HAL
open science

Etude des fluctuations polaires dans KTa(1-x)NbxO3 (KTN) : approche théorique des résultats de spectroscopies neutronique et Raman

Laurent Foussadier

▶ **To cite this version:**

Laurent Foussadier. Etude des fluctuations polaires dans KTa(1-x)NbxO3 (KTN) : approche théorique des résultats de spectroscopies neutronique et Raman. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ043S . tel-01776745

HAL Id: tel-01776745

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776745v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

JB 81610

Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides
Université de METZ et Supelec

THESE

Présentée à **l'Université de Metz**
en vue d'obtenir le titre de **Docteur d'Université**
Spécialité: Physique

par

Laurent FOUSSADIER

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 1994129S
Cote S/M3 94/43
Loc Magasin

ETUDE DES FLUCTUATIONS POLAIRES DANS $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN) APPROCHE THEORIQUE DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIES NEUTRONIQUE ET RAMAN

soutenue le 25 Octobre 1994 devant la commission d'examen composée de:

C. BENOIT ..... Professeur à l'université de MONTPELLIER
(Président du jury Examinateur)

W. KRESS ..... Maître de Recherche à l'Institut Max Planck
STUTTGART (Rapporteur)

H. CAILLEAU ..... Professeur à l'université de RENNES (Rapporteur)

M. MAGLIONE ..... Chargé de Recherche CNRS à DIJON (Examinateur)

J. L. BRETONNE ..... Professeur à l'université de METZ (Examinateur)

M. FONTANA ..... Professeur à l'université de METZ
(Directeur de thèse Examinateur)

Remerciements

Je remercie les membres du jury d'avoir bien voulu se déplacer pour juger de mon travail de thèse. Vos questions pertinentes m'ont indiqué des orientations nouvelles que je ne manquerai pas de développer.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à mon "patron" Marc FONTANA pour la confiance qu'il a témoigné à mon égard. Sans son soutien tant mental que technique, ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Thomas, mon petit gars, tu es arrivé lorsque je débutais ce travail. Ta présence a été une motivation permanente pour aller au bout de ma thèse. Ton seul regard a suffi à remonter un moral parfois défaillant et à me redonner la joie de vivre.
Isabelle, ma concubine notoire et permanente, tu as supporté durant toutes ces années la présence de cette encombrante maîtresse qu'était la thèse. Je voudrais te rendre aujourd'hui un hommage particulier pour ta patience et ton amour. La vie de thésitif n'est pas toujours facile, mais alors que dire de celle de femme de thésard ?
Mes parents, je vous remercie de m'avoir donné la vie, et de m'avoir permis de poursuivre ces longues études.

A mes vieux amis Youss et Jipi, je tiens seulement à dire:
" On nous aurait dit ça y'a dix ans, on aurait signé tout de suite !! "

Je voudrais remercier Jeanine, Godefroy, Patrice, Laurent et les autres pour leur disponibilité et leur attention.

Je voudrais également associer à mes remerciements l'ensemble des collègues du labo pour leur bonne humeur et l'ambiance extraordinaire qu'ils contribuent à faire régner au CLOES.

Enfin, je rends ici hommage à Joe Strummer et M Pinball pour leur soutient moral indéfectible durant ces années.

Introduction

C'est en 1920 que Joseph Valasek mit en évidence l'existence d'un dipôle électrique permanent (polarisation) dans le sel de Rochelle. Cette propriété, la "ferroélectricité", fut longtemps considérée comme marginale du fait du petit nombre de composés concernés. L'origine microscopique de la polarisation restait inconnue, et la seule relation entre les composés ferroélectriques semblait être la présence de liaisons hydrogènes.

La découverte d'une polarisation spontanée dans le titanate de baryum $BaTiO_3$ *ouvrit la voie à une nouvelle famille de ferroélectriques. Ces composés, les pérovskites, basés sur une formule cristalline extrêmement simple* ABO_3*, représentent à ce jour plus de 90% des ferroélectriques connus.*

La transition de l'état paraélectrique vers une phase ferroélectrique s'accompagne toujours de la divergence d'un grand nombre de propriétés particulièrement intéressantes dans le domaine de l'optique non linéaire. La découverte de composés plus performants passe inévitablement par la compréhension des mécanismes microscopiques entraînant les transitions de phase. Les pérovskites, du fait de leur grande variété se présentent comme les prototypes idéaux pour l'étude du développement des transitions de phase, et l'intérêt pour ces composés n'a jamais cessé.

Dans ce contexte, l'étude du composé mixte $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ *(KTN) revêt un intérêt particulier. Aux faibles concentrations, ces composés montrent à la fois les caractéristiques d'un ferroélectrique purement displacif, et des aspects vitreux. La polémique a fait rage durant plusieurs années, et ce n'est que depuis peu qu'une vue unifiée montrant le caractère mixte de ces transitions ne s'est imposée.*

Pourtant, il n'existe pour l'heure aucun modèle théorique qui fasse l'unanimité.

L'objectif de cette thèse est d'interpréter de la manière la plus rigoureuse qui soit de nouveaux résultats expérimentaux. Nous nous attacherons particulièrement à vérifier le bien fondé des interprétations phénoménologiques, si elles existent, et à relier de manière cohérente nos résultats dans le cadre d'un modèle général.

Dans un premier chapitre, les résultats expérimentaux de base seront rappelés. Nous insisterons particulièrement sur les points de vue contradictoires développés dans l'étude des KTN.

Les termes spécifiques ainsi que les bases théoriques essentielles à la compréhension de ce travail sont explicités dans le chapitre 2. Nous insisterons particulièrement sur la définition de la longueur de corrélation qui sera le fil conducteur de cette thèse.

Les résultats de diffusions de neutrons sur KTN sont exposés dans le chapitre 3, et interprétés dans le cadre du modèle de la coquille non linéaire.
Le chapitre 4 est dévolu à l'étude des spectres Raman. Nous nous focaliserons particulièrement sur l'évolution en température des intensités intégrées.
Dans un dernier chapitre en forme de conclusion, les résultats essentiels de cette étude sont rappelés. Un soin particulier sera apporté au développement d'une vue compréhensive des transitions de phase dans KTN

Table des matières

PRESENTATION DU SYSTEME $KTa_{1-x}Nb_xO_3$.

I. KNbO3 et KTaO3 3

2. KTN 10

APPROCHE THEORIQUE GENERALE.

I. Théorie élémentaire des transitions de phase 19

II. Les systèmes dilués. 30

COURBES DE DISPERSION DETERMINEES PAR SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE ET CALCUL DE DYNAMIQUE CRISTALLINE DANS $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (x=0.008 et 0.012).

A. Resultats experimentaux

I. Rappel: Diffusion de neutrons 37

II. Résultats expérimentaux. 39

- II.1. Préliminaires 39
- II.2. Etude du composé KTN x=0.012. 42
- II.3. Etude du composé KTN x=0.008. 48
- II.4. Conclusion.

III. Détermination de la longueur de corrélation. 54

- III.1. Expression de la longueur de corrélation. 54
- III.2. Application de la méthode de calcul au composé pur. 56
- III.3. Calcul des longueurs de corrélation dans KTN. 57
- III.4. La goutte d'eau et la transition dans KTN x=0.008. 62
- III.5. Que représente le paramètre d 63

IV. Les constantes élastiques 65

- IV.1. Définition et résultats existants. 65
- IV.2. Etude des constantes élastiques dans KTN 0.8% à 300K 66
- IV.3. Evolution en température des constantes élastiques 70

B. Calculs de dynamique cristalline

I. Ajustement des courbes de dispersion. 71

II. Calcul des vecteurs propres. 75

III. Interprétation des calculs de dynamique 79

- III.1. Evolution en température des courbes de dispersion. 79
- III.2. Origine du couplage entre les modes 80

IV. Conclusion à l'étude théorique. 81

C. Conclusion aux résultats neutroniques 82

INTERPRETATION DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIE RAMAN DANS $KTa_{1-x}Nb_xO_3$.

A. Résultats expérimentaux.

I. Evolution en température des spectres Raman dans KTN 7.6%. 85

II. Ajustement des pics Raman: une première approche de l'ordre précurseur. 89

III. Les intensités intégrées 90

IV. Résultats pour différentes concentrations. 92

V. Nécessité du traitement théorique. 93

B. Etude de la phase basse température.

I. Intensité intégrée des modes "durs" et paramètre d'ordre. 94

II. Intensité du mode mou (pic 1). 97

III. Conclusion 100

C. Etude de l'ordre précurseur (T>Tc).

I. Modèle pour le traitement de l'intensité Raman. 102

I.1. Considérations préliminaires et hypothèses de base. 102

I.2. L'intensité Raman induite par les défauts. 103

I.3. Profil des raies de second ordre: 106

I.4. Conclusion à l'étude théorique. 111

II. Ajustement des spectres de second ordre 112

II.1. Première évaluation des grandeurs 112

II.2. Ajustement des intensités intégrées dans KTN 2% 114

II.3. Evaluation de l'ordre précurseur dans KTN 7.6%. 120

III. Conclusion 122

D. Conclusion à l'étude par spectroscopie Raman

CONCLUSION:

NATURE DE LA TRANSITION DE PHASE DANS KTN 127

I. Résumé des résultats expérimentaux. 129

II. L'établissement de l'ordre dipolaire dans KTN. 131

III. Perspectives. 135

ANNEXE A: LE MODELE DE LA COQUILLE NON LINEAIRE.

1. Historique du modèle A1
2. Les paramètres du modèle de la coquille anisotrope. A2
3. Origine de la ferroélectricité dans les perovskites. A3
4. Application à KTN. A5

ANNEXE B: PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN ET EXPRESSION DES INTENSITES DIFFUSEES.

1. Spectroscopie Raman et polarisabilité électronique. B1
2. Expression des intensités Raman. B3
3. Intensité intégrée B6
4. Approximations B7

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

Chapitre 1:

Présentation du système dopé $KTa_{1-x}Nb_xO_3$.

Ce chapitre est une compilation de différents résultats expérimentaux sur les composés $KTaO_3$, $KNbO_3$, et $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN).
Après un rappel des caractéristiques fondamentales de $KTaO_3$ et $KNbO_3$, Nous montrerons rapidement les différents aspects de l'étude des transitions de phase sur le système mixte KTN en nous focalisant sur les interprétations avancées pour expliquer son origine et sa nature.

I. $KNbO_3$ et $KTaO_3$.

La structure pérovskite parfaite est de la forme ABO_3 (figure 1.1):

- A est un ion métallique mono ou divalent placé aux sommets du cube.
- B un ion tetra ou pentavalent situé au centre de la maille.
- Les oxygènes occupent les centres des faces.

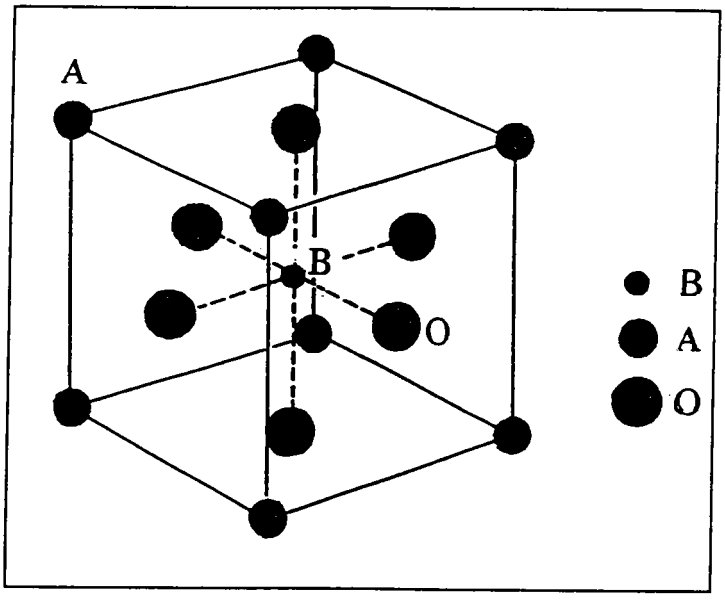

Figure 1.1: Structure pérovskite cubique ABO_3.

Lorsque les atomes sont ainsi positionnés la structure est cubique.
C'est le cas du niobate de potassium ($KNbO_3$) au delà de 703K. Lorsque la température diminue, on observe une séquence de trois transitions de phase ferroélectriques (*Fontana,* 1985).

703 K	Cubique-Quadratique (C-Q)
490 K	Quadratique-Orthorhombique (Q-O)
210 K	Orhorhombique-Rhomboédrique (O-R)

Chacune de ces transitions correspond à une distorsion de la maille élémentaire (figure 1.2).

Comès et al (1970) ont développé une approche intéressante des transitions de phase de $KNbO_3$ qu'il est utile de rappeler en la retraduisant quelque peu en termes de transitions dipôlaire et quadrupôlaire. Dans ce modèle, l'atome central de niobium est légèrement déplacé de façon statistique le long d'une diagonale du cube, et la symétrie de la phase est déterminée par la valeur moyenne du déplacement sur le cristal.

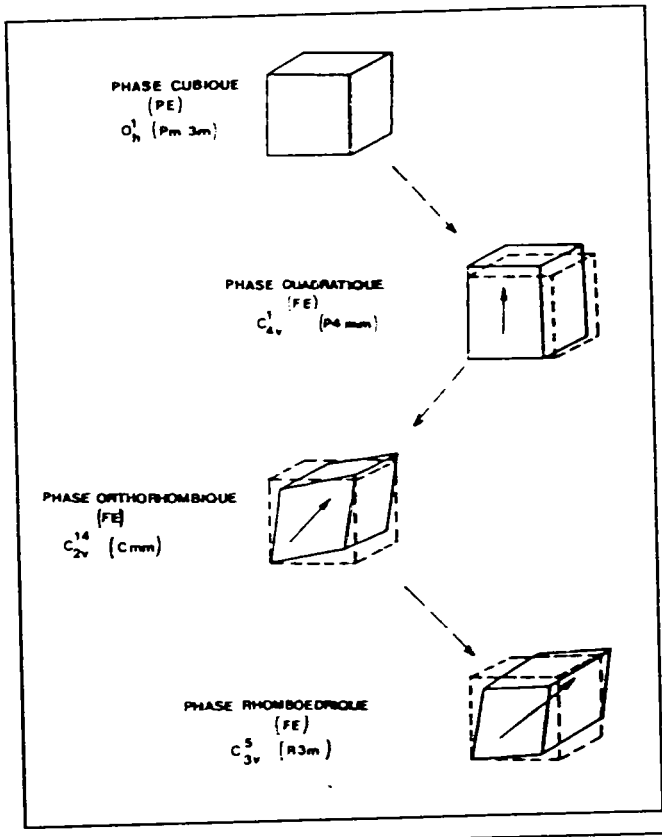

figure 1.2:

Séquence des transitions de phase dans $KNbO_3$. Les distorsions de la maille sont représentées par rapport à la structure cubique de référence. Les flèches indiquent la direction de l'axe polaire.

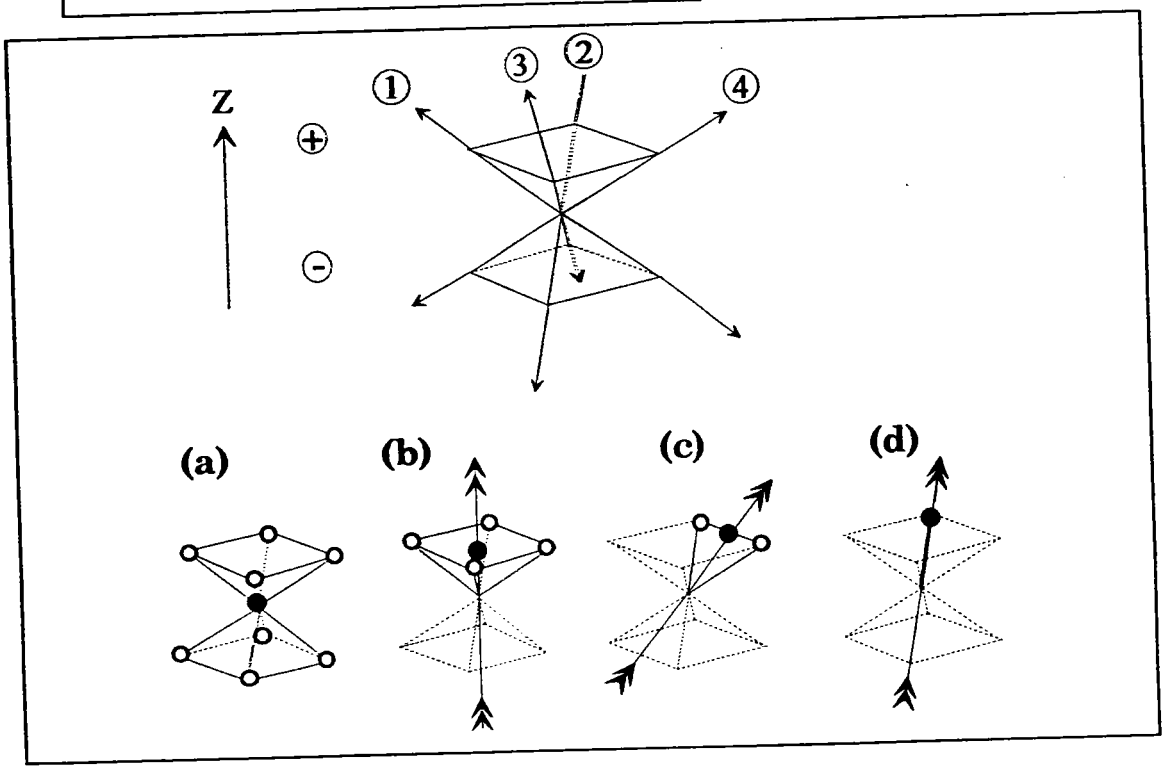

Figure 1.3:Structure des différentes phases de $KNbO_3$ selon le modèle de *Comès et al* [1970]. Les positions possibles (O), la valeur moyenne (●) ainsi que l'orientation de la polarisation sont représentées. Toutes les phases sont désordonnées à l'exception de la phase rhomboédrique.

Si le niobium est mobile, il peut sauter entre les différentes positions. En prenant comme référence l'axe z, sa position peut être repérée par un sens ⊕ ou ⊖ selon l'une des quatre directions <111> (figure 1.3). Deux types de mouvements sont à considérer

- Un mouvement "dipolaire" qui change z de ⊕ à ⊖ par exemple.
- Des sauts entre les quatre directions <111> qui laisse z inchangé, ce qui correspond à un mouvement "quadrupolaire".

Lorsque les huit positions sont équivalentes, le niobium est en moyenne au centre de la maille, et la symétrie est cubique (figure 1.3.a).

Considérons maintenant une transition dipolaire qui oriente tous les ions niobium dans le même sens, par exemple ⊕. Dans chaque cellule, le niobium est orienté selon l'axe ⊕ dans l'une des quatre directions <111>. Si ces quatre directions restent équivalentes, le déplacement moyen est orienté selon <001>, ce qui correspond à une symétrie quadratique (figure 1.3b).
Le passage à la phase orthorhombique est assuré par une transition quadrupolaire qui ne laisse équivalent que deux axes, par exemple ② et ④ (figure 1.3.c). Le moment dipolaire total est alors orienté selon <011> . La dernière transition quadrupolaire mène vers une phase ordonnée de symétrie rhomboédrique dans laquelle chaque niobium est orienté selon une direction <1,1,1> donnée (figure 1.3.d).
Dans ce modèle, les transitions sont de type <u>ordre-désordre</u> car induites par des relaxations du niobium entre des positions décentrées. Il faut remarquer que ces transitions peuvent également s'expliquer par un mécanisme purement <u>displacif</u> faisant intervenir la condensation en plusieurs étapes d'un mode mou triplement dégénéré (*Lines et Glass*, 1977).
Cet aperçu des transitions de phase de $KNbO_3$ montre qu'il est difficile d'attribuer formellement la transition à un mécanisme plutôt qu'à un autre. *Fontana* (1979, 1985) a montré qu'en réalité ces deux mécanismes interviennent et sont parfois difficiles à séparer.

La ferroélectricité n'est toutefois pas une propriété générale des oxydes pérovskites. Ainsi, la substitution du niobium par du tantale donne un produit, $KTaO_3$, qui reste cubique jusqu'à 0K.

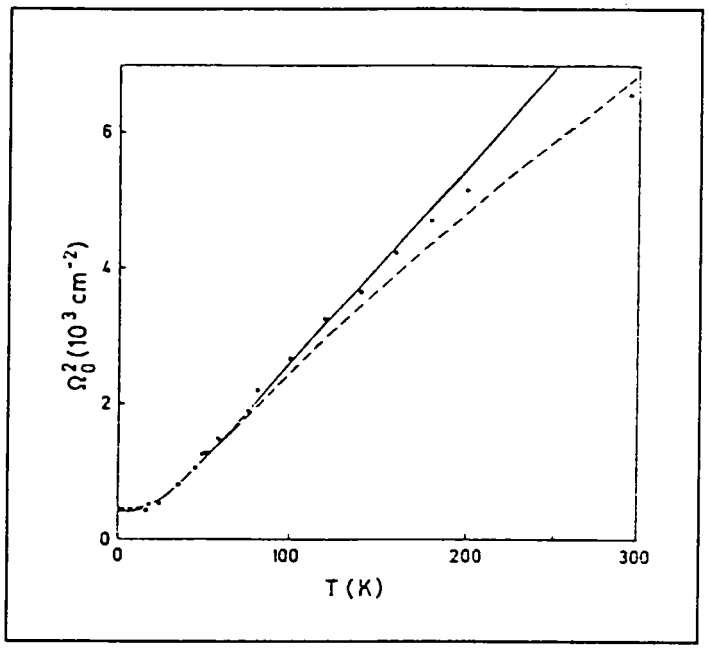

Figure 1.4: Evolution en fonction de la température du carré de la fréquence du mode mou en centre de zone dans $KTaO_3$. La ligne continue correspond à un ajustement à partir de la formule de Barrett (*Vogt et Uwe*, 1984).

La fréquence du mode TO_1 en centre de zone de Brillouin (CdZ) a été mesurée par différentes méthodes: Reflectivité infrarouge (*Miller et Spitzer*, 1963), diffusion Raman sous champ appliqué (*Fleury et Worlock*, 1967), diffusion de neutrons (*Shirane et al*, 1967, *Axe et al*, 1970), et spectroscopie hyper Raman (*Vogt et Uwe* 1984).

Tous les résultats montrent que le phonon TO_1 est un mode mou dont la fréquence diminue suivant une loi de Curie-Weiss[1] jusqu'à 50K environ (Figure 1.4). En dessous de cette température, les fluctuations quantiques empêchent la transition de s'établir, ce qui entraîne la stabilisation du mode mou en fréquence [2] (*Barrett* 1952, *Rytz* 1983, *Vogt et Uwe* 1984).

$KTaO_3$ possède les propriétés du composé s'approchant d'une transition de phase, mais il ne l'atteint jamais à 0K. Cela justifie son appellation de ferroélectrique "<u>naissant</u>".

Si $KNbO_3$ et $KTaO_3$ sont fondamentalement différents du point de vue des transitions de phase, ils présentent de nombreuses propriétés communes.

- Les fréquences de la plupart des phonons en centre de zone sont les mêmes dans les deux composés (*Kugel et al* 1986, et références dans l'article). La seule modification importante concerne le mode TO_1.
- Mis à part la branche transverse acoustique (TA) et le mode transverse optique le plus bas TO_1, les courbes de dispersion des autres phonons sont

[1] $\omega^2 \propto (T - T_c)$

[2] L'amplitude des fluctuations à 0K est du même ordre que la fluctuation induite par le mode mou.

identiques (*Currat et al*, 1985). Les calculs de dynamique cristalline effectués dans le cadre du modèle de la coquille non linéaire[3] ont montré qu'il est possible d'ajuster à la fois les courbes de dispersion de $KTaO_3$ et de $KNbO_3$ dans la phase cubique, en ne faisant varier qu'un seul paramètre sur les 16 que compte le modèle (*Fontana*, 1985, *Migoni et al*, 1976).

- Les mesures de diffusion de neutron effectuées sur $KTaO_3$ (*Axe et al*, 1970) et $KNbO_3$ (*Fontana*, 1985) ont montré une importante dépendance en température de la branche acoustique (figure 1.5).

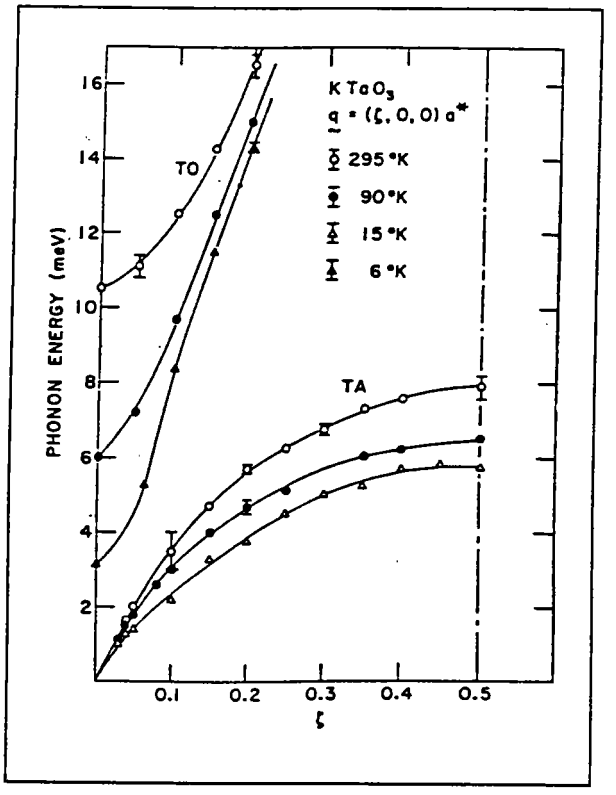

Figure 1.5:
Evolution en température des courbes de dispersion mesurées dans $KTaO_3$ selon la direction [00ξ].(d'après *Axe et al*, 1970)

- Des raies supplémentaires différentes des diffusions de second ordre classiques ont été observées dans la phase cubique dans $KTaO_3$ et $KNbO_3$ (*Fontana*, 1985, *Yacoby*, 1977).

Elles ont fait l'objet d'études attentives particulièrement sur $KTaO_3$.
Pour *Yacoby* (1977), une structure apparaît à une fréquence voisine de celle du mode mou (figure 1.6). Il l'a attribuée à des micro distorsions qui indiquent la perte locale de la symétrie cubique.

[3]Voir annexe A.

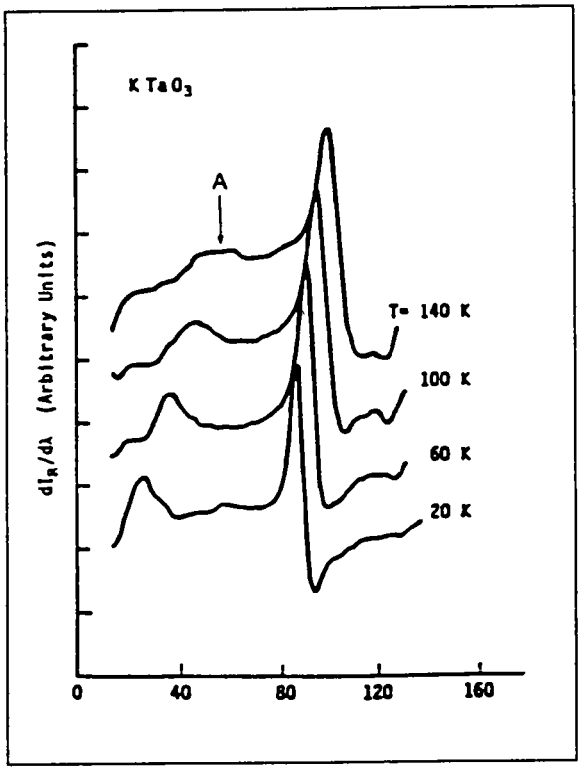

Figure 1.6: Spectre Raman différentiel de $KTaO_3$ (*Yacoby*, 1977)

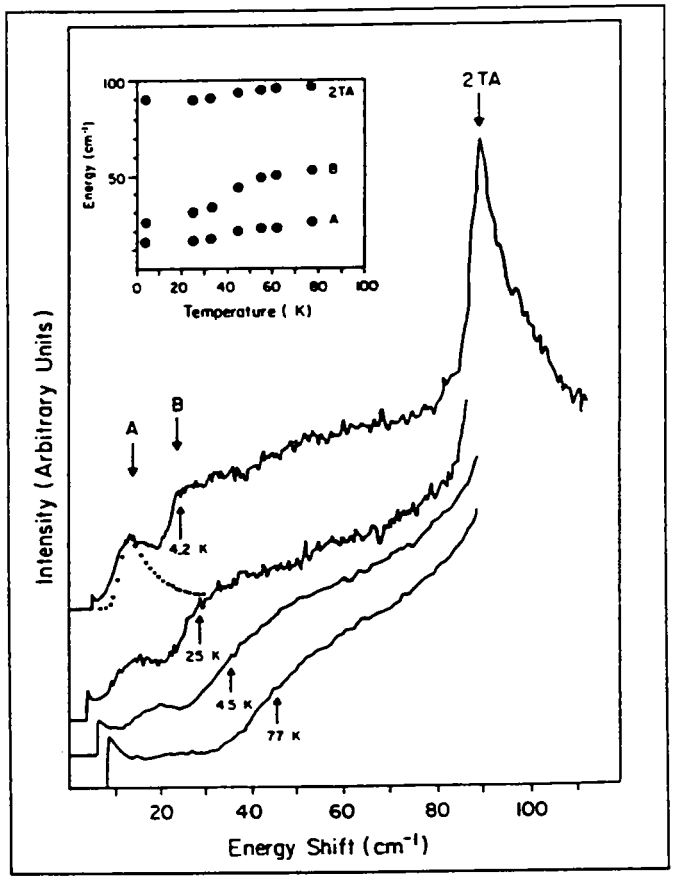

Figure 1.7: Evolution en température du spectre de diffusion Raman dans $KTaO_3$. Les fréquences du mode TO_1 sont indiquées par des flèches (*Prater et al*, 1981)

Prater et al (1981) ont montré qu'il existe en fait deux épaulements à basse fréquence dont l'origine pourrait être les phonons TA et TO_1 (figure 1.7).

Uwe et al (1985) ont également observé à 2K deux pics fins dont les fréquences correspondent à celles des phonons TO2 et TO4 (figure 1.8). Ils ont introduit le concept de micro régions polaires induites par la présence de défauts. Le grand mérite de leur étude est d'avoir évalué la taille de ces distorsions en analysant le spectre basse fréquence. Leur étude montre qu'il existe des régions d'environ 4 cellules de rayon dont la symétrie n'est pas cubique.

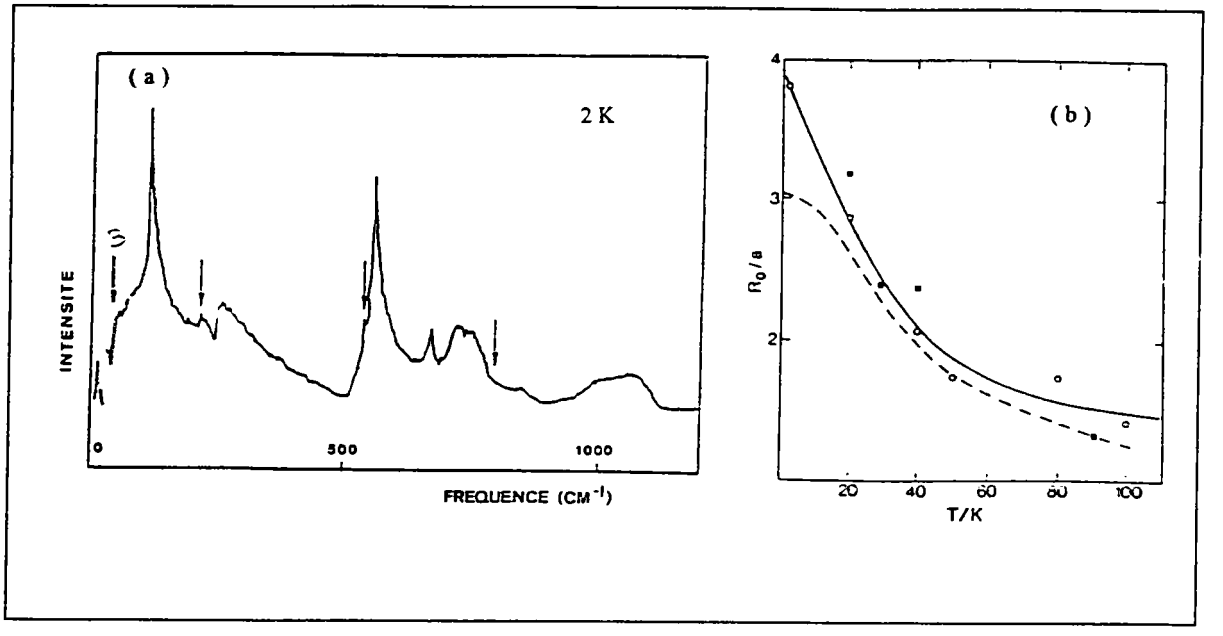

Figure 1.8:

a) Diffusion Raman de premier ordre à 2K dans $KTaO_3$.

b) Taille des micro régions polaires en fonction de la température.

(D'après *Uwe et al.* 1986)

Nous pourrions également rapporter les travaux très intéressants de *Vogt* (1990, 1991) dans ce domaine. Ces différentes études montrent une caractéristique importante de $KTaO_3$. Qu'elles soient interprétées en terme de micro régions ferroélectriques (*Uwe et al* 1985), de clusters polarisés (*Höchli et al* 1979) ou de micro distorsions (*Yacoby*, 1977), les mesures de diffusion de la lumière montrent une perte locale de la symétrie cubique à basse température dans $KTaO_3$ pur.

La simple comparaison de $KTaO_3$ et $KNbO_3$ résume à elle seule le rôle fondamental des oxydes pérovskites dans la compréhension de la ferroélectricité. D'un coté, $KNbO_3$ montre une séquence de trois transitions de phase, alors que $KTaO_3$ reste cubique jusqu'à 0K. La substitution du niobium par un ion de taille voisine (le tantale) ne modifie pas foncièrement les courbes de dispersion, mais inhibe totalement le développement des transitions de phase.

Il est alors particulièrement intéressant d'étudier l'établissement et la nature des transitions de phase pour un composé mixte contenant à la fois du niobium et du tantale: La solution solide $KTa_{1-x}Nb_xO_3$, ou, en abrégé KTN.

2. KTN.

a. Diagramme de phase.

Le diagramme de phase des solutions solides de KTN basé sur les résultats de *Triebwasser* (1959), *Todd* (1969), *Perry et al* (1976) et *Höchli et al* (1977) est représenté sur la figure 1.9.

Pour des concentrations supérieures à x=0.05 (5%), on retrouve la séquence des trois transitions de $KNbO_3$. La température de la première transition de phase (C-Q) suit une loi linéaire:

$$T_c = 676x + 32 (K)$$

Pour des concentrations plus faibles, le passage de la phase cubique à la symétrie rhomboédrique se fait par l'intermédiaire d'une seule transition dont la température est donnée par la loi empirique $T_c = 276\sqrt{x - x_c}$, avec la concentration critique $x_c = 0.008$ (*Höchli et al*, 1977). En dessous de 0.8%, les fluctuations quantiques empêchent l'établissement de la transition, et le cristal reste cubique jusqu'à 0K.

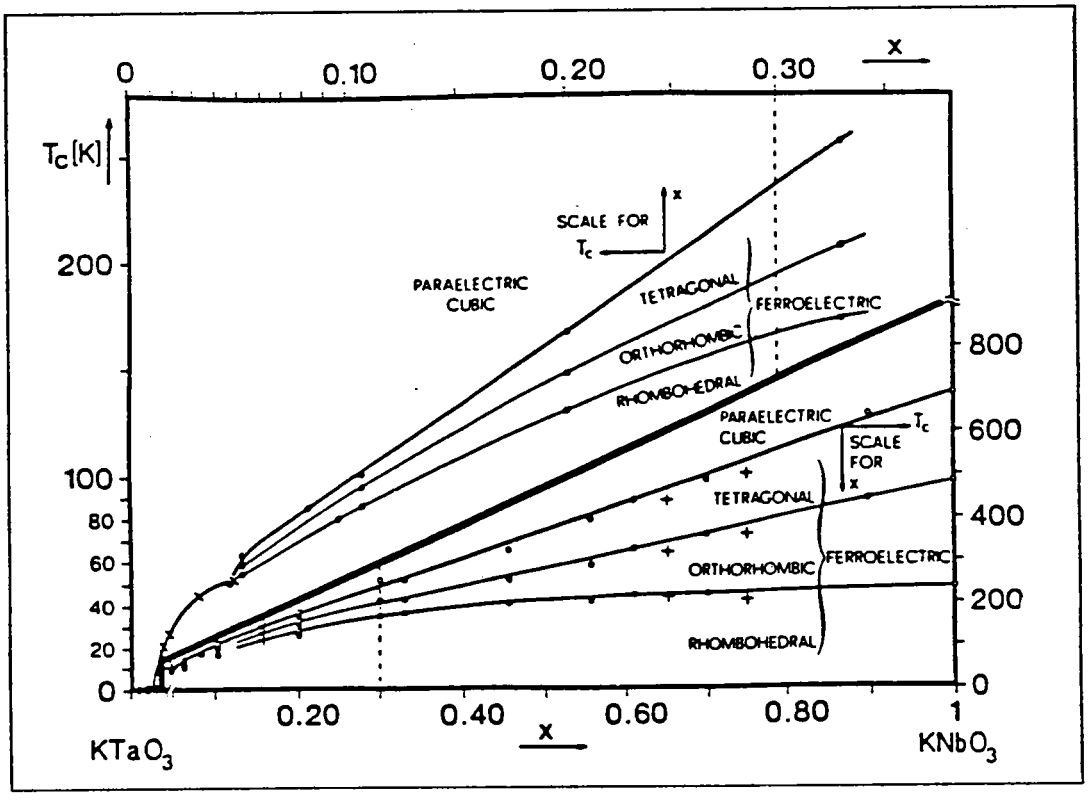

Figure 1.9: Diagramme de phase de KTN (*Rytz*, 1983).

Les points expérimentaux O,●,+ et × proviennent respectivement de *Triebwasser (1959), Todd (1969), Perry et al (1970)*, et *Höchli et al (1977)*.

b. Résultats expérimentaux.

De nombreuses études ont contribué à évaluer les propriétés des KTN. Il n'est pas question d'en donner une revue complète, mais uniquement de rappeler les résultats expérimentaux essentiels pour les concentrations inférieures à 0.1 (10%).

Le comportement en température de la constante élastique C_{11} a été étudié pour de faibles concentrations de niobium (*Rytz et al*, 1983). En dessous de x=0.009 aucun minimum n'est obtenu, ce qui correspond à l'absence de transition de phase (figure 1.10).

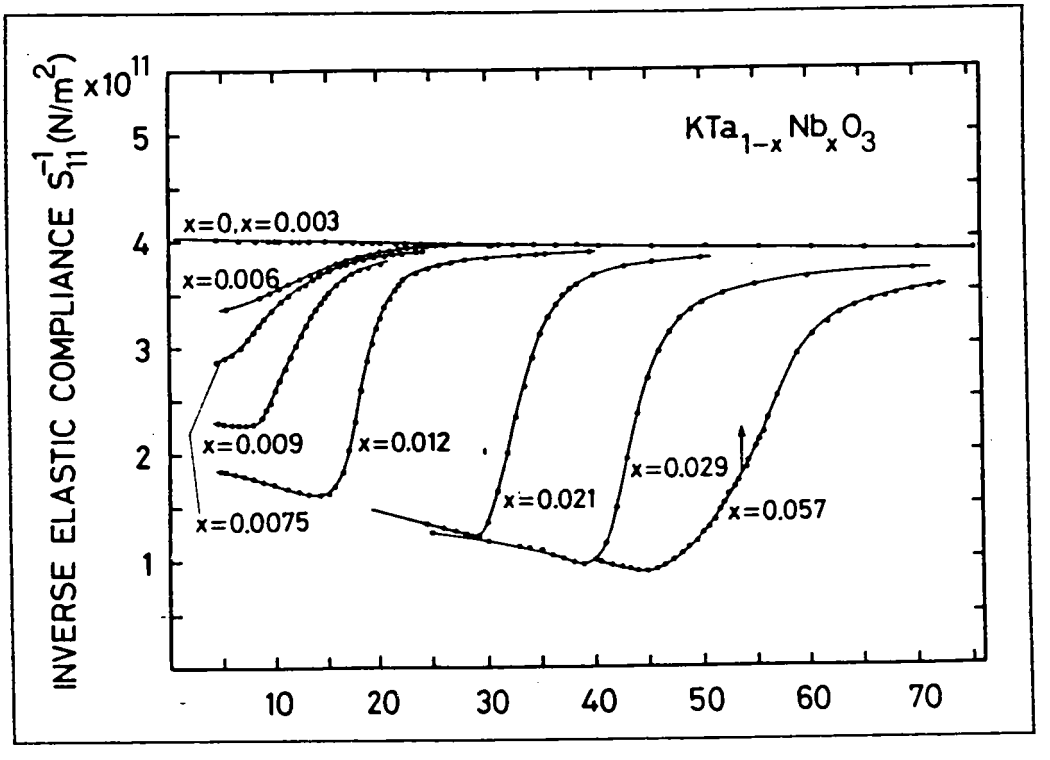

Figure 1.10

Dépendance en température de la constante élastique C_{11} en fonction de la concentration x.

(D'après *Rytz et al*, 1983)

La polarisation spontanée mesurée par *Boatner et al* (1977) varie fortement en fonction de la concentration de défauts (figure 1.11). A titre de comparaison, la polarisation mesurée dans la phase orthorhombique de $KNbO_3$ est de $410 mC/m^2$, alors qu'elle est d'environ $12 mC/m^2$ pour le composé KTN avec x=0.02.

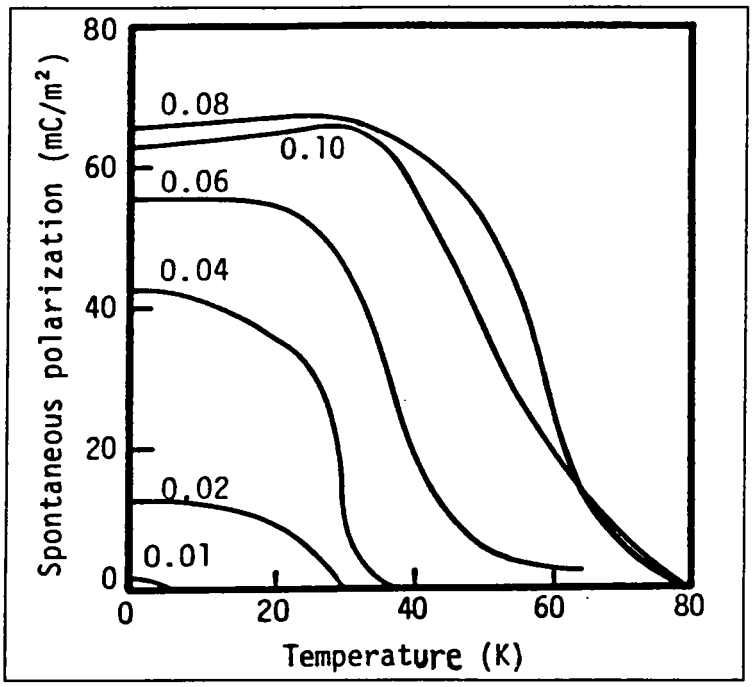

Figure 1.11
Variation en température de la polarisation spontanée selon la concentration x de niobium (*Boatner et al*, 1977)

Les mesures Raman (*Prater et al*, 1981) et hyper Raman (*Kugel et al*, 1984) montrent que la transition de phase est ferroélectrique pour les faibles concentrations (x<0.05). Du fait de l'évolution critique du mode TO_1, ces auteurs ont conclu à un mécanisme displacif. Au contraire, les mesures diélectriques indiquent que la transition ferroélectrique présente plutôt un caractère ordre-désordre (*Maglione et al*, 1989).

Voici approximativement la situation de la recherche lorsqu'en 1984, *Samara* met en évidence un nouvel effet dans un cristal de KTN contenant 2% de niobium (x=0.02). Il étudie l'évolution en température de la réponse diélectrique aux faibles fréquences en appliquant une pression hydrostatique importante (jusqu'à 10kbars). Ses résultats, reportés figure 1.12 montrent une figure typique des verres dipolaires. Comme la réponse diélectrique dépend fortement de la fréquence de mesure, elle n'est pas associée à un phénomène statique, mais plutôt à un processus relaxationnel à basse fréquence.

Pour expliquer ses résultats, il suppose que le niobium est décentré à haute température, et qu'il relaxe entre des positions équivalentes. A basse température, les ions Nb se gèlent dans une phase qui ne présente qu'un ordre à courte portée.
Samara conclut donc à l'absence de transition de phase ferroélectrique pour des concentrations x<C.02, et au caractère vitreux de la phase basse température.

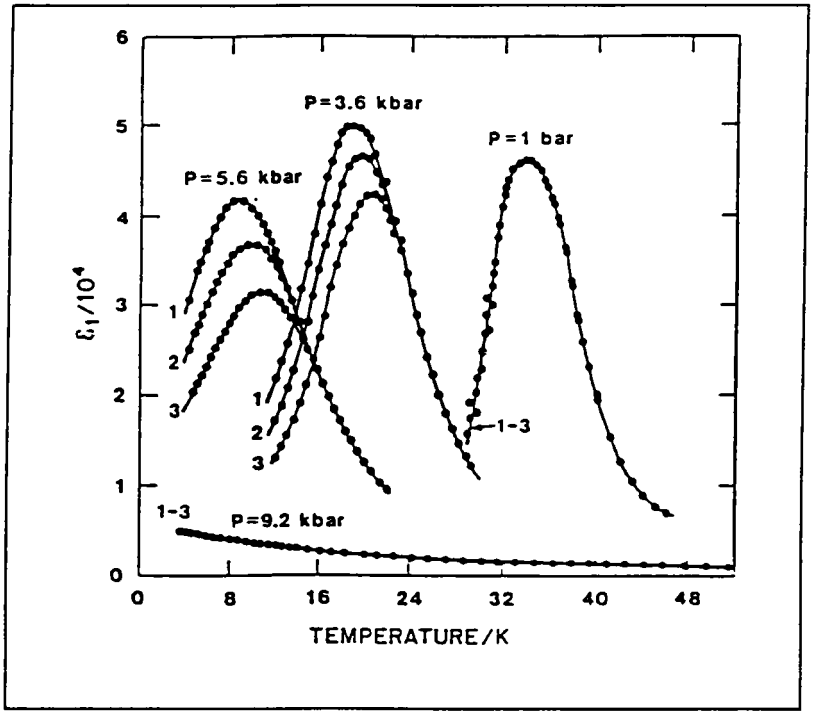

Figure 1.12: Evolution de la constante diélectrique réelle en fonction de la température et de la pression dans KTN 2%. Les fréquences de mesure sont:
1: 10^2 Hz
2: 10^4 Hz
3: 10^6 Hz
(*Samara*, 1984)

Cette hypothèse semble confirmée par les mesures de rayons X (*Gehring et al,* 1992). Aucun changement de structure n'est détecté aux concentrations inférieures à x=0.06 L'existence d'une diffusion quasi élastique en spectroscopie Raman et Brillouin (*Chase et al* 1985, *Lee et al* 1985, *Lyons et al* 1986 et 1991) semble confirmer la présence d'un désordre dynamique dans le domaine du GHz (10^9 Hz). *Lyons et al* (1991) ont observé une relaxation haute fréquence dans les cristaux de KTN faiblement dopés (x=0.009 et 0.012), mais trouve parallèlement des évidences d'un ordre longue portée ce qui contredit les hypothèses de *Samara.*
Les aspects vitreux et ferroélectrique sont observés simultanément par mesures de biréfringence linéaire (*Kleemann et al,* 1985).
L'étude de la réponse diélectrique montre que la phase basse température reste ferroélectrique aux faibles concentrations (x=0.02) (*Maglione et al,* 1987, *Fontana et al,* 1993)

Les mesures de diffusion Raman ont mis en évidence l'apparition de raies supplémentaires dans la phase cubique. Un pic quasi élastique et une raie attribuée au mode mou d'une part, et des pics dont les fréquences correspondent à celles des phonons TO_2 et du TO_4 d'autre part (*Fontana et al* 1990, *Toulouse et al* 1992, *DiAntonio et al* 1993). Ces résultats indiquent le caractère désordonné de la phase basse température ferroélectrique pour les faibles concentrations.

Des sonde locales ont également été utilisées pour caractériser le comportement des différents ions dans les KTN. Le temps de relaxation spin-réseau T_1^{-1} des ions ^{93}Nb, ^{181}Ta, et ^{39}K dans $KTaO_3$ et $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (x=0.021) a fait l'objet de mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) par *Van der Klink et al* (1986) et *Rod et al* (1988). Les temps de relaxations de tous les ions passent par un minimum relatif à 41K (figure 1.13).

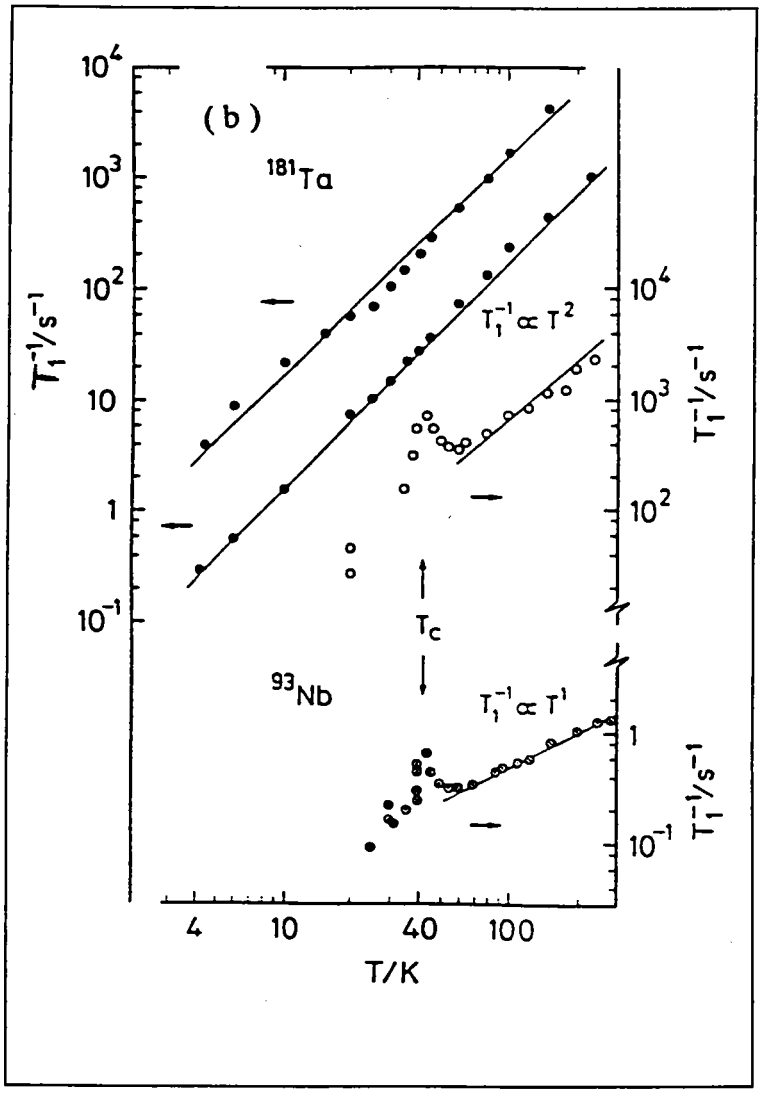

Figure 1.13: Temps de relaxation spin-réseau T_1^{-1} des noyaux ^{181}Ta et ^{93}Nb mesurés dans $KTaO_3$ et dans KTN avec x=0.021 pour lequel Tc=41K. (La fréquence de Larmor est indiquée entre parenthèses).

^{181}Ta (40.7 MHz)

• $KTaO_3$ pur.

○ KTN avec x=0.021

^{93}Nb (83.1 MHz)

⊗ KTN avec x=0.021

(*Rod et al, 1988*)

Cette anomalie est attribuée à une transition vers une phase ferroélectrique ordonnée. Le comportement particulier de la relaxation des ions ^{181}Ta dans la phase basse température a amené ces auteurs à suggérer que seule une fraction des tantales est décentrée dans la phase basse température, et que la polarisation n'est pas uniforme dans le cristal (*Rod et Van der Klink*).

c. Conclusion

Les résultats de spectroscopie Raman comme les mesures de RMN montrent le rôle essentiel des effets de polarisations sur les transitions de phase du système KTN.

De nombreuses questions restent sans réponses. Elles concernent à la fois:

- Les rôles respectifs des ions Nb et Ta dans l'établissement de la transition de phase.
- Le mécanisme de la transition (displacif ou ordre-désordre)
- La nature de la phase basse température.

Ces différentes questions sont schématisées sur le graphe 1.14, et l'objectif du travail présenté ici est de répondre au moins à certaines d'entre elles.

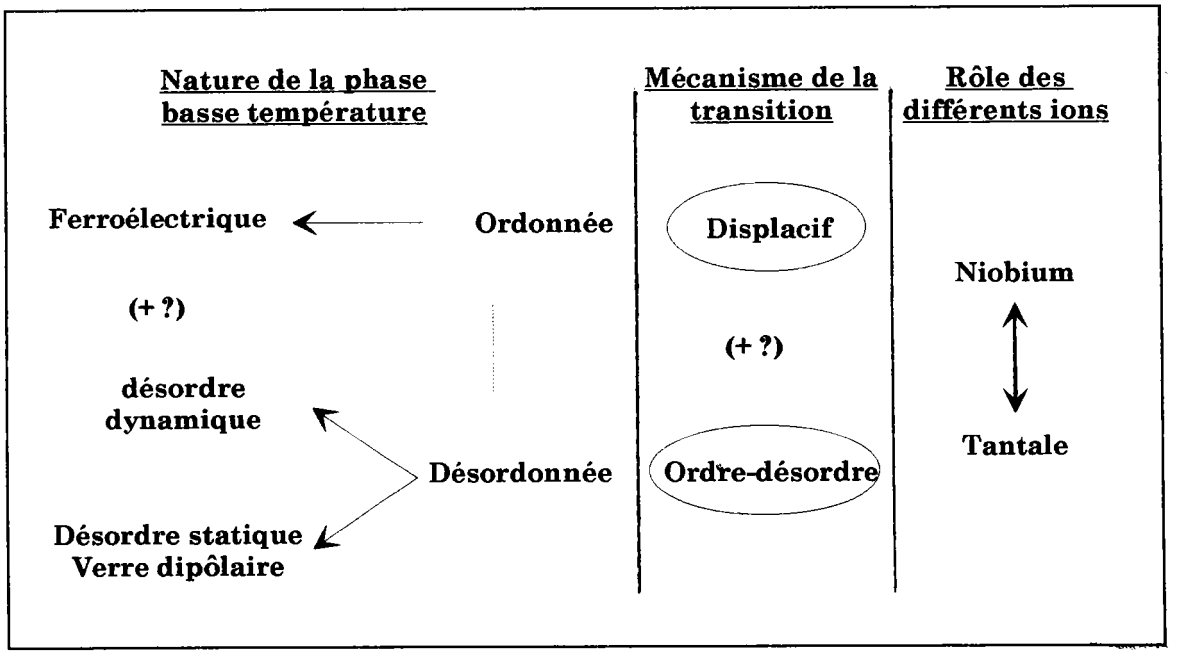

Figure 1.14: Questions ouvertes sur le système KTN.

Chapitre 2

Approche théorique générale

L'objet de ce chapitre est de rappeler les fondements théoriques nécessaires à l'étude des transitions de phase de KTN.
Après une approche qualitative des mécanismes entraînant une transition de phase, une définition précise des grandeurs essentielles que sont la longueur de corrélation et la susceptibilité sera donnée.
Dans une seconde partie, nous nous intéresserons plus spécifiquement à la problématique des systèmes dilués.

I. Théorie élémentaire des transitions de phase.

I.1. Prémices: Hamiltonien et potentiel d'interaction.

L'Hamiltonien d'un système s'écrit comme la somme des contributions électroniques, ioniques et des termes d'interaction (*Lines et Glass*, 1977):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ions}} + \mathcal{H}_{\text{électrons}} + \mathcal{H}_{\text{électrons-ions}}$$

Dans l'approximation adiabatique, le mouvement des électrons peut toujours suivre celui des ions, donc les termes relatifs aux électrons peuvent s'exprimer en fonction des coordonnées des ions

L'Hamiltonien effectif est alors la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \ldots)$$

où $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$ sont les positions des ions dans le cristal, et p_i le moment associé à l'ion i. En définissant le déplacement ξ_l et le moment π_l en fonction des déplacements $\mathbf{q}_{l\kappa}$, des moments $\mathbf{p}_{l\kappa}$ associés à l'ion κ de cette cellule,

$\xi_l = \sum_\kappa m_\kappa \mathbf{u}_{l\kappa} \times \mathbf{q}_{l\kappa}$, et $\pi_l = \sum_\kappa \mathbf{u}_{l\kappa} \times \mathbf{p}_{l\kappa}$, où $\sqrt{m_\kappa}.\mathbf{u}_{l\kappa}$ est la composante κ du vecteur propre normalisé obeissant à la relation $\sum_\kappa m_\kappa . \mathbf{u}_{l\kappa}\mathbf{u}_{l\kappa} = 1$

L'Hamiltonien du système de N cellules devient

$$\mathcal{H} = \sum_l \frac{1}{2}\pi_l^2 + V(\xi_1 \ldots \xi_N)$$

Le potentiel se sépare en une partie propre à la cellule $V(\xi_l)$ et un potentiel d'interaction entre les cellules. On obtient alors:

$$\mathcal{H} = \sum_l \frac{1}{2}\pi_l^2 + \sum_l V(\xi_l) - \frac{1}{2}\sum_{ll'} v_{ll'}\xi_l\xi_{l'}$$

Considérons que le potentiel admet deux minima en $\pm\xi_0$ séparés par une barrière Δ. Plusieurs cas de figure sont possibles.

α) $T >> \Delta$.

L'énergie thermique est très supérieure à la barrière de potentiel, et la particule ne voit pas les minima. Le mouvement de la particule l est déterminé à partir de la forme classique de l'équation du mouvement:

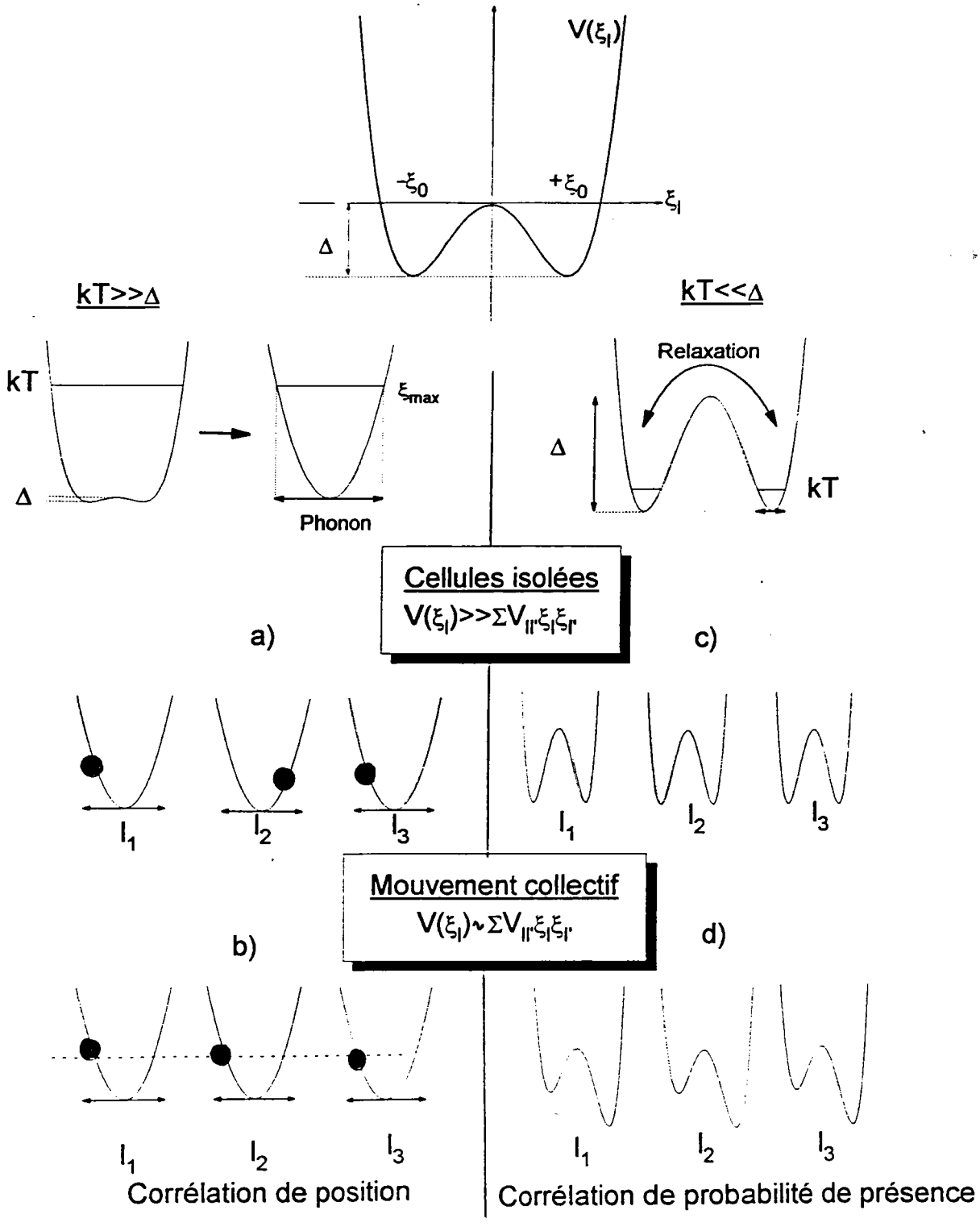

Figure 2.1:
Dynamique d'un système de particules isolées ou corrélées.
Cas de l'oscillateur et du relaxateur.

$$\ddot{\xi}_l = -\frac{d}{d\xi_l}\left[V(\xi_l) + \sum_{l'} v_{ll'}\xi_l\xi_{l'}\right],$$

ce qui correspond à une fluctuation autour de la valeur moyenne.

Si $V(\xi_l) >> \sum_{l'} v_{ll'}\xi_l\xi_{l'}$, le potentiel intracellulaire est bien supérieur au potentiel d'interaction. Le mouvement de la particule l dans son puits est déterminé uniquement par le potentiel local, et il n'y a pas de corrélations avec le mouvement des autres cellules (Figure 2.1a).
La particule peut se mouvoir au fond du puits indépendamment des autres cellules à une fréquence propre dite de particule isolée. Le mouvement est continu, et parcourt toutes les valeurs de ξ entre $+\xi_{max}$ et $-\xi_{max}$. Cette oscillation correspond à un <u>phonon</u>.

Si le couplage entre les cellules ne peut plus être négligé, $(V(\xi_l) \approx \sum_{l'} v_{ll'}\xi_l\xi_{l'})$, il est évident que la position de la particule l à un instant t dépend des positions $\xi_{l'}$ dans les autres cellules. Il existe alors une corrélation spatiale entre les différentes particules (Figure 2.1b), et le mouvement devient collectif. Du fait de l'interaction avec les cellules voisines, le mouvement est freiné, et sa fréquence propre diminue.

β) $T << \Delta$.
Considérons maintenant le cas ou la barrière de potentiel est très supérieure à la température. Les fluctuations thermodynamiques ne permettent pas à la particule de sauter d'un puits à l'autre. La particule est donc localisée en $\pm\xi_0$.
Des fluctuations thermodynamiques existent toujours autour de la valeur moyenne $\pm\xi_0$. En développant ξ_l autour de $S_l = \pm\xi_0$ nous retombons dans le cas précédent d'une oscillation de la particule au fond du puits.
Comme les fluctuations thermiques sont petites par rapport à la valeur moyenne, la dynamique de la particule entre les puits est uniquement déterminée par le terme d'interaction de l'Hamiltonien. Dans ce cas, l'évolution temporelle est déterminée par l'équation maîtresse (master equation) qui relie les probabilités de saut aux probabilités de présence. Il est impossible de raisonner en terme de position pour la particule, mais uniquement en terme de probabilité de présence.

La résolution de cette équation montre que les sauts entre les minima correspondent à une dynamique relaxationnelle (fréquences propres imaginaires).
Lorsque les cellules sont isolées, les deux puits sont équivalents, et la probabilité de présence dans les deux puits est identique. Chaque particule relaxe indifféremment des autres à une fréquence de particule isolée τ_{pi}^{-1} (figure 2.1.c). Si par contre l'interaction entre les différentes cellules est importante, les probabilités de présence dans les puits ne restent pas équivalentes. L'un des puits devient plus probable, les positions des particules deviennent corrélées et leur fréquence de relaxation diminue (figure 2.1.d). Il ne s'agit plus ici de corrélation de position, mais d'une corrélation de probabilité de présence (cf. *Toudic et al*, 1992).

Cette première description qualitative résume à elle seule l'approche théorique des transitions de phase. Il est implicite que lorsque la corrélation entre les différentes cellules devient très importante par rapport au potentiel intracellulaire, les propriétés à grande échelle ("macroscopique") du cristal peuvent être modifiées. Les différents modèles développés pour l'étude des transitions de phase impliquent toujours une évolution en température de l'un ou l'autre paramètre. Cela peut être soit un abaissement du potentiel intracellulaire (transitions displacives), soit une augmentation du potentiel d'interaction (transition ordre-désordre).

I.2. La longueur de corrélation.

I.2.a. Introduction.

La transition de phase ferroélectrique est toujours induite par des mécanismes collectifs mettant en jeu un grand nombre de cellules unités. A partir de la description précédente, il est clair qu'à la transition de phase la fonction de corrélation diverge, et les particules occupent la même position dans toutes les cellules. Comme dans le même temps, la fréquence du mouvement tend vers zéro, les particules sont gelées à une position correspondant à celle de la phase basse température.
Ainsi, la transition displacive est caractérisée par une oscillation continue qui se gèle dans une position qui minimise l'énergie totale du cristal.
Au contraire, la transition ordre-désordre peut être vue comme une levée de dégénérescence entre des positions équivalentes.

Dans les deux cas pourtant, l'ordre ne vas pas s'établir instantanément à une température donnée. Aux températures supérieures à la transition, seules quelques cellules sont corrélées, et ce n'est que progressivement que la corrélation augmente pour diverger à la transition de phase. Le terme corrélation signifie que les déplacements d'un certain nombre de cellules sont (presque) identiques. Cela ne signifie pas que l'orientation de ce groupe de cellules est effectivement celle qui sera choisie dans la phase ferroélectrique. En effet, tant que la phase reste paraélectrique, il doit y avoir autant d'amas corrélés dans une direction qu'une autre. Cette corrélation décrit donc les fluctuations du déplacement autour de la valeur moyenne, et elle permet l'existence de distorsion dont la symétrie est différente de celle de la phase macroscopique. Notons que ces fluctuations corrélées ne sont pas uniquement présentes aux températures supérieures à la transition. Elles existent également dans la phase ferroélectrique ou elles sont à l'origine de la destruction de la phase ordonnée.
Cela nous amène tout naturellement à définir un paramètre décrivant l'établissement progressif de l'ordre à l'approche de la transition de phase: la longueur de corrélation.

I.2.b. L'approximation des grandes longueurs d'onde.

Le potentiel intracellulaire peut être choisi sous la forme préconisée par Landau (Ginzburg et al, 1983)

$$V(\xi_l) = \frac{a}{2}\xi_l^2 + \frac{B}{4}\xi_l^4 \qquad (2.1)$$

En exprimant différemment l'énergie d'interaction, le potentiel total s'exerçant sur la cellule l devient:

$$V^{eff}(\xi_l) = \frac{a - v_0}{2}\xi_l^{\,2} + \frac{B}{4}\xi_l^{\,4} + \sum_{l'} v_{ll'}(\xi_l - \xi_{l'})^2 \text{, avec } v_0 = \sum_{l'} v_{ll'}$$

Si ξ_l varie peu sur un grand nombre de cellules, le déplacement en $r' = r_{l'}$ peut être exprimé en développant ξ en série de Taylor autour de $r = r_l$.

$$\xi(r') = \xi(r) + (r - r')\frac{d\xi(r)}{dr}$$

Cette approximation, qui suppose le milieu continu, n'est valable qui si la distance sur laquelle on a un retournement du déplacement de $+\xi$ à $-\xi$ est très supérieure au paramètre de maille.

Le potentiel effectif devient alors

$$V^{eff}[\xi(r)] = \frac{A}{2}\xi(r)^2 + \frac{B}{4}\xi(r)^4 + \frac{D}{2}[\nabla\xi(r)]^2 \qquad (2.2)$$

où le paramètre $D = \sum_{r'} v_{rr'}(r-r')^2$ est dans la plupart des cas supposé constant en température.

Avec cette approximation, les contributions des différentes cellules sont découplées, et le problème à N corps est ramené à un problème à une seule particule.

Nous voulons évaluer les fluctuations de la variable ξ, ou plus exactement l'étendue spatiale des fluctuations. Pour décrire l'évolution des fluctuations en fonction de la distance, nous pouvons calculer

$$g(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \langle\xi(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}')\rangle - \langle\xi(\mathbf{r})\rangle\langle\xi(\mathbf{r}')\rangle \qquad (2.3)$$

Cette fonction, dite de corrélation, décrit les corrélation de déplacements en fonction de la distance. Dans cette formule, les crochets signifient qu'il faut utiliser la moyenne thermodynamique sur toutes les valeurs possibles des déplacements. Dans la phase paraélectrique, $\langle\xi(\mathbf{r})\rangle = 0$, et le déplacement $\xi(\mathbf{r})$ représente les déviations par rapport à l'équilibre. Une méthode élégante pour mener à bien le calcul de $g(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ est d'exprimer les fluctuations en fonction de leur transformée de Fourier $\xi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{q}}\xi_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{qr}}$, et d'évaluer le carré moyen $g(\mathbf{q})$ des composantes de Fourier des fluctuations:

$$g(\mathbf{q}) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{r}} g(\mathbf{r})\exp(-i\mathbf{qr}) = \langle\xi_{\mathbf{q}}\,\xi_{-\mathbf{q}}\rangle$$

Dans ces expressions, N est le nombre de cellules du cristal, et on utilise la relation de fermeture $\sum_{\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}} = \begin{cases} N & \text{si } \mathbf{q} = \mathbf{q}' \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$.

La probabilité d'une fluctuation de se produire est proportionnelle à la variation d'énergie $\Delta\mathcal{H}$ qu'elle induit par rapport à l'état d'équilibre. En se limitant au deuxième ordre des fluctuations, ceci s'écrit

$$\Delta\mathcal{H} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\xi_{\mathbf{k}}\xi_{-\mathbf{k}}(A + Dk^2)$$

g(**q**) s'obtient alors en intégrant sur tous les déplacements possibles

$$g(\mathbf{q}) = \frac{1}{Z}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{\mathbf{q}}^{\,2} \times \exp^{-\frac{\Delta H}{k_B T}} \times (\prod_{\mathbf{k}} d\xi_{\mathbf{k}}),$$ où Z est la fonction de partition.

On obtient finalement

$$g(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{D} \times \frac{1}{r_c^{-2} + q^2}, \text{ avec } r_c = \sqrt{D/A}. \qquad (2.4)$$

Par transformation de Fourier inverse, g(**r**) s'écrit:

$$g(\mathbf{r}) = \langle P(\mathbf{r})^2 \rangle \frac{\exp(-r/r_c)}{r}$$

Cette expression nous éclaire sur la nature du paramètre r_c introduit précédemment. Il impose la décroissance de l'exponentielle, et donc la portée des corrélations. C'est la <u>longueur de corrélation</u> du système. Plus la longueur de corrélation est importante, plus la déformation est étendue.
Un point crucial qui n'a pas encore été abordé concerne l'amplitude des fluctuations. La divergence spatiale des fluctuations traduit la domination des fluctuations "critiques" de grande longueur d'onde sur toutes les autres. Cela explique la divergence du carré moyen de l'amplitude des fluctuations au vecteur d'onde critique $q_{crit}=0$.

Il est important de revenir sur l'approximation de départ. Nous avons imposé que la longueur d'onde de la fluctuation soit grande par rapport à la distance (l-l') sur laquelle s'effectue la sommation. Si la longueur d'onde de la lumière est λ, cette approximation devient:

$$r_c << \lambda,$$

ou de manière équivalente (*Lines et Glass*, 1977, *Vogt*, 1990)

$$r_c << \frac{1}{q}, \text{ soit } q \times r_c << 1 \qquad (2.5)$$

La longueur de corrélation traduit simplement la continuité spatiale des fluctuations, et elle impose d'une certaine manière une rigidité au réseau. L'expression des fluctuations a été au départ appliquée à l'écoulement des fluides par Ornstein et Zernike en 1916. De nombreux auteurs ont appliqué cette formule "classique" dite de Ornstein-Zernike aux composés ferroélectriques.

I.3. Les susceptibilités.

I.3.a. Introduction.

Comme nous l'avons vu précédemment, une transition de phase s'accompagne toujours de la divergence des fluctuations pour un certain vecteur d'onde "critique" q_{cr}. Dans le cas des transitions ferroélectriques, $q_{cr}=0$, ce qui correspond à une déformation homogène. La divergence des fluctuations pour ce vecteur d'onde traduit alors simplement la prédominance des fluctuations à q_{cr} sur toutes les autres, pour imposer la déformation correspondant à la symétrie de la phase basse température. Cette déformation, dont le caractère est statique, ne suffit pas à elle seule à expliquer la transition de phase. En effet, pour qu'il y ait changement de symétrie, il est nécessaire non seulement que l'étendue de la déformation soit grande, mais également que son temps de persistance soit important. Ce dernier point nous amène tout naturellement à nous intéresser au comportement dynamique du système.

I.3.b. Susceptibilité dynamique et statique.

L'ensemble des propriétés critiques peut être décrit en termes de réponse du cristal à un champ h, c'est à dire la susceptibilité.
Considérons le cas général où le champ s'exerçant sur une cellule l se décompose en une partie statique h_l et une composante dynamique $\delta h_l \exp(-i\omega t)$.
La susceptibilité généralisée décrit la réponse linéaire de la polarisation (paramètre d'ordre) à la composante alternative δh_l:

$$\chi(\mathbf{q},\omega)=\frac{\delta\langle\xi(\mathbf{q})\rangle}{\delta h(\mathbf{q})}$$

- Le mouvement d'une particule au fond d'un puits correspond à un mouvement oscillatoire, et sa susceptibilité est celle de l'<u>oscillateur harmonique amorti</u>.

$$\chi''(\mathbf{q},\omega)=\chi(\mathbf{q})\frac{\Gamma\Omega_{\mathbf{q}}^2.\omega}{(\Omega_{\mathbf{q}}^2-\omega)^2+\Gamma^2\omega^2} \qquad (2.6)$$

où Ω_q est la fréquence propre du mode sans amortissement et Γ l'amortissement supposé constant. La réponse du paramètre d'ordre au champ local statique $\chi(\mathbf{q})$ est appelée susceptibilité statique inhomogène:

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\partial\langle\xi(\mathbf{q})\rangle}{\partial h(\mathbf{q})},$$

Elle est reliée à la susceptibilité dynamique par la relation

$$\chi(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\mathbf{q},\omega)}{\omega} d\omega .$$

- Le mouvement de la particule entre les deux puits obéit à une dynamique relaxationnelle déterminée par l'équation maîtresse. Sa susceptibilité dynamique est décrite par la formule de Debye

$$\chi''(\mathbf{q},\omega) = \chi(\mathbf{q}) \frac{\nu_q . \omega}{\nu_q^{\,2} + \omega^2} \qquad (2.7)$$

où ν_q est la fréquence de relaxation d'une chaîne de spin au vecteur d'onde $\mathbf{q}$, et la susceptibilité statique est définie comme précédemment..

Nous pouvons maintenant définir par analogie avec (2.3) une fonction de corrélation dynamique inhomogène

$$g(\mathbf{r},t) = \langle\{\xi(\mathbf{r},t) - \langle\xi(\mathbf{r},t)\rangle\}\{\xi(0,0) - \langle\xi(0,0)\rangle\}\rangle \qquad (2.8)$$

En définissant une transformée de Fourier dynamique

$$\xi(t) = \frac{1}{2\pi}\int \xi(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \text{, avec } \int e^{-i(\omega-\omega')t} dt = \begin{cases} 2\pi & \text{si } \omega = \omega' \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

comme relation de fermeture sur les fréquences, la transformée de Fourier dynamique de $g(\mathbf{r},t)$ s'écrit:

$$g(\mathbf{r},t) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}} \int (2\pi)^{-1} \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)] g(\mathbf{q},\omega) d\omega$$

La partie imaginaire de la susceptibilité dynamique est reliée aux fluctuations du paramètre d'ordre par l'intermédiaire du théorème de fluctuation dissipation.

$$\hbar[n(\omega) + 1/2] \times \chi''(\mathbf{q},\omega) = g(\mathbf{q},\omega) \qquad (2.9)$$

Avec le facteur de population $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega / kT) - 1]^{-1}$.

En intégrant sur les fréquences, le théorème de fluctuation-dissipation devient:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}[n(\omega)+1/2]\times\chi''(\mathbf{q},\omega)d\omega=\frac{2\pi}{\hbar}g(\mathbf{q}) \qquad (2.10)$$

A haute température, en développant l'exponentielle $n(\omega)+1/2\approx kT/\hbar\omega$, cette expression s'écrit

$$kT\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi''(\mathbf{q},\omega)}{\omega}d\omega=kT\chi(\mathbf{q})=2\pi\times g(\mathbf{q})$$

Dans ce cas, nous obtenons une relation entre la susceptibilité statique et le carré moyen des fluctuations. Cette relation est fondamentale dans les études expérimentales menées par la suite. En effet, les différentes sondes expérimentales font toutes intervenir les susceptibilités dynamiques pondérées par un facteur de population en général différent de n+1/2. Le calcul des spectres intégrés nous permettra de remonter à la valeur de g(**q**) qui est extrêmement importante dans la caractérisation de l'ordre spatial à l'approche de la transition.

I.3.c. Evolution de la susceptibilité statique à l'approche de la transition de phase.

Aux températures élevées, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, la susceptibilité statique devient:

$$kT.\chi(\mathbf{q})=\langle\xi(\mathbf{q})\xi(-\mathbf{q})\rangle\Rightarrow\chi(\mathbf{q})\propto\frac{1}{r_c^{-2}+q^2} \qquad (2.11)$$

Elle est donc directement proportionnelle à la longueur de corrélation des fluctuations r_c.

Si on étudie la réponse du cristal pour un vecteur d'onde important (par exemple $q=\pi/a$), cela revient à chercher la fréquence propre du mouvement lorsque les déplacements dans deux cellules voisines sont de sens contraires. Il est évident que dans ce cas, les corrélations entre les différentes cellules sont très limitées, et que le mouvement est principalement imposé par le potentiel intracellulaire. Cette fréquence correspond donc à la fréquence dite de cellule isolée. Au contraire, aux faibles vecteurs d'onde, les corrélations sont maximales, et c'est le caractère collectif qui est étudié.

En l'absence de fluctuations collectives (T>>Tc ou T<<Tc), La dispersion en fonction du vecteur d'onde est négligeable pour le temps de relaxation (du relaxateur) ou pour la fréquence (du phonon). Au contraire, aux températures voisines de la transition, une grande dispersion des fréquences est observée. La résolution des équations du mouvement pour le phonon et le relaxateur montre que pour des faibles vecteurs d'onde, les fréquences peuvent s'écrire.

$$\begin{cases} \Omega_q^2 = \Omega_0^2(1+r_c^2q^2) & \text{pour l'oscillateur} \\ \gamma_q = \gamma_0(1+R_c^2q^2) & \text{pour le relaxateur} \end{cases} \qquad (2.12)$$

ou de manière équivalente:

$$\begin{cases} \Omega_q^2 = \Omega_0^2 + Dq^2 & \text{pour l'oscillateur} \\ \gamma_q = \gamma_0 + Dq^2 & \text{pour le relaxateur} \end{cases} \qquad (2.13)$$

Nous négligerons les effets quantiques, et nous supposerons que ces formules restent toujours valables quel que soit le domaine de température. Il existe donc une relation entre la fréquence au centre de zone et la longueur de corrélation:

$$\begin{cases} r_c = \sqrt{D}/\Omega_0 & \text{pour un oscillateur} \\ R_c = \sqrt{D/\gamma_0} & \text{pour un relaxateur} \end{cases} \qquad (2.14)$$

Ces formules ne sont valables que pour les faibles vecteurs d'onde. Aux plus grands vecteurs d'onde, la fréquence est celle des cellules isolées. La dispersion des fréquences pour un relaxateur est montrée figure 2.2.

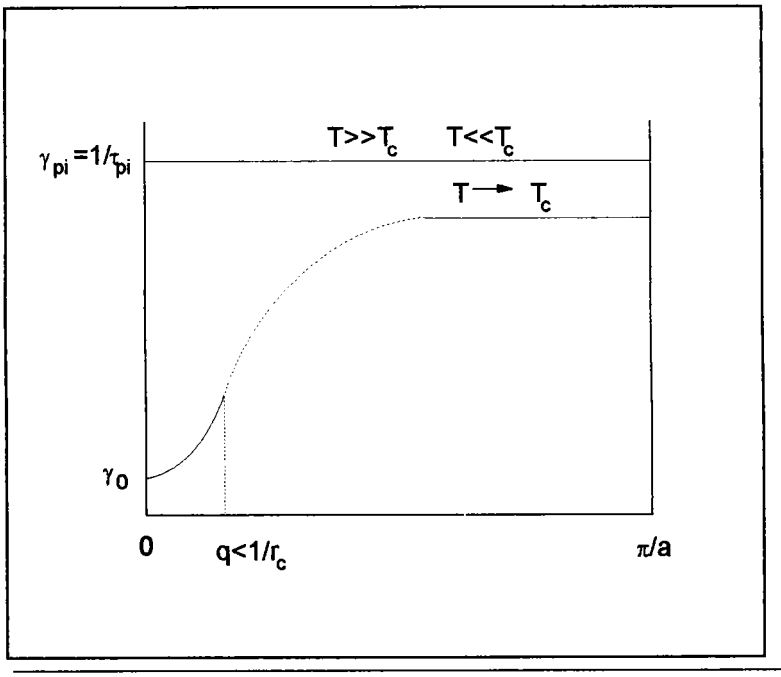

Figure 2.2: Dispersion en fréquence d'un relaxateur à l'approche de la transition de phase.

II. Les systèmes dilués.

II.1. Introduction: le problème de la brisure de la symétrie.

Un cristal pur peut être considéré comme un empilement de N cellules identiques. Dans ce cas, la symétrie de translation est toujours vérifiée, et en première approche, toutes les cellules sont soumises au même potentiel d'interaction (champ moyen). Dans les systèmes dilués par contre, la symétrie de translation est toujours brisée, et une formule de base comme la transformée de Fourier n'est formellement plus applicable. Cette difficulté est aisément contournée en remarquant que la présence d'une impureté dans une cellule ne change que légèrement ses propriétés structurales. Les modifications peuvent donc être assimilées à des fluctuations spatiales. Le cristal reste donc périodique, et ce sont uniquement les fluctuations qui sont inhomogènes. Cette description permet de contourner un obstacle qui rendrait impossible toute étude théorique. Il semble de plus correspondre à la réalité qui montre que nombre de propriétés du cristal pur ne sont que peu modifiées par un dopage même important de défauts.

II.2. Nature de la transition de phase dans les KTN.

II.2.a. Le rôle des défauts.

D'innombrables investigations expérimentales ont été menées sur les systèmes présentant des défauts. Des produits tels que les cyanures, les tantalates de potassium, et de nombreux oxydes à base de plomb ont comme propriété commune d'être extrêmement sensibles au dopage. L'introduction de faibles quantités de défauts induit des transitions de phase dont la nature est déterminée par le type d'impureté introduit. Ainsi le niobium est à l'origine des transitions de phase ferroélectriques dans $KTaO_3$.

S'il est évident que les défauts ont un rôle actif (le composé pur ne transite pas), la manière dont ils perturbent le cristal pour l'amener à la transition n'est pas clairement établie. Selon le type de mesure utilisée, la transition de phase de KTN semble présenter une nature tout à fait différente.

Le fait qu'il existe un phonon mou indiquerait une transition de phase displacive, alors que le pic central et la large dispersion diélectrique révèlent un mécanisme ordre-désordre et un état vitreux.

Ce caractère mixte de la transition a imposé comme image de la transition un modèle en clusters. Il faut remarquer que personne ne conteste cette approche, et que les divergences entre les groupes de recherche concernent uniquement la méthode à employer pour la modéliser.

II.2.b. Le modèle en cluster.

Le niobium est présent en trop faible quantité pour qu'il puisse seul induire la transition. Pour que l'ordre longue porté s'établisse, il est donc nécessaire que le cristal hôte intervienne. Du fait de l'existence d'un mode mou bas en fréquence dans le composé pur, il existe des corrélations entre les cellules du cristal. Le cristal est fortement polarisable, dans le sens où il accepte des fluctuations dont l'étendue spatiale est la longueur de corrélation. L'introduction d'un dipôle de défaut entraîne une déformation du réseau cristallin. L'étendue de cette distorsion est évidement en rapport avec la rigidité du cristal, donc la longueur de corrélation. Cette approche simple montre que le défaut interagit avec son environnement. Il ne faut plus traiter le défaut "perdu" dans une matrice pure, mais une structure formée d'un défaut entouré d'un halo de polarisation, un cluster.
Cette approche intuitive est à la base de l'explication des transitions de phase dans KTN (et dans $K_{1-x}Li_xTaO_3$). Le mode mou traduit la croissance des clusters autour des défauts et révèle un aspect displacif. La transition de phase macroscopique ne survient que lorsque les clusters s'alignent. En admettant que les défauts ont une dynamique relaxationnelle, la transition est de type ordre désordre.

L'aspect vitreux est la source de tous les problèmes du traitement théorique. Il est évident que c'est l'environnement des défauts qui va grandement déterminer et la transition de phase, et son approche.
Adoptons tout d'abord une approche dans l'esprit du champ moyen. Si x est la concentration de défauts, il existe environ (1/x) cellules pures pour une cellule occupée par un dipôle de défaut. Le volume occupé par chaque défaut peut être assimilé à une sphère dont le rayon fait z cellules.

$$z \approx \left[\frac{3}{4\pi x}\right]^{1/3}$$

Cette expression conduit à une valeur de z=2.29 pour x=2%, tandis que le rapport devient inférieur à 1 pour une concentration supérieure à 24%. Ce résultat montre que cette approximation n'est pas valable dans le cas réel.

Du fait de la distribution aléatoire des impuretés, la distance entre les défauts et le potentiel d'interaction qui ne dépend que de cette distance sont également des variables aléatoires. Certains défauts sont très proches (dans deux cellules voisines) alors que certains autres sont plus éloignés que la distance moyenne z. Dans un cas, une sphère de rayon z contient plusieurs défauts, dans d'autres cas elle n'en contient aucun.
Pour avoir une idée plus précise de la distribution, nous avons choisi de copier la nature. Plusieurs milliers de défauts ont été répartis de manière aléatoire dans un réseau de taille $N \times N \times N$[1].
Le paramètre le plus pertinent pour caractériser la distribution des défauts est la distance entre plus proches voisins qui traduit le mieux l'isolement ou au contraire la proximité entre les différents défauts.
Le nombre de défauts ayant un premier voisin à un nombre de cellules n est représenté sur la figure 2.3 pour x=0.076 et x=0.02.

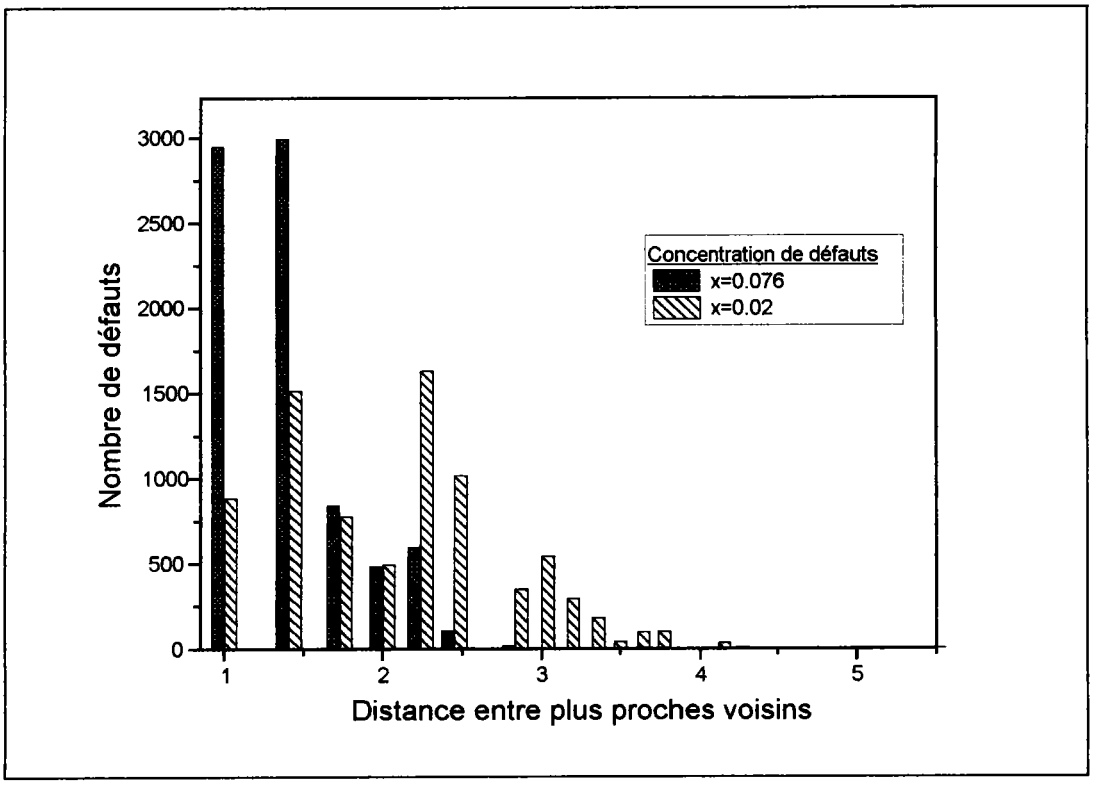

Figure 2.3: Simulation numérique de la distance moyenne entre plus proches voisins.

[1]Le nombre de défauts et la taille du réseau sont choisis de manière à obtenir la concentration souhaitée Lorsqu'une cellule choisie est occupée, nous avons simplement retiré une autre position aléatoire. Cette méthode exclut évidemment les possibilités d'agrégation pendant la croissance.

Pour la concentration la plus élevée, plus de 80% des défauts sont distants de moins de deux cellules unités. Cette distribution se prête plutôt à l'établissement d'un ordre à longue portée puisque l'immense majorité des défauts peuvent se corréler facilement.
Pour 2% au contraire, la distribution est très étendue. Il existe une grande variété d'environnements pour les défauts. Certains peuvent être corrélés alors que d'autres ne se voient pas
Cette simulation montre clairement que lorsque la concentration diminue, la distance entre plus proches voisins est une distribution aléatoire dont la variance augmente fortement. Par conséquent, la distribution des potentiels doit également s'élargir, ce qui est une des raisons pouvant expliquer un caractère vitreux des transitions de phase dans KTN faiblement dopé.

II.2.c. Les modèles théoriques.

Une revue très complète des modèles théoriques pour l'étude des transitions de phase a été publiée par *Binder et Young* (1986). Les applications possibles aux systèmes mixtes à base de tantalate de potassium ont été étudiées par *Höchli et al* (1990).
Le traitement "classique" pour rendre compte des interactions aléatoires consiste à définir une distribution de potentiel d'interaction. La valeur moyenne induit l'alignement entre les dipôles, alors que la variance a tendance à les désordonner. Ce modèle utilisé *Banfi et al* (1989) et *Kleemann* (1993) permet de décrire différents types de transitions depuis les transitions ferroélectriques jusqu'aux verres dipolaires.
Une approche intéressante du problème théorique a été développée par *Vugmeister et Glinchuk* (1990). Ces auteurs ont étudié l'évolution d'un système dans lequel un mode de vibration est couplé avec des dipôles de défauts. Chaque dipôle d'impureté polarise le cristal sur une étendue en rapport avec la longueur de corrélation du cristal pur. Dans les cristaux fortement polarisables, le couplage défaut-mode de vibration se traduit par une interaction indirecte entre les défauts. Lorsque la valeur de la longueur de corrélation du mode devient suffisamment importante, les défauts s'orientent de manière identique, ce qui induit la transition macroscopique du cristal. Ce modèle prédit aux basses concentrations une phase ferroélectrique présentant un caractère vitreux. Cette théorie est qualitativement en accord avec les vues de la majorité des physiciens travaillant sur ce sujet.

Pour mener à bien leur calcul, les auteurs ont utilisés la méthode du champ moyen aléatoire. Cette méthode est voisine des approches plus classiques (*Binder et Young*, 1986), à la différence que la valeur moyenne et la variance dépendent de la longueur de corrélation. L'accord quantitatif est malheureusement impossible, puisque la concentration limite est très nettement inférieure à celle obtenue expérimentalement. Des calculs menés en collaboration avec le Dr. Stefanovich montrent que l'introduction du champ moyen aléatoire n'est pas nécessaire du fait de la longueur de corrélation importante du composé pur. L'approximation du champ moyen reste toujours valable pour ces produits.

Chapitre 3

Courbes de dispersion déterminées par spectroscopie neutronique et calculs de dynamique cristalline dans $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (x=0.008 et 0.012)

La dépendance en température des branches acoustiques et de la branche transverse optique la plus basse en fréquence a été étudiée par diffusion inélastique de neutrons dans des solutions solides de $KTa_{1-x}Nb_xO_3$. Les résultats obtenus pour deux concentrations x=0.008 et x=0.012 sont rapportés dans la première partie de ce chapitre. Dans une seconde partie, des calculs de dynamique cristalline basés sur le modèle de la coquille anisotrope non linéaire sont comparés aux résultats expérimentaux.

La nature vitreuse ou ferroélectrique de la transition est actuellement le principal centre d'intérêt de l'étude des KTN. Cette question devient particulièrement cruciale pour les faibles concentrations.Ainsi, la nature de la transition de phase observée vers 20K dans KTN avec x=0.012 est ferroélectrique pour *Rytz*(1983), alors que d'après *Chu et al* (1990) la phase basse température ne présente qu'un ordre à courte portée, et s'apparente à un verre dipolaire.

La spectroscopie de diffusion de neutrons est la seule méthode qui permette d'obtenir les fréquences des modes de vibration dans toute la zone de Brillouin. Cette propriété peut s'avérer particulièrement intéressante dès lors qu'il s'agit d'étudier l'établissement d'un ordre dont la portée n'est pas finie.

♥ Le premier objectif de ce chapitre est de déterminer la nature de la phase basse température dans le composé KTN dopé avec x=0.012. Les mêmes questions se posent de manière encore plus drastique pour KTN dopé avec une concentration x=0.008 proche de la limite quantique sur lequel *Rytz et al* (1983) ont mis en évidence une transition vers 9K[1].

♥ La dépendance anormale de la branche transverse acoustique en fonction de la température a été observée dans le composé pur (*Axe et al*, 1970). Nous montrerons une interprétation possible de cette évolution, et sa relation avec la transition de phase.

♥ Nous nous intéresserons également au calcul de la longueur de corrélation du mode mou, qui est rendu possible par des mesures réalisées à très petit vecteur d'onde.

[1]L'apparent désacord entre ce résultat et le diagramme de phase s'explique par le fait que la concentration exacte du cristal est inconnue. D'après D. Rytz, x pourrait être plus proche de 0.009 comme il l'a reporté dans ses articles..

A. Resultats Experimentaux

I. Rappel: diffusion de neutrons.

I.1. Pourquoi utiliser les neutrons?

Avant d'exploiter les résultats des mesures de diffusion neutronique, il est nécessaire d'en rappeler le principe, les avantages et les inconvénients.
Les propriétés vibrationnelles des atomes dans un cristal périodique sont décrites par des modes de vibration (ou phonons) de fréquence ν et de vecteur d'onde $\mathbf{q}$. Leurs fréquences sont celles des mouvements ioniques, et sont généralement d'environ 10^{12} Hz (1THz). Du fait du caractère périodique de la structure cristalline, le vecteur d'onde du phonon peut toujours se ramener à un vecteur de la première zone de Brillouin ($q \leq \pi / a \approx \mathring{A}^{-1}$).
Le principe de base du mécanisme de diffusion est l'interaction entre un rayonnement et la matière. Via le processus d'interaction, une onde incidente d'énergie E_i et de vecteur d'onde $\mathbf{k}_i$ va créer ou absorber un phonon de fréquence ν et de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ pour donner une onde diffusée dont le moment et l'énergie sont $\mathbf{k}_d$ et E_d. La conservation de l'énergie et des moments implique:

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\tau \pm \mathbf{q}) = \hbar(\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i)$$
$$\pm h\nu = E_d - E_i$$

Où τ est un vecteur du réseau réciproque, et le signe vaut + ou - selon qu'un phonon est absorbé ou émis.
Pour chacune des sondes considérées, l'équivalence onde-corpuscule impose une relation entre l'énergie et le vecteur d'onde (ou courbe de dispersion). Les vecteurs d'onde $\mathbf{q}$ et les fréquences ν accessibles par les différentes expériences sont reportés figure 3.1. Les régions à 99% représentent les domaines d'énergie et de vecteur d'onde nécessaires pour détecter 99% des phonons (*P. Bruesch* I, 1986).
Les mesures de diffusion de la lumière mettent en jeu des vibrations de longueur d'onde $\lambda \approx 10^3 \mathring{A}$. Elles couvrent une large plage de fréquences, mais à un vecteur d'onde très petit ($q \approx q_{BdZ} / 1000$).

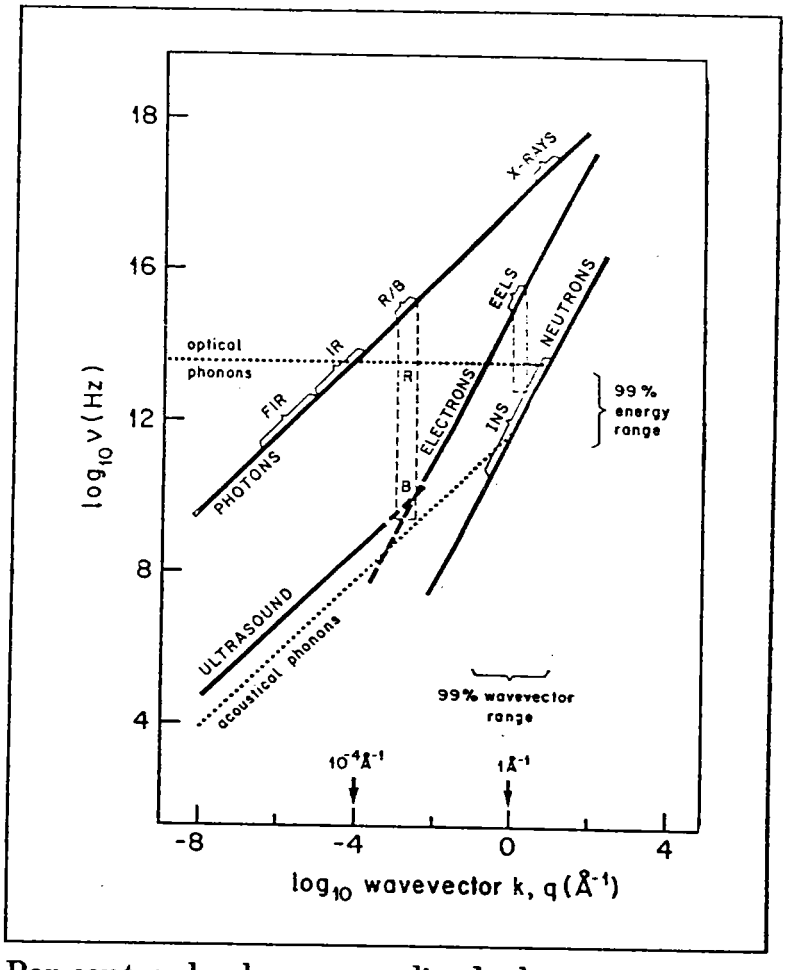

Figure 3.1: Comparaison des différentes radiations utilisées dans l'etude des propriétés dynamiques des corps solides. Les fréquences caractéristiques des phonons sont reportées sur la figure. (*Brüesch* I, 1982)

Par contre, les longueurs d'onde des neutrons thermiques s'étendent entre 0.7Å et 5Å, ce qui correspond à des énergies allant de 0.5 à 30THz. Dans la fenêtre de mesure des neutrons se trouvent pratiquement tous les phonons de la première zone de Brillouin.

Ceci montre l'intérêt des mesures de diffusion de neutrons qui seules permettent de déterminer les courbes de dispersion des phonons dans toute la zone de Brillouin.

I.2. Avantages et inconvénients de la spectroscopie neutronique.

- Les phonons peuvent être mesurés dans toute la zone de Brillouin
- Tous les phonons peuvent être activés
- Le spectromètre à 3 axes permet de choisir la méthode de mesure. La méthode à vecteur d'onde **q** constant est utilisée en règle générale (fig.3.2.a). Pour les phonons dont la pente en

fréquence est forte (par exemple le TO en centre de zone) des mesures à énergie constante ont été réalisées (fig.3.2.b).

♠ Mise à part la lourdeur d'utilisation des neutrons, le principal inconvénient est la faible résolution des mesures en énergie et en vecteur d'onde

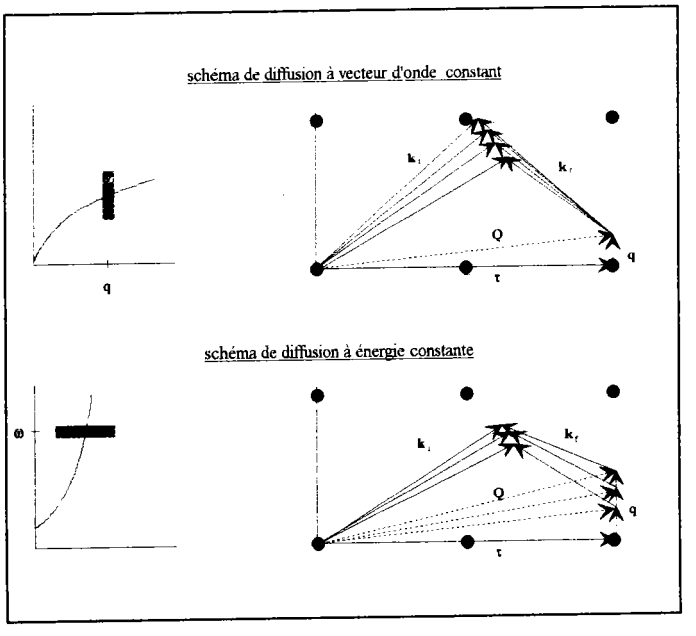

Figure 3.2: Schéma de diffusion inélastique de neutrons. Les mesures à vecteur d'onde constant et à énergie constante sont représentées.

II. Résultats expérimentaux.

II.1. Préliminaires

a) Conditions expérimentales.

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées lors de plusieurs sessions expérimentales à l'I.L.L à Grenoble, et au C.E.A. à Saclay. La majorité des phonons transverses se propageant selon [00ξ] ont été mesurés autour du noeud [220], alors que les noeuds [001], [110], [111] et [11$\bar{1}$] ont été utilisés pour l'étude des phonons acoustiques.

Lors de ces mesures, Rytz, Kress, Lehner et Fontana ont utilisé le spectroscope à trois axes IN2 de l'I.L.L. Le monochromateur et l'analyseur étaient constitués d'un bloc de graphite pyrolytique. De nombreux spectres ont été réalisés avec un vecteur d'onde incident constant $k_i = 2.662 \dot{A}^{-1}$ et un filtre graphite après le monochromateur.

Les mesures ont été effectuées sur les composés KTN dopés à 1.2% et 0.8%. Les branches transverse acoustique (TA) et transverse optique (TO) ont fait l'objet d'investigations poussées dans la direction Δ [00ξ] autour du vecteur de l'espace réciproque τ=(220).
Dans une deuxième série d'expériences, Kress, Kugel, Hennion et Fontana ont utilisé le spectromètre à trois axes du réacteur Orphée du Centre d'Energie Atomique de Saclay pour des mesures réalisées sur les mêmes cristaux. Un spectromètre à neutrons froids D43 a également été utilisé pour les mesures à très faibles énergies et très faibles vecteurs d'onde.

b) Ajustement des spectres.

Avant de décrire le comportement en température des phonons, revenons rapidement sur les problèmes d'exploitation des résultats expérimentaux.
Des mesures à vecteur d'onde constant ont été réalisées principalement sur la branche acoustique. Ces spectres sont en général bien résolus, et leur ajustement a été réalisé avec une lorentzienne. Quelques mesures de ce type sont représentées figure 3.3.a et montrent que l'accord est bon. Du fait des problèmes de résolution inhérents au mesures neutroniques, nous considérerons que seule la fréquence est significative, et nous n'exploiterons ni les intensités ni les largeurs des pics.
Lorsque la pente des phonons est importante, par exemple en centre de zone, les mesures ont été effectuées à fréquence constante. La résolution en vecteur d'onde des mesures est nettement moins bonne, du fait de l'étendue de la sonde dans l'espace réciproque. Pour ajuster ces spectres, nous avons supposé que le résultat pouvait s'interpréter comme la somme de deux lorentziennes centrées en $\pm\xi_s$, où ξ_s est le vecteur d'onde du phonon considéré à la fréquence de mesure. Cette approximation est valable lorsque ξ_s est important comme indiqué sur la figure 3.3.b. Nous l'avons étendue aux faibles vecteurs d'onde en comparant les résultats de cette méthode avec certains spectres déconvolués avec les fonctions d'appareil. Sur la figure 3.3.c est reporté un spectre réalisé sur le mode TO à une fréquence ω=0.9THz à 35K. Les lignes continues représentent l'ajustement par les lorentziennes dont le vecteur d'onde est indiqué par la droite verticale. Le résultat obtenu est en bon accord avec celui déduit des calculs de résolution indiqué par une flèche.

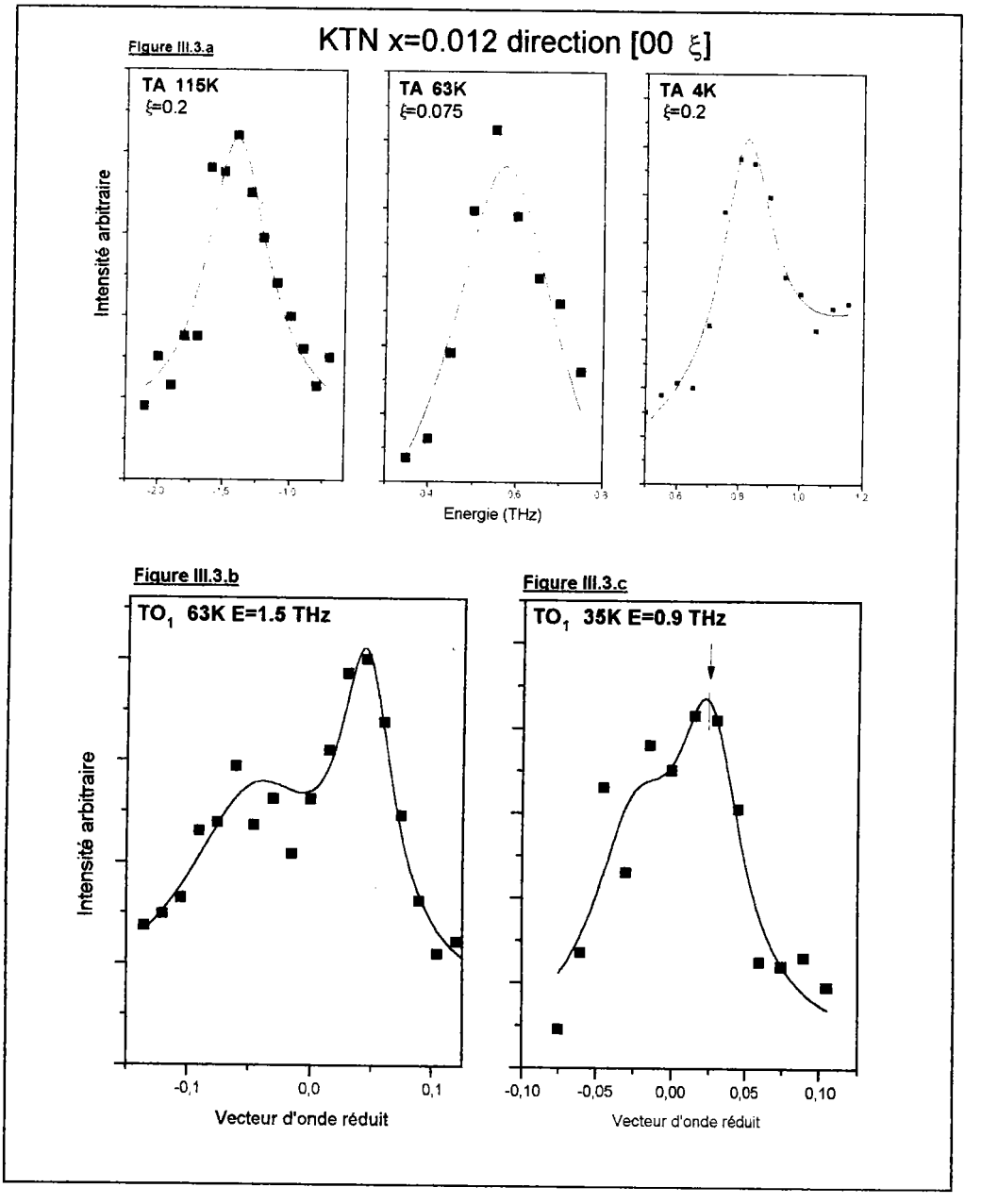

Figure III.3

Spectres de diffusion de neutrons réalisés sur KTN x=0.012 dans la direction $[00\xi]$

a) Sur le mode TA à 115K à un vecteur d'onde réduit constant ξ=0.3.

b) Sur le phonon TO_1 à 63K à une énergie constante de 1.5THz.

c) Sur le phonon TO_1 à 35K à une énergie constante de 0.9THz. La flèche indique le résultat du calcul de résolution.

II.2. Etude du composé KTN x=0.012.

a) KTN:x=0.012: les résultats antérieurs.

Le composé KTN dopé à 1.2% de niobium a fait l'objet de nombreuses études par différentes méthodes. Si l'existence d'une transition de phase est prouvée, tant sa nature que la température à laquelle elle survient varie selon les auteurs et le type de mesure.

La température de transition obtenue par génération de seconde harmonique (SHG) est de 21K (*Kugel et al*, 1984), alors que Tc=17.6K est trouvée par mesures ultrasonores (*Rytz et al*, 1983). Pour *Kugel et al* (1984), l'évolution en température de la fréquence du mode TO1 en centre de zone indique une transition displacive vers une phase ferroélectrique. Vers 23.5K, sa fréquence est d'environ 0.3THz (10 cm-1). Les résultats de *Kugel et al* seront utilisés dans la suite de cette étude, car les mesures hyper Raman donnent à ma connaissance les valeurs les plus précises des fréquences des modes polaires dans la phase paraélectrique.

A partir de résultats de diffusion inélastique de neutrons, de rayons X, et de mesures Raman, *Chou et al* (1990) décrivent la transition comme une transition de type verre dipolaire vers 20K. Cette transition s'accompagne d'un amollissement du mode mou qui passe par une valeur minimum d'environ 8cm^{-1} à la transition.

Dans la présente étude, nous nous intéresserons au comportement en température des deux phonons transverses les plus bas en fréquence dans la direction [00ξ] déterminés à partir de mesure de diffusion inélastique de neutron autour du noeud (2,2,0).

b) Evolution en fréquence des phonons dans KTN: x=0.012.

L'étude du TO1 en centre de zone est rendue difficile par la proximité du pic de Bragg aux températures proches de la transition. C'est pourquoi les mesures à fréquence constante ont été préférées . La figure 3.4 montre des scans typiques réalisés dans les mêmes conditions de diffusion pour des températures comprises entre 23K et 4K. A une énergie de 0.7THz deux pics bien résolus sont observés à 23K. Lorsque la température diminue, les deux pics se rapprochent du centre de zone jusqu'à tomber sous la résolution de l'appareil à 4K. Les mesures effectuées à une fréquence de 0.6THz à 23K indiquent une diminution du vecteur d'onde, mais pas d'évolution marquée de la forme de la courbe.

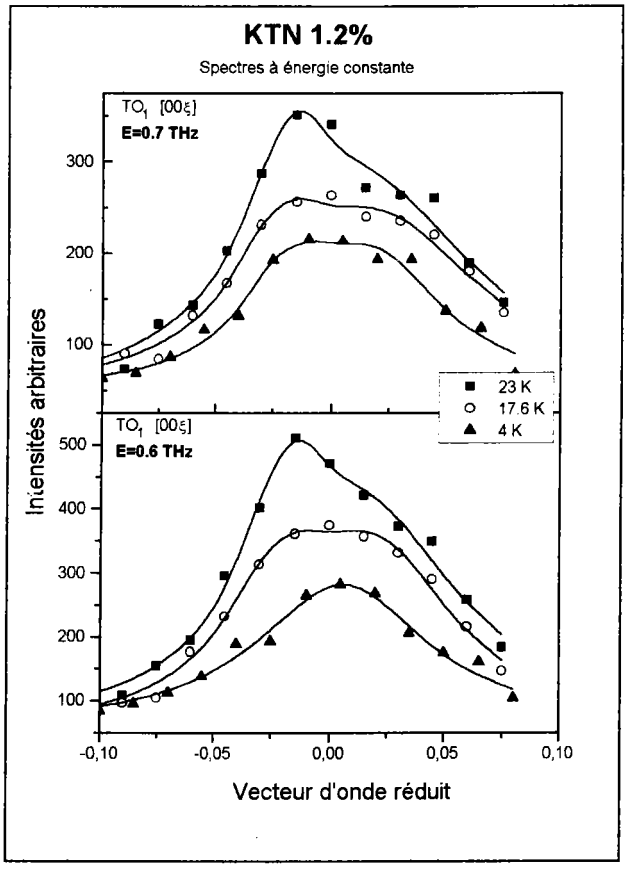

Figure 3.4: Spectres enregistrés à fréquence constante (E=0.6, et 0.7THz) sur la branche TO_1 de KTN x=0.012 à 23K, 17.6K, et 4K

Ceci peut s'expliquer par le fait que la pente du TO n'est pas modifiée, donc que la fréquence du TO en centre de zone est nettement inférieure à 0.6THz. Cette constatation s'applique également pour 17.6K. A 4K par contre la situation évolue considérablement. A cette température, le phonon est très proche du centre de zone comme l'indique le pic centré de la courbe. La sonde expérimentale coupe la partie la plus basse de la courbe de dispersion. Ces résultats peuvent s'interpréter par la remontée en fréquence du mode mou sous la température de 23K, et confirment l'existence de la transition de phase observée vers 21K par SHG sur le même échantillon.

Intéressons nous maintenant à des mesures réalisées à des fréquences proches de la fréquence minimum prise par le TO1 en centre de zone. Aux faibles fréquences, pour des températures proches de la transition, l'analyse des spectres se complique par la contamination du pic de Bragg et surtout par la présence simultanée des modes TO et TA. La figure 3.5 montre des spectres réalisés à fréquence constante (0.4THz) pour différentes températures.

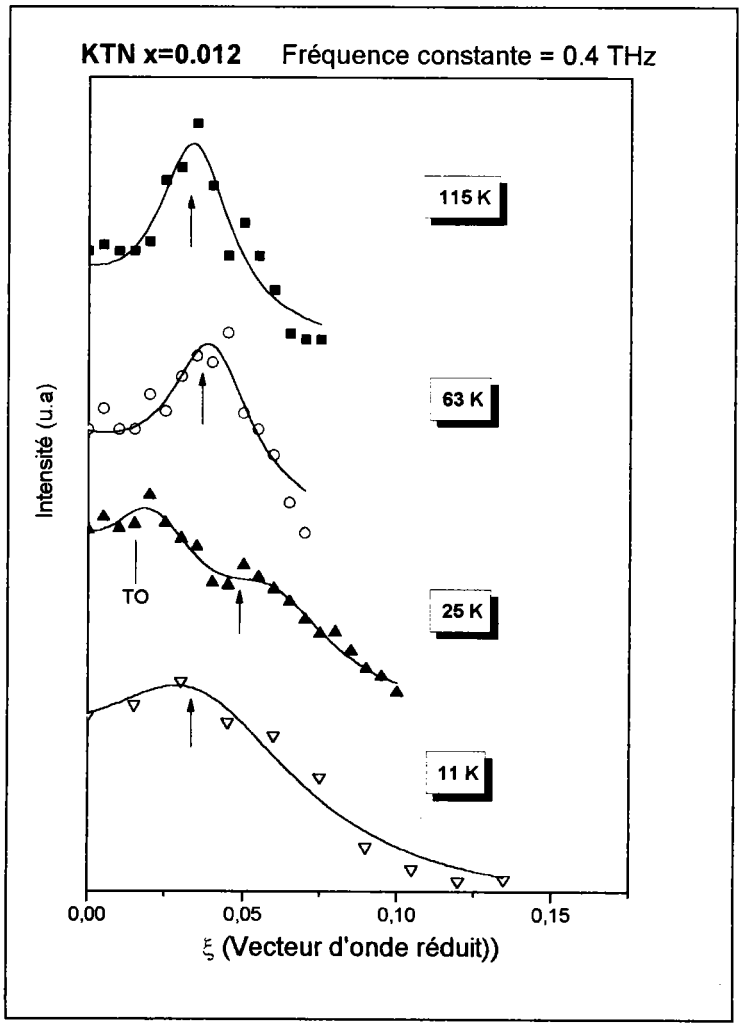

Figure 3.5: Spectres de diffusion enregistrés à fréquence constante (0.4 THz) selon [00ξ] pour différentes températures. A 115K, 63K, et 11K, la sonde expérimentale coupe uniquement la branche TA. A 25K, le pic caractéristique du TO apparait

A hautes températures (115K et 63K) la courbe provient du phonon TA et se manifeste sous la forme d'un pic bien résolu. A 25K, le spectre se compose de deux pics. Celui situé au plus petit vecteur d'onde correspond au phonon TO tandis que l'autre correspond au TA. Dans ce domaine des petits vecteurs d'onde, les deux phonons sont difficiles à séparer. Les calculs de résolution basés sur une forme parabolique pour le TA et une droite pour le TO donnent des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales. A 11K, seul le phonon TA est observable. Les mesures à faible fréquence confirment la décroissance du TO sous 0.4THz vers 20K, puis la remontée en fréquence pour des températures inférieures à la transition. Ces mesures indiquent également une importante dépendance en température du phonon TA aux faibles vecteurs d'onde. Cette anomalie en température est interprétée comme résultant de la proximité du mode optique qui repousse le phonon TA. Lorsque la fréquence du TO remonte, le vecteur d'onde auquel on observe le mode TA diminue.

Cette anomalie n'est pas uniquement localisée aux vecteurs d'onde proche du centre de zone, mais elle est observée sur toute la branche acoustique comme l'indique la figure 3.6.
Les mesures réalisées à un vecteur d'onde constant ξ = 0.075 (fig 3.6.a) montrent que le minimum en fréquence est obtenu à 20K. Cela lie sans aucun doute le comportement en fréquence du mode acoustique à celui du mode optique, et donc à la transition de phase.

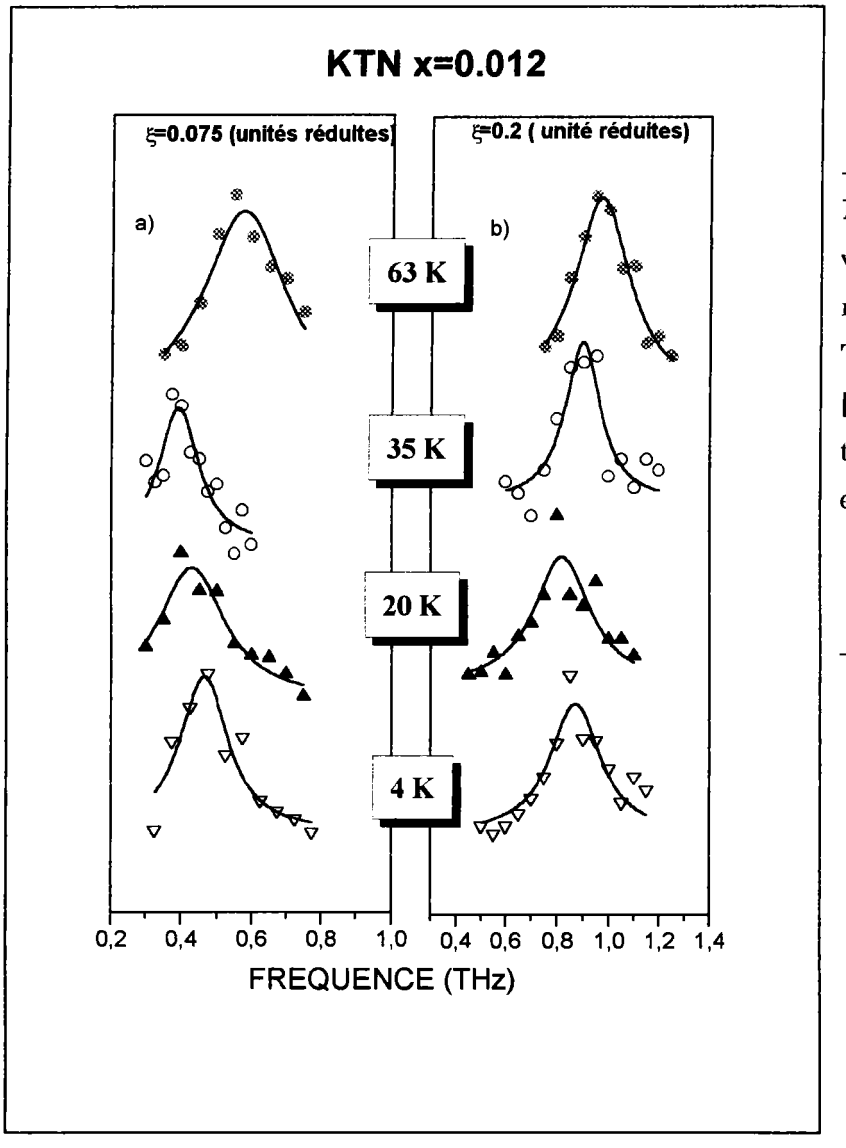

Figure 3.6: Mesures à vecteur d'onde constant réalisées sur le phonon TA dans la direction [00ξ] pour des températures comprises entre 63K et 4K à:

a) ξ=0.075

b) ξ=0.2

Aux vecteurs d'onde plus importants le comportement critique induit perdure jusqu'au delà de ξ=0.2 (Figure 3.6.b). Aux plus grands vecteurs d'onde, ce phénomène semble s'atténuer sans que nos mesures ne le confirment indubitablement.

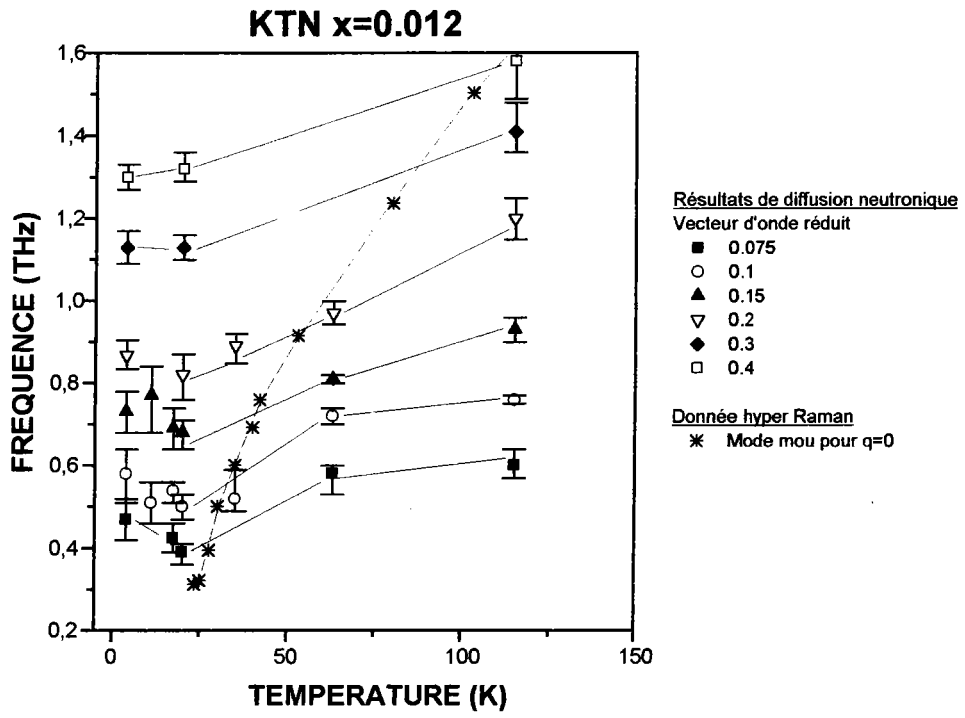

Figure 3.7: Compilation des mesures effectuées sur la branche TA à différentes températures. Remarquez le minimum en fréquence observé vers 20K pour tous les vecteurs d'onde réduits inférieurs à 0.4.

L'ensemble des résultats obtenus sur le phonon TA pour différents vecteurs d'onde est reporté en fonction de la température sur la figure 3.7. Pour tous les vecteurs d'onde, un minimum est observé à 20K. Nous avons également reporté les fréquences du mode mou obtenues par mesures hyper Raman (*Kugel et al,* 1984).

Les courbes de dispersion obtenues pour KTN avec x=0.012 (figure 3.8) entre 115K et 4K montrent l'influence de la température sur les deux modes transversaux les plus bas.

A 115K bien que la fréquence du mode mou soit encore assez importante(1.5THz), un abaissement significatif de la branche acoustique est observable par rapport aux mesures réalisées à l'ambiante sur $KTaO_3$. Ce phénomène s'accentue à 63K, température pour laquelle la fréquence vaut 0.9THz. A 20K, la fréquence du mode mou devient très faible ($\approx$ 0.25THz). Sur toute la branche acoustique l'abaissement en fréquence est important, et la courbe est pratiquement une droite pour les vecteurs d'onde compris entre $0.075<\xi<0.3$.

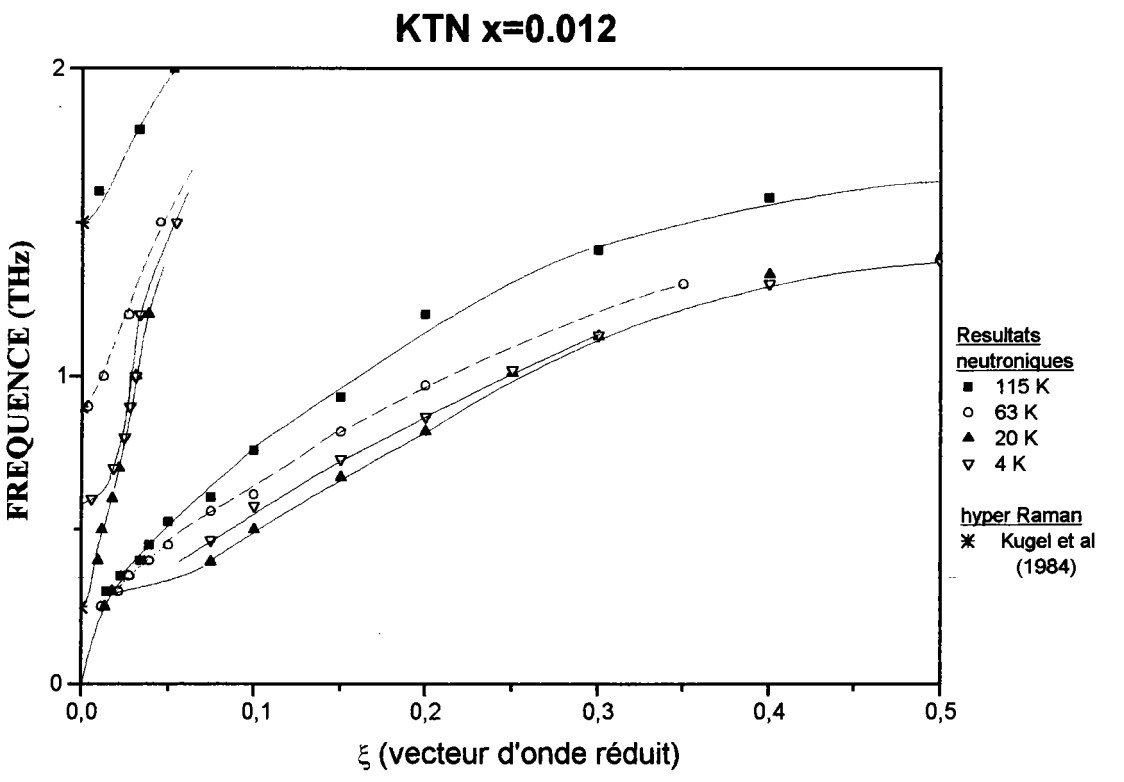

Figure 3.8: Courbes de dispersions des modes TO_1 et TA mesurées sur KTNavec x=0.012 dans la direction [00ξ]

Ces figures montrent également la forme caractéristique du mode mou en centre de zone à l'approche de la transition. Seule une partie localisée dans une bande très fine de vecteurs d'onde évolue en température. L'origine possible de cette forme sera discutée ultérieurement.

Les mesures de diffusion neutronique montrent une remontée nette du mode TO_1 sous la transition. Cette remontée est caractéristique du passage vers une phase basse température ferroélectrique avec un ordre à longue portée.

La transition n'est néanmoins pas "classique" puisque la séparation du mode ferroélectrique en deux composantes $A(TO_1)$ et $E(TO_1)$ n'est pas observée expérimentalement. D'autre part, aucun changement n'apparaît dans le pic de Bragg lors du passage vers la phase basse température.

Parallèlement au mode mou, les fréquences des phonons TA augmentent également sous la transition de phase. En conséquence, en observant la dépendance en température des phonons autres que ceux du centre de zone, on peut étudier l'établissement des transitions de phase. Cette procédure sera donc utilisée également pour KTN avec x=0.008.

II.3. Etude du composé KTN x=0.008.

L'étude de KTN dopé à 0.8% en niobium est particulièrement intéressante puisque cette concentration définit la limite quantique sous laquelle aucune transition de phase ne peut se produire.
L'évolution en température de la fréquence du mode optique a été précédemment étudiée par mesures Hyper Raman (Kugel et al, 1984). Aucune transition n'a été observée jusqu'à 11.5K, température pour laquelle la fréquence du TO1 est d'environ 0.21THz (7 cm-1). Les auteurs ont observé aux basses températures un changement de comportement vers le régime quantique caractérisé par un exposant critique γ=1. Ils insistaient particulièrement sur l'importance de la température de transition supposée (0K) dans le calcul de la valeur de l'exposant critique γ. *Rytz et al* (1983) et *Kleemann et al* (1985) ont mis en évidence une transition ferroélectrique vers 10K. Constatons tout d'abord que nos résultats confirment l'absence de transition de phase entre 300K et 12K.
Intéressons-nous plus précisément à des mesures réalisées à moyenne fréquence (0.5THz, 0.6THz et 0.7THz) pour deux températures, 12K et 4K (figure 3.9). Les spectres réalisés à 12K restent très semblables. Seul le vecteur d'onde du phonon diminue sans que cela n'altère la forme des courbes. On observe par contre une évolution importante des mesures réalisées à 4K. A 0.7THz la courbe est semblable en forme et en intensité à celle obtenue à 12K. A 0.6THz les pics ne sont plus séparables, et à 0.5THz la courbe devient symétrique ce qui indique que le phonon est proche du centre de la zone de Brillouin pour cette fréquence.

Ces résultats semblent indiquer une remontée en fréquence du TO1 entre 12K et 4K. Il est néanmoins délicat de conclure à l'existence d'une transition de phase à partir de ces seuls résultats. Nous avons précédemment observé la relation étroite entre la transition de phase et le comportement en température du phonon acoustique. L'étude de la branche acoustique est plus aisée car il est possible de l'étudier à des vecteurs d'onde plus importants, et donc de supprimer les problèmes liés à la résolution finie de l'appareil.

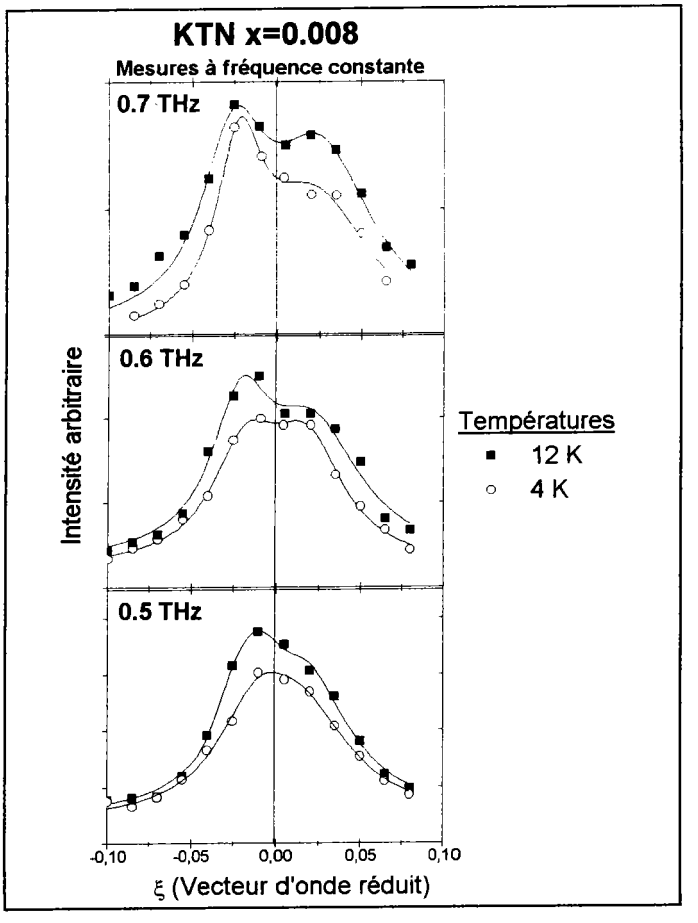

Figure 3.9:
Mesures réalisées sur la branche TO_1 dans les mêmes conditions expérimentales à des fréquences constantes 0.5, 0.6, et 0.7THz.

Des scans typiques réalisés sur le mode TA1 pour les vecteurs d'onde réduits ξ=0.1 et ξ=0.4 sont reportés figure 3.10. A ξ=0.1, la fréquence diminue rapidement entre 300K et 50K, puis plus doucement jusqu'à 12K. Sous cette température on observe une légère augmentation jusqu'à 4K. Ce comportement en température ne semble pas localisé aux petits vecteurs d'onde, mais au contraire s'étendre sur toute la zone de Brillouin puisqu'il reste observable pour ξ=0.4.

La Figure 3.11 montre la dépendance en température de la fréquence du TA pour différents vecteurs d'onde entre ξ=0.05 et ξ=0.5. Les lignes sont des guides pour les yeux. Les mesures, beaucoup plus nombreuses que celles effectuées sur KTN 1.2%, indiquent que la diminution de la fréquence est sensible à tous les vecteurs d'onde. L'abaissement en fréquence de la branche TA se fait donc en bloc, et n'est pas plus marquée à un vecteur d'onde qu'à un autre. Il faut remarquer que le minimum en fréquence est observé à 12K quel que soit le vecteur d'onde. Le comportement de la TA dans ce cristal est identique à celui précédemment observé dans KTN 1.2%.

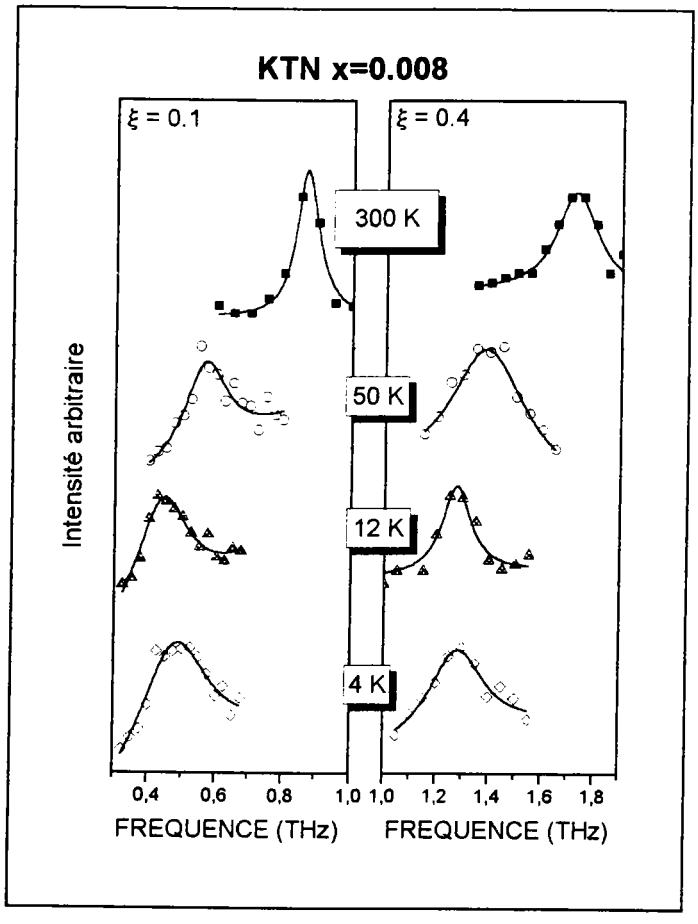

Figure 3.10:
Spectres de diffusion du phonon TA mesuré le long de la direction [00ξ] pour des vecteurs d'onde constants, ξ=0.1 et ξ=0.4 aux températures 300K, 50K, 12K, 4K.
Un léger minimum est observé vers 12K.

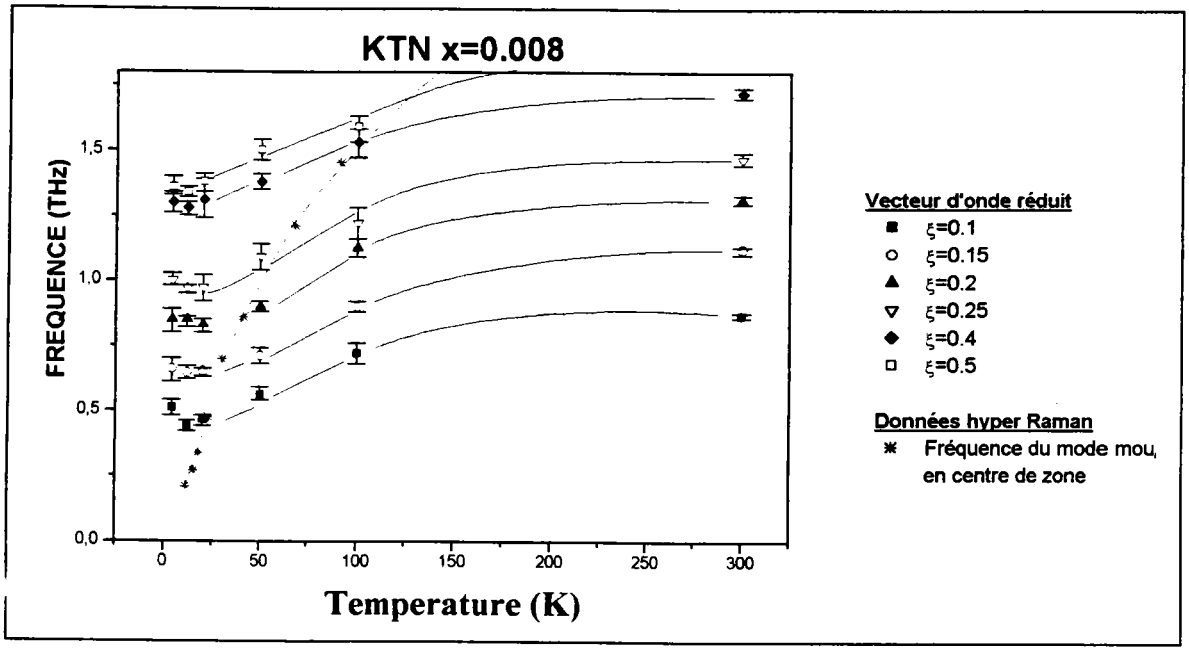

Figure 3.11
Dépendance en température de la branche transverse acoustique pour différents vecteurs d'onde réduits. Les lignes sont des guides pour les yeux.

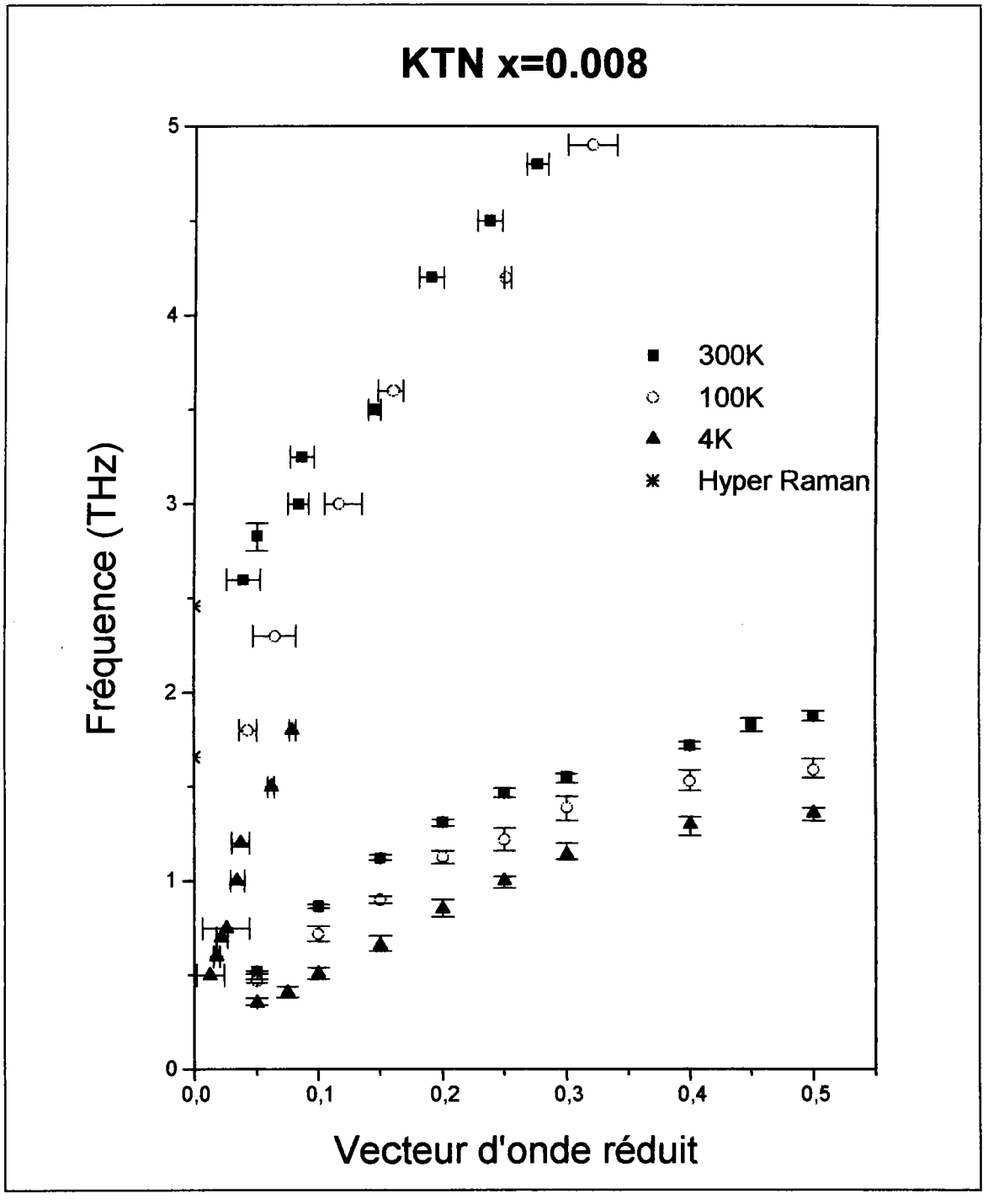

Figure 3.12:
Courbes de dispersions mesurées dans KTN avec x=0.008 à 300K, 100K, 4K. Les résultats hyper Raman de *Kugel et al* (1984) sont également reportés. Cette dernière température se trouve légèrement sous la possible transition de phase ferroélectrique. Les lignes sont des guides pour les yeux.

Ces résultats indiquent l'existence d'un minimum du mode mou vers 10K dans l'échantillon KTN x=0.008. Ce minimum est associé à une transition de phase. La remontée en fréquence observée sous 10K est classiquement attribuée à l'établissement d'une phase **ferroélectrique**[2] .
L'ensemble des résultats obtenus nous permet de représenter les courbes de dispersion (Figure.3.12) pour 300K, 100K, et 4K. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude liée à l'ajustement des lorentziennes, et non à la résolution de l'appareil. Les lignes sont des guides pour les yeux. A 300K la fréquence du mode mou est d'environ 2.5THz. A 100K le phonon optique se trouve au-dessus de 1.5THz. A cette température l'amollissement de la branche acoustique est déjà important par rapport à l'ambiante. Lorsque la température diminue le TO descend jusque vers 0.21THz à 12K. La troisième courbe représente les phonons à une température légèrement inférieure à la "possible" transition. Le phonon optique est encore très bas en énergie. La branche acoustique est pratiquement linéaire et nettement en dessous de celle obtenue à 100K.
Ces résultats indiquent l'existence d'un minimum du mode mou vers 12K, et d'une légère remontée à 4K du mode optique en centre de zone, et des phonons acoustiques sur toute la zone de Brillouin. Ces conclusions sont donc identiques à celles obtenues sur KTN avec x=0.012, et semble indiquer une transition ferroélectrique vers 10K pour le composé x=0.008. Nous constatons également l'absence d'anomalie dans le pic de Bragg, et aucun dédoublement du phonon optique.

II.4. Conclusion.

Nous avons montré l'existence d'une transition ferroélectrique dans les deux cristaux KTN avec x=0.008 et x=0.012. Les températures de transition (≈ 20K pour x=0.012 et ≈10K pour x=0.008) sont en accord avec celles observées par différentes méthodes pour ces concentrations (*Rytz et al*, 1983, *Kugel et al*, 1984, *Kleemann et al*, 1985).
La remontée du mode mou a également été observée par *Chu et al* (1990) dans un KTN avec x=0.012. Cela n'a pas empêché les auteurs de conclure à une transition de type verre dipolaire. A notre avis, les conclusions de *Chu et al* ne sont pas fondées.

[2] D'après la théorie de Landau. Un minimum en fréquence du mode mou à la transition est effectivement observé dans les ferroélectriques "classiques" $BaTiO_3$ et $KNbO_3$.

Le comportement du mode mou a été étudié dans des composés pour lesquels l'existence d'une phase vitreuse est bien établie et reconnue. *Berret et al* (1990) a montré que la fréquence du mode de libration de CN dans le système $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ est insensible à la transition vitreuse. Des mesures récentes de diffusion de neutron sur KTL dopés à 1.6% montrent le même comportement (*R. Klein, communication privée*). La fréquence du mode ferroélectrique continue toujours à décroître dans la phase vitreuse, et en aucun cas une augmentation n'est observée. La remontée du mode mou peut donc uniquement s'expliquer par le passage vers une phase ferroélectrique.
D'un autre coté, le fait que le dédoublement du TO_1 ne soit pas observé et l'absence de phénomènes critiques dans le pic de Bragg semblent indiquer le caractère vitreux de la transition de phase.
Les mesures de rayons X (*Gehring et al*, 1992) n'ont mis en évidence aucune variation moyenne du paramètre de maille, ce qui est cohérent avec nos observations sur le pic de Bragg.
A notre avis ces deux constatations apparemment contradictoires peuvent être réconciliées. La différence de fréquence entre les composantes A et E_1 dépend de la distorsion de la maille. Si la distorsion est très faible, aucune séparation notable ne peut être observée. D'autre part, si la majorité des cellules restent cubiques, la diffusion de Bragg qui traduit uniquement la distorsion moyenne n'est que très peu modifiée.
Ces remarques montrent que la polarisation n'est pas uniforme dans le cristal, et elles sont en accord avec les conclusions de *Rod et Van Der Klink*.

Nous avons également montré que la fréquence du mode mou décroît principalement sur une bande étroite localisée aux faibles vecteurs d'onde. Une interprétation possible de cette forme particulière en "goutte d'eau" sera donnée dans le paragraphe suivant.
Le comportement en température de la branche TA a été lié formellement à celui du mode TO_1, et donc à la transition ferroélectrique. L'interprétation théorique de cette anomalie sera discutée plus loin dans le cadre du modèle de la coquille non linéaire (partie B de ce chapitre).

III. Détermination de la longueur de corrélation.

III.1. Expression de la longueur de corrélation.

a. Définition.

Nous avons exposé (Chap. II) l'importance de la longueur de corrélation dans l'établissement des transitions de phase. Les nombreuses mesures effectuées à énergie constante vont nous permettre d'accéder à la valeur des longueurs de corrélation du mode mou dans nos deux échantillons.

Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, la dispersion de la fréquence du mode mou en fonction du vecteur d'onde q peut s'exprimer par la formule de Ornstein et Zernike (expression 2.13).

$$\Omega_q^2 = \omega_0^2 + Dq^2 = \omega_0^2(1 + r_c^2 q^2)$$

Où ω_0 est la fréquence du mode mou en centre de zone et r_c la longueur de corrélation du mode.

Cette approximation est valable uniquement pour les fluctuations de longueur d'onde $\lambda >> r_c$ (équation 2.5). Pour accéder à la longueur de corrélation, il est donc nécessaire de connaitre les fréquences pour les faibles vecteurs d'onde. Nous utiliserons pour cela des résultats obtenus à des énergie constante légérement supérieures à la fréquence du centre de zone.

La fréquence peut être exprimée en terme de vecteur d'onde réduit $\xi = (a/2\pi)q$,

$$\Omega_\xi^2 = \omega_0^2 + (d\xi)^2, \qquad (3.1)$$

avec comme paramètre $d = \frac{2\pi\omega_0}{a} r_c$. A partir des courbes de dispersion, nous pouvons déterminer la longueur des chaînes corrélées $n_c = r_c / a = d / 2\pi\omega_0$.

b) Quelques problèmes d'évaluation.

Pour calculer les longueurs de corrélation dans les KTN, nous appliquons la formule (3.1) aux courbes de dispersion expérimentales. Nous disposons de nombreuses mesures réalisées à fréquence constante. Une compilation de ces résultats enregistrés à 50K sur le composé 0.8% est reproduite sur la figure 3.13. Cette figure montre bien les différents aspects de ce problème.

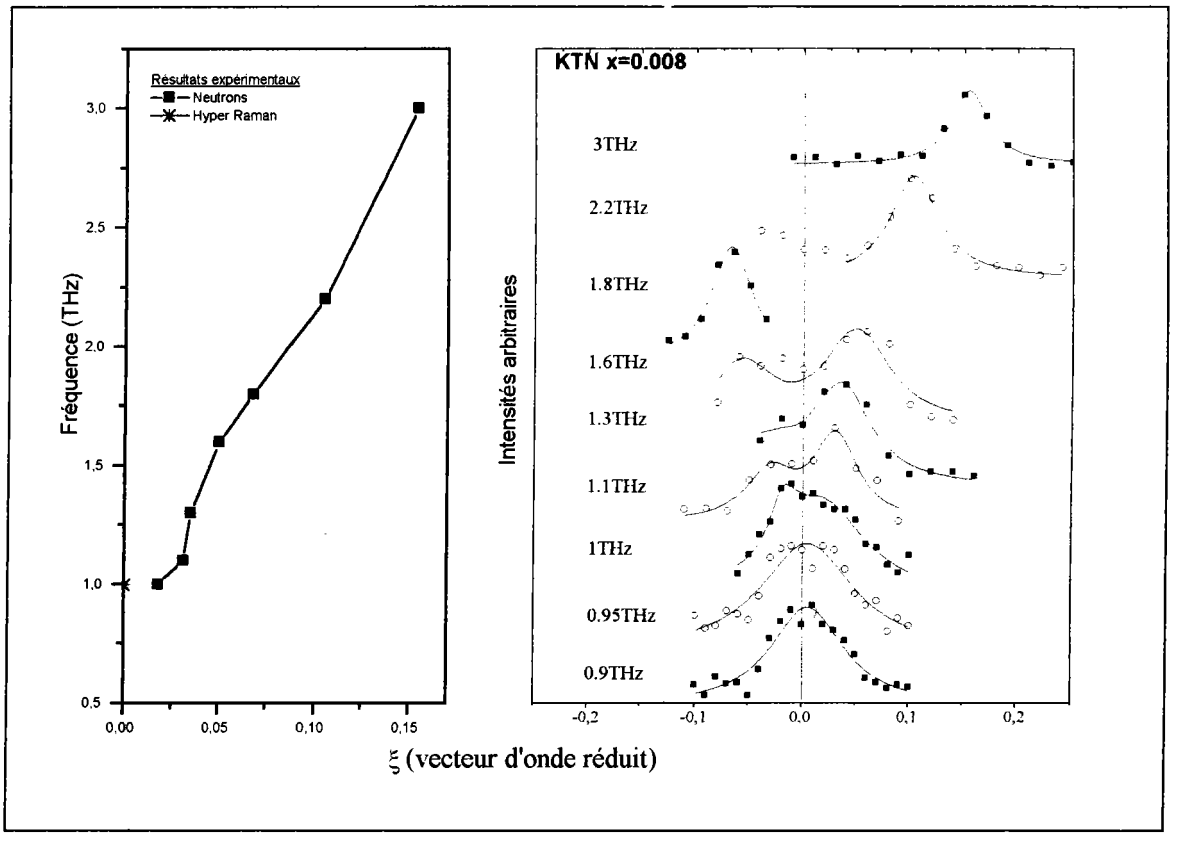

Figure 3.13: Spectres de diffusion de neutrons enregistrés à 50K sur KTN x=0.008. Sur la courbe de gauche de la courbe sont reportés les résulats obtenus par ajustements des spectres de la figure de droite.

D'une part nous avons à nous placer dans le domaine des grandes longueurs d'onde pour lequel le développement d'Ornstein-Zernike est valable, ce qui nous amène à privilégier les mesures effectuées aux fréquences les plus basses. D'autre part, le manque de résolution des mesures neutroniques produit des effets pernicieux. Ainsi par exemple, la fréquence du mode mou déterminée par les mesures hyper Raman est de l'ordre de 1THz. Du fait de l'étendue de la sonde neutronique dans l'espace (ξ,ω) nous observons un effet à 0.9 et 0.95THz. Pour calculer la longueur de corrélation, nous nous limiterons donc uniquement aux mesures bien résolues $\omega \geq 1.1$THz. D'une manière assez générale, nous conserverons les valeurs qui assurent une bonne continuité avec les résultats hyper Raman, même si les spectres sont assez mal résolus.

Pour déterminer le nombre de cellules corrélées, nous allons chercher les paramètres ω_0 et d qui ajustent le mieux les résultats expérimentaux

III.2. Application de la méthode de calcul au composé pur.

Pour déterminer la longueur de corrélation dans $KTaO_3$ pur, nous avons utilisé les résultats neutroniques obtenus par *Shirane et al* (1967), et *Axe et al* (1970). La dispersion du mode TO1 en centre de zone peut être décrite correctement grâce à l'équation (3.1). Le résultat des ajustements est montré figure 3.14, tandis que les valeurs des paramètres utilisés sont reportées dans la table 3.1.

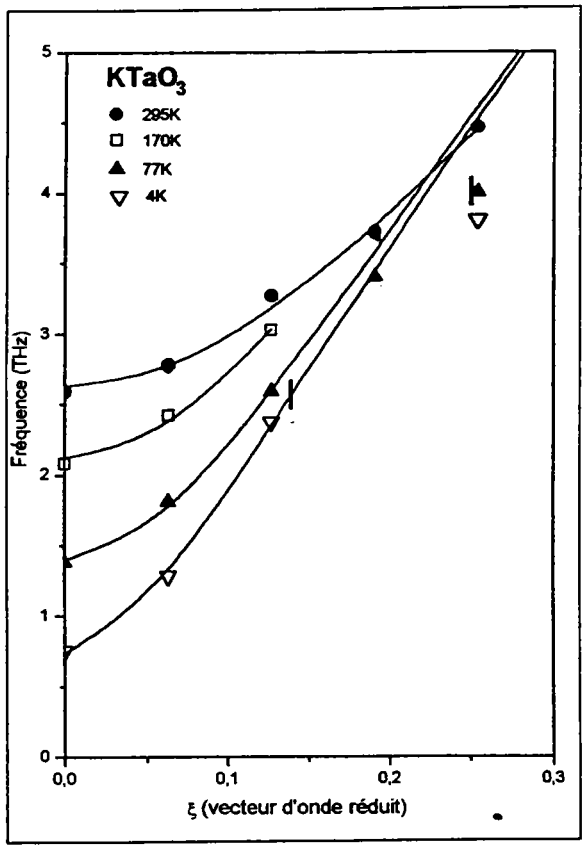

Figure III.13: Courbes de dispersion du mode TO_1 mesurées dans $KTaO_3$ à différentes températures d'après *Shirane et al* (1967). et *Axe et al* (1970) Les courbes sont un ajustement avec la formule (3.1).

Table 3.1: Paramètres utilisés dans l'ajustement des courbes de dispersion du modes TO_1.dans $KTaO_3$.La valeur expérimentale Ω_0^{exp} ainsi que les paramètres de calcul ω_0 et d sont reportés.

T (K)	Ω_0^{exp} (THz)	ω_0 (THz)	d (THz)	n_c
295	2.59	2.63	14.1	<1
170	2.08	2.12	17.1	1.3
77	1.38	1.40	17.3	2.0
28	0.87	0.86	18.7	3.5
4	0.75	0.73	17.6	3.8

Les traits verticaux à 77K et 4K représentent la limite de validité de l'approximation, choisie comme $q_{max} = q_{BdZ} / n_c$, avec $q_{BdZ} = \pi / a$. On remarque que sous 77K, le comportement parabolique est respecté jusqu'à des valeurs proches de la borne maximum. Ces mesures indiquent que la longueur de corrélation du mode mou varie de une à environ quatre cellules entre 295 et 4K. Ces valeurs sont du même ordre que celles déterminées par *Vogt* (1990) ou *Uwe* (1986). La différence entre nos résultats provient d'une valeur différente de la fréquence au centre de zone, et d'un choix différent de la valeur de d (moyenne de d sur différentes directions). Les courbes sont en effet anisotropes en centre de zone. A 300K, d vaut respectivement 16.5, 25.6, et 24.2Thz dans les directions [100], [110] et [111] (*Comès et al*, 1972). Notons également que la valeur de d reste pratiquement constante (de 17 à 19THz environ) entre 170K et 4K

III.3. Calcul des longueurs de corrélation dans KTN.

En suivant la procédure décrite précédemment, nous avons calculé les longueurs de corrélation dans les cristaux dopé en niobium.

Intéressons nous tout d'abord au composé avec x=0.012. La dispersion du mode transverse optique le plus bas pour des faibles vecteurs d'onde est reportée sur la figure 3.15. Les valeurs en centre de zone proviennent des résultats hyper Raman. La table 3.2 regroupe les paramètres ω_0 et d utilisés pour cet ajustement.

Les courbes sont relativement bien ajustées compte tenu de la résolution des mesures à énergie constante. A l'approche de la transition de phase, l'incertitude sur ω_0 devient importante. La méthode de calcul, l'incertitude sur n_c devient également grande. A 20K, la valeur de n_c (environ 18 cellules de base) semble légèrement surestimée, puisque l'ajustement reste possible au delà de la limite de validité de l'expression d'Ornstein-Zernike, et une valeur de 13-14 cellules semble plus plausible. Mis a part la fréquence du mode mou en centre de zone, on remarque la forte variation en température du paramètre d. Alors qu'il variait de moins de 10% entre 170 et 4K dans le composé pur, d augmente de 21.7 jusqu'à presque 30 Thz. Par opposition aux modèles classiques pour lesquels d reste constante, la variation de d contribue de manière non négligeable à augmenter la longueur de corrélation.

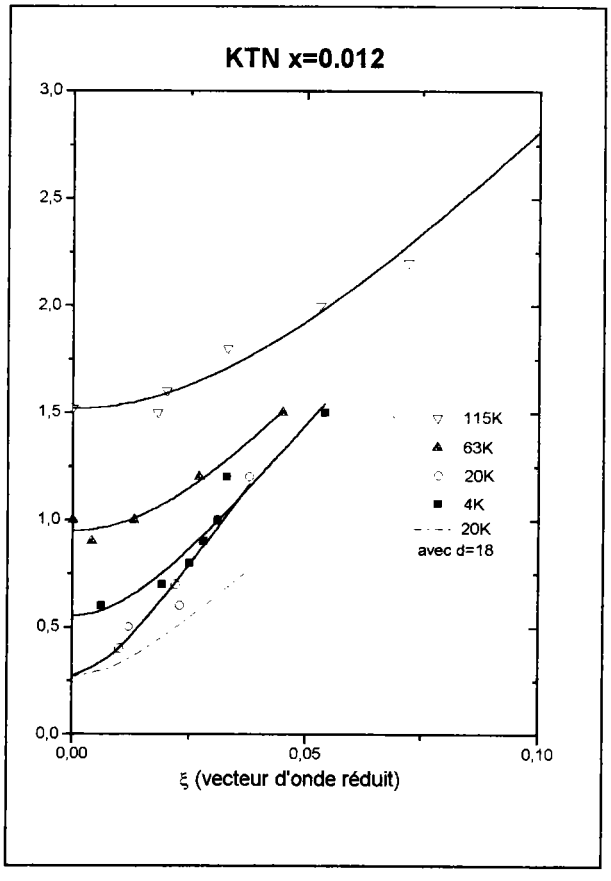

Figure 3.15: Détermination de la longueur de corrélation dans KTN x=0.012 avec la formule D'Ornstein et Zernike. La ligne discontinue à 20K correspond à la dispersion en fréquence pour la valeur de d observée dans le composé pur (d~18).

Table 3.2: Paramètres d'ajustement du TO_1 dans KTN x=0.012. Nous utilisons les résultats hyper Raman de *Kugel et al* (1984) en centre de zone.

T(K)	Ω_0^{exp}.(THz)	ω_0 (THz)	d (THz)	n_c
115	(1.6)	1.52	23.7	2.5
63	(1)	0.95	26.0	4.4
20	<0.3	0.27	29.8	17.6
17	-	0.35	27.0	12.3
4	-	0.55	26.6	7.7

La même procédure a été appliquée à KTN x=0.008 (figure 3.16). Nous disposons de mesures à plus haute fréquence, si bien que l'étendue de la zone de Brillouin étudiée est plus importante que pour KTN x=0.012.

En dessous de 50K, la dispersion caractéristique dite en "goutte d'eau" du mode mou dans les KTN est mise en évidence (*Fontana et al*, 1993).

Aux faibles vecteurs d'onde, la pente est très forte, puis une rupture de pente apparaît et la dispersion devient moins importante.

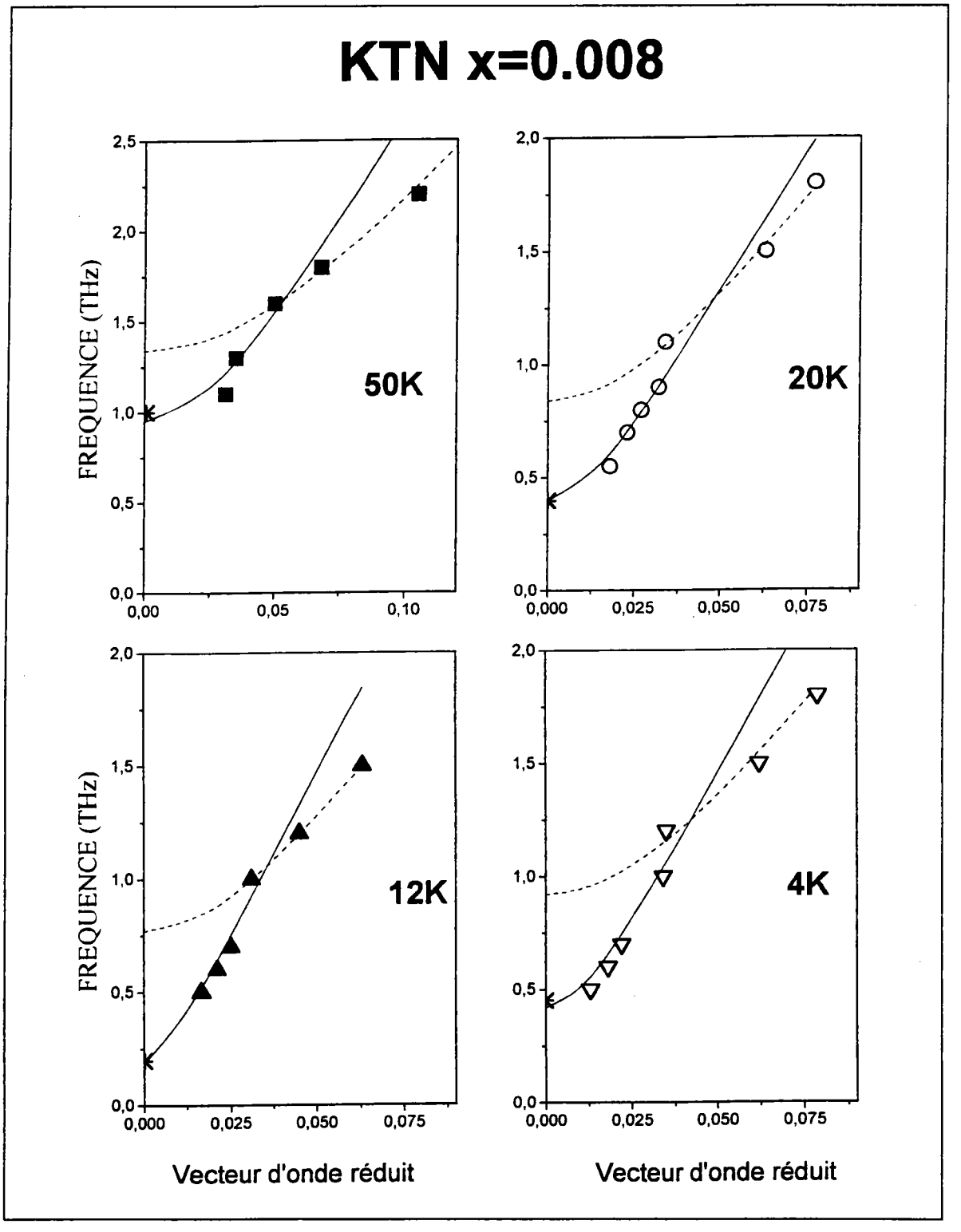

Figure 3.16: Ajustement de la dispersion du mode mou en centre de zone dans KTN x=0.008. En dessous de 50K la forme en "goutte d'eau" apparait clairement. Noter le minomum en fréquence à 12K. Les régions (1) et (2) ont été ajustées avec un jeu de paramètre différent.

Table 3.3: Paramètres utilisés pour l'ajustement du TO_1 dans KTN x=0.008

T(K)	$\omega_0$exp (THz)	Région (1) ω_0 (THz)	d (THz)	n_c	Région(2) ω_0 (THz)	d (THz)	n_c
300	2.47	-	-	-	2.83	14.6	<1
100	(1.5)	-	-	-	1.69	20.4	1.9
50	(1)	0.95	24.6	4.1	1.34	17.2	2
20	(0.4)	0.40	25.3	10.0	0.84	20.31	3.8
12	0.21	0.22	26.9	19.5	0.77	20.4	4.2
4	-	0.42	23.3	8.8	0.85	20.1	3.2

Du fait de cette forme caractéristique, il est impossible d'ajuster la dispersion en centre de zone avec un seul jeu de paramètres. Nous avons donc séparé le calcul en deux parties, selon que le phonon est aux petits (région (1)) ou aux plus grands (région (2)) vecteurs d'onde. Nous avons toujours vérifié la validité de l'approximation d'Ornstein-Zernike pour chacune des deux régions. Les paramètres et résultats de calcul pour ce cristal de KTN sont reportés dans la table 3.3.
Si on s'intéresse aux valeurs obtenues par ajustement, le paramètre d reste constant et proche de la valeur du composé pur dans la région (2). Il faut également noter que la valeur de ω_0 est du même ordre que celle de $KTaO_3$. Au contraire dans la région (1) d augmente fortement, dépassant les valeurs obtenues dans le composé pur dans les directions [110] ou [111]. La fréquence obtenue en centre de zone est cohérente avec les valeurs hyper Raman. La valeur maximum de la corrélation (19.5 cellules) est obtenue pour 12K, température du minimum en fréquence du mode mou.
Les longueurs de corrélation ainsi que les valeurs du paramètre d pour les trois concentrations sont reportées figure 3.17.

Il existe peu de méthodes expérimentales permettant de calculer la longueur de corrélation de manière fiable. En dehors de l'étude directe des

courbes de dispersion reportée ci dessus, des expériences de génération de seconde harmonique ont été menées sur les KTL, et KTNa (*Azzini et al*, 1991, *Banfi et al*, 1989). Pour des concentrations de lithium allant de 1.6 à 6%, la longueur de l'ordre polaire varie entre 60 et 230Å. La valeur obtenue dans KTL 1.6% est en rapport avec celle que nous avons calculée dans nos KTN pour lesquels malheureusement aucune mesure de ce type n'est disponible.

Les autres évaluations de la longueur de corrélation sont toutes basées sur l'étude de la spectroscopie de la lumière. Ces méthodes ne peuvent être considérées comme directes, car elles nécessitent toujours l'introduction d'un modèle (cf. chap 4). A partir de modèles simples, *Yacoby* (1978) a obtenu une valeur comprise entre 5 et 10 cellules (KTN 6%) et *Uwe* (1986) 3 à 4 cellules pour KTN 0.9%. Avec un modèle plus élaboré, *DiAntonio* (1993) a retrouvé les valeurs de *Azzini* pour KTL, et des valeurs en rapport avec les nôtres sur KTN 1.2% (18 cellules à 15.5K).

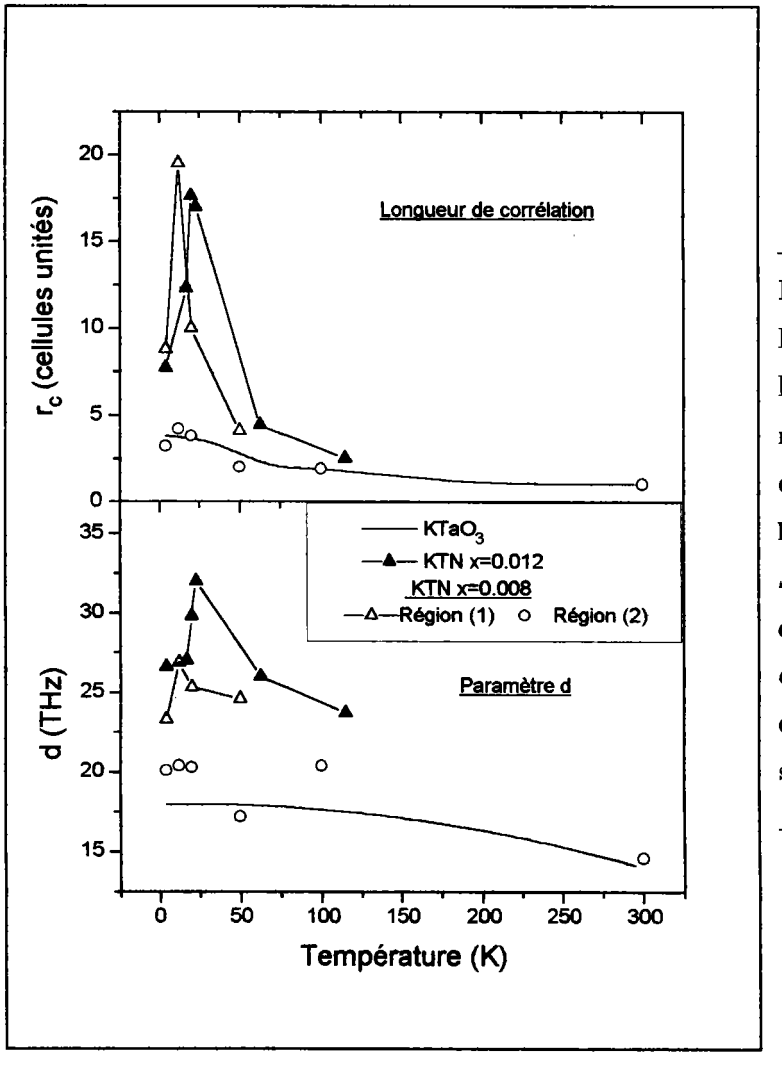

Figure 3.17
Evolution en température de la longueur de corrélation du mode mou et du paramètre d'ajustement d. Les résultats pour $KTaO_3$, (d'après *Shirane et al* 1968 et *Axe et al* 1970), KTN x=0.012 ainsi que pour les deux régions observées dans KTN x=0.008 sont représentés.

III.4. La goutte d'eau et la transition dans KTN x=0.008.

Revenons sur l'origine possible de la forme en goutte d'eau particulièrement évidente pour KTN 0.8%.

En admettant qu'il existe des clusters ferroélectriques autour de chaque défaut, les interactions entre les cellules du cristal peuvent être de deux types.

- Une interaction à l'intérieur des clusters ferroélectriques.
- Une interaction entre les clusters.

Chacune de ces interactions va déterminer la forme du potentiel, et donc la dynamique du mouvement (cf. chap 2).

Il est évident qu'une excitation dont la longueur d'onde est supérieure à la taille des amas est sensible au mécanisme entre les clusters (inter cluster), tandis que si la périodicité de l'onde est inférieure, seul le comportement intra cluster est observé (Fig. 3.18). Il est alors possible que les deux régimes observés soient la signature de ce mécanisme. Aux faibles vecteurs d'onde, les fluctuations du mode mou sont dominées par les interactions inter cluster, tandis qu'aux vecteurs d'ondes plus importants, c'est le mécanisme intra cluster qui est majoritaire. Ce modèle est donc en mesure d'expliquer que les résultats obtenus dans la partie (2) soient cohérents avec ceux du composé pur. Chaque défaut polarise le cristal sur une étendue en rapport avec la longueur de corrélation du cristal pur. Au contraire, dans le domaine des grandes longueurs d'onde, la longueur de corrélation représente l'interaction entre les clusters.

Cette interprétation, aussi séduisante qu'elle soit, soulève néanmoins quelques questions. D'après nos calculs, l'amas formé par les clusters corrélés (20 cellules de rayon) contient beaucoup plus d'un défaut. La question qui se pose tout naturellement est de savoir pourquoi la rupture de pente est si brusque pour une faible variation du vecteur d'onde.

Nos résultats indiquent que l'on passe brutalement d'un ordre à longue portée (r supérieur à la taille des cluster) à un ordre à courte portée (r inférieur à la taille des clusters). Ceci suggère que les clusters sont isolés les uns des autres sitôt que la longueur d'onde devient inférieure à la taille des amas corrélés. En d'autre terme, les clusters ne colonisent pas tout le volume.

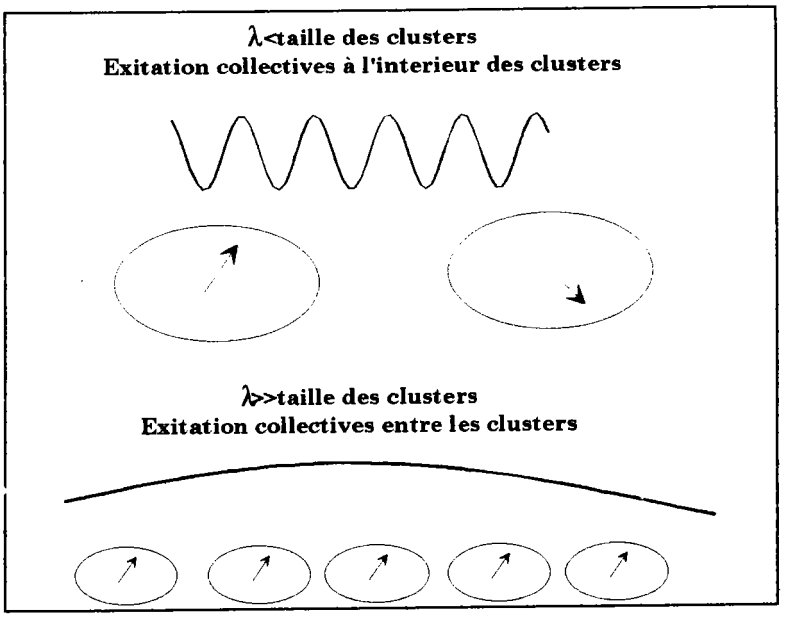

Figure 3.18:
Une interprétation possible de la forme en "goutte d'eau" par un modèle faisant intervenir des clusters ferroélectriques autour des défauts.

Quelle est la nature de la transition de phase dans KTN 0.8%?
Nos mesures indiquent que le mode mou passe par un minimum en fréquence vers 10K. Néanmoins, cela n'est pas une preuve suffisante de l'existence d'une transition de phase macroscopique.
Dans notre cas, il est possible que les différences observées selon les techniques aient pour origine le caractère mixte de la transition. Dans le modèle de cluster, la transition de phase ne survient macroscopiquement que lorsque le système de défauts s'aligne. Le mode mou génère des amas d'une vingtaine de cellules. Son minimum est donc relié à l'extension maximale des clusters, ce qui correspond à une transition displacive locale. La transition de phase proprement dite ne survient que lorsque les clusters s'alignent. Dans cette hypothèse, et bien que la symétrie des amas soit celle de la phase basse température, si les interactions entre clusters sont insuffisantes pour les aligner, il n'existe pas de transition de phase ferroélectrique. L'ordre est établi sur les cluster, alors que le désordre persiste à longue portée, et que la structure reste donc macroscopiquement cubique.

III.5. Que représente le paramètre d

Nous avons montré que l'augmentation du paramètre d contribue pour environ 30% à l'augmentation de la longueur de corrélation. On peut montrer sans problèmes que $D \propto d^2$ représente le produit entre la vitesse de phase et la vitesse de groupe du phonon. Par analogie avec ce qui est obtenu

dans les milieux dispersifs pour les ondes électromagnétiques, D représente donc la vitesse limite à laquelle peut se propager l'énergie dans le cristal. Il est évident que lorsque la fréquence du mode devient très faible en centre de zone, la fréquence dépend linéairement du vecteur d'onde, et donc que la vitesse de phase tend vers la vitesse de groupe ($\omega_0 \to 0$, $\omega_q \to dq$). Le fait que d augmente semble donc signifier que les phonons TO1 peuvent se propager plus vite, que le milieu devient transparent aux phonons.

En revenant à la définition de $D \propto d^2$ dans l'approximation des grandes longueurs d'onde (chap. II),

$$D = \sum_{l'} v_{ll'}(r - r'), \text{ et } r_c = \sqrt{D} / \omega_0.$$

Dans les transitions purement displacives, D reste constant en température car l'augmentation de la longueur de corrélation est uniquement attribuée à l'abaissement du potentiel intracellulaire. Le fait que ce paramètre évolue signifie que la dépendance en température des interactions intercellulaires joue un rôle significatif dans la transition. En nous souvenant que le base du formalisme ordre désordre est de négliger le potentiel intracellulaire au profit des interactions intercellulaires, cette évolution reflète d'un certain coté le caractère ordre désordre de la transition de phase. La transition présente donc les deux aspects, et l'amollissement du mode mou (displacif) comme la variation de D (ordre désordre) contribuent à augmenter la longueur de corrélation (Fig. 3.19).

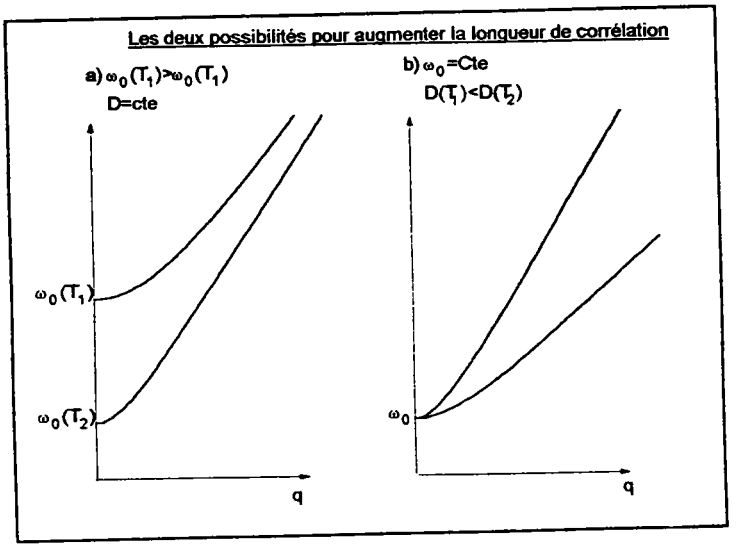

Figure 3.19: les deux possibilités pour augmenter la longueur de corrélation:

-Diminuer la fréquence du mode mou

- Augmenter le paramètre D

IV. Les constantes élastiques.

IV.1. Définition et résultats existants.

Lors de la transition de phase, la structure macroscopique du cristal est modifiée. Ce n'est donc pas une propriété, mais un ensemble de propriétés caractéristiques qui présentent un comportement critique. Parmi les différents effets, nous pouvons citer la modification des conditions de propagation des ondes élastiques.

L'origine de cette anomalie provient d'un couplage entre les contraintes et la polarisation (*Lines et Glass,* 1977, chap. 10), ce qui entraîne une variation de la vitesse de propagation des ondes élastiques. Cette anomalie n'est que le reflet de la distorsion de la maille due aux fluctuations de polarisation.

Par définition, la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans un milieu caractérisé par une constante élastique C et une densité ρ est donnée par :

$$v = \sqrt{\frac{C}{\rho}} = 2\pi\frac{\nu}{q}, \text{ avec } q = \frac{2\pi}{a}\begin{cases} \xi & (100) \\ \sqrt{2}\xi & (110) \\ \sqrt{3}\xi & (111) \end{cases}$$

où ν est la fréquence du phonon acoustique au vecteur d'onde q, a est le paramètre de maille et ξ le vecteur d'onde réduit.

Dans la phase haute température, pour les faibles vecteurs d'onde (domaine élastique), il existe trois constantes élastiques indépendantes, C_{11}, C_{12}, et C_{44}, dont l'une seulement C_{11} présente un caractère critique. Elles sont reliées à la dispersion des modes acoustiques longitudinaux (LA) et transversaux (TA) par les relations:

Direction	LA	TA
[100]	C_{11}	C_{44}
[110]	$\frac{1}{2}(C_{11}+C_{12}+2C_{44})$	$\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$
[111]	$\frac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})$	$\frac{1}{3}(C_{11}-C_{12}+C_{44})$

Barrett (1968) a mesuré la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques dans $KTaO_3$. En utilisant les données expérimentales

paramètre de maille	a=3.9885Å
Densité	$\rho = 6970\ kg/m^3$

Il a calculé les valeurs des constantes C_{11} et C_{44} du composé pur, et obtenu à 300K:

$$\begin{cases} C_{11} = 3.936\ 10^{11}\ N/m^2 \\ C_{44} = 1.071\ ^{11}\ N/m^2 \end{cases}$$

Comme prévu par la théorie, seule une évolution marquée de C_{11} est observée entre 300K et 2K ($C_{11} = 4.312\ 10^{11}\ N/m^2$), alors que C_{44} reste pratiquement constante en température ($C_{44} = 1.090\ 10^{11}\ N/m^2$ à 2K)

A partir de résultats neutrons, *Comès et al* (1972) ont évalué C_{11}, C_{12}, et C_{44}, et obtenu à 300K des valeurs comparables à celles de *Barrett*;

$$\begin{cases} C_{11} = 4.04\ 10^{11}\ N/m^2 \\ C_{12} = 1.40\ 10^{11}\ N/m^2 \\ C_{44} = 1.15\ ^{11}\ N/m^2 \end{cases}$$

Seul C_{11} a été calculé par atténuation ultrasonique dans les KTN. *Rytz et al* (1983) ont étudié de nombreuses concentrations (0.75, 0.8, 1.2, 2.1, 2.9, 5.7%).

L'objet de ce paragraphe est de calculer les constantes élastiques à partir de scans réalisés à fréquence constante (0.3, 0.5, et 1THz) dans les trois directions de haute symétrie. Nous tenterons de savoir si les mesures neutroniques sont compatibles avec les résultats ultrasoniques. La question principale que nous nous poserons est évidement reliée au comportement anormal du mode TA dans la direction [100]. Est ce que la constante élastique mesuré par spectroscopie neutronique présente un comportement critique?

IV.2. Etude des constantes élastiques dans KTN 0.8% à 300K.

Des mesures à fréquence constante (0.5 et 1THz) des phonons LA et TA ont été effectuées à 300K sur le composé KTN 0.8% dans les trois directions de haute symétrie.

Table 3.4. Constantes élastiques mesurées par les neutrons dans KTN 0.8% à 300K comparées aux mesures ultrasoniques (C_{11}, C_{44}, *Barrett* 1968) et neutroniques (C_{12} *Comès et al* 1972)

Dir	(10^{11} N/m^{-})	C (*Barrett, Comès et al*)	C expérimental à 0.5THz	C expérimental à 1THz
100	C_{11}	3.936	5.24	4.62
	C_{44}	1.071	-	-
110	$\frac{1}{2}(C_{11}+C_{12}+2C_{44})$	3.69	5.41	4.05
	$\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$	1.32	1.54	0.68
111	$\frac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})$	3.61	4.71	4.11
	$\frac{1}{3}(C_{11}-C_{12}+C_{44})$	1.24	2.10	1.48

Table 3.5 : Vecteurs d'onde des modes acoustiques mesurés à 300K dans KTN 0.8% (LA, TA selon [110] et [111]) et KTN 1.2 à 115K (TA [100]). Pour comparaison, les valeurs extrapolées des mesures élastiques (*Barrett* 1968, *Comès et al* 1972) à 0.5 et 1THz sont reportées entre parenthèses.

Dir	Phonon	ξ_0 en 0.5THz	ξ_0 en 1THz
100	LA	0.023 (0.027)	0.049 (0.053)
	TA	0.033 (0.05) (KTN 1.2% 115K)	(0.1)
110	LA	0.016 (0.019)	0.037 (0.039)
	TA	0.030 (0.032)	0.090 (0.065)
111	LA	0.014 (0.016)	0.030 (0.032)
	TA	0.021 (0.027)	0.050 (0.055)

Au premier abord, les mesures de diffusion de neutrons ne confirment pas les valeurs obtenues par mesures acoustiques. Nos résultats sont listés dans la table 3.4, et comparés avec ceux extrapolés des valeurs de *Barrett* (1968) et *Comès et al* (1972). Paradoxalement, ce sont les mesures situées aux vecteurs d'onde les plus importants qui sont les plus proches de celles de la littérature. En fait, ce désaccord est profondément lié à la méthode de comparaison choisie. Une incertitude de 10% sur le vecteur d'onde mesuré entraîne une variation de 20% dans le calcul de la constante élastique. L'incertitude sur les résultats neutroniques étant importante, il est préférable de comparer directement les vecteurs d'onde obtenus aux vecteurs d'onde déduits des mesures de *Barrett* et *Comès et al.*

Les résultats en terme de vecteurs d'onde sont listés dans la table 3.5.
ξ_0 représente le vecteur d'onde du phonon acoustique determiné par les mesures neutroniques. Les valeurs entre parenthèses sont celles déduites à partir des mesures acoustiques. Il faut remarquer une erreur systématique importante d'environ 20% entre les mesures neutroniques et les valeurs déduites de Barrett.

Les spectres de diffusion pour le mode LA dans les trois directions de haute symétrie sont reportées sur la figure 3.20. Les flèches représentent les valeurs déduites de *Barrett* (1968) et *Comès et al* (1972).
Selon [110], les résultats neutroniques sont compatibles avec les valeurs du centre de zone. Il n'y a donc pas de dispersion de la branche du LA jusqu'aux fréquences de mesure. Selon [100] les constantes élastiques sont légerement surévaluées. Par contre, la constante élastique est nettement sous évaluée selon [111].
Nous retrouvons des résultats semblables pour le TA, à la différence que la constante élastique est surévaluée selon [111] (Fig. 3.21).

Ce traitement en vecteur d'onde plutôt qu'en terme de constante élastique montre que les résultats de diffusion de neutrons sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés aux énergies bien inférieures, à l'exception du phonon TA dans la direction [111].

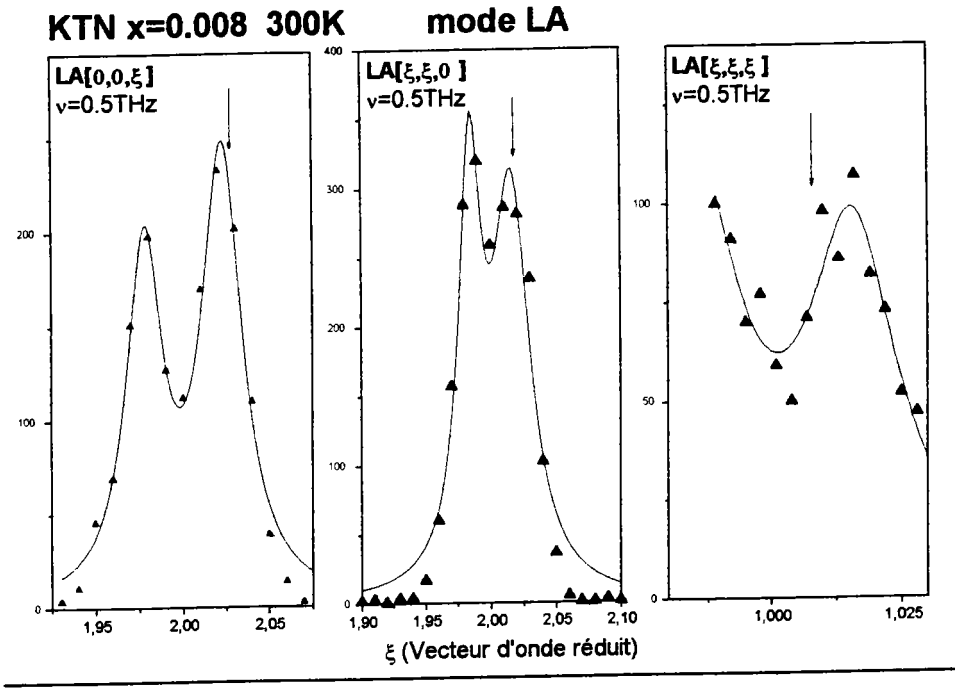

Figure 3.20: Mesures de diffusion de neutrons à 0.5THz sur le phonon longitudinal acoustique (LA) selon [ξ00],[ξξ0], et [ξξξ]. Les flèches correspondent aux constantes élastiques extrapolées à 0.5THz (*Barrett et al* 1968, *Comès et al* 1972, *Rytz et al* 1983).

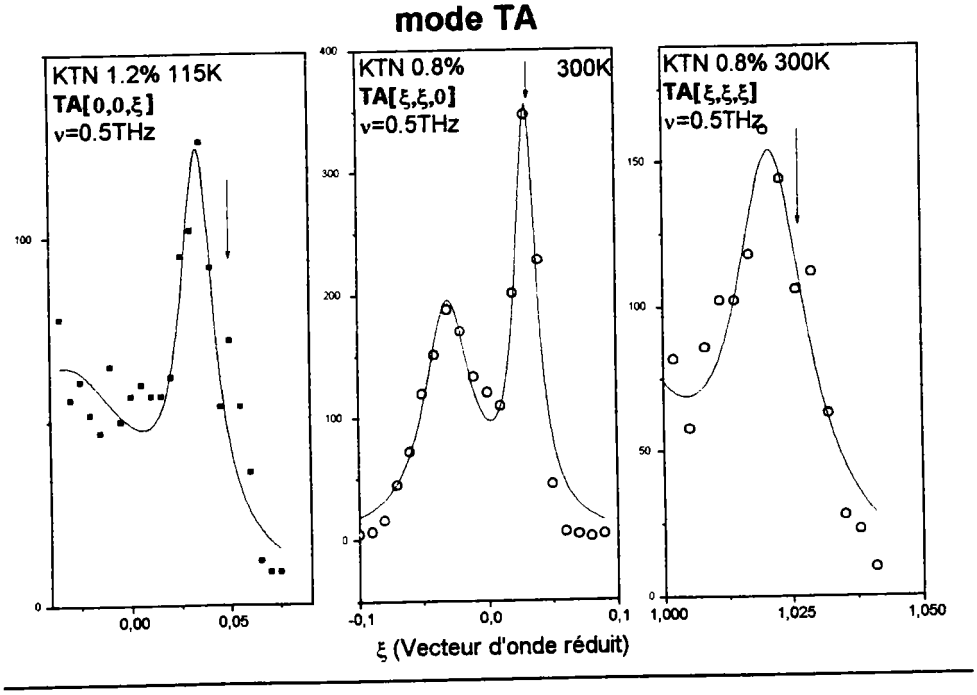

Figure 3.21: Mesures de diffusion de neutrons à 0.5THz sur le phonon transverse acoustique (TA) selon [ξ00],[ξξ0], et [ξξξ]. Les flèches représentent les valeurs de *Barrett* 1968, *Comès et al* 1972, *Rytz et al* 1983 extrapolées à 0.5THz.

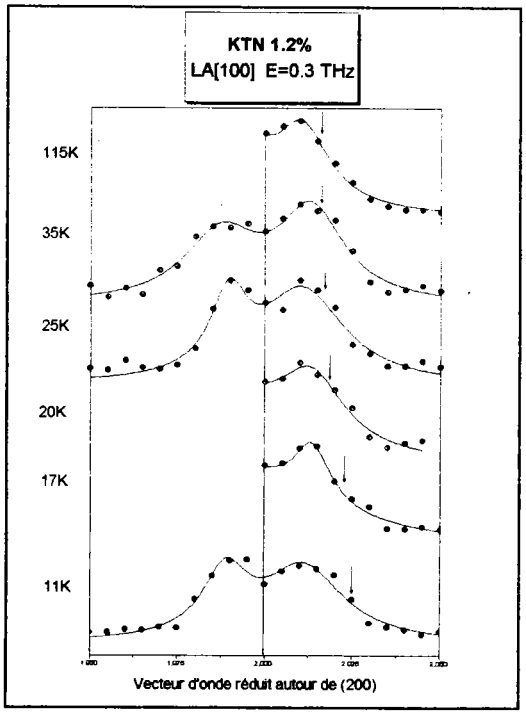

Figure 3.22: Phonon longitudinal acoustique mesuré dans la direction [ξ00] à une eénergie constante de 0.3 THz. On remarque que le pic du phonon n'évolue pratiquement pas en température, alors que dans le même temps C_{11} représenté par une flèche (d'après Rytz et al. 1983) montre un comportement critique.

IV.3. Evolution en température des constantes élastiques.

Le vecteur d'onde du phonon LA a été mesuré à différentes températures dans KTN 1.2%. Comme C_{11} présente un comportement critique, la comparaison entre nos résultats et les valeurs de Rytz (1983) doit nous renseigner sur le mécanisme transitionnel. Les mesures de diffusion de neutrons réalisées à 0.3THz entre 115K et 11K sont reportées figure 3.22. Les flèches correspondent aux valeurs extrapolées des mesures ultrasonores dans le même cristal. Le vecteur d'onde du LA n'évolue pratiquement pas en température alors qu'au contraire C_{11} montre un comportement critique. Les mesures neutroniques fournissent des valeurs des constantes élastiques très différentes de celles déterminées à basses fréquences par mesures ultrasonores. En d'autre terme, cela signifie que les déformations du cristal associées à la transition cubique-rhomboédrique n'affecte pas les phonons LA aux fréquences de l'ordre du THz, et est probablement couplé à un autre mécanisme à une fréquence très inférieure

Nous avons montré figure 3.5 une variation en température importante du vecteur d'onde du TA à 0.4 THz. Paradoxalement, C_{44} ne présente pas de caractère critique. Cela montre que le couplage avec le mode TO_1 n'affecte pas la branche TA aux très faibles vecteurs d'onde.

B. Calculs de dynamique cristalline

I. Ajustement des courbes de dispersion.

Le modèle de la coquille anisotrope[3] non linéaire utilisé au cours de cette étude permet de déterminer les fréquences et les vecteurs propres des déplacements dans toute la zone de Brillouin. Le programme informatique utilisé au cours de cette thèse a été développé par Fontana et Carabatos pour décrire les courbes de dispersion de $KNbO_3$ dans les différentes phases. La description et l'historique de ce modèle sont exposés dans l'annexe A.
Des calculs basés sur des résultats obtenus en centre de zone par mesures hyper Raman ont été initialement appliqués à KTN par *Kugel et al* (1986). L'existence de ces résultats en centre de zone, et des nouvelles mesures de diffusion de neutrons dans KTN x=0.008 et x=0.012 nous ont amené à modifier légèrement les paramètres du modèle. Les paramètre A1 et B1 ont été ajustés de manière à obtenir un accord entre la branche TA et la fréquence du mode mou en centre de zone. Cette variation de paramètre ne change que légèrement le spectre haute fréquence, et s'apparente plus à une initialisation qu'à un nouveau jeu de paramètres. Nous avons constamment comparé nos résultats avec ceux obtenus sur le produit pur $KTaO_3$ par *Axe et al* (1970) et *Shirane et al* (1967). Les figures (3.23a) à (3.23.c) montrent les courbes de dispersion expérimentales et calculées pour $KTaO_3$, KTN 0.8% et 1.2% avec les paramètres des tables 3.6 et 3.7. Pour les trois composés la branche acoustique est correctement ajustée par le même jeu de paramètres dans une large gamme de température. La comparaison du mode optique est plus difficile. Dans le produit pur, le modèle décrit correctement la dispersion en fréquence du TO. Les fréquences obtenues par le calcul sont très voisines de celles basées sur les résultats expérimentaux. Pour KTN par contre, si les fréquences du TO en centre de zone sont en accord avec celles mesurées en hyper Raman, la dispersion aux petits vecteurs d'onde n'est pas retrouvée. La forme caractéristique du TO n'a pu être ajustée avec aucun jeu de paramètres. Compte tenu de l'approche de type champ moyen du modèle, ce désaccord renforce notre interprétation de la forme en "goutte d'eau".

[3] Voir annexe A

a)

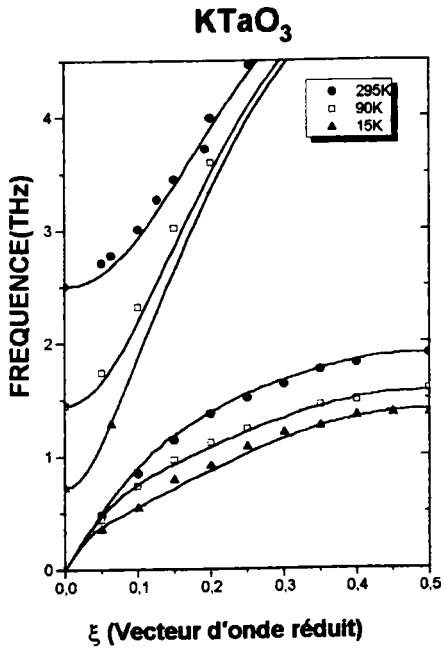

Figure 3.23: Courbes de dispersions ajustées avec les paramètres du modèle de la coquille non linéaire.

a) Dans $KTaO_3$ (*Axe et al*,1970)

b) Dans KTN 0.8%%

c) Dans KTN 1.2%

b) c)

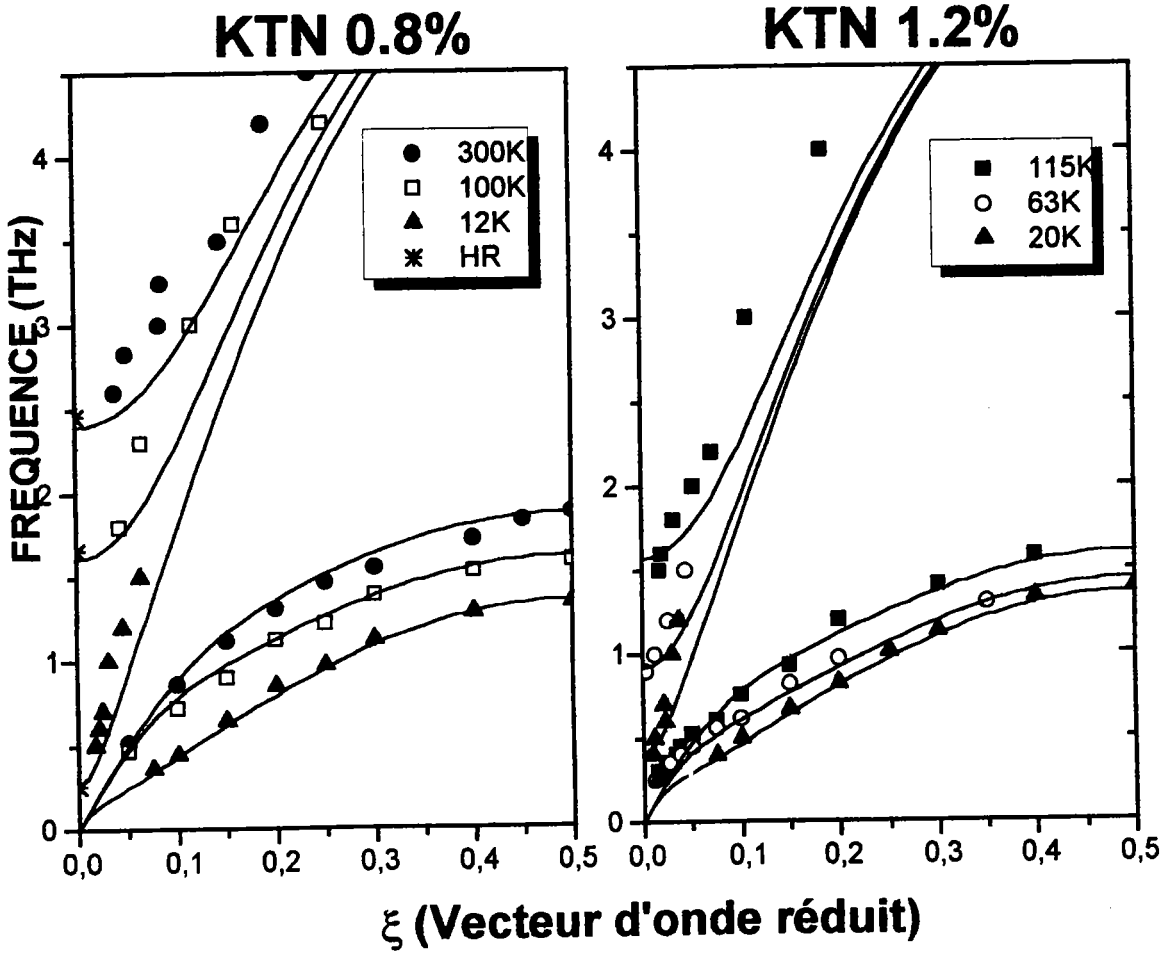

TABLE 3.6: Valeur des paramètres constants utilisés pour ajuster les courbes de dispersion dans le cadre du modèle de la coquille non linéaire.

Constantes d'interaction courte portée (e^2/V)							
A_{K-O}	B_{K-O}	A_{B-O}	B_{B-O}	A_{O-O}	B_{O-O}	Z_K	Z_B
12.0	-0.21	359.0	-68.0	3.22	1.085	0.82	4.84

Charge de coeur et de coquille (e)			Couplage coeur-coquille (e^2/V)		
Y_K	Y_B	Y_O	k_K	k_B	k_{O-K}
-0.419	7.83	-3.01	1000.0	1283.0	410.0

TABLE 3.7: Evolution du paramètre k_{O-B} en fonction de la température et de la concentration. Les masses et paramètres de maille utilisés sont également reportés.

$KTaO_3$ M_B=180.948g a_0 =3.9885A	k_{O-B} (e^2/V)	KTN 0.8% M_B=180.24g a_0 =3.989A	k_{O-B} (e^2/V)	KTN 1.2% M_B=179.89g a_0 =3.989A	k_{O-B} (e^2/V)
295K	357.3	300K	356.98	115K	351.8
90K	351.32	100K	352	63K	349.6
15K	349.18	50K	349.42	35K	348.99
		20K	348.69	20K	348.71
		12K	348.58		

Dans le composé pur, lorsque les défauts sont absents, le modèle de la coquille décrit correctement les courbes de dispersion du TO. Le calcul du paramètre d est donc correct. Du fait du caractère mixte de la transition, l'introduction de défauts entraîne une augmentation significative de d, et la forme caractéristique du TO en centre de zone. Ce modèle de dynamique qui ne traite ni les défauts, ni les clusters n'est pas en mesure de prendre ce comportement en compte, et ne peut reproduire la brusque rupture de pente observée expérimentalement.

Remarquons que les autres courbes de dispersions, y compris celles du TA sont quantitativement correctement décrites par le calcul. Ce résultat semble indiquer que le mode TA est peu sensible à l'inhomogénéite du réseau et ne ressent que l'effet moyen des défauts alors que le TO est très influencé par la présence d'îlots polaires.

Les courbes de dispersions calculées dans les trois directions de haute symétrie pour KTN 0.8% sont représentées sur la figure 3.24. Les lignes continues sont les résultats à 300K, tandis que les valeurs obtenues à 12K sont symbolisées par des pointillés. Les fréquences des modes en centre de zone sont issues de mesures hyper Raman (*Kugel et al*, 1984). Pour plus de clarté, les modes de vibration longitudinaux et transversaux ont été séparés. Seuls deux modes de vibration évoluent de manière significative en température:

- Le TO1 en centre de zone.
- Le TA dans les directions [100] et [110]

Mis à part ces deux phonons, l'ensemble du spectre reste stable en température. Le composé pur qui possède de nombreuses propriétés communes avec KTN (dépendance en température du TA, existence du mode mou) est correctement décrit par le modèle de dynamique cristalline. Dans un cristal réel, les mouvements des atomes imposent les courbes de dispersion. La procédure de calcul dynamique revient à imposer à un réseau "moyen" des contraintes (interactions entre atomes) pour lui faire reproduire le résultat escompté (courbes de dispersion). Un bon accord entre l'expérience et le calcul signifie que les contraintes réelles s'exerçant sur les ions sont équivalentes aux contraintes imposées. Il est alors probable que les déplacements obtenus par le calcul, s'ils ne représentent pas les fluctuations réelles en sont proches. Le fait que les courbes du TA soient correctement ajustées montre que le calcul reproduit l'environnement des ions participant au mouvement.

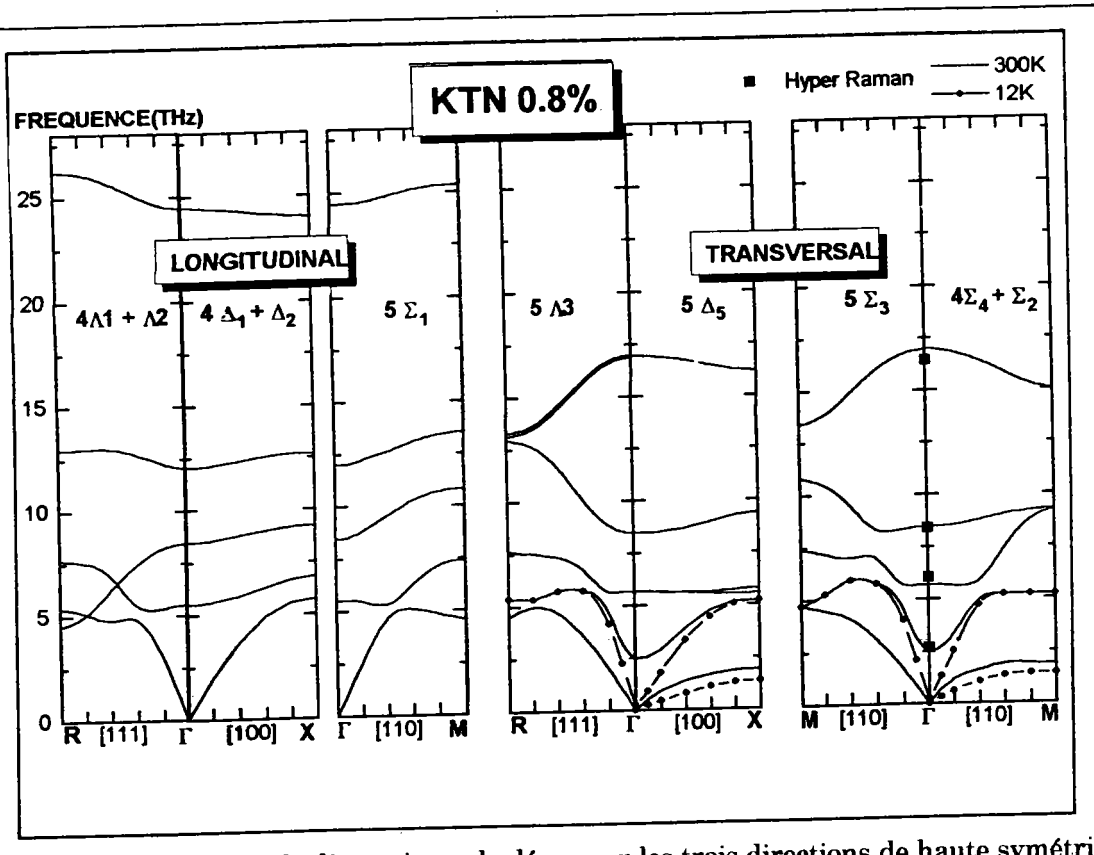

Figure 3.24: Courbes de dispersion calculées pour les trois directions de haute symétrie dans KTN x=0.008 à 300K (trait continu) et 12K (tirets)

II. Calcul des vecteurs propres.

Après avoir ajusté les différents paramètres de manière à superposer le mieux possible les courbes expérimentales et théoriques, nous pouvons accéder aux vecteurs propres associés à chaque mode de vibration.

Les déplacements décrits dans le paragraphe qui suit ne sont pas les amplitudes réelles de vibration, mais plutôt des amplitudes effectives. Pour s'abstraire du problème des masses différentes des ions, et ne considérer que la force des différents mouvements, les amplitudes ont été renormalisées (multipliées par $\sqrt{m_\kappa}$).

Les trois oxygènes ne sont pas équivalents, mais leurs déplacements ne sont que légèrement différents. Par souci de ne pas surcharger les figures, nous représenterons uniquement l'oxygène n°3 de position (0,1/2,1/2).

Considérons tout d'abord le cas du composé pur à 300K (Fig.3.25).

En centre de zone, le mode TO est caractérisé par une vibration en opposition de phase de l'atome central B(Ta ou Nb) par rapport aux oxygènes et au potassium.

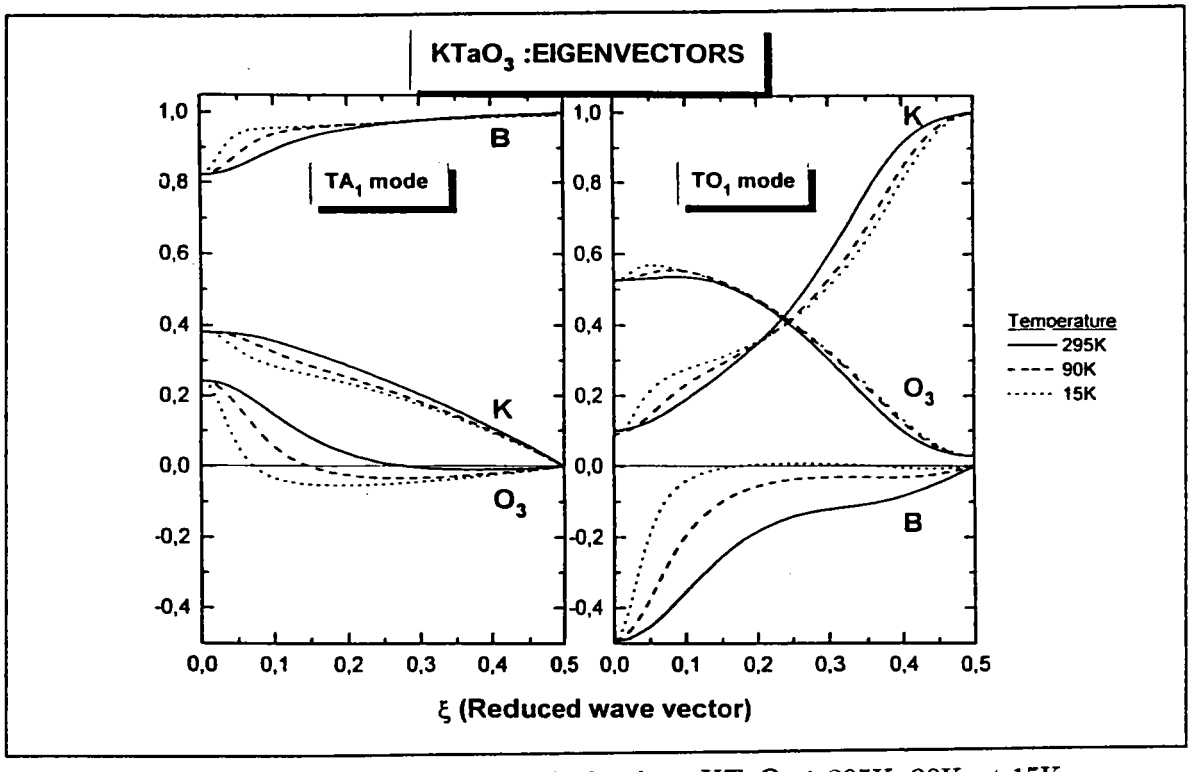

Figure 3.25: Vecteurs propres calculés dans $KTaO_3$ à 295K, 90K, et 15K.

Le caractère optique de la vibration est conservé jusqu'en bord de zone ou seul le potassium participe au mouvement. Lorsque la température décroît, on observe une diminution rapide de l'amplitude de l'atome B alors que les autres déplacements ne sont que peu modifiés. A 90K, l'atténuation est importante, mais le caractère optique de cette branche est conservé. A 15K par contre le déplacement de B tombe à zéro pour un vecteur d'onde $\xi \approx 0.15$. Au-delà de ce vecteur d'onde, l'atome B ne contribue plus au mouvement, et le caractère du phonon devient acoustique (K et O en phase).

En centre de zone, les amplitudes des ions contribuant au TA sont toutes en phase traduisant le caractère acoustique du phonon. Le déplacement de l'ion B reste stable sur toute la zone, alors que celui des autres atomes diminue pour s'annuler en bord de zone de Brillouin. Pour différentes températures, la modification la plus significative concerne le mouvement de l'ion O_3.

A 295K, son amplitude diminue régulièrement pour devenir pratiquement nulle pour $\xi > 0.25$. A 90K, le déplacement de O_3 diminue plus rapidement, pour devenir négatif aux vecteurs d'onde supérieurs à 0.15. L'atome O_3 se retrouve alors en opposition de phase, ce qui indique l'existence d'une composante optique dans le spectre du TA. A 15K, le vecteur d'onde pour lequel l'inversion de caractère produit diminue fortement pour se situer vers $\xi = 0.075$.

Ce premier aperçu montre une anomalie en température dans les vecteurs propres des deux modes transverses les plus bas en fréquence. Lorsque la température diminue, ils perdent leur caractère intrinsèque à cause de l'intrusion d'une composante acoustique (optique) pour le phonon optique (acoustique). En nous limitant aux déplacements significatifs pour chacun des modes (B pour TO1, O_3 pour TA) nous nous intéressons maintenant aux composés dopés.

Les calculs sur KTN 0.8% et 1.2% (Fig.3.26) montrent la même évolution que dans $KTaO_3$ mais sur une portée nettement plus importante.

Dans KTN 0.8%, à 12K, l'atome B se retrouve en opposition de phase pour ξ >0.05, et la faible amplitude de déplacement fait qu'il ne contribue pratiquement plus au mouvement du TO par rapport à 300K. L'ion B est uniquement impliqué dans les mouvements collectifs dont la longueur d'onde est supérieure à une dizaine de cellules. De même le TA perd son caractère purement acoustique pour un vecteur d'onde encore plus faible (0.03), et l'amplitude de vibration de l'oxygène augmente lorsqu'on s'approche de 12K. La même évolution se retrouve pour KTN 1.2%, mais à des vecteurs d'onde légèrement plus importants. Notons que le vecteur d'onde au-delà duquel l'inversion de caractère des modes devient évidente est différent pour les deux phonons à toutes les températures.

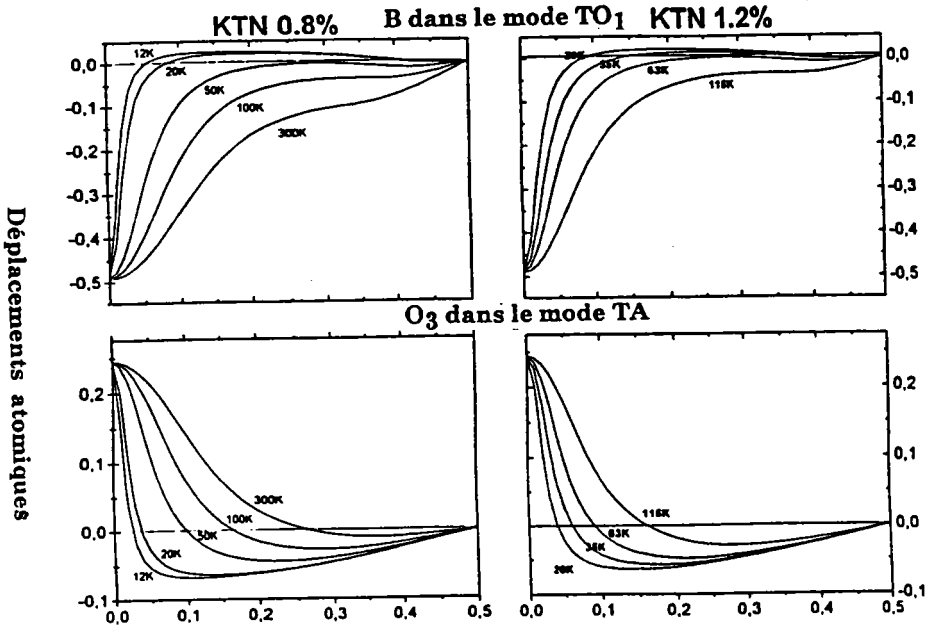

Figure 3.26: Variation en fonction de la température des déplacements de l'ion B dans le mode TO_1 et de l'atome O_3 dans le mode TA pour KTN x=0.008 et x=0.012.

Plutôt que d'imposer un caractère (optique ou acoustique) au phonon, il est plus correct de parler de mélange de composantes. La composante purement optique $V_p^{(TO)}(\xi = 0)$ correspondant au vecteur propre du TO en centre de zone reste toujours présente dans le vecteur propre du TO_1 $V_p^{(TO)}(\xi)$ (Fig.3.27.a). Mais ce vecteur propre contient également la composante purement acoustique $V_p^{(TA)}(\xi = 0)$. Lorsque la température diminue, la contribution acoustique devient de plus en plus importante et apparaît à un vecteur d'onde de plus en plus faible. Il en est de même pour le phonon TA qui est contaminé par une contribution optique (figure 3.27.b).

Il semble donc difficile de relier ces anomalies à un quelconque vecteur d'onde critique traduisant la progression d'un ordre local qui deviendrait infini à la transition de phase. Les différentes interprétations et implications de ce comportement "critique" sont étudiées dans la partie suivante.

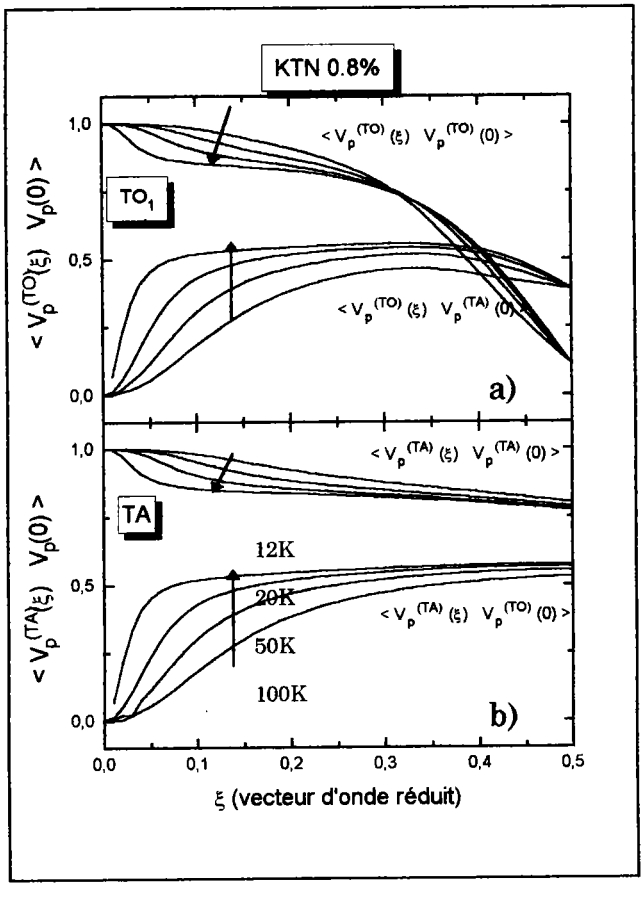

Figure 3.27: Evolution en fonction de la température et du vecteur d'onde des composantes des vecteurs propres des modes TO_1 et TA parallèles au vecteur propre des modes TO_1 et TA en centre de zone. Les pointillés représentent la contamination par une composante de caractère différent.

III. Interprétation des calculs de dynamique.

III.1. Evolution en température des courbes de dispersion.

Compte tenu de la forme des vecteurs propres, nous pouvons avancer une explication intuitive de l'évolution en température des courbes de dispersion.
Le caractère intrinsèque (purement optique ou acoustique) des modes T01 et TA n'est conservé qu'aux faibles vecteurs d'onde. Au-delà d'un certain vecteur d'onde, une contamination par les autres composantes (respectivement acoustique et optique) apparaît. Si l'on admet que seules les composantes optiques présentent une évolution critique en température, leur présence dans un mode entraînera également une anomalie.
Ainsi, pour le TO_1, ce sont principalement les fréquences proches du centre de zone qui diminuent significativement, et au-delà d'un certain vecteur d'onde, les courbes de dispersion restent pratiquement stables en température. Cela est particulièrement le cas à l'approche de la transition de phase dans les produits dopés.
De la même manière que pour le mode optique, la dispersion du phonon TA reste stable en température lorsque seules les composantes acoustiques sont présentes. C'est toujours le cas en centre de zone, ce qui explique la stabilité en température de la constante élastique C_{44}. Aux vecteurs d'onde plus importants par contre, la présence d'une composante optique dans le vecteur propre entraîne une dépendance en température des courbes de dispersion.

L'étude des vecteurs propres à l'aide du modèle de la coquille non linéaire permet une interprétation de l'évolution en température des courbes de dispersion. Elle montre également que ce n'est pas uniquement la fréquence en centre de zone qui est critique, mais une bande de fréquence qui s'étend dans toute la zone de Brillouin. Cette anomalie critique est observable en centre de zone sur le TO_1, pour apparaître au-delà (jusqu'au bord de zone) dans la fréquence du TA.
L'échange de vecteurs propres entre les deux modes montre qu'il existe un couplage entre les deux phonons transverses les plus bas en fréquence. Nous allons maintenant nous intéresser à l'origine possible de ce couplage.

III.2. Origine du couplage entre les modes.

La dépendance en température d'un mode transverse acoustique non critique à déjà été observé dans de nombreux perovskites ($KTaO_3$, $SrTiO_3$, $KNbO_3$). Une revue très claire des différents mécanismes de couplage a été publiée par *Fleury* (1971).

Axe et al (1970) ont donné une interprétation possible de ce comportement dans $KTaO_3$. En utilisant la décomposition en grandes longueurs d'onde des équations dynamiques, il a montré que l'anomalie du TA peut s'expliquer par un couplage entre les deux branches transverses les plus basses. Ce couplage entraîne un échange de vecteurs propres, et le TA peut porter la polarisation spontanée. D'après ces auteurs, il est possible que le réseau devienne d'abord instable par le biais d'un mode acoustique de vecteur d'onde q_{crit}. Des régions polaires de taille $1/q_{crit}$ peuvent alors se former, ce qui traduit la condensation en domaines ferroélectriques de la phase haute température à l'approche de la transition.

Le couplage entre les modes de vibration est inhérent au modèle de la coquille non linéaire. Son origine provient de la polarisabilité des ions oxygène (*Migoni et al*, 1976). Etudions la compatibilité entre les hypothèses de *Axe et al* et les résultats obtenus sur les vecteurs propres.

Les calculs indiquent l'existence d'une anomalie en température dans les composantes TA et TO. Pour le mode optique, elle se manifeste par un gel des atomes B qui ne participent plus au mouvement aux grands vecteurs d'onde. Le vecteur d'onde ξ_c au-delà duquel cette immobilisation se produit diminue à l'approche de la transition. Dans le mode TA, au-delà de ξ_c (supposé unique) les ions oxygènes vibrent en opposition de phase par rapport aux autres atomes. Leurs déplacements restent pratiquement identiques de ξ_c jusqu'au bord de zone.

Ces deux atomes se comportent au-delà de ξ_c comme s'ils étaient en bord de zone. Ce résultat est conciliable avec une modulation du cristal par une onde sinusoïdale de longueur d'onde ξ_c (la mise en domaine selon *Axe et al*).

Les vecteurs propres peuvent également être interprétés d'une toute autre manière. Nous pouvons définir artificiellement un pseudo-mode de vibration lié à la composante optique, et donc aux distorsions susceptibles d'induire la ferroélectricité. Les courbes de dispersion de ce pseudo-mode sont constituées du TO_1 en centre de zone, et par le "TA" de ξ_c jusqu'au bord de zone.Dans cette description, ce n'est plus un mode qui est critique pour un vecteur d'onde donné (q=0 pour la ferroélectricité), mais plutôt une branche

entière qui s'amollit à l'approche de la transition de phase. Comme la probabilité d'une fluctuation de se produire est inversement proportionnelle à sa fréquence, les fluctuations ferroélectriques qui dominent le spectre correspondent à la partie de courbe dont la fréquence est la plus basse. Lorsque la fréquence du mode mou en centre de zone est importante , la composante majoritaire est donnée par la branche "TA" à un vecteur d'onde $\xi \approx \xi_c$. Lorsque la température diminue, le vecteur d'onde et la fréquence des fluctuations ferroélectriques diminuent. Ce n'est que lorsque la fréquence du TO_1 en centre de zone devient inférieure à celle de la branche "TA" au vecteur d'onde ξ_c que les fluctuations macroscopiques (q=0) peuvent survenir et que la transition de phase se produit. Ces observations montrent que du fait de l'échange des vecteurs propres, la branche "TA" participe activement à la croissance des domaines dans la phase cubique, et joue un rôle moteur dans l'établissement de la transition de phase.

IV. Conclusion à l'étude théorique.

Des calculs de dynamique cristalline basés sur le modèle de la coquille non linéaire ont été appliqués à KTN dopés à 0.8% et 1.2%. Les résultats reportés dans cette partie contribuent de manière significative à l'explication des données expérimentales et à la compréhension de la transition de phase dans KTN.

L'évolution en température des courbes de dispersion s'explique par un échange de vecteurs propres entre les modes transverse acoustique et transverse optique.

Lorsque le mode possède un caractère propre acoustique, il n'évolue pas en température. Cela explique la stabilité d'une grande partie de la branche du "TO_1" et le fait que la branche acoustique ne soit pas modifiée aux faibles vecteurs d'onde. Au contraire, si le phonon devient optique, il présente une forte dépendance en température, comme cela est observé pour le TO en centre de zone et une large partie de la branche "TA".

L'interprétation en terme de vecteurs propres a montré l'importance du phonon TA dans l'établissement de la transition de phase. Du fait de son couplage avec le TO, ce mode porte une polarisation. Lorsque la température diminue, il est responsable de l'augmentation de la taille et du temps de persistance des clusters ferroélectriques. Ce n'est qu'au voisinage immédiat de la transition que le TO1 intervient directement en assurant l'établissement de l'ordre longue portée.

C. Conclusion aux résultats neutroniques.

Nous avons mis en évidence l'existence d'une transition de phase ferroélectrique dans les cristaux de KTN x=0.008 et x=0.012. La fréquence du mode mou est minimum à la transition puis augmente aux températures inférieures, ce qui exclut la possiblité d'une transition vitreuse.
Une forme caractéristique en "goutte d'eau" de la dispersion du mode ferroélectrique autour du centre de zone a été observée à l'approche de la transition. Nous avons montré que cette dispersion peut s'expliquer par des clusters dans la phase paraélectrique. Chaque défaut polarise le cristal sur une étendue en rapport avec la longueur de corrélation du cristal pur. Les clusters ainsi formés se corrélent pour donner des amas dont la taille diverge pour atteindre quelques dizaines de cellules à la transition de phase. Ce mécanisme dynamique peut être à l'origine de l'établissement de l'ordre longue portée. La forme en goutte d'eau traduit alors les dynamiques inter et intra-clusters, et la brusque rupture de pente s'explique par le fait que le volume n'est pas complétement occupé.
Nous avons également observé la dépendance en température anormale du mode transverse acoustique relevée par *Axe et al* (1970) dans $KTaO_3$. Nous avons montré que la dispersion en température du mode TA passe par un minimum à la transition, et est donc liée au mode mou, donc indirectement à la transition.
Dans une seconde partie, après avoir rappelé les limites du modèle, nous avons appliqué le modèle de la coquille non linéaire à KTN dopé avec x=0.008 et x=0.012. Les résultats indiquent que l'évolution en température des courbes de dispersion des modes transverses les plus bas peut s'interpréter par un échange de vecteurs propres. Le mode optique prend un caractère acoustique alors qu'une composante optique est présente dans le mode acoustique. Cette interprétation peut aussi être avancée pour expliquer les anomalies récemment observées dans $SrTiO_3$ (*Vacher et al*, 1992, *Courtens et al*, 1993).
Un des aspects le plus surprenant de cette étude est l'importance du mode transverse acoustique dans l'établissement de la transition de phase. Nous avons montré que ce mode de vibration est responsable de la mise en domaine du cristal dans une large gamme de température, alors que le mode optique n'intervient pas directement dans ce mécanisme.

Chapitre 4:

Interprétation des résultats de spectroscopie Raman dans $KTa_{1-x}Nb_xO_3$.

L'objet de chapitre est de donner une interprétation théorique des spectres de diffusion Raman enregistrés sur des échantillons de KTN de différentes concentrations.
En adaptant le formalisme développé en annexe B, on obtient les équations générales de la diffusion Raman dans KTN. Ensuite les intensités intégrées des pics sont évaluées à partir des mesures expérimentales de El Ghalia Bouziane (*Bouziane*, 1994) dans les phases ferroélectrique et paraélectrique.
Les objectifs de cette étude sont:

- De déterminer le paramètre d'ordre et la portée des fluctuations dans la phase ferroélectrique.
- De trouver une cohérence entre les différents spectres observés dans la phase cubique, afin de pouvoir interpréter la nature des raies prémonitoires.
- D'évaluer la longueur de corrélation de l'ordre précurseur.

Ces différentes analyses nous conduisent à nous interroger sur le mécanisme des transitions de phase dans KTN.

A. Résultats expérimentaux.

Dans ce paragraphe, nous rappelons les résultats expérimentaux de spectroscopie Raman établis par Mlle El Ghalia Bouziane. Son travail a porté sur des cristaux de KTN dont les concentrations varient de 0 à 11%. Les températures de transition ont été obtenues par différentes méthodes expérimentales (mesures diélectriques, diffraction de la lumière,...). Des mesures hyper Raman complémentaires ont permis de déterminer la fréquence du mode mou en phase cubique pour KTN 2 et 9%.
L'ensemble des résultats représentent un volume important et très complet qui a fait l'objet d'une thèse (Bouziane, 1994). Nous renverrons le lecteur soucieux d'avoir une vue complète de la spectroscopie Raman dans les KTN à ce manuscrit.

I. Evolution en température des spectres Raman dans KTN 7.6%.

L'évolution en température des spectres Raman est bien connue dans les KTN. Ce comportement est pratiquement le même quelle que soit la concentration considérée. La seule différence notable concerne bien évidemment la gamme de température ou apparaissent les effets prémonitoires et les transitions de phase.

A titre d'exemple, considérons le composé dopé à 7.6% en niobium. Trois transitions de phase, à 83K (Tc1), 79K (Tc2), et 75K (Tc3) ont été mises en évidence sur ce cristal. La diffraction de la lumière à travers l'échantillon a permis d'établir qu'elles correspondent respectivement au passage vers les phases quadratique, orthorhombique, et rhomboédrique. Les spectres Stokes obtenus à différentes températures (figure 4.1) nous amènent à considérer plusieurs intervalles de température.

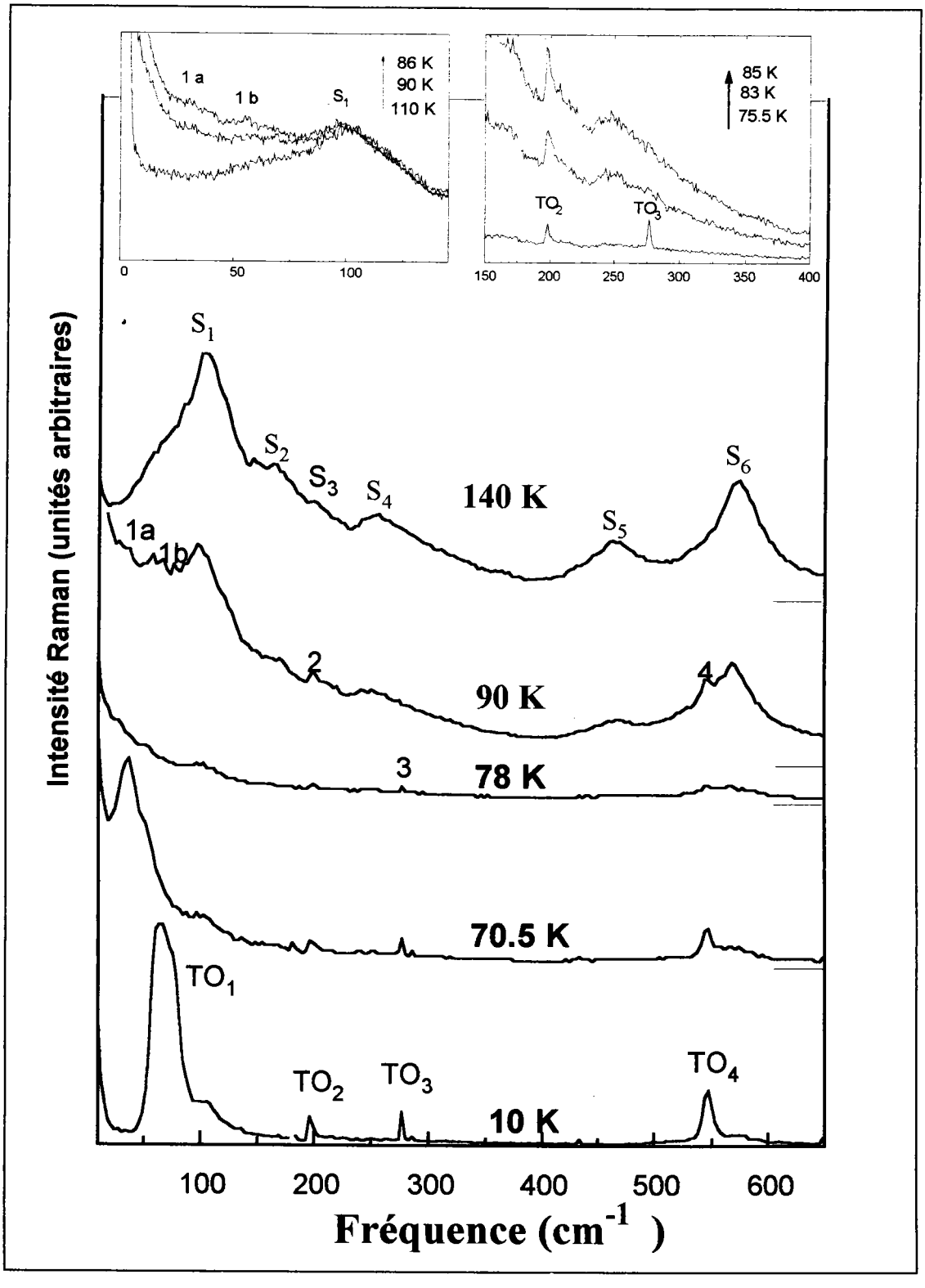

Figure 4.1:Evolution en température des spectres Raman dans KTN 7.6%.

a) T>>Tc

A 140K, la phase est purement cubique, et le spectre Raman est dominé par des raies de deuxième ordre. Les pics notés S1 à S6 ont été clairement assignés, et correspondent à la combinaison de deux phonons. De telles figures de diffusion ont pu être partiellement reproduites à l'aide des calculs de dynamique cristalline (cf. chap 3), que ce soit dans le produit pur (*Migoni et al*, 1976) ou dans les KTN (*Kugel et al*, 1988).

b) T>Tc1

En dessous de 100K, les raies du second ordre subsistent, mais des diffusions supplémentaires apparaissent:

- Au voisinage de la diffusion Rayleigh, on observe une raie quasi élastique intense.
- Aux faibles fréquences deux bosses distinctes notées 1a et 1b.
- Des pics biens résolus vers 200 cm^{-1} et 540 cm^{-1} .

Lorsque la température s'approche de la première transition ferroélectrique (83K), l'intensité de ces différentes raies augmente.

c) T<Tc1

A 83K, un nouveau pic (noté 3) apparaît à 280 cm^{-1}. Entre 83K et 75K, la diffusion de second ordre disparaît, et seuls subsistent les pics 1 à 4 et la diffusion quasi élastique. Sous 75K, l'intensité des pics 1 à 4 augmente continûment jusqu'à 10K alors que la composante centrale disparaît. Dans le même temps, la fréquence du pic 1 augmente.

La théorie des groupes prédit une diffusion de premier ordre pour tous les modes polaires dans la phase ferroélectrique. Le pic 1 correspond donc au mode ferroélectrique TO_1 dont les deux composantes peuvent être séparées par ajustement, et les raies 2 à 4 aux phonons TO_2, TO_3 et TO_4.

Le spectre de deuxième ordre a déjà été décrit et interprété dans les KTN aux températures a) (*Mesli*, 1986), aussi nous nous intéressons uniquement aux domaines de température b) et c).

Les raies supplémentaires qui apparaissent dans la phase cubique sont attribuées à un ordre précurseur dont l'origine n'est pas clairement établie (*Yacoby*, 1978, *DiAntonio et al*, 1993). Il est intéressant de rappeler les conclusions auxquelles était arrivée El Ghalia Bouziane en analysant les fréquences et largeurs de ces raies.

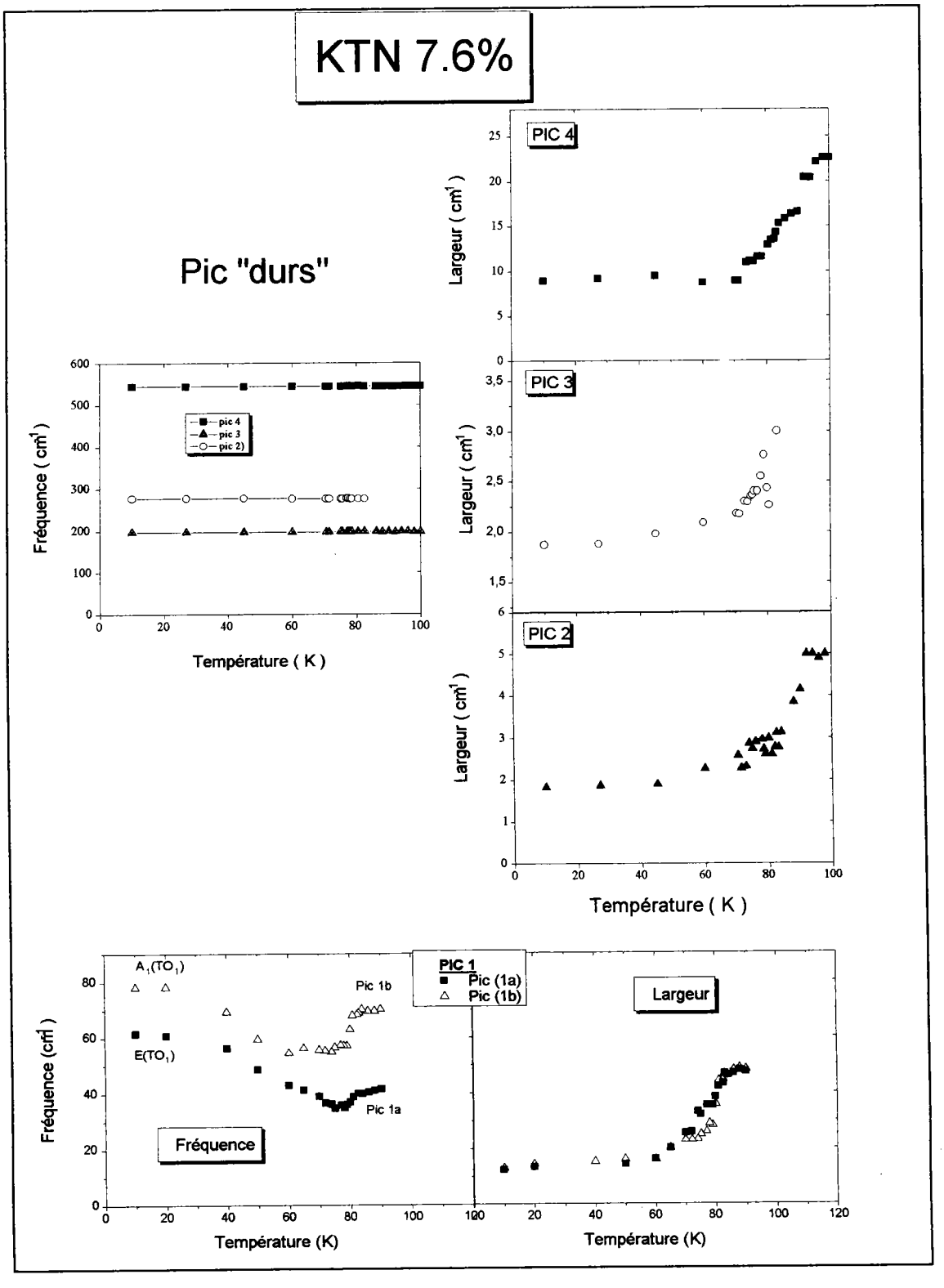

Figure 4.2: Fréquences et largeurs des pics "durs" et des pics 1a et 1b dans les phases cubique et basse température.

II. Ajustement des pics Raman: une première approche de l'ordre précurseur.

L'ordre prémonitoire a été observé sur tous les cristaux de KTN étudiés par spectroscopie Raman (2%<x<11%).
Deux hypothèses ont été avancées par *Bouziane* pour expliquer l'apparition de raies prémonitoires dans la phase paraélectrique.

- La présence dans la phase paraélectrique d'îlots de symétrie non cubique (localement) permettant l'activation des phonons en centre de zone. Les pics observés correspondent alors à une diffusion de premier ordre.
- L'existence d'un désordre brisant les règles de sélection et activant des phonons cubiques sur toute la zone de Brillouin. Dans ce cas, les raies supplémentaires peuvent être attribuées à des densités d'état de phonon.

Pour trancher entre ces deux hypothèses, les largeurs et fréquences des raies supplémentaires ont été calculées (figure 4.2).

Les pics (1a) et (1b) correspondent aux deux composantes (A_1 et E) du mode TO_1 dans la phase ferroélectrique. Si des raies du premier ordre étaient activées dans la phase cubique, les caractéristiques des pics (fréquences et largeurs) ne devraient pas présenter de discontinuité marquée. Or les ajustement montrent que les fréquences restent pratiquement constantes alors que leur largeur devient très importante. Ces résultats ne sont pas conciliables avec la première possibilité.
Le traitement des raies 2 et 4 est plus difficile. Ces pics restent toujours à la même fréquence, que cela soit en dessous ou au dessus de la transition, alors que leur largeur augmente significativement dans la phase cubique. Ce résultat s'explique par la faible dispersion en centre de zone des modes durs, et est donc conciliable avec une activation des phonons sur toute la zone de Brillouin.
Pour des concentrations différentes, la variation de largeur des pic autour de la transition de phase est qualitativement la même. La comparaison des résultats Raman et hyper Raman dans la phase cubique sur les composés dopés à 2 et 9% montre un aspect intéressant venant conforter la conclusion de *Bouziane*. La fréquence du mode mou se situe <u>entre</u> les maxima des raies (1a) et (1b). Ce résultat montre que le pic (1b) peut être une densité d'état, mais le résultat pour (1a) semble de prime abord surprenant. En fait, il s'explique à la lumière des calculs de dynamique du chapitre précédent.

Il est possible que la partie de la branche "TA" correspondant essentiellement à des phonons optiques puisse également donner lieu à une diffusion (*Prater et al,* 1981).
En guise de conclusion à ce paragraphe, remarquons que les densités d'état ne sont pas en mesure d'interpréter le pic quasi élastique. Nous montrerons dans le paragraphe C de ce chapitre qu'il existe une solution différente permettant d'expliquer toutes les raies prémonitoires.

III. Les intensités intégrées.

Le calcul des aires des pics Raman est extrêmement intéressant puisqu'il permet de décrire le poids des différents mécanismes impliqués dans les transitions de phase. Mais le plus souvent, les évolutions en température des mécanismes pertinents (reliée à la "physique" de la transition) sont masqués par la variation d'une partie thermique (les facteurs de population) présentant peu d'intérêt dans la compréhension des transitions de phase.
Pour se dégager de la dépendance en température des facteurs de population, une intensité Raman intégrée a été définie:

$$J = \int \frac{I(\omega)}{[n(\omega)+1]\omega} d\omega \qquad (4.1)$$

La température n'intervient plus explicitement dans cette expression. Le comportement en température de J provient uniquement des variations des grandeurs liées à la transition (fréquence, paramètre d'ordre).
Les intensités intégrées calculées pour les pic 1b, 2, 3, 4 ainsi que pour la raie quasi élastique sont reproduites sur la figure 4.3. Les flèches correspondent aux températures de transitions.

Le pic 3 est lié à l'établissement de la structure ferroélectrique. Il apparaît uniquement sous 83K, mais n'augmente fortement que dans la phase rhomboédrique.

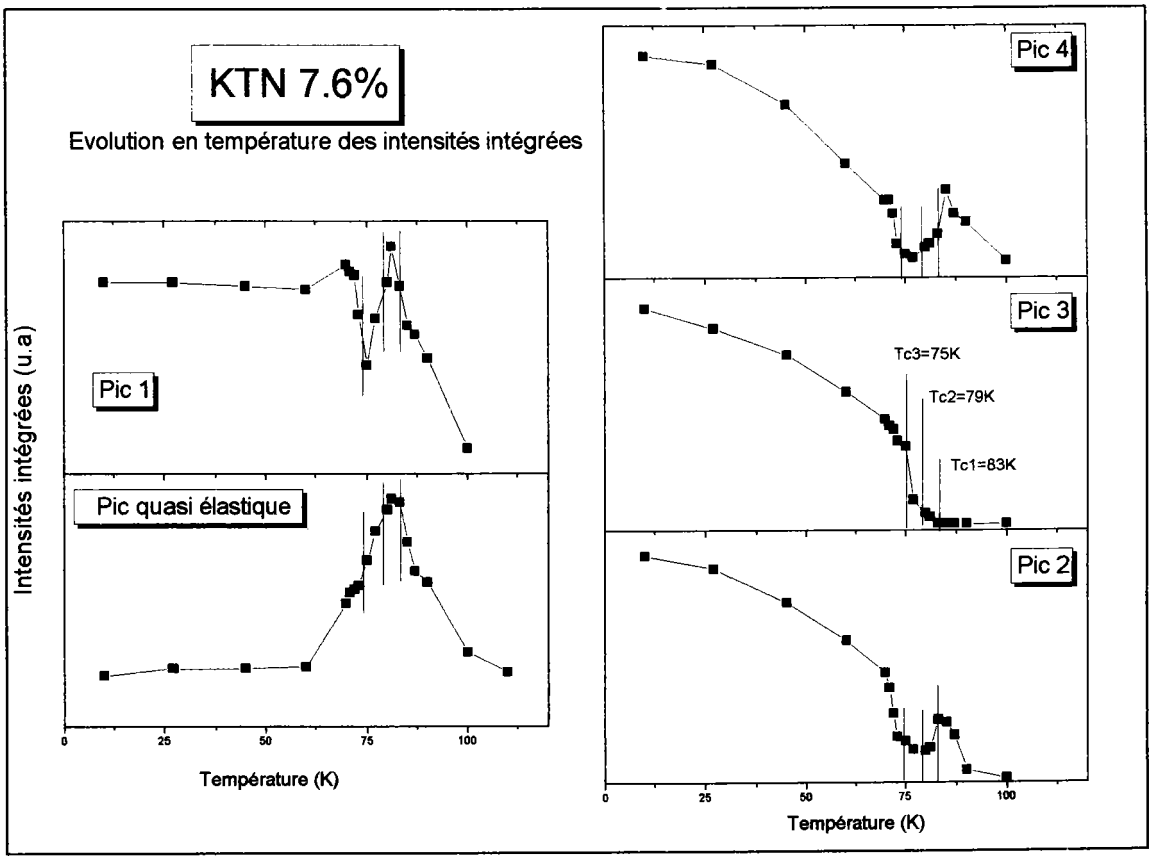

Figure 4.3 Evolution en température des intensités intégrées des pic 1, 2, 3, 4 et de la diffusion quasi élastique dans KTN 7.6%.

Les autres raies apparaissent simultanément à une température d'environ 100K pour le composé dopé à 7.6%. L'origine physique de la diffusion en phase cubique est donc vraisemblablement la même. L'intensité des raies prémonitoires passe par un maximum autour de Tc1=83K. Les différences entre les températures d'apparition des différentes raies ne sont pas suffisamment significatives pour s'y arréter.

Entre 83K et 75K, les intensités des pics 1, 2, et 4 diminuent fortement pour passer par un minimum à la transition rhomboédrique.

En dessous de Tc3, l'intensité intégrée du pic 1 reste constante, alors que les intensités des modes TO_2 et TO_4 évoluent sensiblement de la même manière que celle du TO_3.

La raie quasi élastique est maximum à Tc1 puis diminue pour disparaître sous 60K environ.

IV. Résultats pour différentes concentrations.

La majorité des propriétés rappelées ci dessus sont communes aux différents KTN quelle que soit leur concentration. Dans ce paragraphe nous rapportons les résultats pour différentes concentrations.

Les intensités obtenues sur KTN 2% sont reportées figure 4.4. Deux transitions de phases Tc1 (40K) et Tc2 (32K) ont été mises en évidence, mais une seule (32K) correspond à un pic dans les mesures diélectriques. La symétrie est rhomboédrique sous 32K, mais la nature de la phase intermédiaire n'a pu être clairement établie.

Les grandes observations notées pour KTN 7.6% se retrouvent ici. Le TO_3 apparaît sous 40K, alors que les pics 1, 2, 4, et la diffusion quasi élastique sont présents dans la phase cubique. La différence majeure concerne la température à laquelle est obtenu le maximum de l'ordre précurseur. Pour 7.6%, l'ordre précurseur était relié à la première transition, alors qu'ici il devient maximum à Tc2=32K.

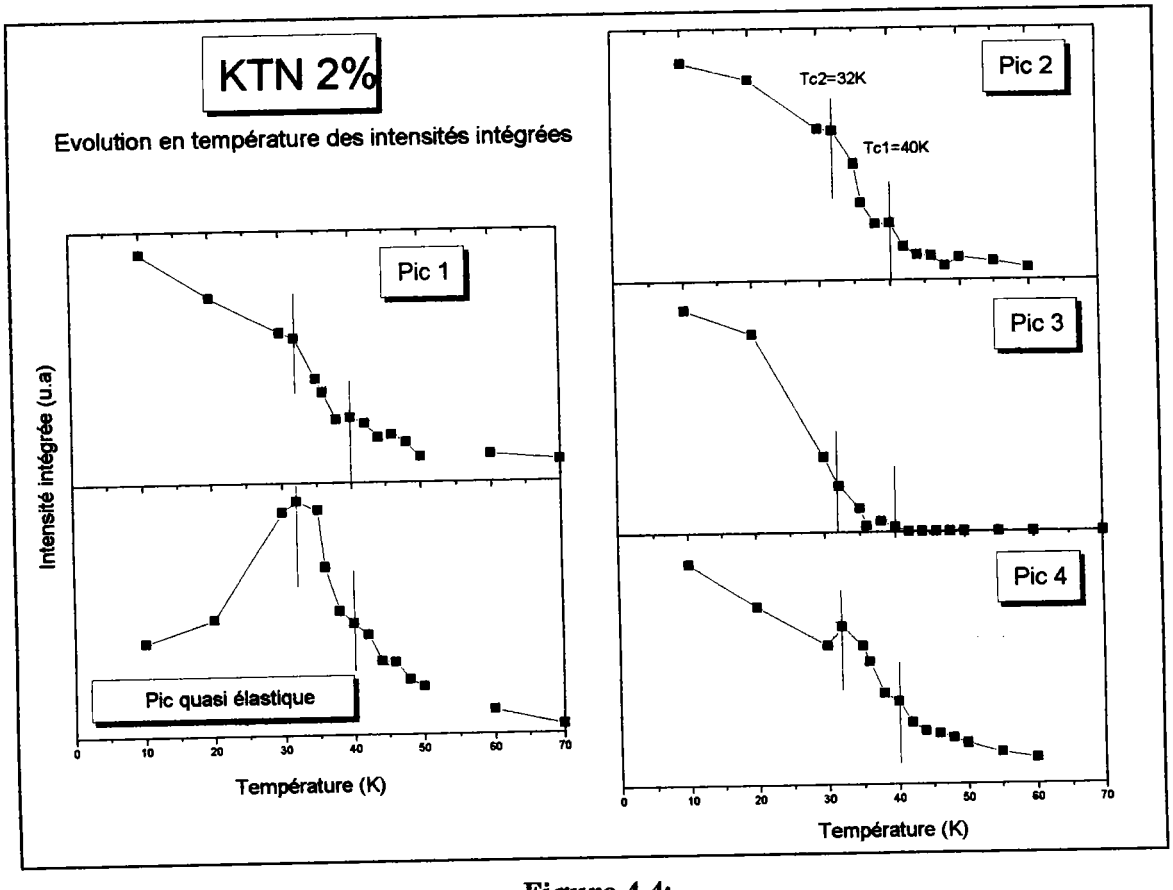

Figure 4.4:

Evolution en température des intensités intégrées des pics haute fréquence (2 à 4), du pic basse fréquence (1) et de la raie quasi élastique.

Pour conclure ce résumé des résultats expérimentaux, signalons qu'une excellente coïncidence a été obtenue entre la température de transition déterminée par les mesures diélectriques, et le maximum du pic quasi élastique. Les intensités intégrées du pic central et du pic 1 dans KTN 4% et 11% sont reportées figure 4.5.

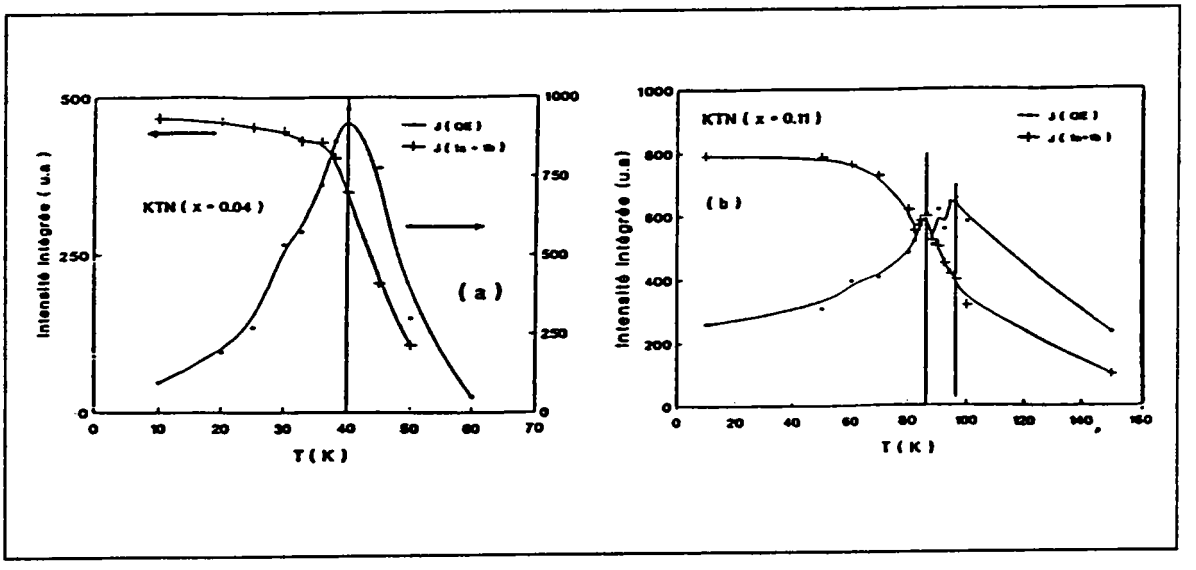

Figure 4.5:

Intensités intégrées du mode mou et du pic quasiélastique mesurés dans KTN 4% et 11%

V. Nécessité du traitement théorique.

L'étude de KTN par spectroscopie Raman a mis en évidence nombre de propriétés des KTN dans les phases cubique et ferroélectrique. Certaines figures ont été expliquées phénoménologiquement, mais des questions fondamentales restent en suspens.

- Comment expliquer le comportement en température des intensités intégrées? Est il possible d'obtenir des résultats quantitatifs à partir des résultats expérimentaux?
- Les effets précurseurs et le pic quasi élastique ont une origine commune et sont sans conteste reliés à une transition de phase ferroélectrique. Quelle est la nature exacte des raies prémonitoires, et quels sont les mécanismes mis en jeu?
- Quelle est la nature de la phase intermédiaire de KTN 2%?

Ces différents points imposent la nécessité d'un traitement théorique. Le formalisme doit d'une part expliquer les figures de diffusion obtenues, et d'autre part nous permettre d'exploiter quantitativement les résultats expérimentaux.

B. Etude de la phase basse température.

I. Intensité intégrée des modes "durs" et paramètre d'ordre.

Dans la phase ferroélectrique, les pics 2, 3, et 4 sont bien résolus et de largeur et fréquence constantes. Ils correspondent bien à des phonons de premier ordre conformément à la théorie des groupes qui prédit une diffusion de premier ordre dans la phase non centro-symétrique.
Comme les fréquences Ω_{md} des modes durs ne varient pas en température, l'intensité intégrée[1] des pics est simplement proportionnelle au carré du paramètre Q_0

$$J_1^{md} \propto |\beta_{md}(0,0)|^2 Q_0^2 / \Omega_{md}^2 \propto Q_0^2 \qquad (4.2a)$$

Où nous avons supposé que le paramètre $\beta_j(0,0)$ est constant en température et en concentration pour chacun des modes j considérés.
Théoriquement, cette expression est la même pour tous les modes durs. Nous avons choisi d'utiliser le mode TO3 pour ce calcul car il ne présente aucun effet prémonitoire dans la phase cubique.
La variation en température de Q_0 dans KTN 2 et 7.6% est représentée sur la figure 4.6. Les températures de transitions sont indiquées par les lignes verticales.
Pour le composé dopé à 7.6%, Q_0 devient différent de zéro à la première transition(83K), mais n'augmente significativement que sous 75K. C'est le passage de la symétrie orthorhombique à la phase rhomboédrique qui semble avoir la plus grande influence sur Q_0.

La variation en température est différente dans KTN 2%. Q_0 apparaît vers 40K et augmente régulièrement. Mise à part une légère anomalie à 36K, aucune rupture de pente n'est observée lors du passage vers la symétrie rhomboédrique (32K).

[1]Voir annexe B, équation (B13).

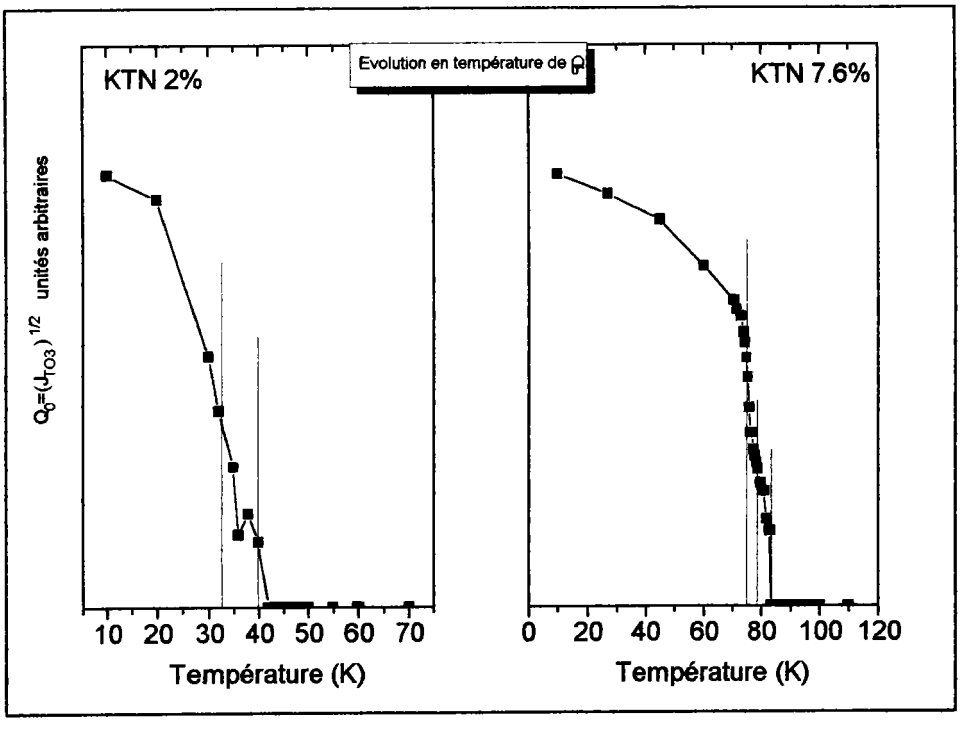

Figure 4.6. Variation en température de la racine carrée de l'intensité intégrée du mode TO_3 dans KTN 2% et 7.6%. Cette intensité est assimilée au paramètre d'ordre de la transition. Les températures de transitions sont indiquées par les lignes verticales

L'unicité du paramètre Q_0 dans KTN 7.6% est montrée figure 4.7. Les intensités intégrées des pics (2) et (4) présentent globalement la même évolution en température que celle du mode (3) dans la phase ferroélectrique. Q_0 peut donc être assimilé au paramètre d'ordre des transitions de phase successives déduit des mesures Raman.
Dans KTN 2%, les intensités des modes durs semblent varier de la même manière sous 20K. La faible température de transition et le manque de points expérimentaux ne nous permettent néanmoins pas de l'affirmer. Les différences qui apparaissent au dessus de 20K peuvent être attribuées à la persistance d'une diffusion de second ordre à travers les pics 2 et 4 ou à un effet des domaines dans la phase rhomboédrique.

La méthode utilisée pour définir Q_0 est cohérente avec les résultats expérimentaux. Q_0 peut donc être raisonnablement assimilé au paramètre d'ordre de la transition.

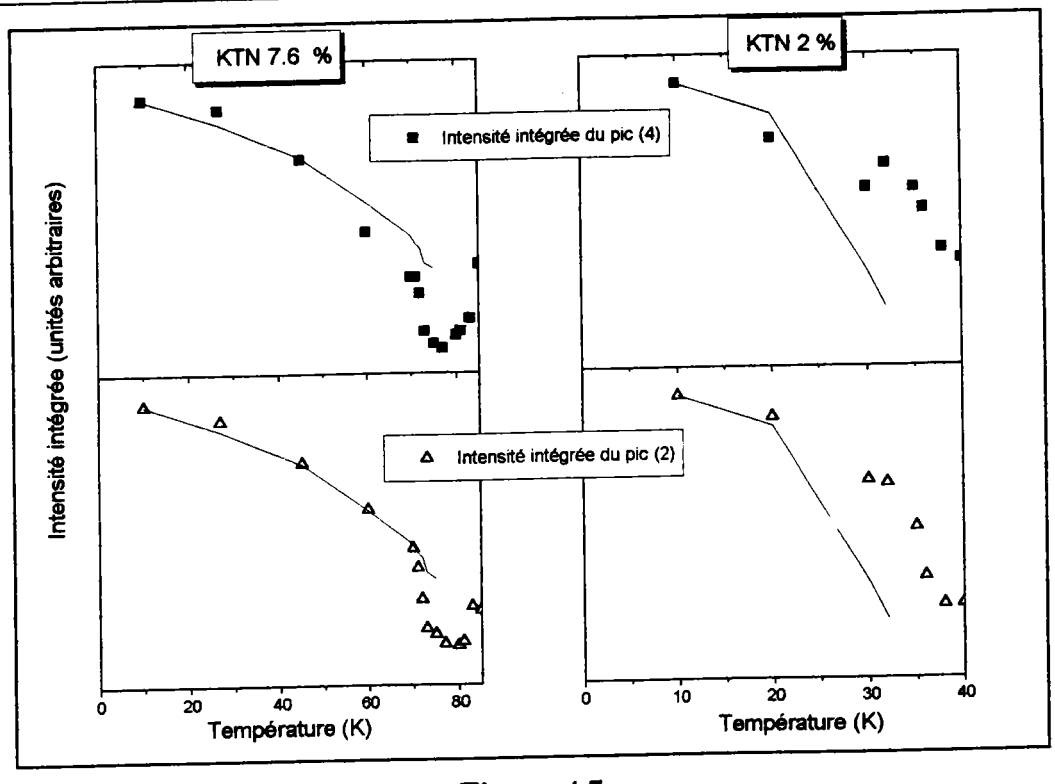

Figure 4.7:

Comparaison entre les intensités intégrés des pics (2) et (4) avec le paramètre d'ordre déduit du pic (3).

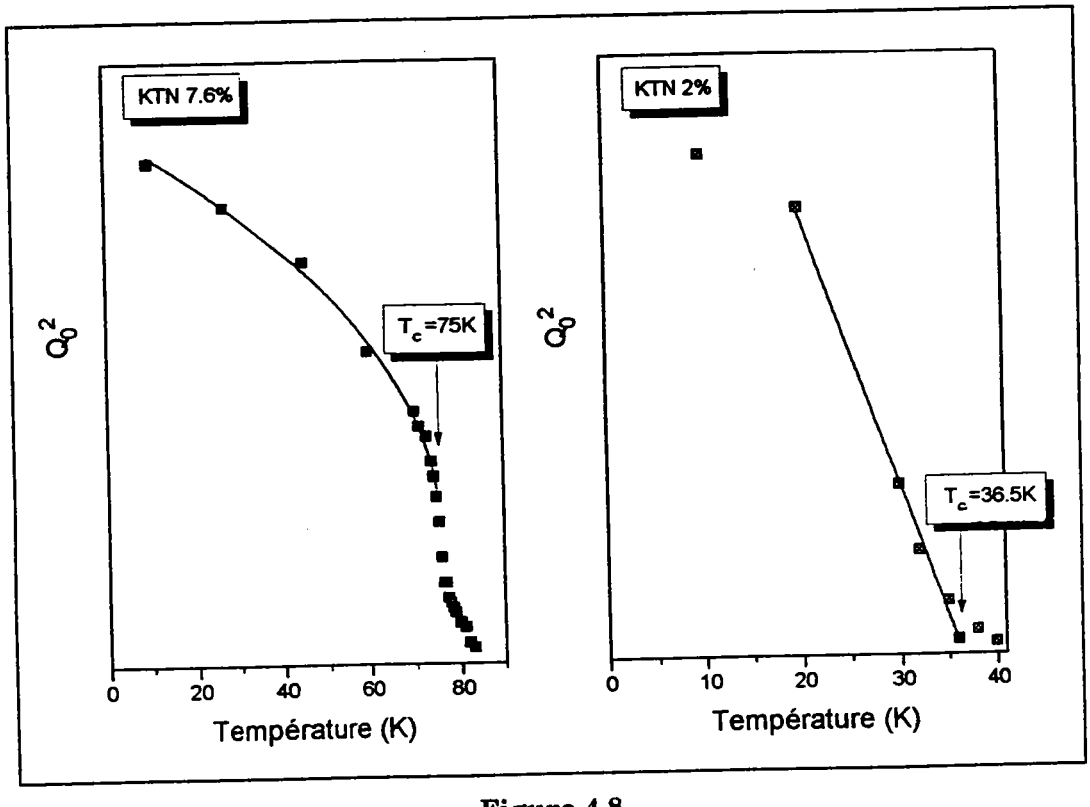

Figure 4.8.

Détermination de l'ordre de la transition par ajustement du paramètre d'ordre Q_0. La transition est de premier ordre pour KTN 7.6%, et de deuxième ordre pour KTN 2%.

Il est intéressant de chercher à quelle transition de phase attribuer l'augmentation du paramètre d'ordre dans la phase ferroélectrique. Pour cela, nous avons ajusté Q_0 dans la phase ferroélectrique en utilisant le formalisme de Landau. Les deux cas possibles (transition de premier ou de second ordre) ont été étudiés[2].

Un très bon ajustement a été obtenu pour KTN 7.6% (figure 4.8) avec comme paramètres a=1, b=70, c=123, T_0=65.6K. La transition est nettement de premier ordre et la température de transition T_c=75K correspond au passage vers la phase rhomboédrique.

En écartant le point expérimental à 10K, le même calcul a été appliqué à KTN 2%. Dans ce cas, la transition est de second ordre avec une température de transition $T_c \approx 36.5$K. Ce résultat est assez remarquable, car cette température ne correspond à aucune des deux transitions relevées dans ce produit.

II. Intensité du mode mou (pic 1).

a) L'intensité du mode TO_1.

Dans la phase ferroélectrique, le mode TO_1 se sépare en deux composantes de symétrie différente $A_1(TO_1)$ et $E(TO_1)$. La différence de fréquence entre les deux composantes dépend de la distorsion de la maille, et donc de la concentration. Ainsi, à 10K, l'écart entre les fréquences est de 15-20 cm^{-1} environ aux fortes concentrations (11%, 9%, 7.6%), pour tomber sous 10 cm^{-1} pour KTN 4% et 2% (*Bouziane*, 1994). Ces pics sont difficiles à séparer même pour des concentrations importantes, et la détermination des fréquences nécessite une procédure d'ajustement. Nous nous sommes uniquement intéressés au mode ferroélectrique de symétrie E.

---

[2]Pour une transition de premier ordre, le potentiel thermodynamique de Landau s'écrit:

$$\Phi = a(T-T_0)P^2/2 - bP^4/4 + cP^6/6,$$

Le paramètre d'ordre P_s dans la phase ferroélectrique: $P_s^2 = b\left(1+\sqrt{1-4ac(T-T_0)/b^2}\right)/2c$

Pour les transitions de deuxième ordre,

$$\Phi = a(T-T_c)P^2/2 + bP^4/4,$$

ce qui conduit à $P_s^2 = a(T-T_c)/b$ dans la phase ferroélectrique.

L'intensité intégrée du spectre de premier ordre s'écrit comme précédemment,

$$J_1^{mm} \propto Q_0^2 / \Omega_{mm}^2 \propto Q_0^2 \times r_c^2 \qquad (4.2b)$$

mais à la différence des modes durs, il faut tenir compte de l'évolution de la fréquence du mode avec la température.

b) Forme de l'intensité intégrée.

Dans KTN dopé à plus de 4%, l'intensité intégrée du mode TO_1 reste pratiquement constante sous la transition de phase (figure 4.3). Cela signifie que le paramètre d'ordre Q_0 et la fréquence du mode mou évoluent de la même manière dans la phase ferroélectrique.
Par contre, dans KTN 2%, l'intensité intégrée augmente continûment jusqu'à 10K, ce qui signifie que Q_0, augmente plus vite que la fréquence du phonon TO_1.
Pour expliquer ce comportement, remarquons que Q_0 est le paramètre d'ordre pour la diffusion Raman et qu'il est lié uniquement à la brisure de la symétrie cubique.
Au contraire, la fréquence du mode mou est directement reliée à la transition ferroélectrique. Dans la théorie de Landau des transitions de deuxième ordre, le paramètre d'ordre de la transition P_0 varie comme la fréquence du mode mou dans la phase ferroélectrique, $P_0 \propto \Omega_{mm}$. Dans cette approche, l'augmentation continue jusqu'à 10K de l'intensité intégrée du mode mou dans KTN 2% traduit le fait que le paramètre d'ordre "ferroélectrique" augmente moins vite que Q_0. En d'autre termes, cela revient à dire que le volume distordu (non cubique) augmente plus vite que le volume ferroélectrique,ce qui signifie alors que tout le volume distordu n'est pas colonisé (ferroélectrique).
Aux plus fortes concentrations, par contre, l'intensité reste constante ($P_0 = Q_0$) sous la transition. De ce point de vue, la déformation des cellules par rapport à la phase cubique contribue entièrement à la polarisation macroscopique.

c) Renormalisation de l'intensité intégrée du mode mou.

Comme nous avons déterminé le comportement de Q_0, à partir du TO_3, nous pouvons connaître la variation en température de la longueur de corrélation du mode mou dans la phase ferroélectrique. Ce résultat est certes intéressant, mais il serait nettement plus profitable de pouvoir comparer

quantitativement les valeurs obtenues pour plusieurs concentrations. Une évaluation directe est impossible car les intensités Raman sont toujours mesurées en unités arbitraires. Par contre, pour un cristal et une configuration de diffusion donnés, les intensités des différents pics sont comparables.

Cette propriété a été utilisée pour renormaliser l'intensité intégrée du pic 1. En utilisant l'équation (B13) de l'annexe B, nous avons évalué la racine du rapport des intensités intégrées du mode mou et du TO_3. Pour une température T et une concentration x données, ce rapport R s'écrit:

$$R(x,T) = \sqrt{\frac{J_1^{TO_1}(x,T)}{J_1^{TO_3}(x,T)}} = \frac{|\beta_{TO_1}(0,0)|}{|\beta_{TO_3}(0,0)|} \times \frac{\Omega_{TO_3}(x,T)}{\Omega_{TO_1}(x,T)} \qquad (4.3)$$

Nous supposons les paramètres $\beta_j(0,0)$ constants en température et en concentration. Comme la fréquence mode TO_3 reste constante, R devient:

$$R(x,t) = C/\Omega_{mm}(x,R) = C' \times r_c(x,T)$$

C et C' sont des constantes et nous avons utilisé la relation entre la longueur de corrélation et la fréquence du mode mou (équation 2.14).

L'évolution en température de ce rapport est montrée figure 4.9.a) pour KTN 2% et 7.6%. Pour KTN dopé à 4% et 9%, R a été uniquement évalué à 10K. Nous en déduisons qu'à une température donnée (10K), la longueur de corrélation augmente lorsque la concentration en niobium diminue. Par conséquent, c'est le composé dont la température de transition est la plus proche de 10K qui présente la longueur r_c la plus importante. Cette méthode nous permet d'obtenir les variations relatives de r_c, mais il serait encore plus profitable de pouvoir en extraire des valeurs absolues.

Nous avons alors procédé de la manière suivante. Nous avons calculé pour les différentes concentrations à différentes températures les fréquences relatives $\Omega^{cal} \sim 1/R_c$.. Nous avons ensuite reporté sur le même schéma les fréquences Ω^{cal} ainsi calculées et les fréquences expérimentales Ω_{mm} déduites des ajustements des spectres Raman. Les deux spectres se superposent et montrent un excellent accord à 10K, et aux températures nettement inférieures à la transition (figure 4.9.b).

Il faut bien remarquer que les fréquences expérimentales, bien que déduites également des spectres Raman ont été déterminées par une méthode totalement différente. Si le modèle n'était pas valable, aucune comparaison entre Ω^{cal} et Ω_{mm} ne serait possible.

Ce résultat montre donc la validité du modèle à traiter les intensités intégrées calculées dans KTN. Cela nous permet d'une part de confirmer les résultats obtenus à basse température, et d'autre part d'étendre le modèle à la phase haute température.

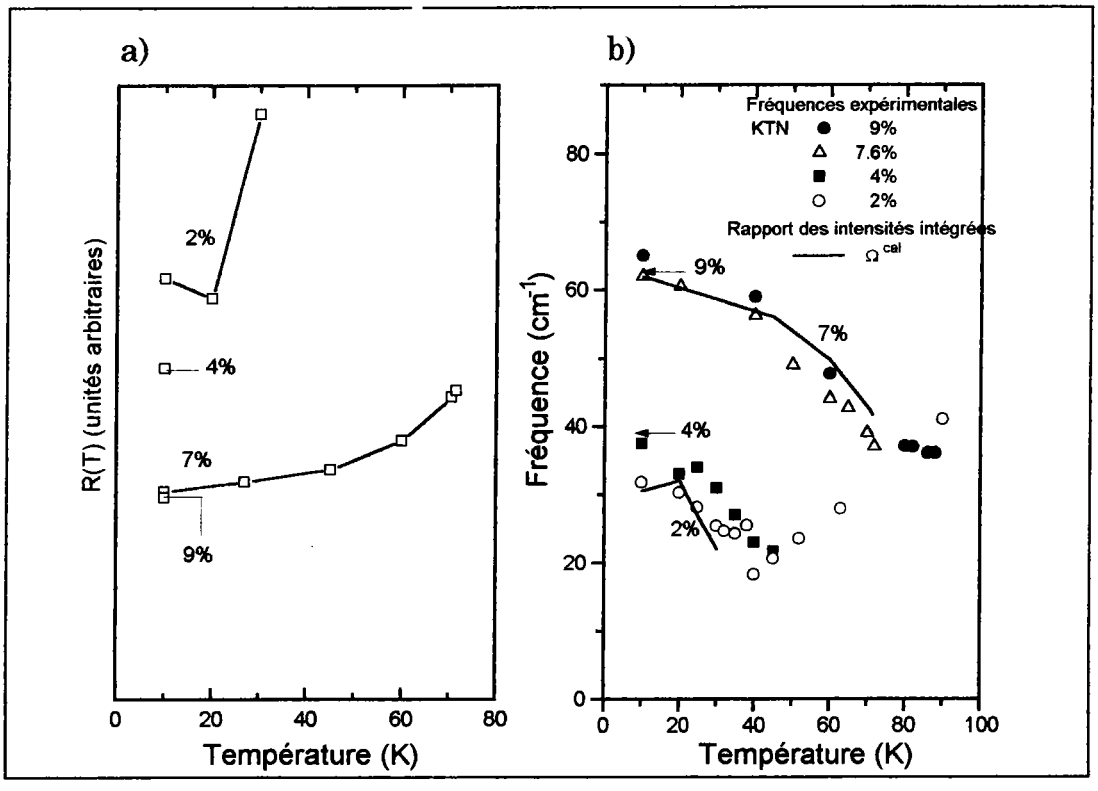

Figure 4.9: a) Evolution en température de R calculé à partir de la formule (4.3).
b) Comparaison entre la fréquence calculée et la fréquence mesurée Ω_{mm} du mode $E(TO_1)$. Les symboles représentent les fréquences expérimentales. La valeur calculée Ω^{cal} est indiquée par des lignes (7% et 2%) et des flèches (4% et 9%).

III. Conclusion.

Le paramètre d'ordre est classiquement assimilé à la polarisation spontanée (*Ginzburg et al*, 1983). Nous pouvons comparer nos résultats sur le paramètre d'ordre avec les valeurs de la polarisation obtenues par *Kleemann et al* (1985) dans KTN 2%. La polarisation évaluée par ces auteurs montre un comportement complètement différente de celui de notre paramètre d'ordre. Aucune biréfringence n'est obtenue au delà de l'unique transition de phase située à une température Tc=31.5K très proche de notre seconde transition.

L'absence d'effet précurseur pour le mode TO_3 semble indiquer que son spectre est uniquement de premier ordre. Or, la diffusion de premier ordre est autorisée uniquement lorsque la maille élémentaire ne possède plus de centre de symétrie. L'apparition du pic 3 ne signifie en aucune manière que la phase est ferroélectrique, mais montre simplement une brisure de la symétrie cubique vers une structure non centro-symétrique.
Remarquons que nous avions déja évoqué la possible différence entre le paramètre d'ordre Q_0 obtenu en spectroscopie Raman et le paramètre d'ordre de la transition ferroélectrique P_0 (polarisation spontanée) lorsque nous nous interessions à la forme de l'intensité intégrée du mode mou.
Aux concentrations élevées, le pic 3 apparait à une température qui coïncide avec le maximum de la susceptibilité diélectrique. Le paramètre d'ordre évolue comme la polarisation spontanée, ce qui se traduit par une intensité intégrée du mode mou constante dans la phase ferroélectrique. Au contraire, dans KTN 2%, si nous comparons notre paramètre d'ordre à la polarisation obtenue par *Kleemann et al* (1985), nous constatons que Q_0 apparait 8K au dessus de la transition ferroélectrique, et augmente plus vite que la polarisation spontanée dans la phase basse température.

C. Etude de l'ordre précurseur (T>Tc)

I. Modèle pour le traitement de l'intensité Raman.

I.1. Considérations préliminaires et hypothèses de base.

Le modèle que nous souhaitons adopter doit nous permettre d'expliquer toutes les diffusions observées, dans la phase cubique comme dans la phase ferroélectrique. Il doit donc prendre en compte chaque phénomène. Cela nous amène tout naturellement à nous intéresser au pic central, ou plus exactement à son origine dans KTN.

Une composante centrale est invariablement assimilée à une dynamique relaxationnelle décrite par une susceptibilité de Debye.

On peut supposer que le mécanisme associé au pic quasi élastique montre un comportement critique en fréquence, et que les grandeurs statiques liées à cette relaxation présentent également une singularité à la transition de phase. En effet, celle ci correspond au maximum de l'intensité intégrée du pic quasi élastique. Cette dernière remarque sous entend que le mécanisme est collectif, et que sa fréquence n'est pas constante sur toute la zone de Brillouin.

D'après les résultats obtenus sur KTN 7.6%, la relaxation est associée à une transition dipolaire, correspondant à des sauts entre des positions équivalentes séparées de 180°.

Par analogie avec les mécanismes ordre désordre décrit au chapitre 2, ces propriétés peuvent être attribuées aux fluctuations d'une variable de nature relaxationnelle caractérisée par ses susceptibilités dynamique et statique, (cf. eq. 2.7 et 2.11)

$$\chi_R(\mathbf{q},\omega) = \chi_R(\mathbf{q})\frac{1}{1-i\omega\tau_q}\ , \text{ avec } \chi_R(\mathbf{q}) \propto \frac{1}{R_c^{-2}+q^2} \qquad (4.4)$$

τ_q est le temps de relaxation au vecteur d'onde q, et R_c la longueur de corrélation des fluctuations de relaxation.

Du fait de sa fréquence propre imaginaire, la susceptibilité dynamique ne prend des valeurs importantes qu'aux faibles fréquences. Nous supposerons que le théorème de fluctuation dissipation peut s'écrire:

$$g_R(\mathbf{q},\omega) = \left\langle \left|S_{\mathbf{q}}(\omega)\right|^2 \right\rangle = kT \times \chi_R(\mathbf{q}) \frac{\gamma_{\mathbf{q}}}{\gamma_{\mathbf{q}}^2 + \omega^2} \qquad (4.5)$$

Avec la fréquence de relaxation $\gamma_{\mathbf{q}} = 1/\tau_{\mathbf{q}}$.

Quelle est la nature physique de la variable relaxationnelle?

♠ Nous n'avons pas explicité l'origine physique de la relaxation. Deux hypothèses sont possibles:

- Soit cette variable caractérise la relaxation des ions de niobium
- Soit elle se rapporte à la relaxation des clusters.

Il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses, mais le pic central observé en spectroscopie Raman se situe dans le domaine du GHz (*Lyons et al*, 1986), et a également été mis en évidence par mesures diélectriques (*Maglione et al*, 1989).

♠ La relaxation est liée (directement ou non) aux ions de niobium distribués aléatoirement dans le cristal. Les longueurs de corrélation et temps de relaxation sont des valeurs moyennes sur la distribution des impuretés.

I.2. L'intensité Raman induite par les défauts.

Dans l'annexe B, nous avons rappelé les équations de la diffusion Raman de premier et de second ordre[3].

Pour prendre en compte ces relaxations dans la diffusion Raman, il suffit d'introduire une fluctuation relaxationnelle $S(\mathbf{q},t)$ en plus des fluctuations phononiques. Dans ce cas, le déplacement total (formule B15) devient:

$$Q(\mathbf{q},t) = \frac{1}{N} Q_0 \Delta(\mathbf{q}) + \sum_j \Delta Q_j(\mathbf{q},t) + S(\mathbf{q},t) \qquad (4.6)$$

[3] Nous nous plaçons dans le cadre des hypothèses simplificatrices du paragraphe 4 de l'annexe B. Les coefficients de couplage entre la polarisabilité électronique et les modes de vibration sont constants en température et en vecteur d'onde: $\alpha_{ij}(\mathbf{q},\mathbf{q}')=1$. Cette approximation est également applicable aux modes de relaxation.

A partir de ce déplacement, une nouvelle expression de l'intensité Raman est déduite. En plus des diffusions de premier et de deuxième ordre ne faisant intervenir que les phonons (formule B17), deux nouveaux termes apparaissent.

• Une diffusion faisant intervenir les fluctuations du phonon j et celles du relaxateur:

$$I_2^{jR}(\Omega) \propto \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \times g_j(\mathbf{q},\omega) g_R(\mathbf{q},\Omega-\omega) \qquad (4.7)$$

Comme le relaxateur ne contribue à cette expression que pour $\Omega-\omega \approx 0$, l'intensité diffusée est maximale pour des fréquences voisines de celles du phonon $\Omega \approx \Omega_j$. Cette expression est donc qualitativement en mesure d'expliquer l'apparition des raies supplémentaires observées dans la phase cubique (pics 1, 2, et 4) donc proches des fréquences des phonons TO_1, TO_2, et TO_4. Cette intensité diffusée correspond à l'ordre précurseur.

• Une diffusion de deuxième ordre pour le relaxateur

$$I_2^{RR}(\Omega) \propto \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \times g_R(\mathbf{q},\omega) g_R(\mathbf{q},\Omega-\omega) \qquad (4.8)$$

Cette diffusion centrée sur zéro est localisée aux fréquences faibles ($\Omega \approx \gamma_R$). Elle peut expliquer la composante quasi élastique relevée dans les expériences de diffusion de lumière.

Les intensités intégrées de ces deux contributions s'écrivent :

$$J_R^{jR} \propto kT \int_0^{q_{max}} \frac{q^2 dq}{(r_j^{-2}+q^2)(R_c^{-2}+q^2)}, \text{ et } J_R^{RR} \propto kT \int_0^{q_{max}} \frac{q^2 dq}{(R_c^{-2}+q^2)^2}.$$

Où r_j est la longueur de corrélation du phonon j, R_c celle des relaxations et q_{max} une borne d'intégration supérieure.
Cette borne d'intégration q_{max} est considérée comme constante et est supposée correspondre au domaine de validité des approximations[3].

• L'intensité intégrée de l'ordre précurseur s'écrit alors sous la forme générale.

[3] Voir p°103

$$J_2^{jR} \propto T\frac{R_c r_j}{R_c^2 - r_j^2}\left\{R_c \times \mathrm{Arctan}(q_{max} r_j) - r_i \times \mathrm{Arctan}(q_{max} R_c)\right\}$$

$$q_{max} \to 0 \qquad J_2^{jR} \propto T.R_c^2.r_j^2$$

$$q_{max} \to \infty \qquad J_2^{jR} \propto T.\frac{R_c.r_j}{R_c + r_j} \qquad (4.9)$$

Ou nous avons exprimé J_2^{jR} dans les cas particuliers $q_{max} \to 0$ et $q_{max} \to \infty$.

• De même, l'intensité intégrée de la composante quasi élastique devient:

$$J_2^{RR} \propto T \times R_c\left\{\mathrm{Arctan}(q_{max} R_c) - \frac{q_{max} R_c}{1 + q_{max}^2 R_c^2}\right\}$$

$$q_{max} \to 0 \qquad J_2^{RR} \propto T.R_c^4 \qquad (4.10)$$

$$q_{max} \to \infty \qquad J_2^{RR} \propto T.R_c$$

Remarques.

- R_c sera appelée longueur de corrélation de l'ordre précurseur.
- D'après nos définitions, R_c est reliée à la transition dipolaire. Du fait de son caractère critique, nous supposerons qu'elle est supérieure ou égale à toutes les autres longueurs de corrélation du système.
- La divergence de R_c à l'approche de la transition est conciliable avec l'augmentation des intensités intégrées. Cela justifie notre choix en faveur d'une diffusion de second ordre par rapport à une densité d'état[4] .
- La valeur de la borne d'intégration q_{max} joue un rôle essentiel dans l'évaluation des intensités intégrées, car elle change complètement le comportement en température. Ainsi, le pic quasi élastique varie dans un cas limite comme R_c, et dans l'autre comme R_c^4. Toutes les évolutions intermédiaires existent également, donc il est toujours possible de trouver un ajustement correct de l'intensité intégrée en faisant varier q_{max}. Comme nous n'avons aucun moyen de déterminer q_{max} à partir des intensités intégrées, il nous faut également considérer la forme des raies.

[4] Les densités d'état peuvent être calculées d'une manière similaire. Il suffit de poser $\chi_R(\mathbf{q},\omega) = cte \times \delta(\omega)$. Cette hypothèse a été écartée car elle conduit à augmenter q_{max} pour expliquer l'augmentation des intensités intégrées à l'approche de la transition. C'est plutôt l'inverse qui est attendu pour une transition ferroélectrique.

I.3. Profil des raies de second ordre: Limite statique et dynamique.

Dans l'évaluation des intensités intégrées, q_{max} est uniquement un paramètre de calcul. En fait, ce paramètre a une signification très physique, puisqu'il représente l'étendue de la zone de Brillouin qui contribue à la diffusion, et joue donc sur la forme et l'intensité des pics Raman.

a) Formes des raies prémonitoires.

Nous évaluons l'intensité réduite du spectre de second ordre.

$$J(\Omega) = \frac{I(\Omega)}{[n(\Omega)+1]\Omega}$$

Dans le cadre des approximations utilisées dans cette étude[5], l'intensité réduite s'écrit d'après (4.7).

$$J^{jR}(\Omega) \propto T\int \frac{q^2 dq}{(r_j^{-2}+q^2)(R_c^{-2}+q^2)} \int d\omega \frac{\Omega_q^2 \Gamma}{(\Omega_q^2-\omega^2)^2+\Gamma^2\omega^2} \times \frac{\gamma_q}{\gamma_q^2+(\Omega-\omega)^2}$$

Ou Ω_q et γ_q sont les fréquences propres du phonon et du relaxateur[6] au vecteur d'onde q ,Γ l'amortissement de l'oscillateur et R_c la longueur de corrélation du relaxateur définie précédemment. r_j est un paramètre qui caractérise la dispersion en fréquence de l'oscillateur autour du centre de zone[7] .

En supposant que la susceptibilité du phonon reste symétrique par rapport à Ω_q, la fonction d'oscillateur peut être remplacée par une lorentzienne (*DiAntonio,* 1993),

---

[5] Les résultats sont valables tant que $g_R(\mathbf{q},\Omega) \approx kT.\chi_R''(\mathbf{q},\Omega)$. Le calcul de J_R^{jR} impose de plus que $\Omega_j(\mathbf{q}) >> \gamma_R(\mathbf{q})$ [approximation c) annexe B8]

[6] Ces fréquences sont en fait des pulsations.

[7] C'est la longueur de corrélation pour le mode mou. Comme les modes durs ne présentent pas de caractère critique, il n'est pas réaliste de leur appliquer la formule d'Ornstein-Zernike (r_j=1 conduirait à une dispersion importante). Dans ce cas, r_j caractérise uniquement la dispersion, ce qui peut conduire à des valeurs très inférieures à 1.

$$\rightarrow \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \Omega_q)^2}$$

La dispersion en fréquence du phonon Ω_q s'écrit donc:

$$\Omega_q^2 = \Omega_0^2(1 + r_j^2 q^2) = \Omega_0^2 + v_j^2 q^2,$$

En supposant que les courbes de dispersion sont isotropes, l'intégrale sur les vecteurs d'onde peut être remplacée par une intégrale sur les fréquences $\omega = \Omega_q$, et $J^{jR}(\Omega)$ devient alors:

$$\boxed{\begin{aligned} & J^{jR}(\Omega) \propto \int d\omega \times \varphi(\omega) \times f(\Omega,\omega) \\ & \text{avec} \quad \varphi(\omega) = \frac{\sqrt{\omega^2 - \Omega_0^2}}{\Omega_q\left[(\Omega_0 r_j / R_c)^2 + \omega^2 - \Omega_0^2\right]} \\ & \text{et} \quad f(\Omega,\omega) = \frac{\gamma(\omega) + \Gamma}{(\gamma(\omega) + \Gamma)^2 + (\Omega - \omega)^2} \end{aligned} \qquad (4.11)}$$

L'intensité Raman est l'intégrale du produit de $\varphi(\omega)$ par $f(\Omega,\omega)$. La raie qui en résulte est toujours plus large que le pic de la susceptibilité du phonon. Chacune des deux fonctions reflète un mécanisme qui augmente la largeur du pic. En négligeant la largeur de l'une ou l'autre, nous obtenons les deux cas limites possibles.

• $\underline{\gamma + \Gamma >> \Omega_0 r_c / R_c}$. La fonction $f(\Omega,\omega)$ est beaucoup plus large que $\varphi(\omega)$, donc $\varphi(\omega) \approx \delta(\omega - \Omega_0)$, ce qui donne comme résultat:

$$\boxed{J^{jR}(\Omega) \approx f(\Omega,\Omega_0) \times J^{jR} \qquad (4.12)}$$

J^{jR} est l'intensité intégrée du pic. On parle dans ce cas de **limite "dynamique"**, car c'est la fréquence élevée du relaxateur (augmentée de celle du phonon) qui contribue majoritairement à l'augmentation de la largeur. Le pic observé expérimentalement reste symétrique. L'intégrale sur les vecteurs d'onde est négligée.

• $\underline{\Omega_0 r_c / R_c >> \gamma + \Gamma}$. Dans ce cas, la dispersion du mode est importante en centre de zone. La sommation sur la branche de dispersion ramène des contributions à des fréquences bien supérieures à $\Omega_0 + \gamma + \Gamma$, et l'élargissement dynamique peut être négligé. Ce cas correspond à une **limite "statique"** caractérisée par une intensité de la forme:

$$\boxed{J^{jR}(\Omega) \approx \varphi(\Omega) \text{ avec } \varphi(x = \omega / \Omega_0) \propto \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{x\left[(r_j / R_c)^2 + x^2 - 1\right]} \qquad (4.13)}$$

Du fait de la forme de la dispersion choisie, aucune contribution n'est obtenue aux fréquences inférieures à celle du phonon. L'asymétrie du pic dépend du rapport des longueurs de corrélation asymétrique. Les deux cas limites $r_j / R_c \to 1$ et $r_j / R_c \to 0$ conduisent aux expressions:

$$\begin{array}{lll} & r_j / R_c \to 0 & J^{jR}(x = \Omega/\Omega_0) \propto \dfrac{1}{x\sqrt{x^2-1}} \\ \text{et} & r_j / R_c \to 1 & J^{jR}(x = \Omega/\Omega_0) \propto \dfrac{\sqrt{x^2-1}}{x^3} \end{array} \qquad (4.14)$$

Sur la figure 4.12 est reproduite une simulation de la forme des pics dans la limite statique. Les deux cas r_j / R_c=0.01 et 1 sont considérés. Il est évident que le pic peut être rendu aussi fin que possible en diminuant le rapport r_j / R_c ce qui nous fait retomber dans la limite dynamique. A l'opposé, quand r_j / R_c est proche de 1, la raie devient fortement asymétrique et sa fréquence très différente de la fréquence propre du phonon.

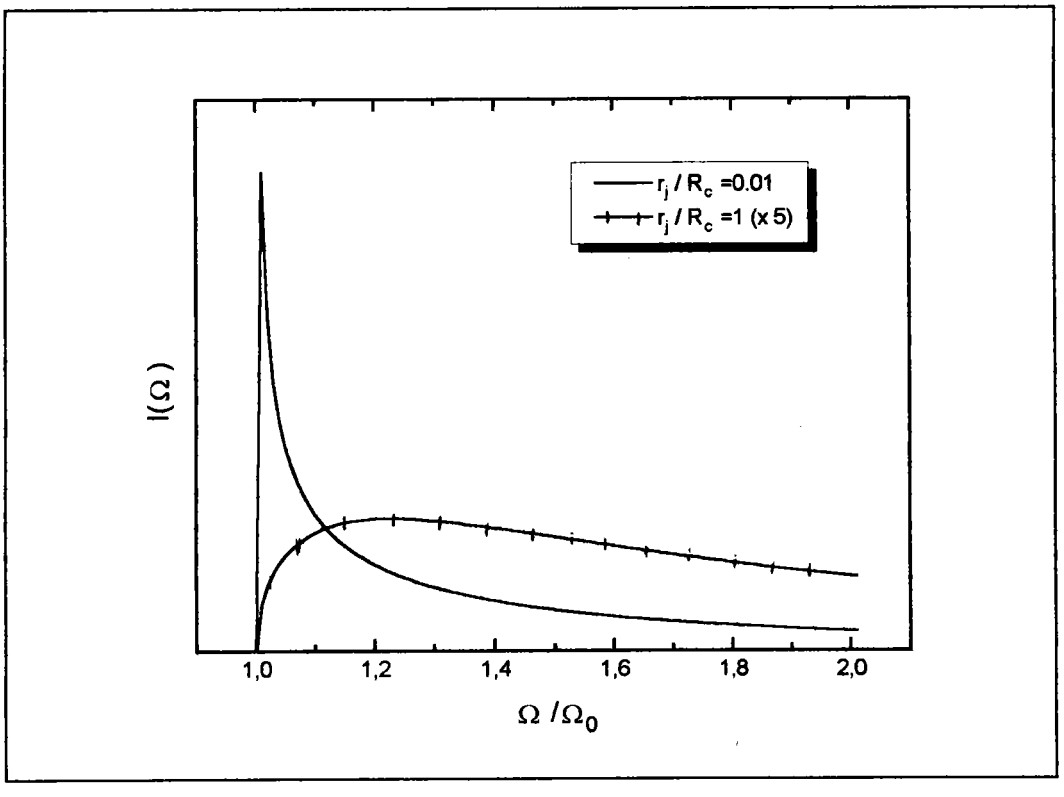

Figure 4.10:

Simulation de la forme des courbes dans le cadre de la limite statique ($q_{max} \to \infty$) pour deux valeurs du rapport r_j / R_c. L'élargissement des raies provient uniquement de la sommation sur les vecteurs d'onde.

b) Forme de la composante centrale.

Nous nous intéressons maintenant à la forme de la composante centrale. Le calcul du produit de convolution conduit à une intensité Raman réduite:

$$J^{RR}(\Omega) \propto \int \frac{q^2 dq}{(R_c^{-2} + q^2)^2} \times \frac{\gamma_q}{4\gamma_q^2 + \Omega^2}$$

avec la fréquence de relaxation γ_q et la longueur de corrélation de l'ordre précurseur R_c.

En procédant comme pour la composante liée aux phonons, et en utilisant les résultats $\gamma_q = \gamma_0 + v_R^2 q^2$ et $R_c = v_R / \sqrt{\gamma_0}$, nous obtenons:

$$J^{RR}(\Omega) \propto \frac{T}{\gamma_0^{3/2}} \cdot \int_1^{x_{max}} \frac{\sqrt{x-1}.dx}{x\left[x^2 + (\Omega / 2\gamma_0)^2\right]} \qquad (4.15)$$

Où la borne supérieure est $x_{max} = \gamma_{q_{max}} / \gamma_0$.

En nous plaçant dans le cadre $q_{max} \to \infty$, nous obtenons une expression formelle pour la diffusion quasi élastique:

$$J^{RR}(y) \propto \frac{T}{\gamma_0^{3/2}} \times \frac{\sqrt{2}(1+y^2) + \sqrt{1+y^2}\left[\sqrt{2} - 2\sqrt{1+\sqrt{1+y^2}}\right]}{y^2\sqrt{1+y^2}\sqrt{1+\sqrt{1+y^2}}} \qquad (4.16)$$

Avec $y = \Omega / 2\gamma_0$

Cette expression montre qu'un mode collectif de relaxation peut entrainer l'apparition d'une composante quasi élastique dans le spectre Raman. Il suffit pour cela que la longueur de corrélation du relaxateur soit importante.

Nous avons simulé le comportement du pic quasi élastique pour quelques valeurs de γ_0 (figure 4.11). Lorsque la fréquence du relaxateur est de l'ordre de quelques cm^{-1}, le pic quasi élastique présente un maximum pour une fréquence non nulle. Lorsque γ_0 diminue, le pic devient centré et son intensité augmente très fortement. L'augmentation est sensible aux faibles fréquences, mais elle est également très importante à des fréquences bien supérieures à la fréquence de relaxation en centre de zone. Cette contribution provient de la sommation sur les vecteurs d'onde.

Sur la partie droite de la figure, les calculs effectués pour des fréquences de relaxation de l'ordre du GigaHertz sont montrés. L'échelle relative est la même, ce qui indique l'augmentation très importante de la diffusion lorsque la fréquence de la relaxation diminue.

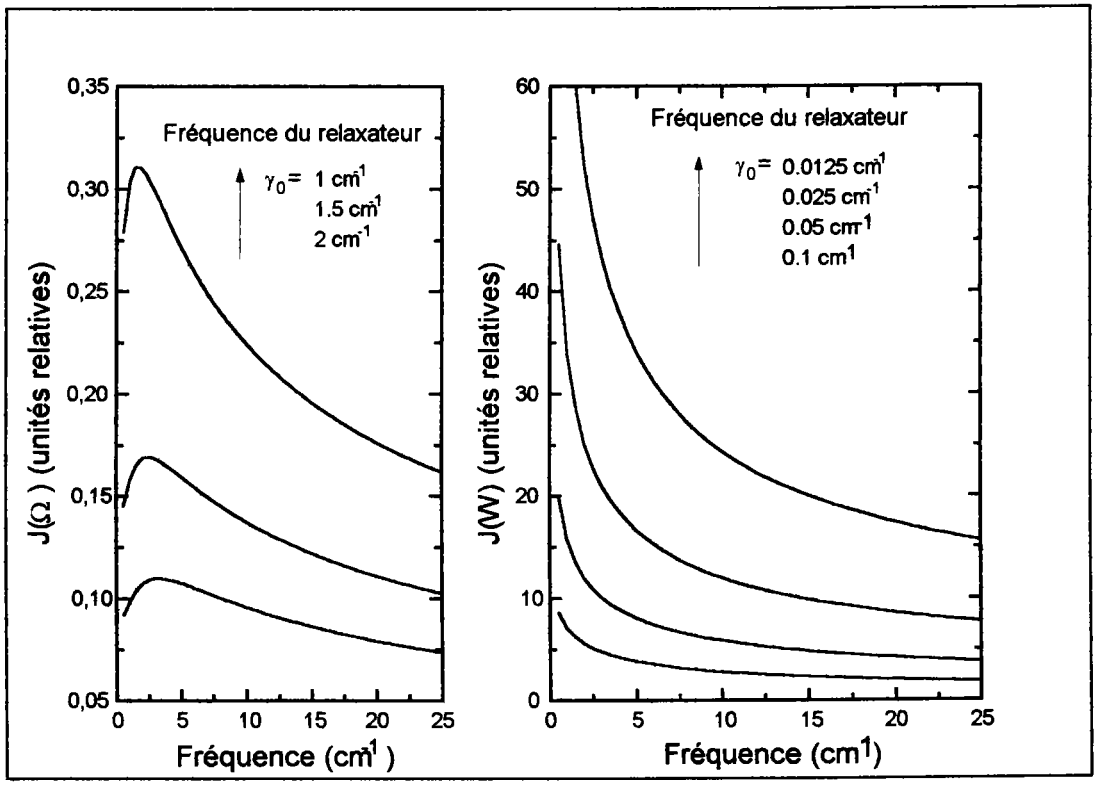

Figure 4.11:
Simulation du pic quasi élastique dans la limite statique pour différentes valeurs de γ_0.

I.4. Conclusion à l'étude théorique.

Les différentes raies observées dans la phase cubique peuvent s'expliquer par la prise en compte des fluctuations d'un mode collectif de relaxation. Le couplage entre une fluctuation relaxationnelle et une fluctuation phononique permet d'expliquer les raies prémonitoires observées dans le spectres des phonons TO_1 TO_2 et TO_3. Le pic central est attribué à un mécanisme faisant intervenir deux fluctuations relaxationnelles. Les intensités sont de deuxième ordre dans le sens où elles font intervenir à la fois une sommation sur la zone de Brillouin et une convolution sur les fréquences.

Le comportement en température des intensités intégrées indique une augmentation de la longueur de corrélation des fluctuations de relaxation à l'approche de la transition structurale.

Nous allons nous efforcer de déterminer cette longueur de corrélation en nous basant sur les intensités intégrées alors que la forme des pics sera utilisée pour évaluer q_{max}.

II. Ajustement des spectres de second ordre.

II.1. Première évaluation des grandeurs.

Les intensités Raman dans la phase cubique sont interprétées dans le cadre du modèle de diffusion développé précédemment. Nous nous intéresserons essentiellement au comportement des raies (1) et (2) dans la phase paraélectrique.
Du fait de la diffusion Rayleigh, l'intensité du pic central est très difficile à mesurer par spectroscopie Raman. Nous n'avons donc pas utilisé ces résultats pour en déduire les paramètres qui nous intéressent.
Les différents paramètres intervenant dans l'intensité intégrée ont été clairement exposés dans la partie théorique. Le point le plus fondamental est de trouver une estimation de la borne d'intégration supérieure q_{max} pour les différentes diffusions. Considérons de manière assez générale les raies (1b) et (2).

a) Le pic (1b).

Nous attribuons la raie (1b) à la diffusion des fluctuations du mode ferroélectrique TO_1 au travers de l'ordre précurseur. Sa forme est très asymétrique (Figure 4.12.a). Cela impose donc que l'intégration sur les vecteurs d'onde soit effectuée jusqu'à une valeur de q_{max} importante. Ce pic est également très amorti au voisinage de la transition (de l'ordre de sa fréquence), et l'élargissement de la raie (1) provient également d'un mécanisme dynamique.

b) Le pic (2)

Le cas de la raie (2) est plus difficile à traiter que le TO1 (Figure 4.12.b).
Ce pic est très fin en phase ferroélectrique (~2 cm^{-1}), et sa largeur n'augmente que très peu au-dessus de la transition (La valeur de l'amortissement à l'apparition des pics est environ 5 cm^{-1} dans KTN 7.6% et 3.5 cm^{-1} dans KTN 2%). Les spectres Raman n'ont pas montré d'asymétrie évidente[8] de la raie prémonitoire comme c'est le cas dans KTL (*DiAntonio et al*, 1993). Comme la branche du TO2 est pratiquement plate, l'origine de l'élargissement peut être dynamique ou statique.

[8] Le fond continu intense peut être à l'origine de l'asymétrie observée (Cf. Bouziane 1994, figure 3.29).

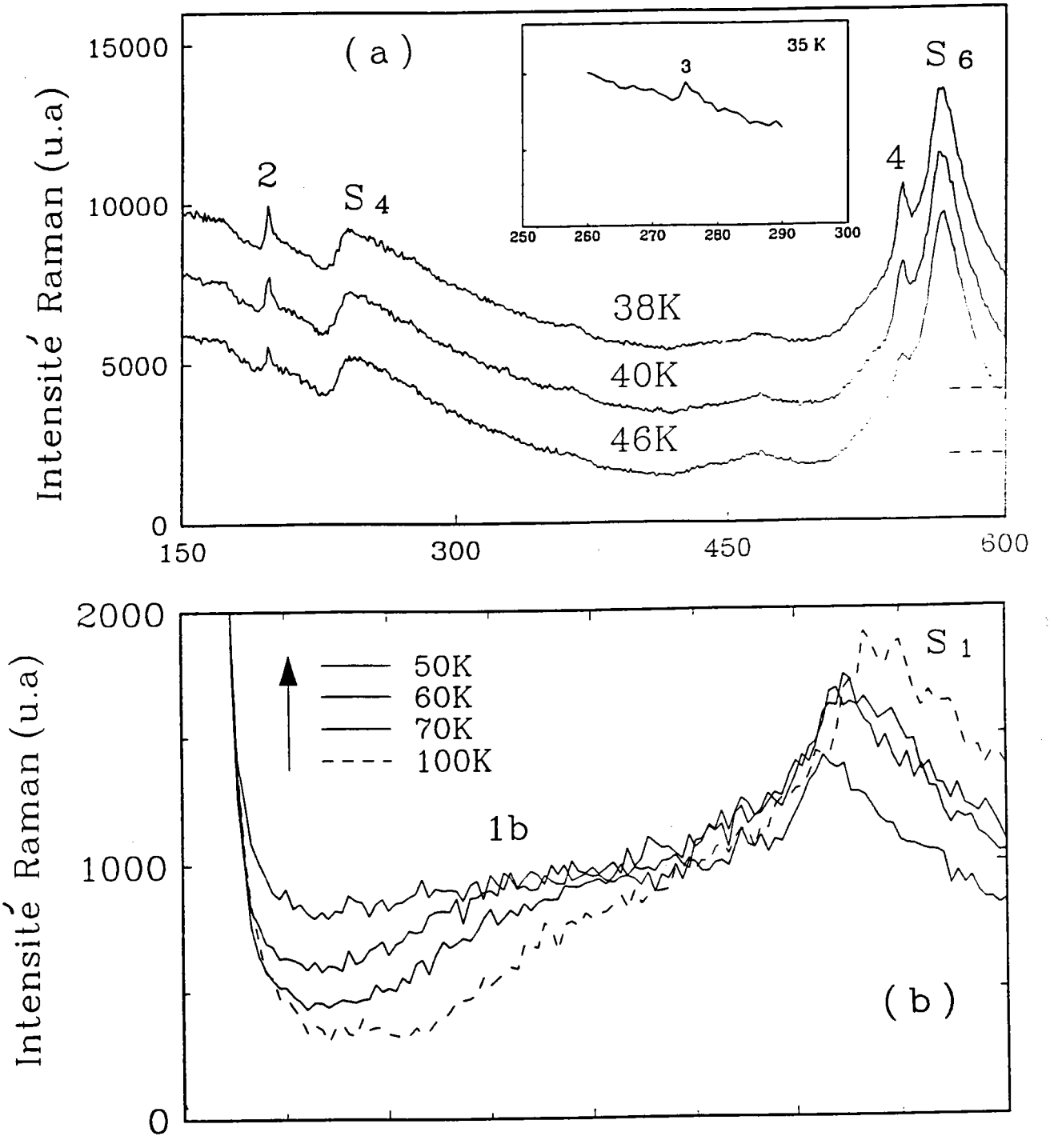

Figure 4.12: Spectres Raman enregistrés dans KTN 2% dans la phase cubique.

a) Les modes durs semblent presque symétriques.

b) Les pics (1) sont très larges et asymétriques.

En considérant que la bande est totalement plate ($r_{TO_2} \to 0$, limite dynamique), nous obtenons la valeur maximale de la fréquence de relaxation en centre de zone. Nous en déduisons que $\gamma_0^{max} < 3$ cm^{-1} dans KTN 7.6%, et $\gamma_0^{max} < 1.5$ cm^{-1} pour le composé 2%.

Cette approximation, intéressante du point de vue physique, ne résout pas nos problèmes de calcul. Elle nous permet néanmoins de dériver une nouvelle forme de l'intensité intégrée (4.9) dans le cas $r_{TO_2} \to 0$:

$$J^{TO_2} \propto \left[1 - \frac{\mathrm{Arc\,tan}(q_{max} R_c)}{q_{max} R_c} \right] \qquad (4.17)$$

qui montre que l'intensité de deuxième ordre se réduit à une densité d'état pour le pic (2).

II.2. Ajustement des intensités intégrées dans KTN 2%.

a) Préliminaire.

Dans KTN 2%, les raies prémonitoires passent par un maximum à 32K, mais apparaissent 30K au-dessus de cette température.
La fréquence du mode mou en centre de zone a été déterminée dans la phase paraélectrique par mesures hyper Raman. Compte tenu de la relation (2.14), nous en déduisons la longueur de corrélation du mode mou. En extrapolant la valeur de d obtenue par diffusion neutronique dans KTN 1.2% la longueur de corrélation du mode mou passe de 3.2 à environ 7 cellules entre 90 et 40K.

Du fait du grand nombre d'inconnues, et de la forme non analytique des équations de diffusion, une infinité de solutions est possible, et les choix potentiels ont été restreints en imposant les contraintes suivantes:

a) • Cohérence entre les comportements des intensités des pics 1 et 2.
b) • Borne d'intégration q_{max} importante pour la raie 1b.
c) • A la transition, la longueur de corrélation de l'ordre précurseur est supérieure ou égale à celles des autres modes.

Les résultats obtenus pour les différentes contributions dans les cas limites q_{max} tendant vers 0 ou l'infini sont reportées dans la table 4.1

q_{max}	J^{TO1}	J^{TO2}	J^{QE}
$\rightarrow 0$	$R_c^2 . r_c^2$	R_c^2	R_c^4
$\rightarrow \infty$	$\frac{R_c . r_c}{R_c + r_c}$	Cte	R_c

Table 4.1: Comportement des intensités intégrées en fonction de R_c pour les cas limites $q_{max} \rightarrow 0$ et $q_{max} \rightarrow \infty$

b) Détermination de la longueur de corrélation de l'ordre précurseur.

Une étude qualitative de la table 4.1, et des équations 4.9 et 4.10 montre que pour une évolution en température arbitraire de la longueur de corrélation $R_c(T)$:

- Pour une valeur donnée de q_{max}, J^{TO1} et J^{QE} augmentent toujours plus vite que J^{TO2}.
- Les intensités intégrées varient d'autant plus vite que q_{max} est petit.

Nous constatons expérimentalement que les intensités intégrées des pics (2) et (4) augmentent toujours plus vite que celle des raies (1).
Ce comportement peut s'expliquer uniquement si les bornes d'intégration sont différentes pour le mode mou et les pics durs. D'après la table 4.1, cela impose de choisir une borne d'intégration q_{max} plus grande pour le mode mou que pour les modes durs.

Du fait de la forme des équations 4.9 et 4.10, et des deux paramètres ajustables (q_{max} et R_c), il est évident que nous pourrons toujours trouver une ou plusieurs solutions qui nous permettent d'ajuster simultanément les pics 1 et 2.

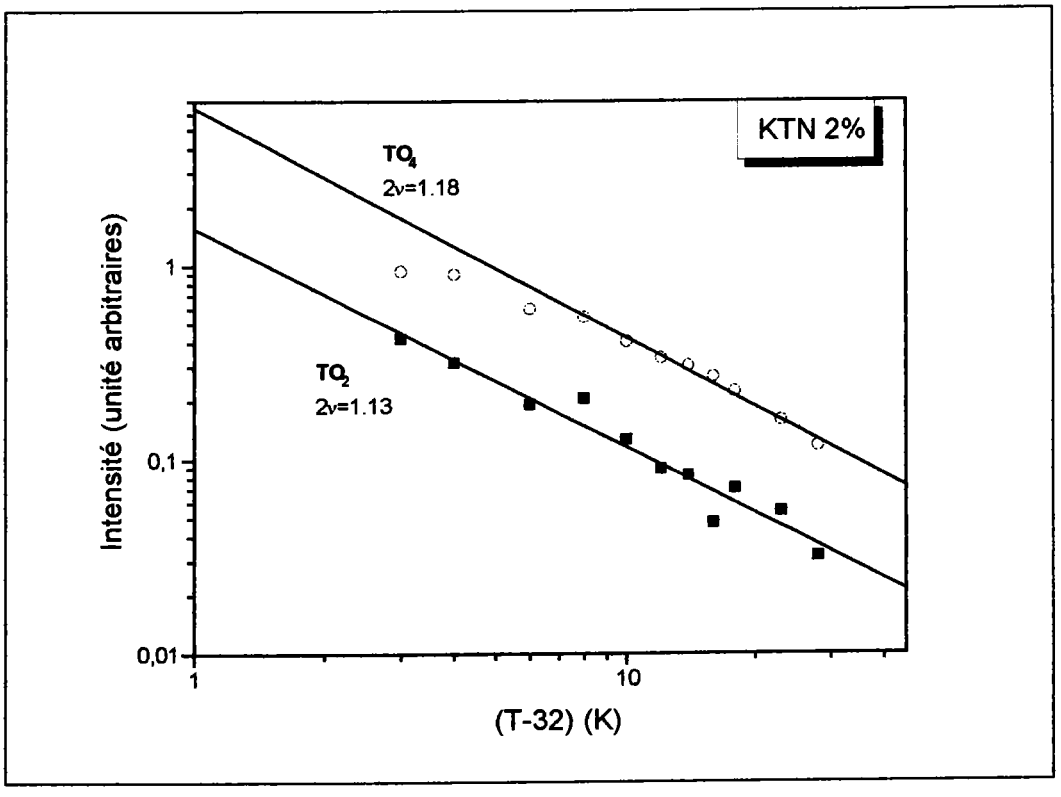

Figure 4.13. Evolution critique des intensités des pics durs dans KTN 2%.

Nous avons montré que la borne d'intégration maximale q_{max} du TO_2 doit être bien inférieure à celle du mode mou. Pour ce mode, nous allons nous placer dans le cas particulier $q_{max} \rightarrow 0$.

Avec cette hypothèse, J^{TO1} est simplement proportionnel au carré de la longueur de corrélation de l'ordre précurseur,. $J^{TO1} \propto R_c^2$.

Nous pouvons évaluer la validité de cette hypothèse en observant le comportement critique de l'intensité de ce mode. L'intensité intégrée des deux pics durs est représentée sur une échelle Log-Log sur la figure 4.13. Nous obtenons ainsi une valeur raisonnable[9] de l'exposant critique $\nu \approx 0.55$. La température T_c correspond à la température de transition obtenue par mesures diélectriques et au maximum des effets précurseurs. Il faut noter que l'intensité du TO_4 s'écarte de la loi linéaire aux températures proches de la transition, ce qui indique sûrement que la limite considérée n'est pas tout à fait valable pour cette raie (sa branche est plus dispersive que celle du mode TO_2). Par contre, aucune déviation n'est observée pour le TO_2, ce qui

[9] Ajustement avec $R_c \approx (T - T_c)^{-\nu}$. Dans la théorie de Landau,ν=1/2. Pour le modèle d'Ising (d=2) ν=1, (d=3) ν ~0.64 (Lines et Glass, 1977).

indique que l'approximation reste valable jusqu'à des températures proches de la transition.
Nous avons donc considéré que J^{TO2} décrit correctement la variation en température de la longueur de corrélation.

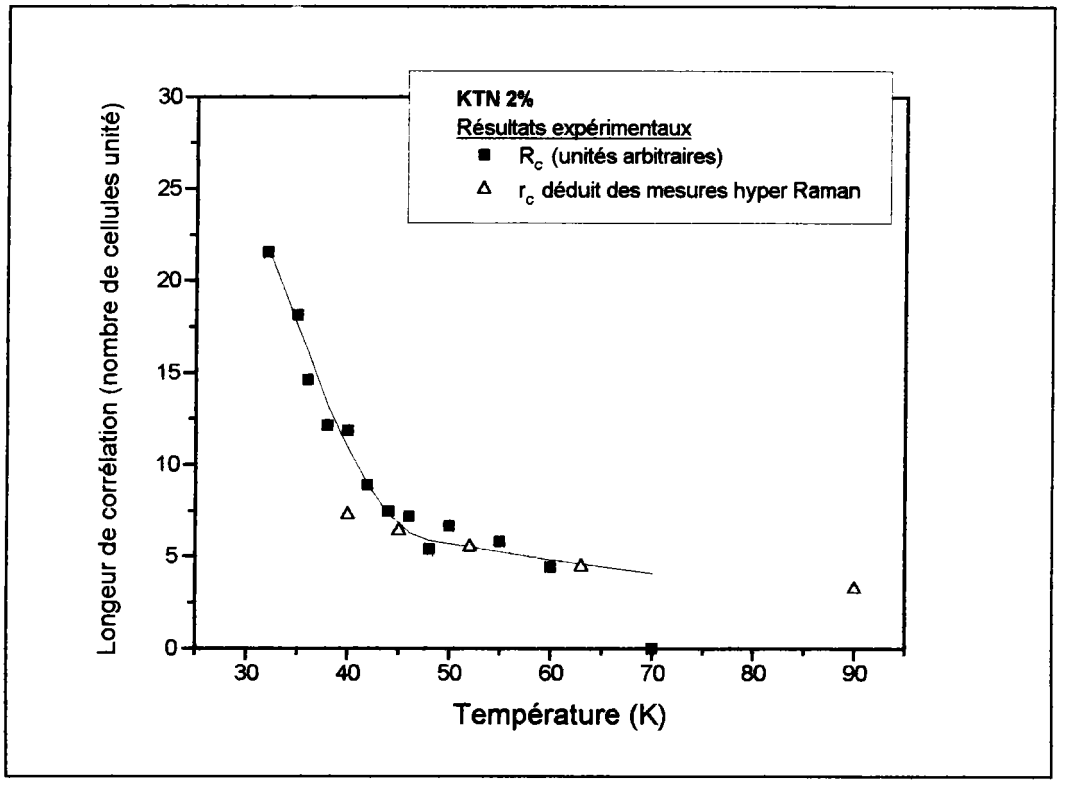

Figure 4.14: Comparaison entre la longueur de corrélation de l'ordre précurseur et celle du mode TO1 (nombre de cellules unités).

La variation en température de R_c est reportée figure 4.14 sur une échelle relative. La ligne est un guide pour les yeux. La longueur de corrélation du mode mou déduite des mesures hyper Raman est également reportée sur ce graphe (en nombre de cellules unités).
Nous pouvons constater que ces deux longueurs de corrélation présentent une évolution en température semblables, mais comme nous ne connaissons pas la valeur exacte de R_c, nous ne pouvons rien en déduire.
Pour déterminer l'ordre de grandeur de R_c, il nous faut comparer R_c à une grandeur connue, par exemple la longueur de corrélation du mode mou r_c. Pour cela nous comparons les intensités intégrées du pic central et du mode mou.

Les deux spectres reportés figure 4.15 montrent une coïncidence assez étonnante. Les intensités intégrées évoluent exactement de la même manière entre 50K et la transition. Or, ces intensités ont des expressions très différentes, puisque J^{QE} ne fait intervenir que R_c alors que l'intensité intégrée du mode mou dépend de R_c. et r_c. Expliquer cette figure revient donc à supposer que la borne d'intégration q_{max} est la même, et que $R_c(T) \sim r_c(T)$ dans la phase cubique.

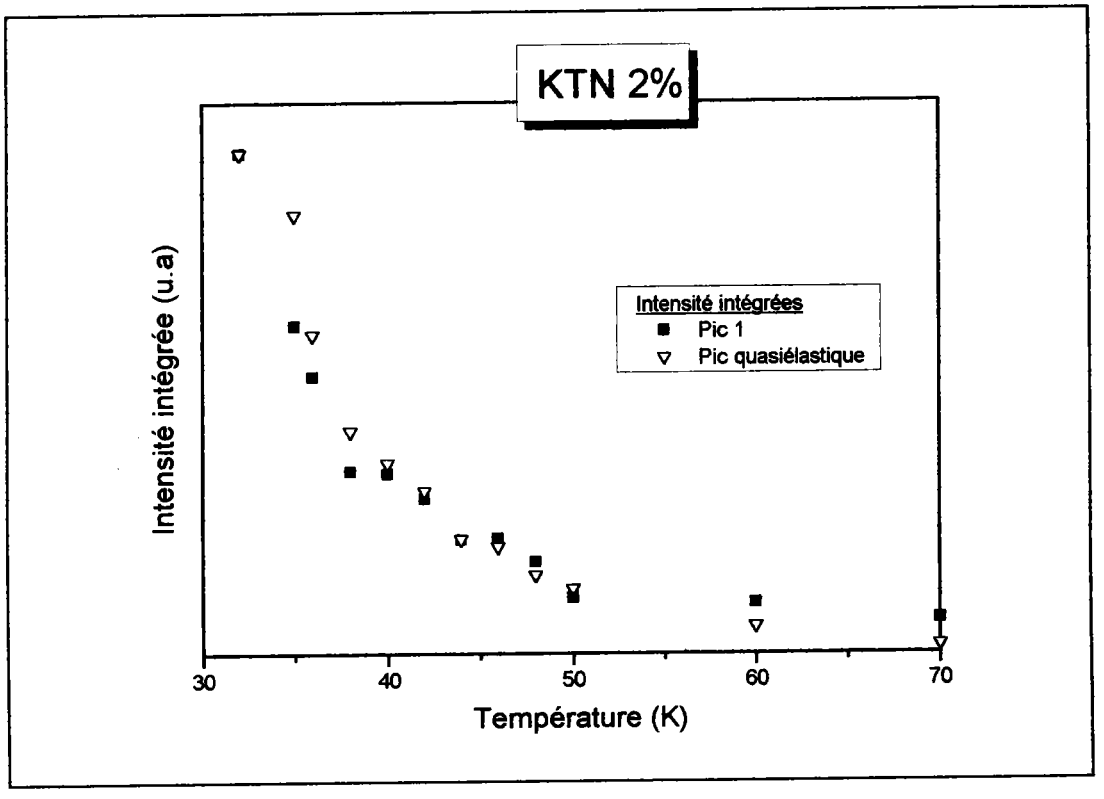

Figure 4.15: Comparaison entre les intensités intégrées du pic 1 et du quasi élastique dans KTN 2%.

Si on suppose que $R_c(T) \sim r_c(T)$, la longueur de corrélation de l'ordre précurseur augmente doucement jusqu'à 40K, puis brusquement en dessous de cette température pour atteindre une vingtaine de cellules à la transition. La différence entre les deux longueurs de corrélation peut provenir d'une mauvaise résolution des résultats expérimentaux (tant Raman que hyper Raman).

Il nous reste maintenant à vérifier que l'ajustement de l'intensité intégrée du mode mou nous donne une valeur cohérente de q_{max} en accord avec les conditions imposées précédemment.

En utilisant les valeurs calculées de R_c et les valeurs déduites des mesures hyper Raman, nous avons procédé à l'ajustement de l'intensité intégrée du pic (1). L'intensité J_1 ainsi calculée est reportée sur la figure 4.16.
Pour valider l'approximation $R_c(T) \sim r_c(T)$, nous avons également calculé l'intensité intégrée J_2 en nous basant uniquement sur les valeurs déduites du pic 2. Dans les deux cas, l'ajustement est très bon et nous conduit à des vecteurs d'onde $\xi \sim 0.05$ et $\xi \sim 0.09$ (en unités réduites).

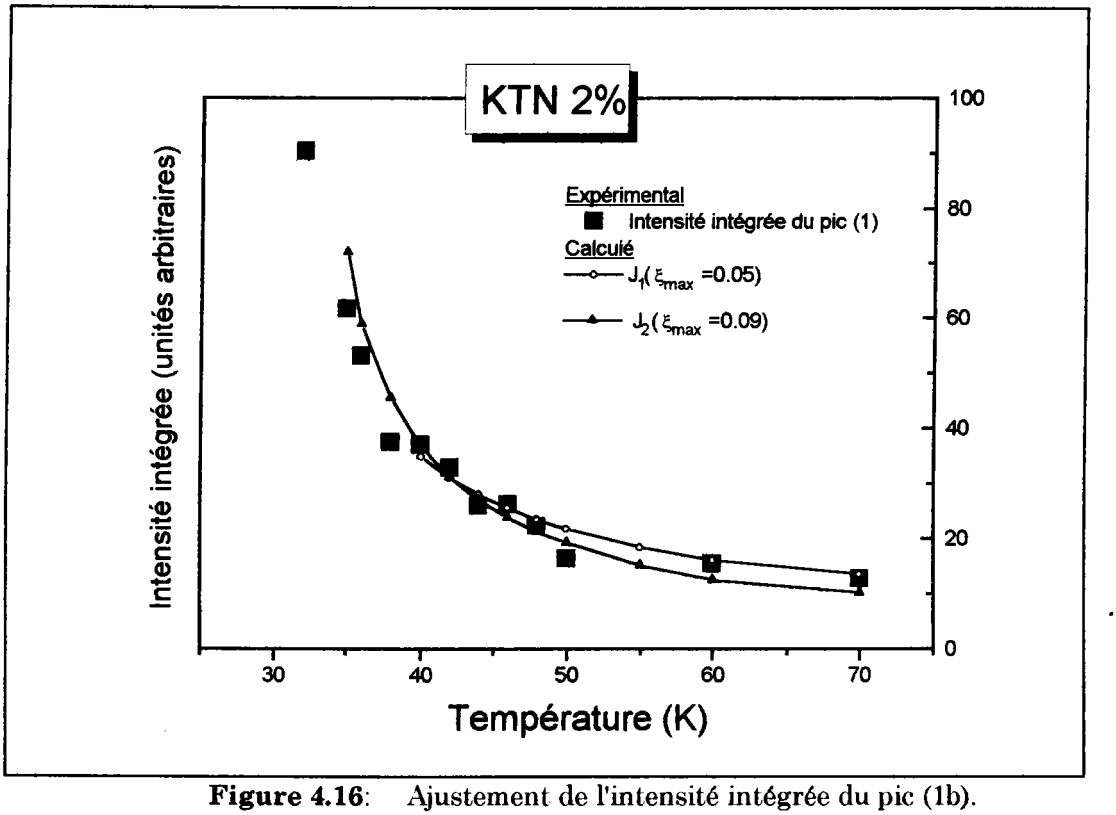

Figure 4.16: Ajustement de l'intensité intégrée du pic (1b).
J_1 ajustement avec les valeurs HR et R_C déterminé à partir de J_{TO2}
J_2 ajustement avec les valeurs de R_C déterminées à partir de J_{TO2}

c) Evaluation des résultats.

Intégrer une formule jusqu'à l'infini satisfait les théoriciens en mal d'absolu, mais il faut insister sur la signification physique de la borne d'intégration. q_{max} représente la limite de validité des approximations qui nous ont permis de déduire les intensités Raman. Ainsi, *Mesli* (1986) a montré que les paramètres de la polarisabilité électronique que nous avons supposés constants varient en fait rapidement sur de très petits vecteurs d'onde.

Nous pouvons évaluer phénoménologiquement la validité de ce calcul en comparant les pics observés à 40K par Raman et hyper Raman. Le pic hyper Raman (Ω_{HR} =0.54 THz, demi-largeur à mi-hauteur Δ_{HR} =0.25 THz) représente la susceptibilité dynamique du TO1 alors que la raie observée en Raman (Ω_R =1 THz, Δ_R =0.75 THz) correspond à la diffusion de deuxième ordre.
Dans la limite statique, la contribution obtenue par Raman à une fréquence $\Omega \approx \Omega_R + \Delta_R$ provient uniquement de la sommation sur les vecteurs d'onde. La borne d'intégration supérieure q_{max} peut être évaluée en calculant:

$$\Omega_{q_{max}} \approx \Omega_R + \Delta_R$$

En utilisant la forme de la dispersion du TO1 en centre de zone;

$$\Omega_q^2 = \Omega_0^2 + d^2\xi^2$$

et la valeur expérimentale de d, nous obtenons

$$\xi_{max} \approx 0.07 \text{ (unités réduites)}$$

Cette valeur est proche de celle qui a été obtenue par le calcul basé sur les intensités intégrées. Cela montre qu'il n'y a nullement besoin d'étendre la sommation à l'infini pour obtenir des résultats compatibles entre la théorie et l'expérience.
Une bonne cohérence est obtenue entre les valeurs évaluées par des voies totalement différentes, ce qui montre la validité des calculs exposé ici.

Pour conclure ce paragraphe dédié aux ajustements des intensités intégrées dans KTN 2%, ajoutons que la limite dynamique considérée pour le pic (2) correspond en fait à une sommation limitée aux vecteurs d'onde $\xi << 0.01$. Une très légère contribution des courbes de dispersion à l'élargissement n'est donc pas totalement exclue.

II.3. Evaluation de l'ordre précurseur dans KTN 7.6%.

Dans KTN 7.6%, l'ordre précurseur apparaît seulement 20 degrés au-dessus de la première transition de phase. La diffusion en phase cubique passe par un maximum à 81K pour le QE et le pic 1, vers 83K pour le pic 2, et à 85K pour le pic 4. L'ajustement est plus difficile que dans le cas de KTN 2% car nous disposons uniquement de 4 ou 5 points expérimentaux pour les intensités intégrées. De plus, aucune donnée n'est disponible sur la fréquence. Du fait de manque de résultats expérimentaux, il n'est pas raisonnable de refaire la totalité du traitement appliqué à KTN 2%.

Nous allons donc simplement nous contenter de discuter la validité des hypothèses avancée précédemment.
Comparons tout d'abord les intensités intégrées du mode mou et du pic central (figure 4.17). Nous obtenons une superposition presque complètes des courbes entre 83 et 90K. Dans le cadre du modèle développé ici, cela signifie que la longueur de corrélation de l'ordre précurseur est identique à celle du mode mou.

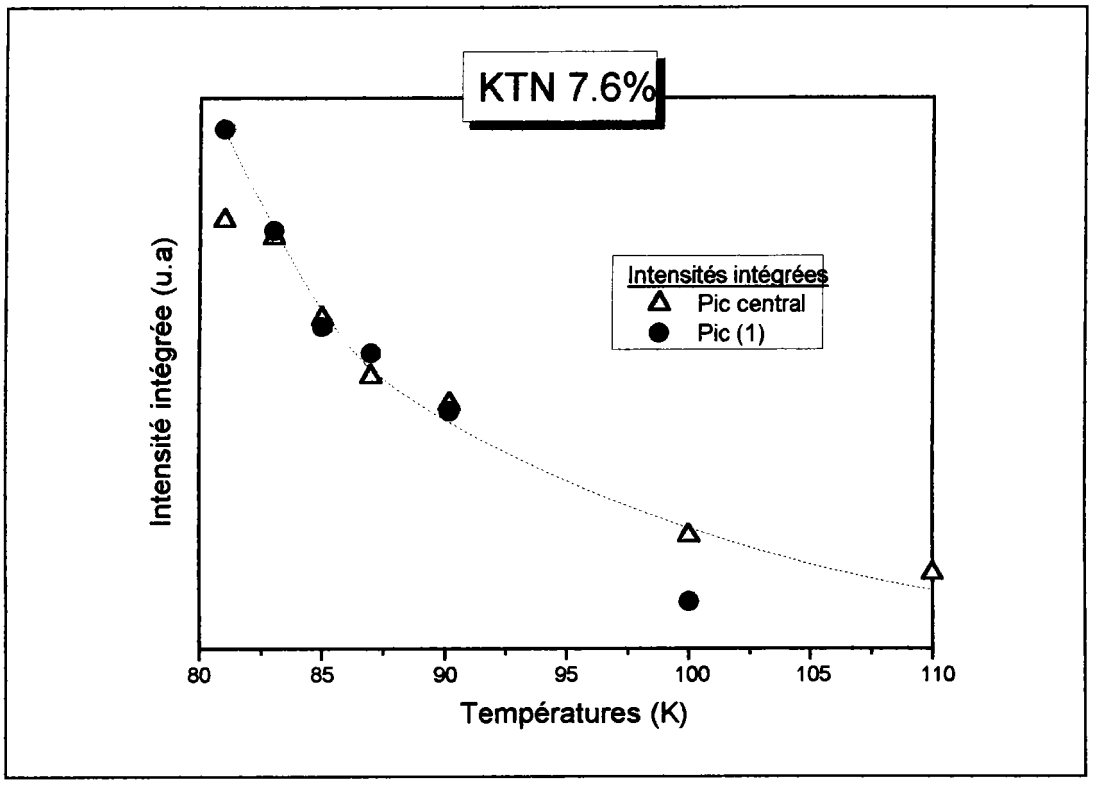

Figure 4.17: Comparaison entre l'intensité intégrée du pic central et celle du mode mou dans la phase cubique (T>83K) de KTN 7.6%.

Ce résultat renforce la validité du modèle utilisé pour évaluer les intensités intégrées puisque nous retrouvons le même résultat que dans KTN 2%.

Les intensités intégrées des pics durs ne sont pas assez bien définies pour que nous puissions en déduire l'évolution de R_c. Nous nous sommes placés dans l'approximation $q_{max} \rightarrow \infty$ pour le pic 1 et le QE. La longueur de corrélation ainsi obtenue a servi à ajuster les intensités intégrées des pics

durs à la limite $q_{max} \rightarrow 0$. Nous obtenons un relativement bon accord avec les données expérimentales (figure 4.18).

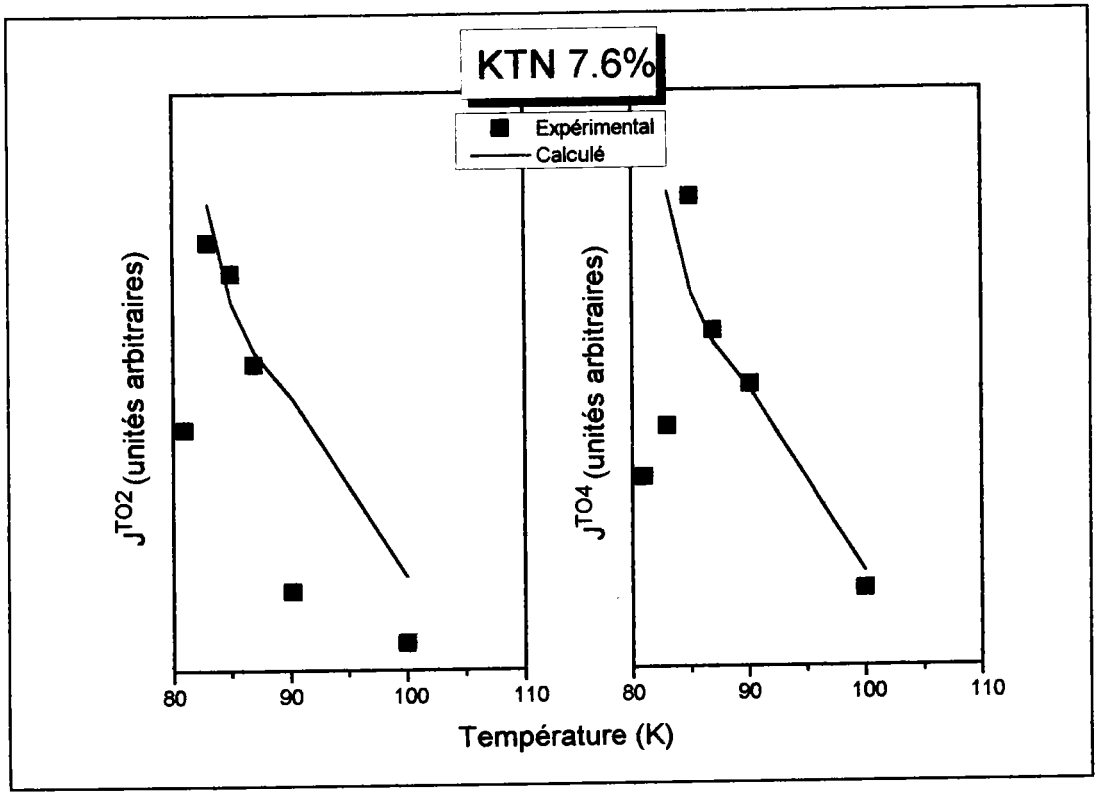

Figure 4.18: Comparaison entre les intensités intégrées des pics dur et un ajustement basé sur: $q_{max} \rightarrow \infty$ pour le mode mou et le QE et $q_{max} \rightarrow 0$ pour les pics 2 et 4

III. Conclusion.

A partir de considérations expérimentales, nous avons intégré une variable d'origine relaxationnelle dans le modèle de diffusion Raman.
Nous avons montré qu'une diffusion de second ordre faisant intervenir un phonon et le relaxateur peut expliquer l'apparition et les formes des raies observées par spectroscopie Raman dans les KTN au dessus de la transition.
Le pic central est également attribué à une diffusion de second ordre faisant intervenir deux relaxations.
La comparaison avec les résultats expérimentaux a montré que ce modèle est globalement en mesure d'expliquer l'évolution des spectres Raman dans la phase cubique des KTN.

D. Conclusion à l'étude par spectroscopie Raman.

Nous avons exploité les intensités intégrées calculées à partir des spectres de diffusion Raman aux températures supérieures et inférieures à la transition de phase.

• Nous avons montré que la longueur de corrélation de l'ordre précurseur est toujours reliée à celle du mode mou[10] aux concentrations inférieures à 9%. Le résultat d'une vingtaine de cellules est voisin des 15 cellules obtenues par *Azzini et al* (1991) sur KTL dopé à 1.6% et par *DiAntonio et al* (1993) dans KTN 1.2%.

• Nous avons mis en évidence le fait que l'intégration sur le mode TO_2 est réduite aux faibles vecteurs d'onde. Cette constatation est étayée par les résultats obtenus par *DiAntonio et al* (1993). Ces auteurs se sont placés dans le cas inverse du notre, et ils ont considéré que $q_{max} \rightarrow \infty$. En étudiant le profil des raies, ils en ont déduit la valeur de la longueur de corrélation de l'ordre précurseur R_c à différentes températures. En utilisant cette valeur de R_c, l'intensité intégrée calculée varie nettement <u>moins vite</u> que les données expérimentales. Même en ajoutant une dépendance additionnelle en température, il leur a été impossible d'ajuster correctement les intensités intégrées. Ce comportement semble être simplement la traduction de ce qui était exposé dans la table 4.1, à savoir que la borne supérieure d'intégration est surévaluée.

• Des différences marquées entre les échantillons fortement (x>0.04) et faiblement (x~0.02) dopés apparaissent lorsqu'on s'intéresse aux intensités intégrées. Les observations les plus significatives sont regroupées dans la table 4.2.

[10] Cette relation a été mise en évidence dans KTN 2% et 7.6%. Elle a été également vérifiée dans KTN 4 et 9%.

x (%)	2%	7.6% (>4%)
Maximum de l'ordre précurseur	Tc2=32K	Tc1=83K
Contribution principale au paramètre Q_0	~36K	Tc3=75K
Intensité intégrée du mode mou (T<<Tc)	Fonction de la température	~Constante

Table 4.2: Les différences significatives entre KTN 2% et KTN 7.6%.

Remarquons tout d'abord que la séquence des transitions de phase dans KTN 7.6% s'expliquent dans le cadre du modèle de *Comès et al* (1972).
Le maximum du pic central correspond à une transition dipolaire qui oriente tous les dipôles dans un sens privilégié (+ ou -). Lorsque l'ordre quadrupolaire s'établit, on observe la séquence classique des transitions de phase quadratique, orthorhombique puis rhomboédrique (voir figure 1.3). Il faut insister sur le fait que la ferroélectricité apparaît uniquement du fait de la transition dipolaire, alors qu'une transition quadrupolaire déforme la maille sans introduire de polarisation macroscopique.
Compte tenu de ces remarques, nous pouvons essayer de déterminer la phase intermédiaire (32K < T < 40K) de KTN 2%.
Nous supposons tout d'abord que les mêmes anomalies provoquent les mêmes effets dans tous les KTN.
Ainsi, le maximum de l'ordre précurseur à 32K correspond à une transition dipolaire où tous les dipôles s'orientent dans le même sens. Cette température de transition est du même ordre que celle obtenue par *Kleemann et al* (1985), et elle correspond à la transition ferroélectrique.
Dans KTN 7.6%, Q_0 apparaît à la première transition et augmente surtout sous la transition rhomboédrique. Nous pouvons expliquer les résultats obtenus sur KTN 2% par l'existence d'une transition quadrupolaire à 40K. Seules deux directions <111> restent alors possibles, mais comme la structure est désordonnée du point de vue des dipôles (autant de dipôles dans un sens que dans l'autre), la polarisation macroscopique reste nulle (figure 4.18). En spéculant sur le comportement de Q_0 selon la symétrie de la phase, une transition vers une phase rhomboédrique surviendrait à 36K.

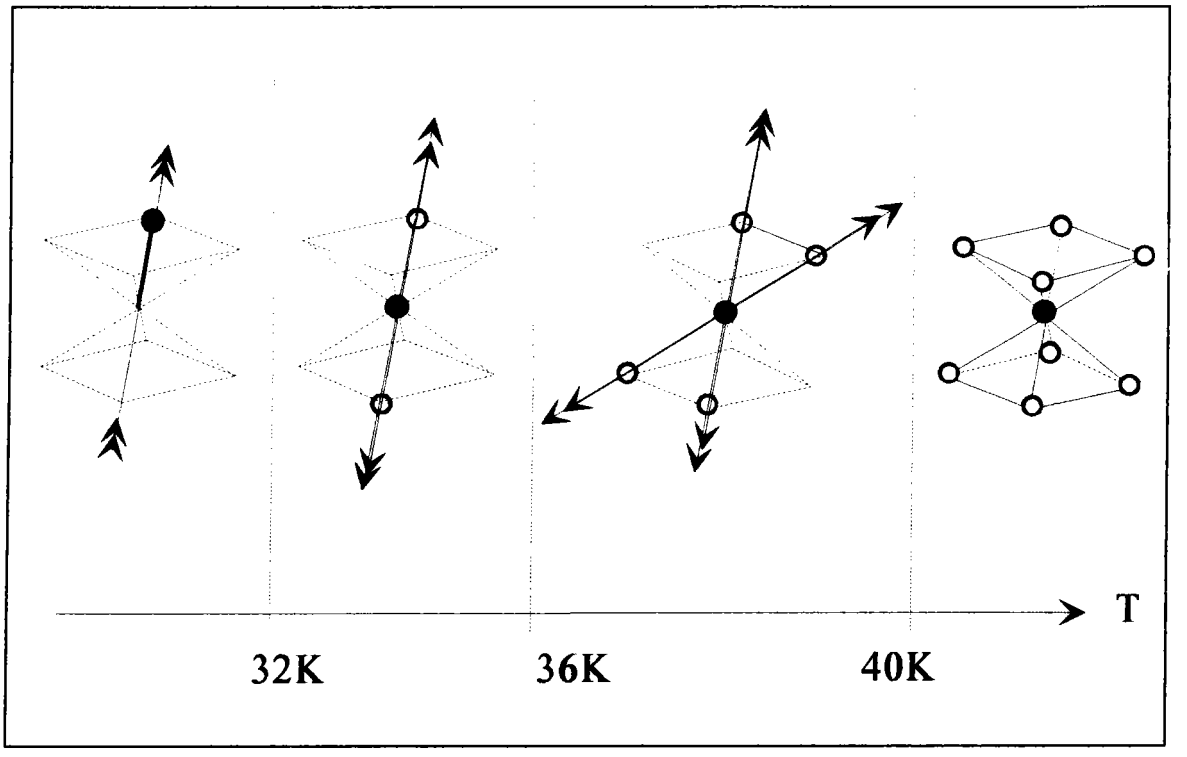

Figure 4.18:

La possible transition quadrupolaire dans KTN 2%.

Les positions possibles et la valeur moyenne macroscopique du déplacement sont représentés respectivement par les ronds blancs et noirs. Ce n'est que sous la transition dipolaire qu'une polarisation spontanée apparaît.

La structure est donc localement non centro symétrique, mais ce n'est qu'à 32K à la transition dipolaire que la phase devient ferroélectrique.
Cette hypothèse est confirmée par l'étude par RMN de KTN 2.1% *Rod et al* (1988). Ce type de mesure est sensible à l'ordre quadrupolaire, et la température de transition observée (41K) est bien supérieure à la transition ferroélectrique donnée par la loi empirique de *Hochli* (Cf. chapitre 1 p°10).
Il faut remarquer que dans le modèle de *Comès*, il existe des chaînes de corrélations dans la phase cubique, alors que dans notre cas, nous ignorons à quoi se rapportent exactement les dipôles et quadrupoles. Nous ne sommes pas en mesure de décider si ce sont uniquement les ions niobium, ou si au contraire ce sont des clusters polarisés qui interagissent.

Conclusion:

Nature de la transition de phase dans $KTa_{1-x}Nb_xO_3$.

I. Résumé des résultats expérimentaux.

Nous avons analysé de nombreux résultats obtenus par diffusion inélastique de neutron et par spectroscopie Raman. L'interprétation de ces expériences par des modèles théoriques nous a permis de clarifier un certain nombre de points.

• En observant l'évolution en température de la branche TA, nous avons mis en évidence une augmentation de la fréquence du phonon optique dans KTN 0.8% et 1.2%. Cette remontée en fréquence du mode TO_1 est une indication du caractère ferroélectrique de la transition. Les mesures de polarisation spontanée sur KTN 1% (*Boatner et al,* 1977) et de spectroscopie Raman sur KTN 1.2% (*Lyons et al,* 1991) indiquent que la polarisation est homogène sur au moins quelques centaines de cellules. Dans tous les cas, la remontée en fréquence du mode mou nous permet de rejeter la possibilité d'une transition vers un état vitreux. Par ailleurs, les calculs de dynamique cristalline ont montré le rôle fondamental joué par le mode "TA" qui participe activement à l'établissement de l'ordre polaire.

• Bien qu'il n'en existe toujours aucune preuve expérimentale directe, la compréhension des transitions de phase de KTN impose invariablement de supposer que les atomes de niobium relaxent entre plusieurs positions équivalentes dans la phase cubique. Ce postulat est une nouvelle fois vérifié par l'étude de l'ordre précurseur.
Nous avons montré qu'il est possible d'interpréter toutes les diffusions supplémentaires qui apparaissent dans les spectres Raman aux températures supérieures à la transition de phase par un mécanisme de second ordre mettant en jeu des phonons et des relaxateurs. L'étude des raies prémonitoires dans KTN 2% et 7.6% a montré que la longueur de corrélation des fluctuations relaxationnelles est du même ordre que celle du mode TO_1. A la transition de phase, la taille des distorsions a été estimée a une vingtaine de cellules environ. Ce résultat est très voisin de celui qui a été obtenu en étudiant la dispersion du mode ferroélectrique autour du centre de zone dans KTN 0.8% et 1.2%. Ces fluctuations relaxationnelles ou phononiques ne peuvent donc être seules à l'origine de l'ordre longue portée observé dans la phase ferroélectrique.

• La dispersion en "goutte d'eau" du mode mou autour du centre de zone est certainement l'un des résultats les plus intéressants de cette étude. Nous avons expliqué cette forme caractéristique par la présence de clusters ferroélectriques autour des ions de niobium. Dans le cadre de cette hypothèse, les deux régimes observés correspondent à des dynamiques entre les clusters et à l'intérieur des clusters. Les ajustements effectués à l'aide de la formule de Ornstein et Zernike ont montré qu'au-dessus d'un petit vecteur d'onde, la dispersion est identique à celle de $KTaO_3$. Ce résultat indique que sur une échelle de nombreuses cellules la structure reste identique à celle du composé pur, et donc que tout le volume n'est pas polarisé.

• Les intensités intégrées Raman évoluent très différemment aux faibles concentrations (2%) et aux concentrations plus élevées (>4%). Nous avons proposé une interprétation de ces comportements sur la base du modèle de Comès. Ce dernier semble globalement valable pour les "fortes" concentrations. L'ordre dipolaire s'établit toujours avant l'ordre quadrupolaire, ce qui induit la séquence classique des transitions de phase. Par contre, pour KTN 2%, il semble que l'ordre quadrupolaire s'établit avant l'ordre dipolaire. Il existe donc une phase intermédiaire non centro symétrique mais qui reste paraélectrique.

• Le comportement de l'intensité intégrée du phonon TO_1 de KTN 2% indique qu'une fraction seulement des cellules distordues participe à la polarisation spontanée dans la phase ferroélectrique. Par ailleurs, nous observons la persistance du pic central jusqu'à 10K. Si nous appliquons le modèle développé pour traiter l'ordre précurseur, ce pic central est la signature de relaxations dipolaires dans la phase ordonnée. Le désordre serait donc un désordre dynamique, par opposition à un désordre vitreux. Il faut remarquer l'absence de pic central à 10K pour les concentrations supérieures.

Ces nombreuses observations montrent que les résultats expérimentaux peuvent raisonnablement s'expliquer par la présence de clusters ferroélectriques dans la phase cubique.

II. L'établissement de l'ordre dipolaire dans KTN.

A partir des résultats de diffusion Raman, nous avons établi une relation entre la longueur de corrélation de l'ordre précurseur, et celle du mode mou dans la phase paraélectrique. La taille des amas corrélés est donc de l'ordre de la longueur de corrélation du mode mou.

Nous pouvons décrire l'approche de la transition de phase en observant l'évolution en fonction de la concentration de la fréquence du mode mou. Ce comportement est schématisé sur la figure 1.

Aux concentrations élevées, la fréquence du TO_1 à la transition de phase est importante (>1THz pour KTN 9%). Compte tenu de la relation $\Omega_{mm} \sim 1/R_c$, cela signifie que les amas sont petits. Lorsque la concentration diminue, la fréquence du mode mou à la transition diminue fortement (~0.25THz pour KTN 1.2%). Cela traduit la présence d'amas de taille importante dans la phase paraélectrique. Ce résultat est compatible avec les mesures diélectriques (*Maglione et al* 1989, *Fontana' et al* 1993). Pour un même volume, il y a moins d'amas aux faibles concentrations qu'aux fortes, et la proportion d'ions Nb ou Ta engagés dans une dynamique collective est plus importante lorsque les amas sont grands.

Il faut remarquer qu'il n'existe pas de relation directe entre la taille des amas corrélés aux températures supérieures à la transition et la nature de la phase basse température. Aux concentrations élevées, les amas sont petits alors que la phase basse température est sans conteste ferroélectrique. Aux faibles concentrations, les amas sont grands, mais la nature exacte de la phase basse température n'est pas clairement établie.

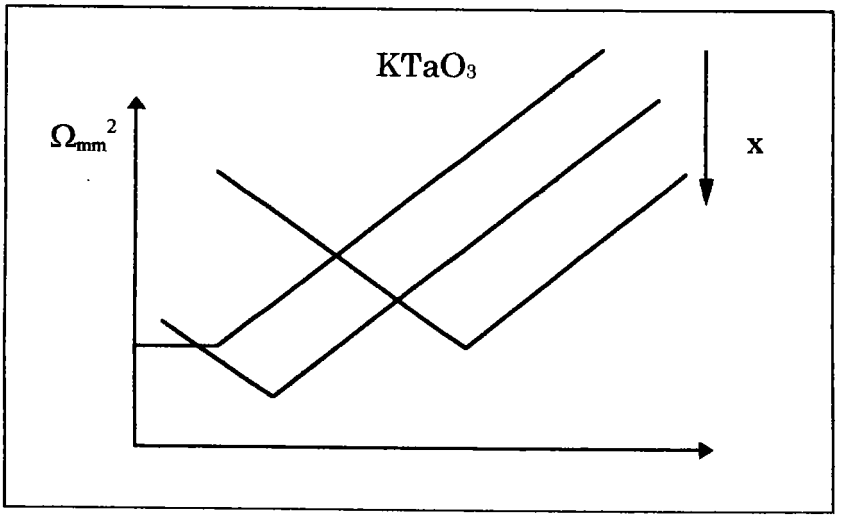

Figure1: Schémas décrivant l'évolution de la fréquence du mode mou en fonction de la température pour plusieurs concentrations.

Aux températures très supérieures à la transition, de petits clusters ferroélectriques se forment autour des ions de niobium. Les clusters ne se touchent pas, et ils sont donc indépendants les uns des autres (Fig. 2a).

Lorsque la température diminue, la longueur de corrélation augmente, et c'est donc également le cas de la taille des amas. Certains amas se touchent, et peuvent interagir pour former des amas corrélés. Cette séquence peut très bien correspondre à l'apparition de l'ordre précurseur dans la diffusion Raman (Fig. 2b). Il faut remarquer que nous avons uniquement raisonné en termes de valeurs moyennes dans ce travail de thèse. En fait, comme la distribution des défauts sur le cristal est aléatoire, certains clusters peuvent être très éloignés les uns des autres, et donc rester isolés. C'est particulièrement le cas aux faibles concentrations lorsque la distribution des distances défauts-défauts est très large (cf. Fig. 2.3 p 32).

Aux concentrations élevées, les amas sont de taille réduite (R_c faible). Ils peuvent donc se réorienter facilement à la transition pour donner une phase basse température ordonnée comme pour les ferroélectriques classiques (Fig. 2c).

La nature de la phase basse température est plus difficile à expliciter pour les faibles concentrations ($x<0.02$). A la transition de phase, la longueur de corrélation est importante ($n_c>10$ cellules).
Comme la distance entre les défauts est aléatoire, la taille des amas est également une fonction aléatoire.
Certains clusters peuvent ne pas être regroupés en amas, et rester isolés <u>même dans la phase basse température</u>. Tout le volume n'est donc pas polaire.
D'autre part, il est raisonnable de penser que certains amas sont trop «gros» pour être retournés par les interactions entre amas. Ces nanodomaines participent alors au <u>caractère vitreux</u> partiel de la phase basse température.

Ces différentes observations montrent qu'il n'est pas facile de se faire une idée réaliste de la nature de la phase basse température des KTN faiblement dopés. Bien que l'ordre longue portée semble établi (remontée du mode mou), une composante vitreuse persiste à basse température.

Ceci suggère que l'ordre est établi à longue et courte portée alors qu'il ne l'est pas à moyenne portée. Nous avons représenté ces résultats sur la figure 2.d.

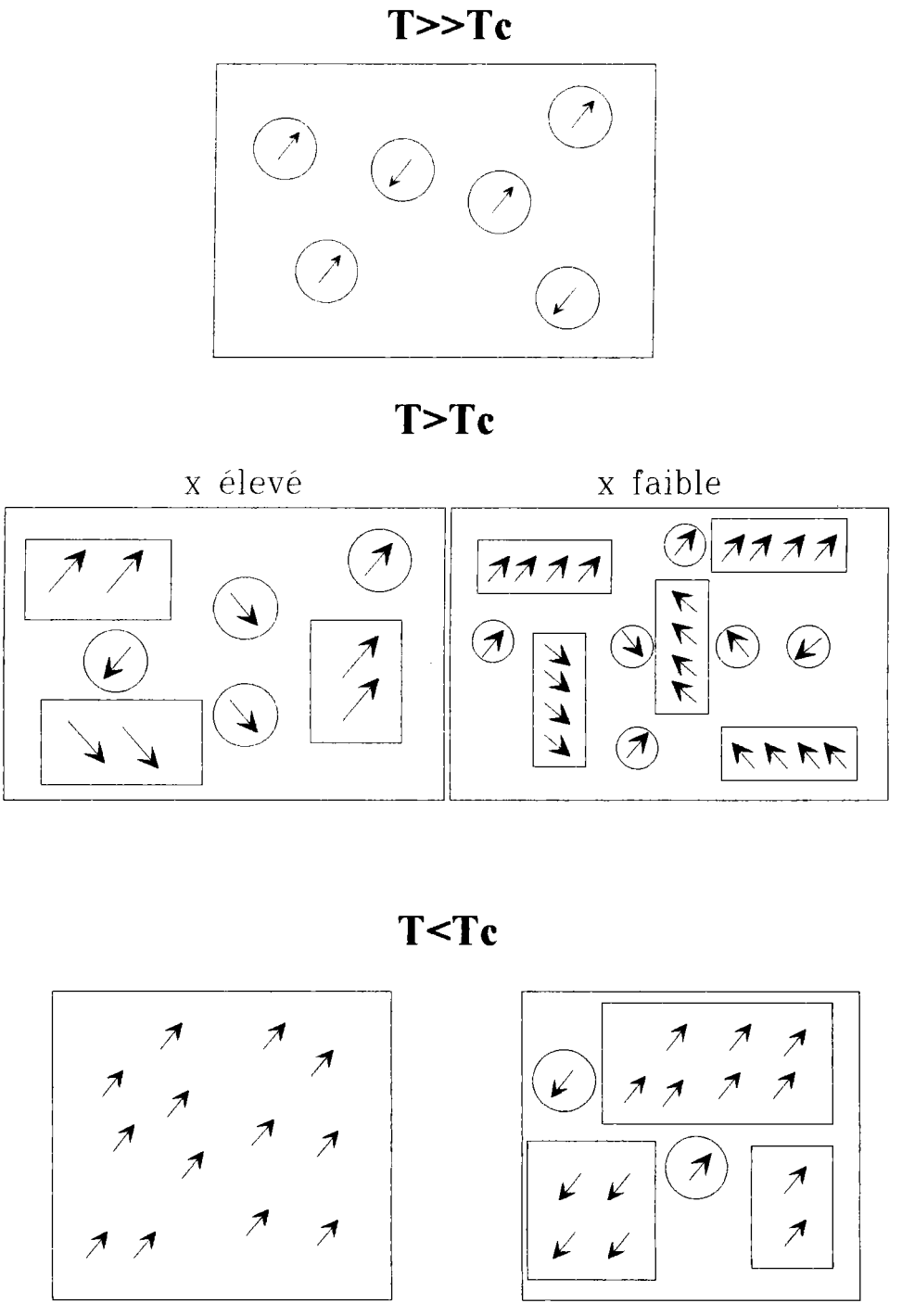

Figure 2: Mécanisme d'établissement de la transition de phase dans un modèle en clusters. Les cercles représentent les clusters indépendants, tandis que les rectangles représentent les clusters corrélés.

Nous pouvons également interpréter les transitions d'un point de vue dynamique. Il est intuitif dans le modèle appliqué ici que ce sont les interactions entre clusters qui entraînent le gel dans la position ordonnée. Dans cette approche, les transitions dipolaires et quadrupolaire représentent respectivement le gel selon un sens ou une direction donnée.
Les séquences de transition pour KTN 2% et 7.6% sont reportées sur la figure 3. La phase cubique est désordonnée des points de vue dipolaire et quadrupolaire.
Dans KTN 7.6%, aux transitions successives correspondent des phases ferroélectriques quadratique, orthorhombique puis enfin une phase rhomboédrique ordonnée.

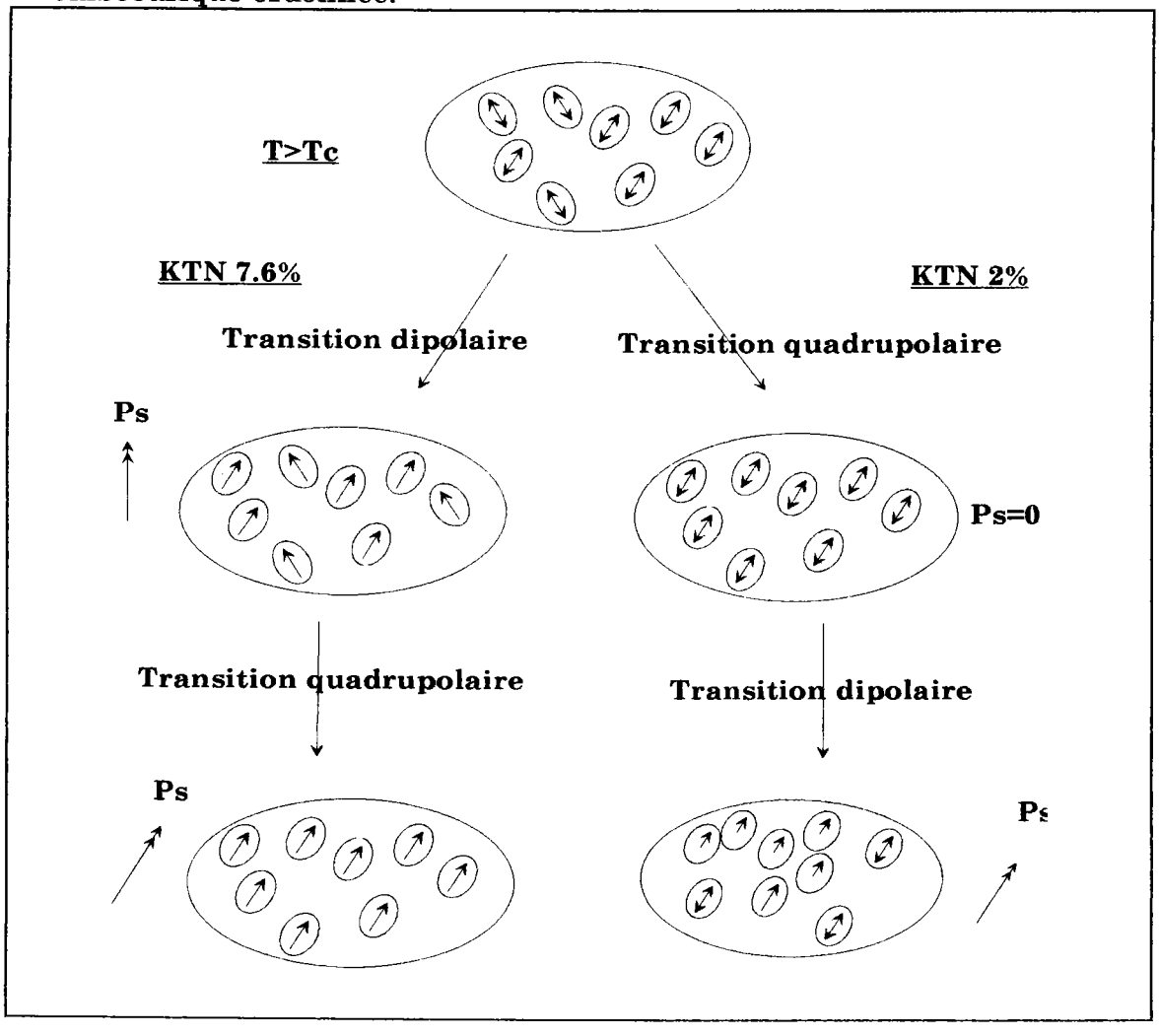

Figure 2: Une explication possible des transitions de phase du système KTN par le biais d'un modèle en cluster prenant en compte les mécanismes dipolaire et quadrupolaire. Les flèches doubles représentent un mouvement dynamique quadrupolaire.

Le composé dopé à 2% passe d'abord par une phase orthorhombique puis rhomboédrique sans que l'ordre dipolaire ne soit établi. Ce n'est qu'après la transition dipolaire que l'ordre ferroélectrique est établi. Lors de la transition ferroélectrique, certains dipôles sont trop éloignés des autres pour interagir. Leur dynamique reste celle d'une particule isolée, et contribue au désordre de la phase basse température.

III. Perspectives.

Cette étude nous a permis d'établir la nature ferroélectrique des transitions de phase dans les KTN, mais la nature de la phase basse température mérite de nouvelles investigations tant expérimentales que théoriques.
Ce travail n'est donc pas achevé, et de nombreuses perspectives d'études subsistent:

♥ Etudier les spectres Raman des échantillons faiblement dopés dans la phase basse température (pour x=0.008 et 0.012).

♥Par analogie avec les travaux récents effectués sur $SrTiO_3$, il serait interessant de considérer l'influence des fluctuations quantiques sur les transitions des systèmes faiblement dopés.

♥ Etudier dans la limite des basses températures l'application du théorème de fluctuation-dissipation dans les KTN.

♥ Effectuer de nouvelles investigations sur la branche TO par diffusion inélastique de neutrons pour étudier la forme en "goutte d'eau" du mode TO_1 pour d'autres concentrations, et essayer de caractériser les mécanismes inter et intra clusters.

Annexe A

Le modèle de la coquille non linéaire.

Les mesures de diffusion de neutrons permettent de déterminer les courbes de dispersions des modes de vibration dans toute la zone de Brillouin. Il devient donc possible de développer des modèles théoriques qui puissent être comparés aux résultats expérimentaux.
Dans cette annexe, nous rappelons les grandes étapes de la construction du modèle de la coquille anisotrope non linéaire développé à l'origine par *Migoni, Bilz* et *Bäuerle* (1976).

1. Historique du modèle

Il est évident qu'un modèle permettant d'obtenir des résultats quantitatifs dans les cristaux réels doit tenir compte des données cristallographiques et de la forme des interactions. Si les positions des atomes dans la maille sont connues, le problème se limite alors à la détermination des forces inter atomiques.
De manière générale, les forces agissantes sur les ions sont de deux types:

- Des forces à longues portées d'origine Coulombienne. Ces forces ne dépendent que des charges et des positions des atomes dans la maille. Elles peuvent être calculées par la méthode d'Ewald.

- Des force à courtes portées dont l'origine est le recouvrement des orbitales atomiques. Contrairement aux forces Coulombiennes, un certain nombre d'hypothèses et de paramètres sont nécessaires pour mener à bien le calcul de cette contribution.

Le premier type de modèle développé considérait les ions comme des sphères indéformables possédant une charge ponctuelle. Ce modèle à **ions rigides** a permis de décrire qualitativement les courbes de dispersion d'un certain nombre de composés tels que les halogénures alcalins. L'inconvénient de ce modèle réside dans le fait qu'il n'est pas capable de décrire les propriétés diélectriques des composés, parce qu'il néglige les polarisabités électroniques des ions. Ce problème a été résolu de la manière suivante. Les ions d'un cristal sont formés d'un coeur rigide comprenant le noyau et les électrons internes fortement liés, et d'une coquille fortement

polarisable formée des électrons externes. Le modèle de la **coquille** a été appliqué avec succès à $SrTiO_3$ par *Cowley* (1964). Il représente un progrès très net par rapport au modèle à ion rigide, car il montre le rôle essentiel joué par la polarisabilité électronique dans les propriétés dynamiques.
Dans les composés perovskites ABO_3, la neutralité électronique impose que l'oxygène soit présent sous une forme O^{2-}. Sous cette forme, il est instable en tant qu'ion libre, et n'est stabilisé dans un cristal que par les ions qui l'entourent. Dans le cas des perovskites, la stabilisation se fait par une hybridation des orbitales p avec les états d de l'ion B. Le résultat est une déformation de sa couche électronique, ou en d'autres termes une augmentation de la polarisabité dans la direction de l'atome B. La polarisabilité électronique de l'oxygène est donc anisotrope, selon la direction (atome A ou B) dans laquelle on la considère.
Suite à ces constatations, le modèle de la coquille a été modifié par *Migoni et al* (1976) pour tenir compte de l'anisotropie de la polarisabilité de l'oxygène. Les résultats qui en découlent sont remarquables, puisqu'ils montrent que l'anisotropie de la coquille d'oxygène est à l'origine de l'amollissement du phonon optique dans les oxydes perovskites.

2. Les paramètres du modèle de la coquille anisotrope.

Le grand nombre initial de paramètres du modèle peut être réduit tout d'abord en ne considérant que les interactions entre plus proches voisins. On néglige également l'interaction entre l'ion A (K) et l'ion B (Ta ou Nb) puisque la distance entre ces ions est la plus grande de celles considérées. Si de plus les forces courtes portée agissent uniquement à travers les coquilles, le modèle est entièrement déterminé par seize paramètres. Ces paramètres peuvent être séparés en trois catégories (Fig.A.1).

- **Les paramètres d'interaction courte portée, A et B, respectivement longitudinalement et transversalement à la liaison:**

A_1, B_1	pour l'interaction K-O
A_2, B_2	pour l'interaction B-O
A_3, B_3	entre deux oxygènes sur des sites différents

- **Les charges effectives**

Z_K, Z_B, Z_O	des coeurs
Y_K, Y_B, Y_O	des coquilles

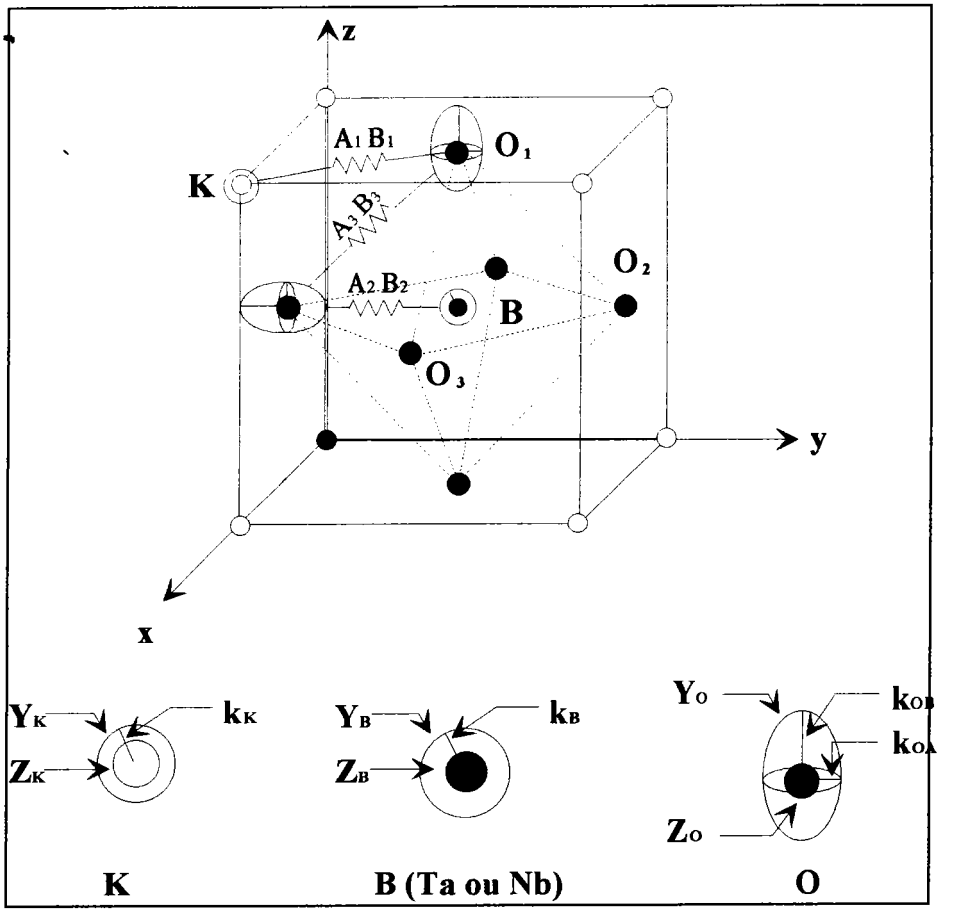

Figure A1: Les paramètres du modèles de la coquille anisotrope.

- Les forces de rappel entre le coeur et la coquille d'un même ion:

k_K pour le potassium, k_B pour l'atome B, et pour l'oxygène k_{OA} dans la direction de l'atome A et k_{OB} dans la direction de l'atome central.

Il faut remarquer que du fait de l'anisotropie de la coquille, les atomes d'oxygènes ne sont pas équivalents. Ceci est évident sur la figure A.1 en considérant une onde polarisée selon l'axe Oz se propageant dans la direction Ox. L'ion O_3 n'est pas équivalent aux autres par rapport à la direction de propagation, tandis que O_1 et O_2 ne sont pas équivalents par rapport à la direction de polarisation.

3. Origine de la ferroélectricité dans les perovskites.

D'après les travaux de *Migoni et al* (1976), le modèle de la coquille anisotrope ne se limite pas à une simple description des courbes de dispersion, mais constitue un ensemble à même d'expliquer un grand nombre de propriétés physiques.

En effet, décrire correctement les courbes de dispersion à l'aide d'un modèle ne présente qu'un intérêt purement calculatoire si l'évolution en température des paramètres est arbitraire. Par contre, si la variation en température des paramètres est prédite, cela montre que le modèle contient l'essence des processus physiques qui dirigent le comportement d'un composé. Ce dernier point est justement la grande force du modèle développé par *Migoni et al.* Ces auteurs ont montré que la variation d'un seul paramètre permet de décrire l'évolution en température des courbes de dispersion de $KTaO_3$ et de $SrTiO_3$. La variation de ce paramètre, la constante de couplage coeur-coquille de l'oxygène dans la direction de l'ion B k_{OB}, peut s'écrire dans l'approximation du champ moyen:

$$k_{OB}(T) = k_2 + 1/2\, k_4 \langle W_{OB}{}^2 \rangle_T$$

Où $\langle W_{OB}{}^2 \rangle_T$ représente la moyenne thermique du déplacement relatif coeur-coquille de l'atome d'oxygène. Ainsi, tant que l'approximation du champ moyen est valide, tous les paramètres sont constants, et l'évolution en température des courbes de dispersion est uniquement imposée par la valeur calculée de $\langle W_{OB}{}^2 \rangle_T$. Le calcul effectué par Migoni a montré que le comportement en température du mode ferroélectrique de $KTaO_3$ et $SrTiO_3$ est correctement décrit par ce modèle (figure A.2).

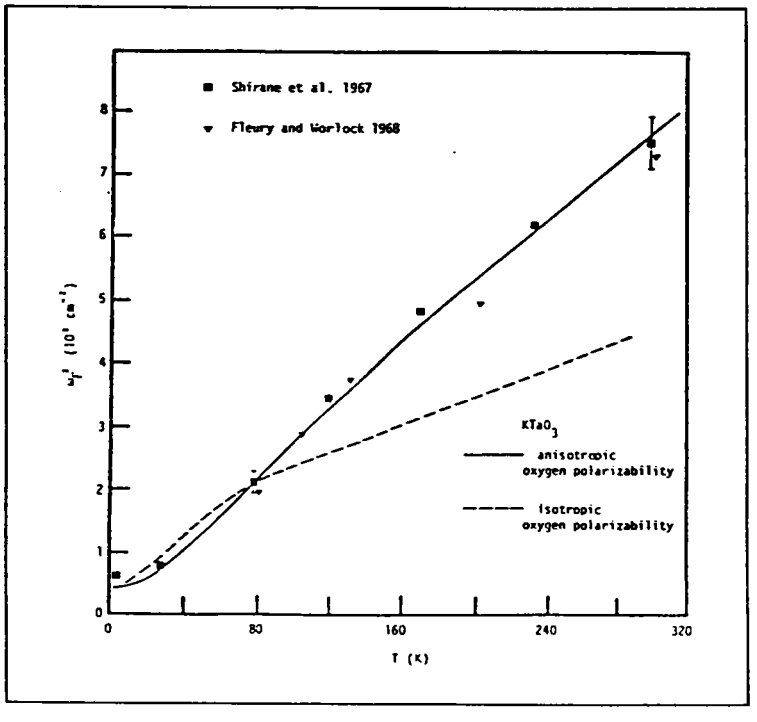

Figure A.2: Dépendance en température du mode mou pour $KTaO_3$. Les résultats expérimentaux sont manifestement mieux reproduits si l'on tient compte de l'anisotropie de la coquille d'oxygène (*Migoni et al,* 1976)

Ce dernier résultat est extrêmement important, car il nous éclaire sur l'origine de la ferroélectricité dans les oxydes perovskites. L'anharmonicité de l'interaction coeur-coquille dirige le comportement en température du mode mou. Comme ce mode mou est lié à l'apparition de l'ordre polaire, l'effet non linéaire est donc directement responsable de la transition de phase. Ce résultat essentiel n'est en fait qu'à moitié surprenant, car l'immense majorité des composés ferroélectriques qui ayant un mode mou contiennent de l'oxygène. Cette constatation, qui doit sûrement être à l'origine du modèle, résume à elle seule l'importance de l'oxygène dans les propriétés statiques et dynamiques.
Notons également que ce modèle à permis de décrire correctement le spectre Raman de deuxième ordre dans $KTaO_3$.
Pour conclure cette partie, il semble que le modèle de la coquille contienne **la Physique** essentielle à la description des propriétés physiques des oxydes perovskites.

4. Application à KTN.

Le succès rencontré dans la description des propriétés de $KTaO_3$ a amené les équipes de recherche à développer ce modèle pour décrire les propriétés d'autres composés.
Fontana (1985) a pu décrire la transition cubique-quadratique de $KNbO_3$ avec le même jeu de paramètres que ceux utilisés par Migoni. L'étape suivante a été d'appliquer le modèle aux cristaux mixtes $KTa_{1-x}Nb_xO_3$.
Avant tout, il est nécessaire de revenir sur les problèmes liés à la structure des cristaux mixtes. En général, les propriétés de la matrice (masse des ions, positions des atomes, etc.) sont différentes de celles des défauts. Il est alors évident que la symétrie de translation est toujours brisée, et que le modèle n'est pas formellement applicable. Cette difficulté est contournée en adoptant une approche dont l'esprit est celui du champ moyen. Nous rétablissons la symétrie de translation en supposant que toutes les cellules sont identiques, avec un atome central B dont la masse vaut $m_B = x.m_{Ta} + (1-x).m_{Nb}$. Comme nous ne considérerons que la phase cubique, la position de cet atome B sera supposée être la même que celle du tantale, c'est à dire au centre de la maille. Cette approximation peut sembler simpliste, mais elle traduit le fait que la nature de l'atome B influe uniquement sur les branche TO et TA sans modifier les autres modes.

D'autre part, comme le même jeu de paramètre donne satisfaction pour $KTaO_3$ et $KNbO_3$ (*Fontana*, 1985), cette approximation ne fait qu'imposer une continuité dans l'espace des paramètres.
Les résultats obtenus à partir de données hyper Raman par *Kugel et al* (1986) pour des concentrations allant de x=0 à x=1 montrent que la dépendance en température du mode ferroélectrique est correctement décrite par le modèle dans toute la gamme de concentration. Les seuls paramètres ajustables sont les constantes de couplages linéaires et quadratiques k_2 et k_4.des coquilles d'oxygènes dans la direction de l'ion B.

Annexe B:

Principe de la spectroscopie Raman et expression des intensités diffusées

Après en avoir exposé rapidement le principe, nous rappellerons les expressions générales de la diffusion Raman. Les composantes Stokes pour les processus de premier et deuxième ordre sont calculées en suivant le formalisme utilisé par *Bruce et al* (1981). Les intensités intégrées sont ensuite évaluées puis approximées.

1. Spectroscopie Raman et polarisabilité électronique.

La théorie classique de l'effet Raman (Cf. *Brüech II,* 1982) est basée sur le fait qu'une onde électromagnétique qui se propage dans un milieu chargé induit des moments dipolaires dépendants du temps $\mathbf{M}(t) = \sum e_i \mathbf{r}_i(t)$. Les charges sont soumises à des accélérations, et elles émettent des radiations dont l'intensité est proportionnelle à $|\ddot{\mathbf{M}}(t)|^2$.

Le passage d'une onde lumineuse à travers un cristal entraîne donc un rayonnement diffusé: **l'effet Raman**.

Le moment dipolaire s'exprime en fonction du champ électrique de la radiation incidente:

$$\mathbf{M} = \alpha \mathbf{E}$$

Où α représente la susceptibilité du cristal à répondre au champ électrique.

Si la fréquence de l'onde incidente est bien supérieure aux fréquences de vibrations des atomes, seuls les électrons peuvent répondre au champ électrique, ce qui justifie l'appellation de **polarisabilité électronique** pour α.

En conséquence, α dépend de la distribution des charges électroniques autour des atomes, donc, dans l'approximation adiabatique des positions des ions dans le cristal.

Au court du temps, cette distribution est modulée par les vibrations des atomes. Les déplacements ioniques pouvant être représentés en terme de modes normaux de vibration $\Delta Q(s) = \Delta Q(\mathbf{q}, j)$ (mode normal associé au phonon j de vecteur d'onde **q**), la polarisabilité α s'écrit finalement:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \sum_s \alpha_s \Delta Q_s + \frac{1}{2}\sum_{ss'} \alpha_{ss'} \Delta Q_s \Delta Q_{s'} + \ldots$$

Le terme constant donne lieu à une diffusion élastique, la diffusion Rayleigh qui est sans intérêt pour nous.
Les composantes linéaire et quadratique en Q induisent des diffusions inélastiques mettant en jeu respectivement un et deux phonons. Ces processus correspondent aux diffusions Raman de premier et de second ordre.

Dans le cadre de la théorie quantique, la diffusion Raman est discutée en termes de création et d'annihilation de phonon. Si la lumière diffusée est émise à une fréquence inférieure à la raie du laser, c'est un processus **Stokes**. Dans le cas contraire, la diffusion est dite **anti-Stokes**. Les intensités de ces deux types de diffusion diffèrent par les facteurs de température qui interviennent.

- La diffusion Stokes de premier ordre correspond à la destruction d'un phonon de fréquence Ω_i. Elle est proportionnelle à $n(\Omega_i) + 1$.
- Plusieurs mécanismes peuvent donner lieu à une diffusion Stokes de second ordre. Si les fréquences des phonons i et j sont telles que $\Omega_i > \Omega_j$.

Les combinaisons Stokes possibles sont:

- L'overtone: création de deux phonons i.
  Le facteur de température vaut $n(\Omega_i)^2 + 3n(\Omega_i) + 2$
- La sommation: création de deux phonons i et j.
  Le facteur de température vaut alors $n(\Omega_i)n(\Omega_j) + n(\Omega_i) + n(\Omega_j) + 1$
- La différence: création d'un phonon i et destruction d'un phonon j.
  L'intensité est proportionnelle à $n(\Omega_i)n(\Omega_j) + n(\Omega_j)$

La théorie quantique considère les phonons comme fonction de Dirac.
En réalité, les modes de vibration ont toujours des durées de vie finies. Nous allons rappeler l'expression de l'intensité Raman dans cette approche plus "réaliste".

2. Expression des intensités Raman.

Pour un cristal composé de N cellules, l'intensité Raman diffusée à une fréquence Ω s'exprime par (Bruce et al, 1981):

$$I(\Omega) = \frac{1}{2\pi N}\int_{-\infty}^{+\infty}\langle\delta\alpha^*(0)\,\delta\alpha(t)\rangle\exp(i\Omega t)dt \qquad \text{(B1)}$$

Où $\delta\alpha(t)$ est la valeur de la fluctuation de la polarisabilité électronique autour de sa valeur d'équilibre.

Si $\Delta Q_j(\mathbf{q},t)$ représente la composante **q** du mode de vibration j, $\delta\alpha(t)$ s'écrit:

$$\begin{aligned}\delta\alpha(t) &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{q},j}\alpha_j(\mathbf{q})\Delta Q_j(\mathbf{q},t)\Delta(\mathbf{q})\\ &+\frac{1}{N}\sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{q}'\\ i,j}}\alpha_{i,j}(\mathbf{q}\mathbf{q}')\Delta Q_i(\mathbf{q},t)\Delta Q_j(\mathbf{q}',t)\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\end{aligned} \qquad \text{(B2)}$$

Avec $\Delta(\mathbf{q})$ qui assure la conservation du vecteur d'onde,

$$\Delta(\mathbf{q}) = \begin{cases} N & q = 0 \\ 0 & q \neq 0 \end{cases}$$

Cette expression n'est pas totalement satisfaisante, car les paramètres $\alpha_j(\mathbf{q})$ et $\alpha_{ij}(\mathbf{q}\mathbf{q}')$ ne peuvent rester constants en température. Considérons qu'un cristal passe d'une phase (1) centro-symétrique à une phase (2) non centro-symétrique. Dans la phase (1), la diffusion de premier ordre n'est pas autorisée, ce qui implique que $\alpha_j(\mathbf{q})=0$ alors que dans la phase (2) $\alpha_j(\mathbf{q}) \neq 0$. Pour obtenir la continuité de ces paramètres à un changement de phase, *Bruce et al* (1981) a suggéré de considérer les variations autour de la valeur moyenne en phase centro-symétrique. Les valeurs de $\alpha_j(\mathbf{q})$ dans les deux phases peuvent ainsi être reliées. Le développement choisi dans cette partie s'inscrit dans cet état d'esprit.

Dans la phase non centro-symétrique la position d'équilibre de la vibration est déplacée par rapport au centre d'inversion. Ce déplacement Q_0 est usuellement défini comme le paramètre d'ordre, et nous supposons qu'il est identique pour tous les <u>modes polaires</u> considérés.

Nous pouvons alors définir un déplacement absolu $Q_j(\mathbf{q},t)$ associé au mode j. Cette composante contient la fluctuation phononique et la distorsion de la phase non centro-symétrique:

$$Q_j(\mathbf{q},t) = \Delta Q_j(\mathbf{q},t) + \frac{1}{N} Q_0 \Delta(\mathbf{q}) \tag{B3}$$

En posant $\alpha_j(\mathbf{q})=0$ la polarisabilité s'écrit en fonction de $Q_j(\mathbf{q},t)$

$$\delta\alpha(t) = \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{qq'} \\ i,j}} \alpha_{j_1,j_2}(\mathbf{qq'}) \left[Q_i(\mathbf{q},t) Q_j(\mathbf{q'},t) - \langle Q_i(\mathbf{q},t) Q_j(\mathbf{q'},t) \rangle \right] \Delta(\mathbf{q}+\mathbf{q'}) \tag{B4}$$

L'insertion de (B4) dans (B1) nous donne l'expression de l'intensité diffusée:

$$\begin{aligned} I(\Omega) \propto & \sum_{\substack{\mathbf{q},i,j \\ \mathbf{q'},i',j'}} \alpha_{i,j}(\mathbf{q},-\mathbf{q}) \alpha_{i',j'}(\mathbf{q'},-\mathbf{q'}) \\ & \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(it\Omega) dt \Big[\langle Q_i(\mathbf{q},t) Q_j(-\mathbf{q},t) Q_{i'}(\mathbf{q'},0) Q_{j'}(-\mathbf{q'},0) \rangle \\ & \qquad - \langle Q_i(\mathbf{q},t) Q_j(-\mathbf{q},t) \rangle \langle Q_{i'}(\mathbf{q'},0) Q_{j'}(-\mathbf{q'},0) \rangle \Big] \end{aligned} \tag{B5}$$

Le principal problème est d'exprimer la fonction de corrélation à quatre points intervenant dans cette équation. En première approximation, ce terme d'ordre 4 se développe en un produit de fluctuations d'ordre 2.
En séparant les parties statique et dynamique des déplacements $Q_j(\mathbf{q},t)$, et en utilisant le fait que les composantes de Fourier des modes de vibration sont indépendantes,

$$\langle \Delta Q_i(\mathbf{q}) \Delta Q_j(\mathbf{q'}) \rangle = \langle \Delta Q_i(\mathbf{q}) \Delta Q_j(-\mathbf{q}) \rangle \delta(\mathbf{q}+\mathbf{q'}\rangle \delta_{ij}$$

L'intensité Raman se ramène finalement à:

$$\begin{aligned} I(\Omega) \propto & \sum_j \left| \beta_j(0,0) \right|^2 \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(it\Omega) dt \times Q_0^2 \langle Q_j(-0,t) Q_j(0,0) \rangle \\ & + \sum_{\mathbf{q},i,j} \left| \alpha_{i,j}(\mathbf{q},-\mathbf{q}) \right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(it\Omega) dt \times \left[\langle Q_i(\mathbf{q},t) Q_j(-\mathbf{q},0) \rangle \langle Q_i(-\mathbf{q},t) Q_j(\mathbf{q},0) \rangle \right] \\ & \text{Avec } \left| \beta_j(0,0) \right|^2 = 2 \sum_{j'} \left| \alpha_{jj'}(0,0) \right|^2 \end{aligned} \tag{B6}$$

En phase centro-symétrique, $Q_0=0$, et seule une diffusion de deuxième ordre impliquant deux phonons est possible:

Dans la phase centro-symétrique:

$$I_2(\Omega) \propto \sum_{\mathbf{q},i,j} \left|\alpha_{i,j}(\mathbf{q},-\mathbf{q})\right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(it\Omega)dt \times \left[\langle Q_i(\mathbf{q},t)Q_j(-\mathbf{q},0)\rangle\langle Q_i(-\mathbf{q},t)Q_j(\mathbf{q},0)\rangle\right] \quad \text{(B7)}$$

Dans la phase non centro-symétrique par contre, un second terme vient s'ajouter à l'expression précédente. Une diffusion proportionnelle au carré du paramètre d'ordre apparaît. Elle met en jeu un phonon du centre de zone (q=0). C'est donc une diffusion de premier ordre.

Dans la phase non centro-symétrique:

$$I(\Omega) = I_1(\Omega) + I_2(\Omega)$$

$$\text{Avec } I_1(\Omega) \propto \sum_j \left|\beta_j(0,0)\right|^2 \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(it\Omega)dt \times Q_0^2 \langle Q_j(-0,t)Q_j(0,0)\rangle \quad \text{(B8)}$$

L'évaluation des intensités Raman impose de connaître la forme des fluctuations. En exprimant les fluctuations par la fonction de corrélation dynamique inhomogène,

$$g_j(\mathbf{q},\Omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\Omega t) \times \langle \Delta Q_j(\mathbf{q},t)\Delta Q_j(\mathbf{q},t)\rangle$$

l'équation (B5) devient:

$$I(\Omega) = \sum_j I_1^j(\Omega) + \sum_{ij} I_2^{ij}(\Omega)$$

$$I_1^j(\Omega) \propto \left|\beta_j(0,0)\right|^2 \times g_j(0,\Omega) \times Q_0^2 \quad \text{(B9)}$$

$$I_2^{ij}(\Omega) \propto \sum_{\mathbf{q}} \left|\alpha_{i,j}(\mathbf{q},-\mathbf{q})\right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \times g_i(\mathbf{q},\omega) g_j(\mathbf{q},\Omega-\omega)$$

La fonction de corrélation $g_j(\mathbf{q},\Omega)$ est proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique du mode j multipliée par un facteur de population (théorème fluctuation-dissipation, Cf. chapitre 2).

$$g_j(\mathbf{q},\Omega) = \hbar F_j(\Omega)\chi_j''(\mathbf{q},\Omega)$$

La susceptibilité dynamique peut par exemple prendre la forme classique de l'oscillateur harmonique amorti rappelée dans le chapitre 2.

Le facteur de population dépend du processus de diffusion considéré. Si un phonon j est crée durant la diffusion, $F_j(\Omega) = n(\Omega)+1$. Si au contraire un phonon est annihilé, $F_j(\Omega) = n(\Omega)$.

Considérons les deux types de diffusion Stokes.

• Pour la diffusion de premier ordre du mode j, l'intensité Raman devient:

$$I_1^j(\Omega) \propto \left|\beta_j(0,0)\right|^2 \times Q_0^2 \times \left[n(\Omega)+1\right]\chi_j''(0,\Omega) \qquad \text{(B10)}$$

• Pour la diffusion de deuxième ordre, plusieurs situations sont possibles. Intéressons nous uniquement au deuxième ordre impliquant deux phonons i et j. Supposons que les fréquences propres $\Omega_i(\mathbf{q})$ du phonon i sont toujours supérieurs à celles du phonon j. Dans ce cas, les intensités Stokes des mécanismes d'addition et de soustraction s'écrivent.

Addition
$$I_2^{ij}(\Omega) \propto \sum_{\mathbf{q}} \left|\alpha_{i,j}(\mathbf{q},-\mathbf{q})\right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \times \left[n(\omega)+1\right]\chi_i''(\mathbf{q},\omega) \times \left[n(\Omega-\omega)+1\right]\chi_j''(\mathbf{q},\Omega-\omega)$$

Soustraction
$$I_2^{ij}(\Omega) \propto \sum_{\mathbf{q}} \left|\alpha_{i,j}(\mathbf{q},-\mathbf{q})\right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \times \left[n(\omega)+1\right]\chi_i''(\mathbf{q},\omega) \times n(\Omega-\omega)\chi_j''(\mathbf{q},\Omega-\omega) \qquad \text{(B11)}$$

Le calcul de la diffusion Raman de second ordre fait intervenir une convolution sur les fréquences et une intégrales sur les vecteurs d'onde.

3. Intensité intégrée.

L'intensité intégrée a été introduite dans les analyses de résultats expérimentaux pour s'abstenir de la dépendance en température du facteur de population.

$$J = \int \frac{I(\Omega)d\Omega}{\left[n(\Omega)+1\right]\Omega} \qquad \text{(B12)}$$

• L'intensité intégrée du spectre de premier ordre.

Considérons l'intensité intégrée d'un mode de vibration j. L'insertion de (B10) dans (B15) conduit à une expression extrêmement simple:

$$J_1 \propto \left|\beta_j(0,0)\right|^2 \times Q_0^2 . \chi_j(q=0) = \left|\beta_j(0,0)\right|^2 \times Q_0^2 ./\Omega_j^2 \qquad \text{(B13)}$$

L'intensité intégrée est donc proportionnelle aux fréquences des modes.

• L'intensité intégrée du spectre de second ordre.

Du fait de la convolution sur les intensités, il est impossible de trouver une expression simple de l'intensité intégrée du spectre de deuxième ordre. En considérant par exemple le processus d'addition,

$$J_2^{ij} \propto \sum_{\mathbf{q}} \left|\alpha_{i,j}(\mathbf{q},-\mathbf{q})\right|^2 \int d\omega \int d\Omega \frac{[n(\omega)+1]\chi_i''(\mathbf{q},\omega)\times[n(\Omega-\omega)+1]\chi_j''(\mathbf{q},\Omega-\omega)}{[n(\Omega)+1]\Omega} \quad \text{(B14)}$$

La présence simultanée des facteurs variants selon ω, Ω, et Ω-ω rend tout calcul formel impossible.

4. Approximations.

4.1. Approximation des intensité diffusés.

Le calcul du spectre Raman est complexe car il impose la connaissance simultanée des susceptibilités et des paramètres $\alpha_{ij}(\mathbf{q},\mathbf{q}')$ dans toute la zone de Brillouin. Cela implique soit l'utilisation d'un modèle de dynamique cristalline, soit de recourir à certaines approximations.

a) Le calcul est grandement simplifié en supposant que les coéficients $\alpha_{ij}(\mathbf{q},\mathbf{q}')$ restent constants en température et en vecteurs d'onde pour la diffusion de deux modes dans une configuration donnée (*Bruce et al*, 1981). Cette approximation impose par exemple que les vecteurs propres des modes i et j restent constants, ce qui n'est vrai que pour de petits vecteurs d'onde autour du centre de zone.

b) Notre intérêt n'est pas d'évaluer les paramètres $\alpha_{ij}(\mathbf{q},\mathbf{q}')$. Comme les mesures auxquelles nous nous intéressons ont été enregistrées dans la même configuration de diffusion, nous pouvons poser:

$\alpha_{ij}(\mathbf{q},\mathbf{q}')=1$ pour tous les modes de diffusion.

Compte tenu de ces approximations, un déplacement total $Q(\mathbf{q},t)$ peut être défini:

$$Q(\mathbf{q},t) = \frac{1}{N} Q_0 \Delta(\mathbf{q}) + \sum_j \Delta Q_j(\mathbf{q},t) \quad \text{(B15)}$$

Et la polarisabilité (B4) s'exprime par:

$$\delta\alpha(t) \propto \sum_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2} [Q(\mathbf{q}_1,t)Q(\mathbf{q}_2,t) - \langle Q(\mathbf{q}_1,t)Q(\mathbf{q}_2,t)\rangle]\Delta(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2) \quad \text{(B16)}$$

En reportant cette formule dans l'équation (B1), nous obtenons une expression simplifiée de l'intensité Raman (B9).

$$\begin{aligned} I(\Omega) &= \sum_j I_1^j(\Omega) + \sum_{ij} I_2^{ij}(\Omega) \\ I_1^j(\Omega) &\propto g_j(0,\Omega) \times Q_0^2 \\ I_2^{ij}(\Omega) &\propto \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \times g_i(\mathbf{q},\omega) g_j(\mathbf{q},\Omega-\omega) \end{aligned} \qquad \text{(B17)}$$

Les approximations exposées ici ne changent pas la nature des diffusions, mais suppriment uniquement le facteur α des intensités Raman. Une diffusion de second ordre existe toujours, alors que la diffusion de premier ordre n'est présente que dans la phase non centro-symétrique.

4.2. Intensité intégrée.

• L'intensité intégrée du premier ordre ne dépend plus que de la fréquence du mode j et du paramètre d'ordre:

$$J_1^j \propto Q_0^2 / \Omega_j^2 \qquad \text{(B18)}$$

• Les approximations a) et b) sur les coefficients α ne permettent pas le calcul de l'intensité intégrée de second ordre.

Nous allons nous placer dans un cas très particulier pour lequel les calculs peuvent être menés à terme.

<u>Hypothèse c)</u>

• La fréquence du phonon j est très inférieure à celle du phonon i.

• $kT >> \hbar\Omega_j$ si bien que le facteur de population du mode j peut être approximé par: $n(\Omega-\omega) \approx kT / \hbar(\Omega-\omega)$.

Dans ce cas, le maximum du pic du deuxième ordre se trouve à une fréquence $\Omega_i - \Omega_j \approx \Omega_i$. L'intégrale ne prend des valeurs importantes que lorsque $\omega \approx \Omega_i$, et $\Omega - \omega << \omega$, donc pour $\omega \approx \Omega$. L'intégrale peut alors s'approximer par:

$$J_2^{ij} \approx kT \sum_{\mathbf{q}} \int d\omega \frac{\chi_i''(\mathbf{q},\omega)}{\omega} \int d\Omega \frac{\chi_j''(\mathbf{q},\Omega-\omega)}{\Omega-\omega}$$

En étendant les bornes d'intégration sur les fréquences à l'infini, l'intensité intégrée de deuxième ordre s'écrit simplement:

$$J_2^{ij} \approx kT \sum_{\mathbf{q}} \chi_i(\mathbf{q}) \times \chi_j(-\mathbf{q})$$

Si la relation entre la fréquence et la longueur de corrélation reste vérifiée, $r_c^2 \propto 1/\Omega_j^2$, alors les susceptibilités statiques peuvent être exprimées en fonction des longueurs des corrélations des modes r_i et r_j des modes i et j.

$$J_2^{ij} \approx kT \int_0^{q_{max}} \frac{q^2 dq}{(r_i^{-2} + q^2)(r_j^{-2} + q^2)}$$

Qui nous conduit à la relation.

$$J_2^{ij} = T \frac{r_i . r_j}{r_i^2 - r_j^2} \left\{ r_i \times \mathrm{Arctan}(q_{max} . r_j) - r_j \times \mathrm{Arctan}(q_{max} . r_i) \right\} \qquad \text{(B19)}$$

Avec, les deux cas limites:

$$q_{max} \to 0 \qquad J_2^{ij} \propto T . r_i^2 . r_j^2$$

$$q_{max} \to \infty \qquad J_2^{ij} \propto T . \frac{r_i . r_j}{r_i + r_j} \qquad \text{(B20)}$$

Références bibliographiques

A

Axe J.D., J. Harada et G. Shirane, *Phys. Rev. B* **1**, 3,1227 (1970)

Azzini C.A., G.P. Banfi, G. Giulotto et U.T. Höchli, *Phys. Rev. B* **43**, 7473 (1991)

B

Banfi G.P., E. Giulotto, G. Samoggia et U.T. Höchli, *Europhys. Lett.* **9** (7), 729 (1989)

Barrett J.H., *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952)

Barrett H.H., *Phys. Lett.* **26A**, n°6 (1968)

Berret J.F., J.L. Sauvajol, et G. Cohen-Solal, *Europhys. Lett.* **13**, 273 (1990)

Binder K et A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986)

Boatner L.A., U.T. Höchli et H.E. Weibel, *Helv. Phys. Acta* **50**, 620 (1977)

Bouziane E. *thèse d'Université*, Metz (1994).

Bruce A.D., W. Taylor, A.F. Murray, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 483-504 (1980)

Bruce A.D. et R.A. Cowley, dans *structural Phase Transitions*, Monographs on physics, Taylor et Francis Ltd, London (1981)

Brüesch P. dans *Phonons: Theory and experiments* volume I et II Springer Series in Solid-State Sciences **34** (1982)

Bulou A., M. Rousseau, et J. Nouet, *Ferroelectrics* **104**, 373 (1990)

C-D

Chase L.L., J. Sokoloff, et L.A. Boatner, *Solid State Com.* **55**, 5, 451 (1985)

Chou H., S.M. Shapiro, K.B. Lyons, J. Kjems, D. Rytz, *Phys. Rev.B* **41**, 10, 7231 (1990)

Comès R, M. Lambert, et A. Guinier, *Acta Cryst.* **A26**, 244 (1970)

Comès R et G. Shirane, *Phys. Rev. B* **5**, n°5, 1886 (1972)

Courtens E., G. Goddens, B. Hennion, B. Hehlen, J. Pelous et R. Vacher, *Phys. Scr.* Vol. T **49B** (Sweden), 430 (1993)

Cowley R.A., *Phys. Rev.* **134**, A981 (1964)

Currat R., H. Buhai, C.H. Perry, J.D. Axe, W.G. Stirling, et R.P. Lowndes
Experimental determination of phonon dispersion in $KTaO_3$ from 0 to1220K,
Communication privée (1985)

DiAntonio P., B.E. Vugmeister, J. Toulouse, et L.A. Boatner,
Phys. Rev. B **47**, 10 (1993)

Dultz W., *J. Chem. Phys.*, vol **65**, number 7, 2812 (1976)

F

Fleury P.A. et G.M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 665 (1967)

Fleury P.A., *Journal of the Acoustical Society of America*, **49**, n°3 (3), 1041 (1971)

Fontana M.D. *These de Doctorat de troisième cycle*, Strasbourg (1979)

Fontana M.D. *These d'Etat*, Metz (1985)

Fontana M.D, E. Bouziane, et G.E. Kugel, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 8681 (1990)

Fontana M.D., G.E. Kugel, L. Foussadier, W. Kress et D. Rytz,
Europhys. Lett. **23** (1993)

Fontana[1] M.D., M. Maglione et U.T. Höchli, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 1895 (1993)

G-H

Gehring P.M., H. Chou, S.M. Shapiro, J.A. Hriljac, D.H. Chen, J. Toulouse, D. Rytz,
et L.A. Boatner, *Phys. Rev. B* **46**, 9, 5116 (1992)

Ginzburg V.L. et A.P. Levanyuk, in *Light Scattering near Phase Transitions*
Editors: H.Z. Cummins and A.P. Levanyuk, Modern problems in condensed
matter sciences,north holland publishing compagny (1983)

Höchli U.T, H.E. Weibel et L.A. Boatner, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1158 (1977)

Höchli U.T, H.E. Weibel et L.A. Boatner, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, L563 (1979)

Höchli U.T, K. Knorr, et A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990)

K

Kittel C. *Physique de l'état solide*, Edition Dunod (1976)

Kleeman W., F.J. Schäfer, et D. Rytz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 18, 2038 (1985)

Kleeman W., *International Journal of Modern Physics* B, vol. 7, 2469 (1993)

Kugel G.E., H. Vogt, W. Kress et D. Rytz, *Phys. Rev. B* **30**, 2, 985 (1984)

Kugel G.E., M.D. Fontana et W. Kress, *Phys. Rev. B* **34**, 12 (1986)

Kugel G.E., H. Mesli, M.D. Fontana et D. Rytz, *Phys. Rev. B* **37**, 10, 5619 (1988)

L

Lee E., L. L. Chase et L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **31**, 11 (1985)

Lines et Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics*, Clarendon Press (1977)

Lyons K.B., P.A. Fleury, et D. Rytz, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 436 (1986)

Lyons K.B., P.A. Fleury, T.J. Negran, et H.L. Carter, *Phys. Rev. B* **36**, 2465 (1987)

Lyons K.B., P.A. Fleury, H. Chu, J. Kjems, S.M. Shapiro, et D. Rytz, Proceeding of the first U.S.-Russian Workshop on Ferroelectricity, Boulder CO (1991)

M

Maglione M., S. Rod et U.T. Höchli, *Europhys. Lett.* **4**, 631 (1987)

Mesli H. *Thèse de troisième cycle,* Université de Metz (1986)

Miller R.C., et W.G. Spitzer, *Phys. Rev.* **129**, 885 (1963)

Migoni R.L., H. Bilz, et D. Bäuerle, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1155 (1976)

Migoni R.L., R. Currat, C.H. Perry, H. Buhay, W.G. Stirling, et J.D. Axe, *Phys. Rev. B* **39**, 12, 8666 (1989)

P-R

Perry C.H., R.R. Hayes, N.E. Tornberg, dans *Molecular Spectroscopy of Dense Phases*, Goosman, Amsterdam P**267** (1976)

Prater R.L., L.L. Chase et L.A. Boatner, *Phys. Rev. B* **23**, 221 (1981)

Rod S., F. Borsa et J.J. van der Klink, *Phys. Rev. B* **38**, 2267 (1988)

Rod S. et J.J. van der Klink dans «*Nonuniform order parameter in polarisability-disordered perovskites:* $KTa_{1-x}Nb_xO_3$» jamais publié

Rytz D., *thèseN°475*, EPF Lausanne, Suisse (1983)

Rytz D., A. Châtelain et U.T. Höchli, *Phys. Rev. B* **27**, 6830 (1983)

S

Samara G.A., *Phys. Rev. Lett.* **53**, 298 (1984)

Shirane G., R. Nathans et V.J. Minkiewicz, *Phys. Rev.* **157**, 2, 396 (1967)

Sokoloff J.P., L.L. Chase et D. Rytz, Phys. Rev. B **38**, 597 (1988)

T

Todd L.T., *Master thesis*, MIT, Cambridge (1969)

Toudic B., H. Cailleau, J. Gallier, et R.E. Lechner, *J. Phys. I*: France **2**, 829 (1992)

Toulouse J., P. DiAntonio, B.E. Vugmeister, X.M. Wang et L.A. Knauss, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 232 (1992)

Triebwasser S., Phys. Rev. **114**, 1, 63 (1959)

U-V

Uwe H., K.B. Lyons, H.L. Carter, et P.A. Fleury, *Phys. Rev. B* **33**, 9, 6436 (1986)

Vacher R., J. Pelous, B. Hennion, G. Goddens, E. Courtens et K.A. Müller, *Europhys. Lett.* **17**, 45 (1992)

van de Klink J.J., S. Rod et A. Châtelain, *Phys. Rev. B* **33**, 2084 (1986)

Vogt H. et H. Uwe, *Phys. Rev. B* **29**, 2, 1030 (1984)

Vogt H., *Phys. Rev. B* **41**, 2, 1184 (1990)

Vogt H., *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 3697 (1991)

Vugmeister B.E., *Sov. Phys. Solid State* **26** (4), 658 (1984)

Vugmeister B.E., et M.D. Glinchuk, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 938 (1990)

Y

Yacoby Y., in *Lattice Dynamics*, Paris, 453 (1977)

Yacoby Y., *Z. Physik B* **31**, 275 (1978)

ETUDE DES FLUCTUATIONS POLAIRES DANS $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN). APPROCHE THEORIQUE DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIES NEUTRONIQUE ET RAMAN.

Résumé

L'objet de ce travail est d'interpréter à l'aide de modèles théoriques des résultats expérimentaux obtenus sur le composé dopé $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN).
Pour x=0, le composé $KTaO_3$ reste cubique jusqu'à 0K, alors que pour x=1, $KNbO_3$ subit une séquence de trois transitions ferroélectriques. Les solutions solides de KTN se présentent donc comme le prototype idéal pour étudier l'établissement de l'ordre polaire en fonction de la température et de la concentration. Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique des résultats antérieurs sur le système KTN. Les bases théoriques nécessaires à l'étude des transitions de phase sont rappelées dans le second chapitre.
Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à l'interprétation des résultats de diffusion de neutronique et Raman.
Les courbes de dispersion sont obtenues dans KTN x=0.008 et 0.012. Des calculs de dynamique cristalline basés sur le modèle de la coquille anisotrope mettent en évidence un échange de vecteurs propres entre les deux branches transverses les plus basses en énergie à même d'expliquer la dépendance en température anormale du TA. Nous avons également avancé une explication possible de la dispersion caractéristique du mode mou en centre de zone (comportement en "goutte d'eau").
Un modèle théorique est développé pour expliquer l'évolution en température des spectres de diffusion Raman et des intensités intégrées. Les deux régions T<Tc (spectres Raman de premier ordre) et T>Tc (raies prémonitoires) sont étudiées. Après avoir insisté sur les approximations du modèle, la longueur de corrélation de l'ordre précurseur est déterminée.
Dans un dernier chapitre en forme de conclusion, le mécanisme général de la transition de phase dans les KTN est discuté.

Mots clés:
Ferroélectricité - Transitions de phase - Fluctuations critiques - Diffusion Raman de 1er et 2eme ordre - Spectroscopie neutronique.

STUDY OF POLAR FLUCTUATIONS IN $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN). THEORETICAL APPROACH OF NEUTRON AND RAMAN SCATTERING EXPERIMENTAL RESULTS

Abstract

This work is devoted to the interpretation of experimental results by theoretical models in the doped system $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN).
Potassium tantalate is a well known compound which remains cubic down to 0K. At the opposite of phase diagram, pure $KNbO_3$ shows a sequence of three ferroelectric phase transitions. Solid solutions of KTN are then a prototype to study the occurrence of phase transitions versus temperature and concentration. Previous results available in literature are reminded in the first chapter.
In the second one, we recall the fundamental aspects for the theoretical study of phase transitions.
Chapter 3 and 4 are devoted to the interpretation of neutron and Raman scattering results.
Dispersion curves are obtained for KTN with x=0.008 and x=0.012. To describe these curves, we have applied dynamical calculations based on the anisotropic shell model. In this model, the anomalous temperature dependence of the TA phonon becomes from an exchange of eigenvectors between the two lowest transverse phonons. A possible explanation of the characteristic dispersion of the soft mode close to zone centre is also given (the "drop like" behaviour).
A theoretical model is developed to explain the temperature dependence of both Raman spectra and integrated intensities at temperatures above and below phase transition (precursor order and first order Raman scattering). We especially point the approximations of this model. Finally, the correlation length of the precursor order is calculated in paraelectric phase.
In the last chapter we summarise all results and we discuss the general mechanism of phase transitions in KTN.

Keywords:
Ferroelectricity - Phase transitions - Critical fluctuations - First and second order Raman scattering - Neutron spectroscopy.

ETUDE DES FLUCTUATIONS POLAIRES DANS $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN). APPROCHE THEORIQUE DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIES NEUTRONIQUE ET RAMAN.

Résumé

L'objet de ce travail est d'interpréter à l'aide de modèles théoriques des résultats expérimentaux obtenus sur le composé dopé $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN).
Pour x=0, le composé $KTaO_3$ reste cubique jusqu'à 0K, alors que pour x=1, $KNbO_3$ subit une séquence de trois transitions ferroélectriques. Les solutions solides de KTN se présentent donc comme le prototype idéal pour étudier l'établissement de l'ordre polaire en fonction de la température et de la concentration. Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique des résultats antérieurs sur le système KTN. Les bases théoriques nécessaires à l'étude des transitions de phase sont rappelées dans le second chapitre.
Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à l'interprétation des résultats de diffusion de neutronique et Raman.
Les courbes de dispersion sont obtenues dans KTN x=0.008 et 0.012. Des calculs de dynamique cristalline basés sur le modèle de la coquille anisotrope mettent en évidence un échange de vecteurs propres entre les deux branches transverses les plus basses en énergie à même d'expliquer la dépendance en température anormale du TA. Nous avons également avancé une explication possible de la dispersion caractéristique du mode mou en centre de zone (comportement en "goutte d'eau").
Un modèle théorique est développé pour expliquer l'évolution en température des spectres de diffusion Raman et des intensités intégrées. Les deux régions T<Tc (spectres Raman de premier ordre) et T>Tc (raies prémonitoires) sont étudiées. Après avoir insisté sur les approximations du modèle, la longueur de corrélation de l'ordre précurseur est déterminée.
Dans un dernier chapitre en forme de conclusion, le mécanisme général de la transition de phase dans les KTN est discuté.

Mots clés:
Ferroélectricité - Transitions de phase - Fluctuations critiques - Diffusion Raman de 1er et 2eme ordre - Spectroscopie neutronique.

STUDY OF POLAR FLUCTUATIONS IN $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN). THEORETICAL APPROACH OF NEUTRON AND RAMAN SCATTERING EXPERIMENTAL RESULTS

Abstract

This work is devoted to the interpretation of experimental results by theoretical models in the doped system $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN).
Potassium tantalate is a well known compound which remains cubic down to 0K. At the opposite of phase diagram, pure $KNbO_3$ shows a sequence of three ferroelectric phase transitions. Solid solutions of KTN are then a prototype to study the occurrence of phase transitions versus temperature and concentration. Previous results available in literature are reminded in the first chapter.
In the second one, we recall the fundamental aspects for the theoretical study of phase transitions.
Chapter 3 and 4 are devoted to the interpretation of neutron and Raman scattering results.
Dispersion curves are obtained for KTN with x=0.008 and x=0.012. To describe these curves, we have applied dynamical calculations based on the anisotropic shell model. In this model, the anomalous temperature dependence of the TA phonon becomes from an exchange of eigenvectors between the two lowest transverse phonons. A possible explanation of the characteristic dispersion of the soft mode close to zone centre is also given (the "drop like" behaviour).
A theoretical model is developed to explain the temperature dependence of both Raman spectra and integrated intensities at temperatures above and below phase transition (precursor order and first order Raman scattering). We especially point the approximations of this model. Finally, the correlation length of the precursor order is calculated in paraelectric phase.
In the last chapter we summarise all results and we discuss the general mechanism of phase transitions in KTN.

Keywords:
Ferroelectricity - Phase transitions - Critical fluctuations - First and second order Raman scattering - Neutron spectroscopy.