



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>

UN NOUVEAU MODELE DE TRANSFORMATION DE TEXTURE AVEC SELECTION DES VARIANTES : APPLICATION A LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Par

Michel HUMBERT

Maitre de Conférences à l'Institut Universitaire de Technologie de Metz

THESE

Soutenu le 7 juillet 1987 à l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles
de l'Université de Metz

en vue de l'obtention du grade de **DOCTEUR ES SCIENCES**

DOCTEUR ES SCIENCES

JURY

MM. H.J. BUNGE, Professeur à l'Université de Clausthal (R.F.A.).....Président

C. ESLING, Professeur à l'Université de Metz
S. MATTHIES, Dr. Habil, Académie des Sciences de R.D.A.
P. COULOMB, Professeur à l'Université de Toulouse
C. TAVARD, Professeur à l'Université de Metz

} Rapporteurs

M. BERVEILLER, Professeur à l'Université de Metz
A. SIMON, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

} Examineurs

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	138703625
Cote	S/M3 87/18
Loc	Magasin



THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

SPECIALITE

GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

(option Physique)

présentée par

Abderraouf RIDAH

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE

DE L'INTERACTION PHONON MOU - PIC CENTRAL

AU VOISINAGE DES TRANSITIONS DE PHASE DE KNbO_3 ET AgNbO_3

Soutenue le 29 juin 1987 devant le jury :

- C. CARABATOS-NEDELEC, Professeur à l'Université de METZ, Président
- F. GERVAIS, Directeur de recherches au CNRS d'ORLEANS, Rapporteur
- J. NOUET, Professeur à l'Université du MANS, Rapporteur
- J.J. HEIZMANN, Professeur à l'Université de METZ
- M.D. FONTANA, Maître de Conférences à l'Université de METZ



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19870385
Cote	S/M3 87/19
Loc	Magasin

REMERCIEMENTS

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

- Je tiens à remercier Monsieur le Professeur C.CARABATOS-NEDELEC, son directeur, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire afin d'effectuer ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury, malgré ses nombreuses et importantes occupations.

- Monsieur M.D. FONTANA, Maître de conférences à l'Université de Metz a dirigé ce travail. Qu'il soit chaleureusement remercié pour son aide précieuse, ses discussions stimulantes et constructives, et de m'avoir fait bénéficier de sa compétence scientifique et ses qualités humaines. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

- Je remercie vivement Monsieur F. GERVAIS, Maître de Recherches au C.N.R.S d'Orléans, ainsi que Monsieur J. NOUET Professeur à l'Université du Maine, pour avoir bien voulu juger cette thèse et d'en avoir accepté, malgré leurs nombreuses occupations, la tâche de rapporteur. Je me sens particulièrement honoré par leur présence dans le jury.

- J'adresse mon sincère remerciement à Monsieur J.J.HEIZMANN, Professeur à l'Université de Metz de m'avoir honoré et bien voulu juger ce travail.

- Je remercie également Monsieur H. VOGT, Professeur à l'Institut Max-Planck de Stuttgart pour sa collaboration.

- Je remercie Monsieur G.E. KUGEL, Professeur à l'Université de Metz pour sa disponibilité et pour l'intérêt manifesté à ce travail. Qu'il trouve ici témoignage de ma sincère reconnaissance.

- Mes remerciements vont également à Messieurs G. GORCZYCA, F. DUJARDIN et P. BOURSON pour leurs sympathie et aide précieuse à mon initiation à l'informatique.

- Je remercie Monsieur J.C. PETIT, Technicien du Laboratoire pour son aide précieuse.

- J'exprime mes remerciements à Madame J. ZAYER et Mademoiselle N. CHERRIER pour leur sympathie et contribution à la réalisation technique de ce mémoire.

- Enfin je ne saurais oublier tous mes collègues de Laboratoire qui m'ont entouré de leur sympathie, qu'ils trouvent ici l'expression de mes profonds sentiments.

Merci à tous

A mon père

A ma mère

A mes frères et soeurs

A tous ceux qui me sont chers

.

Chapitre I	: Introduction Générale	1
Chapitre II	: Rappels théoriques	4
A	- Principe et techniques de la diffusion Raman	5
A-1	Diffusion de la lumière	5
A-2	Principe de la diffusion Raman	5
a-	Diffusion Raman du 1er ordre	7
b-	Règles de sélection	9
c-	Influence de la température sur l'effet Raman du 1er ordre	9
A-3	Mode opératoire	10
B	- Mécanisme des transitions de phase structurales	11
B-1	Concept de mode mou	11
	Généralités	11
B-2	Mécanisme displacif, mécanisme ordre-désordre	14
C	- Fonction réponse du réseau cristallin	16
C-1	Forme générale	16
a-	Cas de l'oscillateur harmonique	16
b-	Cas de l'oscillateur pseudo-harmonique	17
c-	Cas du relaxateur simple	19
d-	Cas du couplage oscillateur-relaxateur	20
C-2	Théorie du pic central	22
a-	Généralité	22
b-	l'oscillateur renormalisé par le couplage	22
c-	Cas d'un faible couplage oscillateur-relaxateur	23

C-3	Intensité Raman diffusée	24
a-	Expression dans différents cas	25
1-	Cas d'un oscillateur pseudo-harmonique	25
2-	Cas d'un oscillateur renormalisé par le couplage	25
3-	Cas d'un faible couplage oscillateur-relaxateur	26
b-	Intensité Raman intégrée.	26
Chapitre III :	Bilan des études antérieures sur KNbO₃ but de notre travail	28
	Introduction	29
	A - Propriétés générales de KNbO₃	30
a-	Séquence des phases structurales de KNbO ₃	30
b-	Structure de KNbO ₃ dans ses différentes phases	31
c-	Symétrie des modes de vibration	33
	B - Le point sur les études antérieures	35
a-	Introduction	35
b-	Spectroscopie des modes de vibration	35
c-	Comparaison entre la constante diélectrique expérimentale $\xi(\text{exp})$ et celle du réseau $\xi(\text{res})$	37
d-	Le mécanisme des transitions de phases de KNbO ₃ en question	40
	C - But de notre étude	45
Chapitre IV:	Mesures de la diffusion Raman à basse fréquence dans KNbO₃	46
	A - Introduction	47
	B - Conditions expérimentales	48
	C - Objet des expériences	48

D - Observations des différents spectres à température ambiante	50
E - Evolution en température vers la transition orthorhombique- Quadratique	56
F - Evolution en température vers la transition Quadratique- Cubique.	62
Chapitre V : Résultats de calcul et interprétations	66
Introduction	67
A - Résultats en phase orthorhombique et cubique	68
A-1 Résultats en phase orthorhombique	68
a- Ajustement	68
b- Accord expérience - calcul	68
c- Validité de l'ajustement	68
d- contribution du mode mou à l'intensité totale	71
e- validité du modèle utilisé	73
A-2 Résultats en phase cubique	78
a- Ajustement	78
b- Accord expérience - calcul	79
c- validité de l'ajustement	79
d- contribution du mode mou à l'intensité totale	81
B - Exploitation des résultats	81
B-1 Phase orthorhombique	81
a- Dépendance en température des paramètres	81
b- Renormalisation de la fréquence et de l'amortissement	84
B-2 Phase cubique: Dépendance en température des paramètres	86
C - Comparaison avec les résultats déduits d'autres techniques	89

C-1	Compatibilité avec les mesures diélectriques	89
a-	Dépendance en fréquence de la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ de la constante diélectrique	89
i/	phase orthorhombique	89
ii/	phase cubique	91
b-	Dépendance en température de $\epsilon(0)$	91
i/	comparaison entre $\epsilon(\text{exp})$ et $\epsilon(\text{cal})$	91
ii/	comparaison entre $\epsilon(\text{exp})$ et l'intensité Raman intégrée $J(0)$	93
iii/	comparaison entre le rapport des constantes diélectriques p et le paramètre $r'+1$	96
C-2	Compatibilité avec les mesures infrarouges	98
a-	Dépendance en fréquence de la fréquence effective $\Omega_{\text{eff}}(\omega)$	98
b-	Calcul de la réflectivité $R(\omega)$	98
i/	phase orthorhombique	98
ii/	phase cubique	100
C-3	Comparaison avec l'analyse précédente des mesures Hyper-Raman	100
C-4	Apport de notre modèle	105
a/	Evidence et rôle du pic central	105
b/	Rôle des modèles utilisés	107
D-	Mécanisme des transitions de phase	109
D-1	Comportement critique des paramètres	109
D-2	Mécanisme de la transition O-Q	115
D-3	Mécanisme de la transition C-Q	116
Chapitre VI	Résultats expérimentaux et de calcul de AgNbO_3	117
A-	Introduction	118
B-	Mesures diélectriques	119

C- Résultats des mesures de diffusion Raman pour AgNbO₃	121
D- Résultats de calcul pour AgNbO₃	124
D-1 Accord expérience - Calcul	124
D-2 Dépendance en température des paramètres du modèle	124
D-3 Renormalisation de la fréquence et de l'amortissement	126
D-4 Comparaison avec les mesures diélectriques	129
E- Conclusion	132
Chapitre VII Conclusion générale	133
- Bibliographie	

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Les effets anharmoniques, en particulier l'interaction entre mode de phonon et mode de relaxation présentent un intérêt considérable dans l'étude du mécanisme des transitions de phases structurales. La nature (displacive ou ordre désordre) des transitions est directement reliée à la connaissance de ces effets anharmoniques.

Notre travail porte sur les cristaux KNbO_3 et AgNbO_3 , éléments de la famille des composés oxygénés de formule générale ABO_3 à structure pérovskite.

Antérieurement à notre étude, au vu des mesures de réflectivité infrarouge, il apparaît qu'aucune des transitions de phase présentées par KNbO_3 ne puisse être provoquée par un mécanisme purement displacif. En effet la constante diélectrique statique calculée à partir de la relation de Lyddane-Sachs-Teller, présente un désaccord important avec les valeurs déterminées expérimentalement, principalement au voisinage des transitions de phase.

Cet écart suppose l'existence d'un autre type d'excitation à une fréquence plus basse que celles caractéristiques des phonons.

Dans la phase cubique paraélectrique, en plus de ce désaccord entre la constante diélectrique expérimentale et celle calculée, une contradiction fut constatée entre les résultats correspondant aux mesures infrarouge (M.D.Fontana et al 1984) et ceux découlant des mesures hyper-Raman (Vogt et al 1986).

Notre objectif essentiel est d'essayer de lever ces désaccords et de clarifier le mécanisme transitionnel.

A cette fin nous avons effectué des expériences de diffusion Raman en fonction de la température, en se focalisant essentiellement sur la partie basse fréquence qui constitue le siège des excitations impliquant l'écart observé plus haut. On s'intéressera également au comportement de nos spectres au voisinage des transitions de phase ; nos expériences sont réalisées sur un cristal monodomaine KNbO_3 .

Nos calculs sont effectués à l'aide d'un modèle de fonction réponse basée sur la coexistence d'une contribution du mode mou et celle du pic central. On se propose, à l'aide de ce modèle de fonction réponse d'analyser et de suivre le comportement des spectres Raman, afin de comprendre le mécanisme des transitions de phase présentées par KNbO_3 .

On tentera également d'effectuer le lien entre les résultats obtenus à partir de différentes techniques (spectroscopie Raman, Hyper-Raman, Infrarouge et mesures diélectriques).

Nous avons également effectué des expériences de diffusion Raman sur un cristal polydomaine AgNbO_3 , et avons traité ces données à l'aide du même modèle de fonction réponse.

Notre mémoire est présenté comme suit :

Dans le chapitre II, nous rappelons le principe et la technique de la diffusion Raman, puis la théorie dynamique des transitions de phase concernant les notions de mode mou et de pic central ; enfin on établit l'expression de la fonction réponse qui servira tout au long de notre étude.

Dans le chapitre III, après avoir décrit certaines propriétés de KNbO_3 , on présente le point sur les études antérieures permettant de situer notre sujet. On expose ensuite les grandes lignes du but de notre étude.

Dans le chapitre IV, on expose nos résultats expérimentaux d'abord à température ambiante pour montrer l'effet de la polarisation et ainsi le caractère monodomaine de l'échantillon KNbO_3 . On décrit ensuite l'évolution en température du mode mou et du pic central.

Dans le chapitre V, on présente les résultats des calculs obtenus ainsi que leur interprétation ; on compare ensuite ces résultats avec ceux déduits d'autres techniques ; enfin on décrit le mécanisme des transitions de phase successives présentés par KNbO_3 .

Dans le chapitre VI, on expose les résultats expérimentaux et ceux des calculs, obtenus pour un cristal de AgNbO_3 .

CHAPITRE II

RAPPELS THEORIQUES

A- Principe et technique de la diffusion Raman.

La spectroscopie Raman constitue l'une des techniques permettant la détermination des fréquences des vibrations du réseau

A-1 Diffusion de la lumière.

Lorsqu'on envoie un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ω_i , de direction donnée sur un échantillon, on recueille en général de la lumière diffusée dans toutes les directions de l'espace. Si on analyse cette lumière diffusée avec un spectromètre à réseau, on distingue un pic souvent intense centré sur la fréquence ω_i (c'est la diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh) et des raies de fréquences différentes. Ces raies sont symétriques en fréquence autour de ω_i , mais leurs intensités sont différentes.

Ces raies proviennent soit de:

- La diffusion inélastique de la lumière par des phonons acoustiques de grande longueur d'onde: spectre Brillouin
- Soit de la diffusion inélastique par des phonons optiques: spectre Raman.

Les diffusions inélastiques (Raman et Brillouin) correspondent donc à un échange d'énergie et de quantité de mouvement entre le rayonnement incident et l'échantillon. Le transfert de fréquence dû à l'effet Raman est de l'ordre de 10 à 3000 cm^{-1} , il s'étend de 1 à 0.05 cm^{-1} pour l'effet Brillouin tandis que la largeur du pic Rayleigh est comprise entre 10^{-9} cm^{-1} et 10^{-4} cm^{-1} .

A-2 Principe de la diffusion Raman.

Considérons un cristal soumis à un champ électromagnétique :

$$\vec{E}_j(\vec{r}, t) = \vec{e}_j E_j \exp[i(\vec{k}_j \vec{r} - \omega_j t)] \quad (2-1)$$

où E_j : est l'amplitude
 \vec{k}_j : le vecteur d'onde
 \vec{e}_j : le vecteur polarisation
 ω_j : la fréquence du faisceau incident

Les charges positives et négatives du cristal sont déplacées les unes par rapport aux autres; un dipôle électrique oscillant \vec{p} est ainsi créé. Ce dipôle induit émet la radiation diffusée.

D'après la théorie classique de la diffusion de la lumière (Born et Huang 1954) ce dipôle est fonction linéaire vectorielle du champ électrique par l'intermédiaire de la polarisabilité électronique $\underline{\alpha}$ du cristal:

$$\vec{p}(t) = \underline{\alpha} \vec{E}_i(t) \quad (2-2)$$

$\underline{\alpha}$ est la polarisabilité électronique par unité de volume du centre diffuseur (cristal). Elle est modulée par les excitations thermiques du cristal (phonons).

L'intensité du faisceau diffusé par l'effet Raman dépend de la valeur de cette modulation, donc de la variation du tenseur $\underline{\alpha}$ sous l'effet des vibrations thermiques.

Par conséquent, les composantes du tenseur de polarisabilité électronique peuvent être développées en une série de puissances des coordonnées normales $Q(q, t)$ associées aux phonons:

$$\begin{aligned} \alpha_{mn} &= \alpha_{mn}^0 + \sum_j C_{mn}^j Q_j(q, t) + \sum_{ij} C_{mn}^{ij} Q_j(q, t) + \dots \\ &= \alpha_{mn}^{(0)} + \alpha_{mn}^{(1)} + \alpha_{mn}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2-3)$$

où l'on a: $Q_j(q, t) = Q_j^0 \exp[i(\vec{q} \vec{r} - \omega_j t)] \quad (2-4)$

avec j indice du mode de vibration.

La validité du développement (eq.2-3) dépend de l'approximation de Born-Oppenheimer (1927) (séparation en mouvement de l'électron et en mouvement du noyau). Les coefficients C_{mn}^j représentent les dérivées de α_{mn} par rapport à Q_j :

$$C_{mn}^j = \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_j} \right)_0 \quad (2-5)$$

Comme le tenseur $\underline{\alpha}$ est symétrique, les coefficients C_{mn}^j sont symétriques par rapport à la permutation de m et n . Les coefficients C_{mn}^{ij} représentent les dérivées secondes :

$$C_{mn}^{ij} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{mn}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 \quad (2-6)$$

Le terme constant α_{mn}^0 du développement (eq.2-3) donne lieu à la diffusion Rayleigh pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente.

Le terme du premier ordre $\alpha_{mn}^{(1)}$ qui est fonction linéaire en

Q conduit à la diffusion Raman du premier ordre si dans le processus de diffusion du photon, un phonon optique est créé ou détruit, ou à la diffusion Brillouin si c'est un phonon acoustique qui est impliqué.

Le terme du second ordre $\alpha_{mn}^{(2)}$, qui est une fonction carrée en Q , donne lieu à une diffusion Raman du second ordre, processus à deux phonons qui peuvent être acoustiques et ou optiques.

Nous ne nous intéressons par la suite qu'à la diffusion Raman du premier ordre.

a- Diffusion Raman du premier ordre.

Soit E_i le champ électrique de fréquence angulaire ω_i en interaction avec un cristal. L'onde diffusée avec un vecteur d'onde \vec{k}_f , de fréquence angulaire ω_f et de polarisation \vec{e}_f , peut s'exprimer :

$$\vec{E}_f(r,t) = \vec{e}_f E_f^0 \exp[i(\vec{k}_f \vec{r} - \omega t)]$$

L'interaction du photon incident et du réseau peut être considérée comme un choc photon - phonon avec conservation de l'énergie et du moment :

$$\begin{aligned} \omega_i &= \omega_f \pm \omega_j(q) \\ \vec{k}_i &= \vec{k}_f \pm \vec{q}_j \end{aligned} \quad (2-7)$$

Où les signes (+) et (-) correspondent aux diffusions Stokes et anti-Stokes.

$\omega_j(q)$ et \vec{q}_j sont la fréquence et le vecteur d'onde du phonon diffusant.

Lors du processus de diffusion, un photon caractérisé par (ω_i, k_i) est absorbé; on considère un état initial (n_e, n_p) caractérisé par le nombre d'occupation de Bose pour les électrons : n_e et par celui pour les phonons: n_p . Le photon absorbé induit une transition de l'état initial (n_e, n_p) à l'état virtuel (n_e', n_p'') , un second photon caractérisé par (ω_f, k_f) est alors émis, induisant une transition jusqu'à l'état final (n_e, n_p') qui diffère de l'état initial par la création ou l'annihilation d'un phonon de fréquence ω_j et de vecteur d'onde q_j .

comme la fréquence du phonon est faible par rapport à celle des radiations électromagnétiques: $\omega_i \approx 10^6 \omega_q$, les amplitudes $|\vec{k}_i|$ et $|\vec{k}_f|$ sont approximativement égales. Le vecteur d'onde du phonon diffusant est donc donné par :

$$|\vec{q}| = 2 |\vec{k}_i| \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-8)$$

Où θ est l'angle de diffusion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Cette relation permet de vérifier que seuls les phonons optiques du centre de zone participent à la diffusion du premier ordre. En effet l'amplitude du vecteur d'onde k_i dans un cristal d'indice n est donnée par :

$$K_i = \left(\frac{2\pi}{\lambda_i} \right) n \quad (2-9)$$

Où λ_i est la longueur d'onde de la lumière incidente. En prenant $n = 2$ et $\lambda_i = 5 \cdot 10^{-5}$ cm on remarque que $|K_i|$ est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et qu'il en est de même pour q . Or le vecteur d'onde d'un phonon de la première zone de Brillouin varie généralement entre 0 et 10^8 cm^{-1} : seuls les phonons ayant un vecteur d'onde proche de zéro pourront ainsi participer au processus Raman.

b- Règles de sélection

Les modes optiques du centre de zone ne sont pas nécessairement actifs en diffusion Raman: ils doivent faire varier le tenseur de polarisabilité α pour être actifs.

Par exemple, si tous les atomes du cristal occupent des sites qui sont centre d'inversion, le changement de la polarisabilité électronique est une fonction carrée en Q , et le terme du premier ordre C_{mn}^i du développement (eq.2-3) est nul pour tous les phonons optiques, dans ce cas la diffusion Raman du premier ordre ne peut avoir lieu.

Les règles de sélection pour la diffusion Raman peuvent être déduites des méthodes générales de la théorie des groupes. Un phonon est actif en diffusion Raman du premier ordre s'il se transforme de la même manière que les composantes .

c- Influence de la température sur l'effet Raman du premier ordre.

L'intensité d'une raie Stokes et d'une raie anti-Stokes qui correspond respectivement à la création et à l'annihilation d'un phonon de pulsation ω_q , pour une radiation incidente de pulsation ω_i , est proportionnelle à: (Poulet et Mathieu 1970).

$$\begin{aligned} I_S &\sim (\omega_i - \omega_q)^4 (n+1) \\ I_{AS} &\sim (\omega_i + \omega_q)^4 n \end{aligned} \quad (2-10)$$

$$n(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1\right) \right]^{-1} \quad (2-11)$$

Le rapport de ces deux intensités I_S/I_{AS} s'écrit alors:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} \sim \frac{n+1}{n} = \exp \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \quad (2-12)$$

Dans l'expression de ce rapport on tient compte du fait que la valeur de ω_i constitue l'origine des fréquences. Par suite le rapport I_S/I_{AS} des intensités Stokes et anti-Stokes évolue comme $\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$.

A-3 Mode opératoire.

On décrit dans ce paragraphe, les géométries de diffusion utilisées pour observer les modes actifs en diffusion Raman. On considère que le tenseur dérivé de polarisabilité α_{mn}^1 a la forme :

$$\alpha_{mn}^1 = \begin{bmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{bmatrix}$$

Pour observer un mode donnant un élément de tenseur P_{xy} il est nécessaire que le faisceau incident se propage avec un vecteur d'onde K_i et soit polarisé avec un champ électrique E_i parallèle à l'axe x ($E_i \perp K_i$) et que le faisceau diffusé ait un vecteur d'onde K_f et une polarisation E_f parallèle à y ($E_f \perp K_f$). Il s'agit de choisir des configurations bien précises pour avoir le vecteur d'onde désiré $\vec{q} = \vec{K}_i - \vec{K}_f$ et l'élément de tenseur voulu (xy). Plusieurs types de diffusion sont possibles pour observer l'élément P_{xy} :

- Diffusion à angle droit $K_i \perp K_f$.

$K_i // y$ et $K_f // x$ configuration $\gamma(xy)x$

$K_i // y$ et $K_f // z$ " $\gamma(xy)z$

$k_i // z$ et $k_f // x$ configuration $z(xy)x$
- Diffusion en retour: k_i et k_f doivent être parallèles et de sens contraires: une seule géométrie est possible.

$k_i // z$ et $k_f // -z$ configuration $z(xy)\bar{z}$

-Diffusion en avant:

$k_i // z$ et $k_f // z$ configuration $z(xy)z$

Les notations standard sont les suivantes:

- La première et la dernière lettre à l'extérieur des parenthèses correspondent respectivement aux directions de k_i et k_f
- La première et la deuxième lettre à l'intérieur des parenthèses correspondent respectivement aux directions des champs électriques incident et diffusé.

B- Mécanisme des transitions de phase structurales.

B-1 Concept de mode mou.

Généralités.

Une transition de phase reflète une instabilité du cristal, laquelle correspond à une instabilité d'un (ou plusieurs) mode de vibration de celui-ci; cette instabilité se traduit par une diminution de sa (ou leur) fréquence.

La première observation est due à Raman et Nedungadi (1940) pour le quartz, lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ accompagnée par une décroissance de la fréquence d'un phonon optique quand la transition est approchée.

Ginzburg (1949), avait établi le lien de la théorie de Landau (1937) des transitions de phase et le concept d'instabilité du réseau. La même année Frohlich montra que la relation de Lyddane-Sachs-Teller (1941) pouvait impliquer une anomalie dans le spectre de vibration d'un ferroélectrique. Par suite la formulation microscopique de

Cochran (1959,1960,1962,1969) et d'Anderson (1960) a contribué pour une large part dans la compréhension des transitions de phase.

Le concept de mode mou fut précisé: c'est un mode propre de vibration dont la fréquence décroît et tend vers zéro quand le point de transition est atteint.

Les mesures expérimentales, le comportement mou d'un mode fut observé pour plusieurs cristaux ferroélectriques, au moyen des techniques de la diffusion inélastique des neutrons et de la lumière (Raman).

Le changement de structure cristallographique s'accompagne d'un changement ou d'une variation dans certaines propriétés macroscopiques de part et d'autre de la température de transition:

- Diminution du paramètre d'ordre lorsque la température T augmente vers T_0 . Le paramètre d'ordre est nul si T est supérieur à T_0

(T_0 :température de Curie)

- Le cristal devient instable par rapport au paramètre d'ordre.

- Augmentation anormale de la susceptibilité diélectrique.

- Anomalie dans certaines grandeurs thermodynamique (exemple: chaleur spécifique, variation d'entropie).

Les variations suivent un certain nombre de lois en fonction de $T-T_0$ avec des exposants critiques que l'on peut déterminer à partir d'expériences.

On peut relier une transition de phase d'un cristal à la dynamique de ses vibrations. En effet la relation de Lyddane-Sachs-Teller lie les constantes diélectriques aux fréquences des modes optiques de grande longueur d'onde :

$$\xi(\omega) = \xi(\infty) \frac{\omega_{L0}^2 - \omega^2}{\omega_{T0}^2 - \omega^2} \quad (2-13)$$

Où ξ_∞ : la constante diélectrique optique ($\omega \rightarrow \infty$).

ϵ_0 : la constante diélectrique statique ($\omega \rightarrow 0$).

ω_{TO} : la fréquence d'un phonon transverse optique.

ω_{LO} : la fréquence d'un phonon longitudinale optique.

ω_{LO} : représente le zéro de $\xi(\omega)$.

ω_{TO} : représente le pôle de $\xi(\omega)$.

La relation de L-S-T pour plusieurs modes s'écrit alors :

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LOj}^2}{\omega_{TOj}^2} \quad (2-14)$$

Lors de l'approche de l'état ferroélectrique, la constante diélectrique statique obéit à la loi de Curie Weiss .

- Au dessus de la température de transition T_1 .

$$\epsilon_0 = \frac{C}{T - T_0} \quad T > T_1 > T_0 \quad (2-15)$$

Où T_0 est la température de Curie Weiss, C la constante de Curie.

On doit donc supposer qu'au moins un mode transverse optique de grande longueur d'onde possède une fréquence telle que $\omega_{TO1} \rightarrow 0$: c'est le mode mou. Si la contribution des autres modes transverses et longitudinaux dépend très peu de la température, on a donc :

$$\omega_{TO1}^2 = a(T - T_0) \quad T > T_0 \quad (2-16)$$

Où a est une constante .

- Au dessous de T_0 , la fréquence du mode mou devrait devenir imaginaire et le cristal instable. il échappe à cette instabilité en changeant de structure.

En dessous de T_0 , $\epsilon_0(T)$ décroît en même temps que T de sorte que le mode mou voit sa fréquence croître lorsque la température diminue.

B-2 Mécanisme displacif, mécanisme ordre-désordre.

Une transition de phase structurale est connectée au réarrangement des atomes dans la cellule unitaire. Suivant la manière dont s'opère ce réarrangement, on peut représenter cette distinction entre les mécanismes extrêmes à l'aide d'un potentiel microscopique $V(Q)$ dans lequel se meut un atome:

$$V(Q) = a Q^2 + b Q^4 \quad (2-17)$$

Où $a < 0$ et $b > 0$ sont des constantes et Q est la coordonnée reliée au paramètre d'ordre.

La forme de ce potentiel anharmonique est présentée par un double puits dont la différence énergétique ΔE constitue l'écart entre le minimum et le maximum: $\Delta E = \frac{a^2}{4b}$

On distingue ces deux mécanismes en fonction de la nature du paramètre d'ordre η de la transition, qui prend la valeur zéro dans la phase haute symétrie (phase haute température $T > T_0$) et qui prend une valeur finie différente de zéro dans la phase basse symétrie ($T < T_0$). Dans le cas d'un mécanisme displacif le paramètre d'ordre correspond à un déplacement d'un ion (ou plusieurs) par rapport aux autres. Dans le cas d'un mécanisme ordre-désordre, il correspond à une variation de la probabilité de présence d'un ion sur plusieurs sites qui sont équivalents dans la phase haute température ($T > T_0$).

a- si $\Delta E \ll kT_0$

On a un déplacement continu coopératif des atomes; c'est le cas d'une transition de phase displacive, pour laquelle la phase basse température provient d'un très faible déplacement des atomes par rapport à leurs positions moyennes dans la phase haute température. Ces déplacements

sont du même ordre de grandeur que les déplacements thermiques; ils correspondent par conséquent à des phonons (modes de vibration).

b- Si $\Delta E \gg kT_0$

On a un saut d'une position minimale à une autre: c'est le cas d'une transition de phase ordre-désordre. Dans la phase haute température les deux minima sont strictement équivalents; par contre à la transition une position minimale devient statistiquement plus probable que l'autre. La structure devient plus ordonnée dans la phase basse température, cet ordre résulte d'une modification des forces entre les autres ions due à une distorsion d'ensemble du cristal; c'est cette distorsion qui conduit à un moment permanent pour $T < T_0$.

La durée de vie τ d'un atome dans un puits ou un site donné permet de caractériser une transition de ce type. A l'approche de la transition ce temps τ augmente indéfiniment dans la phase ordonnée.

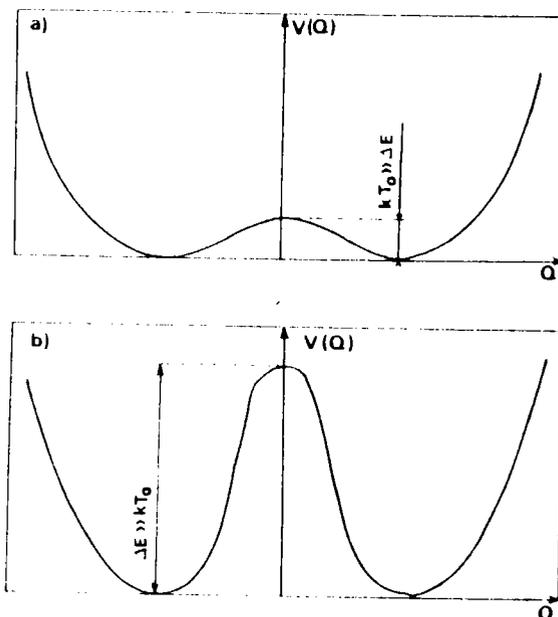


FIGURE 2.1 : Représentation schématique du potentiel d'un atome :
a) dans le cas d'une transition dissipative,
b) dans le cas d'une transition ordre/désordre.

C- Fonction réponse du réseau cristallin.

C-1 Forme générale.

La réponse d'un cristal à une perturbation extérieure de fréquence ω est décrite de manière générale par la susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$. Dans le cas particulier où l'excitation externe est le champ électrique E , la fonction réponse est la susceptibilité diélectrique.

La fonction réponse $R(\omega)$ n'est pas seulement nécessaire à l'analyse de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ reliée aux mesures de spectroscopie infrarouge mais aussi à l'exploitation d'expériences de diffusion inélastique de neutrons ou de lumière (Raman).

On étudie ici le cas particulier de la réponse diélectrique du cristal à l'excitation par un champ électrique :

$$E = E_0 \exp(i\omega t) \exp(-i\vec{k}\vec{r})$$

On se place dans le cas où $k \rightarrow 0$.

Le couplage du cristal avec le champ se traduit par un Hamiltonien supplémentaire $H' = -\vec{p}\vec{E}$ où \vec{p} est le moment dipolaire. La réponse du cristal à la fréquence ω est donnée par la susceptibilité diélectrique $\chi(\omega)$.

a- Cas de l'oscillateur harmonique.

D'après la théorie de Landau, le potentiel thermodynamique peut se développer en série de puissances paires de la coordonnée généralisée η , associée à un déplacement :

$$\phi = \phi_0 + \frac{a}{2} \eta^2 + \frac{b}{4} \eta^4 + \dots \quad (2-18)$$

On considère l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique, de masse m , de charge q , couplé à un

champ h :

$$m \ddot{\eta}(t) + \frac{\delta^2 \phi}{\delta \eta^2} \eta(t) = q h(t) \quad (2-19)$$

La solution s'écrit alors :

$$\eta(\omega) = \frac{q h(\omega)}{m(\omega_1^2 - \omega^2)} \quad (2-20)$$

avec $\omega_1^2 = \frac{1}{m} \frac{\delta^2 \phi}{\delta \eta^2}$: désigne la fréquence harmonique.

Par suite la susceptibilité $\chi(\omega)$ définie par $\frac{p(\omega)}{h(\omega)} = \frac{q \eta(\omega)}{h(\omega)}$ s'écrit :

$$\chi_1(\omega) = \frac{q^2}{m(\omega_1^2 - \omega^2)} \quad (2-21)$$

ou encore en définissant la force d'oscillateur S_1 :

$$S_1 = \frac{q^2}{m} = \rho \omega_1^2 \quad (2-22)$$

on a :

$$\chi_1(\omega) = \frac{S_1}{\omega_1^2 - \omega^2} = \frac{\rho \omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2} = \frac{[\chi(\omega) - \chi(\infty)] \omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2} \quad (2-23)$$

Où $\chi(\omega)$ et $\chi(\infty)$ sont respectivement la susceptibilité statique et haute fréquence.

On définit la fonction réponse d'un phonon dans l'hypothèse harmonique par :

$$G_1(\omega) = \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \quad (2-24)$$

Cette fonction étant réelle, la resonance correspond à la fréquence harmonique d'un phonon transverse optique ω_1 ; c'est donc une fonction de Dirac centrée sur ω_1 .

b- Cas de l'oscillateur pseudo-harmonique.

On considère l'équation du mouvement d'un oscillateur simple dont le temps de vie est fini et égal à γ^{-1} .

L'équation de mouvement s'écrit dans ce cas :

$$m \ddot{\eta}(t) + \frac{\delta^2 \phi}{\delta \eta^2} \eta(t) + i \omega \gamma \dot{\eta}(t) = q h(t) \quad (2-25)$$

d'où

$$\eta(\omega) = \frac{q h(\omega)}{m(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega \gamma_1)} \quad (2-26)$$

avec

$$\gamma_1 = \frac{\delta}{m}$$

La susceptibilité devient dans ce cas :

$$\chi_1(\omega) = \frac{q^2}{m(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega \gamma_1)} \quad (2-27)$$

compte tenu de l'équation 2-22, on obtient :

$$\chi_1(\omega) = \frac{S_1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega \gamma_1} = \frac{\rho_1 \omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega \gamma_1} \quad (2-28)$$

On définit également la fonction réponse d'un phonon dans l'hypothèse pseudo-harmonique par :

$$G_1(\omega) = [\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega \gamma_1]^{-1} \quad (2-29)$$

où γ_1 est l'amortissement du phonon.

Dans ce cas, la fonction réponse ne présente plus nécessairement une résonance pour $\omega = \omega_1$.

Le pôle de $G_1(\omega)$ (eq.2-29) est complexe et est solution de l'équation :

$$\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega \gamma_1 = 0 \quad (2-30)$$

Deux cas sont à considérer :

i / premier cas $\frac{\gamma_1}{\omega_1} < 2$:

le pôle est un nombre complexe.

$$\omega_{\pm} = i\gamma_1^* \pm \omega_1^*$$

où $\gamma_1^* = \frac{\gamma_1}{2}$ est l'amortissement effectif

$\omega_1^* = \left[\omega_1^2 - \frac{\gamma_1^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}}$ est la fréquence réelle effective du phonon.

Ainsi la fréquence harmonique ω_1^0 n'est que le module du pôle complexe.

$$\omega_{\pm}^+ = \left[\omega_1^2 - \frac{\delta_1^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}} + i \frac{\delta_1}{2}$$

La fonction réponse $G_1(\omega)$ (eq.2-29) est complexe.

$$G_1(\omega) = G_1'(\omega) - i G_1''(\omega) \quad (2-31)$$

avec

$$G_1'(\omega) = \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \delta_1^2 \omega^2} \quad (2-32)$$

$$G_1''(\omega) = \frac{\delta_1 \omega}{\omega_1^2 - \omega^2 + \delta_1^2 \omega^2} \quad (2-33)$$

Si $\delta_1^2 \ll \omega_1^2$, $G_1''(\omega)$ a la forme d'une lorentzienne centrée au voisinage de ω_1 et de largeur à mi-hauteur égale à l'amortissement. Si ce n'est pas le cas la fréquence de résonance ne coïncide plus avec la fréquence harmonique ω_1 ; c'est ce qui se passe lorsque le rapport $\frac{\delta_1}{\omega_1}$ s'approche de 1, limite du sous amortissement.

Lorsque $\frac{\delta_1}{\omega_1} > \sqrt{2}$ le mode est dit suramorti, et la différence entre la fréquence de résonance augmente d'autant plus que le rapport $\frac{\delta_1}{\omega_1}$ est grand.

ii/ Deuxième cas $\frac{\delta_1}{\omega_1} > 2$.

Dans ce cas le pôle de la fonction réponse (eq.2-29) est un imaginaire pur solution de l'équation 2-30.

$$\omega_{\pm}^+ = i \left[\frac{\delta_1}{2} \pm \left(\frac{\delta_1^2}{4} - \omega_1^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

On n'a plus affaire alors à une oscillation mais à une relaxation. On dit que le mode est superamorti.

C- Cas du relaxateur simple.

Dans le cas où $\omega^2 \ll \gamma_1$, à partir de l'équation 2-28, on obtient :

$$\chi_2(\omega) = \frac{p_2 \frac{\omega_1^2}{\gamma_1}}{\frac{\omega_1^2}{\gamma_1} + i\omega - \frac{\omega^2}{\gamma_1}} \approx \frac{p_2 \gamma_2}{\gamma_2 + i\omega} = \frac{p_2}{1 + i\omega\tau} \quad (2-34)$$

où le temps de relaxation τ est défini par : $\gamma_2 = \frac{\omega_1^2}{\gamma_1} = \tau^{-1}$

La fonction réponse d'un relaxateur simple caractérisé par un temps de relaxation τ s'écrit alors :

$$G_2 = (1 + i\omega\tau)^{-1} \quad (2-35)$$

d- Cas du couplage oscillateur-relaxateur.

Le potentiel exprimé en puissance de coordonnées η et ξ associées respectivement à un oscillateur et à un relaxateur s'écrit :

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \phi_{\eta\eta}^{\xi} \eta^2 + \frac{1}{2} \phi_{\xi\xi}^{\eta} \xi^2 + \phi_{\eta\xi} \eta \xi \quad (2-36)$$

où

$$\phi_{\eta\eta}^{\xi} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta^2} \right)_{\xi} ; \quad \phi_{\xi\xi}^{\eta} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} \right)_{\eta} ; \quad \phi_{\eta\xi} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta \partial \xi} \right) = \Delta$$

Δ définit le couplage entre oscillateur et relaxateur.

Les équations du mouvement s'écrivent :

$$\ddot{\eta} + \gamma_1 \dot{\eta} + \frac{1}{m} \phi_{\eta\eta}^{\xi} \eta + \frac{\Delta}{m} \xi = \frac{1}{m} q_1 h(t) \quad (2-37)$$

$$\gamma_2 \dot{\xi} + \frac{1}{m} \phi_{\xi\xi}^{\eta} \xi + \frac{\Delta}{m} \eta = \frac{1}{m} q_2 g(t) \quad (2-38)$$

On cherche la réponse $\chi_{11}(\omega)$ de l'oscillateur couplé au relaxateur, en faisant $g = 0$ dans l'équation 2-38.

Cette susceptibilité de l'oscillateur couplé au relaxateur

s'écrit :

$$\chi_{11}(\omega) = \frac{q_1 h(\omega)}{h(\omega)} \quad (2-39)$$

avec h solution de l'équation 2-37.

$$\text{D'où } \chi_{11}(\omega) = S_1 \left(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\delta_1 - \frac{\delta^2}{1 + i\omega\tau} \right)^{-1} \quad (2-40)$$

$$\text{Où } S_1 = \frac{q_1^2}{m} = \rho_1 \omega_1^2 \quad \omega_1^2 = \frac{1}{m} \phi_{11}^2$$

$$\delta = \frac{\Delta}{m} \quad \omega_2^2 = \frac{1}{m} \phi_{22}^2$$

$$\tau = \frac{\delta_2}{\omega_2^2}$$

Ainsi l'équation 2-40 s'écrit également :

$$\chi_{11}(\omega) = S_1 \left[G_1^{-1}(\omega) - \delta^2 G_2(\omega) \right]^{-1} \quad (2-41)$$

Où $G_1(\omega)$ et $G_2(\omega)$ sont données respectivement par les équations 2-29 et 2-35.

On constate que lorsque $\delta = 0$, $\chi_{11}(\omega)$ se réduit à la forme d'un oscillateur non couplé.

De la même façon on trouve :

$$\chi_{22}(\omega) = \rho_2 \left[(1 + i\omega\tau) - \delta^2 (\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\delta_1)^{-1} \right]^{-1} \quad (2-42-a)$$

Par analogie avec l'expression de $\chi_{11}(\omega)$ (eq.2-41), $\chi_{22}(\omega)$ s'écrit également :

$$\chi_{22}(\omega) = \rho_2 \left[G_2^{-1}(\omega) - \delta^2 G_1(\omega) \right]^{-1} \quad (2-42-b)$$

On définit le terme d'interférence $\chi_{12}(\omega)$ par :

$$\chi_{12}(\omega) = \sqrt{S_1 \rho_2} \frac{\delta G_1(\omega) G_2(\omega)}{1 - \delta^2 G_1(\omega) G_2(\omega)} \quad (2-43)$$

La susceptibilité totale s'écrit :

$$\chi_t(\omega) = \chi_{11}(\omega) + \chi_{22}(\omega) + 2 \chi_{12}(\omega) \quad (2-44)$$

C-2 Théorie du pic central.

a-Généralités.

Le pic central fut pour la première fois observé, par Riste et al (1971) dans le cas de la transition de phase antidistorsive de SrTiO_3 . A l'époque le phénomène du mode mou semblait être parfaitement établi. Le pic central correspond à l'intensité diffusée qui semble centrée sur $\omega=0$, et connectée à une transition de phase.

Le pic central provient du couplage anharmoniques des excitations basse fréquence avec le mode mou. La présence de ces excitations pour des fréquences inférieures aux fréquences caractéristiques de modes optiques de réseau, peut correspondre à des fluctuations de position des ions, à des relaxations liées à des défauts ou impuretés, à des fluctuations de la densité des phonons, à des modes de diffusion interne ou des phonons acoustiques de grande longueur d'onde (Blinc, 1978).

b- Oscillateur renormalisé par le couplage.

Ici on suppose que la fluctuation ξ reliée à la relaxation ne se couple pas avec le champ associé à la sonde expérimentale. Cette hypothèse revient à supposer qu'aucun moment dipolaire n'est associé à la relaxation: $S_2 = 0$.

Dans ce cas la susceptibilité totale $\chi_t(\omega)$ se réduit à celle du mode mou renormalisé par cette relaxation.

$$\chi_t(\omega) = \chi_{11}(\omega) \quad (2-45-a)$$

$$\chi_t(\omega) = \chi_{11}(\omega) = S_1 \left[\left(\omega_1^2 - \omega^2 - \frac{\delta^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) + i \omega \left(\gamma_1 + \frac{\delta^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \right]^{-1} \quad (2-45-b)$$

Cette fonction fournit un pic autour de $\omega = \omega_1$ (si $\gamma_1 \ll \omega_1$) et une composante centrale, c'est à dire centrée en $\omega=0$.

Dans ce cas le pic central provient directement du couplage oscillateur-relaxateur. En d'autres termes aucune intensité n'est associée dans ce cas au pic central découplé.

D'après l'équation 2-45-b, on peut définir:

$$\chi_t(0) - \chi(\infty) = \frac{S_1}{\omega_0^2} = \rho = \gamma \rho_1 \quad (2-46)$$

où γ est le rapport: $\gamma = \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2}$ (2-47)

L'intensité du mode mou se trouve à présent renormalisée par le couplage avec la relaxation.

En identifiant l'expression donnée par l'équation 2-45-b à la forme générale d'un oscillateur amorti (eq.2-29), on constate que le couplage du mode mou avec une relaxation conduit à une renormalisation de sa fréquence et de son amortissement sous l'aspect de caractéristiques $\Omega_{eff}(\omega)$ et $\Gamma_{eff}(\omega)$ dépendant de la fréquence associée à la sonde expérimentale :

$$\Omega_{eff}^2(\omega) = \omega_1^2 - \frac{\delta^2 \gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2} = \omega_\infty^2 - \frac{\delta^2 \gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (2-48)$$

$$\Gamma_{eff}(\omega) = \gamma_1 + \frac{\delta^2 \gamma}{\gamma^2 + \omega^2} = \gamma_\infty + \frac{\delta^2 \gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (2-49)$$

Ces deux caractéristiques effectives : $\Omega_{eff}(\omega)$ et $\Gamma_{eff}(\omega)$ présentent donc en plus de la dépendance en température une dépendance selon la fréquence d'excitation .

La fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ du mode mou renormalisé présente pour les limites haute et basse fréquence les valeurs respectives $\omega_1 = \omega_\infty$ et $\Omega_0 = (\omega_\infty^2 - \delta^2)^{1/2}$. L'amortissement présente lui les limites $\Gamma(\infty) = \gamma_\infty = \gamma_1$ et $\Gamma(0) = \Gamma_0 = \gamma_1 + \delta^2/\gamma$

c- Cas d'un faible couplage oscillateur-relaxateur.

Lorsque la relaxation et l'oscillateur présentent des fréquences caractéristiques très différentes, dans ce cas

aucun couplage ne peut apparaître ($\Delta \approx 0$).

Le potentiel s'écrit donc :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \Phi_{\eta\eta}^{\zeta} \eta^2 + \frac{1}{2} \Phi_{\zeta\zeta}^{\eta} \zeta^2 \quad (2-50)$$

Si on suppose que l'oscillation et la relaxation se couplent à la sonde expérimentale, on a simplement :

$$\chi_t(\omega) = \chi_1(\omega) + \chi_2(\omega) \quad (2-51)$$

$$= \frac{S_1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\delta_1} + \frac{P_2}{1 + i\omega\tau} \quad (2-52)$$

$$= \frac{P_1 \omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\delta_1} + \frac{P_2}{1 + i\omega\tau} \quad (2-53)$$

par suite

$$\chi_t(0) - \chi(\infty) = P_1 + P_2 \quad (2-54)$$

Dans cette hypothèse, l'intensité du pic central provient du couplage même du relaxateur avec la sonde.

comme $\chi(\infty) \ll \chi_t(0)$

$$\text{on obtient alors } \chi_t(0) = P_1 + P_2 \quad (2-55)$$

$$\text{si on pose } r' = \frac{P_2}{P_1} \quad (2-56)$$

où r' constitue le rapport des forces réduites associées à la relaxation et à l'oscillation.

Ainsi $\chi_t(0)$ devient alors :

$$\chi_t(0) = P_1 (1 + r') \quad (2-57)$$

C-3 Intensité Raman diffusée.

L'intensité diffusée est proportionnelle au carré moyen de la fluctuation du paramètre η couplé à la sonde expérimentale. On a pour la diffusion du premier ordre:

$$I(\omega) = V \cdot G \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial \eta} \cdot \langle |\eta(\omega)|^2 \rangle \quad (2-58)$$

où V : est le volume diffusé du cristal.

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

ϵ : est la permittivité du milieu.

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

$$\langle |b(\omega)|^2 \rangle = \frac{k}{\pi} \left\{ \frac{n(\omega)}{n(\omega)+1} \right\} \text{Im } \chi(\omega) \quad (2-59)$$

où $\text{Im } \chi(\omega)$ désigne la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique.

Les deux facteurs $n(\omega)$ et $n(\omega)+1$ correspondent respectivement à la diffusion anti-Stokes et Stokes.

Si on substitue l'équation 2-59 dans l'équation 2-58, on obtient :

$$I(\omega) = k \left\{ \frac{n(\omega)}{n(\omega)+1} \right\} \text{Im } \chi(\omega) \quad (2-60)$$

où k est un facteur dépendant des conditions expérimentales : $k = k \cdot V \cdot \frac{G}{\pi} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial b}$

a- Expression dans différents cas.

1- Cas d'un oscillateur pseudo-harmonique.

On introduit l'expression $\text{Im } \chi_1(\omega)$ donnée par l'équation 2-28 dans l'équation 2-60, on obtient l'expression suivante:

$$I(\omega) = k \left\{ \frac{n(\omega)}{n(\omega)+1} \right\} \frac{\rho_1 \omega_1^2 \omega \gamma_1}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_1^2} \quad (2-61)$$

Cette fonction correspond à l'intensité diffusée due à un oscillateur simple amorti, caractérisé par sa fréquence pseudo-harmonique ω_1 et son amortissement γ_1 .

2- Cas d'un oscillateur renormalisé par le couplage.

De manière analogue, si on substitue l'expression $\text{Im } \chi_1(\omega)$

donnée par l'équation 2-45b dans l'équation 260, on obtient l'expression suivante :

$$I(\omega) = K \left\{ \begin{matrix} n(\omega) \\ n(\omega)+1 \end{matrix} \right\} \frac{\omega \left[\gamma_1 + \frac{\delta^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]}{\left[\omega_1^2 - \omega^2 - \frac{\delta^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]^2 + \omega^2 \left[\gamma_1 + \frac{\delta^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]^2} \quad (2-62)$$

A présent, cette fonction constitue l'intensité diffusée due à un oscillateur renormalisé par le couplage caractérisé par sa fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ donnée par l'équation 2-48 et son amortissement effectif $\Gamma_{eff}(\omega)$ donné par l'équation 2-49.

3- Cas d'un faible couplage oscillateur-relaxateur.

De la même manière, la substitution de $I_m \chi_{td}(\omega)$ donnée par l'équation 2-53, dans l'équation 2-60, on obtient:

$$I(\omega) = K \left\{ \begin{matrix} n(\omega) \\ n(\omega)+1 \end{matrix} \right\} \left[\frac{\omega_1^2 \omega \gamma_1}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_1^2} + \gamma' \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (2-63)$$

Cette expression constitue l'intensité diffusée due à la fois à un oscillateur et à un relaxateur qui coexistent, le premier est caractérisé par sa fréquence pseudo-harmonique ω_1 et son amortissement γ_1 ; le deuxième étant caractérisé par un temps de relaxation τ . Le paramètre γ' est défini par l'équation 2-56 : $\gamma' = \frac{\rho_2}{\rho_1}$.

b- Intensité Raman intégrée.

La susceptibilité statique s'écrit :

$$\chi(\omega) = \chi'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_c} \frac{I_m \chi(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2-64)$$

où $\chi'(\infty)$ est la contribution à la constante diélectrique statique des modes situés à $\omega > \omega_c$.

Par suite en intégrant l'intensité obtenue à basse fréquence

$$J(0) = \int_0^{\omega_c} \frac{I \exp(\omega)}{\omega [n(\omega) + 1]} d\omega \sim \rho \quad (2-65)$$

On obtient alors la contribution basse fréquence à la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$, c'est à dire sa force d'oscillateur.

Selon les cas présentés précédemment, la force d'oscillateur réduite ρ possède les formes suivantes :

- $\rho = \rho_1$: pour le cas d'un oscillateur simple amorti.
- $\rho = \rho_1 \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} = \rho_1 \gamma$: pour le cas d'un oscillateur renormalisé par le couplage.
- $\rho = \rho_1 + \rho_2$: pour le cas d'un faible couplage oscillateur-relaxateur.

CHAPITRE III

BILAN DES ETUDES ANTERIEURES SUR KNbO_3

BUT DE NOTRE TRAVAIL

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons trois parties :

- dans la première partie, nous décrivons certaines propriétés générales de KNbO_3 , en particulier celles concernant sa structure dans ses différentes phases et la symétrie des modes de vibration au centre de zone ($q=0$) (très grande longueur d'onde).

- dans la deuxième partie, nous présentons le point de l'étude des propriétés dynamiques de KNbO_3 tel qu'elle se présente à l'issue des travaux de Marc Fontana, ce qui permet de situer notre propre sujet.

Pour cela nous décrivons la dépendance en température des modes de vibration ; ensuite nous comparons la constante diélectrique expérimentale et celle du réseau qui permet de mettre en évidence l'écart entre elles ; enfin nous présentons le problème lié à l'augmentation de l'anharmonicité, en particulier au voisinage de la transition.

- dans la troisième partie, nous présentons les grandes lignes de notre présente étude sur KNbO_3 .

A - PROPRIETES GENERALES DE KNbO_3

A-a. Séquence des phases structurales de KNbO_3

Le niobate de potassium (KNbO_3) est un des éléments de la famille des composés oxygénés ayant pour formule ABO_3 et une structure perovskite. Il présente la même séquence de transitions de phase structurales que le titanate de barium (BaTiO_3). Ces phases dans l'ordre des températures décroissantes sont : cubique, quadratique, orthorhombique et rhomboédrique.

Les domaines de température dans lesquels les phases de ces deux corps existent, sont donnés dans le tableau n° 1.

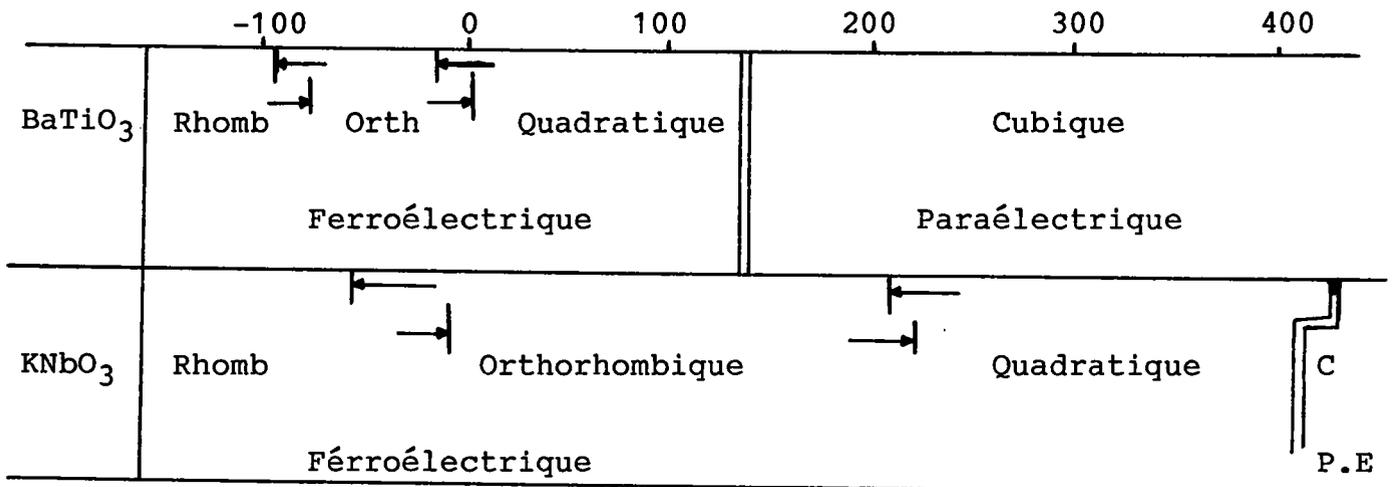


Tableau n°1

Ces transitions de phase ont été détectées par des mesures de constante diélectrique et les symétries des différentes phases par diffraction de rayons-X. Citons par exemple Matthias et al (1951), Shirane et al (1954), Triebwasser (1956).

Toutes ces transitions sont du premier ordre, puisqu'elles sont caractérisées par une hystérésis thermique. L'écart des températures de transitions obtenu par température croissante ou décroissante est d'autant plus grand que la température est basse.

A-b. Structure de KNbO_3 dans ses différentes phases

Le cristal de niobate de potassium (KNbO_3), à très haute température appartient au groupe spatial cubique $O_h^1 = \text{Pm}3\text{m}$. La cellule élémentaire représentée sur la figure 3-1, possède la structure type perovskite ABO_3 , avec les ions $A = \text{K}$ aux sommets du cube, l'ion $B = \text{Nb}$ au centre du cube, les ions oxygènes aux centres des faces.

Comme cette structure est centro-symétrique, le cristal est para-électrique (P.E) dans la phase cubique. Les autres phases sont ferro-électriques (F.E) et apparaissent successivement à partir de la phase cubique, au dessous de la température de Curie T_0 .

A chaque transition, la maille élémentaire est distordue selon une direction le long de laquelle apparaît également un moment dipolaire permanent provoqué par un déplacement d'anion et de cation dans des sens opposés.

La figure 3-2 montre la succession des différentes phases structurales, ainsi que les déformations de la maille par rapport à la cellule cubique de départ, et la réorientation de la polarisation spontanée. Elle montre également les températures de transition en montant et en descendant en température.

Le cristal devient d'abord quadratique (Q) avec le groupe spatial C_{4v}^1 par élongation le long d'une arête $\langle 100 \rangle$ du cube. Puis il se transforme dans la structure orthorhombique (O) avec le groupe spatial C_{2v}^{14} par élongation le long d'une diagonale $\langle 101 \rangle$ du cube. Enfin il devient rhomboédrique avec le groupe spatial C_{3v}^5 par élongation le long d'une diagonale principale $\langle 111 \rangle$ du cube initial.

Du point de vue symétrie, le groupe spatial de chaque phase (F.E) est un sous groupe du groupe O_h^1 de la phase cubique (P.E) ; mais les groupes des phases (F.E) ne sont pas sous groupes entre eux.

Chaque transition (F.E)-(F.E) est donc obligatoirement du premier

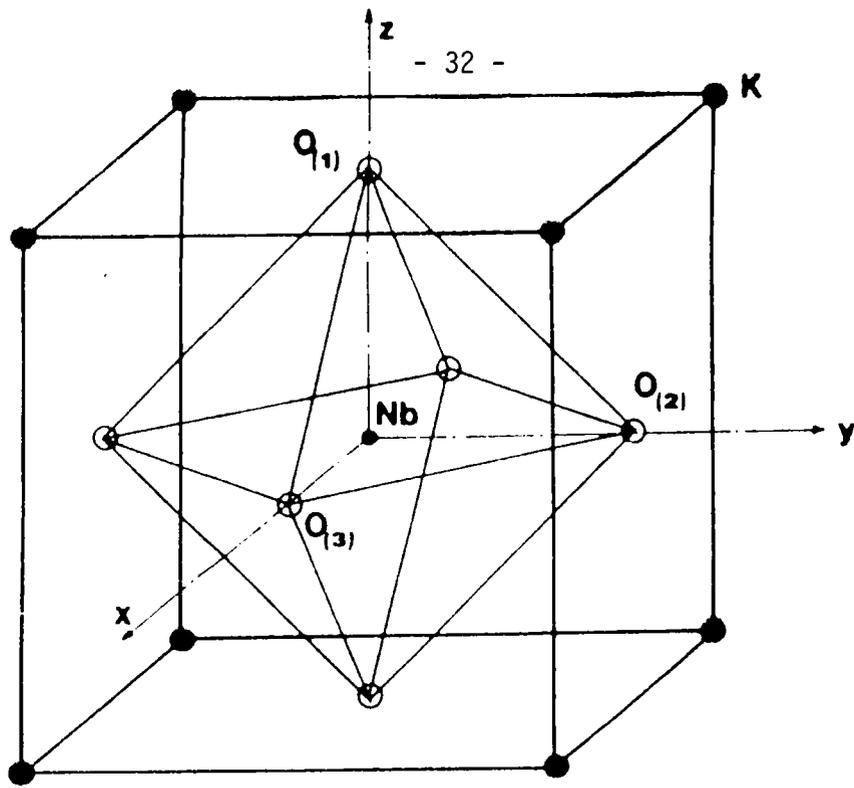


Fig 3-1 : Structure du type perovskite présentée par ABO_3 dans la phase cubique, (où $A=K$ et $B=Nb$)

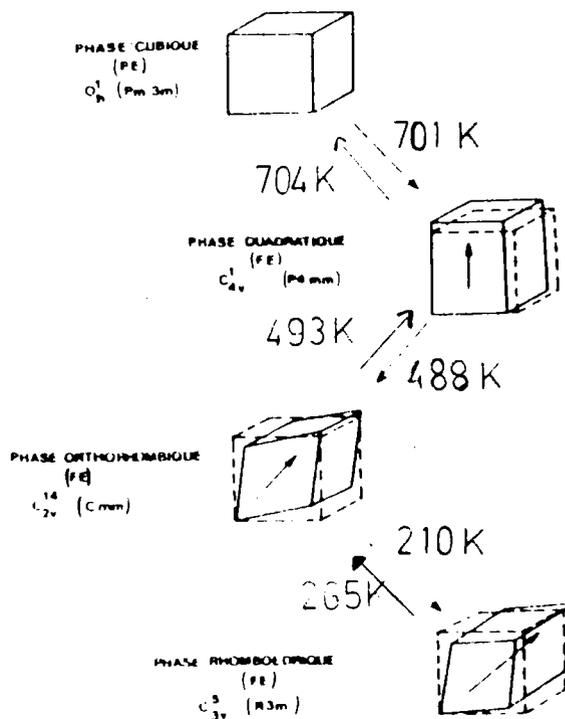


Fig 3-2 : Succession des phases présentées par $KNbO_3$. Les distorsions de la maille sont présentées par rapport à la structure cubique de référence. Les flèches indiquent la direction de l'axe polaire dans chaque phase F.E

ordre.

On note que les températures de transition de KNbO_3 varient très légèrement d'un échantillon à l'autre en fonction de la méthode de préparation et du degré de pureté du cristal.

A-c Symétrie des modes de vibration

On présente dans le tableau n° 2 les relations de compatibilité pour les phonons optiques centre de zone entre d'une part la phase cubique et d'autre part les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique.

On indique également l'activité infrarouge et l'activité Raman respectivement par les indices supérieurs (+) et (*) pour chaque phonon ainsi que le degré de dégénérescence.

La direction du moment dipolaire associé à chaque mode polaire est également fournie entre crochets.

L'étude détaillée des propriétés de symétrie des modes de vibration, dans les phases cubique, quadratique et orthorhombique de KNbO_3 a été effectuée par Marc Fontana 1979 à l'aide de la théorie des groupes.

Celle-ci permet d'obtenir dans chaque phase, pour chaque vecteur d'onde q , la décomposition de la représentation mécanique en représentations irréductibles, ainsi que la forme des vecteurs symétrisés adaptés à chaque représentation irréductible entre modes de vibration de différentes phases pour le même vecteur d'onde.

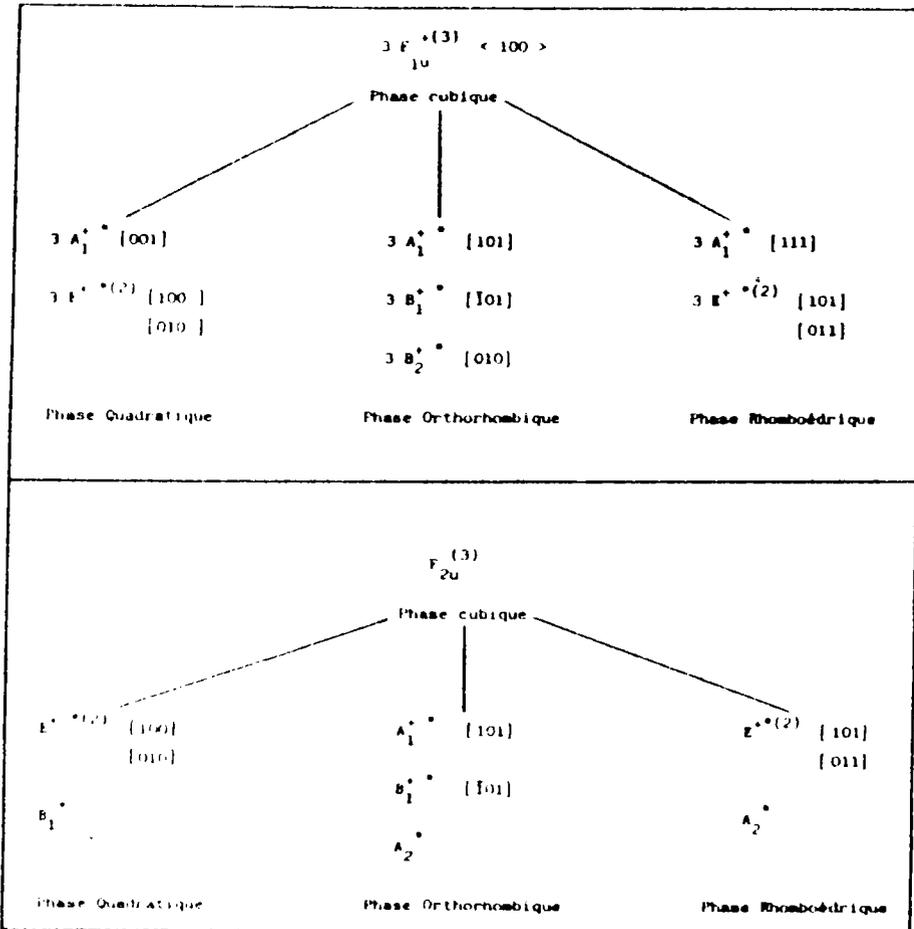


Tableau n°2 : Relation de compatibilité pour les phonons optiques centre de zone entre d'une part la phase C et d'autre part les phases Q, O et R.

B - LE POINT SUR LES ETUDES ANTERIEURES

B-a. Introduction

Nous présentons ici le point de l'étude des propriétés dynamiques de KNbO_3 tel qu'il se présente avant notre étude.

A cet effet, on rassemble le comportement global des fréquences des différents modes optiques, en fonction de la température. Ensuite, on présente la comparaison entre la constante diélectrique expérimentale $\epsilon(\text{exp})$ et celle du réseau $\epsilon(\text{res})$. On décrit enfin le problème lié à l'amortissement important trouvé pour le mode mou.

B-b. Spectroscopie des modes de vibration

Sur la figure 3-3, on rassemble le comportement global des différents modes optiques, en fonction de la température. Ces différents résultats proviennent de mesures obtenues à partir de différentes techniques : diffusion Raman, réflectivité infrarouge et diffusion inélastique de Neutrons (M.D. Fontana 1984).

On focalise notre attention sur le mode $F_{1u}(TO_1)$ auquel sont supposées connectées les transitions de phase.

Ce mode $F_{1u}(TO_1)$ est constitué dans la phase cubique (P.E) de trois composantes confondues (car dégénérées) polarisées selon les axes de type $\langle 100 \rangle$.

Ces composantes s'amolissent lorsque la température diminue. A la transition C-Q, le mode $F_{1u}(TO_1)$ se sépare en une composante double de symétrie E et une composante simple de symétrie A_1 , polarisée selon l'axe c, dont la fréquence est brusquement stabilisée au voisinage de 290 cm^{-1} . Tandis que le mode $E(TO_1)$ continue à s'amolir dans la phase Q, le phonon $A_1(TO_1)$ garde une fréquence pratiquement inchangée avec la température. Après la transition Q-O, le mode initial TO_1 de la phase

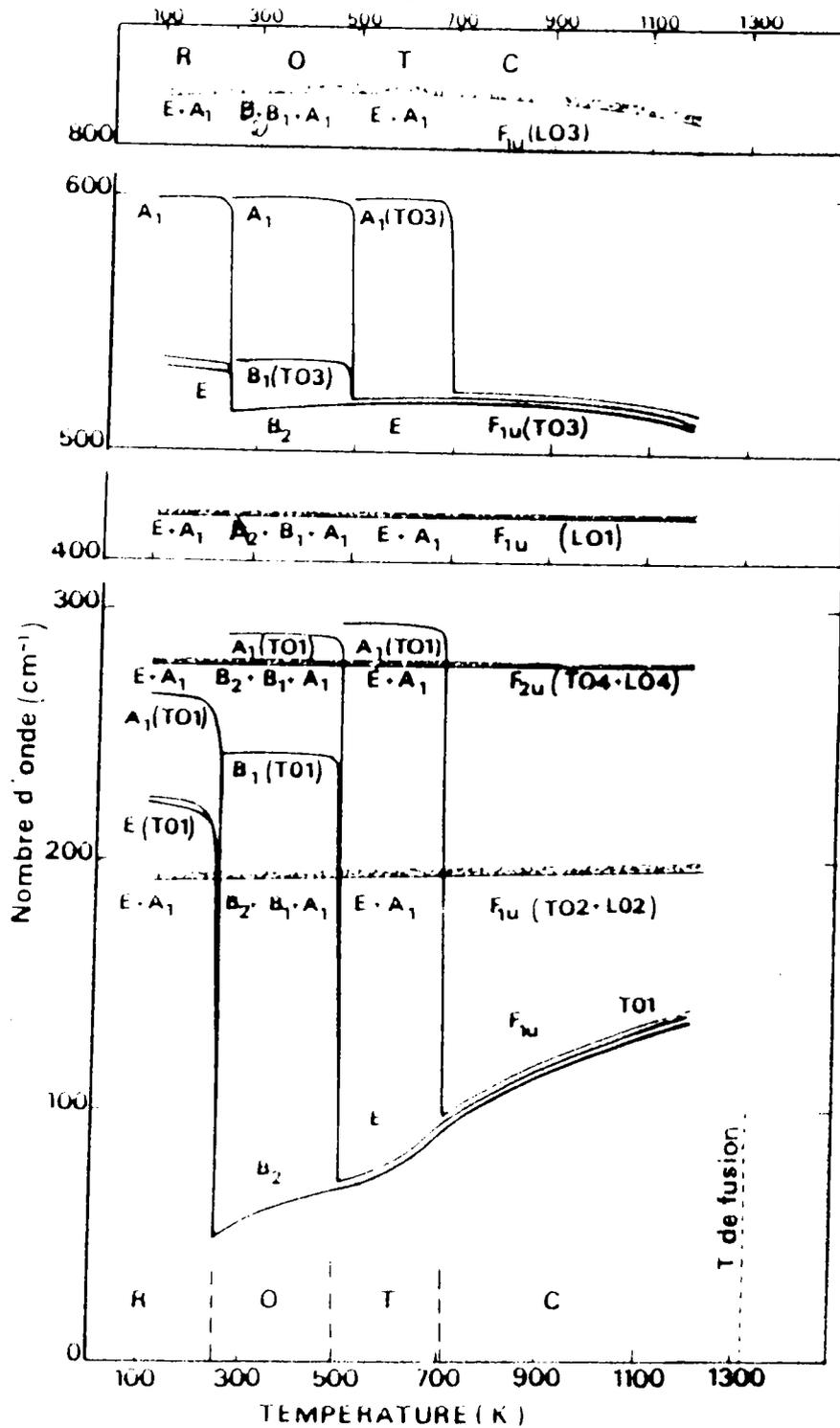


Fig 3-3 : Comportement global des différents modes optiques à travers les transitions de phase successives dans KNbO_3 , obtenu par différentes techniques : diffusion Raman, spectroscopie infrarouge et diffusion inélastique de neutrons (M.D Fontana et al 1984)

cubique est constitué de deux composantes dures de symétries B_1 et A_1 , polarisées respectivement selon les axes $[\bar{1}01]$ et $[101]$, et d'une composante molle de symétrie B_2 polarisée selon l'axe $[010]$.

La fréquence $B_2(TO_1)$ décroît continuellement avec la température alors que les modes A_1 et B_1 sont stables à des fréquences voisines de 280 cm^{-1} et 250 cm^{-1} respectivement, pratiquement indépendantes de la température.

A la transition O-R, la dernière composante du mode ferroélectrique $B_2(TO_1)$ se stabilise brusquement dans la phase R, les trois composantes du mode (TO_1) sont dures : le mode double E à (229 cm^{-1}) et le mode A_1 à (264 cm^{-1}) .

Le mode $F_{1u}(TO_1)$ apparaît très polaire, au vu de la différence entre les composantes TO_1 et LO_1 , et par suite semble relié au mécanisme des transitions de phase FE successives qui surviennent dans KNbO_3 .

B-c. Comparaison entre la constante diélectrique expérimentale : $\xi(\text{exp})$ et celle du réseau $\xi(\text{res})$

Sur la figure 3-4, nous comparons en fonction de la température les valeurs mesurées de la constante diélectrique : $\xi(\text{exp})$ et les valeurs calculées à partir de la relation de L-S-T et appelée $\xi(\text{res})$: constante diélectrique du réseau.

Ces différentes mesures de $\xi(\text{exp})$ ne concernent que la direction molle $[010]$, en raison de sa connection avec l'apparition des transitions de phase successives de KNbO_3 .

Ces mesures de la constante diélectriques, ont été effectuées par différents auteurs : Yanovskii (1980) dans la phase cubique, Handerek et al (1979) dans la phase quadratique et Wiesendanger (1974) dans la phase orthorhombique.

Ainsi, on a choisi les valeurs mesurées $\xi(\text{exp})$ qui ont été déterminées pour des fréquences supérieures aux résonances piézoélectriques, pour mieux comparer aux valeurs de la constante diélectrique du réseau, calculée à l'aide de la relation de Lyddane-Sachs-Teller (L-S-T) par (Fontana 1984).

$$\xi_{\alpha}(\omega = 0) = \xi_{\alpha}(\text{res}) = \xi_{\alpha}(\infty) \prod_j \frac{\omega_{(LOj)\alpha}^2}{\omega_{(TOj)\alpha}^2} \quad (3-1)$$

où α désigne la direction particulière, le long de laquelle a été calculée la constante diélectrique.

$\xi_{\alpha}(\infty)$ constitue la constante diélectrique optique le long du même axe α

Les phonons TO_j et LO_j sont ceux déduits des mesures de spectroscopie neutronique, Raman et Infrarouge par M. Fontana. $\xi_{\alpha}(\infty)$, pris comme le carré de l'indice de réfraction n , a été mesuré par Wiesendanger (1970) en fonction de la température.

La constante diélectrique du réseau $\xi(\text{res})$ subit une décroissance nette quand la température augmente, en raison de l'augmentation de la fréquence du mode mou avec la température. Ainsi $\xi(\text{res})$ ne peut expliquer les quasidivergences de $\xi(\text{exp})$ observées en certains points de transition. Par conséquent $\xi(\text{res})$ et par suite le mode TO_1 ne peut être lié directement au déclenchement des transitions de phase successives présentées par KNbO_3 .

En effet, la constante diélectrique du réseau correspond à la valeur de la constante diélectrique $\xi(\omega)$ obtenue pour des fréquences de l'ordre de 10^{12}Hz . Elle ne tient compte que des contributions phononiques et électroniques.

La constante diélectrique expérimentale $\xi(\text{exp})$ peut dépendre des relaxations, de l'existence d'un désordre, de la présence d'impuretés ou de défauts, en plus des contributions phononique et électronique.

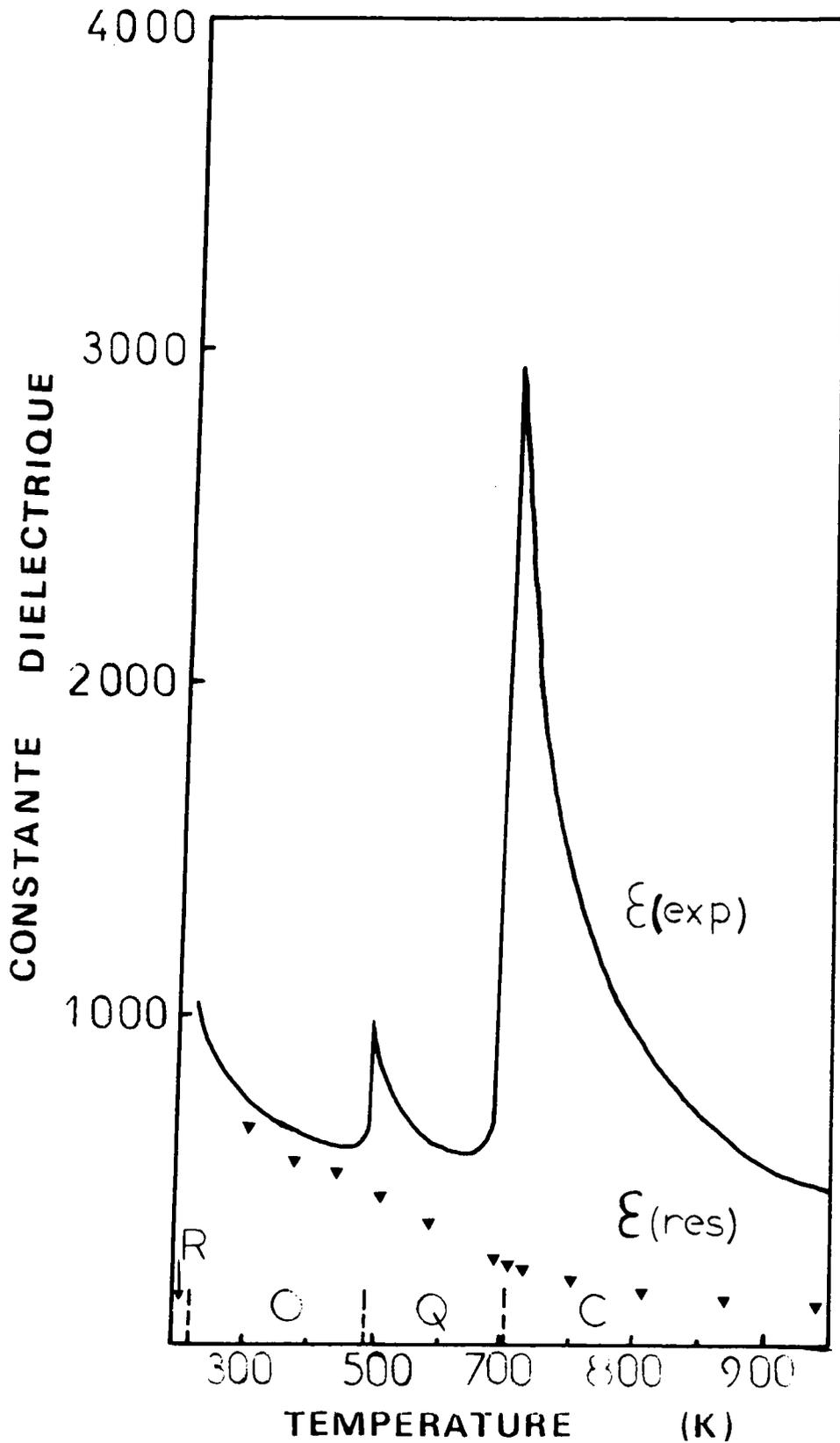


Fig 3-4 : Comparaison en fonction de la température de la constante diélectrique expérimentale (trait continu) le long de la direction molle, mesurée par : Yanovskii (1980) dans la phase C, Handerek et al (1979) dans la phase Q et Wiesendanger(1974) dans la phase O et celle du réseau (triangle) déduite par M.D Fontana et al (1984) (eq.3-1).

La figure 3-4 révèle un désaccord important entre les valeurs expérimentales $\xi(\text{exp})$ et calculées $\xi(\text{res})$, en particulier dans les phases cubique et quadratique.

Cet écart entre $\xi(\text{exp})$ et $\xi(\text{res})$ augmente considérablement lorsque les transitions C-Q et Q-O sont approchées. Par contre, il devient plus faible dans la phase O jusqu'à s'annuler pratiquement à la transition O-R.

Par conséquent, des résonances supplémentaires basse fréquence dont dépend $\xi(\text{exp})$ pourraient se manifester par l'existence d'un pic central dans les expériences usuelles de spectroscopie.

B-d. Le mécanisme des transitions de phase de KNbO_3 en question

Dans le cadre de l'hypothèse d'un modèle displacif de transition de phase, les résultats obtenus pour KNbO_3 présentent un certain nombre de paradoxes. On note tout d'abord que la fréquence du mode mou ne tombe pas à zéro, quelle que soit la phase considérée.

On reporte sur la figure 3-5, les valeurs déduites des mesures infrarouges par M.D. Fontana et al (1984) $\omega_s^2(\text{IR})$, en fonction de la température .

On remarque que dans la phase cubique ω_s^2 suit un comportement linéaire et peut être extrapolée à la valeur zéro pour une température proche de celle de T_3 correspondant à la dernière transition, soit la transition O-R. Cependant, dans les phases Q et O le comportement de ω_s^2 dévie légèrement de cette loi linéaire. Si on se réfère à la dépendance en température dans la phase cubique, le mode mou ne devrait induire que la seule transition directe fictive C-R.

On décrit sur la fig. 3-6 la dépendance en température du rapport $\gamma(\text{IR})/\omega_s(\text{IR})$ de l'amortissement sur la fréquence du mode mou, déduits par spectroscopie infrarouge par M.D. Fontana et al (1984).

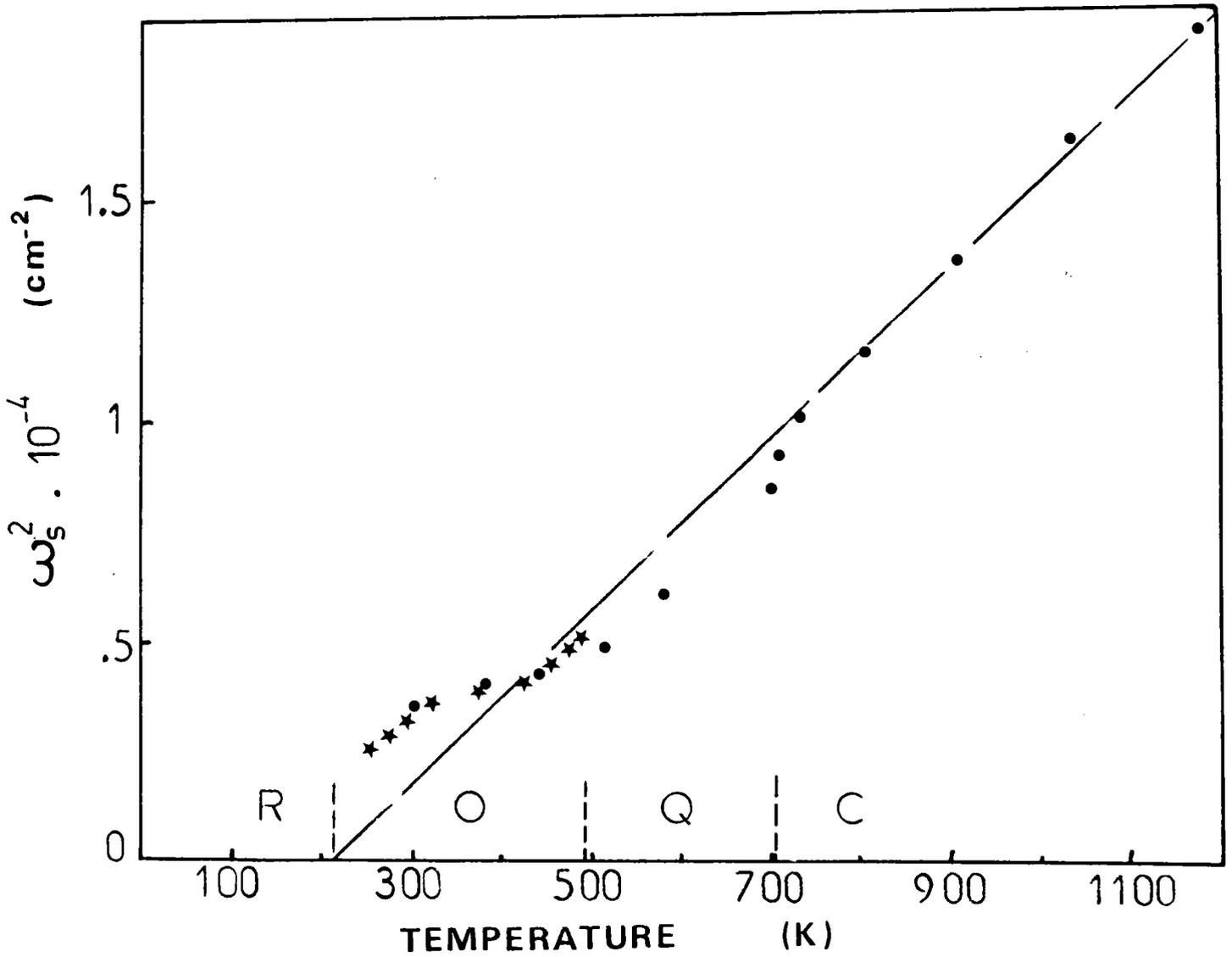


Fig 3-5 : Dépendance en température du carré de la fréquence ω_s^2 (cercle plein) du mode mou déduit des mesures infrarouges par M.D Fontana et al (1984). Les étoiles correspondent aux résultats de Quittet et al (1981). La ligne en pointillés provient d'une extrapolation linéaire des valeurs obtenues dans la phase cubique.

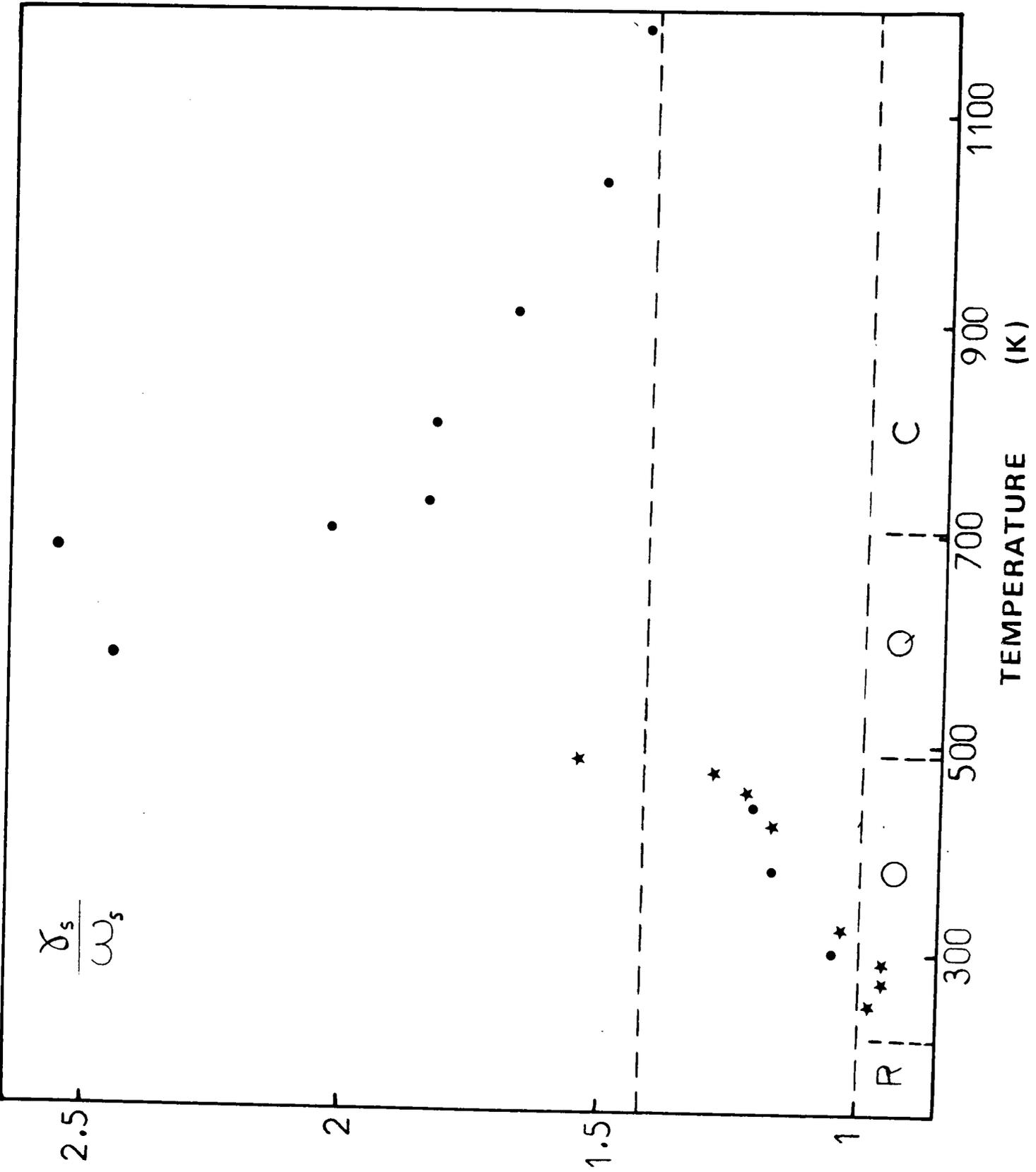


Fig 3-6 : Dépendance en température du rapport $\gamma_{\infty}/\omega_{\infty}$ (cercle plein) déduit des mesures infrarouges par M.D Fontana et al (1984). Les étoiles correspondent aux résultats Raman dans la phase orthorhombique, obtenus par Quittet et al (1981).

On constate que le mode mou est sous amorti $\gamma(IR)/\omega_s(IR) < 1$ à partir de la transition O-R jusqu'à la température ambiante. Par contre il est suramorti $\gamma(IR)/\omega_s(IR) > \sqrt{2}$ dans la phase cubique.

Dans la phase quadratique, le mode mou est considéré comme hyperamorti $\gamma(IR)/\omega_s(IR) > 2$ ainsi qu'au voisinage immédiat de la transition C-Q.

Le comportement de $\gamma(IR)/\omega_s(IR)$ en fonction de la température présente une très nette divergence par valeurs croissantes ou décroissantes. Par contre ce rapport décroît au voisinage de la transition O-R.

On reporte également sur la figure 3-7, les valeurs de la fréquence du mode mou et de son amortissement déduites par spectroscopie infrarouge (I.R.) et hyper-Raman (H.R) par H. Vogt et al (1986).

On note d'abord le comportement de ces différents paramètres en dépendance de la température dans cette phase cubique. On constate un net désaccord, surtout entre les valeurs de la fréquence, déduites de ces deux techniques (I.R et H.R).

La fréquence du mode mou ω_s (I.R) varie de 98 cm^{-1} jusqu'à 113 cm^{-1} , alors que ω_o (H.R) varie de 27 cm^{-1} jusqu'à 54 cm^{-1} . L'amortissement γ (I.R) varie de 180 cm^{-1} jusqu'à 195 cm^{-1} , alors que γ (H.R) varie de 190 cm^{-1} jusqu'à 206 cm^{-1} .

On constate que le rapport $\gamma(HR)/\omega_o(HR)$ de l'amortissement sur la fréquence du mode mou, déduits par spectroscopie Hyper-Raman, dans la phase cubique, peut atteindre la valeur 7. Par suite le mode mou correspond davantage à un relaxateur qu'à un oscillateur dont la description peut être considérée comme uniquement phénoménologique, sans concevoir de signification physique précise à ω_o (H.R) et γ (H.R).

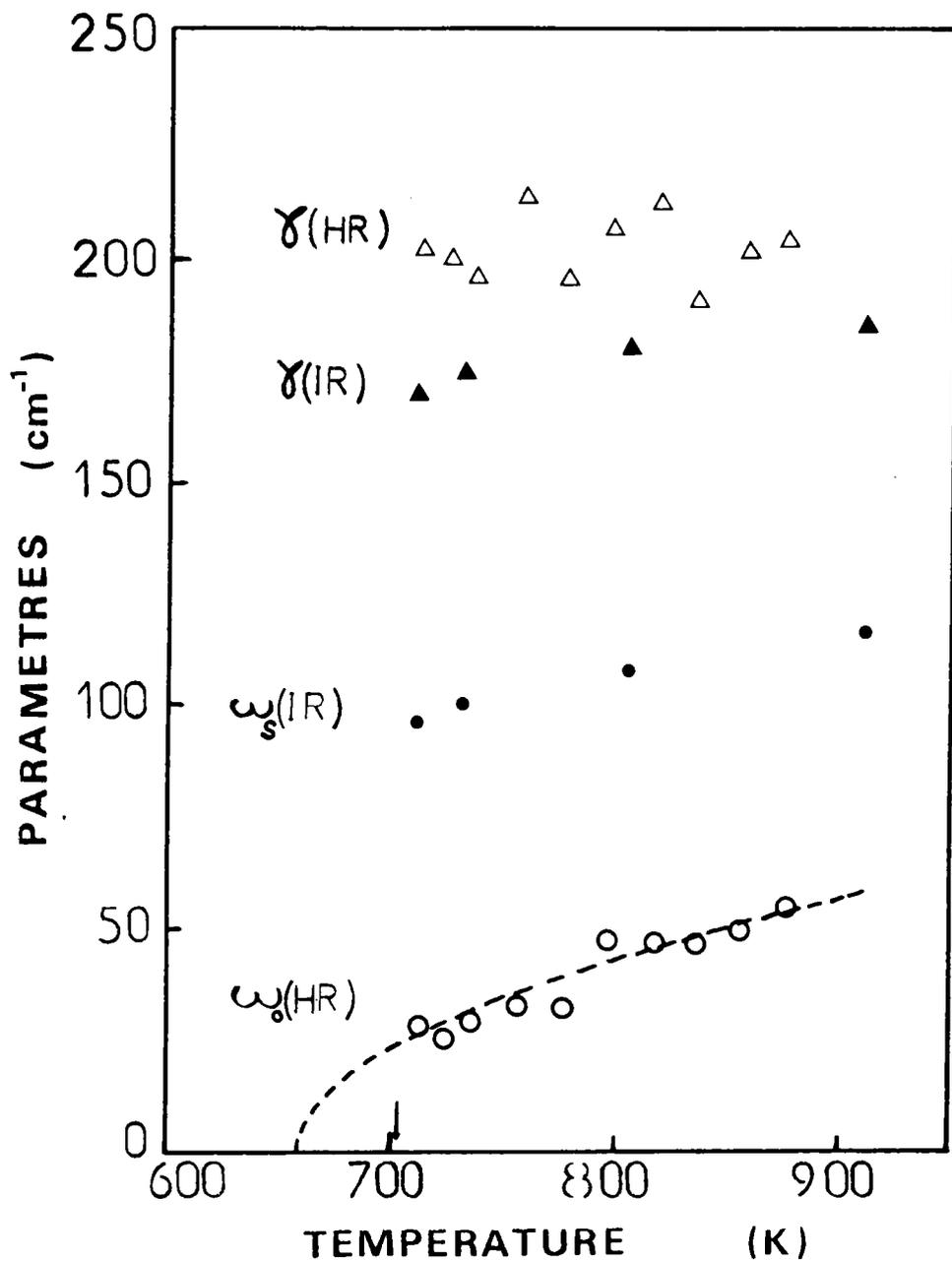


Fig 3-7 : Dépendance en température de la fréquence et de l'amortissement du mode mou. Les cercles et les triangles blancs correspondent respectivement à la fréquence ω_0 (HR) et à l'amortissement γ (HR) déduits des mesures hyper-Raman par Vogt et al (1986), tandis que les cercles et les triangles pleins correspondent aux résultats ω_s (IR) et γ (IR) déduits des mesures infrarouges par M.D.Fontana et al (1984)

C - BUT DE NOTRE ETUDE

Notre but est d'éclaircir la situation à basse fréquence afin de compléter les travaux antérieurs et de lever un certain nombre de contradictions.

Pour cela on a effectué des expériences de diffusion Raman (Normal), en fonction de la température, à partir de la température ambiante, en se focalisant sur la partie basse fréquence ($\omega < 150 \text{ cm}^{-1}$) du spectre et sur le comportement au voisinage des transitions de phase.

Notre but est :

1°) d'interpréter le spectre Raman basse fréquence obtenu en fonction de la température essentiellement dans la phase orthorhombique sur KNbO_3 .

2°) de présenter un modèle permettant d'analyser le profil de raies à basse fréquence et de comparer les résultats obtenus par différentes techniques : (spectroscopie Raman, hyper-Raman, infrarouge et mesures diélectriques).

3°) d'expliquer le mécanisme des transitions de phase présentées par ce composé.

CHAPITRE IV

MESURES DE LA DIFFUSION RAMAN A BASSE FREQUENCE

DANS KNbO_3

A - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on présente nos résultats obtenus en diffusion Raman.

Après avoir montré à température ambiante l'effet de la polarisation prouvant le caractère monodomaine de notre échantillon de KNbO_3 .

On décrit l'évolution du spectre Raman en fonction de la température, dans la direction molle vers la transition orthorhombique - Quadratique d'autre part vers la transition Quadratique - Cubique, on se focalise essentiellement sur l'étude du spectre à basse fréquence, afin de suivre le comportement d'un éventuel pic central et du mode mou.

B - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nos expériences de diffusion Raman ont été effectuées sur un spectromètre à double monochromateur Spex équipé d'un compteur de photon avec un photomultiplicateur (RCAC 3104) refroidi par effet Peltier.

Le système est automatisé et l'acquisition des données est assurée au moyen du microprocesseur DATAMATE.

L'échantillon était excité par la raie rouge : 6328 Å d'un laser à He-Ne (de puissance 90 mw) (Laser type Spectra Physics).

Pour nos mesures à haute température, l'échantillon a été placé dans un four à contrôle automatique de température qui est détectée par un thermocouple chromel-Alumel localisé à proximité de l'échantillon.

L'ensemble du système est disposé dans la géométrie de diffusion conventionnelle à 90° (figure 4.1).

C - OBJET DES EXPERIENCES

Antérieurement à notre étude, plusieurs auteurs ont effectué des expériences de diffusion Raman dans les différentes phases présentées par KNbO_3 (T. Fukumoto et al 1975, D.G. Bozinis, J.P. Hurrell 1976, A.M. Quittet et al 1976 et M.D. Fontana et al 1984).

Cependant, dans notre présent travail, on focalise notre attention sur l'étude à basse fréquence de la diffusion Raman dans les phases orthorhombique, quadratique et au voisinage de la transition de phase quadratique-cubique.

Nos expériences, en phase orthorhombique ont été réalisées sur un cristal monodomaine. Notre but essentiel consiste en la caractérisation des spectres à la température ambiante, afin d'observer le caractère monodomaine prouvé par les différentes configurations, et par conséquent de justifier l'origine intrinsèque du pic central

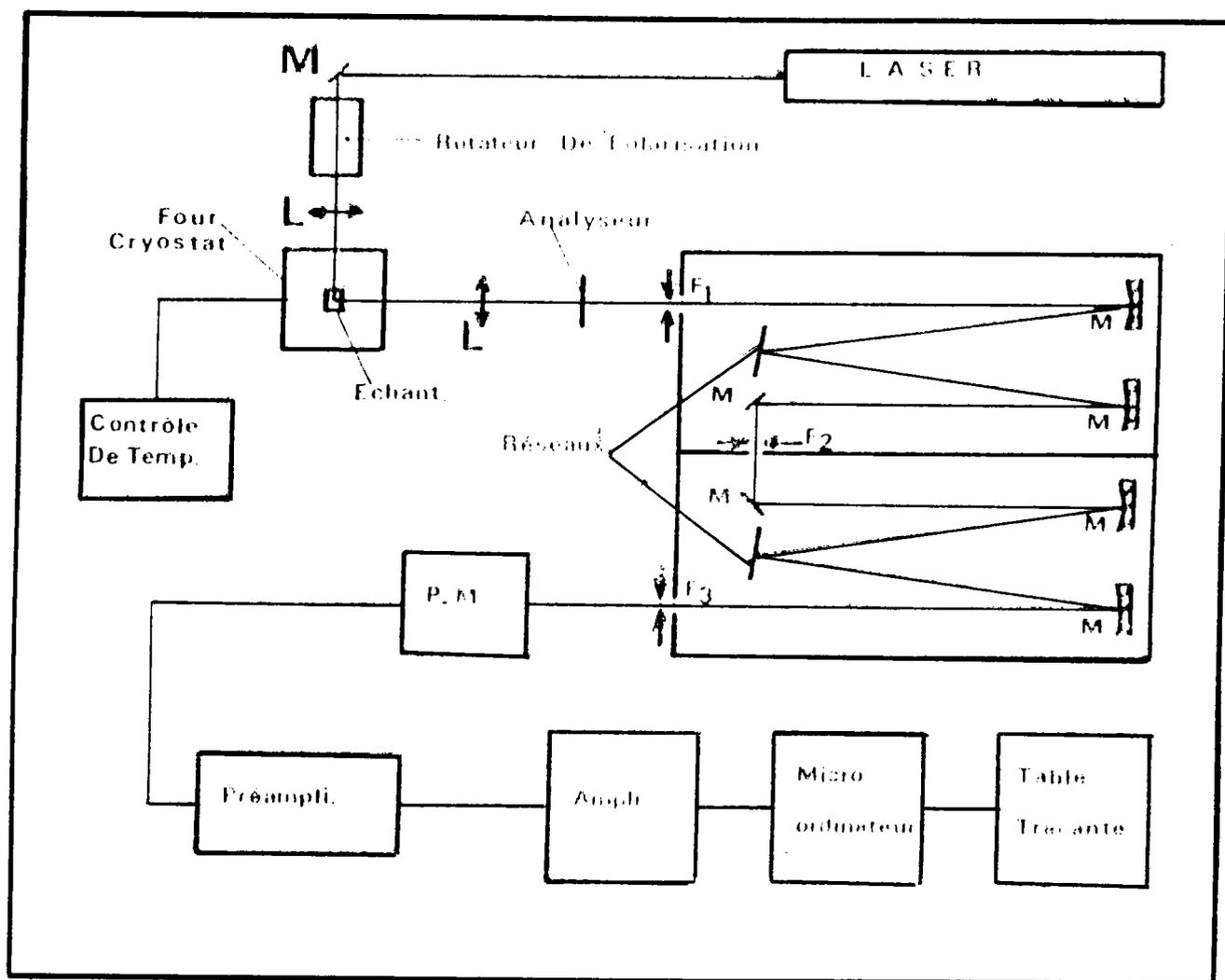


Fig 4-1 : Schéma de principe du spectromètre Raman.

apparaissant dans KNbO_3 lorsqu'on augmente la température.

D - OBSERVATION DES DIFFERENTS SPECTRES A TEMPERATURE AMBIANTE

La décomposition des modes de vibration, au centre de zone suivant les représentations irréductibles s'écrit dans la phase orthorhombique comme il suit :

$$T_{\Gamma} = 5 A_1 (Z) + 5 B_1 (X) + 4 B_2 (Y) + A_2 \quad (4-1)$$

où les lettres entre parenthèses indiquent la direction de polarisation du mode. Trois de ces modes sont acoustiques $A_1+B_1+B_2$, les autres sont tous des modes optiques possédant une activité Raman, avec les tenseurs dérivés de polarisabilité dans le système d'axes orthorhombiques :

$$\alpha(A_1) = \begin{bmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{bmatrix} \quad \alpha(A_2) = \begin{bmatrix} \cdot & e & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$\alpha(B_1) = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad \alpha(B_2) = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \end{bmatrix}$$

A présent, on montre l'effet de la polarisation à température ambiante, ainsi que l'assignation des modes.

Pour cela, on présente sur la figure 4-2, le spectre obtenu dans la configuration géométrique $Z(YZ)X$, pour laquelle seuls les trois phonons $B_2(TO)$ sont attendus. En fait ce spectre est légèrement contaminé par des raies, généralement moins intenses provenant de symétries différentes de B_2 .

Cette contamination du spectre par des modes de symétrie normalement interdite avait été également constatée par M.D. Fontana et A.M. Quillet dans leurs propres spectres.

Elle peut être provoquée par de légères désorientations du

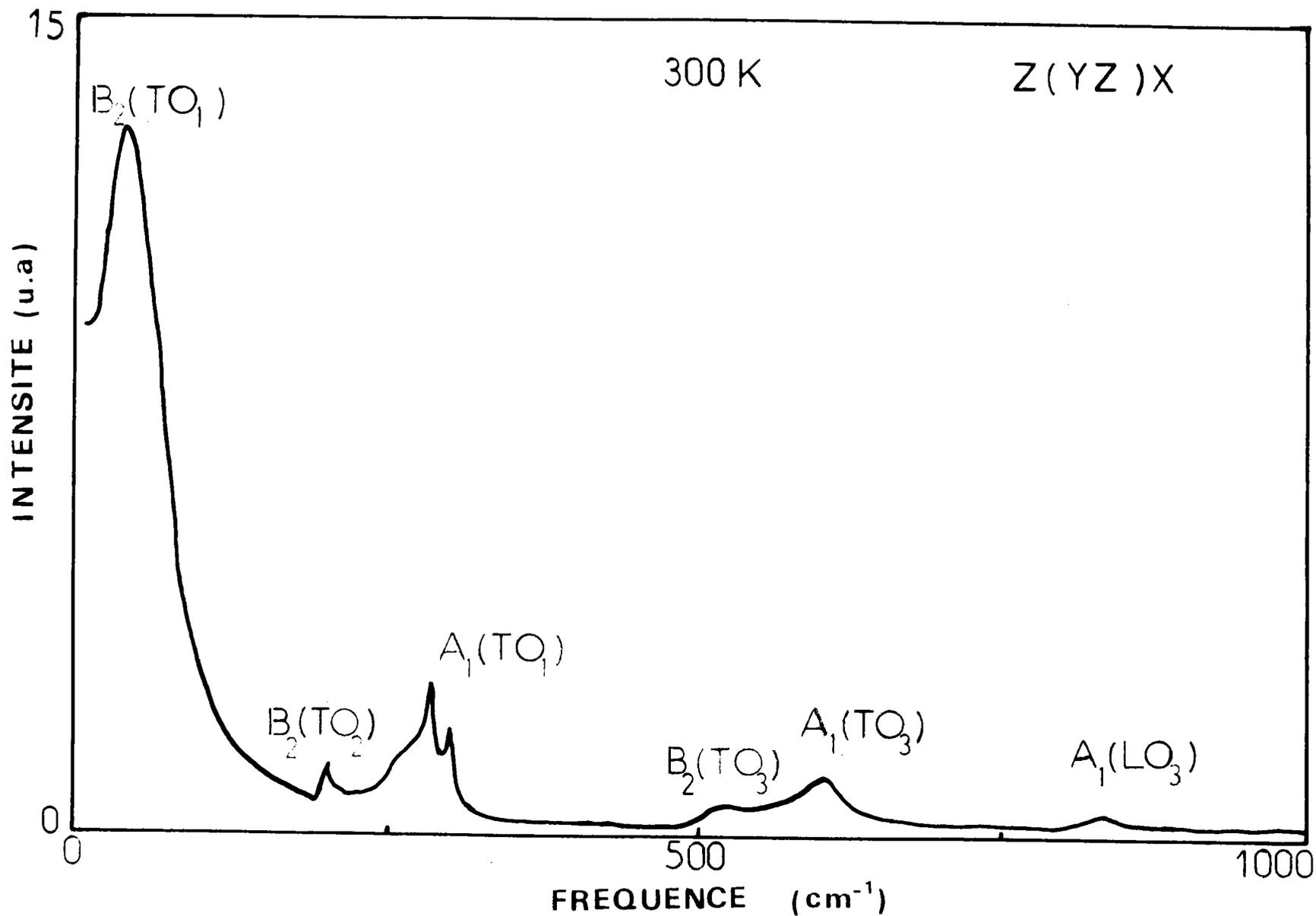


Fig 4-2 : Spectre Raman associé aux phonons B₂(TO) à température ambiante.

polariseur et de l'analyseur , mais surtout par une dépolarisation partielle du signal dans le cristal due à la biréfringence importante de celui-ci (M.D. Fontana et al 1984).

Ce spectre (figure 4-2) présente des raies $B_2(TO)$ situées autour de 41 cm^{-1} , 198 cm^{-1} et 514 cm^{-1} correspondant respectivement à $B_2(TO_1)$, $B_2(TO_2)$ et $B_2(TO_3)$. Les autres pics observés sont ceux provenant des autres symétries, principalement A_1 .

L'élément essentiel de ce spectre, réside dans la présence de la raie très intense $B_2(TO_1)$, à basse fréquence à température ambiante. Cette raie porte par conséquent et de loin la plus importante force d'oscillateur.

Les raies situées à des fréquences supérieures à 150 cm^{-1} ne montrent pas de changement notable avec la température comme le montre la figure 3-3.

On se focalisera par conséquent sur la dépendance en température de la raie $B_2(TO_1)$ reportée plus loin sur les figures 4-5, 4-6 et 4-7. Sur la figure 4-3 est représenté le spectre obtenu dans la configuration $Z(XZ)Y$, pour laquelle seuls les modes $B_1(TO)$ sont attendus. Pour la même raison évoquée plus haut, on retrouve également sur ce spectre des modes de symétrie différente de celle de B_1 .

Ce spectre présente des raies $B_1(TO)$ situées autour de 193 cm^{-1} , 262 cm^{-1} , 273 cm^{-1} et 530 cm^{-1} correspondant respectivement à $B_1(TO_2)$, $B_1(TO_1)$, $B_1(TO_4)$ et $B_1(TO_3)$. La caractéristique de ce spectre réside dans l'absence complète de raie basse fréquence pour $\omega < 180 \text{ cm}^{-1}$; ainsi, on note la chute brusque de la raie Rayleigh, sa largeur n'excédant pas 8 cm^{-1} .

Sur la figure 4-4 est représenté le spectre obtenu sur un cristal polydomaine. Le changement de configuration, donc de polarisation est sans effet considérable sur ce spectre.

Ce spectre comporte à très basse fréquence une raie qui correspond

à $B_2(TO_1)$ déjà observé dans le spectre de la figure 4-2 ; elle est relativement beaucoup moins intense ici. On note également la présence de différentes raies provenant de différentes symétries : A_1 , A_2 , B_1 et B_2 .

Le mode $B_1(TO_1)$ (figure 4-3) issu du mode initial $F_{1u}(TO_1)$ triplement dégénéré dans la phase cubique, se durcit dans la phase orthorhombique à une fréquence 260 cm^{-1} (voir figure 3-3). Par conséquent, cette configuration $Z(XZ)Y$ sera appelée la configuration dure. A l'opposé la configuration $Z(YZ)X$ où a été observé le phonon $B_2(TO_1)$ qui s'amollit avec la température, sera appelée la configuration molle.

Les deux spectres mesurés dans les deux configurations suivantes : molle $Z(YZ)X$ et dure $Z(XZ)Y$, sont nettement différents. Par conséquent ceci révèle l'effet important de la polarisation de la lumière ; on peut donc en déduire à posteriori le caractère monodomaine de l'échantillon dans la phase orthorhombique. Ceci constitue un moyen est un effet extrêmement sensible pour détecter l'existence de domaines qui provoquent la rupture des règles de sélection et un élargissement notable de la diffusion élastique. Cet élargissement provient du fait que la condition de diffusion $K_i - K_f$ (vecteurs d'onde de la lumière incidente et diffusée) est différente selon le domaine.

Par ailleurs le caractère monodomaine du cristal $KNbO_3$, nous permet de mener à bien l'analyse de nos résultats dans cette phase orthorhombique.

On note qu'aucune comparaison d'intensité entre ces deux spectres (figures 4-2, 4-3) ne peut être effectuée, puisque les deux configurations géométriques : $Z(YZ)X$ et $Z(XZ)Y$ utilisées nécessitent de tourner le cristal autour de l'axe Z .

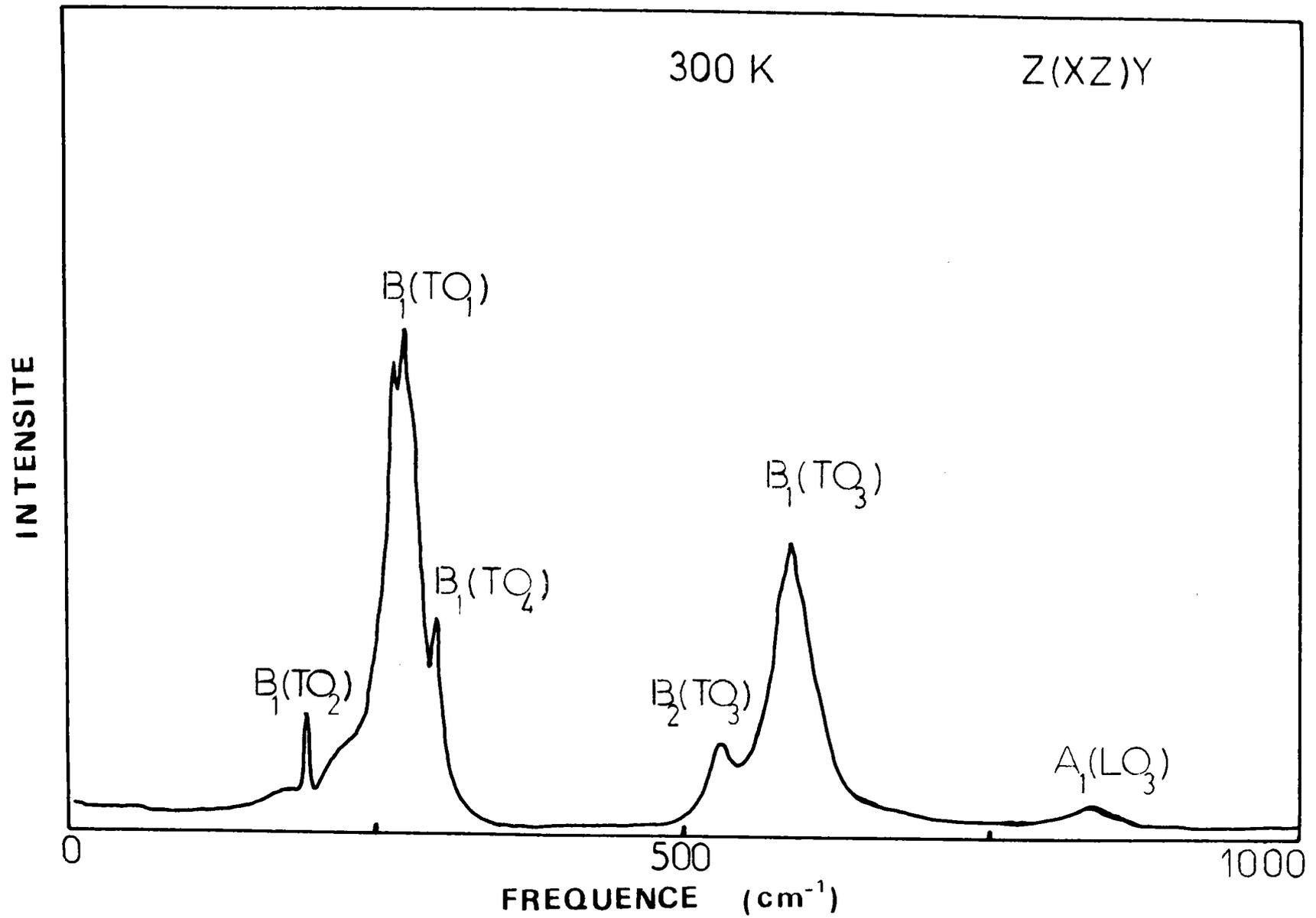


Fig 4-3 : Spectre Raman associé aux phonons $B_1(TO)$ à température ambiante.

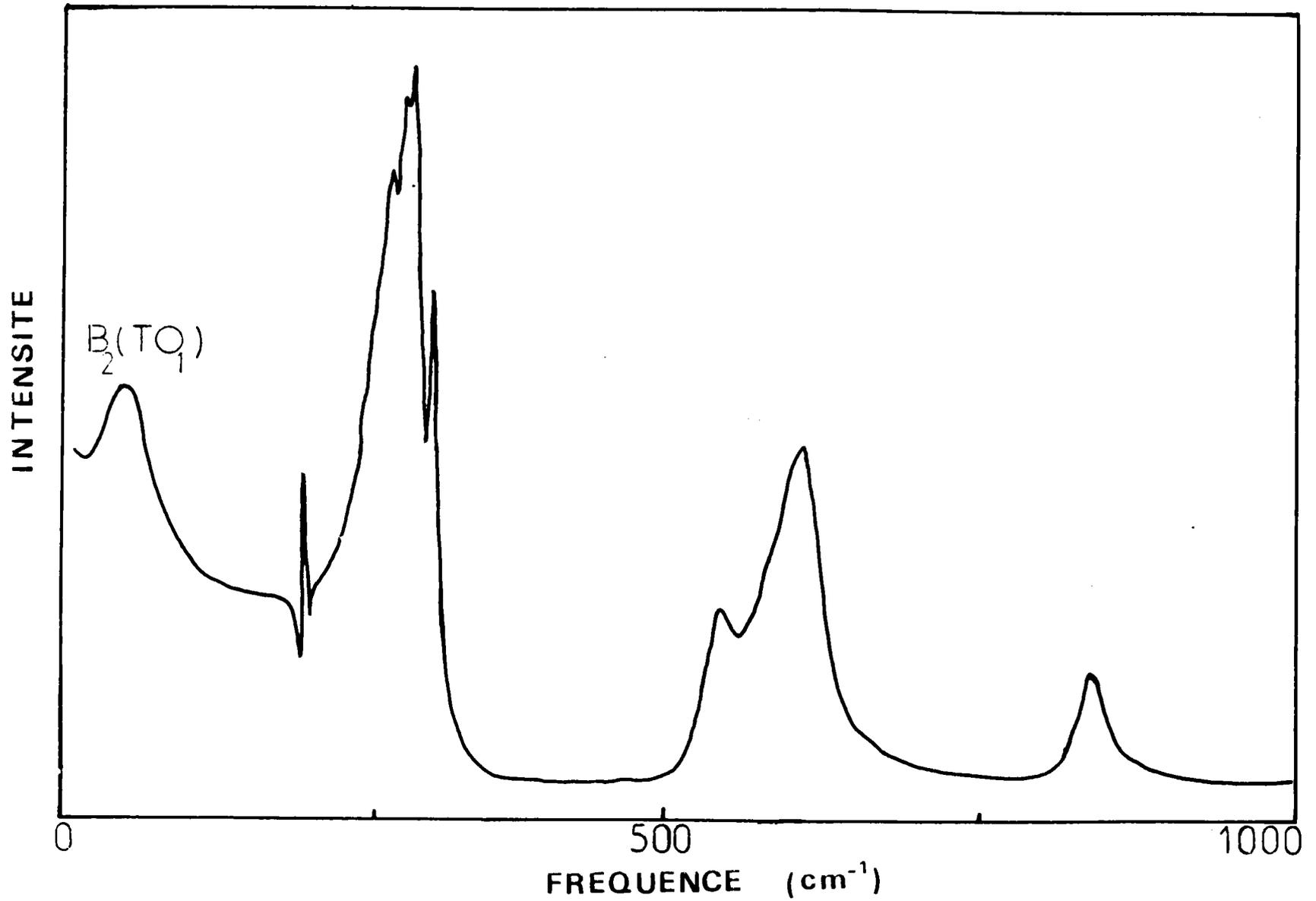


Fig 4-4 : Spectre Raman mesuré sur un cristal polydomaine à température ambiante.

E - EVOLUTION EN TEMPERATURE VERS LA TRANSITION ORTHORHOMBIQUE- QUADRATIQUE

On décrit l'évolution des spectres en augmentant la température. Ces mesures ne concernent que la direction molle Z(YZ)X correspondant aux phonons $B_2(TO)$. De plus on se focalise ici essentiellement sur la région basse fréquence ($-150\text{cm}^{-1} < \omega < 150\text{cm}^{-1}$) ($\omega < 0$ diffusion anti-Stokes, $\omega > 0$ diffusion Stokes).

Sur la figure 4-5, on présente les spectres mesurés aux températures 300, 353 et 433K.

La raie observée à l'ambiante correspond au phonon $B_2(TO_1)$ et présente un maximum autour de 41cm^{-1} , avec une dissymétrie du côté basse fréquence, qui s'accroît avec la température. On observe ainsi un déplacement lent du maximum du pic observé vers les basses fréquences et une augmentation notable de sa largeur à mi-hauteur, traduisant l'augmentation de son amortissement sous l'effet de la température.

Par suite au-dessus de 430K, une diffusion quasi-élastique est clairement détectée, entre la diffusion Rayleigh d'une part et la diffusion inélastique due au mode mou $B_2(TO_1)$ d'autre part. Ces trois contributions peuvent-être distinguées par le changement de pente ; en effet la diffusion Rayleigh est très étroite et n'excède pas 10cm^{-1} dans la gamme de température couvrant la phase orthorhombique. Ensuite on distingue la diffusion quasiélastique beaucoup plus large en fréquence et enfin la diffusion inélastique Raman du mode $B_2(TO_1)$ qui se superpose sur cette dernière. Sur la figure 4-6, on continue à suivre l'évolution du spectre jusqu'au voisinage de la transition orthorhombique-Quadratique 495 K.

On constate que la contribution de la diffusion quasi-élastique augmente de façon notable et s'élargit davantage de sorte que la raie Raman du mode mou $B_2(TO_1)$, qui lui est superposée devient indiscernable. Par la suite, cette raie disparaît complètement dans la diffusion quasi-élastique, en raison semble-t-il de son amortissement

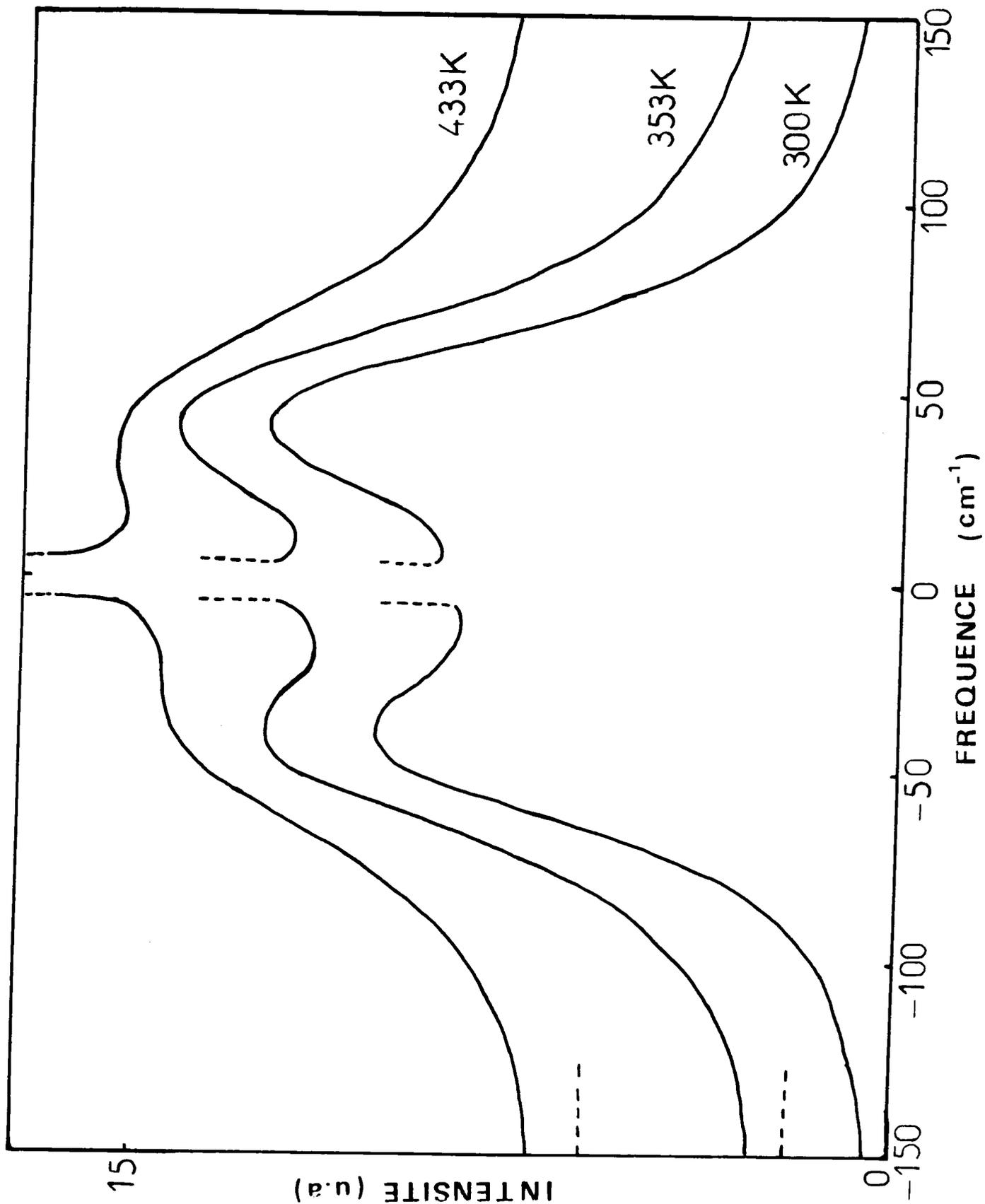


Fig 4-5 : Comportement en température pour les diffusions anti-Stokes et Stokes du spectre correspondant au phonon $B_2(TO_1)$ à basse fréquence, dans la phase orthorhombique.

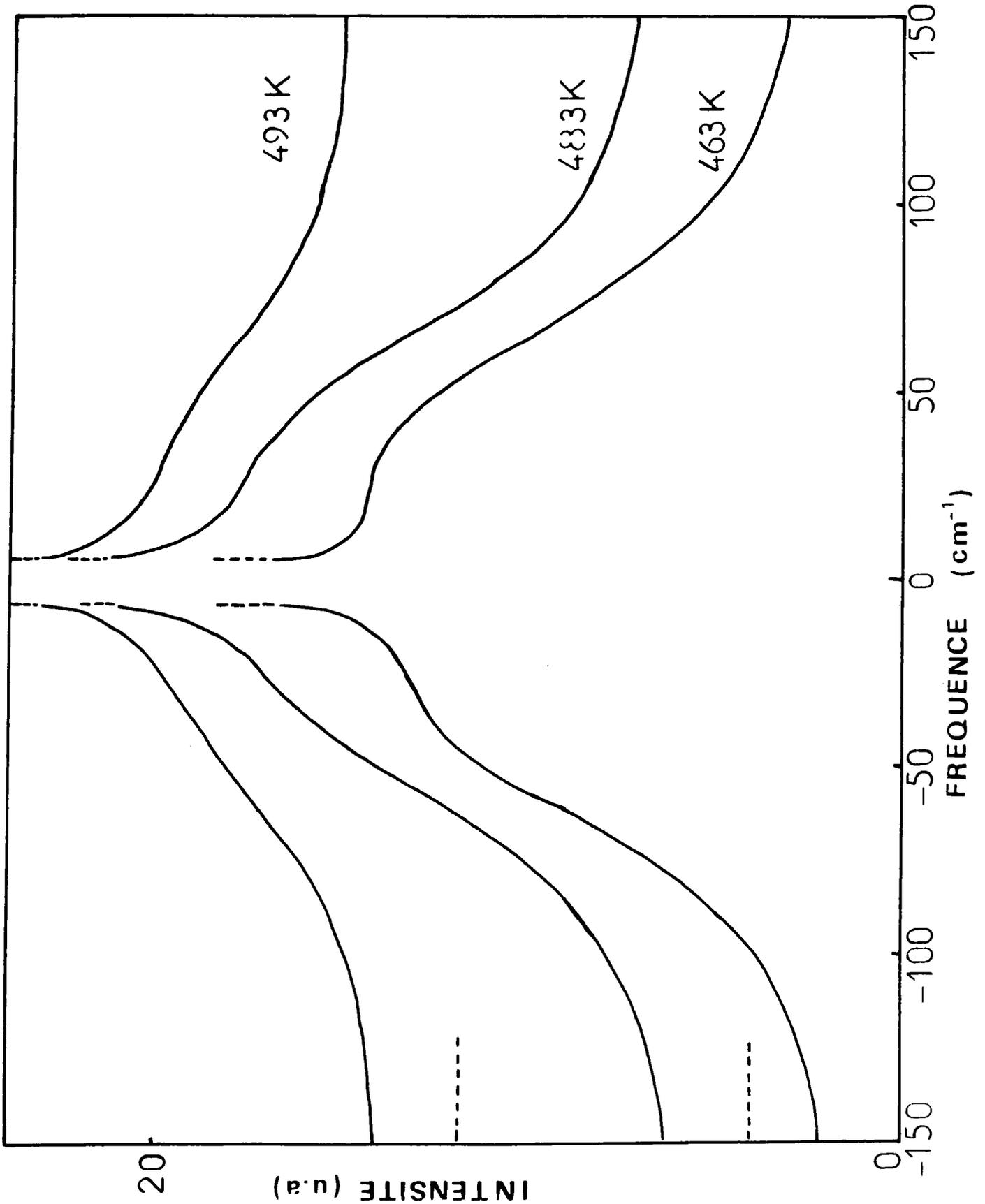


Fig 4-6 : Evolution en fonction de la température du spectre correspondant au phonon $B_2(TO_1)$ basse fréquence au voisinage de la transition O-Q.

qui ramène la position du maximum observé vers les basses fréquences d'une part et d'autre part en raison de sa superposition à la diffusion quasi-élastique suffisamment intense qui l'emporte. Par conséquent leur résultante apparaît sous la forme d'un pic central large, ceci d'autant plus que l'on s'approche de la transition O-Q.

Le spectre présenté sur la figure 4-7 à la température 495K montre un brusque changement par rapport à celui mesuré à la température 493 K (figure 4-6). On note d'abord l'augmentation importante de l'intensité (facteur trois) détectée dans les mêmes conditions expérimentales.

Pour mieux comparer ces deux derniers spectres (à $T = 493\text{K}$ et à $T = 495\text{K}$) on les reporte sur une même échelle (figure 4-8), mais décalés, dans une gamme de fréquence allant de 0 à 400 cm^{-1} . Ces deux spectres mesurés dans les mêmes conditions expérimentales montrent un changement notable et brusque.

A la transition O-Q, la raie observée à 195 cm^{-1} correspondant à B_2 (TO_2) disparaît à $T = 495\text{ K}$. Cette disparition s'explique par une augmentation très appréciable de la diffusion quasiélastique, qui masque cette raie. La structure des raies jusqu'à 300 cm^{-1} est aussi brusquement et complètement modifiée.

Le brusque changement de spectre est en fait provoqué par la transition de phase O - Q.

Cette notable augmentation de la diffusion quasiélastique est due essentiellement à l'apparition de domaines ferroélectriques (domaines à 90° surtout) que l'on ne peut pas dominer à la transition. Cette diffusion s'étale davantage en fréquence et par conséquent le bruit de fond du cristal se trouve augmenté comme on l'observe sur la figure 4-8.

En phase orthorhombique l'existence du pic central (ou diffusion quasiélastique) observé par diffusion Raman apparaît de manière de plus en plus nette en allant vers la transition O - Q. Ce pic central possède un caractère intrinsèque dans cette phase.

En effet, cette diffusion quasi-élastique (pic central) ne peut être causée par la présence de domaines ferroélectriques, en raison de la qualité monodomaine de l'échantillon utilisé dans notre expérience, qui a pu être établie clairement par l'effet de la polarisation de la

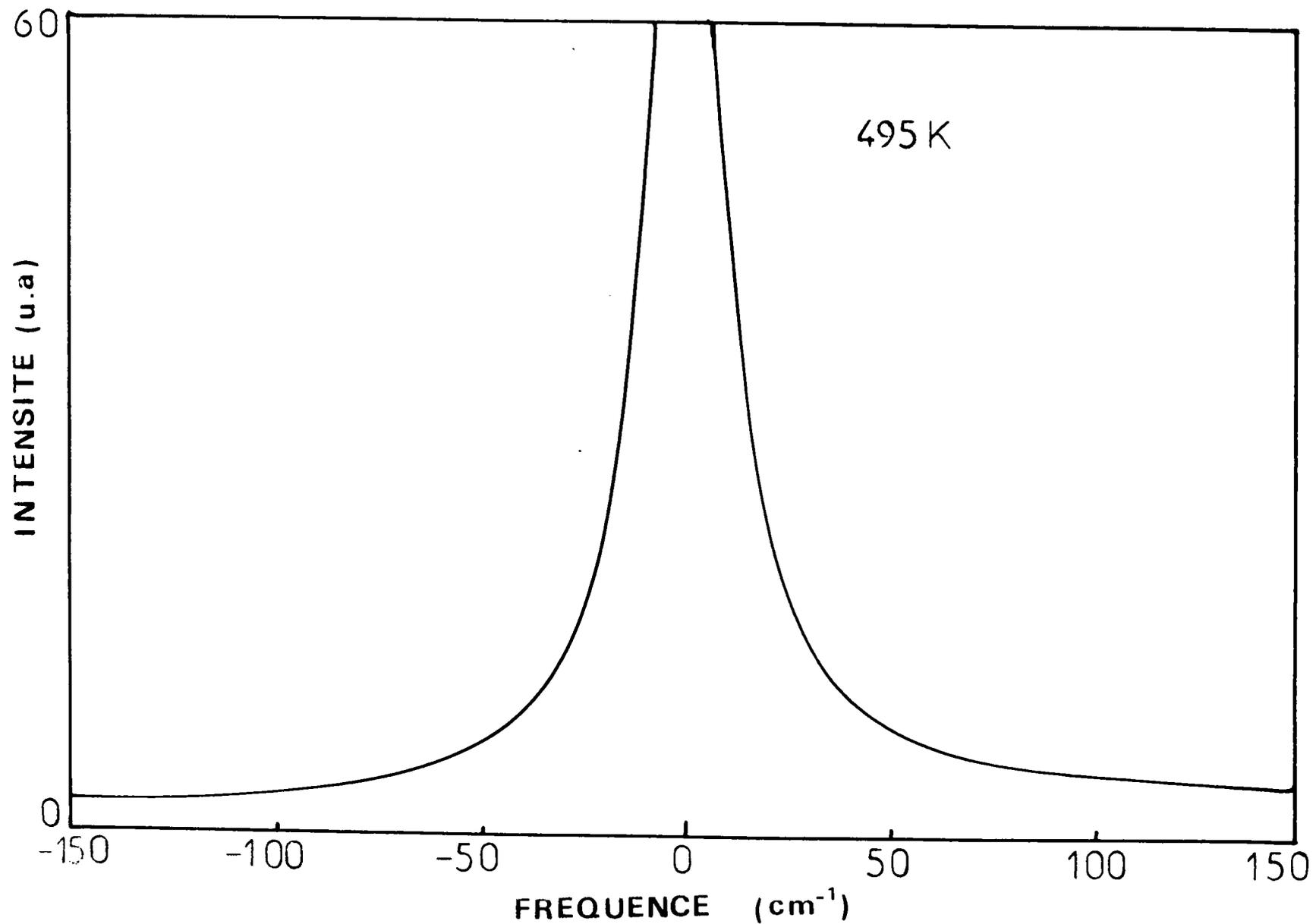


Fig 4-7 : Spectre Raman à basse fréquence mesuré dans la phase Q, juste au dessus de la transition de phase O-Q.

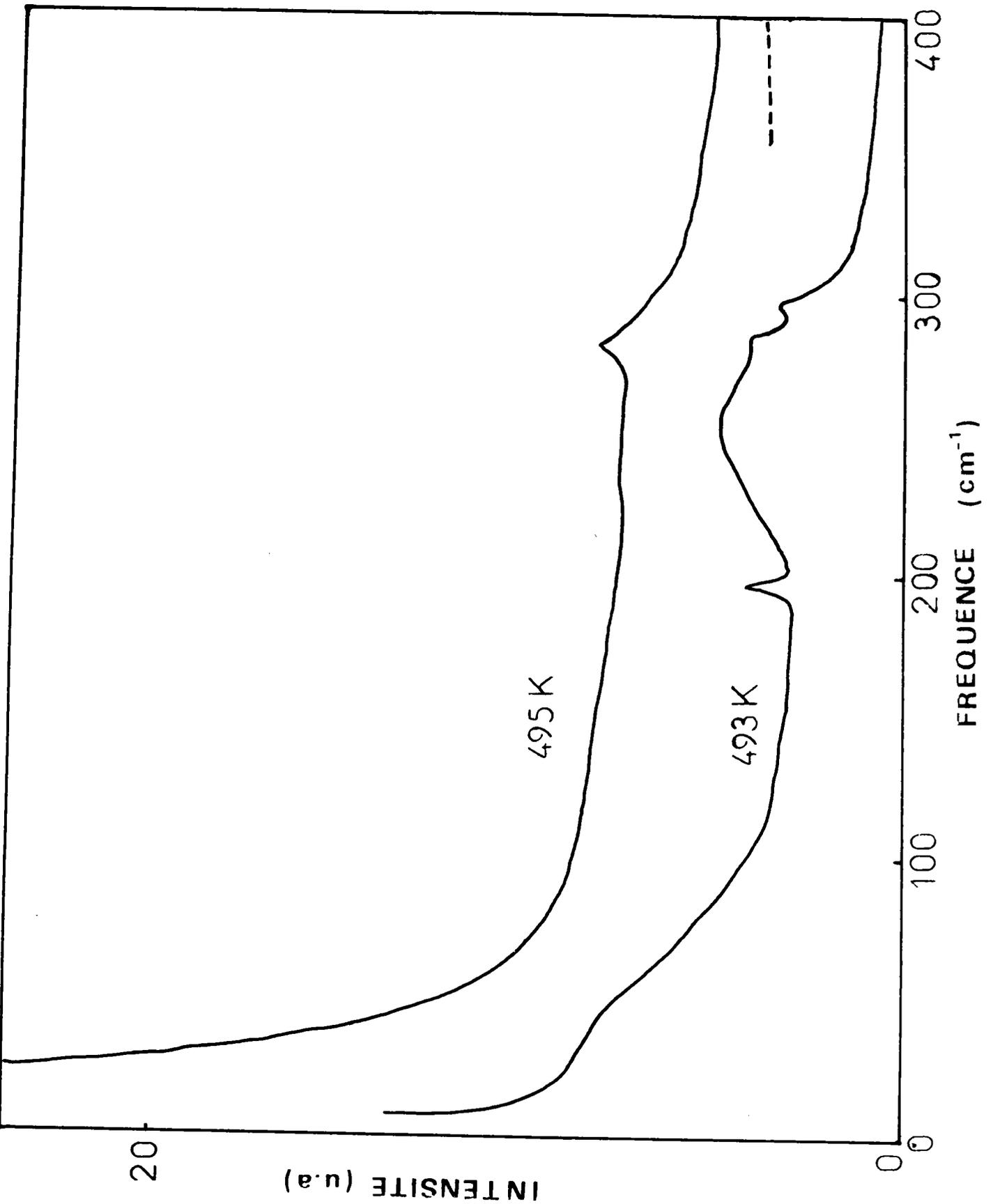


Fig 4-8 : Spectres correspondant à la "direction molle" mesurés de part et d'autre de la transition de phase O-Q.

lumière.

Ce pic central est suffisamment large pour être discerné de la diffusion Rayleigh et de la diffusion inélastique dû au mode mou.

Par conséquent, l'origine dynamique du pic central est nettement prouvée par notre expérience de diffusion Raman.

F - EVOLUTION VERS LA TRANSITION QUADRATIQUE - CUBIQUE

On décrit également l'évolution des spectres en augmentant la température dans la phase quadratique, tout en maintenant les conditions expérimentales identiques à celle du spectre obtenu à température ambiante, dans la direction molle (figure 4 - 2).

Les spectres mesurés aux températures 503 K, 553 K et 613 K sont représentés sur la figure 4 - 9, avec la même ligne de base pour permettre de comparer leurs intensités relatives en fonction de la température, pour toute la gamme de fréquence considérée.

La composante centrale dans cette phase quadratique contient les trois contributions suivantes : la diffusion élastique due aux domaines ferroélectriques, la diffusion quasiélastique et la diffusion inélastique Raman causée par le mode mou.

Quand on augmente la température, l'intensité de cette composante centrale diminue (pour les fréquences inférieures à 50 cm^{-1}), alors que sa largeur apparente à mi-hauteur augmente avec la température. A plus haute fréquence l'intensité augmente avec la température; ceci est dû au processus du deuxième ordre. Les spectres mesurés de part et d'autre de la transition Q - C sont représentés sur la figure 4-10 pour les températures 693 K et 703 K, dans une gamme de fréquence allant de 0 à 400 cm^{-1} .

Ces deux spectres, montrent un changement brusque entre ces deux températures. On constate la disparition de mode situé à 284 cm^{-1} pour $T = 693 \text{ K}$. Cette disparition est accompagnée d'une chute importante de la diffusion quasi-élastique.

Puisque l'intensité est pratiquement constante pour les fréquences supérieures à 150 cm^{-1} , entre 693 K et 703 K, on ne peut invoquer une augmentation de l'absorption lumineuse par le cristal pour expliquer la chute de l'intensité basse fréquence. Cette diminution apporte la preuve supplémentaire que la diffusion quasi-élastique dans la phase

quadratique est principalement due aux domaines ferroélectriques, puisque ces domaines disparaissent dans la phase cubique paraélectrique.

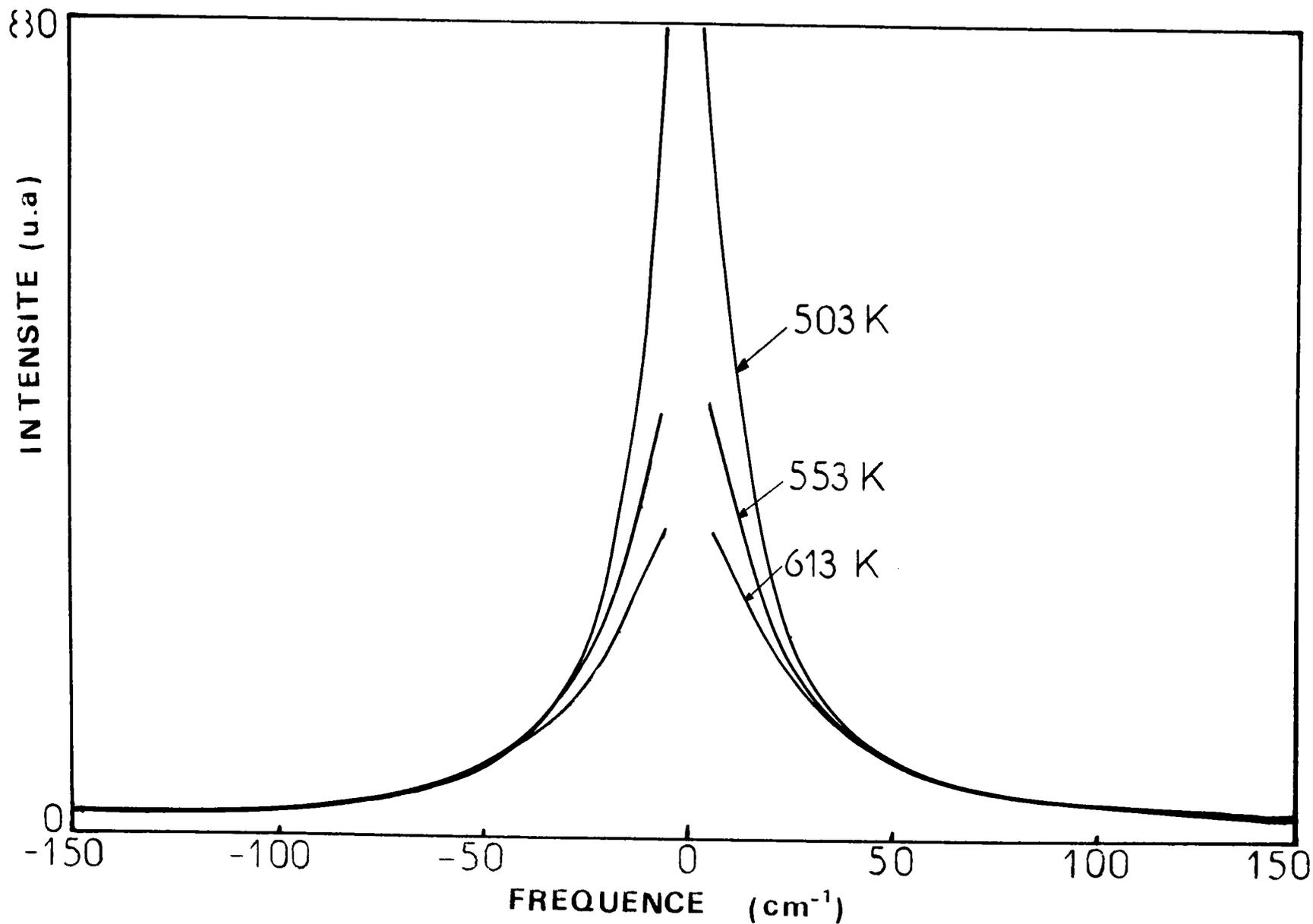


Fig 4-9 : Evolution en température dans la phase Q, du spectre Raman à basse fréquence.

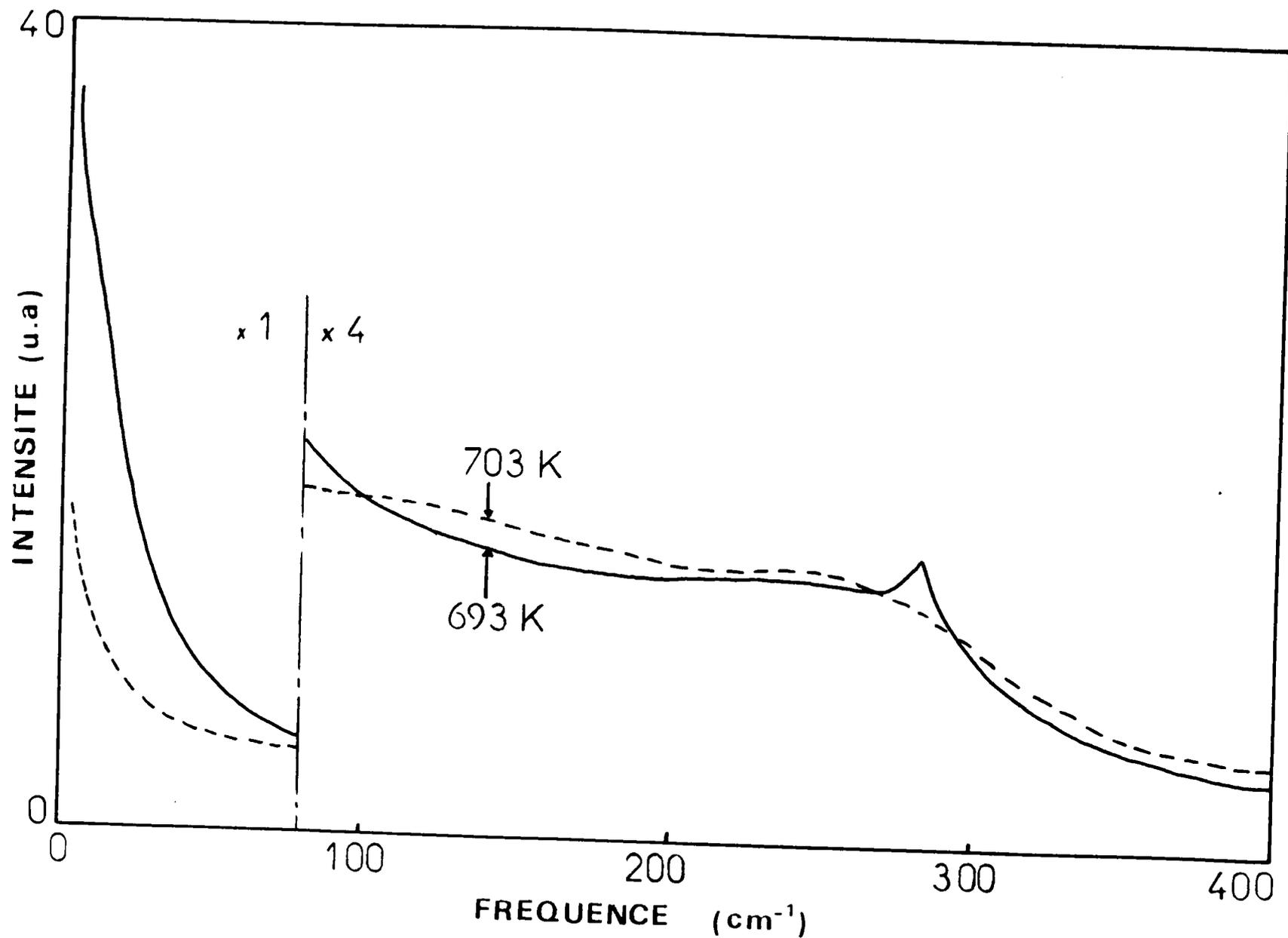


Fig 4-10 : Spectres mesurés de part et d'autre de la transition Q-C.

CHAPITRE V

RESULTATS DE CALCUL ET INTERPRETATION

Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats de calcul obtenus en phases orthorhombique et cubique du cristal KNbO_3 .

On présente ainsi leur interprétation, puis on tente d'effectuer le lien avec d'autres résultats déduits d'autres techniques. Enfin, on décrit le mécanisme des transitions de phase de KNbO_3 .

A- Résultats en phases orthorhombique et cubique

A-1 Résultats en phase orthorhombique

a) Ajustement

Nous avons précédemment établi (chap.2) l'expression de la fonction réponse du mode mou renormalisé par l'effet de son couplage avec le pic central. On ajuste le spectre expérimental à l'aide de cette fonction :

$$I(\omega) = K \left\{ \begin{matrix} n(\omega) \\ n(\omega)+1 \end{matrix} \right\} \frac{\omega \left[\gamma_{\infty} + \frac{\delta^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]}{\left[\omega_{\infty}^2 - \omega^2 - \frac{\delta^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]^2 + \omega^2 \left[\gamma_{\infty} + \frac{\delta^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]^2} \quad (5-1)$$

où K : est un facteur de proportionnalité à ajuster entre l'intensité expérimentale et l'intensité calculée.

$n(\omega)$: est le facteur de population de Bose-Einstein.

ω_{∞} : la fréquence quasi-harmonique du mode mou découplé.

γ_{∞} : l'amortissement du mode mou découplé.

δ : la constante de couplage entre le mode mou et le mode relaxionnel.

$\tau^{-1} = \gamma$: l'inverse du temps de relaxation .

b) Accord expérience - Calcul

La méthode consiste à ajuster les paramètres ω_{∞} , γ_{∞} , δ et γ caractérisant le mode mou et le pic central, ainsi que le facteur K , en faisant correspondre au spectre expérimental la courbe calculée. Sur la figure 5-1, on montre l'excellent accord obtenu entre les spectres expérimental et calculé pour différentes températures 300 K, 433 K et 493 K.

c) Validité de l'ajustement

On vérifie également l'ajustement en considérant la partie imaginaire de la constante diélectrique $I_m(\epsilon)$ qui est proportionnelle à $I(\omega)/n(\omega)+1$. Puisque $n(\omega)$ est une fonction fortement décroissante de ω , cette méthode permet d'ajuster plus

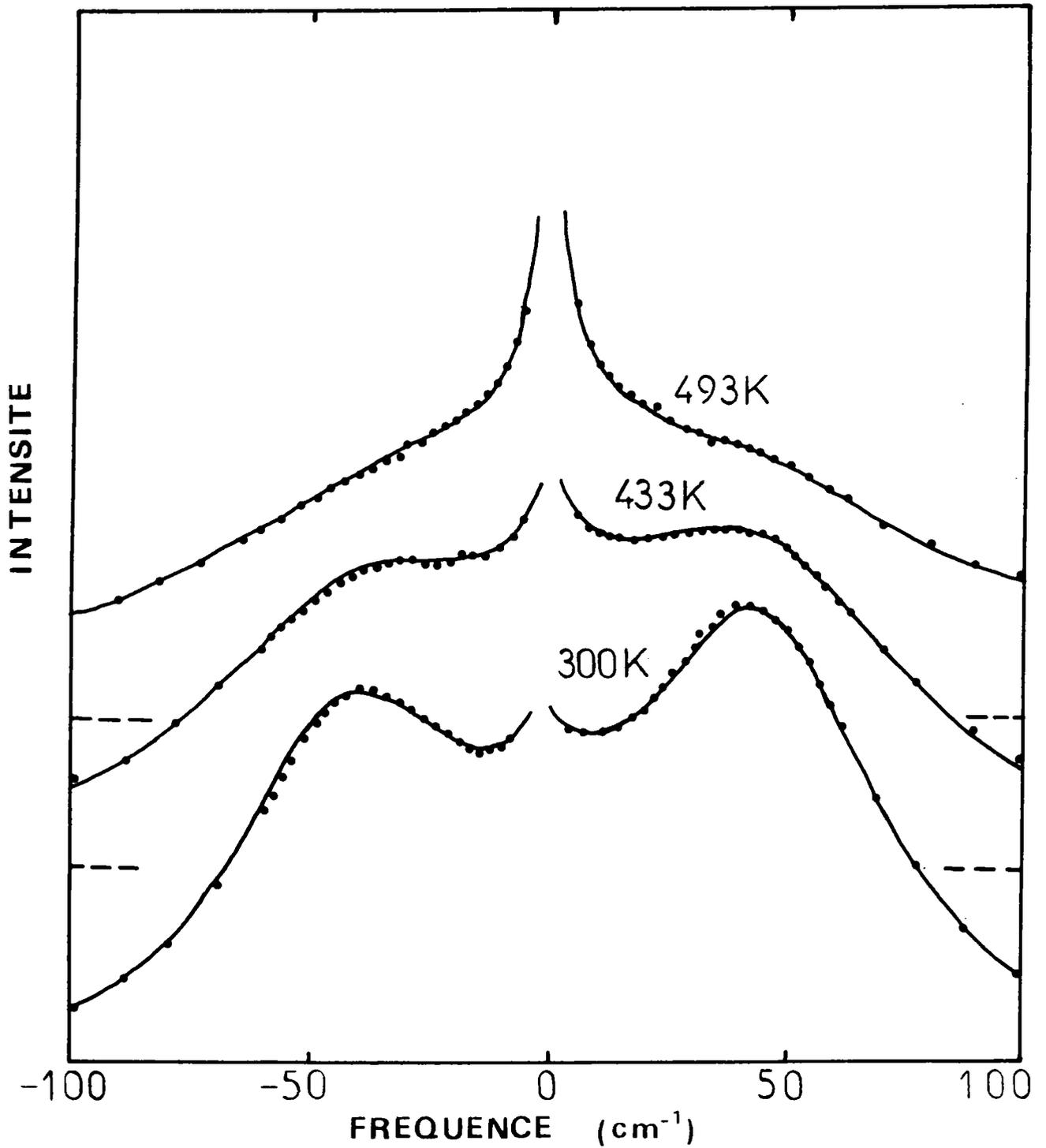


Fig 5-1 : Accord obtenu entre les spectres expérimentaux (points discrets) et ceux calculés (trait continu) (eq.5-1) pour les températures 300, 433 et 493 K.

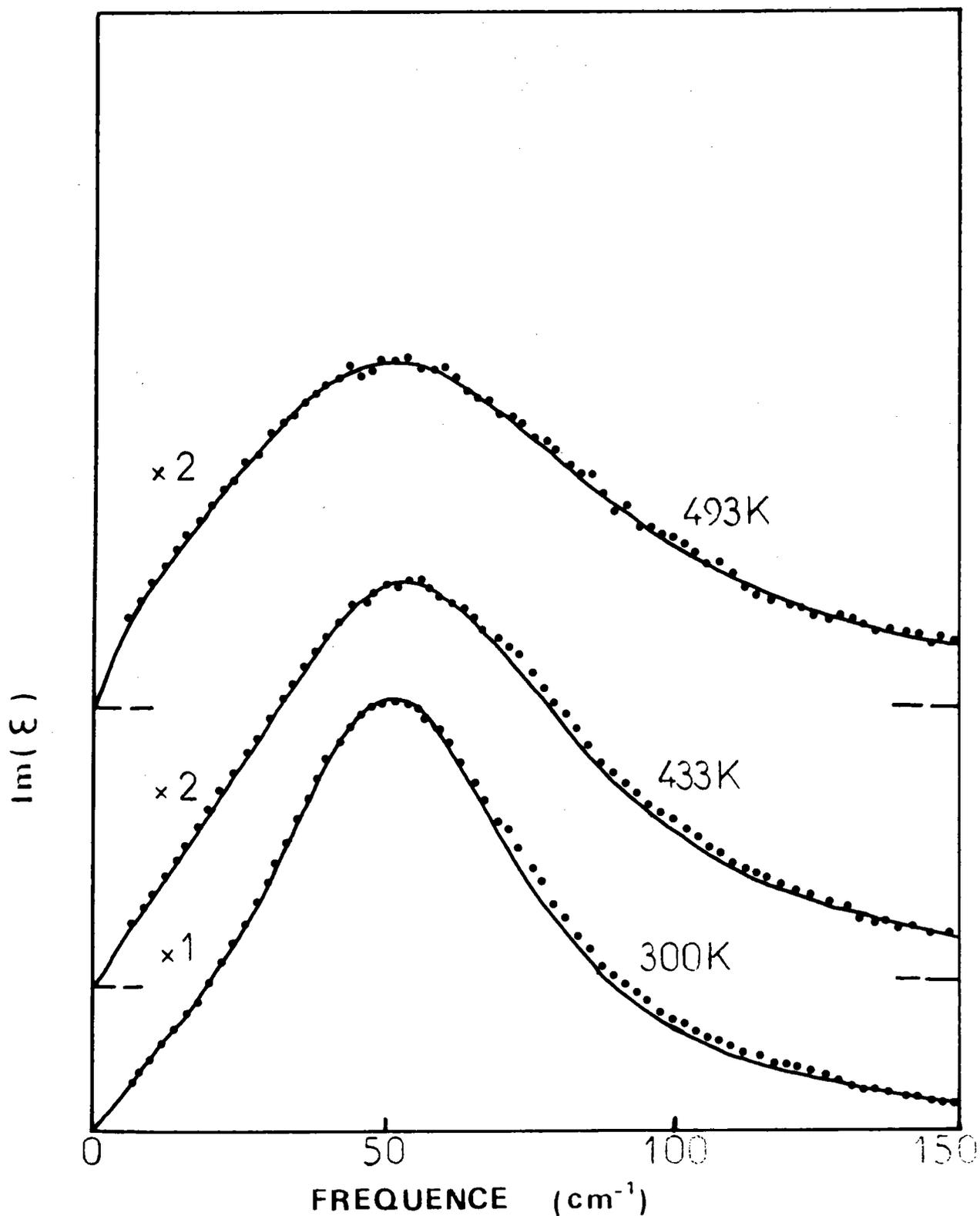


Fig 5-2 : Accord obtenu entre la partie imaginaire $Im(\epsilon)$ de la constante diélectrique expérimentale (points discrets) et celle calculée (trait continu) à partir de l'équation 5-1 pour les températures 300, 433 et 593K.

précisément la partie haute fréquence du spectre puisque un faible écart entre $I_{\text{exp}}(\omega)$ et $I_{\text{cal}}(\omega)$ est ainsi amplifié. La figure 5-2 pour les mêmes températures que précédemment, montre l'accord obtenu entre $\xi''_{\text{exp}}(\omega)$ et $\xi''_{\text{cal}}(\omega)$, en cherchant le meilleur compromis entre ces deux méthodes d'ajustement. Le bon accord obtenu pour $\xi''(\omega)$ renforce la validité des paramètres obtenus par ajustement sur $I(\omega)$. La dépendance en température des paramètres ajustables qui en découlent, sera donnée sur la figure 5-8. On observe que le réajustement au moyen de $\xi''(\omega)$ est d'autant plus nécessaire que l'écart entre les intensités à "basse" et "haute" fréquence du spectre expérimental, est relativement élevé.

On remarque d'autre part que les courbes $\xi''(\omega)$ ne présentent qu'une seule structure apparente et ce pour les trois températures considérées. Cela est d'autant plus remarquable que pour $T=433$ K les structures correspondant au pic central et au phonon sont clairement visibles sur le spectre $I(\omega)$. Au delà du cas de KNbO_3 , ce résultat montre que la seule observation de $\xi''(\omega)$ ne suffit pas : une fonction $\xi''(\omega)$ très large, peut en fait provenir de la réponse d'un relaxateur et d'un phonon, même si celui-ci n'est pas suramorti.

d) Contribution du mode mou à l'intensité totale

On peut représenter la contribution du mode mou seul, en attribuant à δ la valeur zéro dans la fonction réponse (équation 5-1). La contribution du mode mou seul s'écrit :

$$I_{\text{mou}}(\omega) = K \left\{ \frac{n(\omega)}{n(\omega)+1} \right\} \frac{\omega \gamma_{\infty}}{[\omega_{\infty}^2 - \omega^2]^2 + \gamma_{\infty}^2 \omega^2} \quad (5-2)$$

où les valeurs de K , ω_{∞} et γ_{∞} sont celles qui résultent de l'ajustement de $I(\omega)$ à partir de l'équation 5-1.

La figure 5-3 montre les contributions relatives du mode mou découplé et du pic central. L'évolution en température de ces contributions respectives montre clairement l'augmentation de la part provenant du pic central au voisinage de la transition de phase O-Q. Ce résultat peut être montré quantitativement en calculant J_{mou} et J_{tot} qui sont respectivement l'intensité intégrée du mode mou découplé et l'intensité

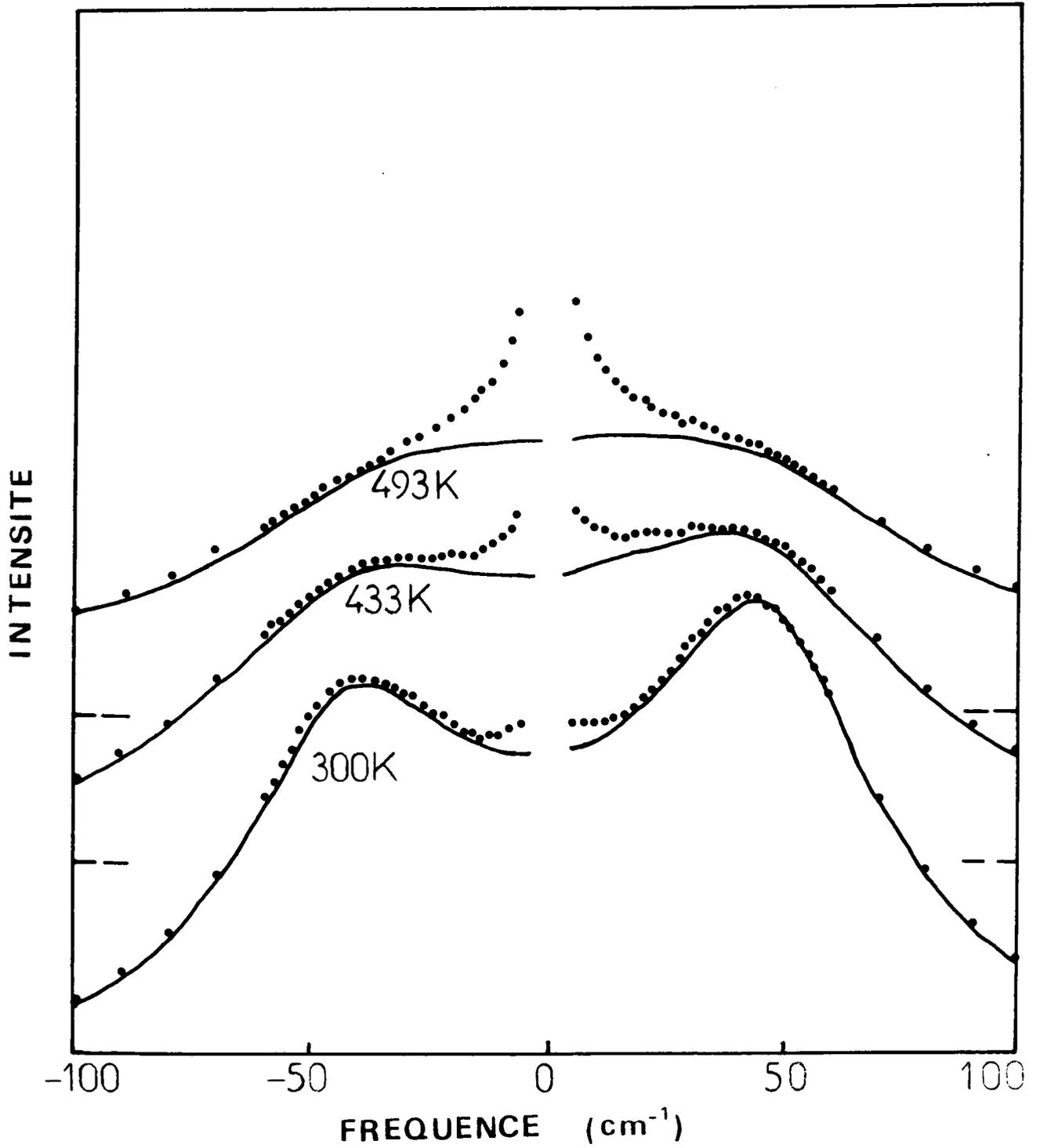


Fig 5-3 : Contribution du mode mou seul, pour les températures 300, 433 et 493K, les points correspondent aux spectres expérimentaux, le trait continu correspond à la courbe obtenue par l'équation 5-2.

intégrée totale :

$$J_{\text{mou}} = \int_a^b I_{\text{mou}}(\omega) d\omega \quad ; \quad J_{\text{tot}} = \int_a^b I_{\text{tot}}(\omega) d\omega$$

où $I_{\text{mou}}(\omega)$ et $I_{\text{tot}}(\omega)$ sont respectivement données par les équations 5-2 et 5-1, $a = 2 \text{ cm}^{-1}$, $b = 150 \text{ cm}^{-1}$

Le tableau 5-1 montre l'évolution du rapport $J_{\text{mou}}(T)/J_{\text{tot}}(T)$ des intensités intégrées en fonction de la température. Ce rapport peut être comparé au rapport $\Omega_0^2/\omega_\infty^2(T)$

où la fréquence Ω_0^2 est définie par l'équation 2-48 $\omega_\infty^2 = \Omega_0^2 + \delta^2$

On constate que le mode mou contribue pour 98% à l'intensité totale à température ambiante. Sa contribution diminue lorsque la température augmente, jusqu'à environ 58% de l'intensité totale près de la transition O-Q (T=495 K).

En conséquence, la contribution du pic central augmente avec la température et devient prépondérante au voisinage de la transition.

D'autre part le bon accord entre les deux rapports considérés montre la validité de la fonction réponse employée pour la phase orthorhombique.

Température (K)	300	433	493	495
$\frac{J_{\text{mou}}}{J_{\text{tot}}}$	0.9864	0.9748	0.9242	0.5818
$\frac{\Omega_0^2}{\omega_\infty^2}$	0.9768	0.9647	0.889	0.5000

Tableau 5-1

e) Validité du modèle utilisé

On compare ici les résultats obtenus au moyen du modèle du mode mou renormalisé par le pic central avec ceux qui dérivent de modèles plus simples (mode mou non couplé et relaxateur).

Sur la figure 5-4.a, on présente le meilleur ajustement pour 493 K du

spectre expérimental à l'aide de la fonction réponse du mode mou non couplé (Lorentzienne simple). On s'aperçoit que l'accord est médiocre. Le brusque changement de pente à basse fréquence, présenté par le spectre expérimental ne peut être reproduit.

Par ailleurs antérieurement à notre étude, Quittet (1976) avait ajusté ses spectres expérimentaux dans la phase orthorhombique, à l'aide de ce modèle (oscillateur simple amorti). Un accord relativement bon avait été obtenu. Cependant dans ses propres spectres expérimentaux, Quittet n'a pas tenu compte de l'information à très basse fréquence et ainsi n'a pu détecter la présence d'un pic central. Par suite l'effet de ce dernier, qui s'étend pour des fréquences supérieures à 10 cm^{-1} se fait sentir indirectement par l'important amortissement qui est trouvé, en particulier au voisinage de la transition O-Q. En conséquence, le modèle de l'oscillateur amorti unique ne peut rendre compte du spectre basse fréquence de KNbO_3 dans la phase orthorhombique.

Ainsi que le montre la figure 5-4.b, le modèle de la fonction réponse d'un relaxateur simple ne peut non plus reproduire correctement le spectre expérimental à 493 K. Il ne peut en effet rendre compte à la fois du changement brusque de pente à basse fréquence et de l'épaule observé au voisinage de 50 cm^{-1} . Ce modèle est encore davantage inapproprié à plus basse température lorsque le pic central s'estompe.

La figure 5-5, montre le désaccord pour 493 K entre le spectre expérimental et la courbe calculée, au moyen de la fonction réponse découplée (eq.2-63).

En conséquence cette fonction réponse ne peut être adoptée à l'ajustement de nos spectres obtenus en phase orthorhombique.

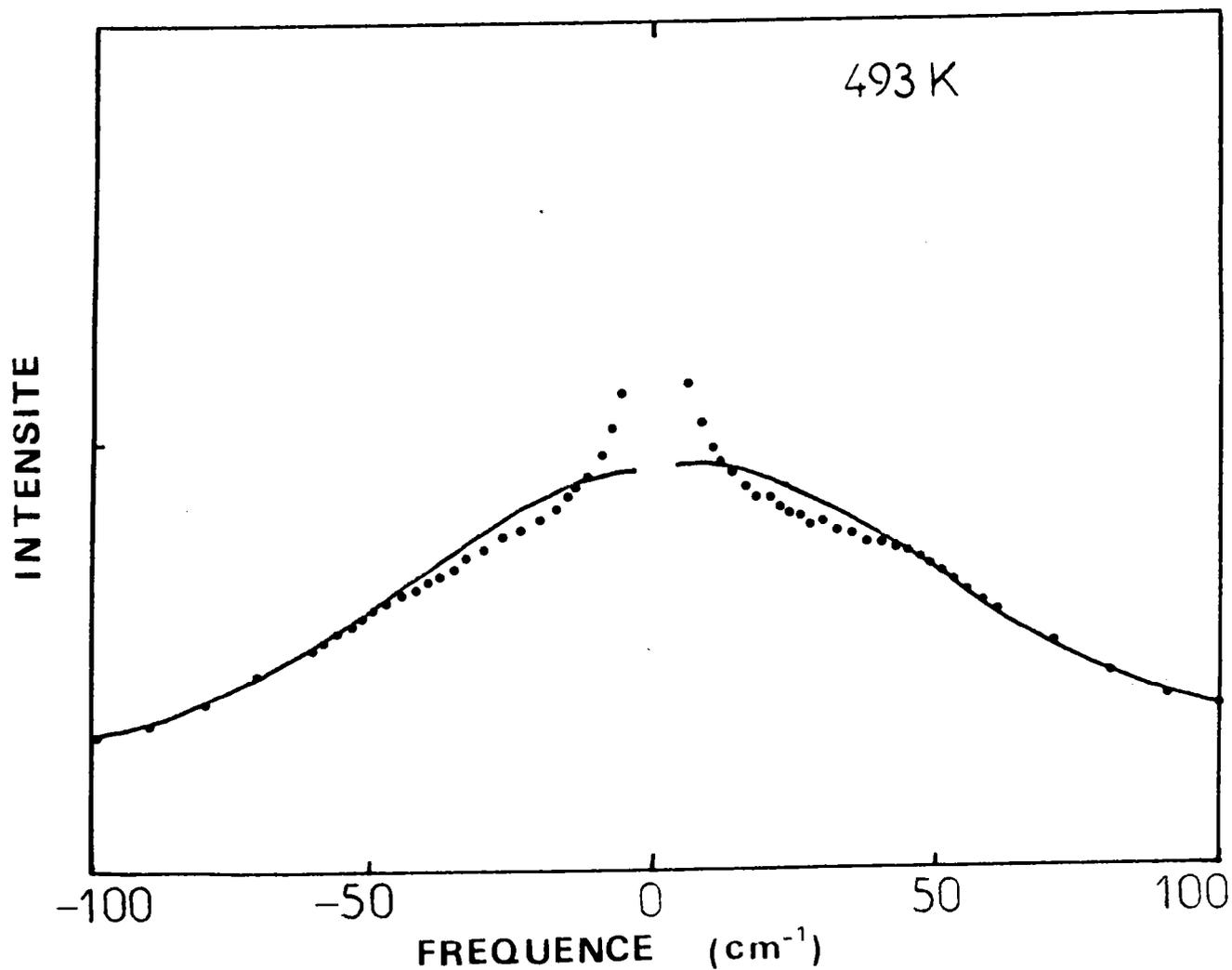


Fig 5-4-a : Désaccord pour la température 493K entre le spectre expérimental (points discrets) et la courbe ajustée (trait continu) à l'aide du modèle d'une Lorentzienne simple (eq-2-61).

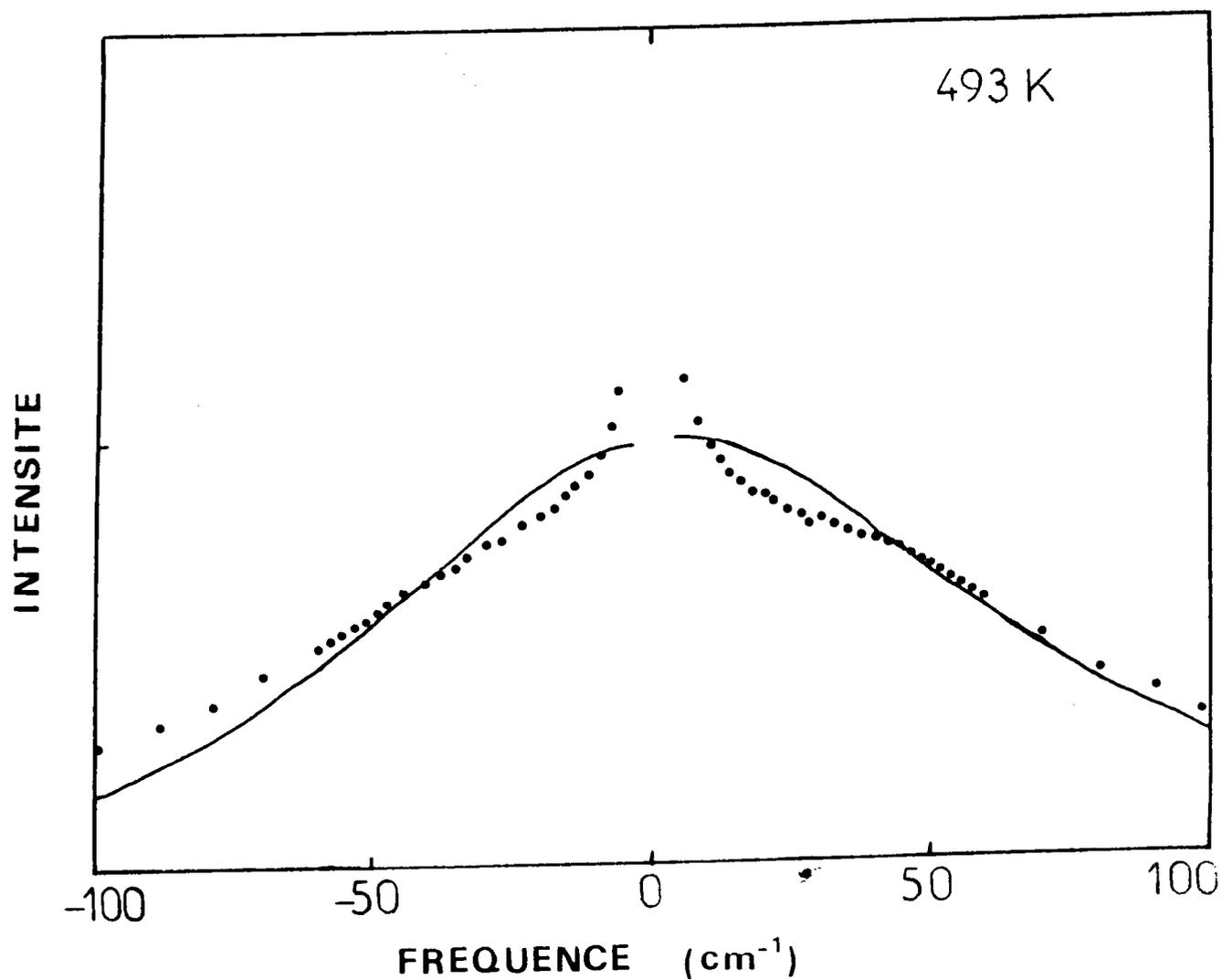


Fig 5-4-b : Désaccord pour la température 493K entre le spectre expérimental (points discrets) et la courbe ajustée (trait continu) à l'aide du modèle du relaxateur simple (eq.2-35).

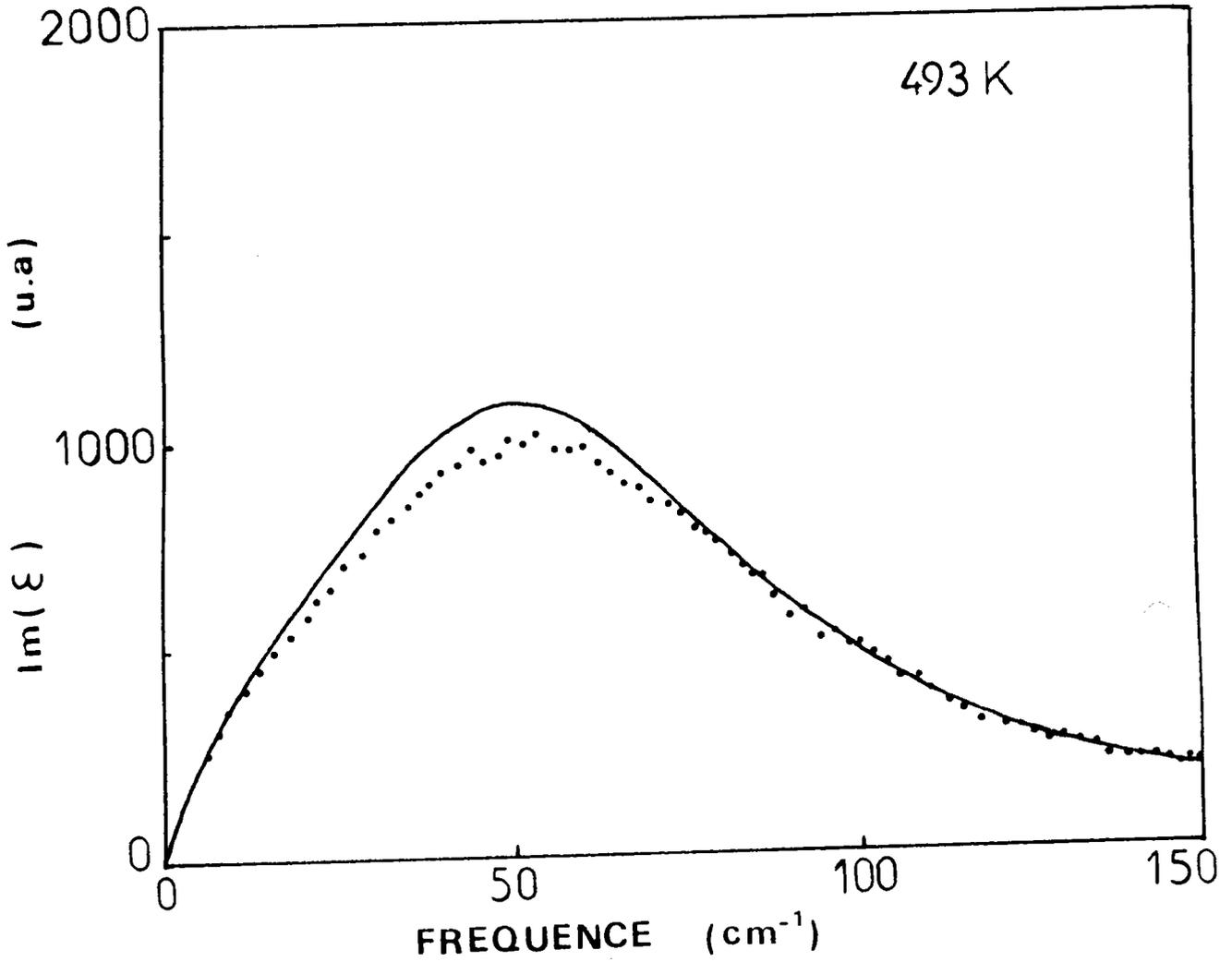


Fig 5-5 : Désaccord pour la température 493K entre la courbe expérimentale : $\text{Im}(\epsilon)_{\text{exp}}$ (point discrets) et la courbe ajustée : $\text{Im}(\epsilon)_{\text{cal}}$ (trait continu) obtenue à partir du modèle de la fonction réponse (eq.2-63).

A-2 Résultats en phase cubique

Le spectre de la phase cubique a été obtenu par spectroscopie hyper-Raman (Vogt et al 1986), puisque les raies du premier ordre sont inactives dans cette phase et ne peuvent donc être déterminées par la diffusion Raman classique. On constate que le profil de raie hyper-Raman à basse fréquence, obtenu dans cette phase ne montre pas de structure apparente à haute fréquence et s'apparente beaucoup à celui du spectre obtenu 495 K à la transition O-Q. Ce dernier indique une composante centrale prépondérante puisque, en suivant l'évolution de la contribution du mode mou découplé par rapport à l'intensité totale, on a constaté qu'elle diminue lorsqu'on augmente la température.

Pour le traitement du spectre hyper-Raman de la phase cubique, notre but est de présenter un modèle qui assure la compatibilité avec d'une part les résultats obtenus à partir d'autres techniques expérimentales, et d'autre part avec les résultats acquis dans les autres phases.

Le précédent travail de Vogt et al 1986 sur ces spectres n'offrait pas en effet toute satisfaction de ce point de vue. Au vu des remarques précédentes, de l'observation nette en phase orthorhombique d'une composante centrale à côté d'un mode mou, ainsi que de la diminution du niveau de réflectivité infrarouge à basse fréquence lorsque la température augmente (indication d'un accroissement de la fréquence du mode mou) il nous a semblé raisonnable de postuler la coexistence d'un phonon mou et d'un pic central également en phase cubique.

a) Ajustement

Dans la phase cubique, l'utilisation de la fonction réponse du mode mou renormalisé (eq.5.1) permet d'obtenir des ajustements ayant une signification uniquement mathématique. En effet, un bon ajustement à l'aide de cette fonction réponse ne peut être obtenu qu'avec des valeurs de γ_{∞} ayant des valeurs relativement très grandes, donc un rapport $\gamma_{\infty}/\omega_{\infty}$ dépassant la valeur 3.

On ajuste donc le spectre expérimental à l'aide de la fonction réponse correspondant à un phonon mou et à un relaxateur découplés :

$$I(\omega) = K \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) \\ n(\omega)+1 \end{array} \right\} \left[\frac{\omega_{\infty}^2 \omega \gamma_{\infty}}{[\omega_{\infty}^2 - \omega^2]^2 + \omega^2 \gamma_{\infty}^2} + \gamma' \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (5-3)$$

où $n(\omega)$: facteur d'occupation de Bose-Einstein

K : est le facteur de proportionnalité entre l'intensité expérimentale et celle calculée.

γ' : est défini comme un rapport des intensités relatives du mode relaxationnel et du phonon mou.

$\tau^{-1} = \gamma$: est l'inverse du temps de relaxation

ω_{∞} : est la fréquence quasi-harmonique du phonon mou découplé.

γ_{∞} : est l'amortissement du mode mou découplé.

Cette fonction réponse (eq.5-3) renfermant à la fois la contribution du mode mou et celle du pic central sous la forme somme, nous a permis de reproduire de façon satisfaisante les spectres expérimentaux en phase cubique.

b) Accord expérience - calcul

La méthode consiste à ajuster les différents paramètres : K , ω_{∞} , γ_{∞} , γ' et γ , en faisant correspondre au spectre expérimental le spectre calculé au moyen de la fonction réponse découplée (eq.5-3).

On montre sur la figure 5-6 l'excellent accord obtenu entre le spectre expérimental et celui calculé pour différentes températures à basse comme à haute fréquence. On peut noter que l'hypothèse de la coexistence d'une composante centrale et d'une raie phononique ne fait pas apparaître de structure supplémentaire.

c) Validité de l'ajustement

Pour les mêmes raisons énoncées auparavant on teste la validité à notre ajustement en considérant également l'accord obtenu entre

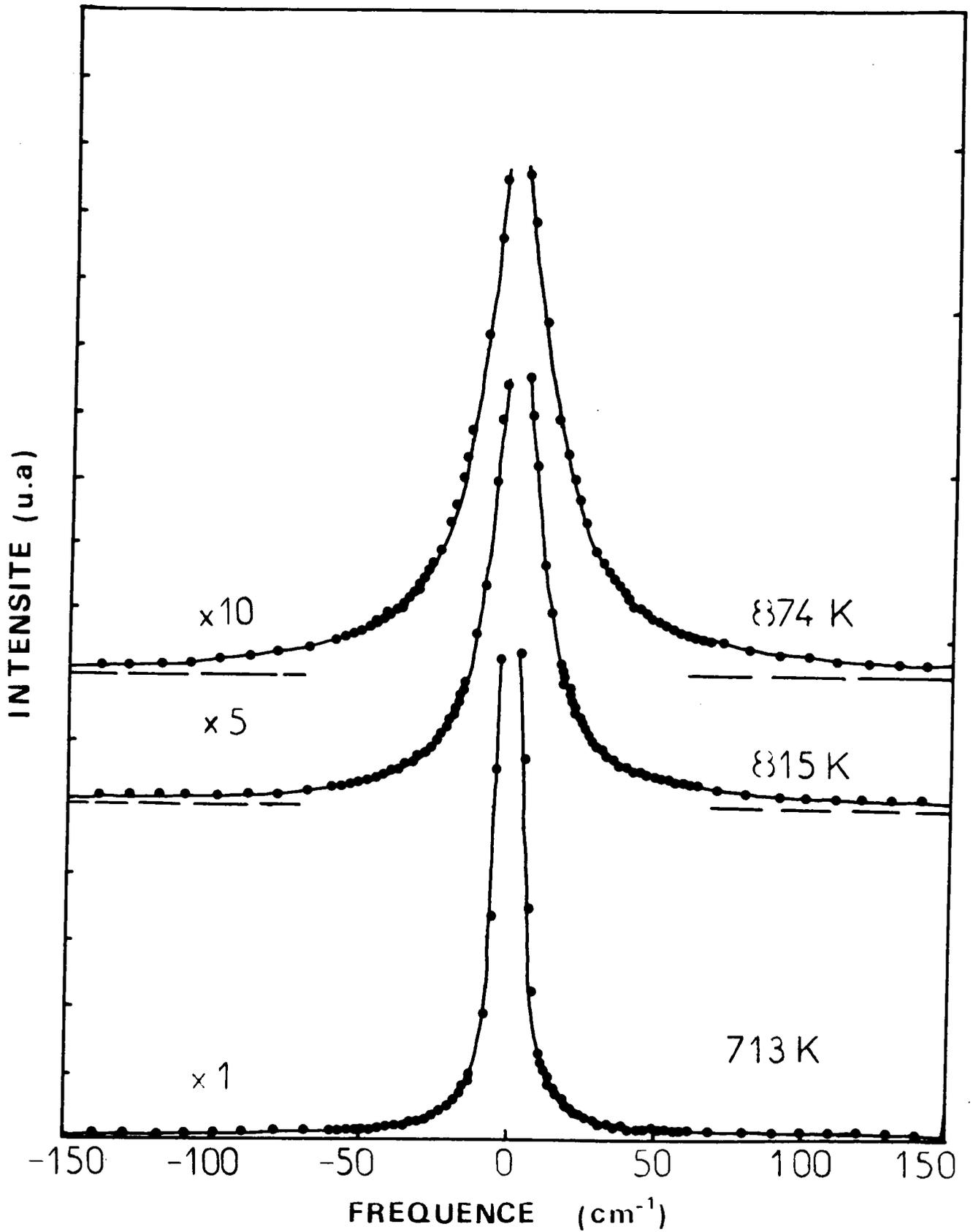


Fig 5-6 : Accord obtenu entre les spectres expérimentaux (points discrets) et ceux calculés (trait continu) eq.5-3, pour les températures 713, 815 et 874K.

$\epsilon''_{\text{exp}}(\omega)$ et $\epsilon''_{\text{cal}}(\omega)$ (figure 5-7). Ici, aussi notre modèle ne fait pas apparaître de structure supplémentaire à haute fréquence. Cette figure permet d'observer clairement la diminution de $\epsilon(\omega)$ lorsque la température augmente, puisque $\epsilon(\omega)$ est proportionnelle à $\int \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega} d\omega$. La dépendance en température des paramètres obtenus sera donnée sur la figure 5-11.

d) Contribution du mode mou à l'intensité totale

On procède comme précédemment pour évaluer les contributions respectives du phonon mou et du pic central.

La contribution du mode mou seul est d'environ 12% pour les températures $700 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$, puis d'environ 15% pour $800 \text{ K} < T < 900 \text{ K}$. Par conséquent cette faible contribution du mode mou à l'intensité totale justifie à posteriori le choix de cette fonction réponse découplée (équation 5-3).

B - EXPLOITATION DES RESULTATS

B-1 Phase orthorhombique

a) Dépendance en température des paramètres

La figure 5-8, montre le comportement en fonction de la température des paramètres ω_{∞} , γ_{∞} , δ et γ obtenus à l'aide du modèle de la fonction réponse incluant la contribution du mode mou renormalisé par le pic central (eq.5-1)

La fréquence pseudoharmonique ω_{∞} du mode mou découplé montre une faible croissance sur la gamme de température considérée $300 < T < 500 \text{ K}$; elle varie de 58.3 à 67.5 cm^{-1} sans pour autant présenter d'anomalie au voisinage de la transition O-Q.

L'amortissement γ_{∞} du mode mou découplé croît avec la température et varie de 55.5 cm^{-1} pour $T=300 \text{ K}$ jusqu'à 95.6 cm^{-1} pour $T=493 \text{ K}$ température proche de la transition O-Q. L'accroissement de γ_{∞} d'abord linéaire, s'accélère au voisinage de la transition.

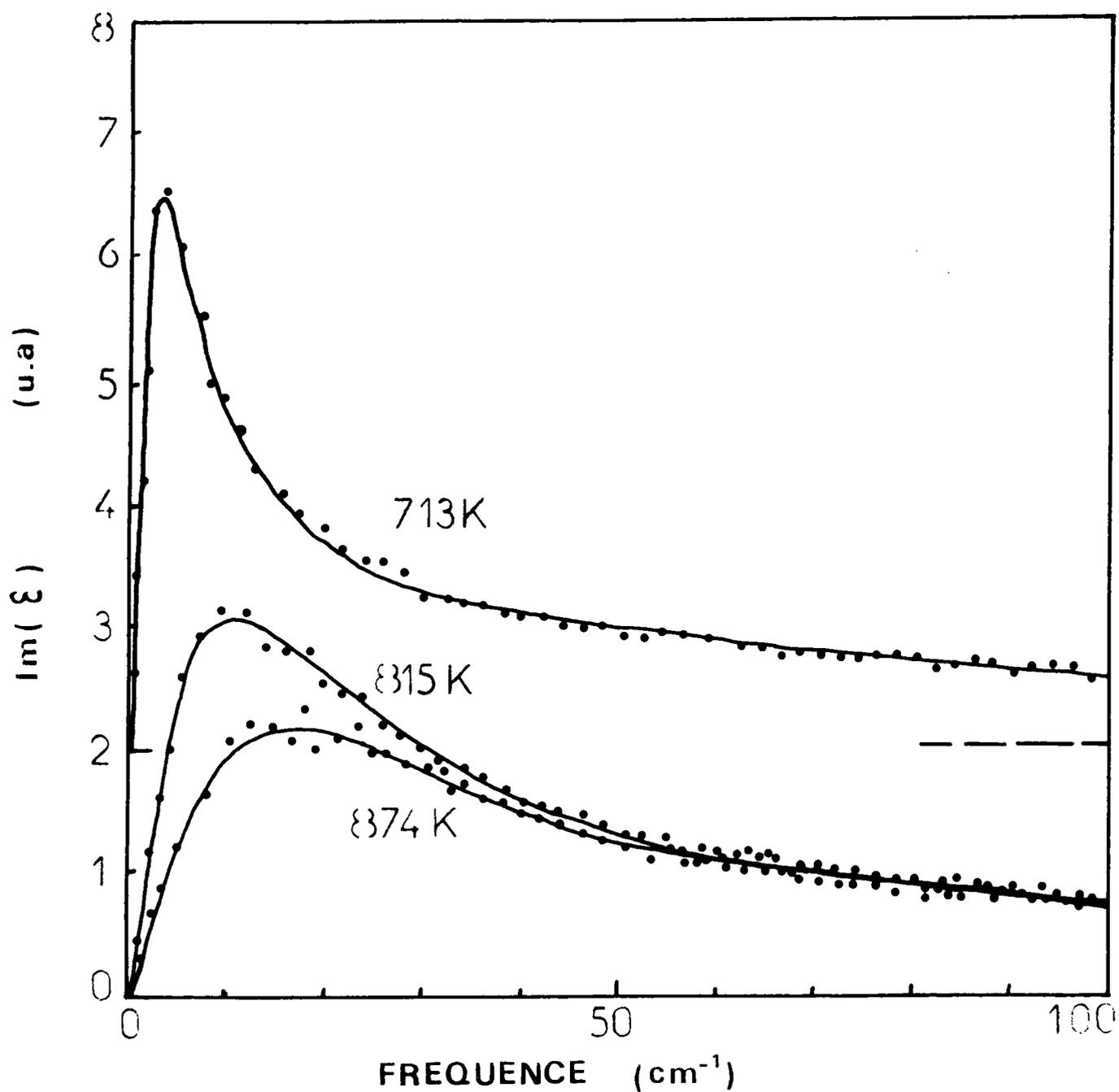


Fig 5-7 : Accord obtenu entre la partie imaginaire $Im(\epsilon)$ de la constante diélectrique expérimentale (points discrets) et celle calculée (trait continu) à partir de l'équation 5-3 pour les températures 713, 815 et 874K.

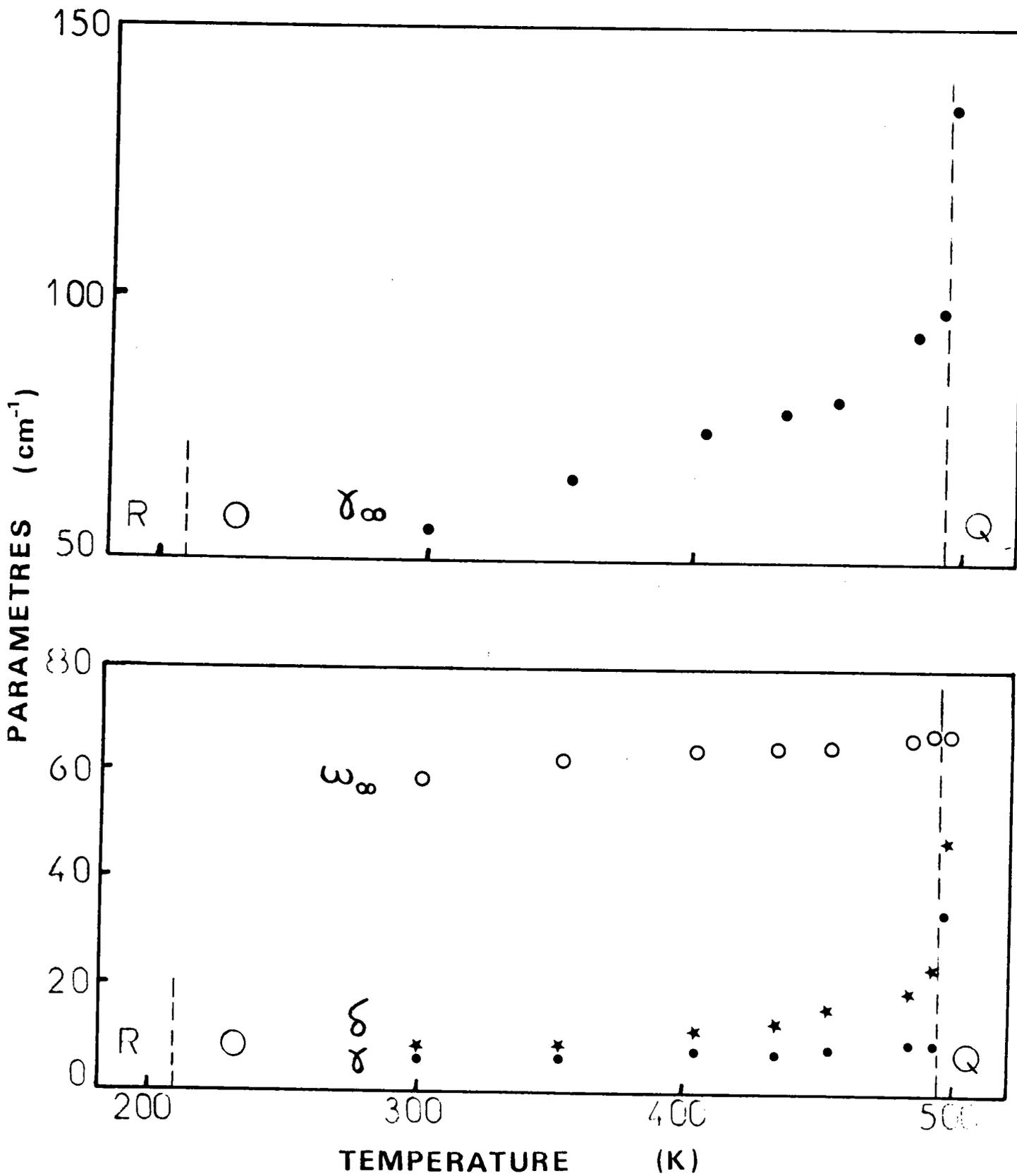


Fig 5-8 : Dépendance en température des paramètres γ_{∞} , ω_{∞} , δ et γ du modèle de la fonction réponse (eq.5-1) en phase orthorhombique.

La constante de couplage δ entre le mode mou et le pic central montre une augmentation avec la température et diverge au voisinage de cette transition de phase 0-0 ; elle varie en effet de 9 cm^{-1} à 22 cm^{-1} sur la gamme de température considérée. La constante de couplage δ est reliée à l'apparition du pic central ; par suite sa variation en température témoigne du transfert d'intensité du mode mou vers le pic central. L'amortissement $\gamma = \tau^{-1}$ du relaxateur (c'est à dire l'inverse de son temps de relaxation) montre une croissance très lente sur la gamme de température considérée : il varie de 6 à 9 cm^{-1} .

b) Renormalisation de la fréquence et de l'amortissement

La fonction réponse (eq.5-1) du mode mou renormalisé par le pic central, peut être assimilé à celle d'un oscillateur amorti unique possédant comme caractéristiques, une fréquence $\Omega_{eff}(\omega)$ et un amortissement $\Gamma_{eff}(\omega)$ effectifs, dépendant de la fréquence.

$$\Omega_{eff}^2(\omega) = \omega_1^2 - \frac{\delta^2 \gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2} = \omega_\infty^2 - \frac{\delta^2 \gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (5-4-a)$$

$$\Gamma_{eff}(\omega) = \gamma_1 + \frac{\delta^2 \gamma}{\gamma^2 + \omega^2} = \gamma_\infty + \frac{\delta^2 \gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (5-4-b)$$

où ω_∞ , γ_∞ , δ , et γ sont les paramètres décrits ci-dessus, dépendant de la température.

Par suite la fréquence $\Omega_{eff}(\omega)$ et l'amortissement $\Gamma_{eff}(\omega)$ du mode unique, présentent une dépendance aussi bien en température qu'en fréquence.

La figure 5-9 montre la variation en fréquence de $\Omega_{eff}(\omega)$ pour trois températures en phase orthorhombique : 300, 433 et 493K. Cette fréquence effective Ω_{eff} présente un minimum Ω_0 lorsque ω est égale à zéro : $\Omega_{eff}(\omega=0) = \Omega_0$, et une saturation à ω_∞ pour des fréquences tendant vers l'infini $\Omega_{eff}(\omega \rightarrow \infty) = \omega_\infty$. La fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ présente une dispersion en fréquence avec une valeur plus faible à basse fréquence en raison de l'interaction du phonon mou avec le relaxateur qui se produit dans cette région. A température ambiante puisque le mode mou est prépondérant, la fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ est presque constante et égale à ω_∞ dans toute la gamme

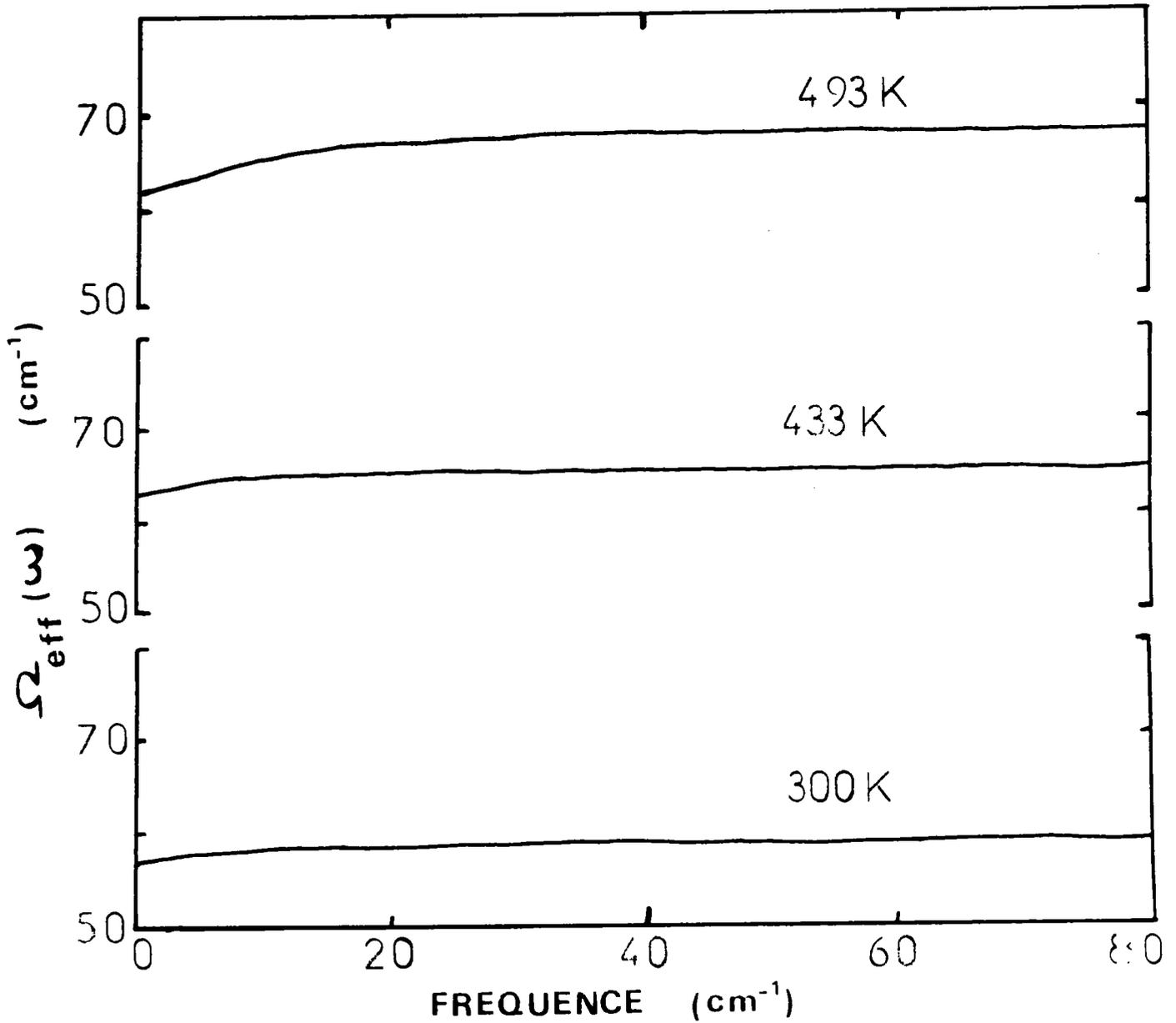


Fig 5-9 : Dépendance en fréquence de la fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ (eq.5-4-a) du mode mou renormalisé, pour les températures 300, 433 et 493K.

de fréquence considérée.

Par suite la résonance a lieu à une même fréquence $\Omega_{eff}(\omega) \approx \omega_{\infty}$ quel que soit le transfert d'énergie $k\omega$. Pour des températures proches de la transition O-Q, où l'effet du pic central intervient davantage, on constate que $\Omega_{eff}(\omega)$ dépend de la fréquence ω . Tout se passe comme si on avait une multitude de résonances qui se superposent. Conjugué à l'effet propre de $\Gamma_{eff}(\omega)$, cette superposition explique que la raie observée soit beaucoup plus large. Par conséquent, le maximum observé ne correspond pas à ω_{∞} et se retrouve ramené vers les basses fréquences sous l'effet du couplage avec le pic central d'une part et sous l'effet de son propre amortissement d'autre part.

Sur la figure 5-10, on montre l'évolution de l'amortissement effectif $\Gamma_{eff}(\omega)$, du mode mou renormalisé par le pic central pour différentes températures dans la phase orthorhombique. Il présente un maximum à $\Gamma_{eff}(\omega \rightarrow 0) = \gamma_{\infty} + \frac{\delta^2}{\gamma}$ pour une fréquence ω tendant vers zéro

Ainsi cet amortissement effectif : $\Gamma_{eff}(\omega)$ présente également une dispersion en fréquence. Il augmente sa valeur lorsqu'on diminue la fréquence ; cet effet est d'autant plus accentué que l'on s'approche de la transition O-Q. Pour la région haute fréquence, $\Gamma_{eff}(\omega)$ correspond à l'amortissement γ_{∞} du mode mou découplé.

B-2 Phase cubique : Dépendance en température des paramètres

La figure 5-11 montre la dépendance en température des paramètres ω_{∞} , γ_{∞} , ν' , et $\tau^{-1} \delta$ issus de l'ajustement du spectre en phase cubique à l'aide de la fonction réponse (équation 5-3).

La fréquence quasi-harmonique du mode mou ω_{∞} montre une décroissance lorsqu'on diminue la température. Elle ne subit aucune anomalie au voisinage de la transition C-Q puisqu'elle décroît de 113 cm^{-1} pour $T=874 \text{ K}$ à 94 cm^{-1} au voisinage de cette transition.

L'amortissement γ_{∞} décroît sous l'effet de la diminution de la température. Sa décroissance s'avère très lente ; il varie seulement de

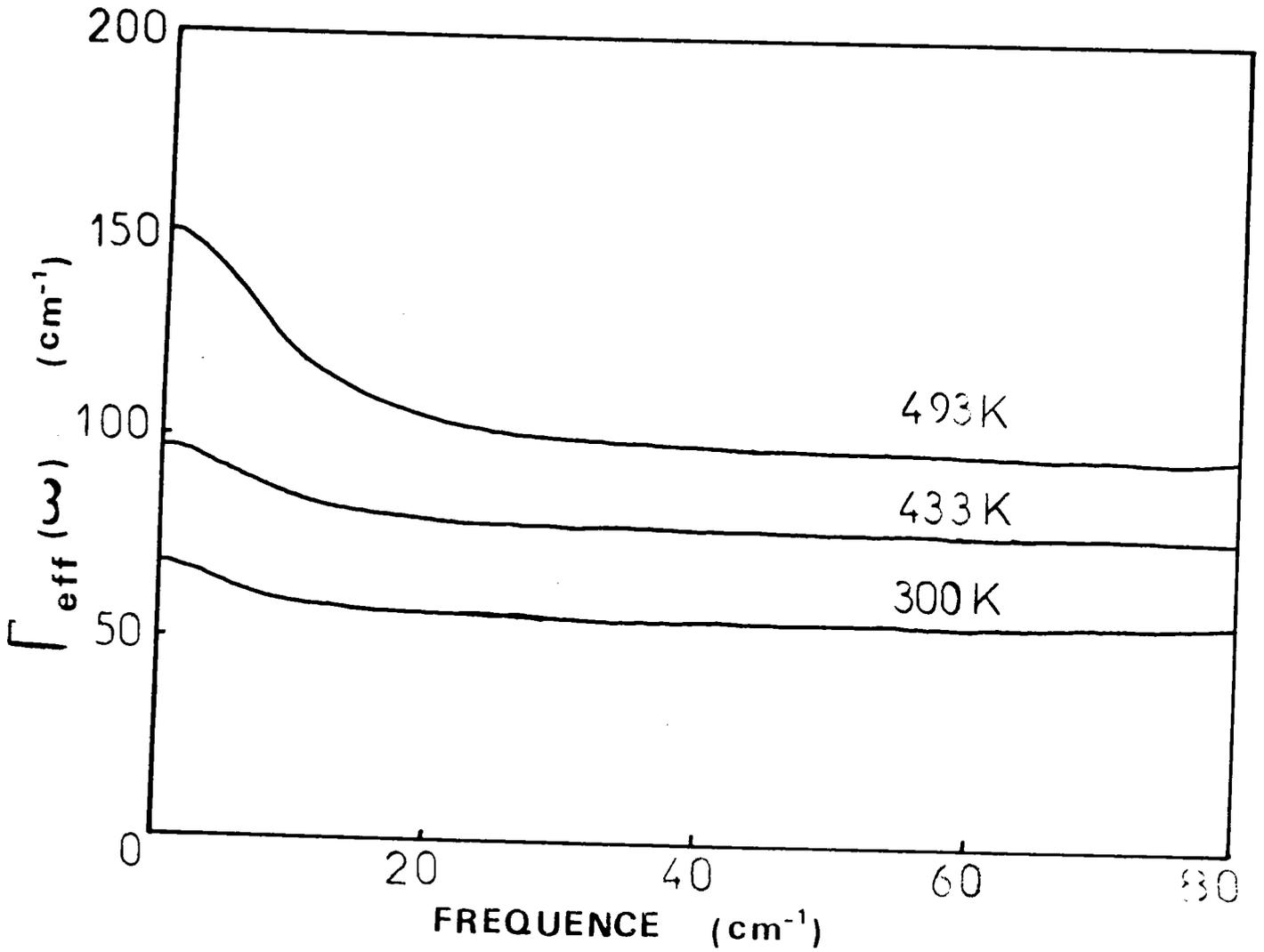


Fig 5-10 : Dépendance en fréquence de l'amortissement effectif $\Gamma_{\text{eff}}(\omega)$ (eq.5-4-b) du mode mou renormalisé, pour les températures 300, 433 et 493K.

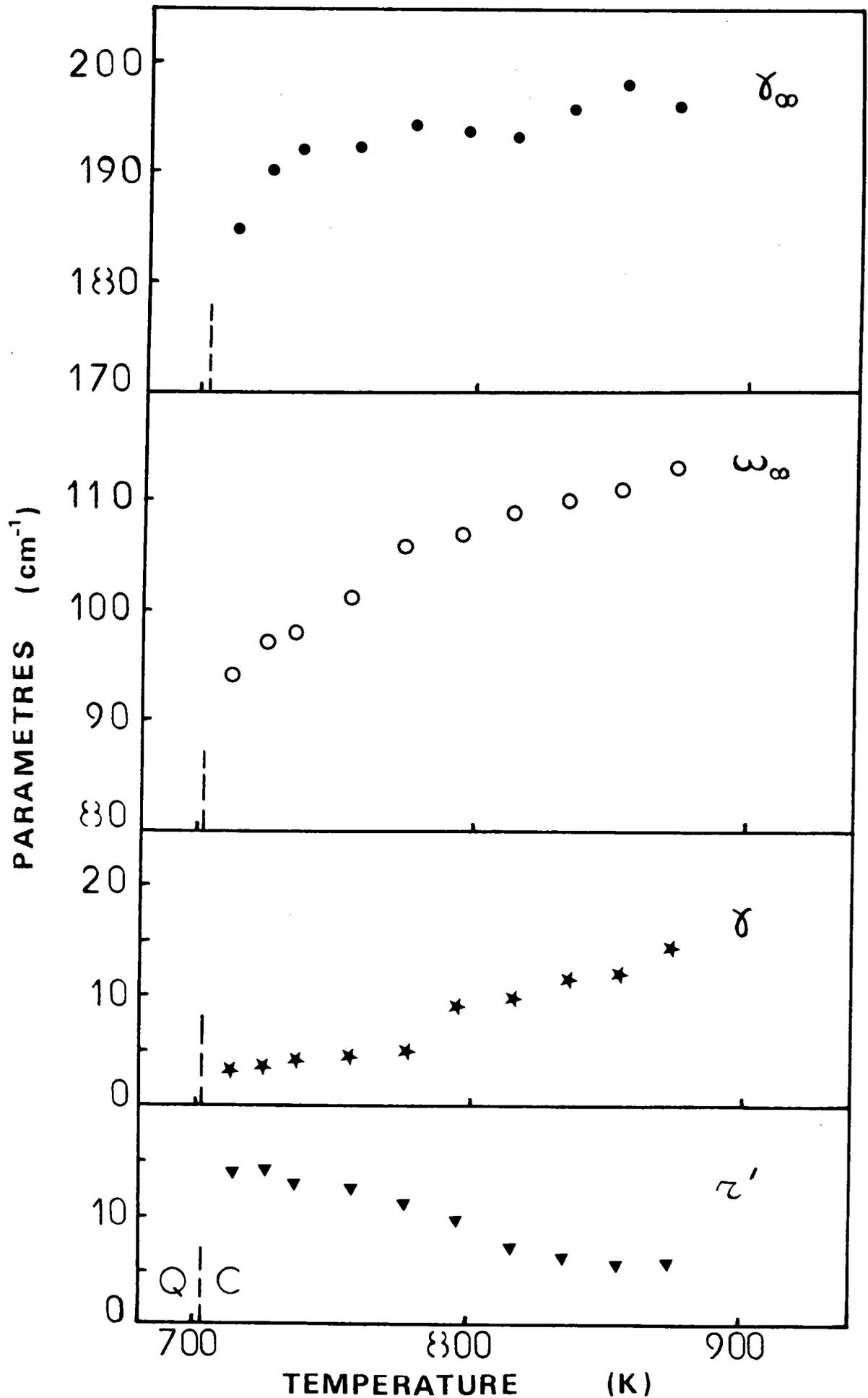


Fig 5-11 : Dépendance en température des paramètres γ_{∞} , ω_{∞} , δ et z' du modèle de la fonction réponse (eq.5-3) en phase cubique.

13 cm⁻¹ sur la gamme de température considérée. L'inverse du temps de relaxation $\gamma = \tau^{-1}$ montre une forte décroissance lorsque la température diminue : il varie de 14,2 cm⁻¹ jusqu'à 3,3 cm⁻¹.

Enfin le paramètre ζ' défini comme le rapport des forces associées aux mode relaxationnel et au phonon mou, montre une croissance lorsqu'on diminue la température : il varie de 5.9 (à T=874 K) jusqu'à 14.2 (à T=713 K), ceci montre que le mode relaxationnel est prépondérant dans le mécanisme de la transition C-Q.

C- COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DEDUITS D'AUTRES TECHNIQUES

Nous discutons de l'apport et de la validité du modèle choisi pour analyser nos divers résultats, ainsi que de sa comptabilité avec les résultats déduits des autres techniques (mesures diélectriques, spectroscopie Infrarouge, Raman et Hyper-Raman).

C-1 Compatibilité avec les mesures diélectriques

a) Dépendance en fréquence de la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ de la constante diélectrique.

i/ phase orthorhombique.

On reporte sur la figure 5-12, le comportement de la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour différentes températures dans la phase orthorhombique. $\epsilon'(\omega)$ est calculé à partir de la fonction $\epsilon(\omega)$ sous la forme factorisée suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \frac{\omega_{LO1}^2 - \omega^2 + i\omega\delta_{LO1}}{\Omega_{eff}^2(\omega) - \omega^2 + i\omega\Gamma_{eff}(\omega)} \prod_{j \neq 1} \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\omega\delta_{LOj}}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\omega\delta_{TOj}} \quad (5-5)$$

On note que dans la forme générale de cette fonction, on a substitué ω_{TO1}^2 et δ_{TO1} respectivement par $\Omega_{eff}^2(\omega)$ et $\Gamma_{eff}(\omega)$ définies précédemment par les équations 5-4-a, 5-4-b. Les autres

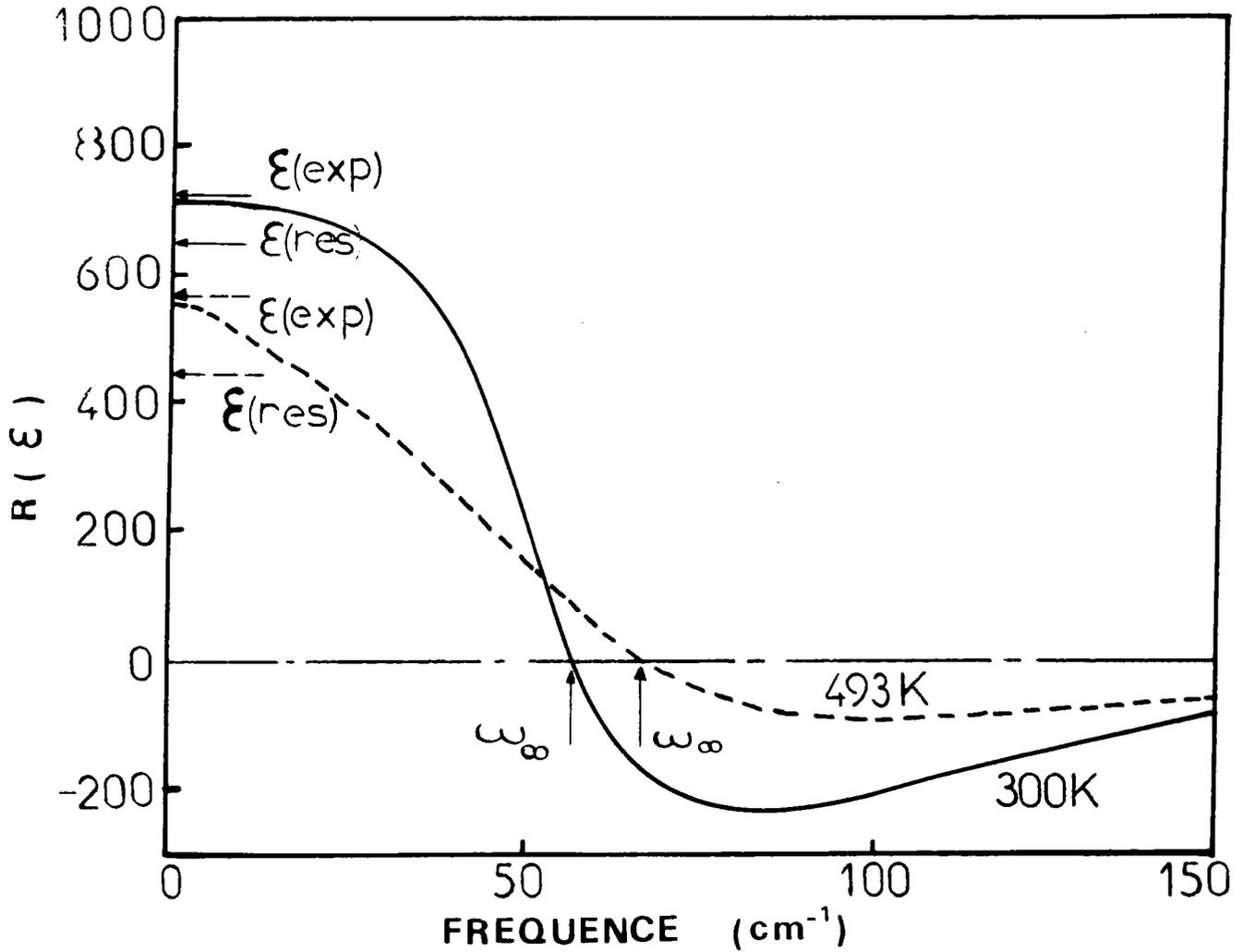


Fig 5-12 : Dépendance en fréquence de la partie réelle $R(\epsilon)$ de la constante diélectrique calculée (eq.5-5). Les flèches indiquent les valeurs de la constante diélectrique expérimentale : $\epsilon(\text{exp})$, celle du réseau : $\epsilon(\text{res})$ et de la fréquence ω_∞ , pour les températures 300 et 493K.

paramètres : $\omega(L_{0j})$, $\omega(T_{0j})$, $\delta(L_{0j})$ et $\delta(T_{0j})$ représentent les caractéristiques des autres modes de vibration obtenus par Fontana et al (1984). $\xi(\infty)$ est pris comme le carré de l'indice de refraction mesuré par Wiesendanger (1970).

On indique sur la figure 5-12, la valeur de la constante diélectrique expérimentale et celle déduite d'un calcul où on tient compte de $\omega_{TO1} = \omega_{\infty} : \xi(\text{res})$. On note que la valeur de $\xi'(0)$ calculée par l'équation 5-5, est proche de la valeur $\xi(\text{exp})$. Ceci montre que la renormalisation du mode mou par le pic central permet de mieux reproduire la constante diélectrique mesurée. La dispersion de $\xi'(\omega)$ est une conséquence directe de la dépendance en fréquence de $\Omega_{\text{eff}}(\omega)$; On note également que $\xi'(0)$ s'annule effectivement pour la fréquence ω_{∞} du mode mou découplé.

ii/ Phase cubique :

On reporte sur la figure 5-13, le comportement de la partie réelle $\xi'(\omega)$ de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, pour différentes températures. Ici la fonction $\xi(\omega)$ est prise sous la forme somme :

$$\xi(\omega) = \xi(\infty) + \sum_{j=1}^3 \frac{\rho_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\delta_j} + \frac{\rho_r}{1+i\omega\tau} \quad (5-6)$$

où ρ_r est la force associée au relaxateur et ρ_j ; $j=(1,2,3)$ désigne la force d'oscillateur pour chaque mode de phonon.

On constate la nette dispersion en fréquence de $\xi'(\omega)$ lorsqu'on s'approche des températures de transition O-Q et C-Q. Cette dispersion est plus accentuée au voisinage de la transition C-Q, ce qui est conforme avec les mesures diélectriques.

b) Dépendance en température de $\xi(0)$

i/ Comparaison entre $\xi(\text{exp})$ et $\xi(\text{cal})$

On recalcule la constante diélectrique statique à l'aide de la

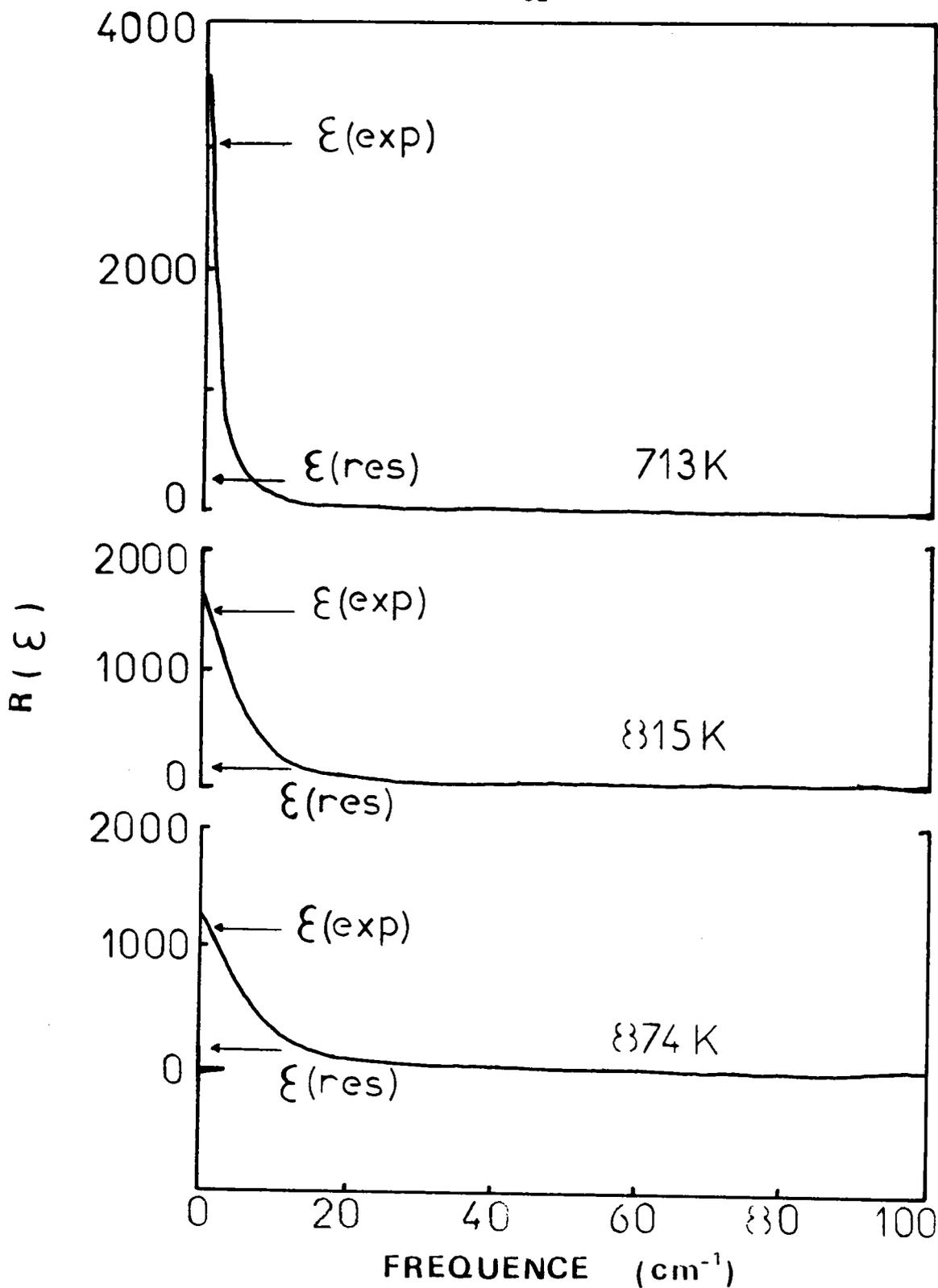


Fig 5-13 : Dépendance en fréquence de la partie réelle $R(\epsilon)$ de la constante diélectrique calculée (eq.5-6). Les flèches indiquent les valeurs de la constante diélectrique expérimentale $\epsilon(\text{exp})$ et celle du réseau $\epsilon(\text{res})$, pour les températures 713, 815 et 874K.

relation de L-S-T.

$$\xi(0) = \xi(\infty) \prod_j \frac{\omega_{L0j}^2}{\omega_{T0j}^2} = \frac{A(T)}{\omega_{T0j}^2} \quad (5-7)$$

où on considère pour ω_{T01} la fréquence ω_0 correspondant à la fréquence effective du mode mou renormalisé et où $A(T)$ renferme toutes les autres contributions ne présentant qu'une légère dépendance en température.

On obtient alors un accord très satisfaisant entre la constante diélectrique expérimentale $\xi(\text{exp})$ et celle calculée $\xi_{\text{cal}}(0)$ (figure 5.14). A titre de comparaison on reporte également sur cette figure la valeur calculée en considérant pour ω_{T01} soit ω_s (IR) soit ω_∞ . Cela montre bien que seul le fait de considérer la coexistence d'un pic central et phonon mou permet de reproduire $\xi(\text{exp})$.

ii/Comparaison entre $\xi(\text{exp})$ et l'intensité Raman intégrée : $J(0)$

Sur la figure 5-15, on compare en fonction de la température (exp) et l'intensité Raman intégrée calculée à partir de l'expression : (voir eq 2-65)

$$J(0) = \int_a^b \frac{I_{\text{exp}}(\omega)}{\omega [n(\omega)+1]} d\omega = \int_a^b \frac{\xi''_{\text{exp}}(\omega)}{\omega} d\omega \quad (5-8)$$

La valeur "a" constitue la borne inférieure des fréquences accessibles par nos mesures : elle est de l'ordre de 6 cm^{-1} pour la spectroscopie Raman et de 2 cm^{-1} pour la spectroscopie hyper-Raman. La valeur "b" est la fréquence correspondant au bruit de fond du cristal. On maintient constantes les valeurs a et b, pour toute la gamme de température considérée.

Notre calcul est basé sur l'hypothèse que la contribution des autres modes pour des fréquences supérieures à la fréquence de coupure

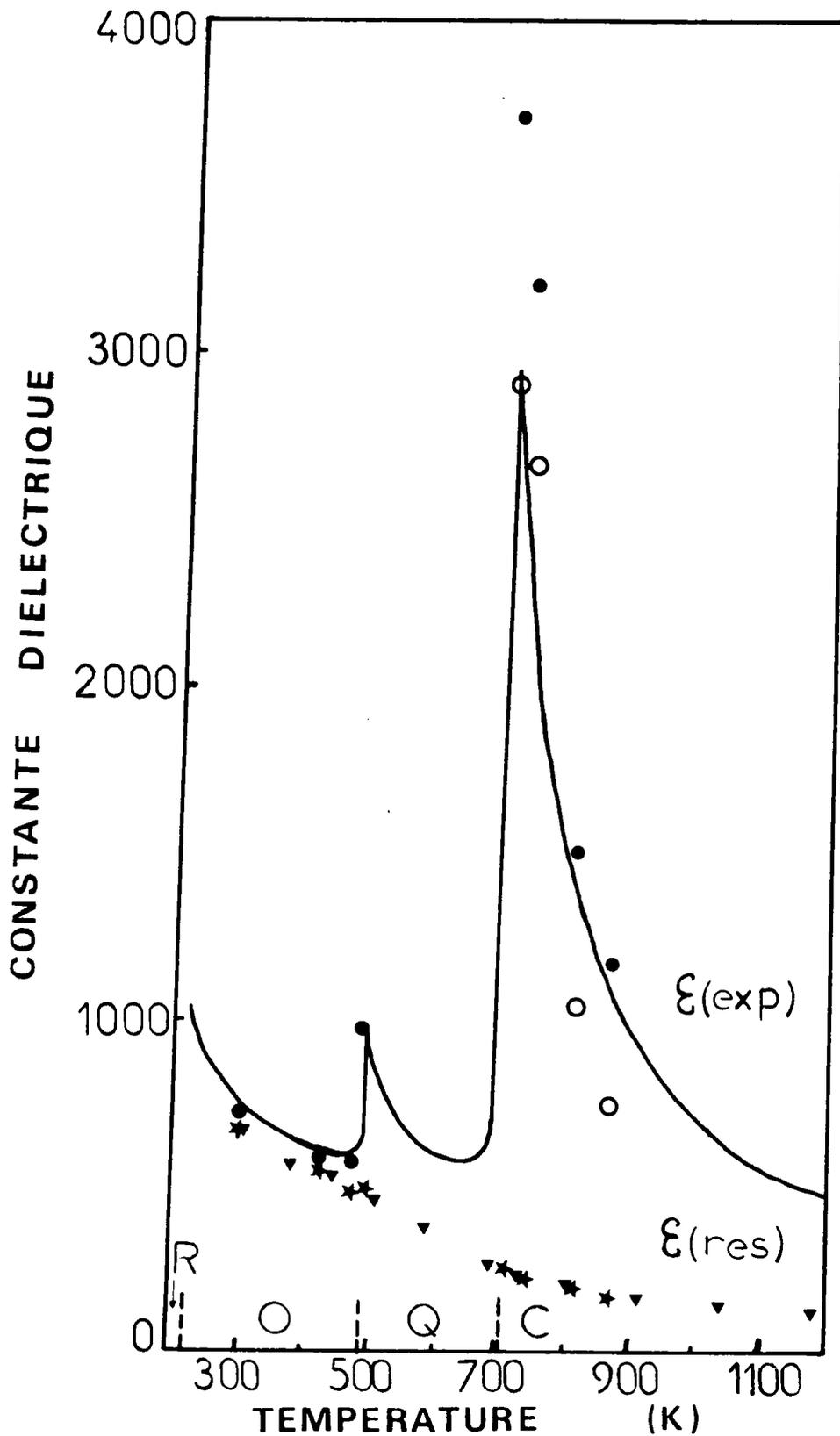


Fig 5-14 : Comparaison en fonction de la température de la constante diélectrique expérimentale : $\xi(\text{exp})$ (trait continu) et celle calculée (eq.5-7).

Les cercles pleins (où $\omega_{T01} = \omega_0$) et les étoiles (où $\omega_{T01} = \omega_\infty$) correspondent à nos calculs, en accord avec $\xi(\text{exp})$ et $\xi(\text{res})$ respectivement. Les triangles correspondent aux résultats déduits des mesures infrarouges (M.D Fontana et al 1984) (où $\omega_{T01} = \omega_\zeta(\text{IR})$). Les cercles blancs correspondent aux résultats déduits des mesures hyper-Raman (Vogt et al 1986) (où $\omega_{T01} = \omega_0$).

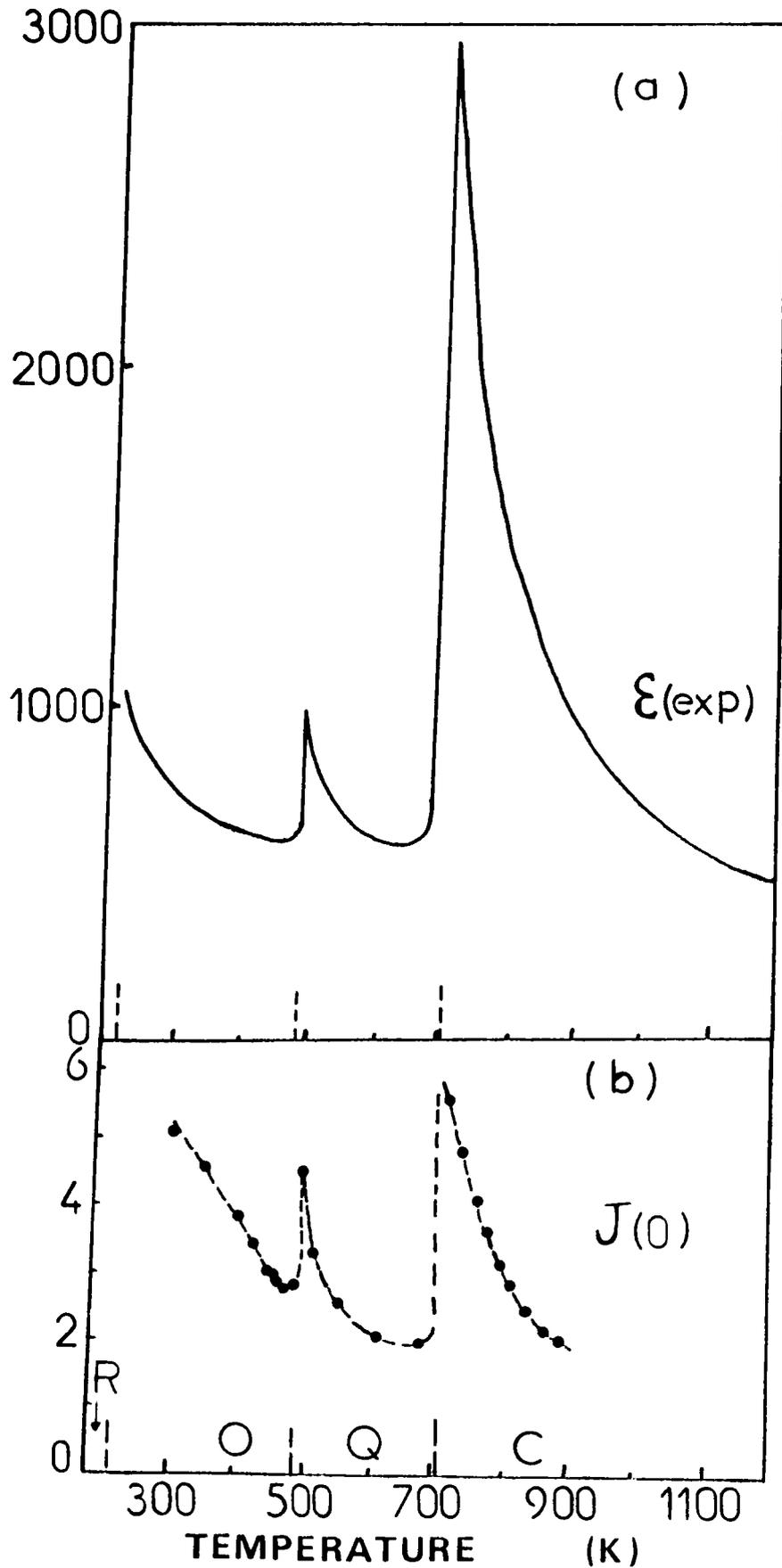


Fig 5-15 : Comparaison en fonction de la température de la constante diélectrique expérimentale $\epsilon(\text{exp})$ (fig.5-15-a) et de l'intensité Raman intégrée $J(0)$ (fig 5-15-b) (éq.5-8) déduite directement de nos spectres expérimentaux.

"b" est faible devant l'intensité du signal basse fréquence et est presque indépendante de la température. Cette condition est bien vérifiée expérimentalement dans notre cas.

L'évolution de la quantité $J(0)$ (figure 5-15) déduite directement de nos spectres expérimentaux, présente la même allure, que celle présentée par les mesures diélectriques directes. Ceci prouve que la réponse diélectrique est contenue toute entière dans le spectre Raman. Par suite le comportement critique du matériau peut être étudié en considérant $J(0)$.

iii/Comparaison entre le rapport des constantes diélectriques p et le paramètre $r'+1$

La réponse diélectrique peut s'écrire $\chi(0) = \frac{\omega_{L01}^2}{\omega_0^2} B(T)$ où $B(T)$ renferme la contribution de tous les autres modes. La force d'oscillateur réduite s'exprime alors par :

$$p_1 = \frac{\omega_{L01}^2 - \omega_{T01}^2}{\omega_{T01}^2} B(T) = \left[\frac{\omega_{L01}^2}{\omega_{T01}^2} - 1 \right] B(T)$$

or, dans notre cas on a :

$$\frac{\omega_{L01}^2}{\omega_{T01}^2} \gg 1$$

d'où :

$$\chi(0) = p_1 \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} = p_1 r$$

Compte tenu de l'équation 2-57, on obtient : $r' = r - 1$ (5-9)

A présent, on reporte sur la figure 5-16, la dépendance en température du rapport p des constantes diélectriques expérimentale et celle du réseau d'une part, et celle du paramètre $r'+1$ trouvé par ajustement d'autre part. On constate que ces deux quantités p et $r'+1$ sont comparables et subissent une divergence au voisinage de la transition de phase C-Q.

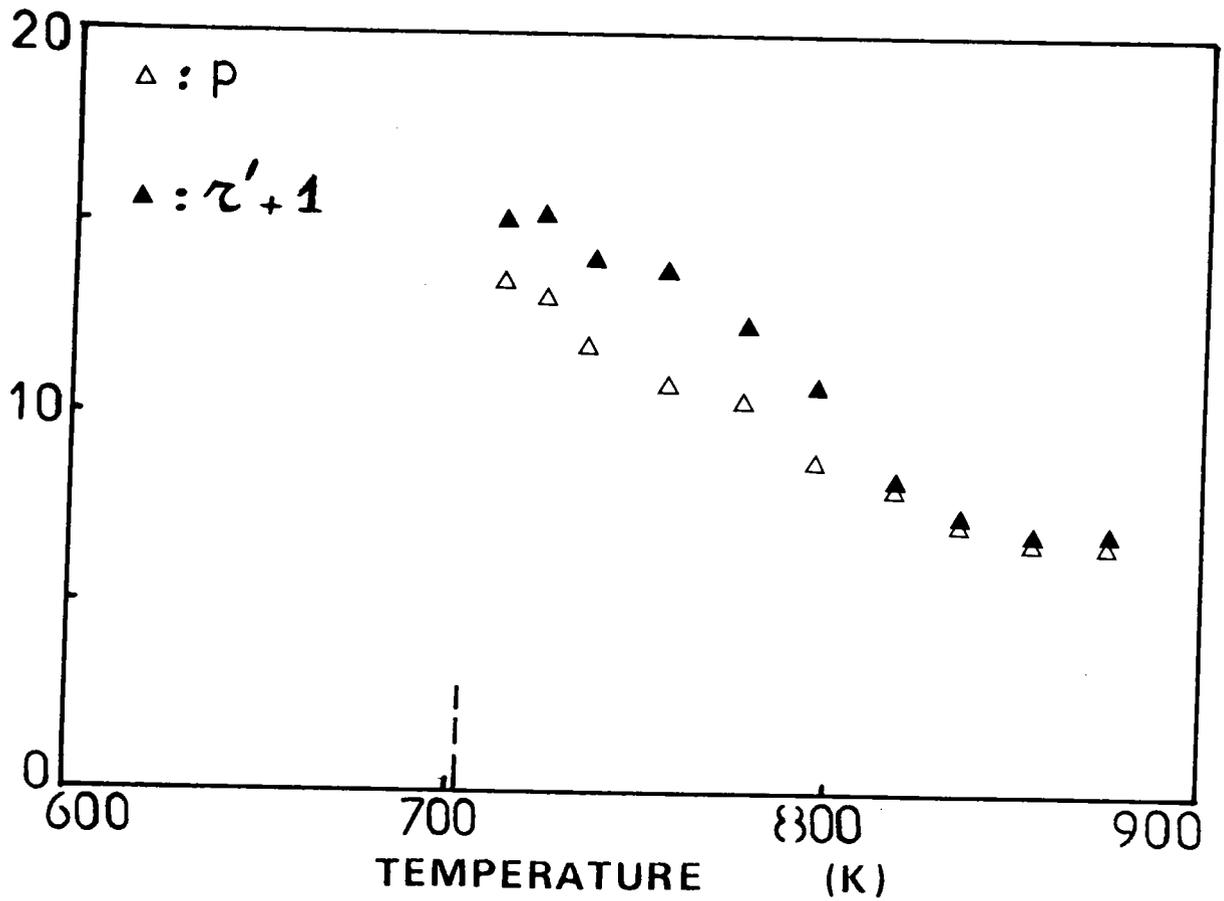


Fig 5-16 : Comparaison en fonction de la température dans la phase cubique du rapport p (des constantes diélectriques $\epsilon(\text{exp})$ et $\epsilon(\text{res})$), et du paramètre $\tau' + 1$ du modèle de la fonction réponse (eq.5-3).

C-2 Compatibilité avec les mesures infrarouges

a) Dépendance en fréquence de la fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$

On reporte sur la figure 5-17, la dépendance en fréquence de la fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ du phonon mou renormalisé par le pic central, pour différentes températures dans la phase orthorhombique. $\Omega_{eff}(\omega) = \omega_{\infty}^2 - \frac{\delta^2 \gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2}$ où ω_{∞} , δ et γ représentent des paramètres trouvés à l'aide du modèle de la fonction réponse du mode mou renormalisé.

On indique sur cette figure, la fréquence ω_s (I.R) déduite par spectroscopie infrarouge (Fontana et al 1984) et la fréquence attendue $\omega_o(\text{exp}) = \alpha \epsilon(\text{exp})^{-1/2}$ à partir des mesures diélectriques (Wiesendanger 1974), où α est une quantité qui dépend très peu de la température pour KNbO_3 .

On note que $\Omega_{eff}(\omega)$ coïncide d'une part avec la fréquence ω_s (IR) obtenue par spectroscopie infrarouge dans la limite haute fréquence et d'autre part avec $\omega_o(\text{exp})$ déduite des mesures diélectriques dans la limite très basse fréquence.

Par conséquent le fait de considérer cette fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ présentant une dispersion en fréquence est intéressant dans la mesure où elle permet de relier les résultats obtenus pour différentes techniques, et par suite permet de clarifier les désaccords préalablement reportés.

b) Calcul de la réflectivité $R(\omega)$

i/ Phase orthorhombique

La réflectivité $R(\omega)$ est reliée à la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{|\epsilon(\omega)|} - 1}{\sqrt{|\epsilon(\omega)|} + 1} \right|^2 \quad (5-10)$$

où $\epsilon(\omega)$ est celle définie par l'équation 5-5, dans laquelle sont

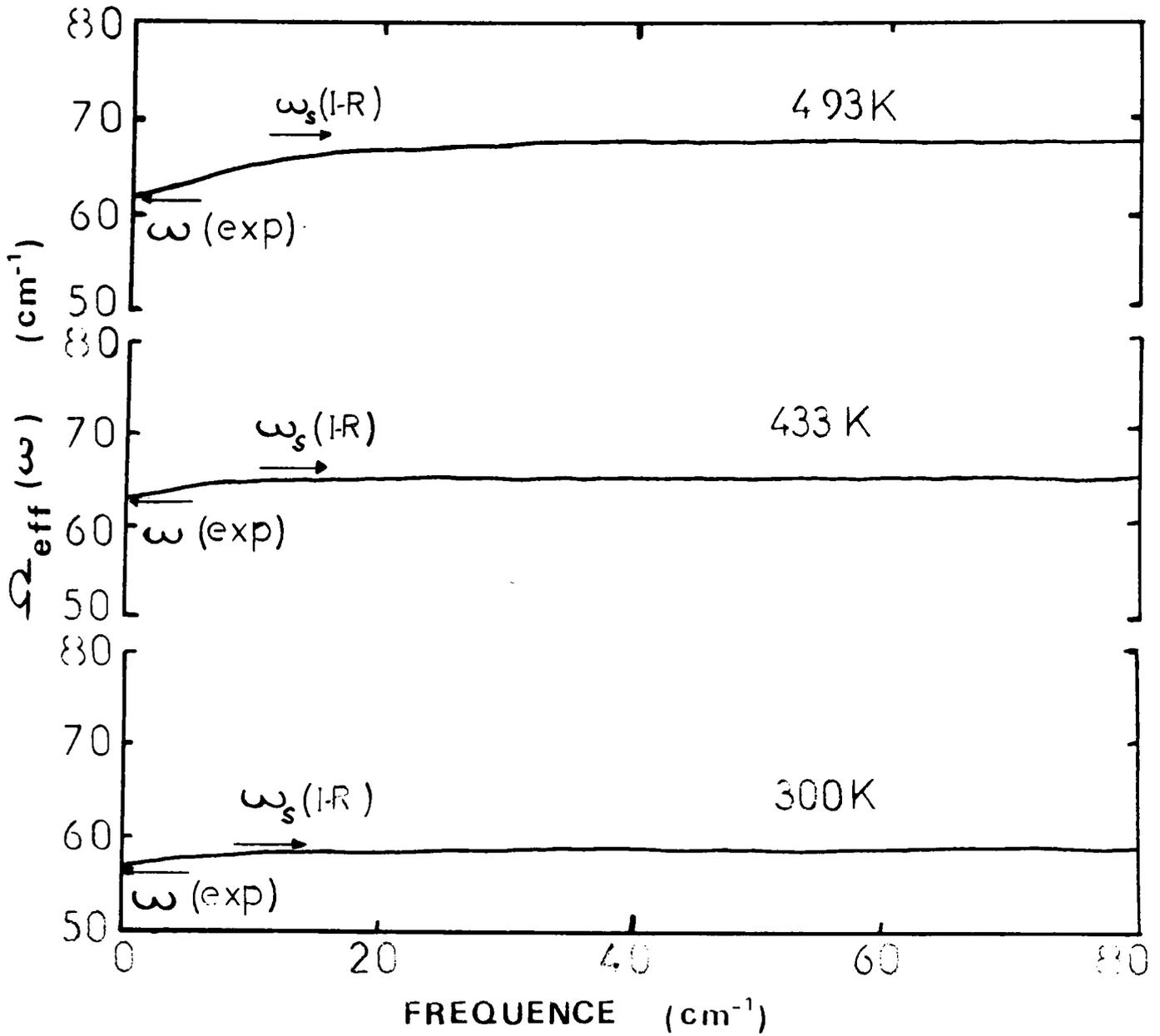


Fig 5-17 : Dépendance en fréquence de la fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ (eq.5-4-a) du mode mou renormalisé, pour les températures 300, 433 et 493K. Les flèches indiquent la valeur de la fréquence ω (exp) déduite des mesures diélectriques (Wiesendanger et al 1974) et celle de la fréquence ω_s (IR) déduite des mesures infrarouges (M.D Fontana 1984).

introduits les paramètres effectifs $\epsilon_{eff}(\omega)$ et $\Gamma_{eff}(\omega)$ du mode mou renormalisé.

On reporte sur la figure 5-18, pour différentes températures, la reflectivité $R(\omega)$ trouvée à partir de nos calculs et comparée au spectre expérimental (Fontana et al 1984).

Le bon accord obtenu prouve :

- 1/ La validité du modèle utilisé
- 2/ Le fait que la technique infrarouge fournit les propriétés de volume du cristal comme les mesures Raman.

ii/ Phase cubique

A présent ce sont les valeurs de $\epsilon(\omega)$ fournies par l'équation 5-6 qui sont introduites dans l'expression de $R(\omega)$ (eq.5-10).

Sur la figure 5-19, on reporte le calcul de $R(\omega)$ comparé à la réflectivité expérimentale $R_{exp}(\omega)$ pour différentes températures. On constate que pour la région haute fréquence les valeurs de $R_{exp}(\omega)$ et $R_{cal}(\omega)$ sont très comparables, tandis que pour la région basse fréquence $\omega < 50 \text{ cm}^{-1}$, les valeurs de $R_{cal}(\omega)$ sont supérieures aux valeurs $R_{exp}(\omega)$.

On remarque les résultats de Vogt et al (1986), fourniraient une valeur calculée de $R_{cal}(\omega)$ supérieure à la valeur expérimentale sur un domaine encore plus large de fréquence.

Par conséquent, bien qu'il ne soit pas complètement satisfaisant pour décrire la reflectivité infrarouge à basse fréquence, notre modèle permet néanmoins de reproduire les valeurs de $\epsilon(0)$ (à très basse fréquence) et les mesures de $R(\omega)$ pour $\omega > 50 \text{ cm}^{-1}$.

C-3 Comparaison avec l'analyse précédente des mesures hyper-Raman.

On reporte sur la figure 5-20-a le comportement en température l'inverse du temps de relaxation $\tau^{-1} = \frac{\omega_0^2}{\gamma_0}$ obtenu par Vogt et al (1986) et $\tau^{-1} = \gamma$ déduit de notre ajustement (eq.5-3). On constate que ces deux paramètres $\tau^{-1} = \frac{\omega_0^2}{\gamma_0}$ (Vogt) et $\tau^{-1} = \gamma$ sont très voisins et présentent un comportement linéaire en température qui s'extrapole à zéro pour la température $T_0 = 666 \text{ K}$.

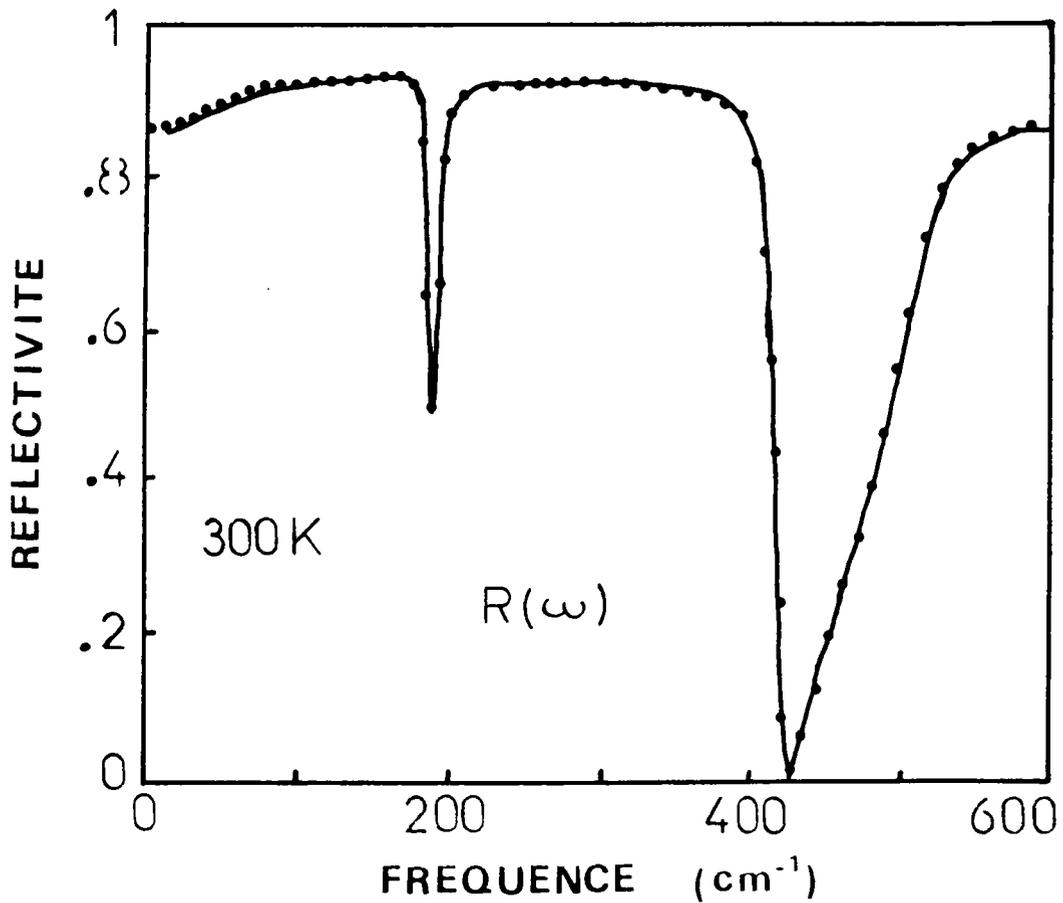


Fig 5-18-a : Accord réalisé entre la reflectivité expérimentale $R(\omega)_{\text{exp}}$ (trait continu) (M.D Fontana et al 1984) et le spectre calculé $R(\omega)_{\text{cal}}$ (point discret) à l'aide du modèle de la constante diélectrique (eq.5-7) à la température 300K.



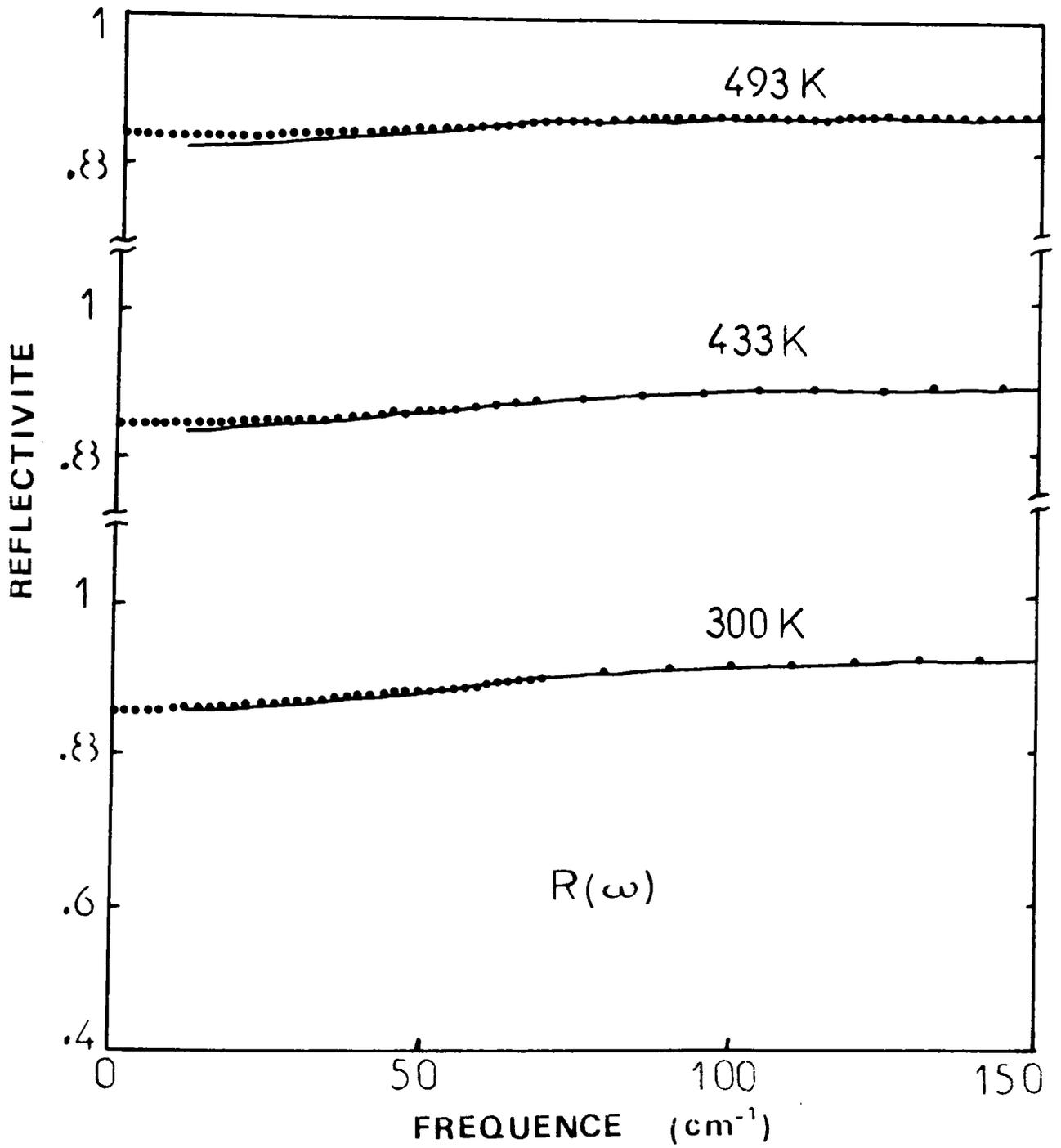


Fig 5-18-b : Accord pour le domaine basse fréquence pour les températures 300, 433 et 493K.

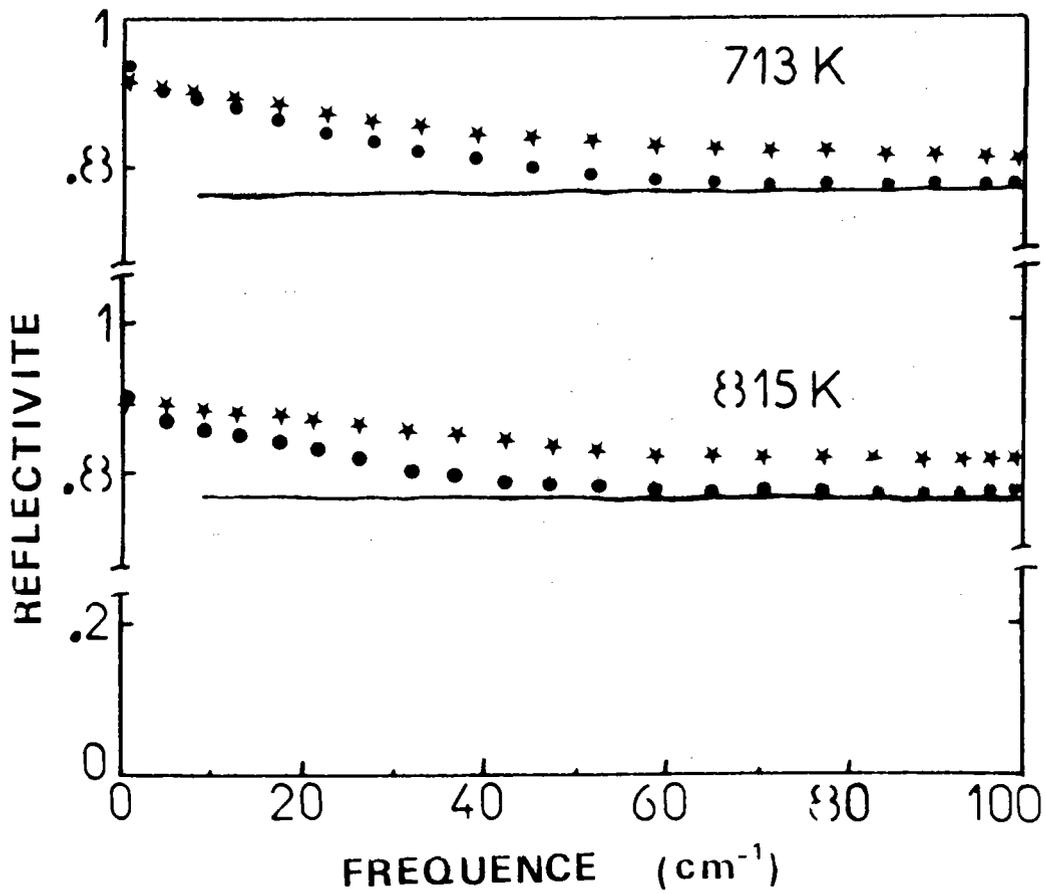


Fig 5-19 : Comparaison de la reflectivité $R(\omega)$ à basse fréquence entre le spectre expérimental (trait continu) (M.D.Fontana et al 1984), notre spectre calculé (cercle plein) (eq. 5-6) et celui déduit des mesures de Vogt et al 1986 (étoile) pour les températures 713 et 815K.

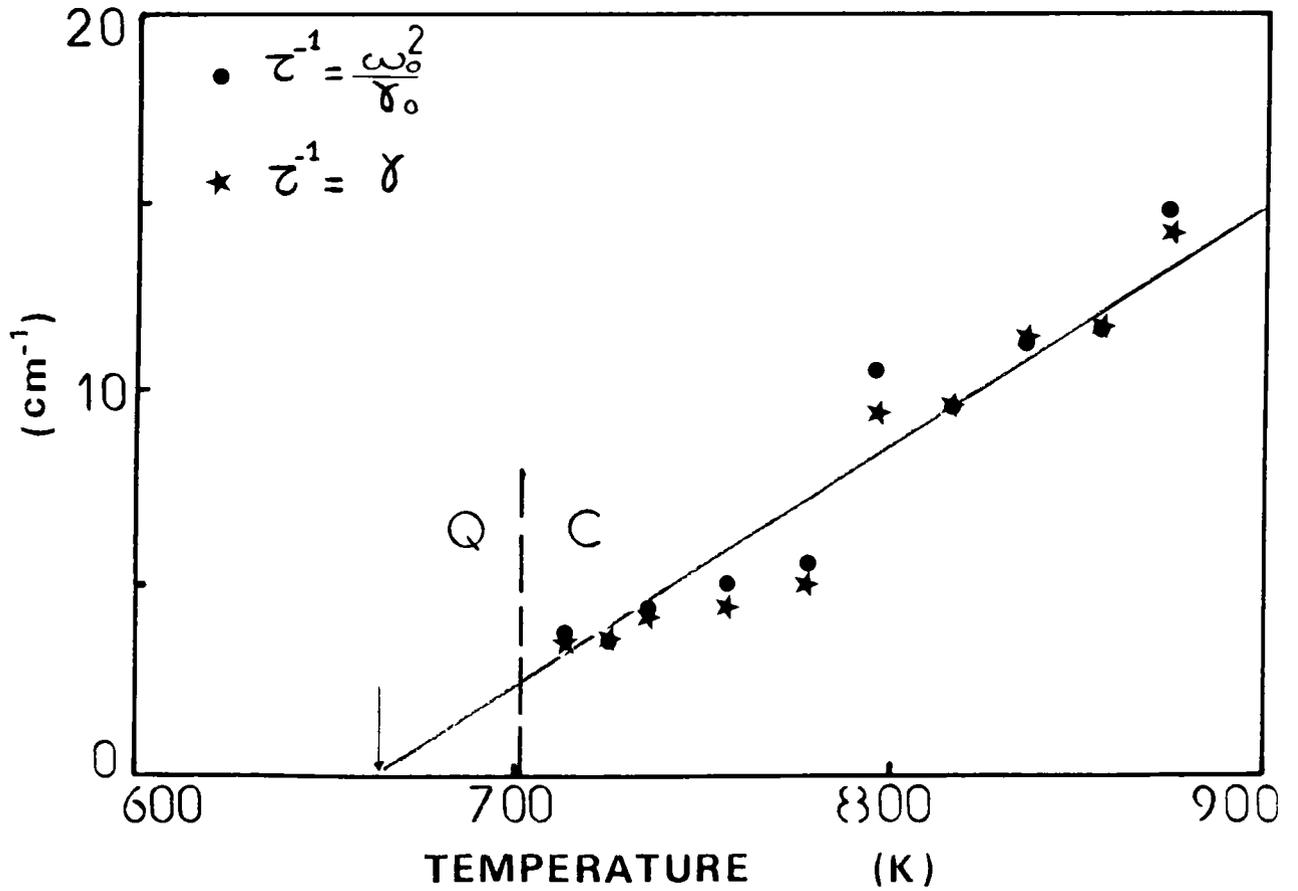


Fig 5-20-a : Comparaison en fonction de la température entre l'inverse du temps de relaxation $\tau^{-1} = \frac{\omega_0^2}{\gamma_0}$ (cercle plein) obtenu par Vogt et al (1986) et $\tau^{-1} = \gamma$ (étoile) déduit de notre ajustement (eq. 5-3).

On reporte également sur la figure 5-20-b, la dépendance en température des fréquences critiques : ω_0^2 obtenu par Vogt et al(1986) et $\Omega_0^2 = \frac{\omega_0^2}{\tau} = \frac{\omega_\infty^2}{\tau'+1}$ déduite de notre ajustement. Nos valeurs Ω_0^2 obeissent à une loi linéaire avec $T_0=666$ K. Celles obtenues par Vogt et al dévient de cette loi linéaire.

C-4 Apport de notre modèle

Notre modèle de fonction réponse basée sur la coexistence de phénomènes liés généralement de manière spécifique aux modèles displacif et ordre-désordre, nous a permis de lever un certain nombre de contradictions, dans le mécanisme des transitions de phases présentées par KNbO_3 , en clarifiant davantage la situation à basse fréquence et également de comprendre le désaccord entre les résultats obtenus par les différentes techniques.

a) Evidence et rôle du pic central

L'écart constaté entre la constante diélectrique expérimentale $\epsilon(\text{exp})$ obtenue le long de l'axe mou, à des fréquences de l'ordre de 1 à 10 MHz, et celle du réseau $\epsilon(\text{res})$ (fig.3-4) calculée à partir de la relation de L-S-T, impliquait une dispersion en fréquence de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Cet écart entre $\epsilon(\text{exp})$ et $\epsilon(\text{res})$ supposait l'existence de relaxations additionnelles dans le domaine de fréquence intermédiaire. Effectivement, nos nouvelles mesures de spectroscopie Raman, prouvent clairement cette existence ainsi que l'origine dynamique et intrinsèque du pic central observé.

Le pic central observé présente un comportement critique au voisinage de la transition de phase O-Q. L'écart croissant entre $\epsilon(\text{exp})$ et $\epsilon(\text{res})$ constaté lorsque la transition de phase O-Q est approchée s'explique par conséquent par l'émergence du pic central. Ainsi dans nos calculs, le paramètre δ (figure 5-8) révèle un comportement similaire à l'écart entre $\epsilon(\text{exp})$ et $\epsilon(\text{res})$, en fonction de la température. Ce paramètre responsable du transfert d'intensité du mode mou au pic central, diverge au voisinage de cette transition de

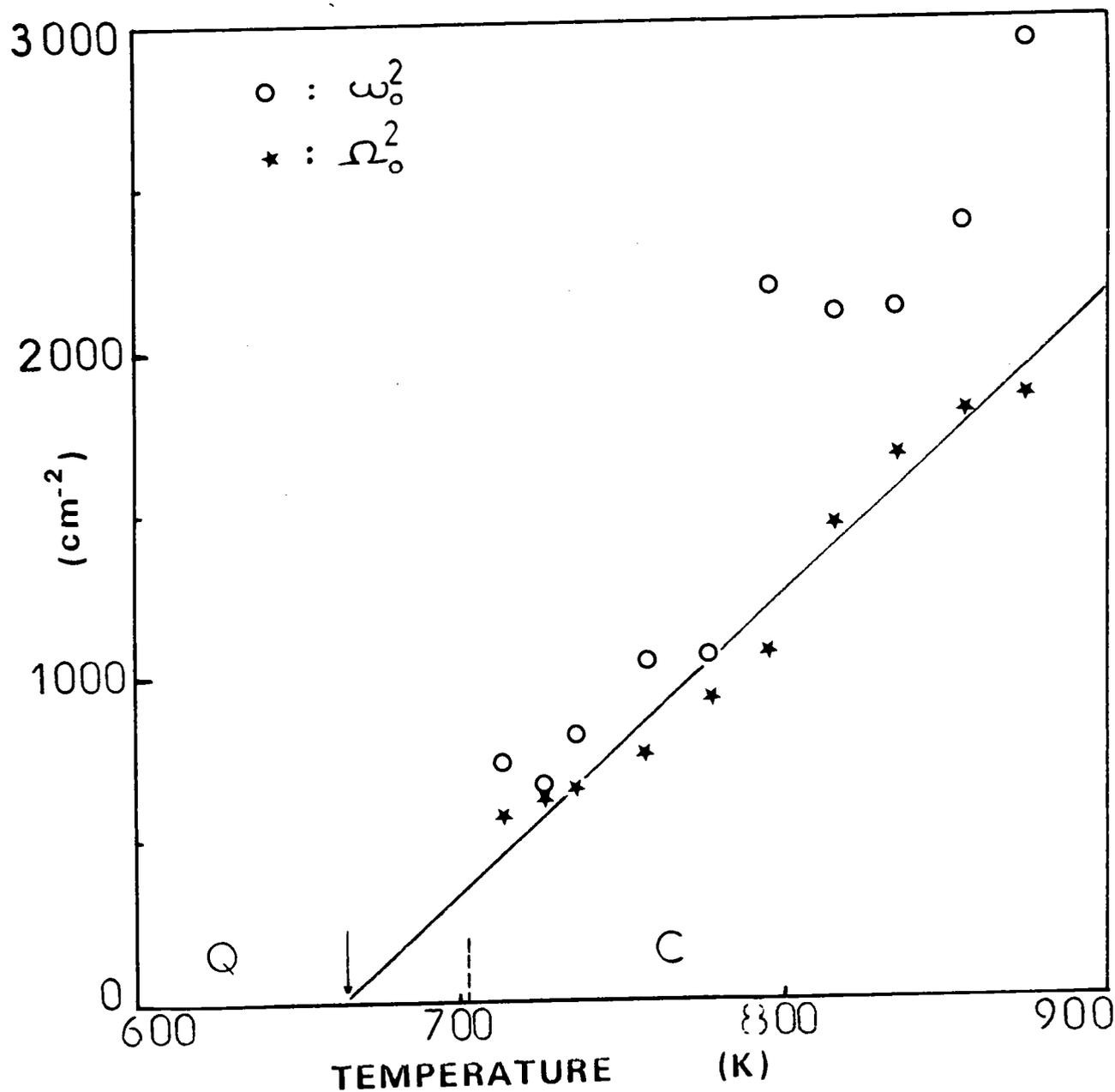


Fig 5-20-b : Comparaison en fonction de la température entre le carré de la fréquence ω_0^2 (cercle blanc) obtenu par Vogt et al (1986) et Ω_0^2 (étoile) déduit de notre ajustement (eq.5-3).

phase O-Q.

Dans la phase cubique l'écart constaté entre ξ (exp) et ξ (res) (fig.3.4) qui est plus accentué, au voisinage de la transition C-Q, est conforme avec la contribution du mode mou qui n'excède pas 15% par rapport à l'intensité totale. Ensuite l'évolution de cet écart entre ξ (exp) et ξ (res) en fonction de la température semble très similaire à l'évolution de notre paramètre r'_{+1} défini comme le rapport des forces respectives du mode relaxationnel et celui du phonon mou.

b) Rôle des modèles utilisés

Le modèle de la fonction réponse du mode mou renormalisé par le pic central (eq.5-1) qui permet de reproduire les spectres expérimentaux, présente également l'avantage de faire le lien entre les résultats obtenus par les différentes techniques.

La notion de la fréquence effective $\omega_{eff}^2(\omega)$ (eq.5-4 a).

$$\omega_{eff}^2(\omega) = \omega_{\infty}^2 - \frac{\delta^2 \gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2}$$

du mode mou renormalisé, permet d'atteindre à la fois la fréquence déduite par la technique infrarouge à haute fréquence et celle obtenue par les mesures diélectriques à basse fréquence.

Ainsi on constate que ω_{∞} est proche des valeurs de ω_{∞}^2 (I.R) déduite des mesures infrarouges par Fontana et al (1984).

Dans le cas de la limite basse fréquence ($\omega \approx 0$) la fréquence effective $\omega_{eff}^2(0) = \omega_{\infty}^2 - \delta = \omega_0^2$ est compatible avec les mesures diélectriques directes, puisque $\omega_0^2 = \alpha \xi(\text{exp})^{-1}$ (fig.5-14,5-17)

Ainsi l'écart entre ξ (exp) et ξ (res) pour $T < 400$ K, estimé relativement faible, est conforme avec la contribution prépondérante du mode mou.

Cette renormalisation de la fréquence et de l'amortissement du mode mou, est en bon accord avec la reflectivité infrarouge expérimentale.

Le spectre hyper-Raman a été traité à l'aide du modèle de fonction réponse découplée (eq.5-3).

Au moyen des paramètres : ω_{∞} , γ_{∞} , γ' et γ , on a pu également

reproduire la constante diélectrique expérimentale $\xi(\text{exp})$ (fig.5-14), à partir de la relation de L-S-T (eq. 5-7) en y introduisant pour fréquence ω_{T01}^2 , la fréquence Ω_0^2 définie par le rapport $\Omega_0^2 = \frac{\omega_\infty^2}{2'_{+1}}$. Le fait de considérer la fréquence ω_∞ du mode mou découplé permet de trouver que la contribution de la constante diélectrique provenant du seul réseau.

La formulation généralisée de la relation de L-S-T est cohérente avec notre modèle de fonction réponse aussi bien dans la phase cubique que dans la phase orthorhombique. Elle reste valable tant que l'on y introduit les fréquences convenablement renormalisées en tenant compte de toutes les excitations.

Par conséquent notre modèle de fonction réponse permet de retrouver relativement bien la constante diélectrique expérimentale $\xi(\text{exp})$, qui tient compte des excitations additionnelles au dessous des fréquences phononiques.

Par nos calculs, nous montrons que la disparité entre $\omega_0(\text{H-R})$ et $\omega_3(\text{IR})$ indiquée au chap III, résulte du fait que les mesures hyper-Raman (H-R) effectuées à des fréquences plus faibles $\omega < 10\text{cm}^{-1}$ peuvent davantage détecter le pic central.

D- MECANISME DES TRANSITIONS DE PHASE

D-1 Comportement critique des paramètres

Sur la figure 5-21, on montre l'évolution du carré de la fréquence du mode mou découplé ω_{∞}^2 , en fonction de la température dans les phases orthorhombique et cubique.

Le carré de la fréquence ω_{∞}^2 (IR) du mode mou, découlant des mesures infrarouges Fontana et al(1984) sont conformes aux valeurs de ω_{∞}^2 du phonon mou découplé.

Dans la phase cubique ω_{∞}^2 décroît lorsqu'on diminue la température, elle suit un comportement linéaire et prend la valeur $\omega_{\infty} = 94 \text{ cm}^{-1}$ près de la transition C-Q. Dans la phase orthorhombique la variation de ω_{∞}^2 dévie de cette loi linéaire. On constate également que la fréquence du mode mou ne tombe pas à zéro, quelle que soit la phase considérée.

Dans un mécanisme displacif, l'annulation de la fréquence ω_{∞} du mode mou découplé, à la transition constitue la condition nécessaire pour que le réseau devienne instable par rapport à la vibration molle, et que se produise une transition vers une phase plus stable.

Néanmoins la condition énoncée ci-dessus n'est effectivement valable que dans le cas d'une transition de phase du deuxième ordre entre deux phases compatibles. Une transition du premier ordre a lieu avant que la fréquence du mode mou ne tombe à zéro. On remarque que le carré de la fréquence du phonon mou peut être extrapolée à zéro pour une température proche de T_3 , qui correspond à la dernière transition O-R.

ω_{∞}^2 obéit à la loi critique $\omega_{\infty}^2 = a(T-T_3)^{\beta}$ pour $\beta=1$ et $T_3=210 \text{ K}$, température proche de la transition O-R.

Par conséquent, d'après, sa dépendance en température dans la phase cubique, le phonon mou ne devrait induire que la seule transition fictive C-R (Cubique-Rhomboédrique).

Sur la figure 5-22, on reporte l'évolution du rapport $\gamma_{\infty}/\omega_{\infty}$ de

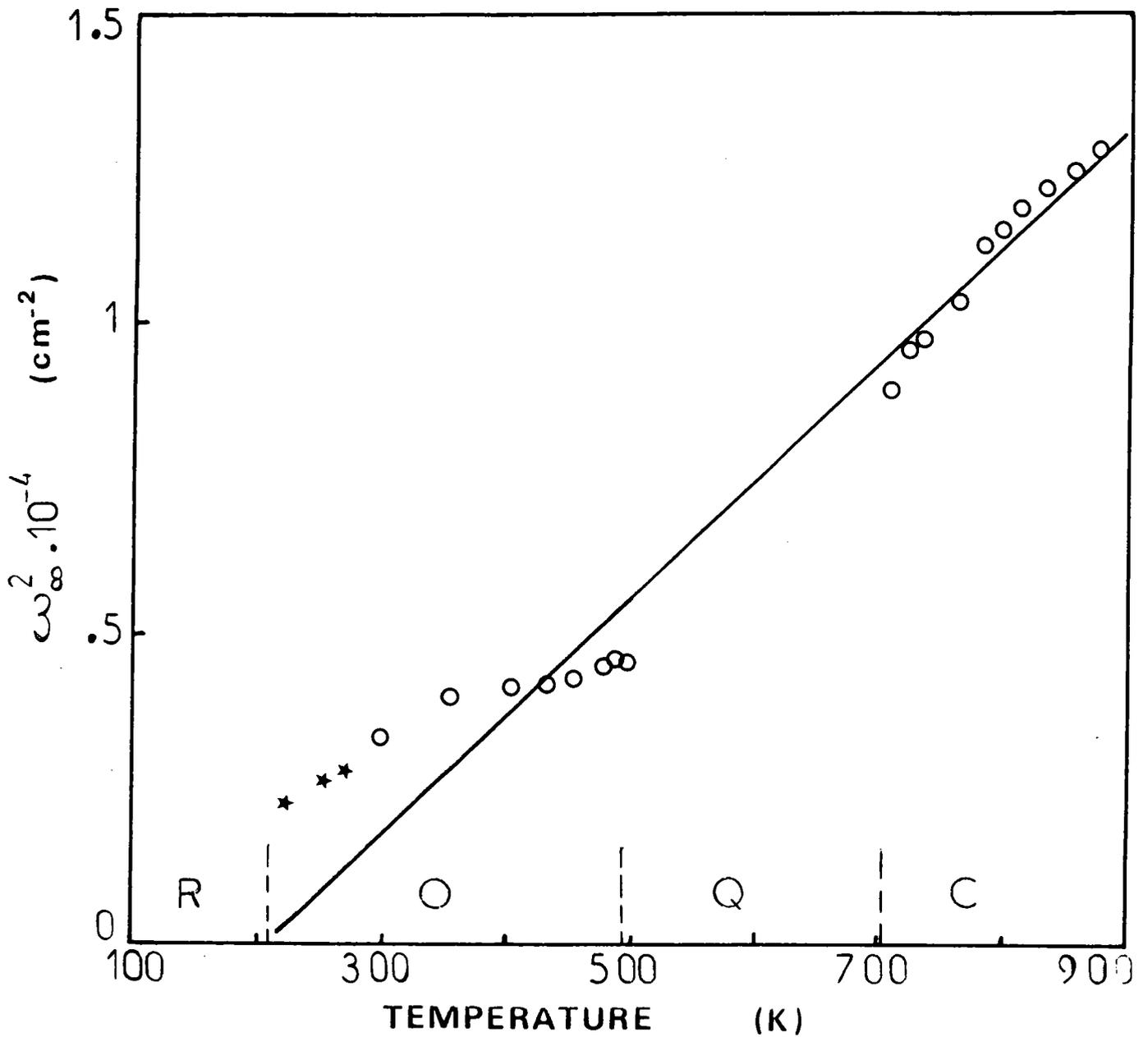


Fig 5-21 : Dépendance en température du carré de la fréquence ω_{∞}^2 du mode mou découplé. Les cercles blancs correspondent aux valeurs déduites de notre ajustement (eq.5-1, 5-3), les étoiles correspondent à celles obtenues par Quittet et al (1976) (eq.2-61).

l'amortissement à la fréquence du mode mou découplé. Dans la phase orthorhombique le mode mou est sous amorti, puis devient suramorti à la température 495 K dans la phase quadratique.

On note que les effets anharmoniques sont plus accentués dans la phase cubique que dans la phase orthorhombique, en particulier au voisinage de la transition de phase C-Q.

Sur la figure 5-23, on présente dans la phase cubique la dépendance en température du carré de la fréquence effective du mode mou, défini par le rapport $\Omega_o^2 = \frac{\omega_o^2}{\gamma'+1}$, où ω_o et γ' sont les paramètres trouvés par l'ajustement (eq.5-3). Ω_o^2 décroît lorsqu'on diminue la température et suit un comportement linéaire obéissant à la loi de Curie Weiss :

$$\Omega_o^2 = b(T-T_0)^\beta \quad \text{où } \beta = 1 \text{ et } T_0 = 666 \text{ K}$$

est la température de métastabilité de la phase cubique. Ainsi on retrouve la même valeur de T_0 que celle trouvée par la loi $\delta = C(T-T_0)$.

On reporte sur la figure 5-24-a la dépendance en température de l'inverse du temps de relaxation renormalisé défini par $\tau^{-1} = \frac{\Omega_o^2}{\Gamma_o}$ où Ω_o et Γ_o sont la fréquence et l'amortissement effectifs du mode mou renormalisé par le pic central dans la limite très basse fréquence ($\omega \rightarrow 0$). τ^{-1} montre une décroissance quand on augmente la température puis à la transition O-Q subit une chute brusque, se traduisant par une divergence du temps de relaxation renormalisé.

Sur la figure 5-24-b, on reporte la dépendance en température de la largeur du pic central, définie par $\gamma' = \gamma \frac{\Omega_o^2}{\omega_o^2}$ où γ , Ω_o et ω_o présentent aussi une dépendance en température. Ainsi γ' montre une croissance avec la température sans pour autant chuter au voisinage de la transition O-Q. Elle varie de 5.86 cm^{-1} à 8 cm^{-1} sur la gamme de température considérée.

L'inverse du temps de relaxation $\tau^{-1} = \gamma$ (fig.5-20-a) obéit à la loi critique $\gamma = C(T-T_0)^\beta$, avec un exposant critique $\beta = 1$ et une pente $C = 64721.10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{deg}$ et une température de métastabilité de la phase cubique $T_0 = 666 \text{ K}$. Cette température est différente de la température de transition C-Q ($T = 703 \text{ K}$) en raison du caractère premier ordre de cette transition, révélé par l'hystérésis thermique.

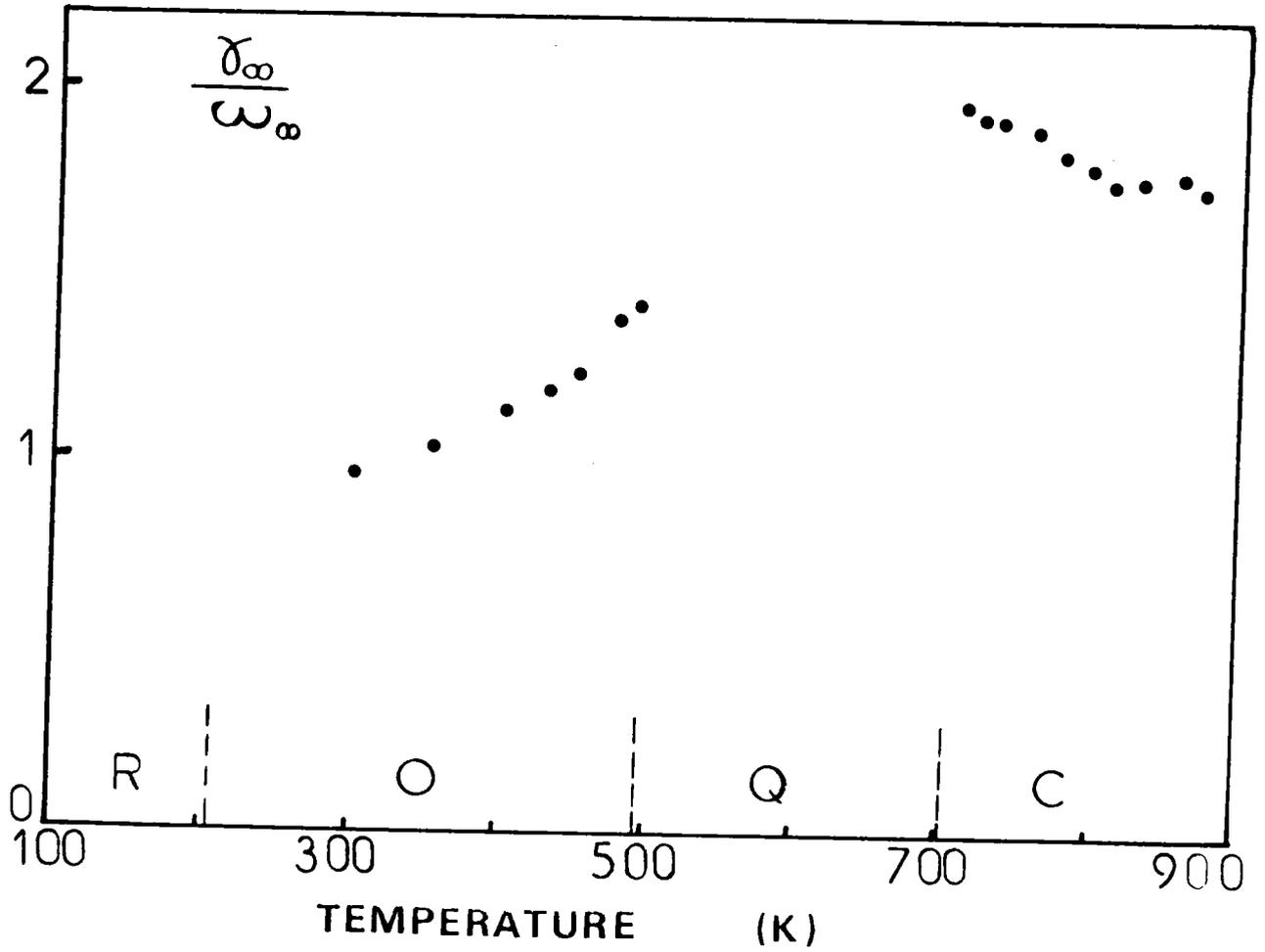


Fig 5-22 : Dépendance en température du rapport $\frac{\delta_{\infty}}{\omega_{\infty}}$ de l'amortissement à la fréquence du mode mou découplé, déduits de notre ajustement (eq.5-1, 5-3), respectivement en phase O et C.

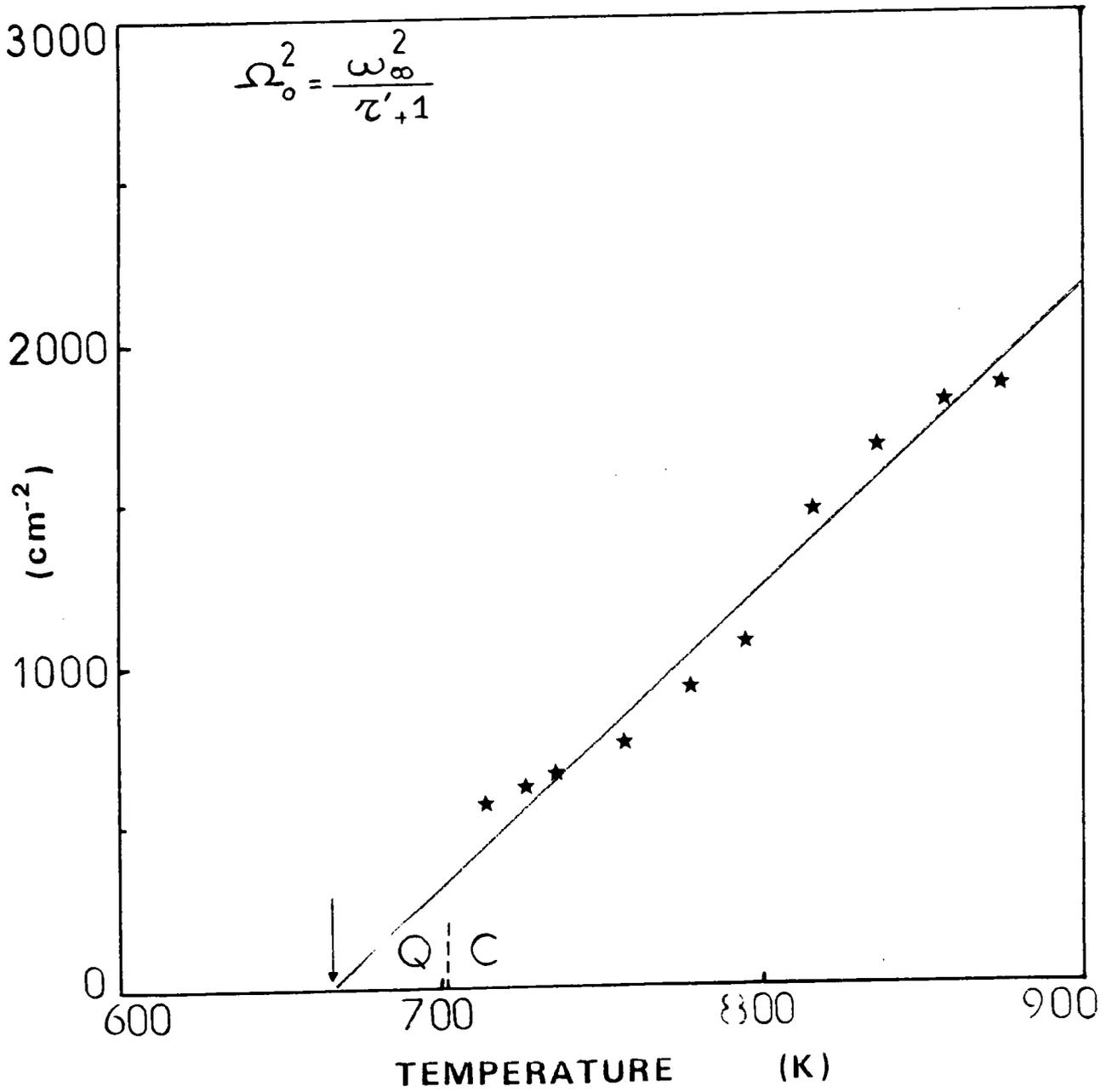


Fig 5-23 : Dépendance en température du carré de la fréquence critique $\Omega_0^2 = \frac{\omega_\infty^2}{\tau'+1}$ déduit de notre ajustement (eq.5-3).

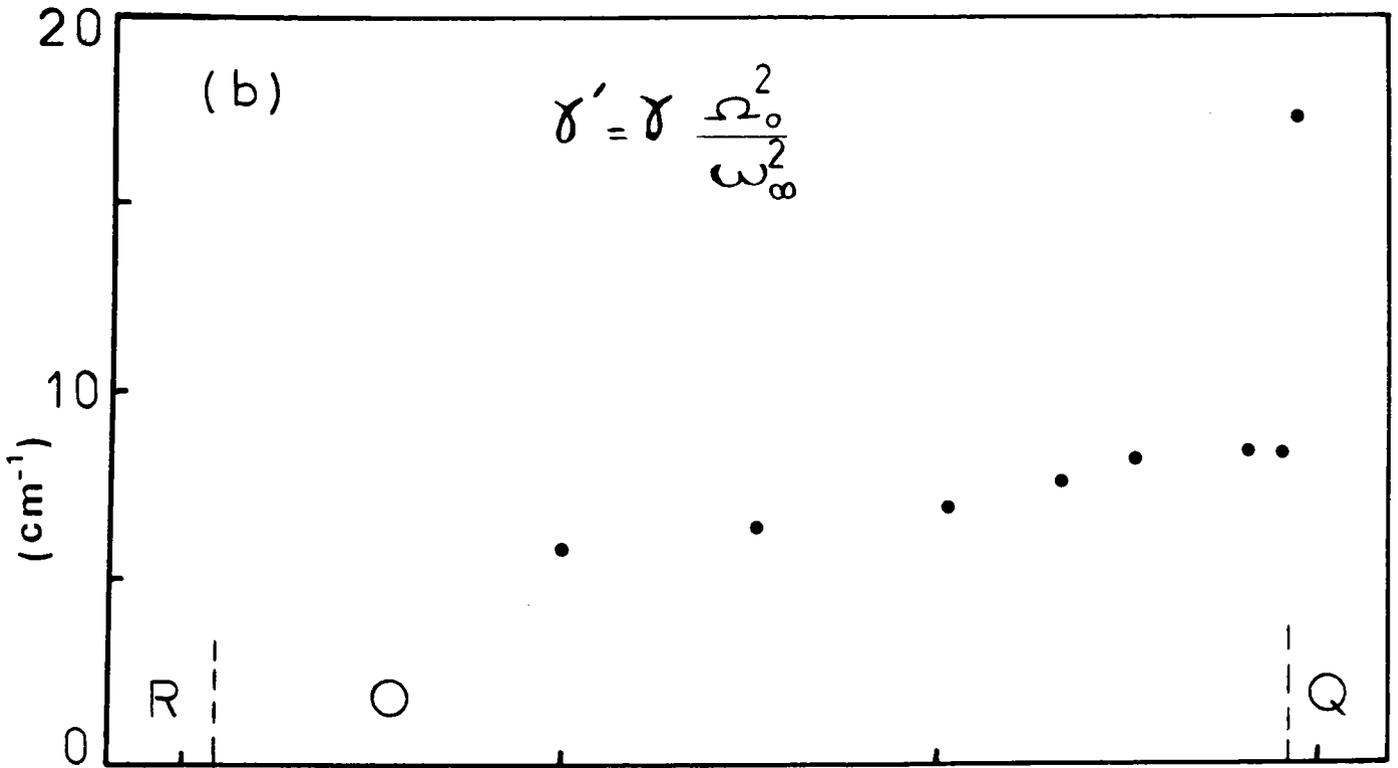


Fig 5-24-b : Dépendance en température de la largeur du pic central $\gamma' = \gamma \frac{\Omega_0^2}{\omega_\infty^2}$ déduite de notre ajustement (eq.5-1).

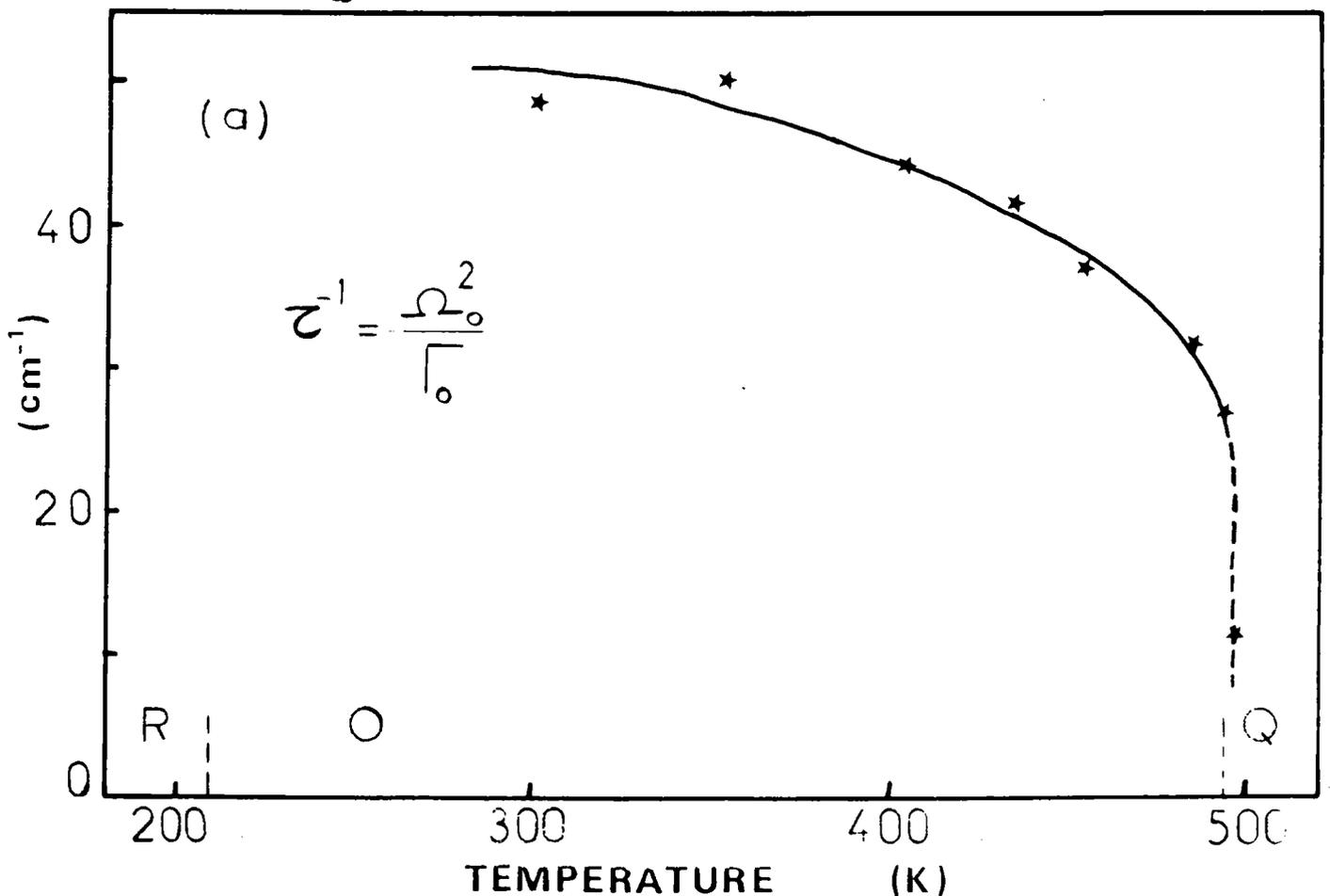


Fig 5-24-a : Dépendance en température de l'inverse du temps de relaxation renormalisé $\tau^{-1} = \frac{\Omega_0^2}{\Gamma_0}$ déduit de notre ajustement (eq.5-1).

La valeur de la température de Curie-Weiss T_0 déduite de nos calculs, est comparée à celles trouvées par d'autres techniques et reportées par différents auteurs (tableau 5-2).

Techniques	Températures T_0 (K)
Spectroscopie hyper-Raman VOGT et al (1986)	663
Mesures de permittivité TRIEBWASSER (1956)	663
YANOVSKII (1980)	615
Ce travail	666

Tableau 5-2

D- 2 Mécanisme de la transition O-Q

Lorsqu'on augmente la température dans une gamme couvrant la phase orthorhombique, on constate que ni la fréquence ω_∞ du phonon mou découplé, ni la fréquence effective Ω_0 , ni $\gamma = \tau^{-1}$: l'inverse du temps de relaxation n'ont un comportement critique à la transition de phase O-Q. En d'autres termes ni le mécanisme purement displacif, ni le mécanisme purement ordre-désordre ne peut être lié à cette transition. En réalité c'est l'inverse du temps de relaxation renormalisé $\tau^{-1} = \frac{\Omega_0^2}{T_0}$ (figure 5-24-a) qui manifeste une chute significative lorsque cette transition O-Q est approchée. Par suite la composante centrale provenant du couplage entre le mode mou et le mode relaxationnel est responsable de cette transition O-Q. Cette transition est donc décrite par un mécanisme intermédiaire entre le mécanisme purement displacif et ordre désordre.

D-3 Mécanisme de la transition C-Q

La fréquence ω_0 du phonon mou découplé décroît lorsqu'on diminue la température et sature à 94 cm^{-1} . Par suite le modèle displacif ne peut être avancé.

La transition cubique-quadratique a lieu à la température T_1 , pour laquelle ξ (exp) prend sa valeur maximale et la fréquence critique Ω_0 sa valeur minimale.

La fréquence $\Omega_0^2 = \frac{\omega_0^2}{2'+1}$ est extrapolée à zéro pour la température de métastabilité de la phase cubique $T_0=666 \text{ K}$ qui est différente de la température T_1 , en raison du caractère premier ordre révèlé par l'hystérésis thermique.

Notre paramètre ajustable δ qui constitue l'inverse du temps de relaxation des excitations basse fréquence, $\delta = \tau^{-1}$ suit un comportement linéaire et s'extrapole à zéro pour la même température T_0 de métastabilité de la phase cubique ($T_0=666 \text{ K}$).

Il apparaît avec évidence que la transition C-Q de KNbO_3 est causée par des fluctuations liées à un pic central. La transition C-Q est donc du type ordre-désordre.

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DE CALCUL DE AgNbO_3

A - INTRODUCTION

Après avoir décrit brièvement les mesures diélectriques, on présente nos résultats expérimentaux obtenus pour la première fois, par diffusion Raman sur un cristal polydomaine de AgNbO_3 .

On expose ensuite les résultats de nos calculs, effectués au moyen du modèle de la fonction réponse du mode mou renormalisé par l'interaction avec un pic central.

B- MESURES DIELECTRIQUES

Les cristaux de AgNbO_3 utilisés, fournis par l'Institut de Physique de Katowice, Pologne ont été préparés à partir d'un refroidissement lent, d'une solution à haute température (Lukaszewski et al 1980, Jelonek et al 1980).

Le comportement de la constante diélectrique expérimentale $\xi(\text{exp})$ est présenté sur la figure 6-1 (A. Kania et al 1984) dans une gamme de température allant de 70K à 923K. Les flèches indiquent les températures des transitions de phases, déterminées à partir de diffraction de rayons-X (Lukaszewski et al 1983).

Les anomalies que subit la constante diélectrique $\xi(\text{exp})$ sont visibles autour des températures suivantes : 340K, 553K, 623K, 643K, 678K et 853K.

Les températures 340K, 623K et 853K correspondent respectivement aux transitions de phase structurales M_1-M_2 (monoclinique₁-monoclinique₂), M_3-O (monoclinique₃-orthorhombique) et T-C (tetragonal-cubique). A la température 553K on observe un pic intense connecté à la transition de phase structurale M_2M_3 (monoclinique₂-monoclinique₃).

Aux températures 643K et 678K, apparaissent de petites anomalies au voisinage des transitions de phase structurales M_3-O (monoclinique₃-orthorhombique) et O-T (orthorhombique-tetragonal).

Le niobate d'argent AgNbO_3 semble avoir une séquence de transition de phase similaire à celle du niobate de sodium NaNbO_3 .

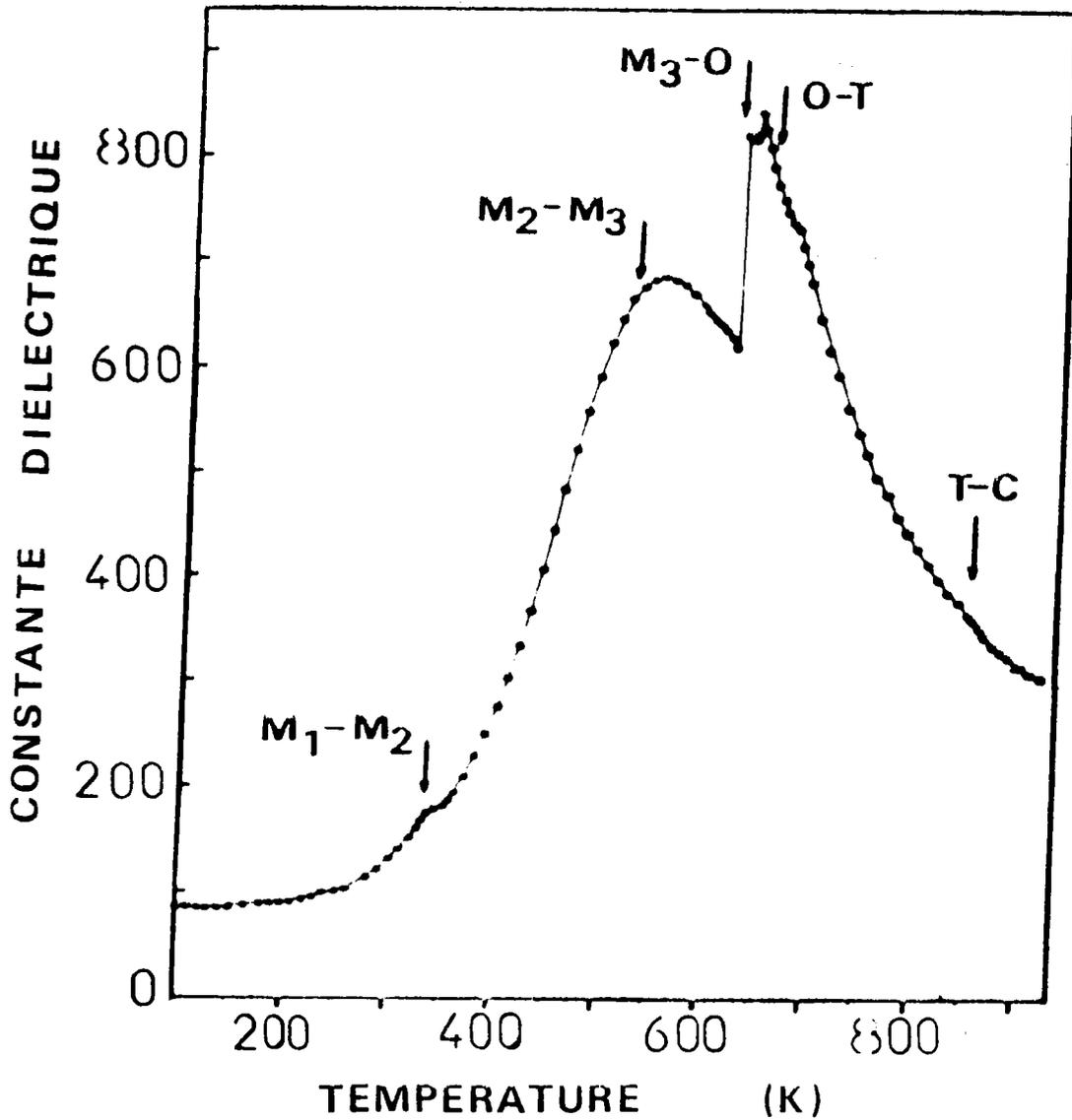


Fig 6-1 : Dépendance en température de la constante diélectrique expérimentale ϵ (exp) mesurée par Kania et al(1984). Les flèches indiquent les températures de transitions de phase déterminées à partir de la diffraction des rayons-X par Lukaszewski et al (1983).

C - RESULTATS DES MESURES RAMAN POUR AgNbO₃

Les spectres de diffusion Raman obtenus dans une gamme de température (300K - 850K) sont caractérisés par un important changement dans la région basse fréquence.

On reporte sur la figure 6-2 les spectres obtenus pour les températures (300K, 433K et 513K) pour la diffusion anti-Stokes et Stokes entre -100 et 100 cm⁻¹. A l'ambiante, la raie du mode mou est nettement découplée de la composante centrale, la position de son maximum se situant au voisinage de 50 cm⁻¹, avec une largeur à mi-hauteur très faible. Elle présente une légère dissymétrie du côté basse fréquence. On observe également une composante centrale. Lorsqu'on augmente la température, on constate un déplacement de la raie du mode mou vers les basses fréquences, cette raie devient de plus en plus dissymétrique. On observe également une augmentation de l'intensité de la composante centrale, accompagnée d'un élargissement de celle-ci.

En conséquence, il semble avoir un transfert d'intensité du mode mou au pic central, cette composante centrale atteint son maximum d'intensité au voisinage de la température 513K qui est proche de la transition de phase structurale M₂-M₃ (monoclinique₂-monoclinique₃).

Au dessus de cette température (voir figure 6-3), l'intensité du spectre Raman décroît continuellement sur toute la gamme de fréquence. Cette décroissance d'intensité, semble reliée à l'opacité du cristal pour des grandes températures provoqué par la présence de l'ion Ag.

On obtient donc pour la région basse fréquence un plateau, qui s'accroît de plus en plus que l'on augmente en température et ce jusqu'à T = 593K, ensuite, on ne peut plus discerner la raie du mode mou de la composante centrale.

La raie du mode mou disparaît subitement entre 640K et 650K au voisinage de la transition de phase structurale O-T (orthorhombique-tetragonal), il persiste uniquement une raie centrée en zéro, relativement large, pour les hautes températures.

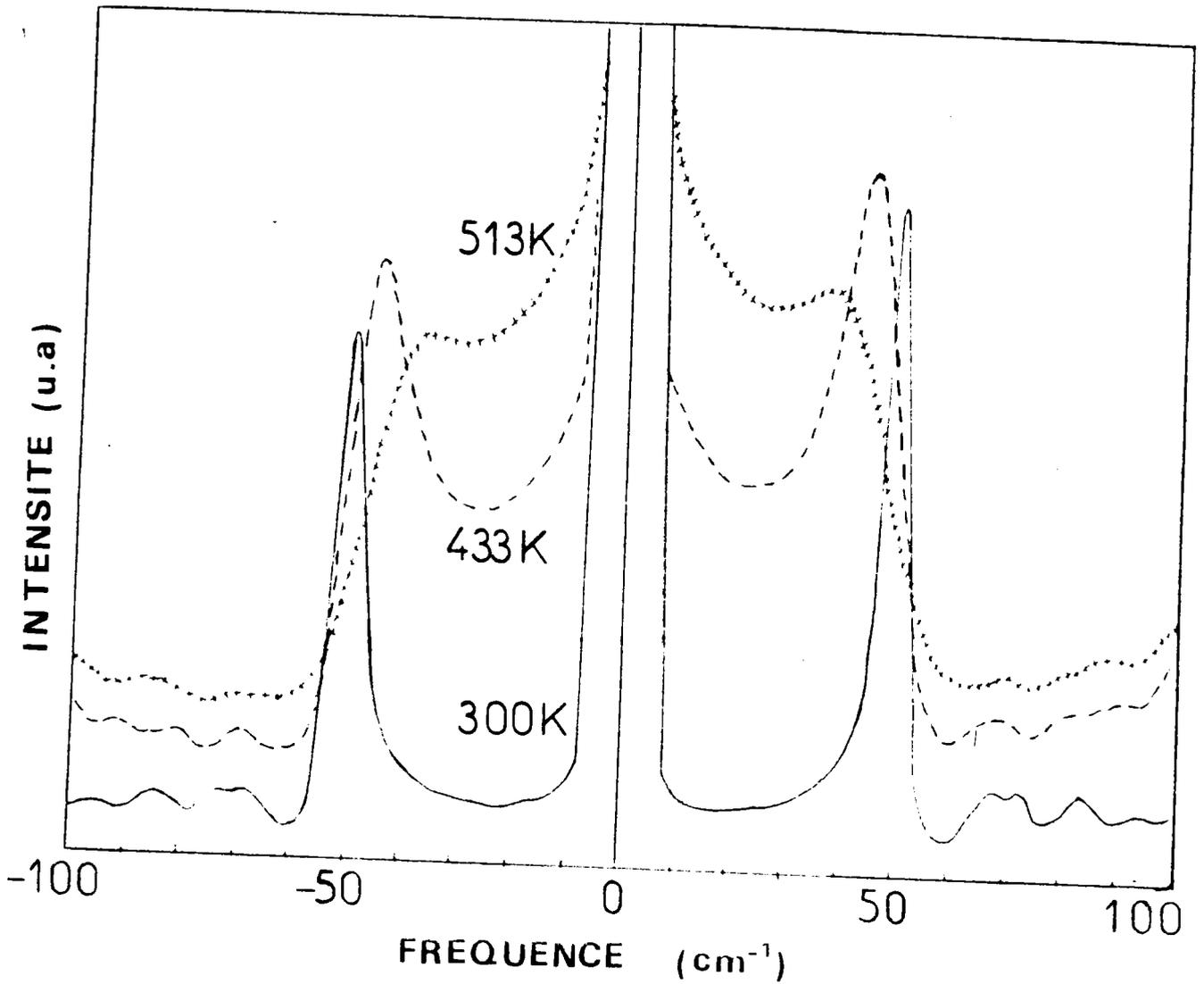


Fig 6-2 : Spectres Raman pour la diffusion anti-Stokes et Stokes à basse fréquence pour les températures 300, 433 et 513K.

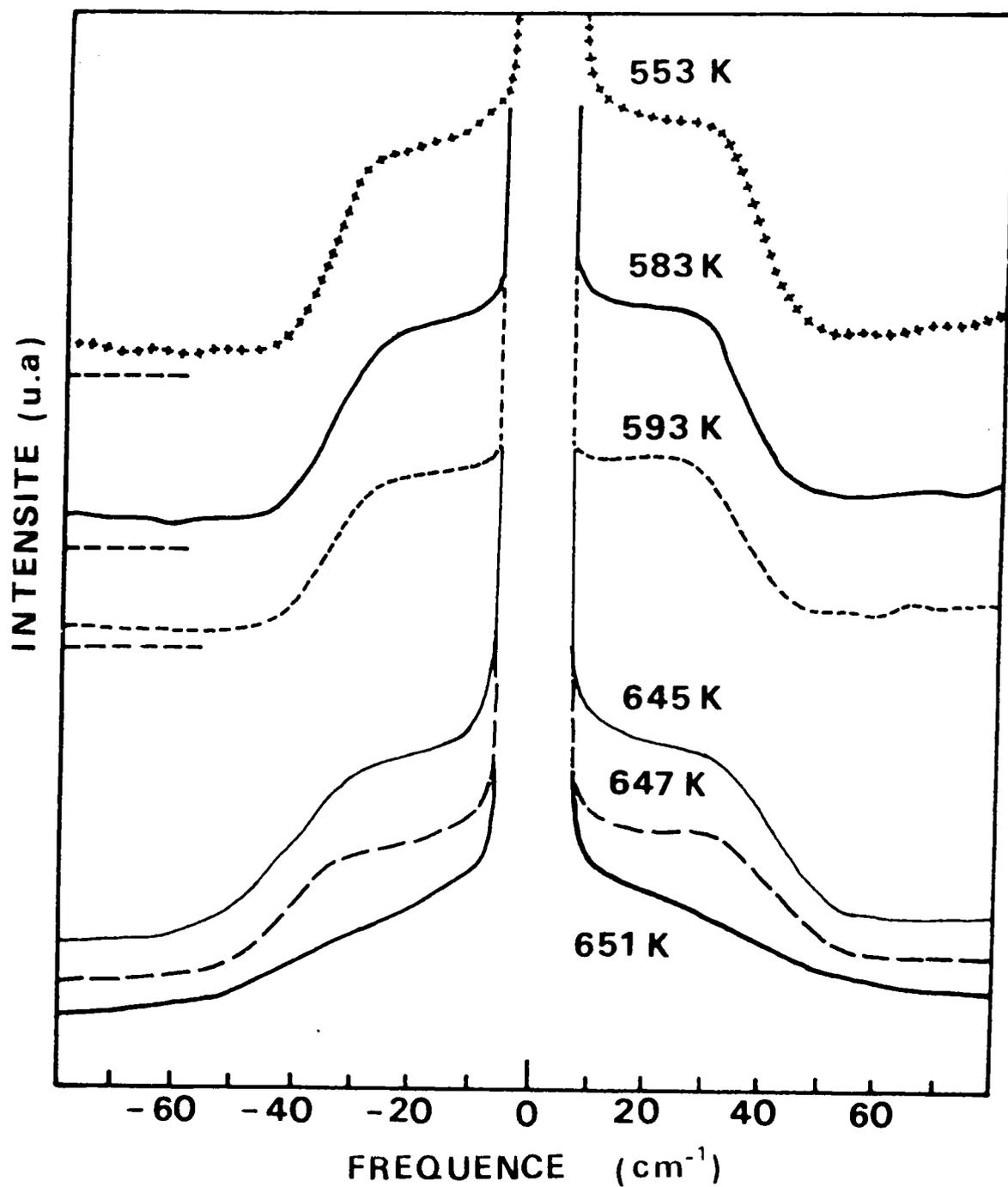


Fig 6-3 : Spectres Raman, pour les températures 553, 583, 593, 645, 647 et 651K.

D- RESULTATS DE CALCUL POUR AgNbO_3

D-1 Accord expérience - calcul

Sur la figure 6-4, on présente l'accord satisfaisant obtenu entre nos spectres expérimentaux et calculés.

Notre ajustement a été effectué au moyen du modèle de la fonction réponse établi au chapitre II (équation 2-62) du mode mou renormalisé par l'interaction avec un pic central. Les spectres présentés par AgNbO_3 présentent moins de difficulté dans leur ajustement que ceux présentés par KNbO_3 , puisque les deux composantes du spectre basse fréquence : mode mou et pic central sont presque découplés dans un grand domaine de température. Cela nous a permis de mieux suivre le comportement des deux contributions et de bien préciser l'effet de chaque paramètre de notre modèle de fonction réponse.

D-2 Dépendance en température des paramètres du modèle

On reporte sur la figure 6-5 la dépendance en température des paramètres ω_∞ , δ_∞ , δ et γ du modèle de fonction réponse (équation 2-62) sur une gamme de température allant de l'ambiante à 650K.

La fréquence pseudo-harmonique ω_∞ révèle une décroissance lente lorsque la température augmente ; elle diminue seulement sur une étendue de 11 cm^{-1} pour la gamme de température considérée. Cette fréquence ω_∞ sature à la valeur 39 cm^{-1} ; ensuite ce mode disparaît subitement quand la température tend vers 650K. La disparition du mode mou peut être reliée à la transition de phase structurale antidistorsive O-T (orthorhombique-tetragonal). Ce mode centre de zone devient à la transition un mode bord de zone inactif en diffusion Raman, et ce en raison du repliement de la zone de Brillouin.

L'amortissement δ_∞ du mode mou croît lorsque la température augmente. Au voisinage de l'ambiante, il n'est que d'environ 2 cm^{-1} et il reste presque constant jusqu'à 400K, puis croît normalement avec la température et sature à 22 cm^{-1} . Le remarquable rapport $\delta_\infty/\omega_\infty$ atteint

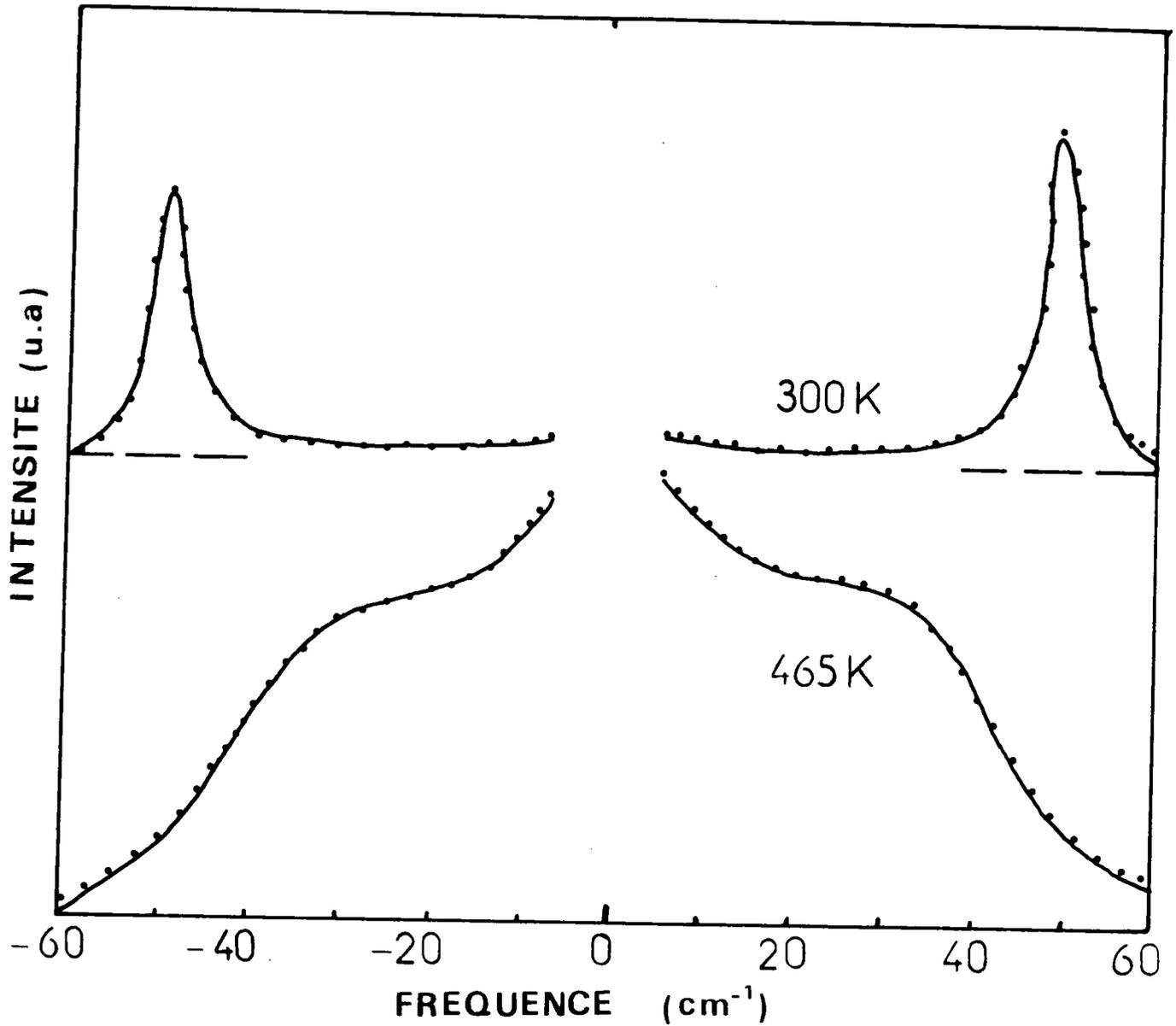


Fig 6-4 : Accord réalisé entre nos spectres expérimentaux (points discrets) et ceux calculés (trait continu) à l'aide du modèle de fonction réponse (eq.5-1).

son maximum (0,56) au voisinage des transitions de phase structurales M_3-0 et $0-T$. Le mode mou demeure par conséquent sous amorti dans la gamme de température considérée. Cependant la largeur apparente de la raie observée à 645K est due essentiellement au couplage avec la composante centrale. Aussi notre calcul nous a permis de déterminer l'amortissement du mode mou, avec plus de précision en le découplant du pic central.

Le paramètre γ correspond à la fréquence caractéristique de l'excitation associée au pic central, $\gamma = \tau^{-1}$ où τ est le temps de relaxation. Cette fréquence est particulièrement grande, de l'ordre de 25 cm^{-1} . Cette valeur est en concordance avec la possibilité d'observer une composante centrale par diffusion Raman. Une large composante centrale fut observée également dans SbSi (Steigmeier et al 1971).

Le paramètre δ qui constitue la constante de couplage est responsable du transfert d'intensité du mode mou au pic central. Sa dépendance en température semble similaire à celle de la constante diélectrique expérimentale au voisinage de la transition de phase structurale M_2-M_3 .

D-3 RENORMALISATION DE LA FREQUENCE ET DE L'AMORTISSEMENT

On peut définir une fréquence et un amortissement renormalisés du mode basse fréquence. (équations 2-48, 2-49).

$\Omega_{eff}(\omega)$ montre en plus de sa dépendance en température une dépendance en fréquence, représentée sur la figure 6-6. Ainsi pour une température donnée lorsqu'on diminue en fréquence, $\Omega_{eff}(\omega)$ voit sa valeur en décroissance à cause des effets d'interaction avec le pic central prédominant à basse fréquence (pour $\omega \rightarrow 0$). Le mode mou présente une fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ égale Ω_0 donnée par $\Omega_0^2 = \omega_0^2 - \delta^2$. A l'opposé pour les hautes fréquences, la fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ est égale à ω_∞ qui correspond à la fréquence du mode mou découplé.

La dispersion de $\Omega_{eff}(\omega)$ est plus accentuée au voisinage de la

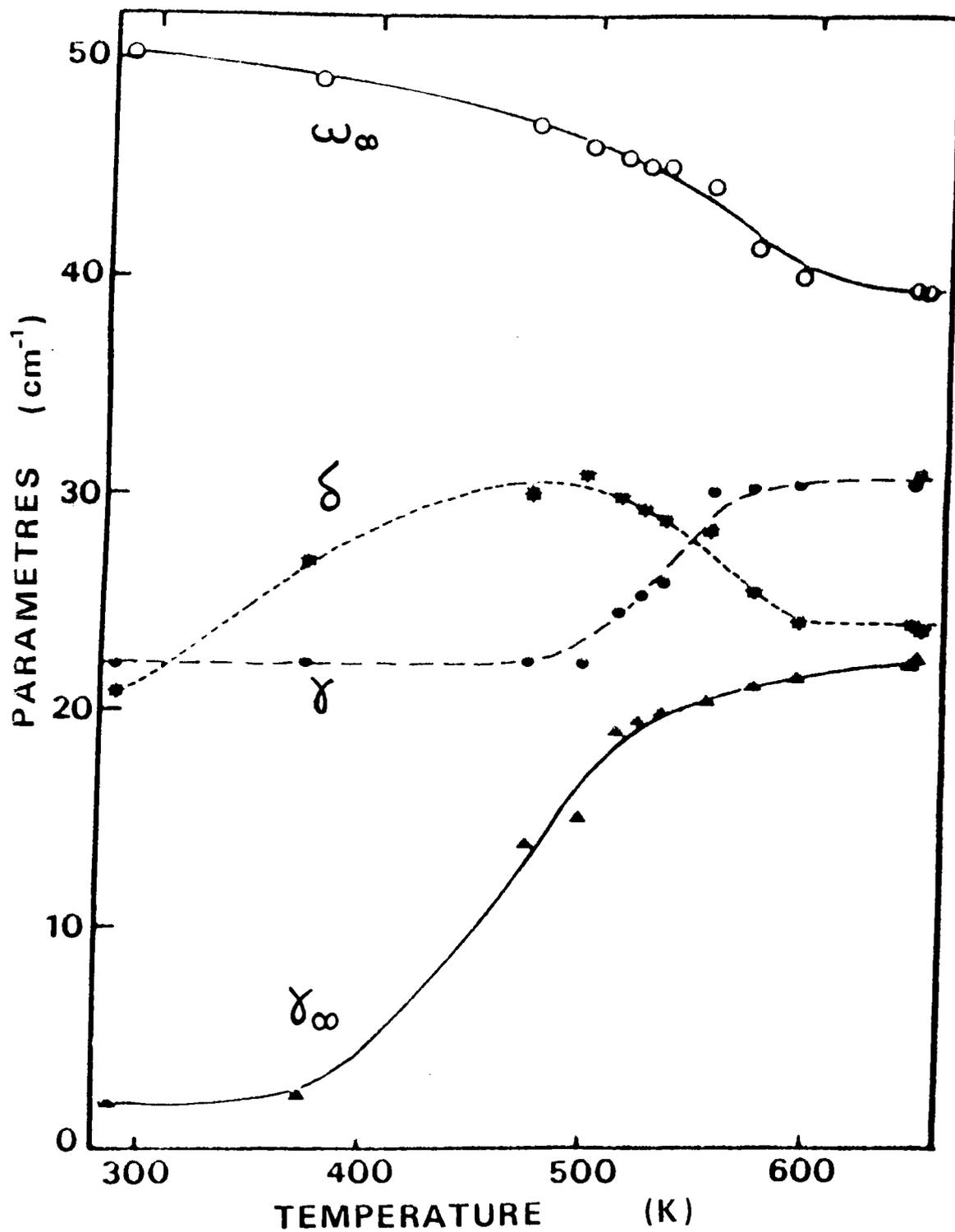


Fig 6-5 : Dépendance en température des paramètres ω_∞ , δ , γ et γ_∞ du modèle de la fonction réponse (eq.5-1).

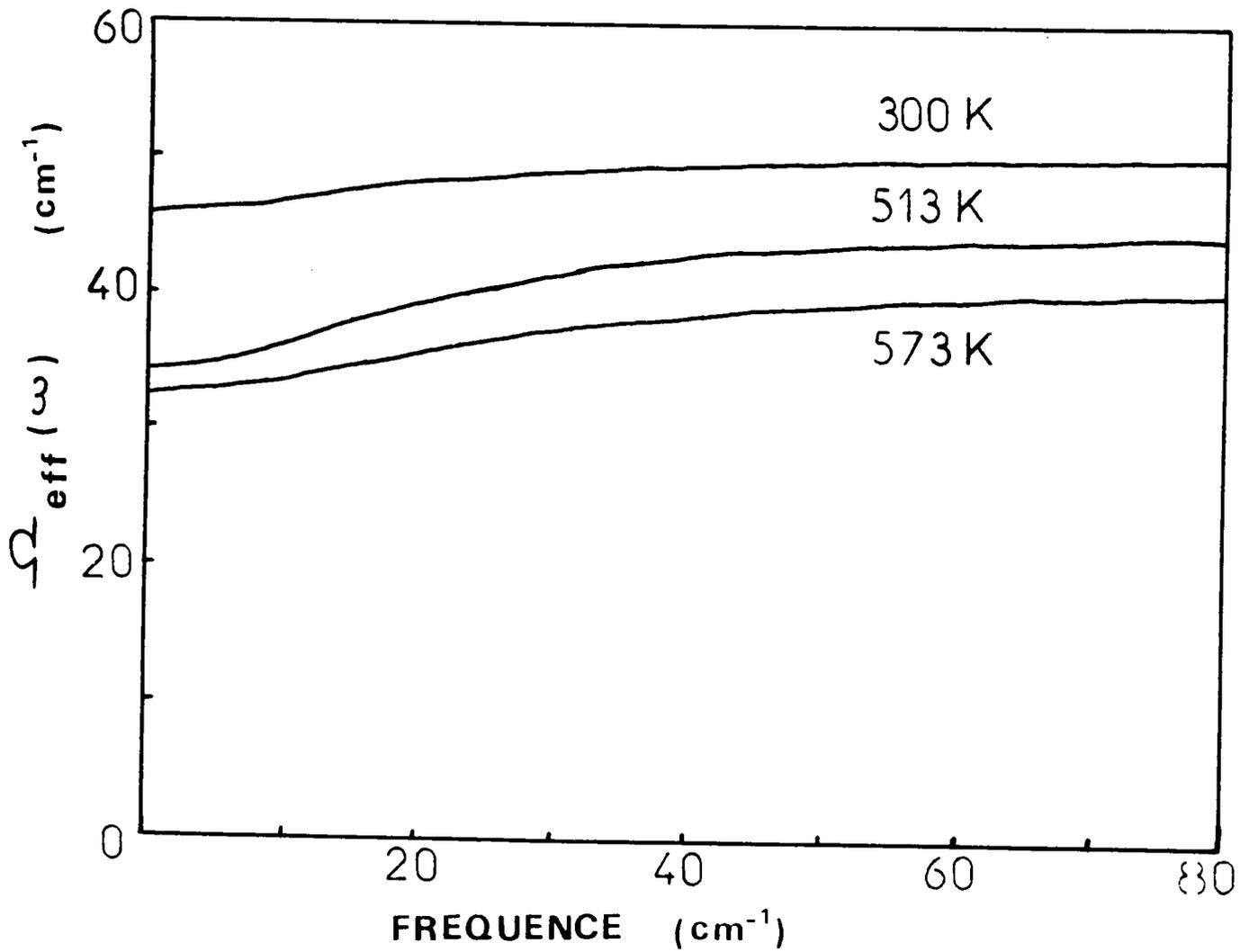


Fig 6-6 : Dépendance en fréquence de la fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ (eq.2-48) du mode mou renormalisé, pour les températures 300, 513 et 573K.

transition de phase M_2-M_3 , que pour les températures situées de part et d'autre.

Sur la figure 6-7, on reporte le comportement de $\Gamma_{eff}(\omega)$ (équation 2-49): amortissement du mode mou renormalisé par le pic central, pour différentes températures.

Cet amortissement effectif $\Gamma_{eff}(\omega)$ présente également une dispersion en fréquence. Pour une température donnée, il présente un minimum et un maximum respectivement pour les fréquences les plus hautes et les plus basses.

Cette saturation à γ_∞ correspond à l'amortissement du mode mou découplé alors que le maximum traduit l'anharmonicité dû au couplage du mode mou au pic central ; ce maximum est d'autant plus élevé que l'on s'approche de la transition de phase structurale M_2-M_3 , par valeurs croissantes ou décroissantes.

D-4 Comparaison avec les mesures diélectriques.

Sur la figure 6-8, on reporte la dépendance en température de ω_∞ et Ω_0^2 représentant le carré des deux fréquences effectives extrêmes, ainsi que $\xi(0)$: la constante diélectrique calculée, qui est proportionnelle à Ω_0^{-2}

ω_∞^2 montre une décroissance normale lorsqu'on augmente la température.

Ω_0^2 varie lentement entre 493 K et 650 K. La constante diélectrique statique $\xi(0)$, montre deux larges pics, qui peuvent être comparés avec les larges anomalies présentées par la constante diélectrique expérimentale : $\xi(\text{exp})$ (figure 6-1) pour des températures voisines. Cette analyse montre qu'il est possible de connecter l'intense pic central avec la transition de phase structurale M_2-M_3 et la disparition du mode mou à la transition de phase structurale O-T.

Cependant aucune anomalie n'est détectée au voisinage des transitions de phase structurales M_1-M_2 et M_3-O .

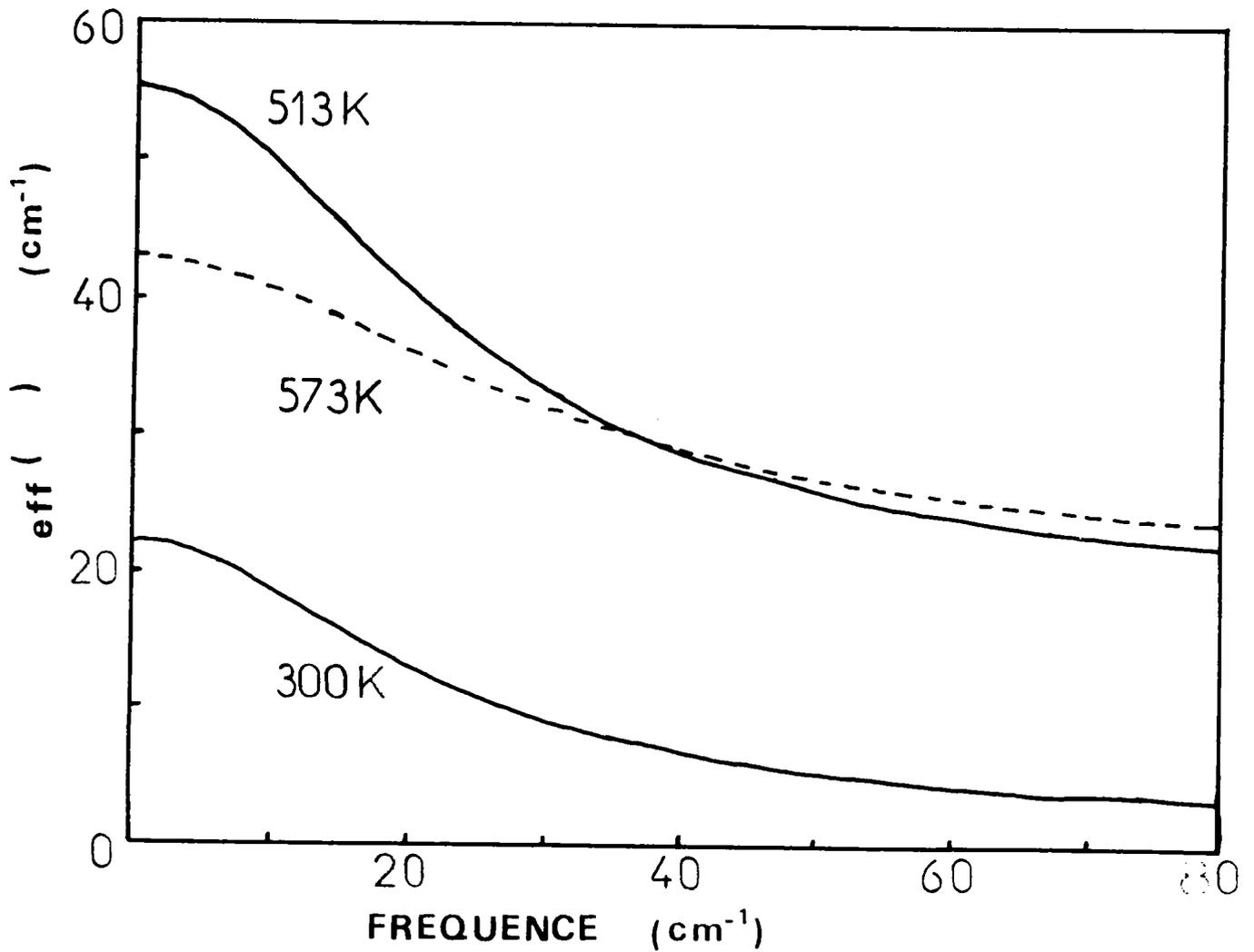


Fig 6-7 : Dépendance en fréquence de l'amortissement effectif $\Gamma_{\text{eff}}(\omega)$ (eq.2-49) du mode mou renormalisé, pour les températures 300, 513 et 573K.

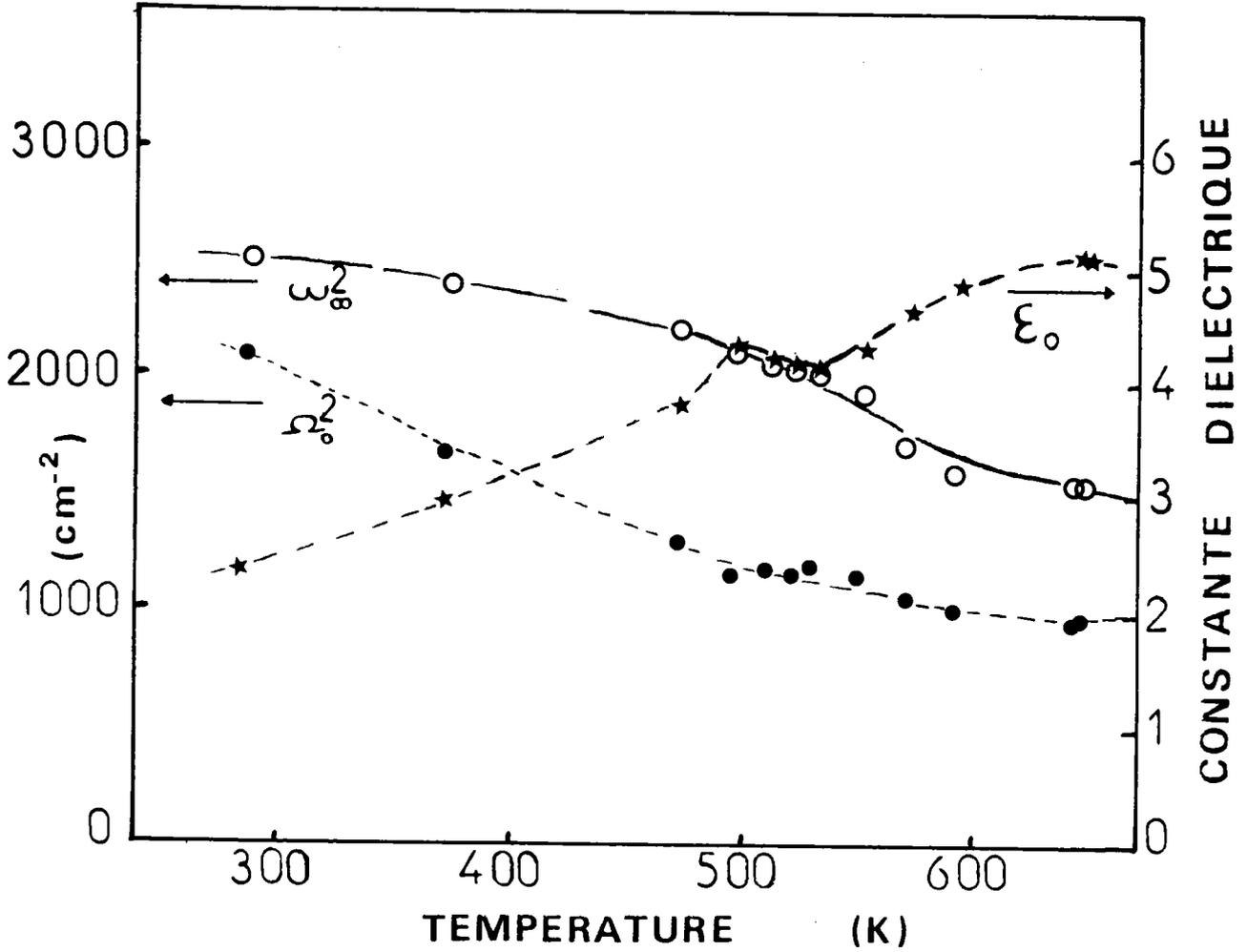


Fig 6-8 : Dépendance en température du carré des fréquences effectives ω_{∞}^2 et Ω_0^2 , et de la constante diélectrique calculée définie proportionnelle à Ω_0^{-2}

E - CONCLUSION

Les spectres de diffusion Raman, obtenus pour un cristal polydomaine AgNbO_3 dans une gamme de température allant de l'ambiante à 850K sont caractérisés essentiellement par un important changement dans la région basse fréquence.

A l'aide de notre modèle de fonction réponse, on a pu montrer l'importance des effets anharmoniques liés à l'interaction entre un mode mou et le pic central.

La forte diffusion quasiélastique qui s'étend en fréquence apparaît dans une large gamme de température. Cette composante centrale présente son maximum d'intensité à la température 513K, au voisinage de la transition de phase monoclinique₂-monoclinique₃ (M_2 - M_3). La nature spécifique du pic central semble reliée au mouvement du niobium (Nb).

La disparition du mode mou peut être connectée à la transition de phase orthorhombique-Tetragonal (O-T).

CHAPITRE VII

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Pour KNbO_3 , sur un échantillon monodomaine, on a mis clairement en évidence l'apparition nette du pic central à côté d'un mode mou. Ce pic central possède un caractère intrinsèque et dynamique, et est montré relié à la transition de phase orthorhombique-quadratique dans KNbO_3 .

Le spectre obtenu est analysé à l'aide d'un modèle de fonction réponse basé essentiellement sur la coexistence de phénomènes liés généralement de manière spécifique aux modèles displacif et ordre-désordre. Ce modèle permet d'obtenir une compatibilité entre les résultats trouvés dans les différentes phase, d'accéder à une compréhension du mécanisme de transition de phase et de lever un certain nombre de contradictions en effectuant le lien entre les résultats obtenus à partir de différentes techniques.

Ainsi la notion de fréquence effective $\Omega_{eff}(\omega)$ du mode mou renormalisé par le couplage avec une relaxation permet d'obtenir à la fois la fréquence déduite des mesures diélectriques à très basse fréquence, et celle correspondant aux mesures de spectroscopie infrarouge.

Le bon accord obtenu entre la reflectivité expérimentale et celle trouvée à partir de nos calculs en phase orthorhombique, prouve la validité du modèle utilisé et le fait que les mesures infrarouges fournissent les propriétés du volume du cristal comme les mesures Raman.

A l'aide de nos calculs, on a pu également montré que la disparité entre ω_b (H-R) et ω_s (IR) résulte du fait que les mesures hyper-Raman (H-R) effectuées à des fréquences plus faibles ($\omega < 10\text{cm}^{-1}$) peuvent davantage inclure l'influence du pic central que les mesures infrarouges. En conséquence, notre modèle présente l'avantage de suivre le comportement du mode mou et celui du pic central à travers les phases présentés par notre matériau.

Dans la phase cubique, la réflectivité calculée $R_{cal}(\omega)$ reproduit celle obtenue expérimentalement $R_{exp}(\omega)$ pour la région haute fréquence ($\omega > 50 \text{ cm}^{-1}$), on trouve un écart croissant à basse fréquence entre ces valeurs. On peut toutefois remarquer que le modèle avec un seul relaxateur fournirait une valeur calculée de $R(\omega)$ supérieure à la valeur expérimentale sur un domaine de fréquence encore plus large. De plus, bien qu'il ne soit pas complètement satisfaisant, notre modèle permet néanmoins de reproduire les valeurs de $\xi(0)$. Ceci indique que le désaccord provient du fait que la dispersion du mode mou que l'on a supposée est quelque peu incorrecte entre 0 et 40 cm^{-1} .

On a pu également reproduire le comportement en température de la constante diélectrique mesurée dans les phases cubique et orthorhombique. On montre ainsi que la formulation généralisée de la relation de Lyddane-Sachs-Teller, reste valable tant que l'on y introduit les fréquences convenablement renormalisées en tenant compte de toutes les excitations.

On a pu également prouvé que la réponse diélectrique est contenue toute entière dans le spectre Raman puisque le comportement critique du matériau reflété par $\xi(\exp)$ peut être reproduit en considérant l'intensité Raman intégrée $J(0)$.

Notre travail a permis également de clarifier le mécanisme de transition de phase structurale présentée par KNbO_3 . En effet ni le mécanisme purement displacif, ni le mécanisme purement ordre-désordre ne peut être lié à la transition O-Q. En réalité c'est l'inverse du temps de relaxation renormalisé $\tau^{-1} = \frac{\Omega_0^2}{\Gamma_0}$ qui a manifesté une chute significative lorsque cette transition est approchée. Par suite la composante centrale provenant du couplage entre le mode mou et le mode relaxationnel est responsable de cette transition O-Q. Elle est donc décrite par le mécanisme intermédiaire entre les deux mécanismes extrêmes (displacif et ordre-désordre).

La transition de phase C-Q ne peut être non plus décrite par un mécanisme purement displacif, en effet la fréquence ω_∞ du mode mou

découplé décroît lorsqu'on diminue la température et sature à 94 cm^{-1} . Cependant la fréquence critique Ω_0^2 et l'inverse du temps de relaxation $\tau^{-1} = \gamma$ présentent un comportement linéairement décroissant lorsqu'on diminue la température et s'extrapolent à zéro pour la température de métastabilité de la phase cubique $T_0=666\text{K}$ qui est différente de la température T_1 , en raison du caractère premier ordre révélé par l'hystérésis thermique. Il apparaît avec évidence que la transition de phase C-Q de KNbO_3 est causée par des fluctuations liées à un pic central. La transition C-Q est donc du type ordre-désordre.

Pour AgNbO_3 , enfin, la forte diffusion quasi-élastique a été montrée provenir de l'interaction entre le pic central et le phonon mou, un phénomène (pic central) étant relié à la transition entre deux phases monocliniques, l'autre phénomène (mode mou) étant connecté à la transition de phase orthorhombique-quadratique.

Pour KNbO_3 , il reste à comprendre quelle est l'origine réelle des fluctuations responsables des transitions intermédiaires C-Q et Q-O. Cette question doit être également reliée aux raisons qui peuvent être invoquées pour l'utilisation de deux modèles de fonction réponse différentes dans les phases cubique et orthorhombique. En fait, ainsi qu'indiqué dans le chapitre II, le modèle utilisé en phase cubique suppose que le pic central existe "intrinsèquement" et non nécessairement en raison du couplage phonon mou-relaxateur comme dans la phase orthorhombique. Ce résultat est à rapprocher de l'existence de fluctuations de polarisation dans la phase cubique où la polarisation permanente est absente, ces fluctuations de polarisation contribuent largement à la polarisation spontanée qui apparaît juste sous la transition (Kleemann et al 1979).

BIBLIOGRAPHIE

- P. W. ANDERSON "Fizika Dielectrikov" Ed. GI SKANAVI
(Moscou : Acad. Nauk. URSS) (1960)
- R. BLINC, Ferroelectrics. 20, 121 (1978)
- M. BORN et K. HUANG, "Dynamical Theory of Cristal Lattices"
(Oxford Univ Press) (1954)
- M. BORN ET OPPENHEIMER Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- G. BOZINIS and J.P. HURRELL, Phys. Rev. B 13, 3109 (1976)
- W. COCHRAN, Phys. Rev. Lett. 3, 412 (1959)
- W. COCHRAN Adv. Phys. 9, 387 (1960)
- W. COCHRAN et R.A. COWLEY J. Phys. Chem. Solids 23, 447, (1962)
- W. COCHRAN adv Phys. 18, 157, (1969)
- R. COMES, M. LAMBERT et A. GUINIER,
Acta Crystallogr A.26 244 (1970)
- M.D. FONTANA, G. DOLLING, G.E. KUGEL et C. CARABATOS
Phys. Rev. B.20 38850 (1979)
- M.D. FONTANA, G. METRAT, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS
J. Phys. C : Solid State Physics. 16, 483 (1984)

- M.D. FONTANA, Thèse 3^{eme} cycle, Université de Metz (1979)
- M.D. FONTANA, Thèse d'Etat, Université de Metz (1985)
- H. FROHLICH 1. "Theory of Dielectrics", Oxford Clarendon Press
London (1958)
- 2. dans "Ferroelectricity" edite par E.F. Weller
Elsevier. Publ. Co. New York, (1967).
- T. FUKUMOTO, A. OKAMOTO, T. HATTORI, A. MITSUISHI ET
T.FUKUDA, Solid State Commun. 17, 427 (1975)
- V.L. GINZBURG, J. Exp. Theor. Phys. 19, 36, (1949)
- J. HANDEREK, A. ALEKSANDROWICZ et M. BADURSKI
Acta Polon. A 56, 769 (1979)
- M. JELONEK, A. KANIA, M. LUKASZEWSKI et A. RATUSZNA
Matérials of 6-ICCG Moscow-Extended Abstract 3, 298 (1980)
- A. KANIA, K. ROLEDER et M. LUKASZEWSKI, Ferroelectrics 52 265
(1984)
- W. KLEEMANN, F.J. SCHAFER et M.D.FONTANA, Phys. B.30,1184 (1984)
- M. LUKASZEWSKI, M. PAWELZYK, J. HANDEREK et A.KANIA
Phase transition 3 247 (1983)
- M. LUKASZEWSKI, A. KANIA et A. RATUSZNA, J. Cryst. Growth 48 493
(1980)

- R.H. LYDANNE, R.G. SACHS et E. TELLER Phys. Rev. 59, 673, (1941)
- H. POULET et J.P. MATHIEU "Spectres de vibration des cristaux"
Gordon and Breach, New York (1970)
- A.M. QUITTET, Thèse Paris Sud (Orsay) (1978)
- A.M. QUITTET, J.L. SERVOIN et F. GERVAIS, J. Phys 42, 493 (1981)
- C.V RAMAN et T.M.K. NEDUNGADI Nature. 145, 147 (1940)
- R. RISTE, E.J. SAMUELSEN, K. OTNES et J. FEDER
Solid. State Commun. 9, 1455 (1971)
- G. SHIRANE, H. DANNER, A. PAVLOVIC et R.PEPINSKI
Phys. Rev, 93 672 (1954)
- E.G. STEIGMEIER, G. HARBEKE et R.H.WEHNER
Proc 2nd Int. Conf. on Light Scattering in Solids Ed. M. BALKANSKI
(Paris : Flammarion) p 396 (1971)
- S. TRIEBWASSER, Phys. Rev 101, 993 (1956)
- H. VOGT, M.D. FONTANA, G.E. KUGEL et P. GUNTER
Phys. Rev.B 34 , 410 (1986)
- E. WIESENDANGER, Ferroelectrics. 1, 141 (1970)
- E. WIESENDANGER, Ferroelectrics. 6, 263 (1974)
- V.K. YANOVSKII, Sov. Phys. Solid State 22, 1284 (1980)

Le travail a donné lieu aux publications et communications suivantes :

- A. RIDAH, M.D. FONTANA et G.E. KUGEL
Interaction mode mou - pic central au voisinage de la transition de phase orthorhombique-quadratique de KNbO_3
Communication (affiche) présentée à la Réunion Française de Ferroélectricité, Metz, Sept. 1986.

- M.D. FONTANA, A. RIDAH et G.E. KUGEL
Central component in the Raman spectrum of KNbO_3
Phase transitions. 9, 147, (1987)

- M.D. FONTANA , A. RIDAH et G.E. KUGEL
Frequency dependence of the soft mode in KNbO_3
Soumis à Europhysics Letters (1987)

- M.D. FONTANA, A. RIDAH, G.E. KUGEL et H. VOGT
Central peak and soft mode in the structural phase transitions of KNbO_3
Soumis à Physical Review B (Juillet 1987)

- M.D. FONTANA, A. RIDAH et G.E. KUGEL
Critical light scattering in the orthorhombic KNbO_3
Présenté à la Conférence Européenne de Ferroélectricité.
Poznan (Pologne) (Septembre 1987).