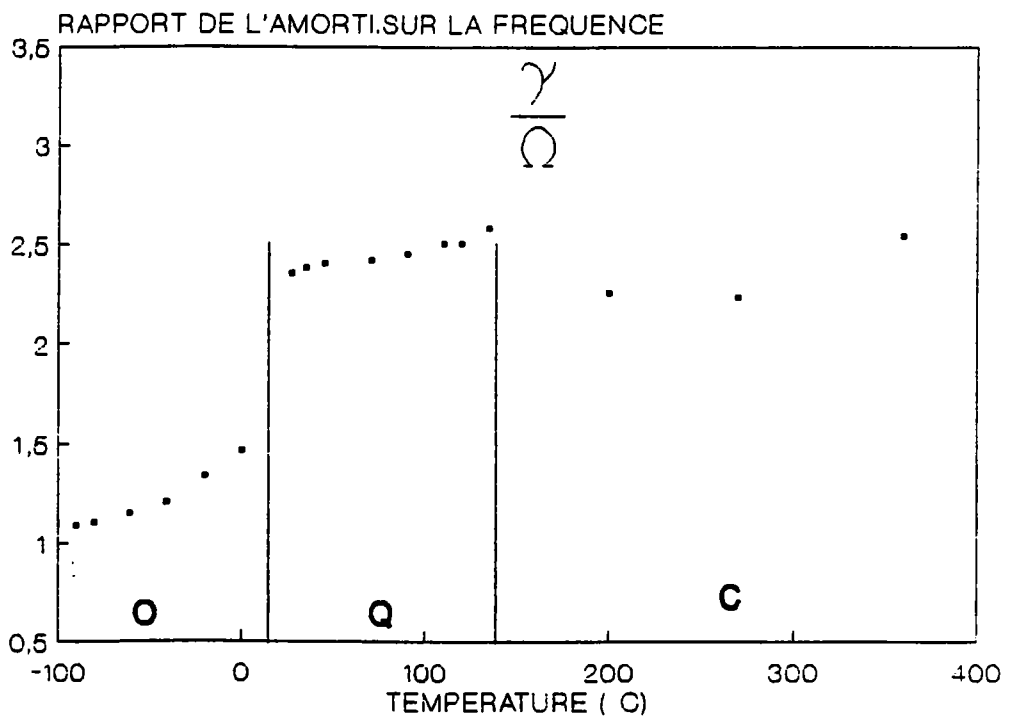
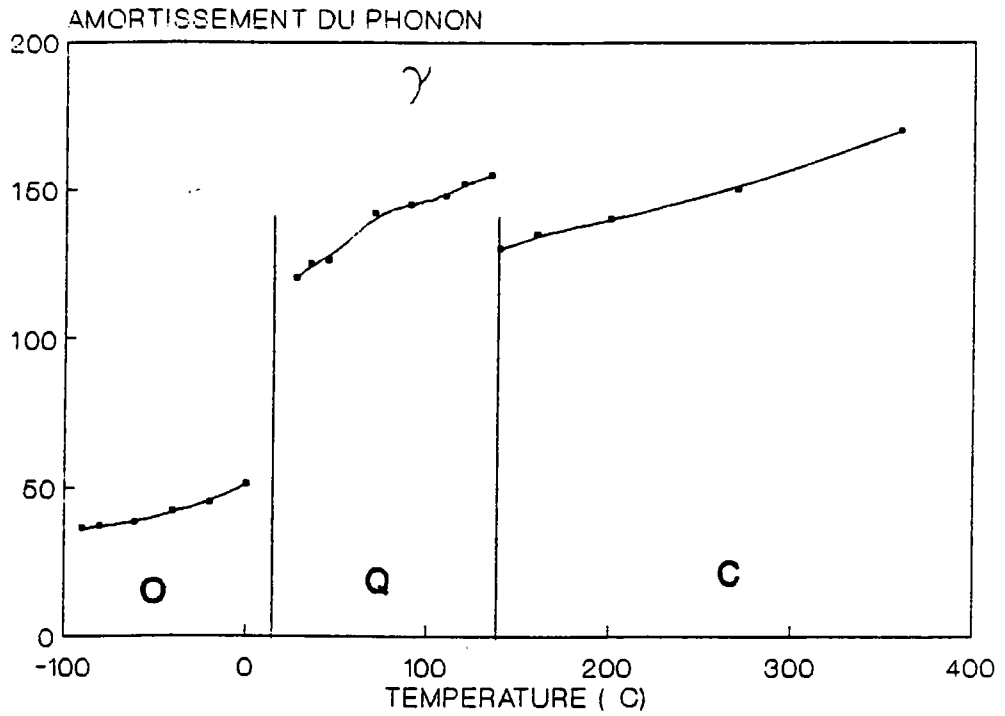
**FIGURE 4-9:** évolution de la fréquence  $\Omega$  et du carré de la fréquence,  $\Omega^2$ , du mode mou, en fonction de la température dans les phases orthorhombique, Quadratique et Cubique

Sur la figure 4-10, on reporte l'évolution en température de

l'amortissement  $\gamma$  et du rapport de l'amortissement à la fréquence  $\gamma/\Omega$  du mode mou en fonction de la température dans les 3 phases O-Q-C.

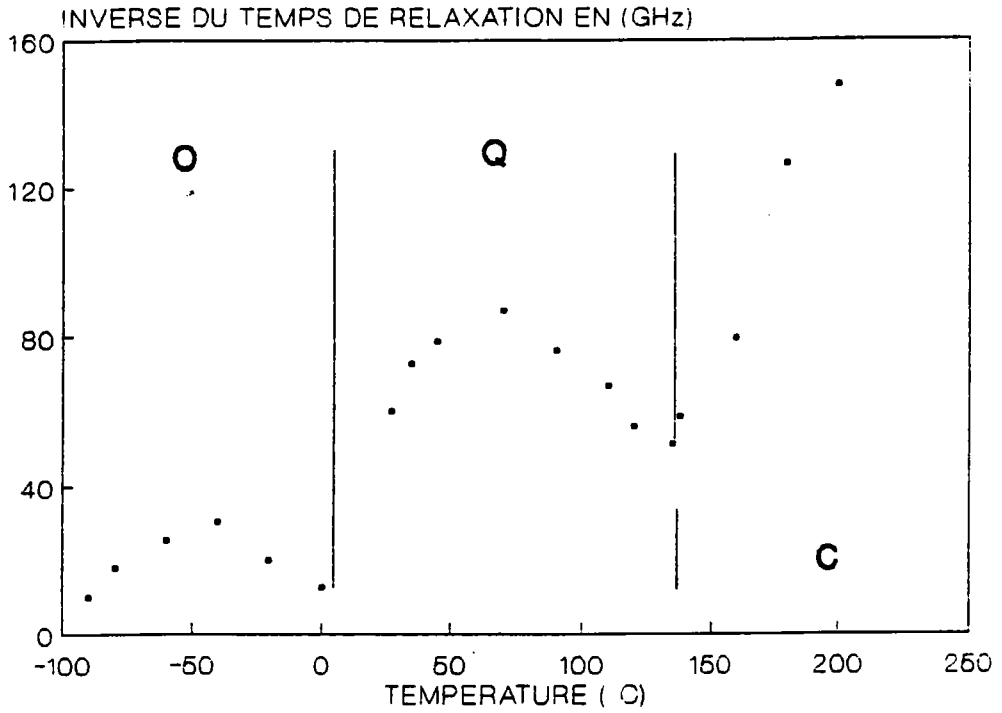
Dans la phase orthorhombique, le mode mou est sous amorti, puis devient suramorti en s'approchant de la température de transition  $T_{c_2}$  (O-Q). Dans la phase Quadratique, il devient superamorti, le rapport  $\gamma/\Omega$  dépasse  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  de même dans la phase cubique où le mode mou est aussi superamorti. On note donc que les effets anharmoniques sont plus accentués dans la phase Quadratique et Cubique que dans la phase orthorhombique.

On reporte sur la figure 4-11, la dépendance en température de la vitesse de relaxation (relaxateur hf)  $\gamma_R$  qui montre une décroissance proche des températures de transition. Dans la phase cubique,  $\gamma_R$  obéit à la loi  $\gamma_R = c(T-T_0)^\beta$  avec un exposant critique  $\beta=1$  et une température de métastabilité de la phase Cubique  $T_0 = 107^\circ\text{C}$ , cette température est différente de la température de transition C-Q ( $T_{c_1} = 135.5^\circ\text{C}$ ) en raison du caractère premier ordre de cette transition, révélé par l'hystérésis thermique. On montre finalement sur la figure 4-12, l'évolution de la force du relaxateur HF  $S_r$ , en température dans les 3 phases O, Q et Cubique, qui contrairement à  $\gamma_r$ , diverge aux températures de transition.

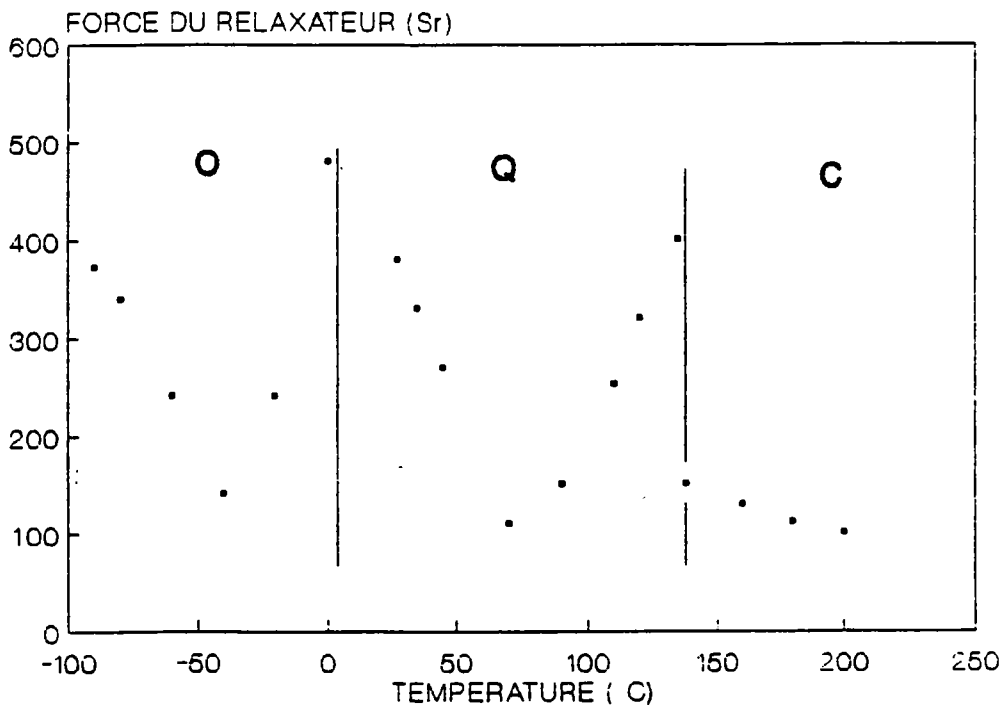


**FIGURE 4-10:** évolution en température de l'amortissement  $\gamma$  et du rapport de l'amortissement à la fréquence  $\gamma/\Omega$  du mode mou en fonction de la température dans les 3 phases O-Q-C.





**FIGURE 4-11:** dépendance en température de la vitesse de relaxation hf ( $\gamma_r$ ) dans les 3 phases O, Q et Cubique



**FIGURE 4-12:** évolution de la force du relaxateur hf ( $S_r$ ) en fonction de la température dans les 3 phases O, Q et Cubique

## 4.2 ORIGINE DES TRANSITIONS DE PHASE DANS $\text{BaTiO}_3$ .

Dans la figure 4-13, on compare la force d'oscillateur du phonon mou  $S$ , la force du relaxateur hf,  $S_r$  et celle du relaxateur bf,  $S_R$ . Cette figure nous permet de voir les différentes contributions de l'oscillateur et des relaxateurs bf et hf à la constante diélectrique. Les valeurs données dans la figure 4-13 sont toutes absolues.

### \* Transition cubique-quadratique:

la figure 4-13, montre que les contributions de  $S$  et  $S_r$  sont presque négligeables par rapport à celle du relaxateur bf ( $S_R$ ) qui augmente d'une façon considérable lorsque la température s'approche de  $T_{c1}$ . De plus la fréquence du phonon mou décroît lorsqu'on diminue la température et continue à diminuer après la transition Cubique -Quadratique. Il apparaît donc évident que la transition C-Q de  $\text{BaTiO}_3$  est causée par des fluctuations liées aux relaxateur bf. La transition C-Q est donc du type ordre-désordre.

### \* Transition quadratique-orthorhombique:

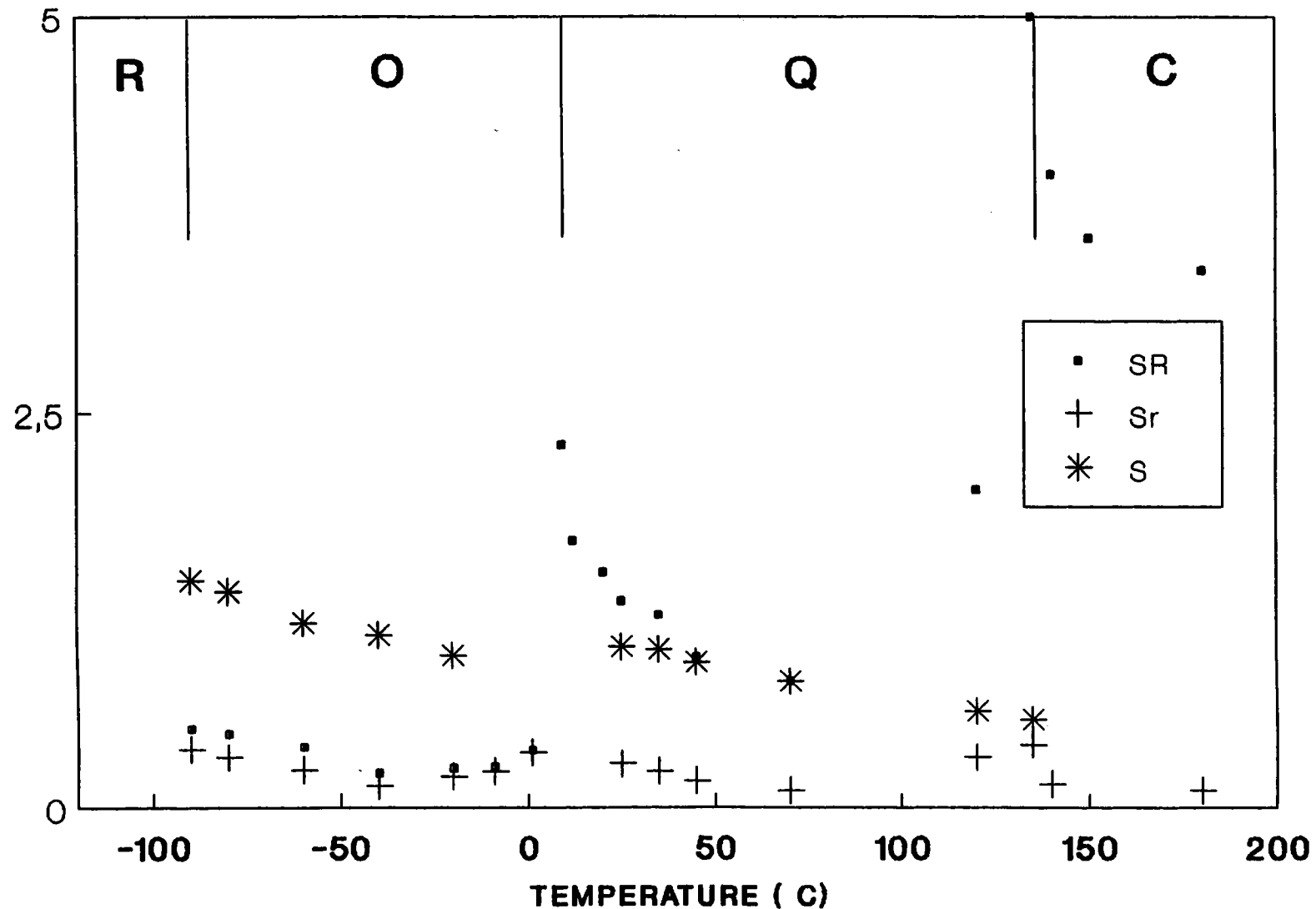
lorsqu'on diminue la température,  $S_r$  et  $S_R$  augmentent quand la température s'approche de  $T_{c2}$  (transition Q-0) en passant par un minimum à  $70^\circ\text{C}$ . La force d'oscillateur augmente continûment de  $T_{c1}$  à  $T_{c2}$ . On remarque qu'à  $T_{c2}$  les 3 contributions (force d'oscillateur, du relaxateur hf et du relaxateur bf) sont importantes: on conclut donc que cette transition est "mixte" (ni purement displacive ni purement ordre/désordre).

\* Transition orthorhombique-rhomboédrique:

Lorsqu'on continue à diminuer la température la force d'oscillateur  $S$  continue à augmenter dans la phase orthorhombique et devient dominante près de  $Tc_3$  (transition O-R) alors que celle des relaxateurs  $bf$  et  $hf$  qui sont beaucoup plus faibles que  $S$  augmentent près de  $Tc_3$ .

De plus lorsqu'on diminue la température de  $Tc_2$  à  $Tc_3$  la fréquence du mode mou diminue continûment pour durcir après la transition O-R à  $Tc_3$ .

Cela montre le caractère displacif dominant dans la transition O-R.



**figure 4-13:** contributions de la force d'oscillateur du phonon mou S, la force du relaxateur hf ( $S_r$ ) et celle du relaxateur bf ( $S_R$ ) à la constante diélectrique.

## CHAPITRE 5

**LIEN ENTRE L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE ET LES PROPRIETES  
DYNAMIQUES DANS BaTiO<sub>3</sub>.**

## INTRODUCTION :

Les pérovskites à octaèdre d'oxygène ferroélectrique  $ABO_3$  constituent une classe très importante du fait de leur grandes constantes diélectriques statiques, leurs coefficients électro-optique (E/O) élevés et autres propriétés optiques non linéaires. L'origine sans doute commune des propriétés dynamiques et électro-optiques n'est pas encore totalement établie. En fait, les coefficients E/O élevés sont normalement attribués à des grandes valeurs de la constante diélectriques et de la polarisation spontanée [Günter(1987)]. Des modèles microscopique des mécanismes physiques dans l'effet E/O ont été formulés par plusieurs auteurs dans les matériaux  $ABO_3$  [Wemple(1972), Fousek(1978)]. La contribution purement électronique du coefficient E/O est en général très petite comparée à la contribution ionique du réseau [Güter(1987)]. Néanmoins la contribution respective de chaque phonon n'est pas déterminée, excepté pour  $LiNbO_3$  et  $LiTaO_3$  [Kaminow(1967)].

Le but principal de ce chapitre est d'évaluer quantitativement les coefficients E/O dans  $BaTiO_3$  à partir de ces propriétés dynamiques déduites des résultats de la diffusion Raman et de la permittivité diélectrique du matériau.

## 1. GENERALITES

Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes notions et expressions que nous utilisons par la suite: intensité de diffusion Raman, définition de l'effet et du coefficient électro-optique.

### 1.1. PROCESSUS DE DIFFUSION RAMAN :

L'intensité Raman diffusée est liée à la partie imaginaire de la permittivité  $\epsilon''(\omega)$  par la relation suivante

$$I_R = G S_{ij,k} \begin{Bmatrix} n(\omega) + 1 \\ n(\omega) \end{Bmatrix} \epsilon''(\omega) \quad (5-1)$$

où

$$G = \frac{\alpha r^2 L v \omega_s^2 \hbar}{20 \pi^2 c^4 a b \sin \theta} \left( \frac{n_s}{n_I} \right) I_1 \quad (5-2)$$

avec

$I_1$  : l'intensité moyenne du faisceau incident

$\omega_s$  : fréquence du rayonnement diffusé

$n_s$  : indice de réfraction à la fréquence diffusée  $\omega_s$

$n_I$  : indice de réfraction à la fréquence incidente  $\omega_I$

$L$  : épaisseur du cristal selon l'axe  $a$  ou  $c$

$V$  : volume total du cristal

$c$  : vitesse de la lumière

$ab$  : surface de la fente du spectromètre

$r$  : distance cristal-fente d'entrée du spectromètre ( $r \gg a, b$ )

$\theta$  : est l'angle sous lequel l'échantillon est vu à partir de la fente du spectromètre

$\alpha$  : est un coefficient constant pendant une expérience donnée qui prend en compte l'électronique de l'expérience, c'est-à-dire l'efficacité du système de comptage et d'amplification.

$G$  : est donc un facteur de proportionnalité qui dépend :

- des dimensions du cristal (  $L, V$  )
- des paramètres de diffusion (  $\omega_S^5, n_S/n_I$  )
- des conditions géométriques de l'expérience (  $r^2, ab, \sin\theta$  )
- des appareils électroniques (  $\alpha$  )
- de l'intensité moyenne du faisceau incident  $I_1$ .

$$S_{ij,k} = \left| \epsilon_s^i \epsilon_I^j \right|^2 \left| \chi^{ij}(\omega_I, -\omega) \right|^2 \quad (5-3)$$

$\epsilon_s^i$  et  $\epsilon_I^j$  étant les vecteurs unitaires des champs incident et diffusé

est l'efficacité Raman de diffusion qui est en fonction de la susceptibilité non linéaire du second ordre  $\chi^{ij}(\omega_I, -\omega)$ . Ce coefficient dépend donc du matériau utilisé et des conditions de polarisation.

L'intensité Raman peut donc s'écrire sous la forme habituelle suivante :

$$I_R = k \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) + 1 \\ n(\omega) \end{array} \right\} \epsilon''(\omega) \quad (5-4)$$

avec

$$k = G S_{ij,k} \quad (5-5)$$



## 1.2. ANALYSE PHYSIQUE DE L'EFFET E/O.

### 1.2.1 EFFETS OPTIQUES NON LINEAIRES :

Avec l'avènement des lasers, il a été possible d'observer des effets non linéaires par mélange d'ondes électromagnétiques afin de produire des fréquences par combinaison d'harmoniques.

La polarisation électrique linéaire induite dans un milieu diélectrique par un champ électrique extérieur  $E_j$  s'écrit :

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (5-6)$$

avec  $\chi_{ij}$  la susceptibilité électrique,  $P_i$  le vecteur de polarisation électrique linéaire et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

La permittivité du milieu s'écrit :

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 (1 + \chi_{ij}) \quad (5-7)$$

$\epsilon_{ij}$  possède des termes d'ordre supérieur dans les milieux non linéaires.

Quand plusieurs champs électriques  $E_i(\omega_i)$  interagissent, l'équation (5-6) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{P_i}{\epsilon_0} &= \chi_{ij}^{(1)} E_1(\omega_1) + \chi_{ij}^{(1)}(\omega_2) E_2(\omega_2) + \dots \\ &+ \chi_{ij,k}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_1(\omega_1) E_2(\omega_2) + \dots \\ &+ \chi_{ij,kl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_1(\omega_1) E_2(\omega_2) E_3(\omega_3) + \dots \end{aligned} \quad (5-14)$$

Avec  $\omega_1, \omega_2 = (\pm \omega_1, \pm \omega_2)$

et  $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (\pm \omega_1, \pm \omega_2, \pm \omega_3)$  (5-9)

Dans le cas de l'interaction du champ du faisceau laser  $E_L(\omega_L)$  avec le champ de modulation  $E_m(\omega_m)$  ( $\omega_m \ll \omega_L$ ) l'équation (5-8) devient :

$$\frac{P_i(\omega_L)}{\epsilon_0} = \chi_{ij}^{(1)}(\omega_L) E_L(\omega_L) + \chi_{ij,k}^{(2)}(\omega_L, \omega_m) E_L(\omega_L) E_m(\omega_m) + \chi_{ij,kl}^{(3)}(\omega_L, \omega_m, \omega_m) E_m^2(\omega_m) E_L(\omega_L) \quad (5-10)$$

avec  $\chi_{ij}^{(1)}$  est la susceptibilité linéaire permettant de calculer l'indice de réfraction :

$$n_{ij}^2(\omega_L) = \frac{\epsilon_{ij}(\omega_L)}{\epsilon_0} = 1 + \chi_{ij}^{(1)}(\omega_L) \quad (5-11)$$

Le 2<sup>ème</sup> terme de l'équation (5-10),  $\chi_{ij}^{(2)}(\omega_L, \omega_m)$ , linéaire en  $E_m$  correspond à l'effet électro-optique linéaire (effet Pockels), alors que le 3<sup>ème</sup> terme en  $E_m^2$ ,  $\chi_{ij,kl}^{(3)}$ , correspond à l'effet électro-optique Quadratique (effet Kerr).

### 1.2.2. DEFINITION DE L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE:

Lorsque nous utilisons le terme d'effet électro-optique, nous entendons le changement des propriétés optiques provoqués par un champ électrique. Il est défini comme une variation de l'indice de réfraction avec un champ électrique [Pockels(1906), Nye(1957), Kaminow(1966) ].

Les effets E/O ont pris un large essor depuis le développement des sources laser et donnant lieu à un grand nombre d'application dans le domaine des télécommunications optiques et du traitement optique des signaux.

Ils se classent en deux types :

- l'effet E/O linéaire ou effet Pockels qui est une dépendance linéaire en champ électrique. Il a été observé par Pöntgen et Kundt en 1883 sur le quartz et la tourmaline mais il a été mis en évidence par Pockels en 1884.
- L'effet E/O Quadratique qui est une dépendance selon le carré du champ électrique découvert par J. Kerr en 1875.

### 1.2.3. L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE.

Sous l'effet d'un champ électrique, les indices de réfraction varient, ce qui nous donne une déformation et/ou rotation de l'ellipsoïde des indices. Les coefficients électro-optiques sont définis en terme de variation du tenseur d'imperméabilité  $B_{ij}$ .

a) L'effet E/O linéaire (ou effet Pockels) :

L'effet électro-optique linéaire, que l'on rencontre seulement sur les cristaux dépourvus de centre de symétrie appartenant à l'une des classes cristalline piézoélectrique, est décrit en tenseur d'ordre 2,  $r$ , défini par Kaminow(1966).

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_k r_{ij,k} E_k \quad (5-12)$$

où  $E_k$  est la le  $k^{\text{ième}}$  composante du champ électrique externe appliqué du cristal.

Les indices  $i$  et  $j$  sont séparés de l'indice  $k$  car ces indices peuvent être échangés sans affecter les résultats.

Une autre description utilise la polarisation du cristal  $P_k$  induite par le champ  $E_k$  :

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_k f_{ij,k} P_k \quad (5-13)$$

où  $f_{ij,k}$  sont les coefficients de polarisation-optique.

La polarisation et le champ électrique sont liés par le tenseur diélectrique relatif  $\epsilon_{kl}$  par la relation :

$$P_i = \epsilon_0 \sum_l (\epsilon_{kl} - \delta_{kl}) E_l \quad (5-14)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\delta_{kl}$  l'indice de Kronecker ( $\delta_{kl}=1$  pour  $k=l$  et  $\delta_{kl}=0$  pour  $k \neq l$ )

Il est important de savoir que  $r_{ij,k}$ ,  $f_{ij,k}$  et  $\epsilon_{kl}$  sont des quantités dépendantes de la fréquence des champs électriques et optiques.

b) L'effet électro-optique Quadratique électrique (ou effet Kerr)

Dans les cristaux ayant un centre de symétrie, l'effet linéaire disparaît et seul l'effet électro-optique Quadratique (ou effet Kerr) subsiste. Il est défini par Wemple(1969) :

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_{k,l} R_{ij,kl} E_k E_l \quad (5-15)$$

et

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_{k,l} g_{ij,kl} P_k P_l \quad (5-16)$$

avec  $R_{ij,kl}$  et  $g_{ij,kl}$  sont respectivement les coefficients électro-optiques quadratiques et les coefficients de polarisation optique quadratiques.

En introduisant l'équation (5-14) dans (5-12) et (5-13), puis dans (5-15) et (5-16), on obtient les relations liant les effets linéaires et Quadratiques, électro-optique et polarisation-optique [Wemple(1972)]

$$f_{ij,kl} = \frac{r_{ij,k}}{\epsilon_0 (\epsilon_k - 1)} \quad (5-17)$$

et

$$g_{ij,kl} = \frac{R_{ij,kl}}{\epsilon_0^2 (\epsilon_k - 1) (\epsilon_l - 1)} \quad (5-18)$$

Les produits  $\epsilon_0 \epsilon_k$  et  $\epsilon_0 \epsilon_l$  correspondent aux permittivités diélectriques principales;  $(\epsilon_k - 1)$  et  $(\epsilon_l - 1)$  étant les susceptibilités diélectriques linéaires.

1.2.4. RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS E/O ET LES  
SUSCEPTIBILITES NON LINEAIRES

Dans le cas où le champ  $E_k$  est le champ de modulation de pulsation  $\omega_m$  en interaction avec le champ laser  $E_l$  de pulsation  $\omega_l$ , le coefficient électro-optique linéaire défini par l'équation (5-12) peut s'écrire en fonction de l'imperméabilité:

$$d B_{ij}(\omega_l) = r_{ij,k}(\omega_l, \omega_m) E_k(\omega_m) \quad (5-19)$$

où l'imperméabilité s'écrit

$$B_{ij}(\omega_l) = \frac{1}{n_{ij}^2(\omega_l)} = \frac{1}{1 + \chi_{ij}(\omega_l)} \quad (5-20)$$

De l'équation (5-20) on peut déduire :

$$d B_{ij}(\omega_l) = - \frac{1}{n_{ij}^4(\omega_l)} d n_{ij}^2(\omega_l) \quad (5-21)$$

En combinant les équations (5-21) et (5-19) on trouve :

$$d n_{ij}^2(\omega_l) = - r_{ij,k}(\omega_l, \omega_m) E_k(\omega_m) n_{ij}^4(\omega_l) \quad (5-22)$$

par identification avec le terme d'ordre 2 de l'équation (5-10) on trouve :

$$d n_{ij}^2(\omega_l) = \chi_{ij,k}^{(2)}(\omega_l, \omega_m) E_k(\omega_m) \quad (5-23)$$

et par suite

$$r_{ij,k}(\omega_l, \omega_m) = - \frac{\chi_{ij,k}^{(2)}(\omega_l, \omega_m)}{n_{ij}^4(\omega_l)} \quad (5-24)$$

### 1.2.5. DEPENDANCE EN FREQUENCE DE L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE:

Dans le domaine de fréquence, on peut distinguer entre deux sortes de coefficients :

- coefficient à "contrainte constante" ,  $r^l$ , où le cristal est libre de se déplacer. Dans ce cas la fréquence du champ de modulation est inférieure aux fréquences de résonances acoustiques du matériau:  $\omega_m < \omega_a$ .

- coefficient à "déformation constante"  $r^b$  : où le cristal est bloqué. La fréquence du champ de modulation est dans ce cas supérieure aux fréquences de résonance acoustiques:  $\omega_m > \omega_a$ .

Soit  $D_{lm}$  la déformation du cristal dans la direction  $lm$ , on peut écrire l'équation (5-19) sous la forme :

$$d B_{ij}(\omega_l) = \frac{\partial B_{ij}(\omega_l)}{\partial E_k(\omega_m)} \cdot d E_k(\omega_m) + \frac{\partial B_{ij}(\omega_l)}{\partial D_{lm}} d D_{lm} \quad (5-25)$$

par suite

$$\frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} = \left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right|_{D_{lm}=cst} + \left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dD_{lm}} \right|_{E_k=cst} \times \frac{dD_{lm}}{dE_k(\omega_m)} \quad (5-26)$$

- Le terme  $\frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)}$  correspond à l'effet électro-optique du cristal dit libre:  $r^l_{ij,k}$  ( $\omega_m < \omega_a$ ); l'exposant  $l$  indique donc que le cristal est libre de répondre.

- Le terme  $\left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right)_{D_{lm}}$  correspond à l'effet électro-optique du cristal dit bloqué:  $r^b_{ij,k}$  l'exposant b indique que le cristal est bloqué.

- Le facteur :  $\left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dD_{lm}} \right)_{E_k}$  correspond à l'effet élasto-optique ou photo-élastique à champ constant. Cet effet est donné par le coefficient élasto-optique noté  $P^E_{ij,lm}$ . L'exposant E indique que le coefficient est à champ constant.

- Et finalement le facteur  $\frac{dD_{lm}}{dE_k(\omega_m)}$  correspond à l'effet piézo-électrique inverse et au coefficient mesuré aux basses fréquences.

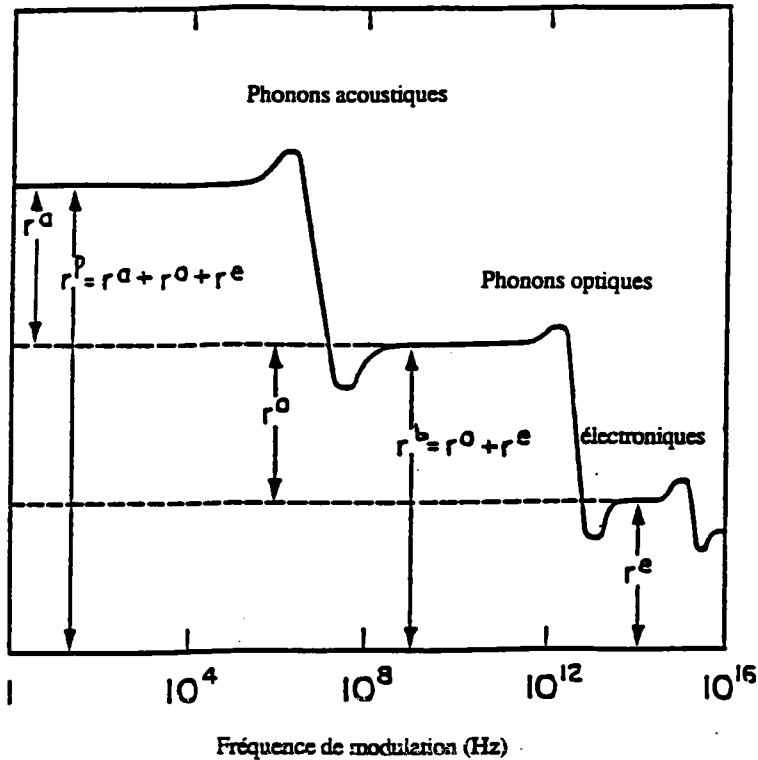
Si on introduit les différents coefficients définis ci-dessus dans l'équation (5-26) on aura :

$$r^l_{ij,k}(\omega_1, \omega_m) = r^b_{ij,k}(\omega_1, \omega_m) + P_{ij,lm}(\omega_1) d_{lm,k} \quad (5-27)$$

La contribution piézo-optique, donnée par le produit des deux coefficients P et d, est dans certains matériaux du même ordre de grandeur que la contribution E/O haute fréquence  $r^l$ . Elle est souvent appelée contribution ou effet électro-optique secondaire par opposition au terme  $r^b_{ij,k}(\omega_1)$ , appelé effet électro-optique primaire ou vrai. Toute notre étude sera faite sur ce coefficient électro-optique, c'est-à-dire pour des fréquences supérieures aux fréquences de résonance acoustique.



La figure 5-1 nous montre schématiquement la dépendance en fréquence du coefficient E/O. Dans cette figure, nous assurons que toutes les contributions ont le même signe.



**FIGURE 5-1:** Comportement en fréquence du coefficient électro-optique linéaire. Dans cette représentation schématique, toutes les différentes contributions sont supposées de même signe.

## 2. MODELE DE DESCRIPTION DU COEFFICIENT E/O $r_{ij,k}^b$

Notre objectif principal est la connaissance du coefficient E/O  $r_{ij,k}^b$ , c'est-à-dire dans le cas où la fréquence du champ de modulation  $\omega_m$  est supérieure aux fréquences de résonances acoustiques  $\omega_a$  ( $\omega_m > \omega_a$ ). Dans cet intervalle de fréquence le cristal est bloqué.

## 2.1. EXPRESSION THEORIQUE

Nous présentons ici un modèle décrivant l'effet E/O à hf. Ce modèle a été suggéré par Wemple [Wemple(1972)], mais il ici étendu pour tenir compte des différentes contributions intervenant dans la réponse diélectrique.

Le coefficient E/O s'écrit:

$$r_{ij,k}^b(\omega_1, \omega_m) = \sum_n \left( \frac{d B_{ij}(\omega_1)}{d E_k(\omega_m)} \right) \quad (5-28)$$

$$= \sum_n \left\{ \frac{\partial B_{ij}(\omega_1)}{\partial Q_{k,n}} \times \frac{\partial Q_{k,n}}{\partial E_k(\omega_m)} + \frac{\partial B_{ij}(\omega_1)}{\partial E_k(\omega_m)} \right\}$$

où  $Q_{k,n}$  est la coordonnée généralisée associée à la vibration ionique n le long de la direction k.

Analysons les différents termes de l'équation (5-28):

Le terme  $\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_1)}{\partial E_k(\omega_m)} \right)_{Q_{k,n}}$  représente

l'effet électro-optique du cristal aux fréquences électroniques, il correspond à l'interaction du champ électrique directement sur les électrons.

Nous notons cet effet par le coefficient  $r_{ij,k}^E$  qui peut être fourni à partir des mesures de génération de seconde-harmonique.

le 1<sup>er</sup> terme correspond à l'effet E/O qui se produit indirectement via les différentes excitations dont:

- Le facteur  $\left. \frac{\partial Q_{k,n}}{\partial E_k(\omega_m)} \right)_{E_k}$  correspond à la contribution

de phonon  $n$  à la fonction réponse du réseau cristallin qui est proportionnelle à  $\epsilon^{(n)}(\omega)$  dont les résonnances sont les fréquences des modes de vibration :

$$\sum_n \frac{d Q^{(n)}(\text{TO})}{d E_k(\omega_m)} = \frac{V}{e^*} \sum_n \epsilon_n(\omega) = \frac{V}{e^*} \epsilon(\omega) \quad (5-29)$$

avec

$$\epsilon(\omega) = \sum_n \epsilon^{(n)}(\omega) = \sum_i \frac{S_n}{1 + i \omega \tau_i} + \sum_j \frac{\Delta \epsilon_{\text{TO}j} \omega_{\text{TO}j}^2}{\omega_{\text{TO}j}^2 - \omega^2 + i \omega \gamma_{\text{TO}j}} \quad (5-30)$$

- Le facteur  $\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_l)}{\partial Q_{k,n}} \right)_{E_k}$  correspond à la fluctuation dans  $B_{ij}$  causée, à travers le couplage réseau-électron, par la polarisation ionique  $P_k^{(n)}$  associée à la  $n^{\text{ième}}$  excitation (généralement les phonons).

D'après l'équation (5-13) on a:

$$d B_{ij} = \sum_k f_{ij,k}(\text{I}) P_k^{(n)} \quad (5-31)$$

par suite 
$$\frac{\partial B_{ij}}{\partial P_{k,n}} = f_{ij,k}^{(n)}(\text{I}) \quad (5-32)$$

avec  $f_{ij,k}^{(n)}(\text{I})$  étant la contribution (ionique) du  $n^{\text{ième}}$  phonon au coefficient de polarisation-optique. Il est lié à la susceptibilité non linéaire du second ordre.

$$f_{ij,k}^{(n)}(I) = -\frac{V}{e^*} \frac{1}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \chi_{ij,k}^{(n)}(\omega_1, \omega_m) \quad (5-33)$$

Le coefficient polarisation-optique est connecté aussi à la polarisabilité différentielle Raman  $\alpha^{(n)}_{ij,k}$  qui définit la variation de  $\epsilon_{ij}$  causée par le déplacement  $Q_k^{(n)}$ .

Nous avons la relation :

$$\alpha_{ij,k}^{(n)} = \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial Q_k^{(n)}} = Z_k^{(n)} \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial P_k^{(n)}} = -\epsilon_{ii} \epsilon_{jj} Z_k^{(n)} f_{ij,k}^{(n)}(I) \quad (5-34)$$

L'efficacité de diffusion Raman  $s^{(n)}_{ij,k}$  pour le  $n^{\text{ième}}$  mode, c'est à dire l'intensité détectée dans la direction  $j$  si la lumière incidente est polarisée dans la direction  $i$ , est proportionnelle au carré de la polarisabilité différentielle, par suite le coefficient  $f^{(n)}_{ij,k}(I)$  assure la correspondance entre les effets E/O et Raman :

$$S_{ij,k}^{1/2} \propto \alpha_{ij,k} = -\epsilon_{ii} \epsilon_{jj} Z_k^{(n)} f_{ij,k}^{(n)}(I) \quad (5-35)$$

on a donc 
$$S_{ij,k}^{(n)} = c (f_{ij,k}^{(n)})^2 \quad (5-36)$$

ce qui assure la relation suivante :

$$\left( \frac{\partial B_{ij}}{\partial Q_{k,n}} \right)_{E_k = \text{cste}} = \frac{e^*}{V} f_{ij,k}^{(n)}(I) = c_1 (S_{ij,k}^{(n)})^{1/2} \quad (5-37)$$

où  $c$  et  $c_1$  sont des constantes à déterminer.

Nous pouvons donc écrire l'équation (5-28) sous la forme :

$$r_{ij,k}^b(\omega_1, \omega_m) = \sum_n \left\{ \frac{e^*}{V} f_{ij,k}^{(n)} \times \frac{V}{e^*} \epsilon^{(n)}(\omega) \right\} + r_{ij,k}^E \quad (5-38)$$

et par suite

$$r_{ij,k}^b(\omega_l, \omega_m) = f_{ij,k}(I) \varepsilon(\omega) + r_{ij,k}^E \quad (5-39)$$

Comme la contribution purement électronique au coefficient E/O est très petite dans  $\text{BaTiO}_3$ ,  $r_{ij,k}^E$ , comparé à la contribution ionique du réseau, toute notre étude va donc consister en le calcul de cette contribution :

$$r_{ij,k}^b(I) = f_{ij,k}(I) \varepsilon(\omega) = c S_{ij,k}^{1/2}(I) \varepsilon(\omega) \quad (5-40)$$

Par conséquent, on déterminera l'efficacité de diffusion Raman  $S_{ij,k}$  et en insérant  $\varepsilon(\omega)$ , on pourra décrire la dépendance en fréquence de  $r_{ij,k}^b$

## 2.2. EXPRESSION PRATIQUE

Pour déterminer  $r_{ij,k}$  nous avons besoin de connaître l'intensité Raman de diffusion (équation 5-4 et 5-5):

$$I_R = k \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) + 1 \\ n(\omega) \end{array} \right\} \varepsilon''(\omega)$$

avec

$$k = G S_{ij,k}$$

et d'autre part le coefficient électro-optique ionique (équation 5-40); donc l'efficacité Raman et la fonction réponse du système entre les fréquences 1MHz et 30THz (provenant à la fois des mesures diélectriques et Raman).

Afin de calculer les coefficients E/O,  $r_{ij,k}^b(I)$ , nous allons à partir des mesures Raman déterminer l'efficacité Raman  $S_{ij,k}$  qui est à une constante près le carré du coefficient de

polarisabilité-optique  $f_{ij,k}(I)$ .

### 2.2.1 CORRESPONDANCE DE SYMETRIE ENTRE L'INTENSITE RAMAN DES DIFFERENTES CONFIGURATIONS ET LES COEFFICIENTS E/O

Nous avons vu que le coefficient E/O est une variation d'indice due à l'application d'un champ électrique qui correspond donc à une contribution d'une susceptibilité non linéaire du second ordre  $\chi_{ij,k}$  [équation(5-23)]

Dans le cas du processus de diffusion Raman, cette susceptibilité est assurée par les fluctuations du réseau (modes de vibrations ou relaxation). Dans le cas par exemple de l'intensité Raman  $I_R(xz)$  qui correspond au polarisation (xz) (13) nous obtenons les modes E(TO) qui correspondent à des vibrations ioniques suivant x (1) (la direction du champ induit est selon x), c'est à dire que nous avons une contribution à la susceptibilité de  $\chi_{xz,x}^{(2)} = \chi_{13,1}^{(2)}$  qui correspond donc au coefficient E/O  $r_{131} = r_{51} = r_{42}$ .

Nous avons étudié 2 géométries :

**a) Géométrie 1 Z(..)Y**

Le tableau 5-1 suivant, nous donnent les coefficient E/O et les modes de vibration Raman ainsi que leurs configurations dans la géométrie 1.

**TABLEAU 5-1**

CONFIGURATIONS	MODES RAMAN	COEFF. E/O CORRESPONDANT
$I_R(xz)$	E(TO)	$\Gamma_{131} = \Gamma_{42}$
$I_R(xx)$	$A_1(TO) + A_1(LO)$	$\Gamma_{113} = \Gamma_{13}$

**b) Géométrie 2 X(..)Y**

De meme le tableau 5-2 nous donnent les coefficient E/O et les modes de vibration Raman ainsi que leurs configurations dans la géométrie 2

**TABLEAU 5-2**

CONFIGURATIONS	MODES RAMAN	COEFF. E/O CORRESPONDANT
$I_R(zz)$	$A_1(TO)$ pur	$\Gamma_{333} = \Gamma_{33}$
$I_R(zx)$	E(TO)+E(LO)	$\Gamma_{311} = \Gamma_{42}$
$I_R(yz)$	E(TO)+E(LO)	$\Gamma_{231} = \Gamma_{42}$

### 2.2.2. CALCUL DES COEFFICIENTS D'EFFICACITE RAMAN DE DIFFUSION RAMAN :

L'intensité Raman diffusée s'écrit :

$$I_R = k \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) + 1 \\ n(\omega) \end{array} \right\} \epsilon''(\omega)$$

avec  $k = G S_{ij,k}$  est un coefficient de proportionnalité qui dépend de :

$G$  : coefficient de proportionnalité dépendant des conditions expérimentales (géométrie, intensité incidente) mais pas des polarisations. Le coefficient  $G$  est le même pour une géométrie donnée .

$S_{ij,k}$  dépend de l'état de polarisation du cristal, il correspond à la variation de la polarisabilité d'élément  $ij$  dû à une vibration selon  $k$ .

Notre but dans un 1<sup>er</sup> lieu est de séparer le coefficient de proportionnalité expérimental  $G$  et l'efficacité Raman de diffusion  $S_{ij,k}$ . Pour cela nous allons calculer le coefficient  $K$  par ajustement du profil du mode à la fréquence la plus élevée dans les différentes configurations pour une géométrie donnée (même coefficient  $G$ ) et le rapport des différents  $K$  nous donne le rapport des coefficients  $S_{ij,k}$ .

Ensuite on calcule l'intensité intégrée des différents spectres qui nous permet de connaître la fonction réponse  $\epsilon(\omega)$  dans le domaine des hautes fréquences.



**a) CALCUL DES COEFFICIENTS DE PROPORTIONNALITE K PAR AJUSTEMENT RAMAN.**

On peut déterminer le coefficient K si on connaît la force d'oscillateur, la fréquence et l'amortissement du mode de fréquence élevée par ajustement de son profil. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5-3 suivant:

**TABLEAU 5-3**

GEOMETRIES	CONFIGURATION	VALEUR DE K CALCULEE
1	Z(xz)Y	$K_1 = G_1 S_{42} = 63.5$ (5-43)
	Z(yz)Y	$K_2 = G_1 S_{42} = 64.0$ (5-44)
	Z(xx)Y	$K_3 = G_1 S_{13}$ (5-45)
2	X(zz)Y	$K_4 = G_2 S_{33} = 1.50$ (5-46)
	X(zx)Y	$K_5 = G_2 S_{33} = 1.79$ (5-47)
	X(yz)Y	$K_6 = G_2 S_{33} = 1.80$ (5-48)

**b) CALCUL DE L'INTENSITE INTEGREE RAMAN :**

On calcule l'intensité intégrée Raman du spectre expérimental Stokes  $I_R(\omega)$  entre  $a=4$  et  $b=800$  par l'équation suivante:

$$J = \int_a^b \frac{I_R(\omega)}{[n(\omega) + 1]} \times \frac{d\omega}{\omega} \quad (5-49)$$

**- Calcul dans la géométrie 1 :**

Les calculs dans les directions Z(xz)Y et Z(xx)Y sont les suivants:

$$J_1(xz) = \int_4^{800} \frac{I_R(xz)}{[n(\omega) + 1] \omega} d\omega = G_1 S_{131} J'_1(xz) = G_1 S_{42} \Delta \varepsilon(xz) \quad (5-50)$$

$$J_1(xx) = \int_4^{800} \frac{I_R(xx)}{[n(\omega) + 1] \omega} d\omega = G_1 S_{113} J'_1(xx) = G_1 S_{13} \Delta \varepsilon(xx) \quad (5-51)$$

- Calcul dans la géométrie 2 :

De même pour les configurations X(zz)Y, X(zx)Y et X(yz)Y on a

$$J_2(zz) = G_2 S_{333} J'_2(zz) = G_2 S_{33} \Delta \varepsilon(zz) \quad (5-52)$$

$$J_2(zx) = G_2 S_{311} J'_2(zx) = G_2 S_{42} \Delta \varepsilon(zx) \quad (5-53)$$

$$J_2(yz) = G_2 S_{232} J'_2(yz) = G_2 S_{42} \Delta \varepsilon(yz) \quad (5-54)$$

Le tableau 5-4 suivant donne les résultats du calcul de l'intensité intégrée calculée pour les Modes TO dans les deux géométries.

**TABLEAU 5-4**

GEOMETRIES	CONFIGURATION	L'INTENSITEE INTEGREE	
1	Z(xz)Y	30111	(5-55)
	Z(yz)Y	707	(5-56)
2	X(zz)Y	280	(5-57)
	X(zx)Y	851	(5-58)
	X(yz)Y	876	(5-59)

c) RESULTAT DU CALCUL.

Le rapport de  $K_1/K_6$  et  $K_6/K_1$  nous donne  $S_{42}/S_{33}$  ainsi que  $G_1/G_2$  et celui  $J_1(xx)/J_2(zz)$  nous donne  $S_{13}/S_{33}$ ; en combinant ensuite les résultats donnés par  $S_{42}/S_{33}$  et  $S_{13}/S_{33}$  on trouve le rapport  $S_{42}/S_{13}$

Après tous les calculs on trouve:

$$S_{42}/S_{33} = 1.25 \quad ; S_{33}/S_{13} = 14.50 \quad \text{et} \quad S_{42}/S_{13} = 17.40$$

$$\Delta\epsilon_1(xz) = 474 \quad \text{et} \quad \Delta\epsilon_2(zz) = \Delta\epsilon_1(xx) = 190$$

et par suite :

$$f_{42}/f_{33} = 1.1 \quad ; \quad f_{33}/f_{13} = 3.80 \quad \text{et} \quad f_{42}/f_{13} = 4.2$$

d) COMPARAISON DES VALEURS DE  $S_{IJ,K}$  AVEC LA LITTERATURE.

Plusieurs auteurs ont essayé de comprendre l'origine des coefficients E/O à partir d'une description microscopique de la diffusion Raman pour le mode mou dans les composés ferroélectriques à octaèdre d'oxygène  $ABO_3$ .

Wemple et al en 1968 ont pu déterminer les coefficients de l'efficacité Raman de diffusion à la température ambiante qui sont donnés par les relations suivantes [Wemple(1968)]:

$$S_{33} \propto \frac{0,12 \cdot 10^{-6} \Delta\epsilon_3^S P_S^2}{\lambda_\mu^4 \xi^6} \quad (\text{cm-sr})^{-1}$$

$$S_{13} \propto \frac{0,07 \cdot 10^{-6} \Delta\epsilon_3^S P_S^2}{\lambda_\mu^4 \xi^6} \quad (\text{cm-sr})^{-1}$$

$$S_{42} \propto \frac{0,16 \cdot 10^{-6} \Delta\epsilon_2^S P_S^2}{\lambda_\mu^4 \xi^6} \quad (\text{cm-sr})^{-1}$$

(5-60)

où  $\lambda_\mu$  est la longueur d'onde de la lumière incidente en microns.

$P_S$  est la polarisation spontanée du cristal en  $\text{c/m}^2$  ( $P_S=0,25$ )  
 $\Delta\epsilon^S$  étant les forces d'oscillateur statique le long des axes indiqués. Cette force diffère de la constante diélectrique qui inclue tous les modes TO de même que la contribution électronique qui est approximativement égal à 5.

$\zeta$  : est la densité d'empilement de l'octoèdre d'oxygène. Elle est égale à 1 dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$

A partir de l'équation (5-60) on calcule les différents coefficients de l'efficacité Raman de diffusion pour  $\lambda_\mu = 5145 \text{ \AA}$ , donné par le tableau 5-5 suivant :

**TABLEAU 5-5**

$\Delta\epsilon_3^S$	$\Delta\epsilon_2^S$	$S_{13}$	$S_{33}$	$S_{42}$	$S_{42}/S_{33}$	$S_{42}/S_{33}$	$S_{42}/S_{33}$
75	630	0.5	7.5	9.0	1.20	15.0	18.0

On compare sur le tableau 5-6 suivant le rapport des coefficients de l'efficacité Raman trouvé à partir de la relation 5-60 [Wemple(1968)] et celui obtenu à partir de nos résultats [2.2.2(c)]

**TABLEAU 5-6**

RAPPORT	$S_{42}/S_{33}$	$S_{33}/S_{13}$	$S_{42}/S_{13}$
Nos calculs	1.25	14.50	17.40
équation(5-60)	1.20	15.0	18.0

On voit que nos calculs de l'efficacité Raman à partir des spectres Raman coïncident avec le résultat obtenu à partir de l'équation 5-60 et de l'approche donnée par Wemple(1968).

**2.2.3. EVALUATION DES COEFFICIENTS E/O IONIQUES EN FONCTION DE LA FREQUENCE A TEMPERATURE AMBIANTE :**

**a) RAPPORT  $r_{42}/r_{33}$**

Ce rapport est calculé à partir de l'équation (5-39):

$$r_{ij,k}^b(\omega_l, \omega_m) = f_{ij,k}(\Gamma) \epsilon(\omega) + r_{ij,k}^E$$

avec

$$\epsilon(\omega) = \frac{S_R}{1 + i\omega\tau_R} + \frac{S_r}{1 + i\omega\tau_r} + \sum_{j=1}^4 \frac{\Omega^2(TO_j) S(TO_j)}{\Omega^2(TO_j) - \omega^2 + i\gamma(TO_j)}$$

$$= \Delta\epsilon_{XZ}(\omega) \text{ (relaxateurs)} + \Delta\epsilon_{XZ}(\omega) \text{ (oscillateurs)} \quad (5-61)$$

$$= \Delta\epsilon_{XZ}^T(\omega)$$

Dans l'écriture ci dessus on suppose implicitement que la dépendance en fréquence de  $r$ , ne provient que de  $\epsilon(\omega)$ . La validité de cette approximation sera discutée en fonction de la comparaison avec les résultats expérimentaux.

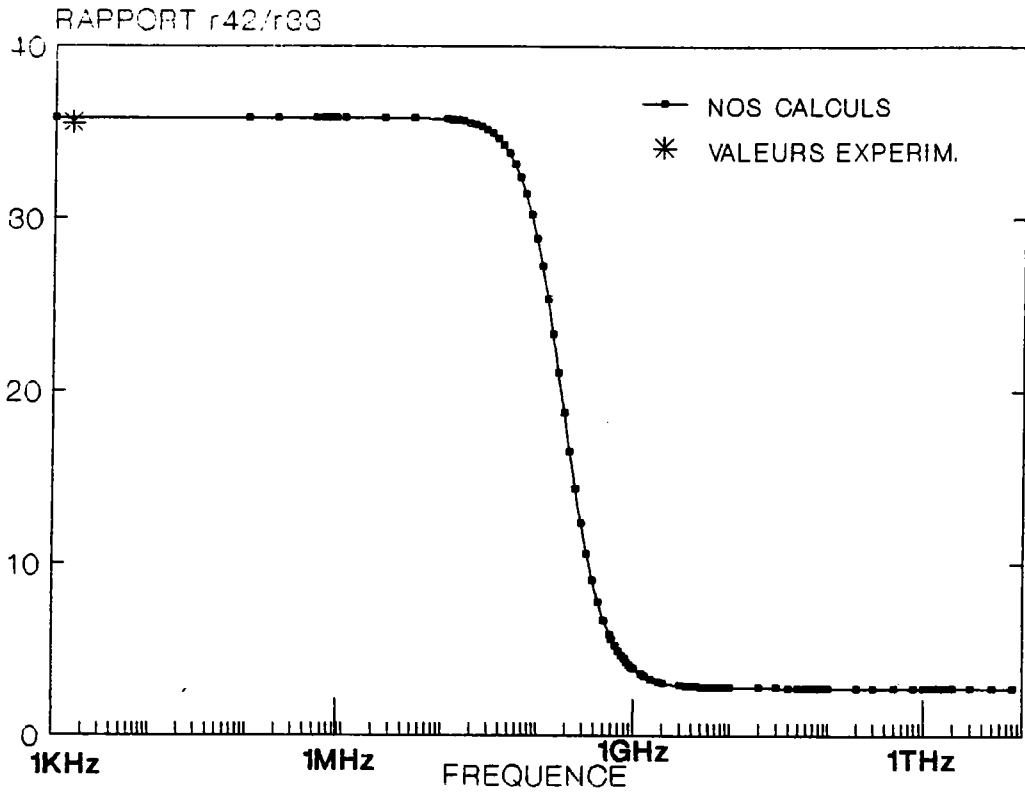
On introduit dans  $\epsilon(\omega)$  les différents paramètres des deux relaxateurs ( $S_R$ ,  $S_r$ ,  $\gamma_R$  et  $\gamma_r$ ); celles du phonon mou  $E(TO_1)$  ( $\Omega[E(TO_1)]$ ,  $\gamma[E(TO_1)]$ ) ainsi que la contribution des autres phonons  $E(TO_2)$ ,  $E(TO_3)$  et  $E(TO_4)$  en utilisant l'équation (5-39). On trouve le rapport entre les coefficients E/O:

$$\frac{r_{42}}{r_{33}} = \frac{f_{42}}{f_{33}} \frac{\Delta\epsilon_{XZ}^T(\omega)}{\Delta\epsilon_{ZZ}(\omega)} \quad (5-62)$$

La figure 5-2, représente la variation du rapport  $r_{42}/r_{33}$  en fonction de la fréquence. On remarque que ce rapport est de

36 entre 1KHz et 200MHz et chute entre 200MHz et 1GHz pour atteindre la valeur de 7 à 1GHz puis garde cette valeur.

On remarque donc que la contribution au dessous de 200MHz est beaucoup plus importante que celle au-delà du GHz.



**FIGURE 5-2:** Variation du rapport  $r_{42}/r_{33}$  en fonction de la fréquence.

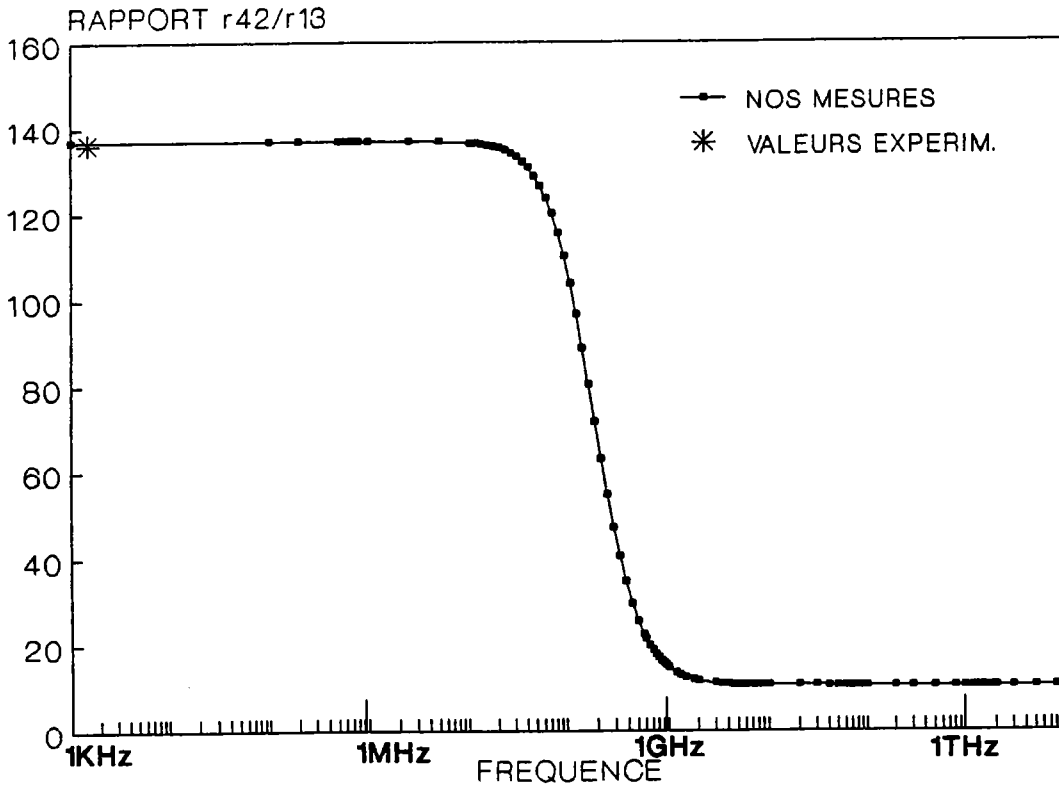
### b) RAPPORT $r_{42}/r_{13}$

On procède de la même manière pour ce rapport et on obtient:

$$\frac{r_{42}}{r_{13}} = \frac{f_{42}}{f_{13}} \frac{\Delta\epsilon_{XZ}^T(\omega)}{\Delta\epsilon_{XX}(\omega)} \quad (5-63)$$

Connaissant le rapport  $f_{42}/f_{13}$  et les différentes contributions  $\Delta\epsilon_{XZ}^T(\omega)$  et  $\Delta\epsilon_{XX}(\omega)$  à partir des résultats

Raman et diélectrique on peut calculer  $r_{42}/r_{13}$  en fonction de la fréquence. Le résultat est représenté par la figure 5-3. On remarque que le rapport est élevé entre 1KHz et 200MHz ( $r_{42}/r_{13} = 137$ ) et chute entre 200MHz et 1GHz pour atteindre la valeur de 10 au delà de GHz.



**FIGURE 5-3:** Variation du rapport  $r_{42}/r_{13}$  en fonction de la fréquence.

### c) RAPPORT $r_{33}/r_{13}$

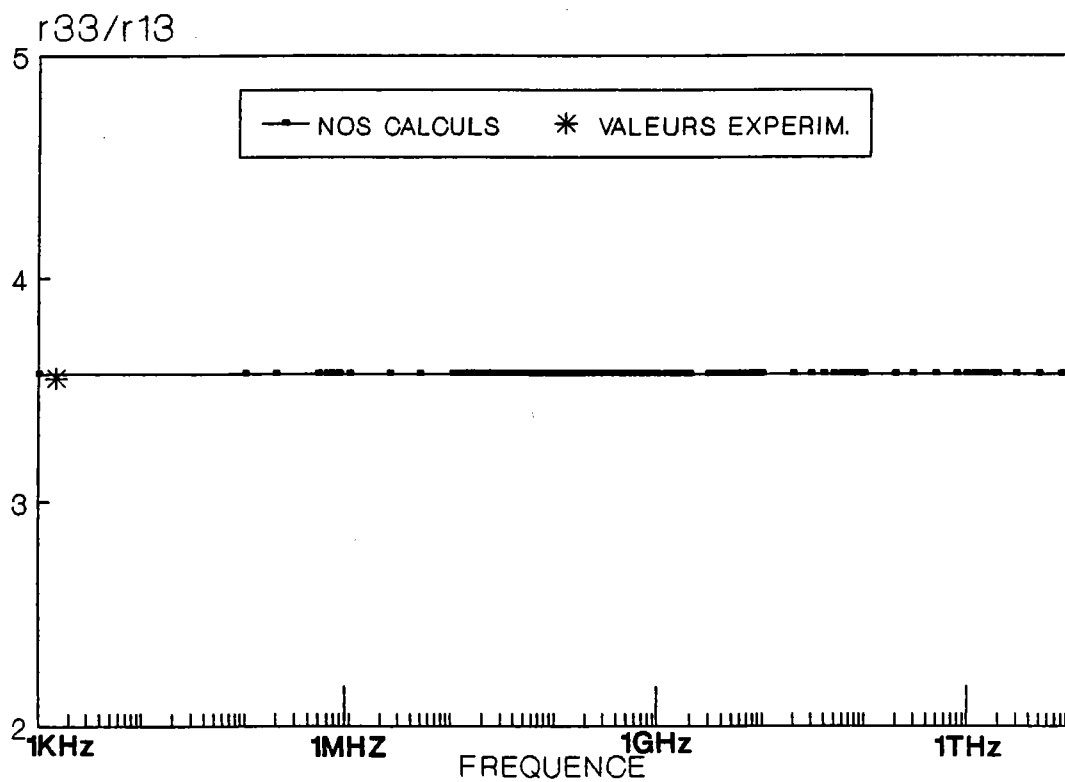
A l'aide du même procédé préalablement décrit on obtient le rapport:

$$\frac{r_{33}}{r_{13}} = \frac{f_{33}}{f_{13}} \frac{\Delta\epsilon_{ZZ}(\omega)}{\Delta\epsilon_{XX}(\omega)} \quad (5-64)$$

La figure 5-4 représente l'évolution de ce rapport avec la fréquence, On remarque que ce rapport reste constant entre



1KHz et 100THz; ceci s'explique par l'absence des contributions bf (relaxation).



**FIGURE 5-4:** Variation du rapport  $r_{33}/r_{13}$  en fonction de la fréquence.

#### 2.2.4. DETERMINATION DES COEFFICIENTS E/O EN FONCTION DE LA FREQUENCE

Connaissant l'un des coefficients E/O, on peut déterminer les autres coefficients ainsi que les différents coefficients  $S_{ij,k}$ . On prend par exemple la valeur de  $r_{13}$  mesurée par P.Jullien(1990):

$$r_{13} = 12 \times 10^{-12} \text{mv}^{-1} \quad \text{à } 10\text{KHz.}$$

$$\text{On a } r_{13} = f_{13} \Delta \epsilon_{ZZ}(\omega) \quad r_{13} = f_{13} \Delta \epsilon_{ZZ}^{(T)}(\omega) \quad (5-65)$$

Connaissant  $\Delta \epsilon_{ZZ}(\omega)$  on peut déterminer la valeur de  $f_{13}$  et connaissant les rapports  $f_{42}/f_{13}$  et  $f_{33}/f_{13}$  on peut déterminer  $f_{42}$  et  $f_{33}$ , ce qui nous donne les coefficients E/O  $r_{42}$  et  $r_{33}$  de la manière suivante:

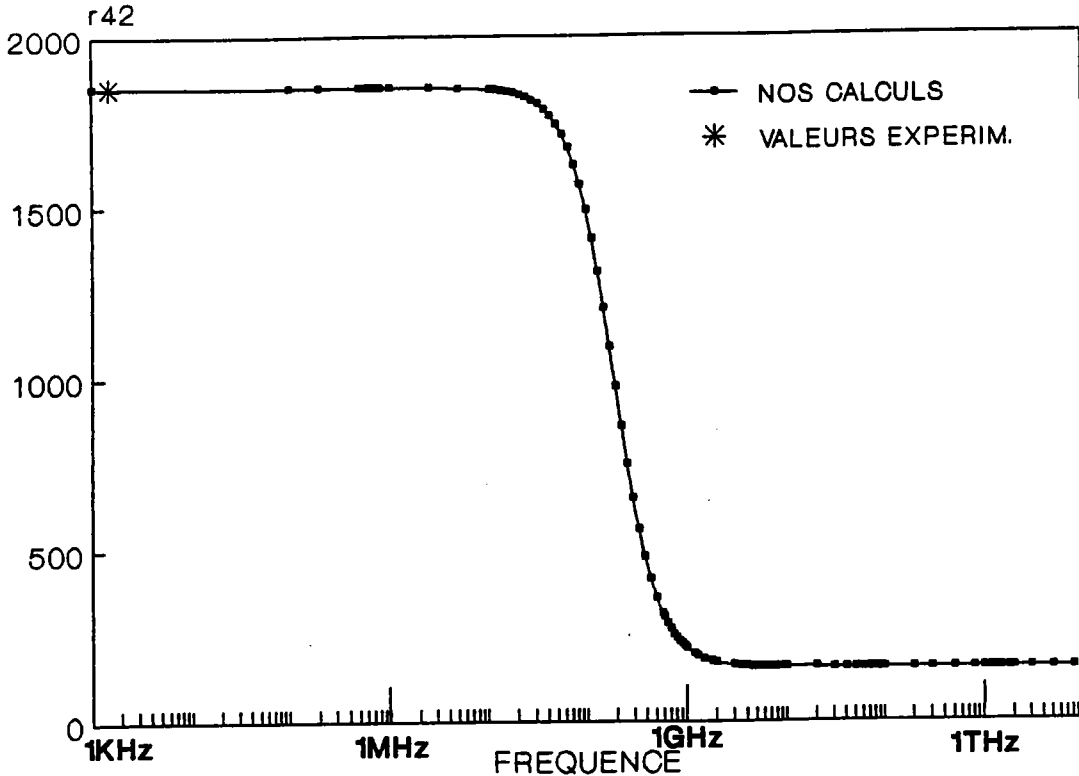
$$r_{42} = f_{42} \Delta \epsilon_{XZ}^{(T)}(\omega) \quad (5-66)$$

$$r_{33} = f_{33} \Delta \epsilon_{XX}^{(T)}(\omega) \quad (5-67)$$

Les figures 5-5 représente le coefficient E/O  $r_{42}$  en fonction de la fréquence en comparaison avec les valeurs obtenues expérimentalement.

Ainsi la contribution bf entre 1KHz et 200MHz due au relaxateur bf est prépondérante, sa contribution est d'environ 92% au coefficient E/O  $r_{42}$ . Par contre la contribution du relaxateur hf et phonique à  $r_{42}^b$  est d'environ 8% à la température ambiante.

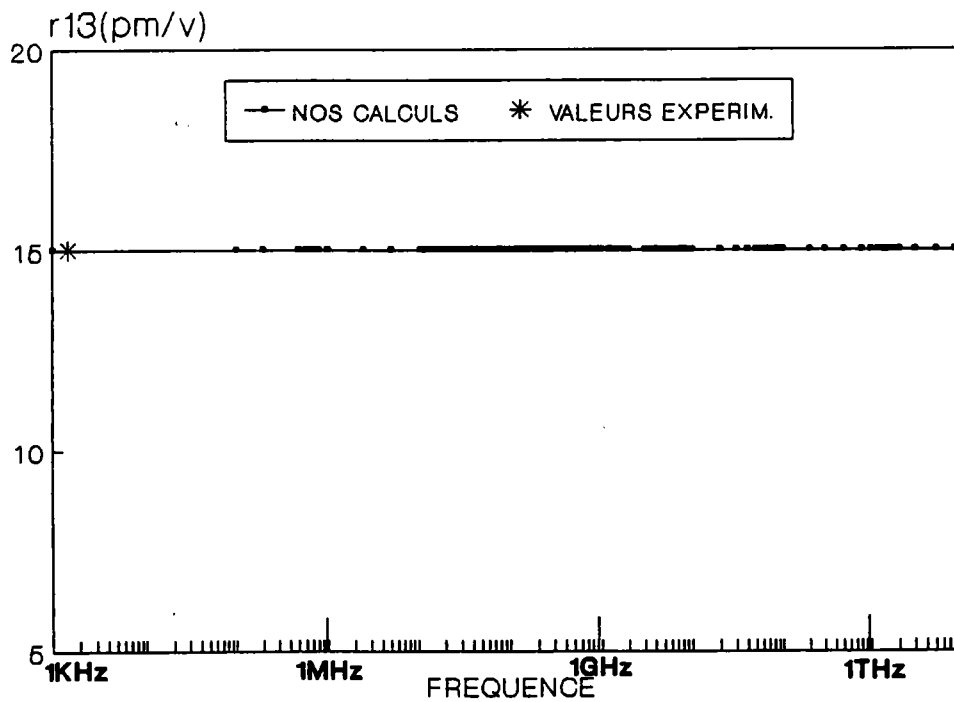
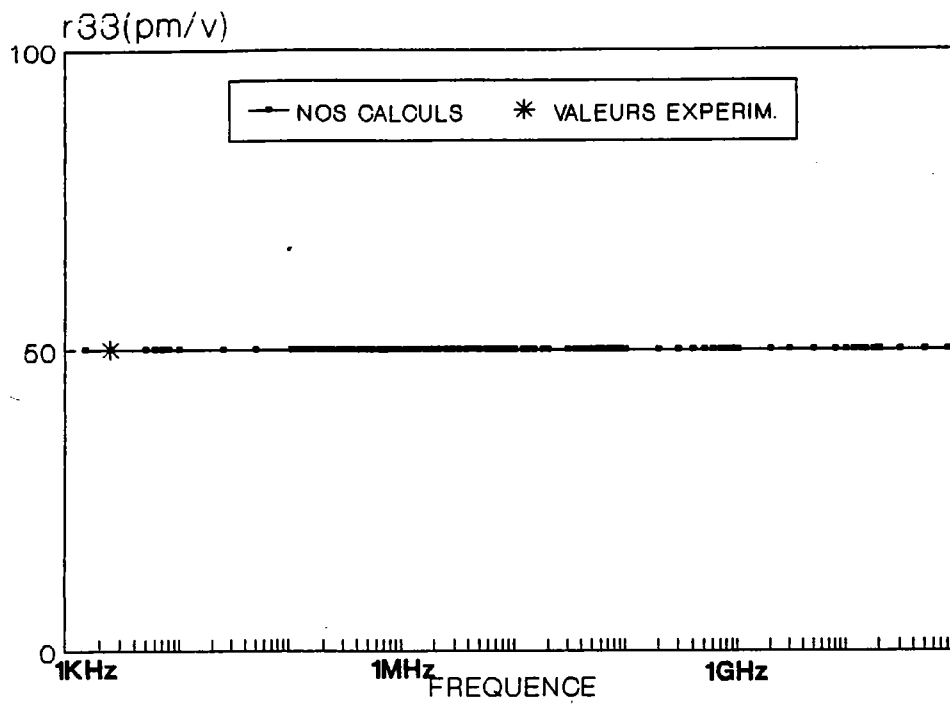
On remarque donc que la grande valeur de  $r_{42}$  est due principalement au relaxateur bf.



**FIGURES 5-5:** représentation du coefficient E/O  $r_{42}$  en fonction de la fréquence en comparaison avec les valeurs obtenues expérimentalement.

De même dans la figures 5-6 on représente les coefficients E/O  $r_{33}$  et  $r_{13}$  en fonction de la fréquence en comparaison avec les valeurs obtenues expérimentalement.

L'absence du relaxateur bf dans les configurations (xx) et (zz) nous donne des coefficients E/O  $r_{33}$  et  $r_{13}$  faibles et ne diffèrent que par la contribution phononique qui est de  $14\text{pmv}^{-1}$  dans  $r_{13}$  et de  $50\text{pmv}^{-1}$  dans  $r_{33}$  et qui restent constants en fréquence.



**FIGURES 5-6:** coefficients E/O  $r_{33}$  et  $r_{13}$  en fonction de la fréquence en comparaison avec les valeurs obtenues expérimentalement.

### 2.3 CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'obtenir les informations suivantes

-Origine des coefficients E-O dans  $\text{BaTiO}_3$ , en particulier pour  $r_{42}$  qui est très important.

-Interprétation de la dépendance en fréquence de ces coefficients.

D'autre part, au-delà de l'interprétation physique, le modèle proposé permet de prévoir le domaine de fréquence à utiliser pour les différentes applications (modulation, commutation)

**CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

On considère généralement deux cas du mécanisme transitionnel selon la nature de ce phénomène :

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

Le comportement du mode mou de  $\text{BaTiO}_3$  n'obéit pas à un mécanisme purement displacif des transitions de phase. Au contraire, on observe une augmentation des effets anharmoniques au voisinage des transitions cubique-quadratique révélées par l'important amortissement du mode mou. La diminution continue de la fréquence lorsque la température décroît et traverse la transition cubique/quadratique, l'apparition d'un pic central et l'écart de la constante diélectrique entre les valeurs calculées et celles mesurées sont tout à fait contraires à l'image d'un mécanisme displacif. Par les mesures diélectriques et nos résultats Raman, on a trouvé que les contributions de la force d'oscillateur du mode mou et du relaxateur  $hf(\text{Sr})$  sont presque négligeables par rapport à celle du relaxateur  $bf(\text{S}_R)$  à la transition C-Q. La transition cubique-quadratique de  $\text{BaTiO}_3$  est donc du type ordre/désordre.

L'influence des effets anharmoniques sont aussi importantes à proximité de la transition quadratique-orthorhombique. Un mécanisme purement de type ordre/désordre ne s'avère pas satisfaisant pour expliquer l'origine de cette transition. Dans ce cas les trois contributions (force d'oscillateur, du relaxateur  $hf$  et du relaxateur  $bf$ ) sont

importantes. On conclut donc que cette transition est mixte (ni purement displacive ni purement ordre-désordre). Le fait que la description des transitions de phase n'obéisse pas aux modèles extrêmes permet de comprendre également certaines difficultés ou contradictions rencontrées lors de l'exploitation des résultats expérimentaux à l'aide de la fonction réponse du cristal; pour être appropriée cette fonction réponse doit intégrer toutes les contributions dans tous le domaine de fréquence. Il existe donc une coexistence effective entre des phénomènes associés séparément aux mécanisme displacif et ordre/désordre. Cette coexistence à été décrite par cette fonction réponse basée sur la somme d'un mode mou et d'un pic central.

Dans la dernière transition O-R, la contribution de la force d'oscillateur devient dominante alors que celles des relaxateurs bf et hf sont très faibles. De plus la fréquence du mode mou diminue continûment pour durcir après la transition O-R cela montre le caractère displacif dominant dans cette transition. Ainsi le système évolue du régime displacif au régime ordre/désordre à des températures élevées dans la phase cubique. Le régime ordre/désordre est ensuite prépondérant au voisinage de la transition cubique-quadratique; le mécanisme est mixte dans la phase quadratique et au voisinage de la transition Q-O. Enfin, le régime displacif devient dominant à proximité de la dernière transition.

Selon notre modèle seule la transition directe cubique-rhomboédrique serait prévisible dans le cas d'un mécanisme purement displacif. L'apparition de phases intermédiaires est



due à l'anisotropie des fluctuations qui brise la symétrie cubique. Ce mécanisme transitionnel permet d'expliquer les diverses anomalies expérimentales détectées en fonction de la température.

\* Notre modèle est compatible avec les mesures diélectriques IR et RPE. Dans ce dernier cas le modèle a pu expliquer la raison pour laquelle on voit la résonance avec les ions  $Mn^{4+}$  dans la phase rhomboédrique et pas dans les autres phases.

\* Finalement on a pu obtenir des informations sur l'origine des coefficients électro-optiques qui dépendent principalement du relaxateur bf; on a interprété ainsi la dépendance en fréquence de ces coefficients.

## REFERENCES

- ABDI : F. ABDI Thèse à soutenir.
- ABRAGAM(1971) : R. ABRAGAM, B. BLEANEY, résonnance paramagnétique des ions de transition(PUF,1971)
- ANDERSON(1958) : P.W. ANDERSON - "Proceeding all union conference on the physics of dielectrics" Acad. sci. USSR (MOSCOW) (1958).
- BALANTINE(1964) : J.M. BALANTINE, phys. Rev . 136, 429 (1964)  
BARKER(1962) : A.S. BARKER, M. TINKHAM - phy. Rev. 125, 1527 (1962)
- BARKER(1964) : A.S. BARKER, S.S. HOPFIELD - phys. Rev. 135, 1732A (1964)
- BATILLO(1989) : F. BATILLO, E. DUVERGER, J.C.JULES, J.C NIEPCE, B.Jannot M. Maglione.....
- BOHMER(1989) : R. BÖHMER, M. MAGLIONE, P. LUNHENHEIMER, A. LOIDL
- BORN(1962) : M. BORN, K. HUANG, in "Dynamical theory of crystal lattice" clarendon (1962)
- BRUCE(1981) : A. BRUCE, R.A. COWLEY, structural phase transition (Taylorand Francis LFD) London, 1981
- BURNS(1970) : G. BURNS, B.A. SCOTT - phys Rev. Lett. 25, 167 (1970)
- BURNS(1971) : G. BURNS, B.A. SCOTT - Sol. State comm. 9, 813 (1971)
- BURNS(1973) : G. BURNS, B.A. SCOTT - Phys. Rev. B, 7 , 3088 (1973)
- BURNS(1973) : G. BURNS - phys. Letters A43, 271 (1973)
- BURNS(1974) : G. BURNS - phys. Rev. B10, 1951 (1974)
- BURNS(1978) : G. BURNS, F.H. Dacol - Phys. Rev. B18, 5750 (1978)
- BURNS(1981) : G. BURNS, F.H. Dacol, Ferroelectrics 37,661 (1981)

- BURNS(1982) : G. BURNS, F.H. DACOL, solid state commun. 42, 9 (1982)
- BURNS(1990) : G. BURNS, F.H. DACOL, J. ALBERS  
Ferroelectrics 108, 153 (1990)
- CARABATOS(1991) : C. CARABATOS-NEDELEC "Détermination des intensités relatives des composants des tenseurs de diffusion Raman dans les cristaux" communication privée (1991)
- CHAVES(1974) : A.S. CHAVES , R.S. KATIYAR, S.P.S. PORTO  
-phys. Rev. B10, 3522 (1974)
- COCHRAN(1959) : W. COCHRAN -Proc. Roy. Soc. A253, 260 (1959)
- COCHRAN(1960) : W. COCHRAN Adv. phys. 9, 387 (1960)
- COCHRAN(1961) : W. COCHRAN Adv. phys. 10, 401 (1961)
- COMES(1968) : R. COMES, M. LAMBERT and A GUINIER - solid state communications, vol 6, pp 715-719 (1968)
- COMES(1970) : R. COMES M. LAMBERT, A. GUINIER - J phys. soc. jap. 28, 195 (1970)
- COMES(1972) : R. COMES , G. SHIRANE - phys. Rev. B5, 1886 (1972)
- COWLEY(1962) (a) : R.A. COWLEY - Proc. roy. soc. A268, 109, 121 (1962)
- COWLEY(1962) (b) : R.A. COWLEY - Phys. rev. lett. 9 (1962)
- COWLEY(1963) : R.A. COWLEY, W. COCHRAN,  
B.N. BROCKHOUSE, A.D. WOODS - Phys. rev. 131, 1030 (1963)
- COWLEY(1964) : R.A COWLEY - Phys rev. A134, 981 (1964)
- DIDOMENICO(1967) : M. DIDOMENICO, JR, S.P.S.PORTO, S.H. WEMPLE - Phys. rev. Letters 19, 855 (1967)
- DIDOMENICO(1968) (a) : M. DIDOMENICO Jr, S.H. WEMPLE, S.P.S. PORTO, R.P. BAUMAN - Phys. rev. 174,522 (1968)
- DIDOMENICO(1968) (b) : M. DIDOMENICO Jr, S.H. WEMPLE, apl. phys. letters 12, 352 (1968)
- DIDOMENICO(1969) : M. DIDOMENICO Jr, S.H. WEMPLE, appl. phys. 40, 720 (1969)
- FALHI(1984) : M. FALHI, G. GODEFROY, B. JANNOT, G. DUMAS, H. AREND Ferroelectrics, 53, 251 (1984)

- FATUZZO(1967) : E. FATUZZO, W.J. MERZ "Ferroelectricity" ed. by E.P. WOHLFARTH, North Holland Publ. co., AMSTERDAM (1967)
- FLEURY(1967) : P.A. FLEURY, J.M. WORLOCK - phys. rev. lett. 18, 665 (1967)
- FLEURY(1968) (a) : P.A. FLEURY, J.F. SCOTT, J.M. WORLOCK - phys. rev. lett. 21,16 (1968)
- FLEURY(1968) (b) : P.A. FLEURY, J.M. WORLOCK - phys. rev. 174, 613 (1968)
- FLEURY(1971) : P.A. FLEURY, P.D. Lazay - phys. rev. lett. 26, 1331 (1971)
- FLEURY(1983) : P.A. FLEURY, Bulletin de l'union des physiciens, 658 (1983)
- FONTANA(1979) : M. FONTANA, G. DOLLING, G.E. KUGEL, C. CARABATOS phys. rev. B20, 3850 (1979)
- FONTANA(1985) : M.D. FONTANA, Thèse d'état, université de Metz (1985)
- FONTANA(1988) : M.D. FONTANA, A. RIDAH, G.E. KUGEL, C. CARABATOS - Nedelec J. phys. C, solid state phys. 21, 5853 (1988)
- FONTANA(1989) : M.D. FONTANA, G.E. KUGEL, C. CARABATOS-NEDELEC, phys. rev. B, 40, 786 (1989)
- FONTANA(1989) : M.D. FONTANA, K. LAABIDI, C. CARABATOS - Nedelec Ferroelectrics, 94, 97 (1989)
- GERVAIS(1980) : F. GERVAIS, Y. LUSPIN, J.L. SERVOIN, A.M. QUITTET - Ferroelectrics 24, 285 (1980)
- GERVAIS(1983) : F. GERVAIS et H. AREND, phys. rev. B50, 17 (1983)
- GERVAIS(1984) : F. GERVAIS, J.L. SERVOIN, B. JANNOT Ferro
- GODFROY(1978) : G. GODEFROY, P. CHATRY, Ferroelectrics 22, 745(1978)
- GODFROY(1980) : G. GODEFROY, P. CHATRY, L. BENGUIGUI, Ferroelectrics 34, 169 (1980)
- GODFROY(1981) : G. GODEFROY, L. GODEFROY, colloque Pierre Curie, IDSET Paris, 343, 353 (1981)
- GODFROY(1986) : G. GODFROY, G. ORMANCEY, P. JULLIEN, W. OUSI, BENOMAR, Y. SEMANOU, Proceeding of the 6 th I.E.E.E. Symposium on applications of Ferroelectrics (1986)

- GODFROY(1989) : G. GODEFROY, Phase Transitions 14, 135-152 (1989)
- HARADA (1971) : J. HARADA J.D. AXE, G. SHIRANE - phys. rev. B4, 155 (1971)
- HEIMAN(1974) : D. HEIMAN, S. USHIODA - phys. rev. B9, 2122 (1974)
- HENRY(1965) : C.H. HENRY, J.J. HOPFIELD, phys. rev. lett. 15, 964 (1965)
- HOCHLI(1978) : U.T. HOCHLI, H.E. WEIBEL - Phys. rev. lett. 41, 1410 (1978)
- HOPFIELD(1958) : J.J. HOPFIELD, phys. rev. 112, 1955 (1958)
- INOUE(1983) : K. INOUE, S. AKIMOTO, solid state comm. 46, 441 (1983)
- JANNOT(1981) : B. JANNOT, L. GNININVI et G. GODEFROY - Ferroelectrics 37, 669 (1981)
- JANNOT(1981) : B. JANNOT, J. BOUILLOT et C. ESCRIBE - FILIPPINI, Ferroelectrics, 37 511 (1981)
- JANNOT(1982) : B. JANNOT, Thèse d'état, Université de Dijon (1982)
- JERRARD(1960) : H.G. JERRARD, D.B. NEILL, "Polarisation in Theoretical physics", chapman-hall, london, (1960)
- JOHNSTON(1965) : A.R. JOHNSTON, J.M. WEINGART, "Determination of the low frequency linear Electro-optic Effect in tetragonal BaTiO<sub>3</sub>" J. Opt. Soc. Am., 55, 829 (1965)
- JOHNSTON(1969) : W.D. JOHNSTON J.R., and I.P. KAMINOW Physical Review, 188, 1209 (1969)
- JOHNSTON(1969) : A.R. JOHNSTON, appl. opt., 8, 1837-1848 (1969)
- JOHNSTON(1971) : A.R. JOHNSTON, J. Appl. phys., 42, 3501 (1971)
- JONA(1969) : F. JONA, G. SHIRANE - "Ferroelectrics", ed. by Mac Millan, New-York (1962)
- JONES(1941) : R.C. JONES, J. opt. soc. am, 31, 488 (1941)
- JOYNES(1950) : E.T. JOYNES, phys. rev. 79, 1008 (1950)
- JULES(1989) : J.C. JULES Thèse dijon (1989)

- JULLIEN(1989) : P. JULLIEN, A. MALLARD, G. ORMANCEY, A. LAHLAFI et R. MATULL, *Ferroelectrics*, 94, 81 (1989)
- KAMINOW(1965) : I.P. KAMINOW, " Barium Titanate light phase Modulation" *App. phys. lett.*, 7, 5, pp. 123-125 -(1965)
- KAMINOW(1966) : I.P. KAMINOW, E.H. TURNER, *Proc. IEEE* 54, PP 1374, 1966 ou *appl. opt.*, 5, 10 (1966)
- KAMINOW(1968) : I.P. KAMINOW, *J. Quant. Electron*, QE - 4, n°1, (1968)
- KAMINOW(1971) : I.P. KAMINOW, J.R. CARRUTHERS, E.H. TURNER et L. WSTULZ, *appl. phys. lett*, 22, 540 (1973)
- KAMINOW(1974) : I.P. KAMINOW, *Academie Press, New York and London* , (1974) "An Introduction to electrooptic".
- KAMINOW(1967) : I.P. KAMINOW and W.D. JOHNSTON *phys. rev.*, 160, 519 (1967)
- KHATIB(1987) : D. KHATIB, G. KUGEL, L. GODEFROY *phase transitions* 9, 125 (1987)
- KHER(1974) : V.G. KHER, B.A. PATKI, K.R. BAGREE et D.A. DESHPANDE - *INDIAN Journal of Pure and applied physics*, 12, 736 (1974)
- KITTEL(1970) : C. KITTEL "Introduction à la physique de l'état solide" *Du Nod, PARIS* (1970)
- KLEEMANN(1986) : W. KLEEMANN, F.J. SCHAFFER et D. RYTZ *phys. rev. B* (1986)
- KLEIN(1986) : M.B. KLEIN, R.W. SCHWARTZ - *J. opt. soc. am.*, B3, 293 (1986)
- LAMPRECHT(1973) : G. LAMPRECHT, L. MERTEN -*phys. stat. sol. (b)* 55, 33 (1973)
- LANDOLT(1979) : LANDOLT - BORNSTEIN, Group III , K.H. HELLWEDGE ed., 11, *springer Verlag*, (1979)
- LANDAU(1967) : L. LANDAU, E. LIFCHITZ, *physique statistique (Ed MIR, MOSCOU)* (1967)
- LAST(1956) : J.T. LAST, *physical Review*, 105, 1740 (1957)
- LAUGHMAN(1972) : L. LAUGHMAN, L.W. Davis, and Terutaro Nakamura - *physical ReviewB*, 6, 3322 (1972)
- LIMA(1978) : C.A.S. LIMA, A. Scalabrin, L.C. MIRANDA, H. VARGAS, and S.P.S. PORTO - *phys. stat. sol. (b)* 86, 373 (1978)

- LINES(1977) : M.E. LINES and A.M. GLASS. The international Series of monographs on physics, W. MARSHALL and D.M. WILKINSON ed, pp. 241-292, clarend on Press, Oxford (1977)
- LOOSE(1974) : P. LOOSE, K. Betzler, D. Bäuerle, and S. Kapphan "Ragleigh scattering near the paraelectric - Ferroelectric phase transition in BaTiO<sub>3</sub>"
- LOUDON(1963) (a) : R. LOUDON -Proc. phys. soc. 82, 393 (1963) (a)
- LOUDON(1963) (b) : R. LOUDON -Proc Roy. soc. A275, 218 (1963) (b)
- LOUDON(1964) : R. LOUDON - adv. phys. 13, 423 (1964)
- LOUDON(1965) : R. LOUDON - adv. phys. 14, 621 (1965)
- LUSPIN(1978) : Y. LUSPIN, J.L. Servoin and F. Gervais - solide s. comun. 27 1101 (1978)
- LUSPIN(1979) : Y. LUSPIN, J.L. Servoin and F. Gervais -J. phys. chem. solids 40, 661 (1979)
- LUSPIN(1980) (a) : Y. LUSPIN, J.L. Servoin and F. Gervais Ferroelectrics 25, 527 (1980) (a)
- LUSPIN(1980) (b) : Y. LUSPIN, J.L. Servoin and F. Gervais -J. phys. c : solid st. phys., 13, 3761 (1980)
- LYDDANE(1941) : L.H. LYDDANE, R.C. SACHS and E. TELLER - phys. rev. 59, 673 (1941)
- MAGLIONE(1987) : M. MAGLIONE, Thèse n° 5231, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse (1987)
- MAGLIONE(1989) : M. MAGLIONE, R. Böhmer, A. Loidl and U.T. Höchli - physical Review, 40 11441 (1989)
- MAILLARD(1989) : A. MAILLARD, Thèse de l'université de Dijon (1989)
- MASON(1948) : W.P. MASON, B.T. MATTHIAS - phys. rev. 74, 1622 (1948)
- MATTHIAS(1949) : J.P. MATTHIAS and J.P. REMEIKA - Phys. rev., 76, 1886 (1949)
- MERTEN(1968) : L. MERTEN, phys. status solidi 25, 125 (1968) Z. Naturforsh. A22, 329 (1967)
- MERTEN(1972) : L. MERTEN and G. BORSTEL Z. Naturforsh , 26a, 653 (1971); 27a (1972)
- MERTEN(1973) : L. MERTEN and G. LAMPRECHT - phys. status sol. (b) 39, 573 (1970); 55, 33 (1973)

- MERZ(1953) : W.J. MERZ - phys. rev., 91, 513 (1953)
- MIGONI(1976) : R. MIGONI, K.H. RIEDER, K. FISCHER, H. BILZ  
Ferroelectrics 13, 377 (1976)
- MORETTI(1981) : P. MORETTI, G. GODFROY, J.M. BILBAULT -  
Ferroelectrics 37, 721 (1981)
- MORETTI(1987) : P. MORETTI, F.M. MICHEL - CALENDINI, phys.  
rev. B, 36, 3522 (1987)
- MÜLLER(1983) : K.A. MÜLLER AND W. BERLINGER -J. phys. c :  
solid state phys., 16, 6861 (1983)
- MÜLLER(1985) : K.A. MÜLLER, W. BERLINGER and J. ALBERS -  
physical Review B, 32, 5837 (1985)
- Müller(1986) : K.A. MÜLLER and W. BERLINGER - physical  
Review B, 34, 6130 (1986)
- MÜLLER(1987) : K.A. MÜLLER, W. BERLINGER, IK. W. BLAZEY and  
J.A. ALBERS - solid state comm., 61, 21  
(1987)
- MÜLLER(1987) : K.A. MÜLLER, "in Nonlinearity in condensed  
Matter, edited by A.R. Bishop, D.K.  
Campbell, P. Kumar, and S.E. Trullinger,  
Springer Series in solid state physics, vol.  
69, Springer - Verlag, Heidelberg (1987), p.  
234
- NAKAMURA(1974) : T. NAKAMURA and Y. TOMINAGA - physics letters  
50A, 5 (1974)
- NUNES(1971) : A.C. NUNES, J.D. Axe, G. Shirane -  
Ferroelectrics 2, 291 (1971)
- NYE(1957) : J.F. NYE, "physical Properties of crystals",  
Oxford univ. Press, London and New York  
(1957)
- ORMANCEY(1987) : G. ORMANCEY, P. JULLIEN, W. OUSI BENOMAR, Y.  
SEMANOU et G. GODFROY - phase transitions,  
9, 135 (1987)
- PARSONS(1967) : J.L. PARSONS, L. RIMAI -sol. state comm. 5,  
423 (1967)
- PETZELT(1974) : J. PETZELT, phys. Letters, 48A, 341 (1974)
- PETZELT(1985) : J. PETZELT, G.V. KOZLOV and A.A. VOLKOV  
Ferroelectrics, 73, 101 (1987)
- PINCZUK(1967) : A. PINCZUK, W.T. TAYLOR, E. BURSTEIN and I.  
LEFKOWITZ - Solid state commun. 5, 429  
(1967)



- PINCZUK(1969) : A. PINCZUK, E. BURSTEIN and S. USHIODA - Solid state. commu., 1, 139 (1969)
- POSSENRIEDE(1989): E. POSSENRIEDE, O.F. SCHIRMER, H.J. DONNERBERG, G. GODEFROY, A. MAILLARD - Ferroelectrics, 22, 245 (1989)
- POULET(1955) : H. POULET - An de physique, 10, 908 (1955)
- POULET(1970) : H. POULET et J.P. MATHIEU, "spectres de vibration et symétries des cristaux", Gordon et Breach, Paris (1970)
- QUITTET(1973) : A.M. QUITTET, M.P. FONTANA, M. LAMBERT and E. WIESENDANGER - Ferroelectrics 8, 585 (1974)
- QUITTET(1973) : A.M. QUITTET ET M. LAMBERT - Solid state Comm., 12, 1053 (1973)
- QUITTET(1976) : A.M. QUITTET, M.I. BELL, M. KRAUZMAN and P.M. RACCAH - phys. Rev. B14, 5068 (1976)
- REMEIKA(1970) : J.P. REMEIKA et A.M. GLASS - Mat. Res. Bull. vol 5, 37 (1970)
- RIMAI(1967) : L. RIMAI, J. PARSONS - solid state comm. 5, 387 (1967)
- ROUSSEAU(1968) : D.L. ROUSSEAU, S.P.S. PORTO - phys. rev. lett. 20, 1354 (1968)
- SCALABRIN(1976) : A. SCALABRIN, S.P.S. PORTO and A.S. CHAVES "Light scattering in solids", ed. Balkanski M., Leite R.C.C. and Porto S.P.S., Flammarion p 861 (1976)
- SCALABRIN(1977) : A. SCALABRIN, A.S. CHAVES, D.S. SHIM and S.P.S. PORTO - phys. status sol. (b) 79, 731 (1977 a)
- SCOTT(1974) : J.F. SCOTT - Rev. Mod. phy. 46, 83 (1974)
- SERVOIN(1976) : J.L. SERVOIN, F. GERVAIS, High temp. Highpressure 8, 557 (1976)
- SERVOIN(1977) : J.L. SERVOIN, F. GERVAIS - appl. optics 16, 2952 (1977)
- SERVOIN(1980) : J.L. SERVOIN - Thèse d'état, université d'Orléans (1980)
- SERVOIN(1980) : J.L. SERVOIN, A.M. QUITTET and Y. LUSPIN - phys. Rev. B21, 2038 (1980)
- SHAPIRO(1966) : Z.I. SHAPIRO, S.A.F.E DULOV, Y.N. VENEVTSEV and L.G. RIGERMAN - sov. phys. crystallogra. 10, 725 (1966)

- SHAPIRO(1972) : S.M. SHAPIRO and J.D. AXE - phys. rev. B6, 2420 (1972)
- SHIRANE(1970 a) : G. SHIRANE, J.D. AXE, J. HARADA and A. LINE - phys. rev. b2, 3651 (1970 a)
- SHIRANE(1970 b) : G. SHIRANE, J.D. AXE, J. HARADA and J.P. REMEIKA, - phys. rev. B2, 155 (1970 b)
- SHIRANE(1969) : G. SHIRANE and Y.YAMADA - phys. rev. 177, 858 (1969)
- SIEVERS(1975) : A. SIEVERS - Rev. Mod. Phys. 47, suppl.2 , (1975)
- SLATTER(1950) : J.S. SLATTER - phys. rev. 78, 748 (1950)
- SOKOLOFF(1988) : J.P. SOKOLOFF, L.L. CHASE and R. RYTZ - Phys. rev. B38, 597 (1988)
- SPENCER(1967) : E.G. SPENCER, P.V. LENZO and A.A. BALLMANN - Proc of IEEE, 55, 12 (1967)
- SPITZER(1962) : W.G. SPITZER, R.G. MILLER, D.A. KLEINMAN and L.E. HOWARTH - phys. rev. 126, 1710 (1962)
- STIRLING(1972) : W. STIRLING - J. phys. C5, 2711 (1972)
- TOMINAGA(1976) : Y. TOMINAGA and T. NAKAMURA - solid state commun. 19, 87 (1976)
- TOMINAGA(1981) : Y. TOMINAGA, M. UDAGAWA, S. USHIODA, T. NAKAMURA et H. URABE - phys. rev. B23, 1664 (1981)
- TOYODA(1990) : K. TOYODA, T. KATO and Y. SAKABE - Ferroelectrics, 108, 227 (1990)
- WEMPLE(1968) : S.H. WEMPLE, M. DIDOMENICO Jr, and I. CAMLIBEL - app. phys. Lett., 12, 209 (1968)
- WEMPLE(1972 a) : S.H. WEMPLE, M. DIDOMENICO Jr. - Appl. sol. State Sciences, R. WOLFE ed., 3, Academic Press (1972)
- WEMPLE(1969) : S.H. WEMPLE, M. DIDOMENICO Jr. - J. appl. phys., 40, 735 (1962)
- WEMPLE(1972 b) : S.H. WEMPLE, "Electro-optic Materials", in "Laser Handbook" F.T. ARRECHI et E. O. SCHULZ DUBOTS ed, D2, pp. 975 - 993, North Holland Pub. Co Amsterdam (1972)
- UNOKI(1967) : H. UNOKI, T. SAKUDO - J. phys. soc. Japan 23, 546 (1967)

- USHIODA(1972) : S. USHIODA and J.D. MC MULLEN - solid state comm. 11, 299 (1972)
- VOGT(1982) : H. VOGT, A.S. ANJURJO and G. ROSSBROICH - phys. rev. B26, 5904 (1982)
- VOGT(1979) : H. VOGT, G. NEUMANN - phys. stat. sol. (b) 92, 37 (1979)
- YAMADA(1983) : Y. YAMADA, N. NAMAYA, J. Phy. soc. Japan, 52, 3466 (1983)
- YARIV(1984) : A. YARIV and P. YEH "optical wave in crystals", Wiley in tensciences, J. WILEY, New York (1967)

#### TRAVAUX PUBLIES

- \* M.D. FONTANA, K. LAABIDI and C. CARABATOS - NEDELEC  
"Correspondance Between electro-optic properties and the Raman scattering in oxydic Perovskites" Ferroelectrics, 94, pp 97-101 (1989)
- \* K. LAABIDI, M.D. FONTANA and B. Jannot  
"underdamped soft phonon in orthorhombic BaTiO<sub>3</sub>" solid state comm. 76 n°6, pp 765-768 (1990)
- \* K. LAABIDI, M.D. FONTANA and B. JANNOT  
"Existence of Two scales in the phase transitions of BaTiO<sub>3</sub>" dans ferroelectrics.
- \*K. LAABIDI, M.D.FONTANA and B.JANNOT  
"Quasi-modes in BaTiO<sub>3</sub>" en préparation

## RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'articule autour de trois thèmes correspondant à des études entreprises sur le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) dans des domaines de fréquences différents et qui impliquent la spectroscopie de diffusion Raman, la spectroscopie d'impédance complexe et l'effet électro-optique. Les propriétés dynamiques et le mécanisme des transitions de phase de  $\text{BaTiO}_3$  font l'objet de nombreuses controverses. Nos résultats de diffusion de lumière mettent en évidence l'existence d'un pic central relaxationnel anisotrope fortement dépendant de la température, à côté d'un phonon dont la fréquence décroît continûment avec la température.

Une description complète des quasi-modes est obtenus dans une certaine configuration en utilisant la théorie de Merten généralisée où l'amortissement joue un rôle critique pour l'obtention d'un bon accord entre l'expérience et la théorie. Cette configuration a favorisé la détection d'un pic central anisotrope et son étude en fonction de la température au voisinage de la transition quadratique-cubique (Q-C).

La seconde série d'expériences correspond à des mesures de la permittivité diélectrique entre 10 et 500 MHz et ce en fonction de la température.

Ces mesures diélectriques sont ajustées grâce à un modèle comprenant un oscillateur et relaxateur haute fréquence et un relaxateur basse fréquence. L'excellent accord théorie-expérience, en fonction de la température et de la fréquence permet de décrire avec précision le relaxateur bf.

Le relaxateur bf domine à la transition C-Q, puis sa contribution diminue pour les autres transitions, la transition orthorhombique-rhomboédrique (O-R) étant principalement et décrite par un oscillateur (mode mou). On passe donc d'une transition à caractère ordre-désordre à une transition à dominante displacive.

Les résultats obtenus sont discutés et comparés à d'autres résultats reportés dans la littérature spécialement les mesures de réflectivité infra-rouge et les résultats résonance paramagnétique électronique. Ceci permet une description des propriétés de  $\text{BaTiO}_3$  sur une gamme de fréquence extrêmement large (1MHz-30THz).

La dernière partie de ce mémoire est consacrée à la compréhension de l'origine physique des propriétés électro-optiques dans  $\text{BaTiO}_3$ . Le poids de chaque contributions est évalué, ce qui permet de déduire que seul coefficient  $r_{42}$  dépend de la fréquence.

Le modèle proposé permet de précisé la valeur des coefficient électro-optiques dans une large gamme de fréquence et de comprendre l'origine des valeurs élevées de  $r_{42}$ .

## MOTS - CLEFS

Transitions de phase - Ferroélectricité - Oxydes perovskites -  $\text{BaTiO}_3$  - Spectroscopies Raman - Réponse diélectrique - Mode mou - Relaxation diélectrique - Coefficient électro-optique