



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

T H E S E
DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ
SPECIALITE
GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE
(Option Physique)

Présentée par
Moulay el Hassan IDRISSI

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19890125
Cote	S/M3 89/6
Loc	Magasin

**SPECTRE RAMAN ET DYNAMIQUE CRISTALLINE
DE LA TRANSITION DE PHASE CUBIQUE-QUADRATIQUE
DANS $PbTiO_3$**

Mardi 10 janvier 1989 à 14 h 45
Amphithéâtre de l'E.S.E., Supelec, Metz



Composition du jury :
Mr C. CARABATOS-NEDELEC, Professeur à l'Université de METZ, Président
Mme G. GODEFROY, Professeur à l'Université de DIJON, rapporteur
Mrs M. ROUSSEAU, Professeur à l'Université du MANS, rapporteur
J.L. BRETONNET, Professeur à l'Université de METZ, examinateur
B. JANNOT, Maître de Conférences à l'Université de DIJON, examinateur
M.D. FONTANA, Maître de Conférences à l'Université de METZ, directeur de thèse

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

Monsieur le Professeur M. FONTANA a dirigé ce travail. Je voudrais lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé tout au long de cette thèse. Ses encouragements, sa confiance et sa disponibilité sans failles, sa patience, son dynamisme et l'esprit d'ouverture avec lesquels il a assuré cette direction ont été pour moi une excellente et sympathique école scientifique, humaine et morale.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Madame G. GODEFROY, Professeur à l'Université de Dijon et Mr M. ROUSSEAU, Professeur à l'Université du Mans d'avoir accepté la tâche ingrate de rapporteur malgré leurs nombreuses occupations.

J'exprime mes remerciements à Monsieur J.L. BRETONNET, Professeur à l'Université de Metz et à Monsieur JANNOT, Maître de Conférences à l'Université de DIJON d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont à tous mes collègues de laboratoire qui m'ont entouré de leur sympathie.

TABLE DES MATIERES

<u>CHAPITRE A</u> : Bilan des études antérieures sur PbTiO_3	1
But de notre travail	
- Introduction	2
- A-1 : Propriétés structurales	3
- A-2 : Analyse des modes de vibration	12
- A-3 : Le cadre de notre étude	16
<u>CHAPITRE B</u> : Les résultats expérimentaux	18
- B-1 : Les conditions expérimentales	19
- B-2 : Etude du spectre Raman à basses températures	19
- B-3 : Observation des spectres Raman en fonction de la polarisation dans la phase quadratique	22
- B-4 : Etude des spectres en fonction de la température	26
- B-5 : Spectres de diffusion Raman à basse fréquence	29
- B-6 : Spectre Raman du second ordre dans PbTiO_3	39
<u>CHAPITRE C</u> : Analyse du spectre Raman et propriétés diélectriques de PbTiO_3	42
- C-1 : Analyse du spectre Raman basse fréquence	43
- C-2 : Analyse des modes de phonon et de relaxation	54
- C-3 : Calcul des charges effectives des ions	62
- C-4 : Calcul de la polarisation spontanée	67
- C-5 : Propriétés diélectriques de PbTiO_3	70
<u>CHAPITRE D</u> : Dynamique cristalline dans PbTiO_3	77
- D-1 : Equations générales du mouvement et solutions	78
- D-2 : Modèle de la coquille	82
- D-3 : Application du modèle au composé PbTiO_3	85
- D-4 : Résultats obtenus pour PbTiO_3	92
- D-5 : Analyse et discussion des résultats	103

<u>CHAPITRE E</u> : Conclusion et perspectives	110
- E-1 : Résumé des résultats	111
- E-2 : Interprétation de l'ensemble des résultats. Mécanisme de la transition de phase	112
- E-3 : Perspectives	114
Références bibliographiques	115

CHAPITRE A : Bilan des études antérieures sur PbTiO_3
But de notre travail

INTRODUCTION

La famille des composés oxygénés, de formule générale ABO_3 , de structure type pérovskite $CaTiO_3$, tels que $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$, $KNbO_3$,..., fait l'objet de nombreuses investigations. En effet, ces composés subissent des transitions de phase structurales et présentent des propriétés piezoélectriques, ferroélectriques, diélectriques et électro-optiques qui les rendent intéressants pour certaines applications. Le cristal $BaTiO_3$ est à la fois l'un des premiers composés et l'un des plus largement étudiés. Longtemps, $BaTiO_3$ a été considéré comme un exemple de cristal ferroélectrique displacif (ce point a été récemment contredit). A l'opposé, bien que connu depuis longtemps, $PbTiO_3$ a été relativement peu étudié comparé à $BaTiO_3$ qui lui est pourtant proche.

D'après les investigations précédentes, $PbTiO_3$ présente une parfaite transition displacive. A température ambiante, comparé aux autres composés similaires tel que $BaTiO_3$, le titanate de plomb présente une grande distorsion quadratique et par conséquent, possède une polarisation spontanée importante qui le rend intéressant pour les études tant théoriques que pratiques (en particulier la génération de seconde harmonique :Singh et al 1972 , Bergman et al 1977).

A.1 : PROPRIETES STRUCTURALES

A.1.1 : RAPPELS SUR BaTiO₃, SrTiO₃ et KNbO₃

BaTiO₃ est le premier composé ferroélectrique découvert, possédant plusieurs phases ferroélectriques dont une à température ambiante. Il fut rapidement le matériau ferroélectrique le plus étudié à cause de ces applications technologiques (effet électro-optique (Ormancey et al 1987), propriétés photoréfractives (Godefroy et al 1986, Klein et Schwartz 1986), applications piézoélectriques et pyroélectriques...) les mesures de polarisation spontanée et des paramètres cristallins ont montré la présence de trois transitions de phase structurale (TPS). La température de Curie est de l'ordre de 400K ; en dessous de cette température, il apparaît une phase polaire à symétrie quadratique (groupe spatial C_{4v}¹), l'axe ferroélectrique étant parallèle à la direction 001 du cube. Cette phase est stable jusqu'à 278K où elle se transforme en une phase de symétrie orthorhombique (groupe C_{2v}¹). La polarisation devient parallèle à la direction 101. Enfin, vers 183K apparaît une troisième phase rhomboédrique (groupe C_{3v}⁵). La polarisation de cette phase est dirigée suivant la direction [111]. La figure (a1) montre la succession des différentes phases et la direction de la polarisation spontanée. Les propriétés vibratoires de BaTiO₃ ont été largement étudiées à la fois par spectroscopie infrarouge (Luspin et al 1980), diffusion Raman (Scalabrin et al 1977) et par des modèles de dynamique de réseau (Jannot 1982, Khatib 1986).

SrTiO₃, à température ambiante, se présente sous la forme cubique de la perovskite type. A 110K, le titanate de strontium subit une transition de phase structurale vers une phase quadratique. Les atomes quittent la position de haute symétrie qu'ils occupent en phase cubique par rotation de l'octaèdre

d'oxygène autour d'un des trois axes quaternaires, ce qui entraîne un doublement de la maille unité primitive (fig.a2).

Le niobate de potassium (KNbO_3) présente les mêmes séquences de TPS que BaTiO_3 . La température de curie est de 701K. En dessous de cette température, le cristal passe de la symétrie cubique à la symétrie quadratique, puis orthorhombique à 488K et enfin rhomboédrique à 210K.

A.1.2 : PROPRIETES STRUCTURALES DE PbTiO_3

a/A hautes températures

A très hautes températures ($T > T_c$), PbTiO_3 appartient au groupe spatial $O_h^1 = \text{Pm}3m$. La cellule élémentaire représentée sur la figure (a3) possède la structure perovskite type CaTiO_3 , avec les ions Pb aux sommets, les ions oxygènes au centre des faces et l'ion Ti au milieu du cube. Comme cette structure est centrosymétrique, le cristal dans cette phase est paraélectrique. A la température $T = T_c = 490^\circ\text{C}$, PbTiO_3 subit une transition de phase du premier ordre. La symétrie passe du cubique ($\text{Pm}3m$, paraélectrique) à la symétrie quadratique C_{4v}^1 ($\text{P}4mm$, ferroélectrique). La maille élémentaire est distordue selon la direction parallèle à l'axe $[001]$.

Le long de cette direction apparaît un moment dipolaire permanent provoqué par un faible déplacement des anions et de cations dans des sens opposés. Cette transition de phase structurale a été mise en évidence par plusieurs techniques expérimentales telles que la diffusion Raman (Burns et Scott 1970, 1973), la spectroscopie infrarouge (Tornberg et Perry, 1970), la diffusion neutronique (Schirane et al, 1970), la diffraction des rayons X (Glazer et Mabud, 1978) et les mesures optiques (Mabud et Glazer 1979).

Les paramètres cristallins passent de $a = c = 3.97 \text{ \AA}$ pour $T > T_c$ à $a = 3.905 \text{ \AA}$, $c = 4.156 \text{ \AA}$, ($c/a = 1.065$) pour $T = 25^\circ\text{C}$. Par diffraction des rayons X et diffusion neutronique, Glazer et

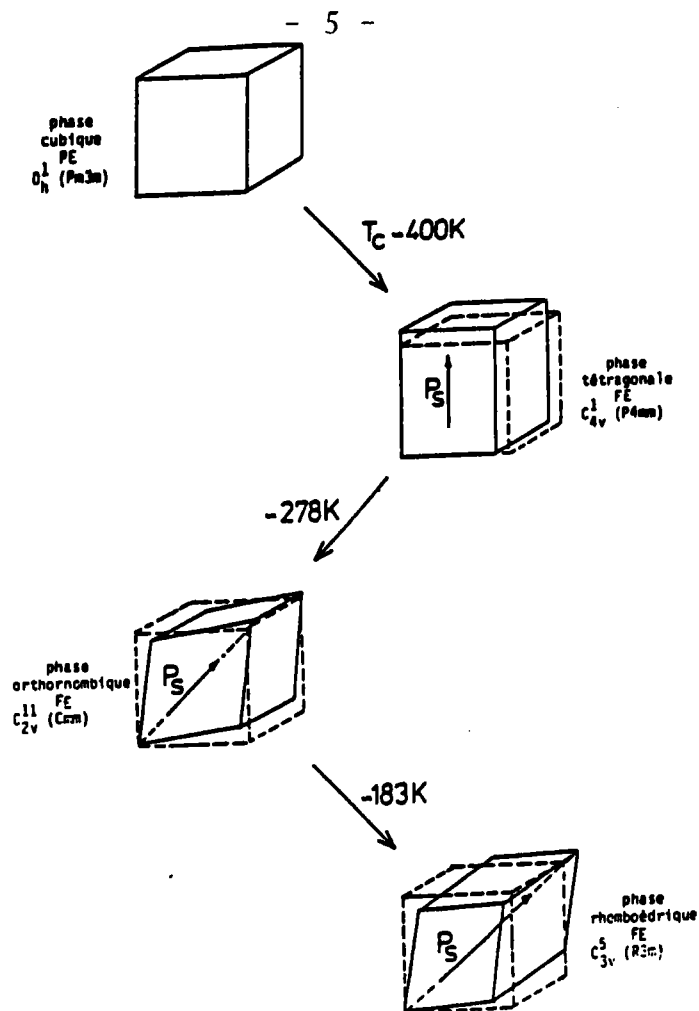


Figure (a1) : Les transitions de phases de $BaTiO_3$

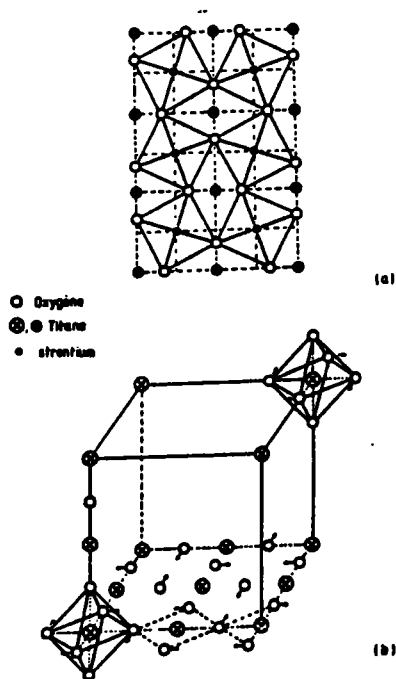


Figure (a2) : Transition de Phase dans $SrTiO_3$

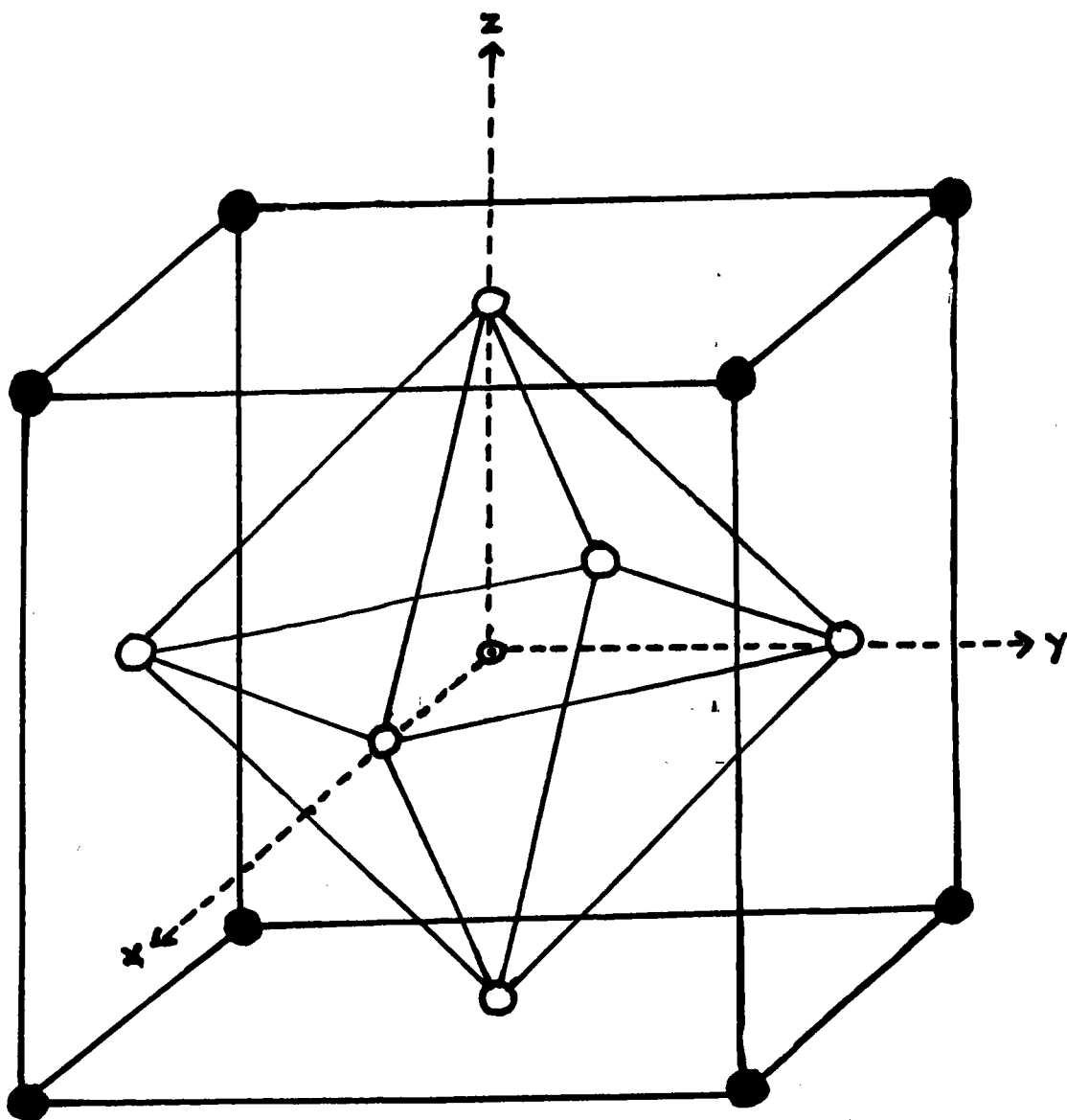


Figure (a3) : Structure perovskite dans la phase cubique

- : Pb
- : O
- ⊙ : Ti

Mabud (1978, 1979) ont déterminé les déplacements relatifs des ions par rapport à leurs positions dans la phase mère. Les paramètres a et c sont donnés en fonction de la température dans le tableau -T1-. La figure (a4) montre l'évolution des paramètres cristallins a , c et du rapport c/a . Les déplacements relatifs des atomes sont reportés sur la figure (a5).

b/A basses températures

L'hypothèse de l'existence d'une éventuelle transition de phase à basse température a été la première fois émise par Kobayashi et Ueda (1955). Ils ont détecté à partir de la diffraction des rayons X sur poudre, une transition de phase à une température proche de -100°C . En plus de cette transition, une transition se situant à -150°C a été reportée par Kobayashi et al (1956), à partir de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température. En augmentant et en diminuant la température, apparaissent en effet deux anomalies à -150°C et -100°C dans la courbe $\epsilon(T)$: figure (a6).

Après les années 70, l'avancée des progrès techniques dans la fabrication des monocristaux a permis des investigations plus nombreuses sur PbTiO_3 à basses températures. Ainsi Remeika et Glass (1970) n'ont obtenu aucune preuve d'existence d'une transition de phase à basse température à partir des mesures diélectriques et piezoélectriques.

Mabud et Glazer (1979), à partir de leurs mesures de diffusion neutroniques ou de rayons X, ne détectent aucun signe d'existence de transition de phase à des températures inférieures à l'ambiante. Plus récemment, Kobayashi et al (1983), ont suggéré que la non concordance des résultats expérimentaux sur ce problème est due à la difficulté majeure de fabrication de bons cristaux monodomaines de PbTiO_3 . Par diffraction des rayons X, ils ont suivi l'évolution du rapport des paramètres cristallins

Phase de $PbTiO_3$	Cubique	Quadratique			
Groupe spatial	O_h^1	C_{4v}^1			
Axe polaire		[001]			
Paramètre du réseau	550°C	-183°C	-115°C	25°C	427°C
a	3.97	3.895	3.889	3.905	3.94
c	3.97	4.171	4.167	4.156	4.063
Coordonnées atomiques:					
Pb	0, 0, 0	0, 0, 0			
Ti	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \delta Ti$			
O ₁	0, 0, $\frac{1}{2}$	0, 0, $\frac{1}{2} + \delta O_1$			
O ₂	0, $\frac{1}{2}, 0$	0, $\frac{1}{2}, \delta O_2$			
		$\frac{1}{2}, 0, \delta O_3$			
Déplacements atomiques relatifs (cÅ):		-183°C	-115°C	25°C	427°C
δPb		0	0	0	0
δTi		0.167	0.171	0.162	0.102
δO_1		0.492	0.479	0.473	0.325
δO_2		0.505	0.504	0.486	0.344
Déplacements absolus(Å)					
ΔPb		0.038	0.037	0.037	0.01
ΔTi		-0.129	-0.133	-0.125	-0.093
ΔO_1		-0.454	-0.452	-0.436	-0.315
ΔO_2		-0.467	-0.466	-0.449	-0.335

Tableau (T1) : Valeurs des paramètres cristallins et des déplacements des atomes par rapport à leur position cubique
 Les valeurs sont données par (Glazer et Mabud, 1978) pour les températures -183°C, -115°C, 25°C et par Nelmes et Kuhs, 1985) pour T = 427°C

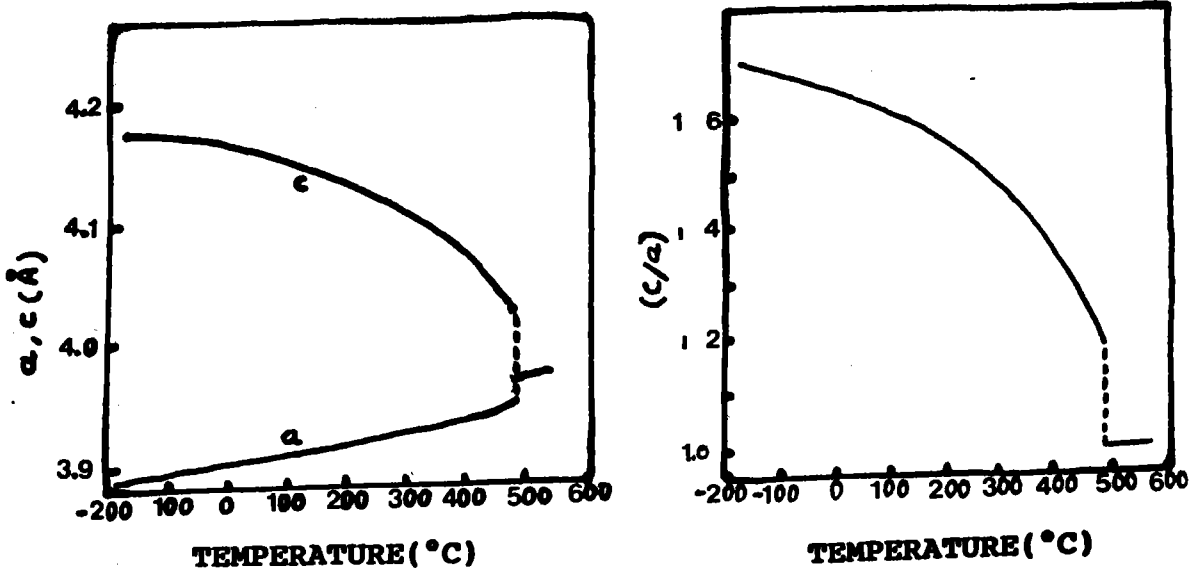


Figure (a4) : Evolution avec la température des paramètres de la maille a et c et du rapport c/a (Glazer et Mabud, 1979)

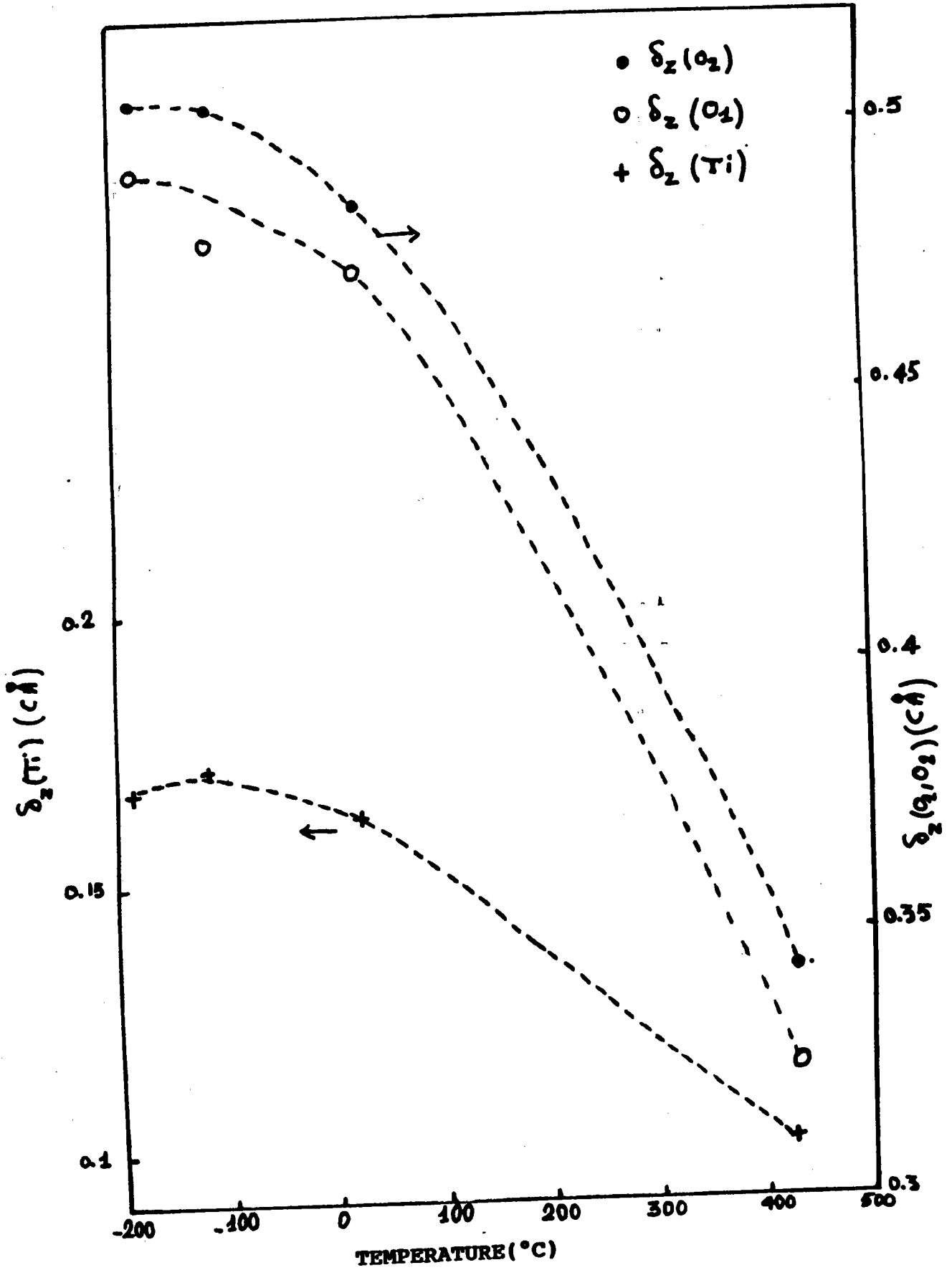


Figure (a5) : Déplacements relatifs des ions par rapport à la phase mère cubique

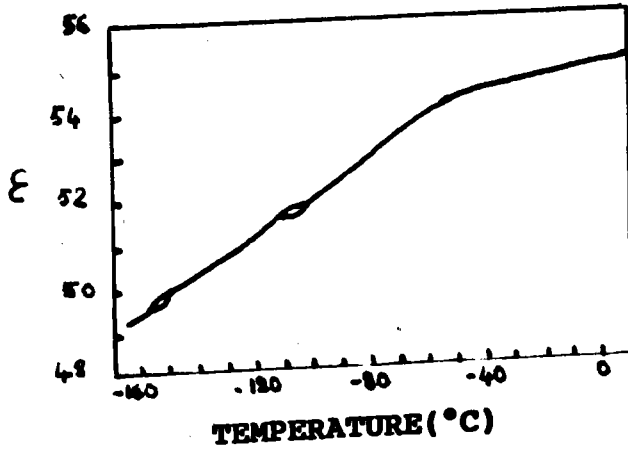


Figure (a6) : Evolution de la constante diélectrique ϵ en fonction de la température

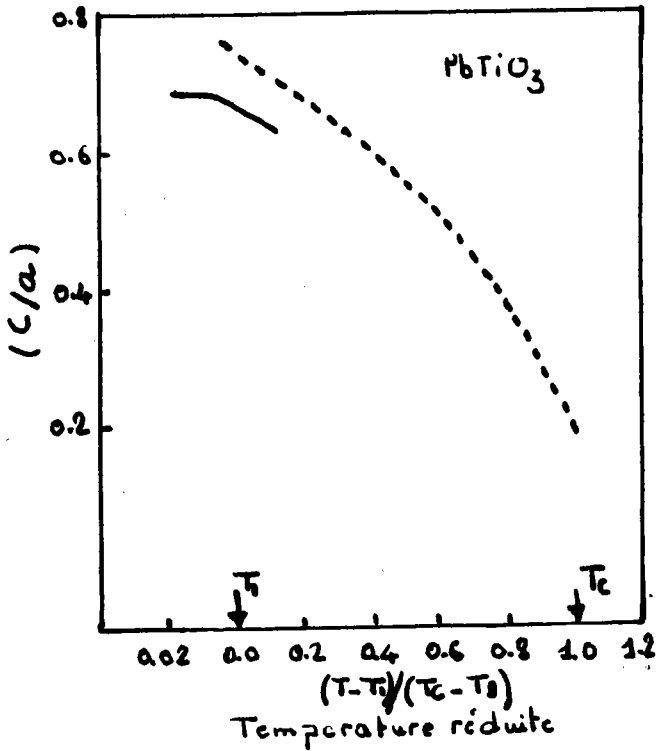


Figure (a7) : Mesures du rapport c/a .
En trait continu (Kobayashi et al, 1983)
et discontinu (Mabud et Glazer, 1979)

c/a en fonction de la température. A -90°C apparaît un changement de pente attribué à un changement de phase (figure a7). Mais aucune indication sur les caractéristiques de cette "nouvelle phase" n'a été donnée. A notre connaissance, aucune étude détaillée n'a été effectuée par spectrométrie Raman dans les basses températures.

A.2 : ANALYSE DES MODES DE VIBRATION

A.2.1 : PROPRIETES DE SYMETRIE

Une analyse détaillée des propriétés de symétrie des modes de vibration pour les composés types ABO_3 , dans les phases cubiques et quadratiques, a été effectuée à l'aide de la théorie des groupes par M. Fontana (1979). Ce calcul permet d'obtenir d'une part, les représentations irréductibles ainsi que les vecteurs symétrisés adaptés à chacune d'elles et d'autre part, les relations de compatibilité entre modes de vibration de différentes phases pour le même vecteur d'onde. Nous ne donnons ici que les résultats obtenus pour $q = 0$. Dans sa phase cubique à haute température, le titanate de plomb possède cinq atomes par cellule unitaire de PbTiO_3 . Pour la limite $q=0$, on a 12 modes optiques et trois modes acoustiques. Les modes optiques se transforment suivant la représentation irréductible du groupe ponctuel O_h en $3F_{1u} + F_{2u}$. Le mode F_{2u} est triplement dégénéré et il est inactif en Raman premier ordre et infrarouge : il est appelé mode silencieux. Les modes F_{1u} sont triplement dégénérés et actifs infrarouge. La force électrostatique à longue portée, lève la dégénérescence pour chaque vibration F_{1u} en $q \neq 0$ en un mode transverse $F_{1u}(TO)$ doublement dégénéré avec une polarisation perpendiculaire au vecteur de propagation q et un mode longitudinal $F_{1u}(LO)$ avec une polarisation parallèle à q . Les trois modes F_{1u} sont numérotés 1, 2 et 3 par valeurs croissantes

de leurs fréquences. Les composantes LO qui y sont associées portent les numéros correspondants. Le mode F_{2u} unique est noté n°4. Dans la phase quadratique, chaque mode F_{1u} se transforme selon la représentation irréductible $A_1 + E$ et le mode F_{2u} suivant $B_1 + E$. Tous les modes optiques sont actifs en Raman et tous sauf B_1 le sont aussi en infrarouge. Les phonons portent les numérotations correspondant à celles des modes de la phase cubique dont ils sont issus. On regroupe dans le tableau -T2- les relations de compatibilité entre les deux phases.

PHASE CUBIQUE	PHASE QUADRATIQUE
	$3 A_1 [001]$
$3 F_{1u}^{(3)} [100]$	$3 E^{(2)} [100]$ $[010]$
$F_{2u}^{(3)}$	$E^{(2)} [100]$ $[010]$
	B_1

TABLEAU 2 : Relations de compatibilité pour les phonons optiques centre de zone entre la phase cubique et la phase quadratique. Les indices supérieurs de chaque phonon indiquent le degré de dégénérescence. Entre parenthèse est indiquée la direction du moment dipolaire associé à chaque mode polaire.

A.2.2 : PROPRIETES DES MODES DE VIBRATION DANS PbTiO_3 (LE POINT AVANT NOTRE ETUDE)

Les principales techniques expérimentales utilisables en dynamique du réseau ont été toutes appliquées à PbTiO_3 . En particulier les travaux de diffusion Raman effectués par Burns et Scott (1970, 1973), sont à notre connaissance les plus complets reportés jusqu'à présent. Tous les modes actifs Raman ont été directement mesurés excepté le mode transverse $A_1(\text{TO}_1)$ et les modes longitudinaux $A_1(\text{LO}_1)$ et $E(\text{LO}_3)$ qui ont été déduits d'un calcul (Burns et Scott 1973). Dans le tableau -T3- on regroupe les fréquences des modes données par plusieurs auteurs et par différentes techniques. Tous les modes basse fréquence, mode $E(\text{TO}_1)$ inclu, sont sous-amortis contrairement au cas de BaTiO_3 où le mode basse fréquence est suramorti (Burns et Scott 1973).

Le mode transverse optique TO_1 présente un net amollissement et semble être connecté directement à la transition de phase ferroélectrique selon la théorie de Cochran (1959, 1960) et Anderson (1960). Ce mode $E(\text{TO}_1)$ est particulièrement analysé par Burns et Scott (1973) à l'aide d'une fonction réponse d'un oscillateur harmonique amorti. Le comportement de la fréquence et de l'amortissement est ainsi déterminé en fonction de la température. Le mode mou se déplace vers les basses fréquences d'autant plus qu'on s'approche de la température de transition et sature à 54cm^{-1} à $T = 490^\circ\text{C}$. Son amortissement quant à lui, diverge au voisinage de T_c .

On reporte sur la figure -a₈- en fonction de la température la constante diélectrique $\epsilon_a(0)$ calculée par Burns et Scott, 1973 à l'aide des forces d'oscillateurs S_i de chaque mode E :

$\epsilon_{\text{calc.}}(0) = \epsilon_\infty + \sum S_i$. Ce calcul est comparé sur la figure à la constante diélectrique expérimentale $\epsilon(\text{exp})$ mesurée par Remeika

Phonons	FREQUENCE (cm ⁻¹)		
	R ₁	R ₂	R ₃
E(TO ₁)	88	89	119
A ₁ (TO ₁)	147	127	162
E(LO ₁)	128	128	128
A ₁ (LO ₁)	189	215	180
E(TO ₂)	270	220	272
A ₁ (TO ₂)	359	364	355
E(LO ₂)	439	445	450
A ₁ (LO ₂)	465	445	
E(TO ₃)	505	508	512
A ₁ (TO ₃)	646	651	614
E(LO ₃)	723	717	687
A ₁ (LO ₃)	796	797	790
E(TO ₄ +LO ₄) + θ_1	289	290	294

Tableau (T3) : Fréquences des phonons dans la phase quadratique à
T = 23°C données par :
R₁ : Frey et Silberman (1976)
R₂ = Burns et Scott (1973)
R₃ = Tornberg et Perry (1970)

et Glass (1970).

A.3 : LE CADRE DE NOTRE ETUDE

D'après la théorie microscopique de la ferroélectricité de Cochran (1959, 1960) et Anderson (1960), la transition de phase ferroélectrique est associée à la décroissance vers zéro de l'un des modes de vibration transverse du cristal. Or, la fréquence du mode $E(TO_1)$ pour $PbTiO_3$, détecté à partir de mesures Raman (Burns et Scott, 1973) ne tend pas vers zéro à la transition. Elle sature même plutôt à environ 54cm^{-1} à la transition. Ce fait peut être relié au caractère 1er ordre de la transition. Toutefois, si on compare en fonction de la température, les valeurs mesurées de la constante diélectrique (Remeika et Glass, 1970), $\epsilon(\text{exp})$ et les valeurs calculées (figure -a8-), on remarque un désaccord important entre $\epsilon(\text{exp})$ et $\epsilon_{\text{calc.}}(0)$. Cet écart est d'autant plus important qu'on s'approche de la température de transition.

Le titanate de plomb a toujours été considéré comme un cristal ayant une transition ferroélectrique displacive idéale. Pourtant, d'après nos constatations, la divergence de $\epsilon(\text{exp})$ à la transition ne peut s'expliquer par le seul phonon mou. On note en effet que $\epsilon(0)$, ne tient compte que des contributions phononiques et électroniques, tandis que $\epsilon(\text{exp})$ peut dépendre d'autres contributions que celles des phonons et des électrons, telles que les relaxations provenant d'impuretés ou d'un désordre local. Il apparaît donc nécessaire d'effectuer des mesures et analyses complémentaires. D'autre part, plusieurs composés perovskites tels que $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (Mesli 1986, Kugel et al 1988) $KNbO_3$ (Fontana, 1985), $BaTiO_3$ (Khatib, 1986) présentent un spectre Raman de second ordre très intense, surtout en phase cubique

haute température. Il est à noter qu'aucune étude à notre avis, n'a été réalisé dans ce sens pour le titanate de plomb.

Le but de notre étude consiste par conséquent à :

- 1/ Elucider l'existence d'une ou plusieurs transitions supplémentaires à basse température par la diffusion Raman.
- 2/ Etudier le spectre Raman de PbTiO_3 dans les deux phases quadratique et cubique en fonction de la température.
- 3/ Comprendre et interpréter l'origine physique du mode mou établi par Burns, son lien avec la transition cubique-quadratique (C-Q) et la constante diélectrique.

Pour cela l'existence d'autres excitations basse fréquence sera envisagée. D'autre part des calculs de dynamique cristalline dans les deux phases (cubique et quadratique) seront effectués à l'aide d'un seul et même modèle.

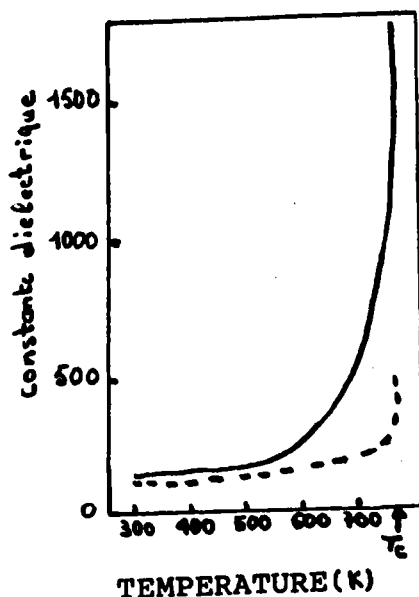


Figure (a8) : Comparaison entre ϵ_{exp} (Remeika et Glass, 1970) et $\epsilon_{\text{cal}}(0)$ (Burns et Scott, 1973)

CHAPITRE B : Les résultats expérimentaux

CHAPITRE B

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

B.1 : LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

On a réalisé nos expériences Raman à l'aide d'un spectromètre double monochromateur Spex et d'un photomultiplicateur (RCA 3104) refroidi par effet Peltier. On a utilisé comme lumière excitatrice la raie de longueur d'onde 6328 \AA issue d'un laser, type Spectra-Physics, de puissance 90mW. L'ensemble du dispositif expérimental est donné sur la figure (b1).

Les échantillons de PbTiO_3 utilisés dans nos expériences ont été préparés par K. WOJCIK à l'Université de Silésie (Pologne), par la méthode de flux à partir d'une solution de $\text{PbO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Ces cristaux ont une taille moyenne de 5mm^3 . (Wojcik, 1987)

B.2 : ETUDE DU SPECTRE RAMAN A BASSES TEMPERATURES

Pour essayer de vérifier l'existence d'une transition à basse température, on a effectué des mesures de 10K jusqu'à la température ambiante. On donne sur la figure (b2) l'évolution du spectre mesuré en fonction de la température. D'après ces spectres, on ne remarque aucun signe de changement permettant de conclure à l'existence d'une transition de phase à basse température.

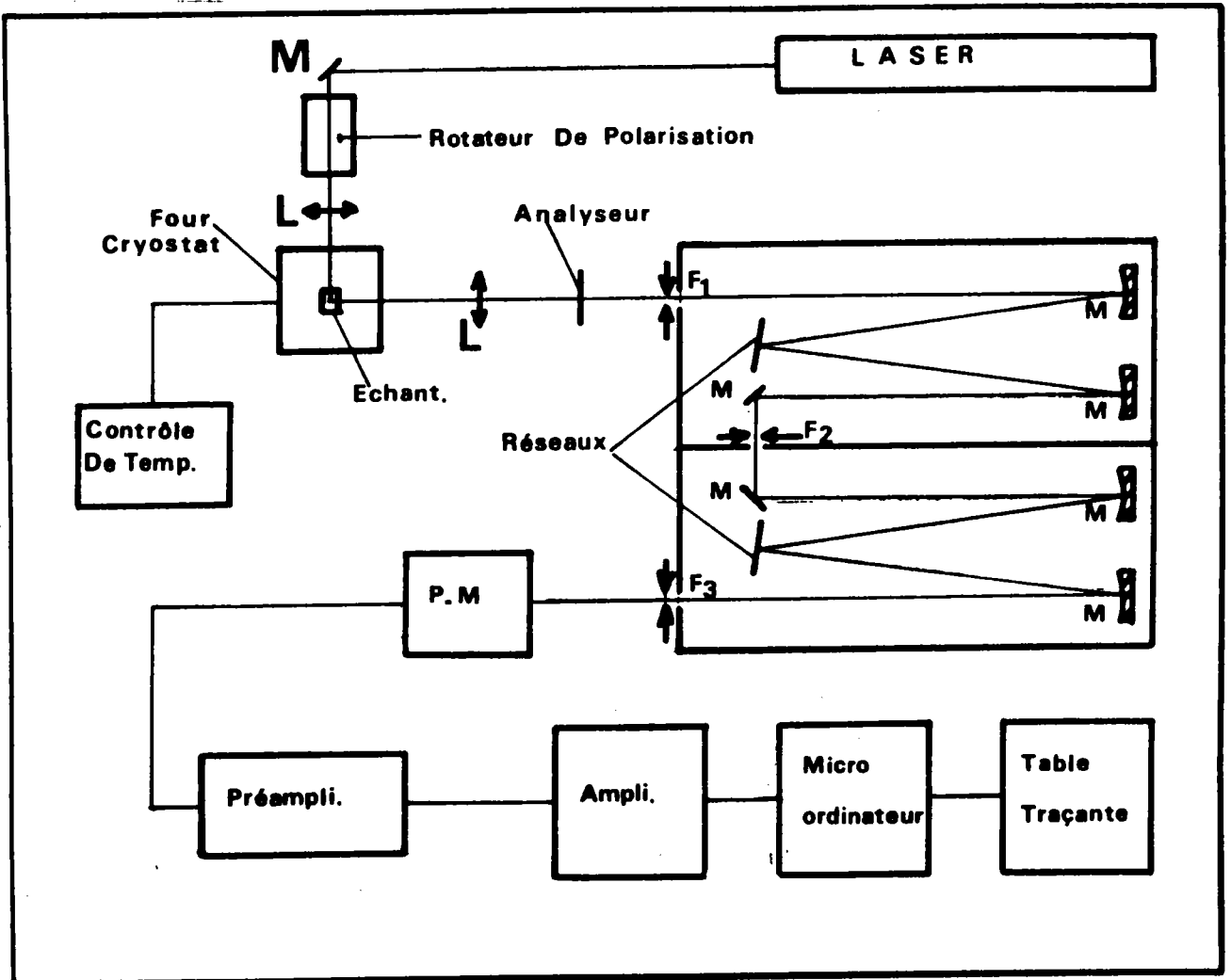


Figure (b1) : Schéma de principe du spectromètre Raman

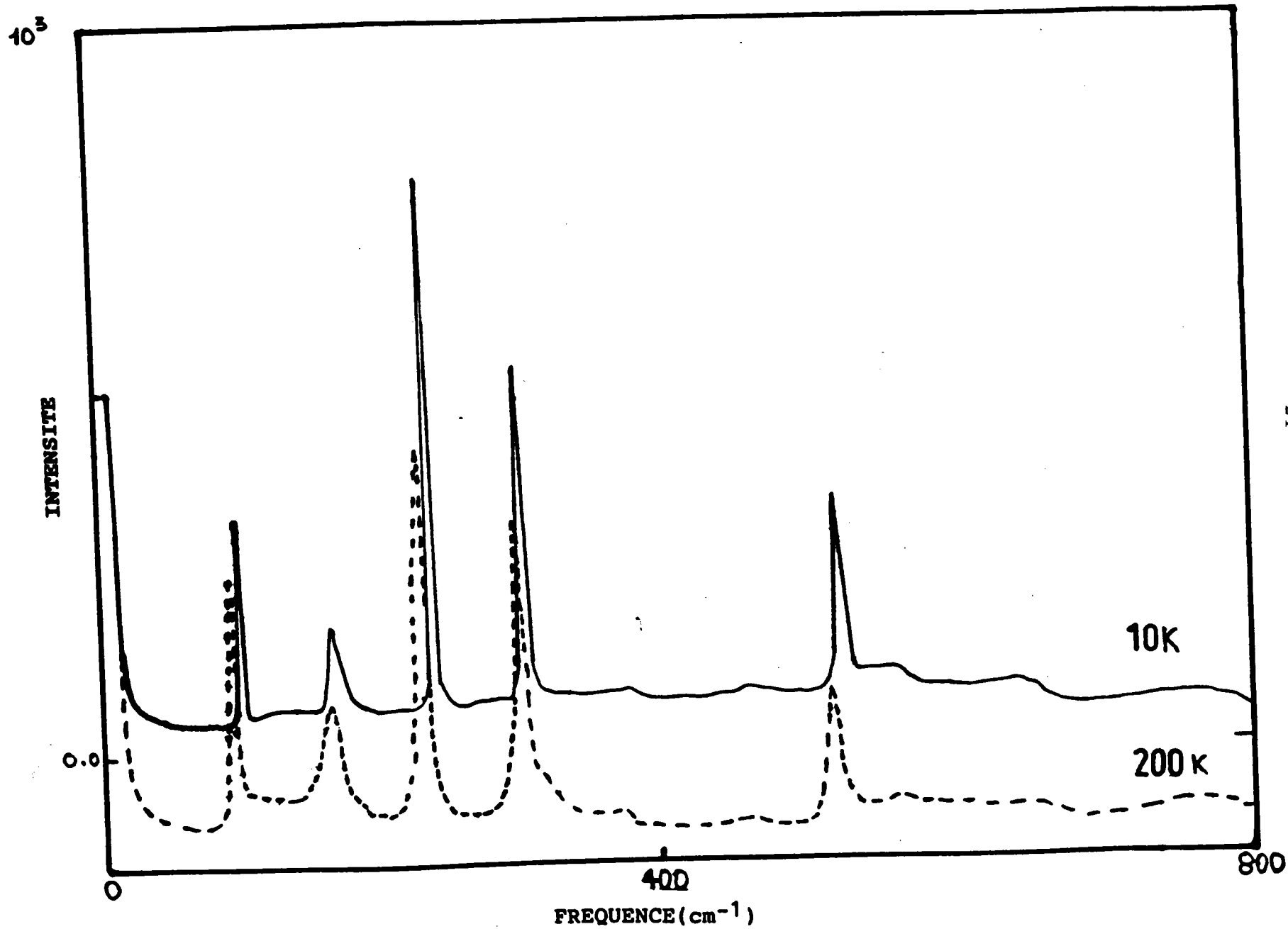


Figure (b2) : Spectre Raman non polarisé à basse température

B.3 : OBSERVATION DES SPECTRES RAMAN EN FONCTION DE LA POLARISATION DANS LA PHASE QUADRATIQUE

a/Généralités sur l'étude d'un cristal monodomaine

Afin d'analyser les propriétés de symétrie des modes de vibration dans la phase ferroélectrique, le problème majeur consiste à effectuer des mesures de la diffusion Raman sur des échantillons qui soient monodomaines. C'est pourquoi, un soin particulier a été apporté dans le choix et l'orientation des échantillons. On rappelle que la décomposition des modes au centre de zone suivant les représentations irréductibles s'écrit dans la phase quadratique : $T_M = 4A_1(z) + 5E^{(2)}(x,y) + B_1$ où les lettres entre parenthèses indiquent la direction de la polarisation des modes selon les axes de la maille quadratique. Trois de ces modes sont acoustiques : $A_1 + E^{(2)}$. Tous les modes optiques possèdent une activité Raman et présentent les tenseurs dérivés de polarisabilité suivants :

$$\alpha(A_1) = \begin{bmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{bmatrix} \quad \alpha(B_1) = \begin{bmatrix} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & c & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$\alpha(E_x) = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad \alpha(E_y) = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{bmatrix}$$

Pour $q \neq 0$, l'action du champ électrostatique associée aux phonons polaires permet de séparer les composantes LO et TO de chaque mode ; le phonon B_1 non polaire n'est pas soumis à une telle interaction. Les configurations de diffusion suivantes ont été utilisées lors de nos expériences :

$X(YZ)Y$: fait apparaître les modes $E(TO)$ et $E(LO)$
(spectre de type a)

- $x(ZZ)\gamma$: fait apparaître les modes A_1 (TO) (spectre de type c)
 $x(\gamma x)\gamma$: correspond à l'extinction (spectre de type b)

b/Spectres Raman à l'ambiante pour différentes configurations

Afin de réaliser l'analyse du spectre selon la symétrie des modes et de s'assurer du caractère monodomaine de notre échantillon de $PbTiO_3$, on a effectué des mesures pour les diverses configurations à l'ambiante. La figure (b3) montre le spectre donnant les modes E(TO) et E(LO). Le spectre des modes A_1 est donné dans la figure (b4) ainsi que celui correspondant à l'extinction.

Au vu de l'effet notable de la polarisation sur le spectre Raman, on peut affirmer que le cristal étudié est en grande partie monodomaine dans la phase quadratique. On peut affirmer aussi que les règles de sélection sont respectées. Par la suite on fera une analyse détaillée des spectres Raman de $PbTiO_3$ en fonction de la température pour déterminer le comportement de tous les modes de vibration. On donnera ensuite les résultats obtenus à très basse fréquence.

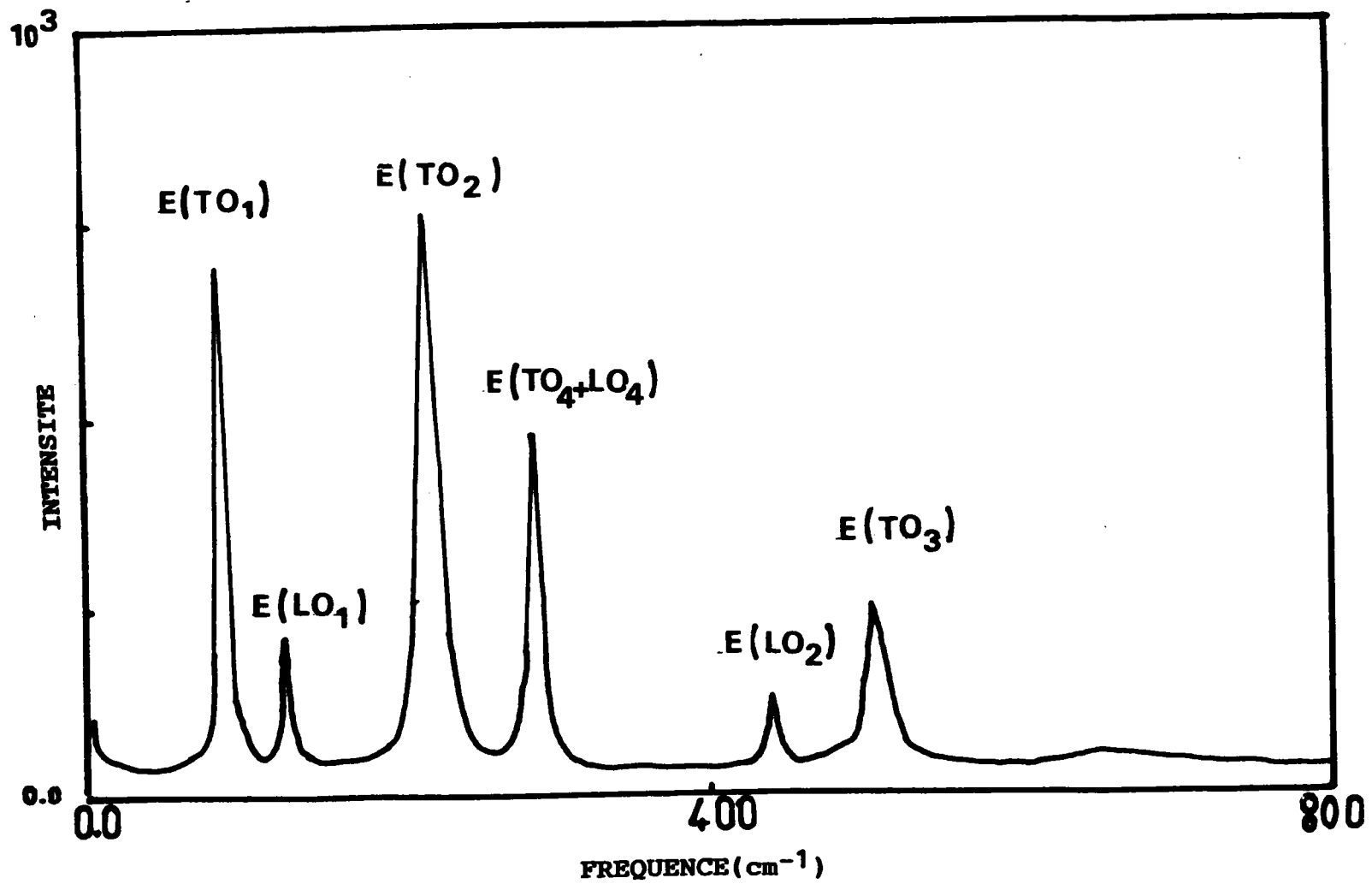


Figure (b3) : Spectre Raman de type a

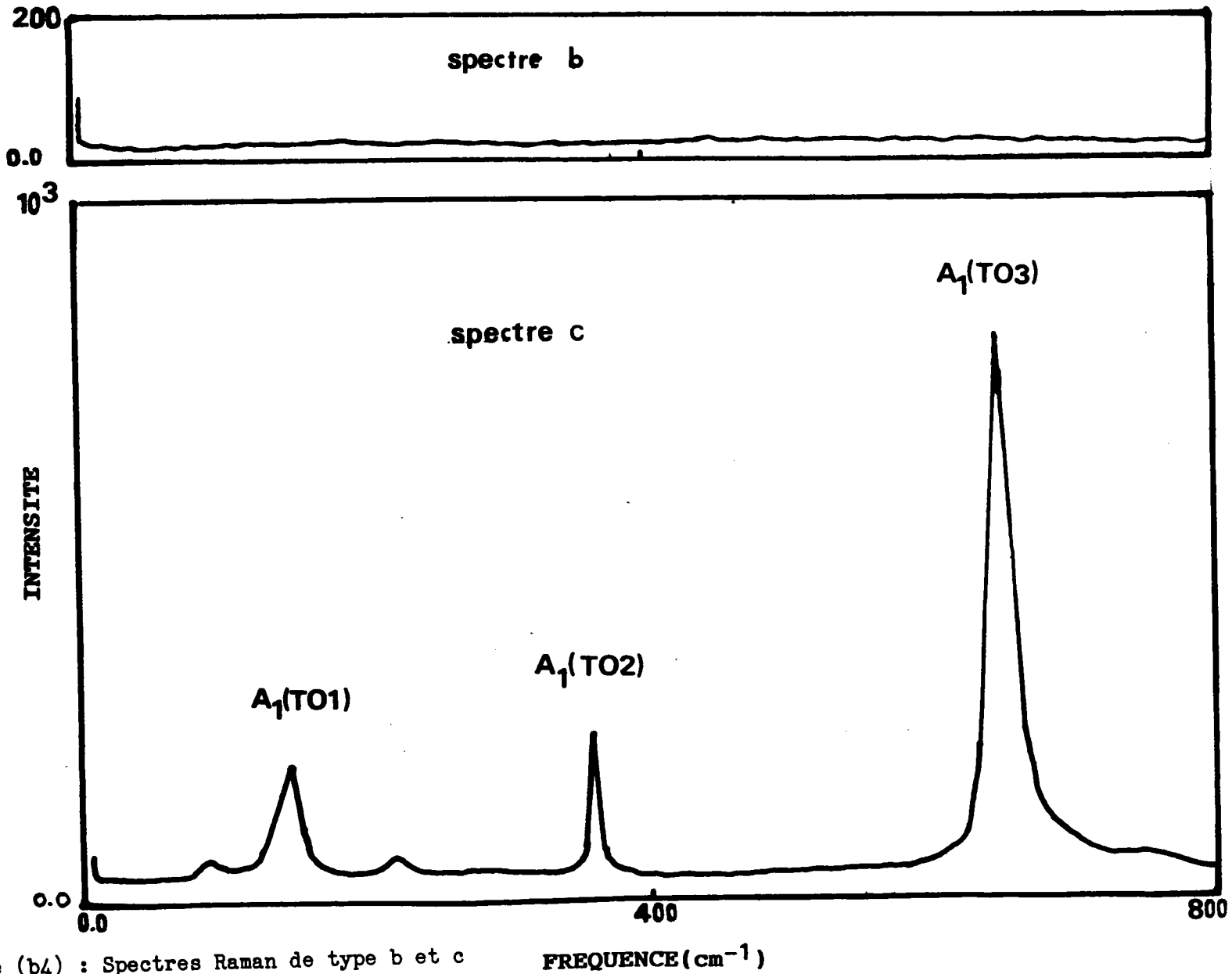


Figure (b4) : Spectres Raman de type b et c

B.4 : ETUDE DES SPECTRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

a/Spectres E

Afin de déterminer la dépendance en température de la fréquence pour les modes de vibration E, on a effectué des mesures de la température ambiante jusqu'à $T_c = 497^\circ\text{C}$. On représente dans la figure (b5) l'évolution du spectre Raman correspondant aux modes E(TO) et E(LO). On a ainsi les fréquences des modes optiques E(TO₁), E(LO₁), E(TO₂), E(LO₂), E(TO₄ + LO₄). Seul le mode longitudinal haute fréquence E(LO₃) n'a pas été observé. Dans le chapitre réservé à l'interprétation des résultats, la dépendance en température de la fréquence de chaque mode est représentée schématiquement.

b/Spectres A₁

On a effectué des mesures en température sur le spectre donnant les modes A₁. Suivant cette direction, on a obtenu les modes A₁(TO₁), A₁(TO₂) et A₁(TO₃). Le mode A₁(TO₁) est mesuré avec un épaulement du mode E(TO₁) dû à une faible contamination des modes E dans cette direction. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (b6).

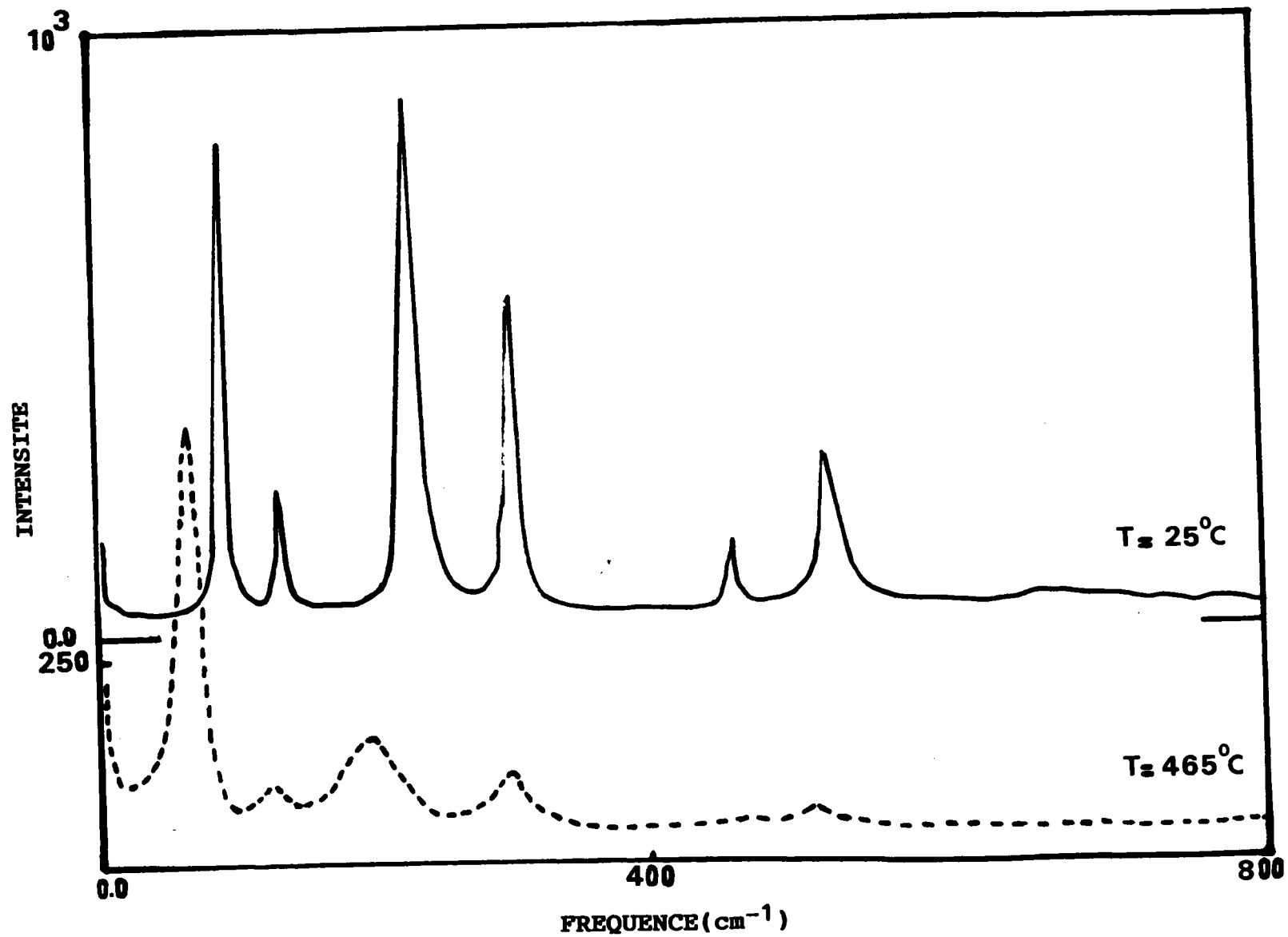


Figure (b5) : Evolution du spectre Raman en fonction de la température pour la configuration x (yz)y

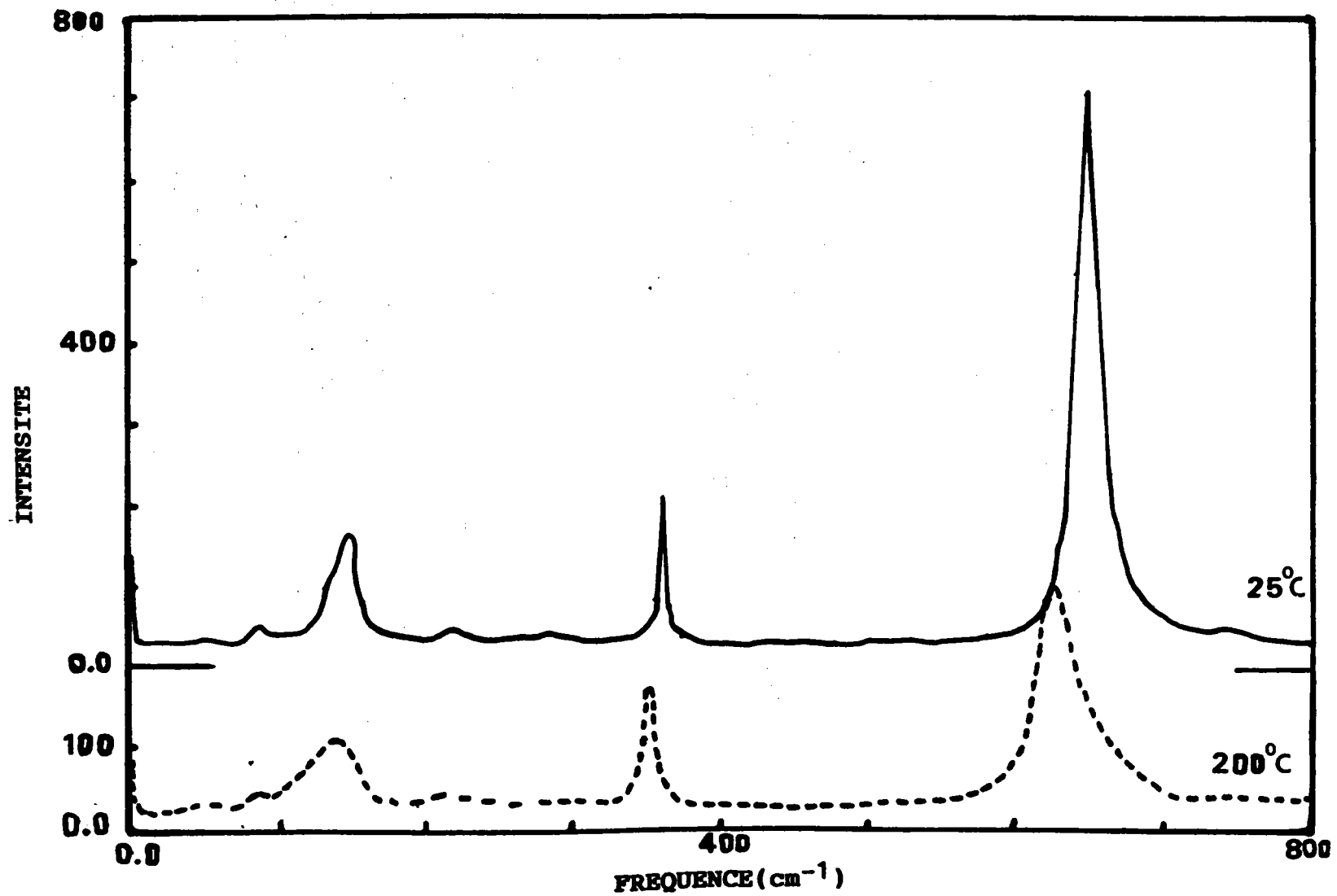


Figure (b6) : Evolution du spectre Raman en fonction de la température dans la configuration x(zz)y

B.5 : SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN A BASSE FREQUENCE

B.5.1 : SPECTRE DE TYPE a

a/Phase quadratique

Pour l'étude de la fréquence ainsi que l'amortissement du phonon basse fréquence, toutes les mesures données dans la littérature correspondent à des fréquences entre 20cm^{-1} et 100cm^{-1} . Il nous a semblé important de faire des mesures en dessous de 20cm^{-1} . Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, l'expérience a été répétée un nombre de fois important à très basse fréquence, ce qui permettra de bien observer le spectre à très basse fréquence et d'obtenir une bonne résolution du phonon mou. On a mesuré les spectres de la température ambiante jusqu'à la transition pour des fréquences comprises entre 3cm^{-1} et 100cm^{-1} . On représente sur la figure (b7) les spectres Stokes et anti-Stokes pour les températures 100°C , 435°C , 465°C et 490°C . On remarque que se présentant sous forme d'un pic bien symétrique et très intense à 100°C , le mode mou devient dissymétrique à partir de 435°C . Cette dissymétrie qui apparaît surtout dans le flanc basse fréquence, augmente avec la température et par conséquent avec l'amolissement du mode jusqu'à la transition. On observe également pour des fréquences inférieures à 15cm^{-1} une diffusion quasi-élastique dont l'intensité augmente avec l'approche de la température de transition Q-C. Pour PbTiO_3 , aucune allusion n'a été faite sur ce point dans la littérature. Cette diffusion est plus faible que celle due au phonon mou. On peut néanmoins remarquer un certain lien entre cette diffusion et la dissymétrie du mode mou, en constatant que les deux phénomènes apparaissent simultanément. Pour étudier cette diffusion quasi-élastique on a reproduit l'expérience, afin de s'assurer de son existence réelle et de mieux suivre son évolution avec la

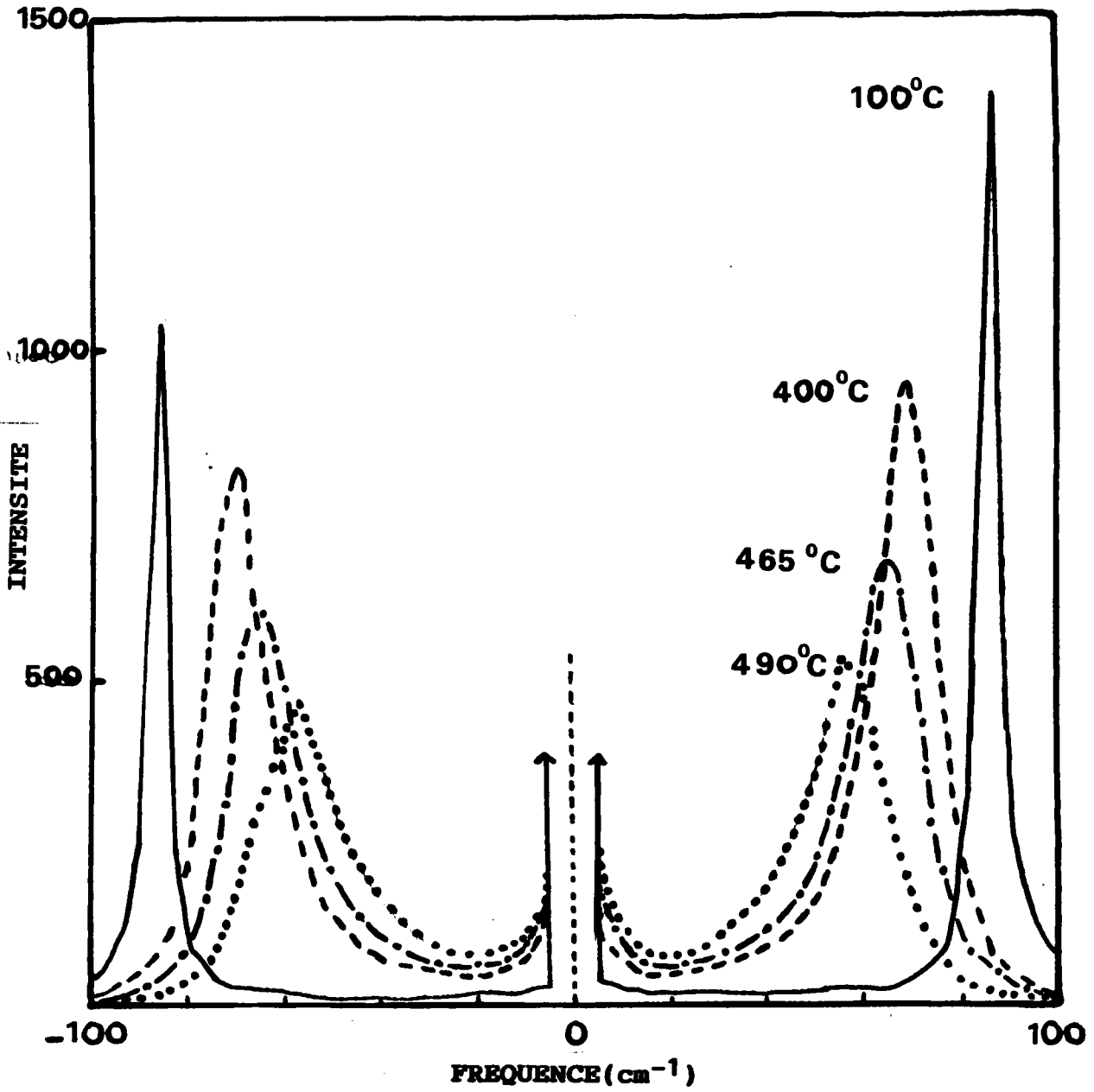


Figure (b7) : Spectre de type a à basse fréquence pour différentes températures.

température. Dans la figure (b8) on représente le spectre Raman mesuré entre -20 et $+20\text{cm}^{-1}$ pour $T = 435^\circ\text{C}$, 480°C et 490°C . La diffusion quasi-élastique est bien nette entre 435°C et 490°C , alors qu'elle n'apparaît pas pour des températures inférieures à 400°C . Sa forme ainsi que son comportement avec la température semblent indiquer que cette diffusion quasi-élastique correspond à un pic central (pic centré sur $\omega = 0\text{cm}^{-1}$)

b/Phase cubique

Nous avons mesuré le spectre Raman, de type a, à travers la transition Q-C, puis dans la phase cubique tout en maintenant les mêmes conditions expérimentales que dans l'étude de la phase quadratique. On reporte sur la figure (b9) le spectre enregistré pour les températures 505°C , 525°C et 585°C .

D'après cette figure la diffusion quasi-élastique enregistrée entre -60 et $+60\text{cm}^{-1}$ diminue en intensité puis s'estompe lorsque la température croît jusqu'à 585°C .

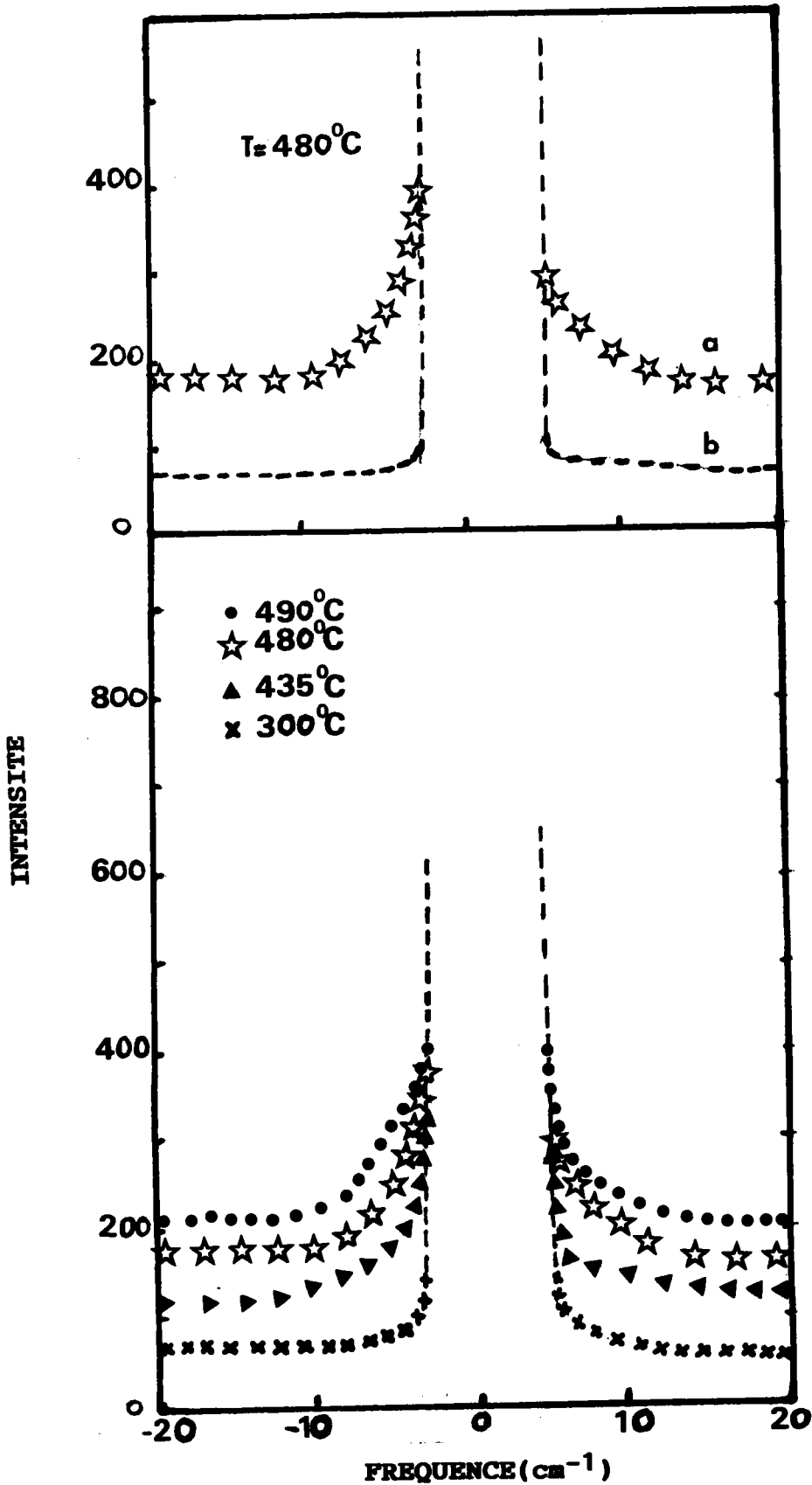


Figure (b8) : Partie haute : spectre à basse fréquence, comparé au spectre b de référence (extinction) par T = 480° C
Partie inférieure : spectre à basse fréquence en fonction de la température.
Les spectres sont reportés pour un même bruit de fond.

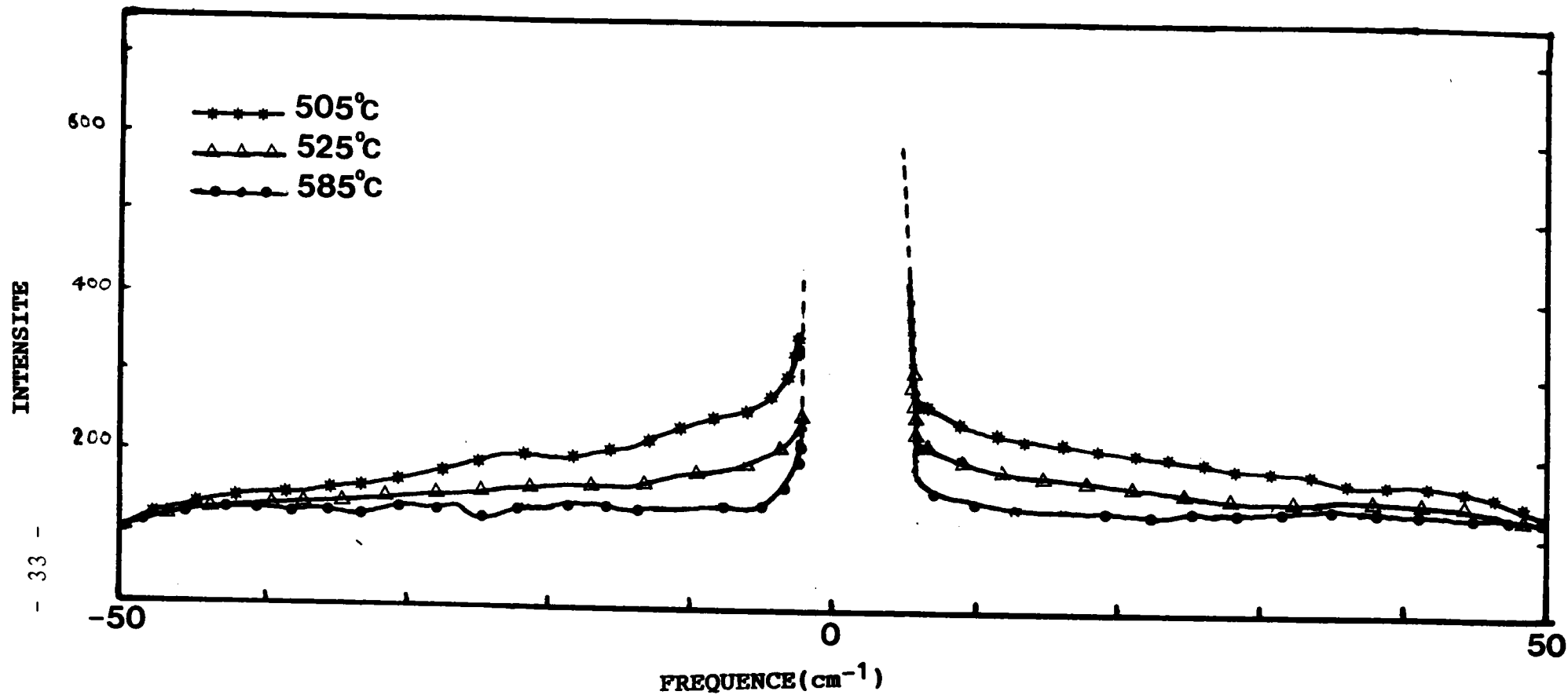


Figure (b9) : Evolution du spectre a basse fréquence dans la phase cubique

B.5.2 : SPECTRE DE TYPE C

a/Phase quadratique

Le spectre de type c mesuré entre -120 et $+120\text{cm}^{-1}$ à différentes températures est représenté sur la figure (b10). Ce spectre basse fréquence montre le mode $A_1(TO_1)$ près de 147cm^{-1} avec un épaulement dû à une faible contamination du mode $E(TO_1)$ qui a une fréquence toujours inférieure à celle du mode $A_1(TO_1)$. Si on observe le comportement de la partie basse fréquence du spectre sur la figure (b10), on remarque que la diffusion quasi-élastique est faible et reste constante en intensité et en largeur. Cet effet est mis particulièrement en évidence si on compare les spectres à basse fréquence de type a et c, avec la même échelle pour les deux températures extrêmes 435°C et 490°C (figure b11). Par conséquent, la très faible augmentation du bruit du fond observée au pied de la diffusion Rayleigh pour la configuration c, provient vraisemblablement de légères imperfections cristallines.

b/Phase cubique

Contrairement au spectre de type a, dans la phase cubique comme dans la phase quadratique, la diffusion basse-fréquence reste faible et constante avec la température. La figure (b12) montre le spectre Raman en phase cubique enregistré pour trois températures : 500°C , 505°C et 525°C . Sur la figure (b13) on compare la diffusion basse-fréquence dans les deux orientations pour les mêmes températures. On constate nettement l'effet de polarisation sur la diffusion quasi-élastique.

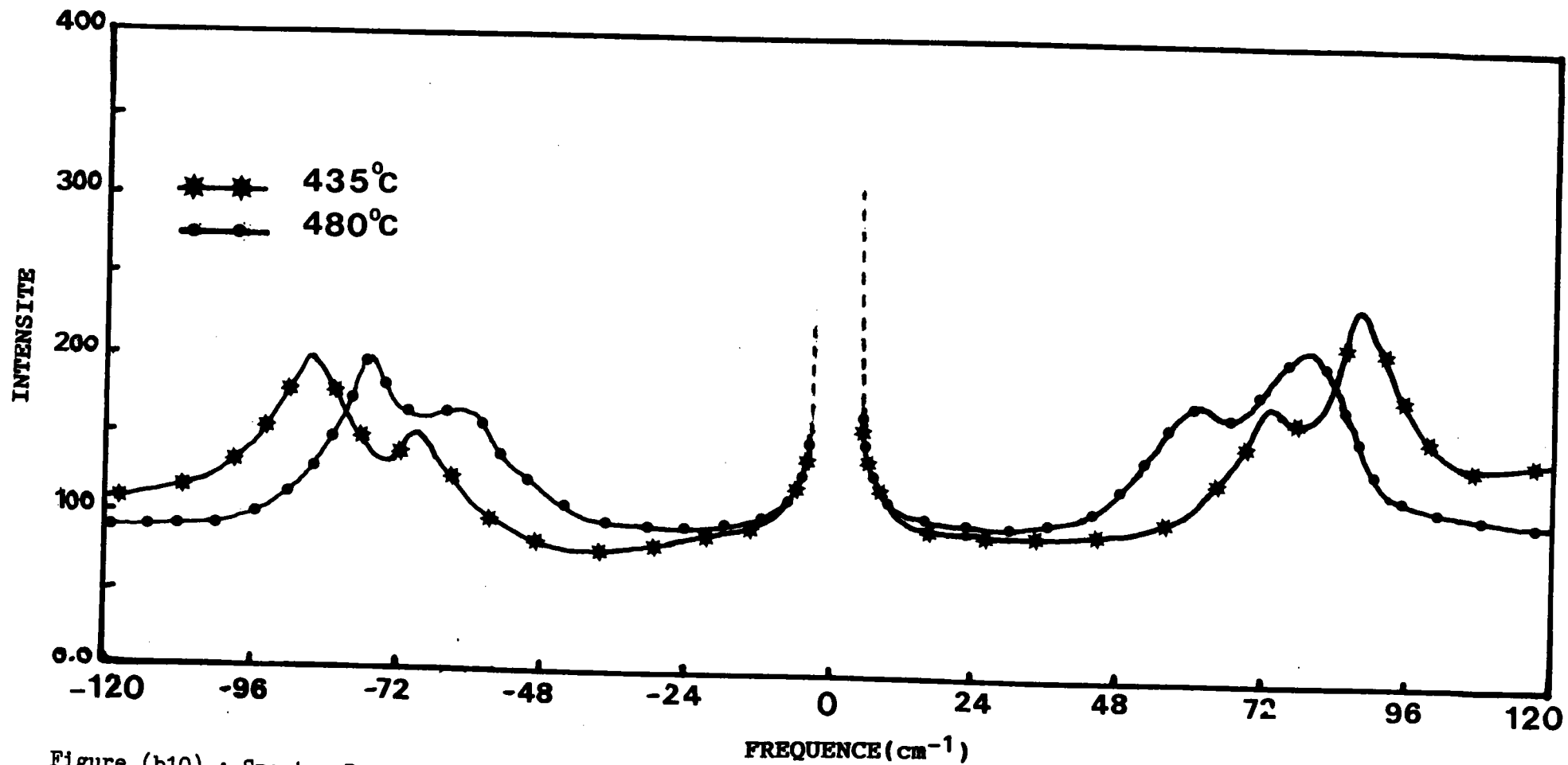


Figure (b10) : Spectre Raman c à T = 435°C et 480°C

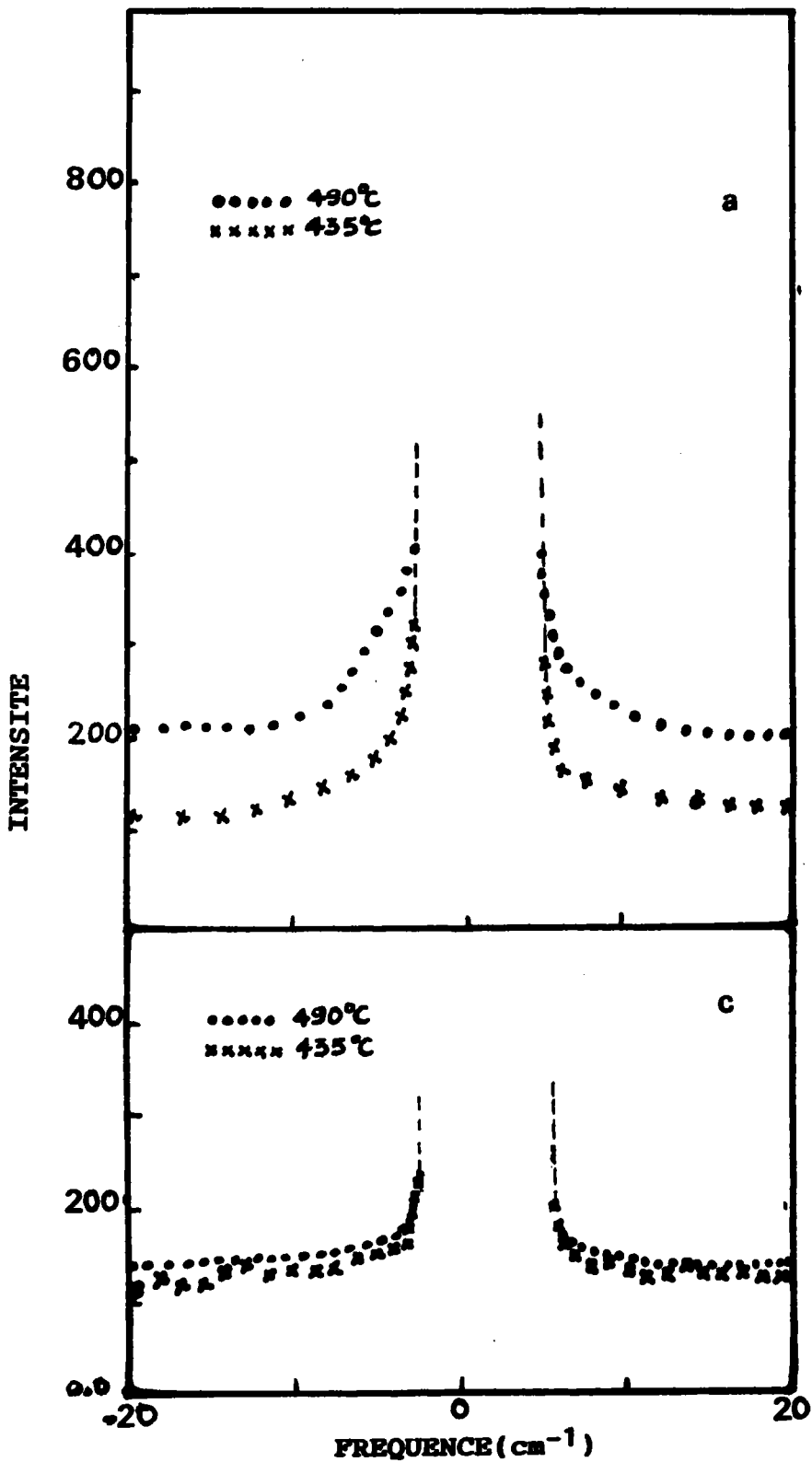


Figure (B11) : Comparaison des spectres basse fréquence de type a et c

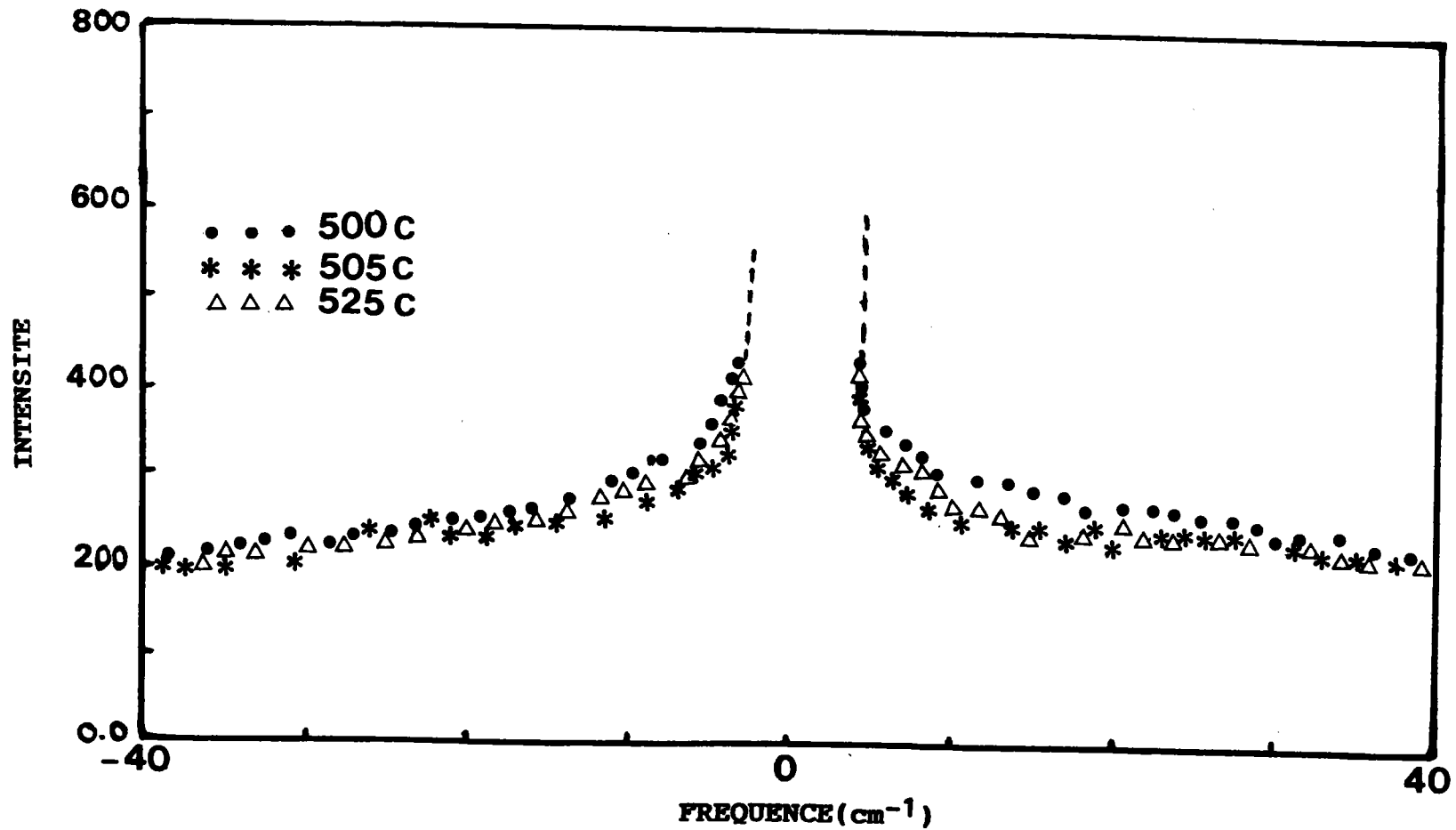


Figure (b12) : Spectres c basse fréquence dans la phase cubique

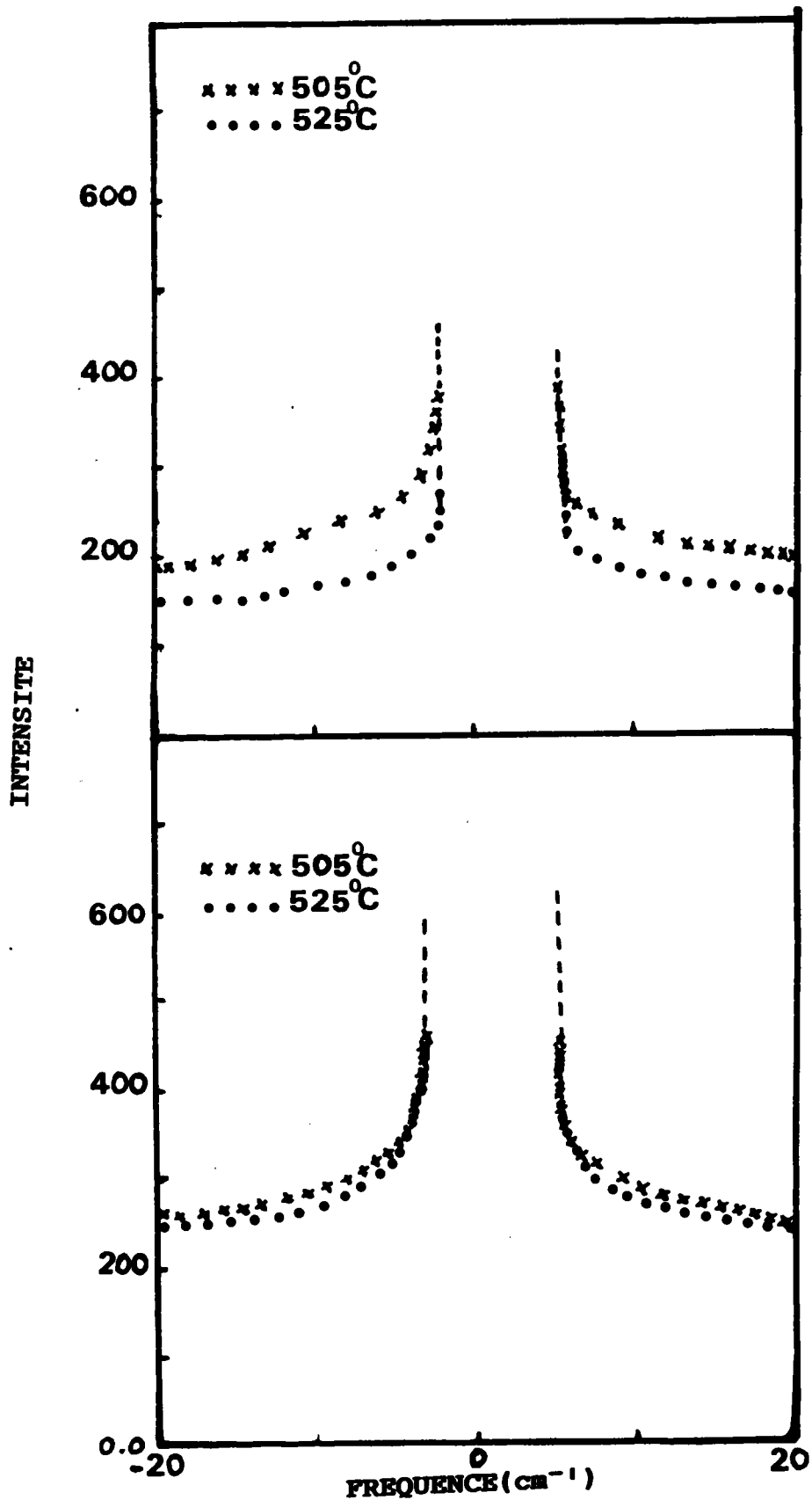


Figure (b13) : Comparaison en fonction de la température des spectres a et c

B.6 : SPECTRE RAMAN SECOND ORDRE DANS PbTiO_3

L'existence d'un spectre très intense dans la phase cubique semble être une particularité de nombreux composés ABO_3 à structure perovskite. Or, en principe dans la phase cubique toutes les raies du premier ordre sont invisibles. Cette anomalie a donné lieu à de nombreuses controverses (pour BaTiO_3 : Barbosa et al, 1972 ; Quittet et al, 1973). Parmi Plusieurs hypothèses qui sont avancées, il semble que c'est la diffusion du second ordre, qui donne lieu à des spectres intenses : BaTiO_3 (Khatib, 1986), KNbO_3 (Fontana 1985) SrTiO_3 (Migoni 1976), $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (Mesli 1986). Puisque le cristal de PbTiO_3 dans sa phase cubique est centrosymétrique, en principe toutes les raies du premier ordre sont invisibles par la spectroscopie Raman. La figure (b14) représente un spectre global entre 0 et 800cm^{-1} , mesuré à $T = 500^\circ\text{C}$, donc juste au dessus de $T^C = 497^\circ\text{C}$. Ce spectre ne fait apparaître aucune raie ou bande sauf la diffusion quasi-élastique. Ceci montre :

- 1/ que la diffusion du second ordre est très faible
- 2/ que la symétrie du groupe ponctuel du cristal est respectée : aucun mode n'est activé.

En effet, la présence d'impuretés dans le cristal ou l'existence d'un désordre de structure peut provoquer la rupture des règles de sélection, conduisant ainsi à des spectres du type densité d'états dans la phase cubique.

Par changement des conditions expérimentales, en particulier en ouvrant au maximum les fentes du spectromètre, passant de $(200/100/100)\mu\text{m}$ à $(500/800/500)\mu\text{m}$. On détecte deux bandes larges suivant les deux directions (figure b14). Mais l'intensité des deux raies est très faible comparée à la diffusion quasi-élastique. Or, cette diffusion dans la phase quadratique est plus faible que l'intensité des raies premier ordre. On peut donc affirmer la relative faiblesse de diffusion de second ordre dans PbTiO_3 comparée aux autres oxydes perovskites, pour lesquels l'intensité des raies du deuxième ordre dans la phase cubique est

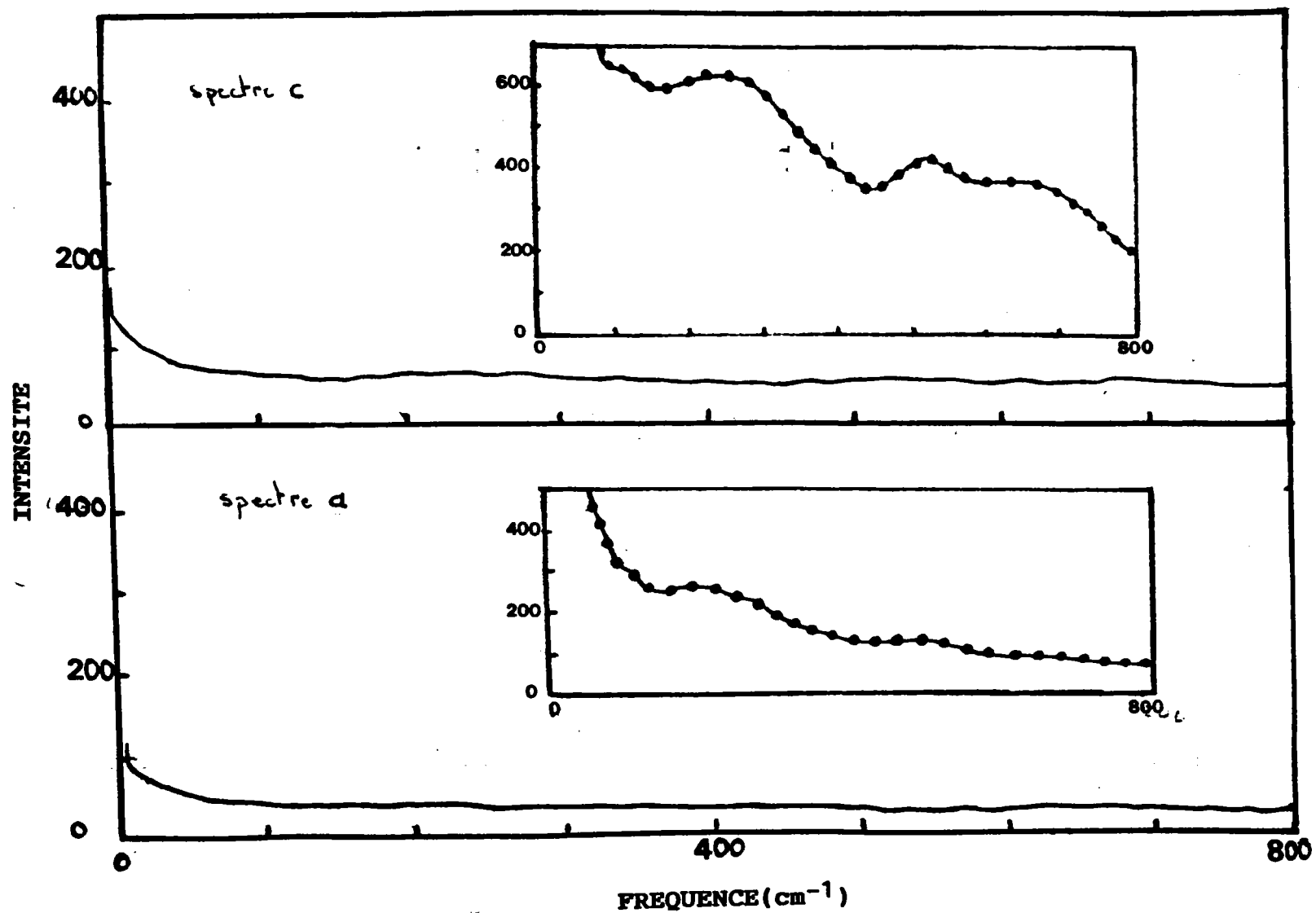


Figure (b14) : Spectre Raman a et c à 500°C

Conditions normales des fentes du spectromètre

— { $F_1 = 200 \mu\text{m}$, $F_2 = 100 \mu\text{m}$, $F_3 = 100 \mu\text{m}$
 $F_1 = 500 \mu\text{m}$, $F_2 = 800 \mu\text{m}$, $F_3 = 500 \mu\text{m}$

comparable à celles des raies du premier ordre dans les phases basse symétrie.

**CHAPITRE C : Analyse du spectre Raman et propriétés diélectriques
de PbTiO_3**

C.1 : ANALYSE DU SPECTRE RAMAN BASSE FREQUENCE

C.1.1 : FORME DE LA FONCTION REPONSE UTILISEE

Dans le cas où le phonon et le relaxateur présentent des fréquences très différentes, aucun couplage ne peut apparaître. La susceptibilité diélectrique se met sous la forme :

$$\chi_t(\omega) = \chi_1(\omega) + \chi_r(\omega) \quad (c1)$$

$$\chi_t(\omega) = \frac{S_1 \omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1} + \frac{S_r}{1 + i\omega\tau} \quad (c2)$$

$$\text{avec } \chi_t(0) = \chi(0) = S_1 + S_r \quad (c3)$$

où ω_1 , γ_1 et S_1 sont respectivement la fréquence, l'amortissement et la force d'oscillateur du phonon. τ et S_r sont le temps de relaxation et la force associés au relaxateur.

Dans ces conditions, l'intensité du pic central est due au couplage entre le relaxateur et la lumière excitatrice.

L'intensité Raman diffusée est proportionnelle au carré moyen de la fluctuation de la coordonnée généralisée, couplée à l'excitation :

$$I(\omega) = V.G. \frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \langle |Q(\omega)|^2 \rangle \quad (c4)$$

où V : est le volume diffusé du cristal

G : le facteur géométrique de diffusion

ϵ : la permittivité du milieu

$$\text{avec } \langle |Q(\omega)|^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \left\{ \begin{array}{c} n(\omega) \\ n(\omega) + 1 \end{array} \right\} \text{Im}\chi(\omega) \quad (c5)$$

L'intensité diffusée se met sous la forme :

$$I(\omega) = k \left\{ \begin{array}{c} n(\omega) \\ n(\omega)+1 \end{array} \right\} \text{Im}\chi(\omega) \quad (\text{c6})$$

où $n(\omega)$ et $n(\omega)+1$, sont les facteurs de population de Bose Einstein correspondant respectivement à la diffusion anti-Stokes et Stokes.

Le terme k , est le facteur de proportionnalité dépendant des conditions expérimentales :

$$k = \hbar \cdot V \cdot \frac{G}{\pi} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \quad (\text{c7})$$

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

Dans notre cas, nous avons supposé la forme la plus simple qui consiste à superposer les deux parties du spectre basse fréquence, à savoir le phonon et le pic quasi-élastique :

$$I(\omega) = k \left\{ \begin{array}{c} n(\omega) \\ n(\omega)+1 \end{array} \right\} \frac{\omega_1^2 S_1 \gamma_1}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} + \frac{S_r}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{c8})$$

C.1.2 : AJUSTEMENT DU SPECTRE RAMAN

a/Ajustement du spectre global basse fréquence

Pour cet ajustement, on utilise l'équation -c8-. On a ainsi six paramètres ajustables :

$$\omega_1, \gamma_1, \tau = \tau^{-1}, S_1, S_r \text{ et } k.$$

La méthode consiste à ajuster les différents paramètres en faisant correspondre au spectre expérimental, la courbe calculée. On ajuste tout d'abord les paramètres séparément en commençant par le facteur k , puis par combinaison de différents paramètres. On donne sur la figure (c1) les résultats obtenus par les deux températures 435°C et 490°C.

b/Contributions respectives du phonon et du pic central

* Ajustement du phonon :

Pour montrer la contribution du phonon dans le spectre, on a utilisé la fonction réponse -c2- dans laquelle on a annulé la partie correspondante au relaxateur ($S_r = 0$). Le résultat obtenu pour deux températures, $T=435^\circ\text{C}$ et $T=490^\circ\text{C}$ est donné sur la figure (c2). L'ajustement effectué est excellent pour le phonon, où même la dissymétrie apparaissant dans les hautes températures ($T=490^\circ\text{C}$) est parfaitement reproductible à l'aide de l'oscillateur pseudo-harmonique seul. En fait cette dissymétrie provient du facteur de population de Bose Einstein $n(\omega)$; qui croît fortement quand la fréquence du phonon décroît. Néanmoins, par les fréquences inférieures à 20cm^{-1} , on remarque un désaccord complet entre l'expérience et le calcul. L'oscillateur simple ne peut donc reproduire la diffusion quasi-élastique.

* Contribution du relaxateur :

Pour mettre en évidence la contribution du relaxateur, on a ajusté le spectre expérimental et calculé en utilisant la fonction réponse -c2- dans laquelle on a annulé la contribution

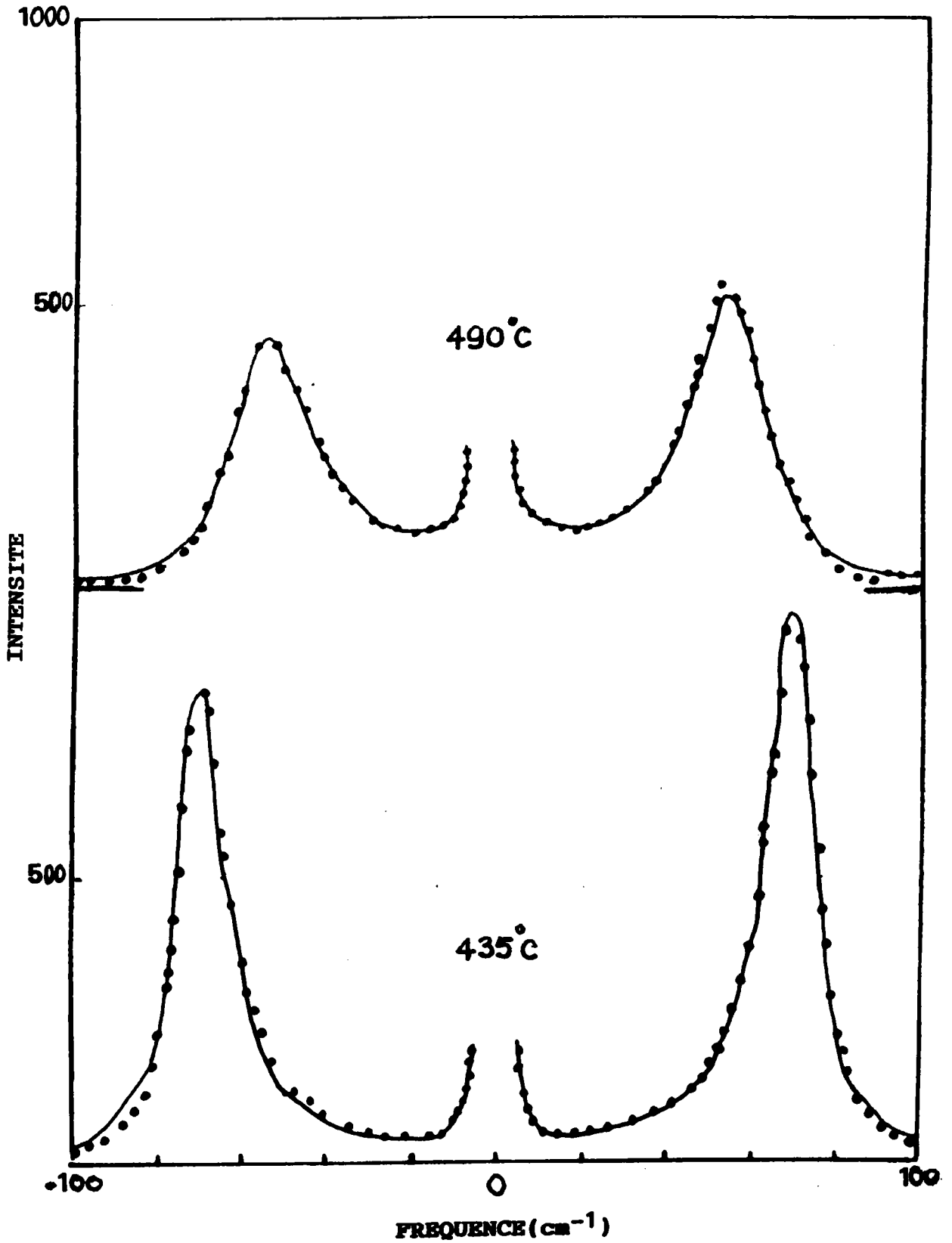


Figure (c1) : Ajustement du spectre basse fréquence. Le trait continu représente la courbe calculée. Les points discrets correspondent aux résultats expérimentaux.

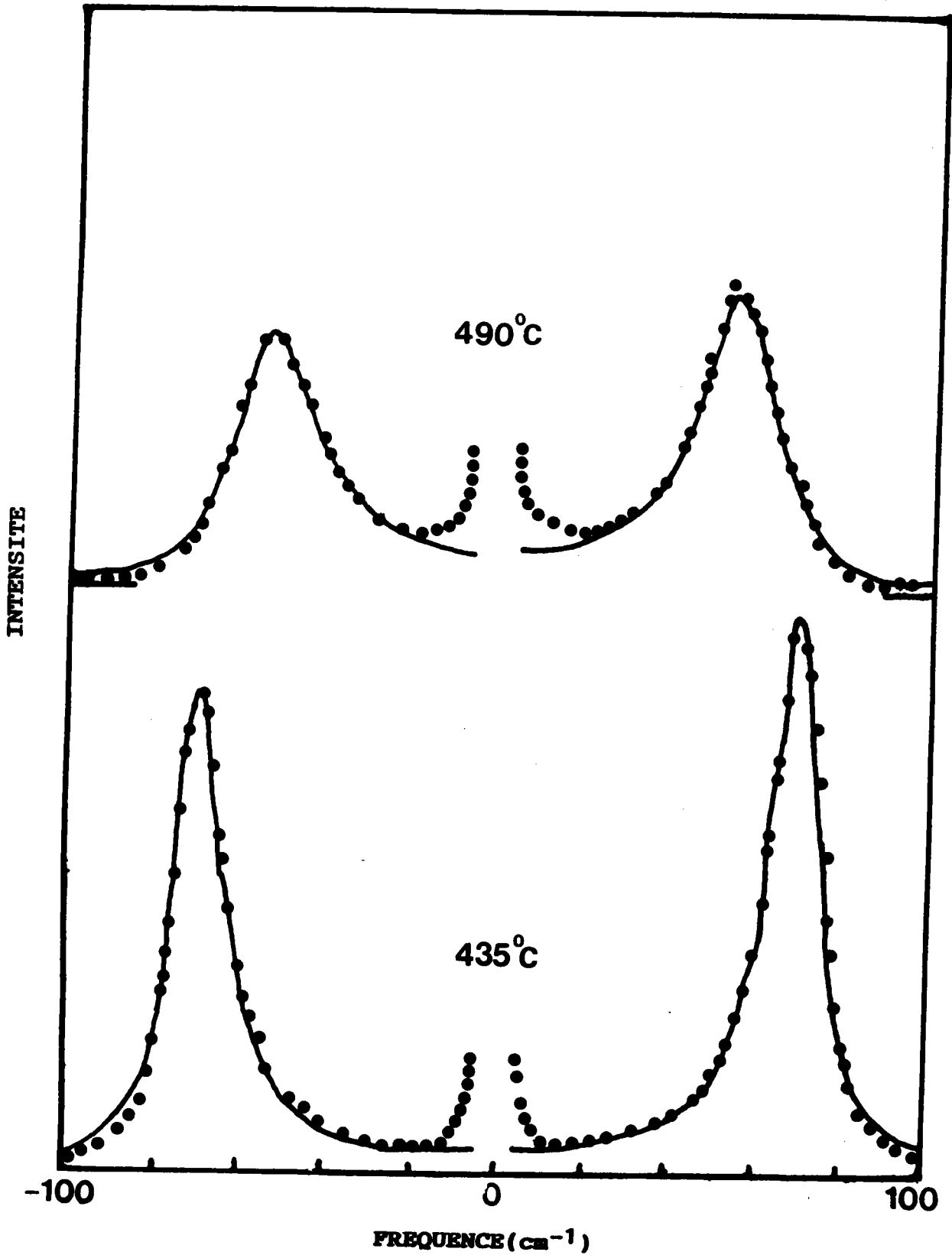


Figure (c2) : Contribution du phonon à la réponse basse-fréquence. Les points représentent les résultats expérimentaux. Le trait continu correspond à la courbe calculée.

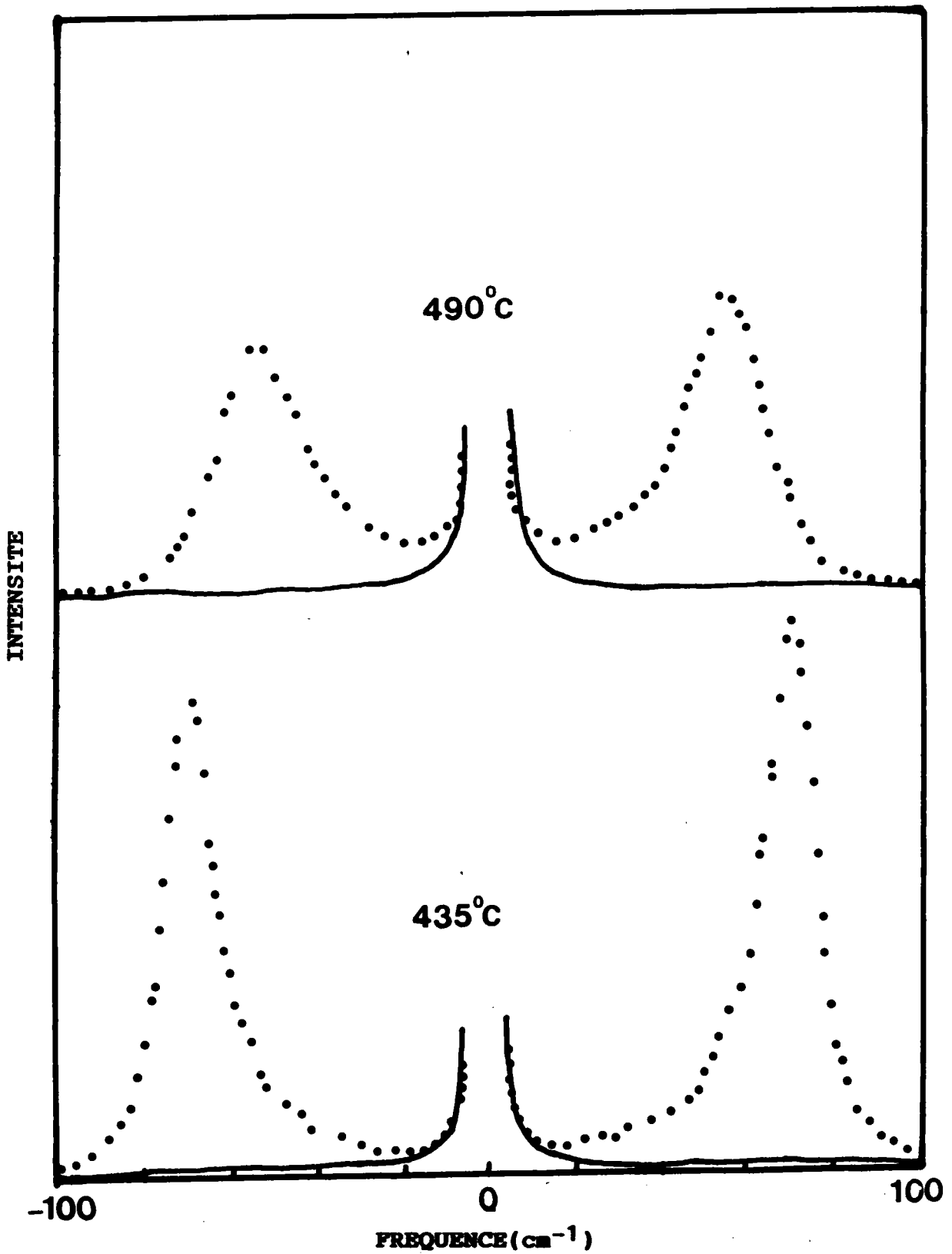


Figure (c3) : Contribution du relaxateur. Les points discrets sont les résultats expérimentaux. Le trait continu représente le résultat du calcul.

du phonon. La figure (c3) rend compte du bon ajustement obtenu entre le calcul et l'expérience à basse fréquence.

Le calcul séparé montre bien que tout le spectre peut être reproduit par la fonction réponse -c2-. Il n'y a effectivement aucune interférence ou couplage entre les deux excitations. L'hypothèse selon laquelle le pic central pourrait être dû à une interaction avec le mode mou, n'est pas justifiée dans notre cas.

C.1.3: AJUSTEMENT ET EVOLUTION DU PIC CENTRAL AVEC LA TEMPERATURE

Dans la phase quadratique, l'accord expérience-calcul obtenu est représenté sur la figure (c4) pour les températures 435°C, 465°C et 490°C, où les traits continus représentent le calcul et les points discrets les valeurs expérimentales.

Dans la figure (c5), on montre l'évolution du pic central calculé pour les mêmes températures. On remarque ainsi sur cette figure l'intensité du pic central qui augmente en fonction de la température croissante.

Dans la phase cubique, le problème est différent de celui de la phase quadratique à cause de l'absence de toute raie de premier ordre par spectroscopie Raman. Pour ce cas, seule la fonction réponse du relaxateur sera utilisée. La superposition des spectres calculés et expérimentaux pour les températures $T=500^\circ\text{C}$, 505°C , 525°C et 585°C est représentée sur la figure (c6). Quant à la figure (c7), elle montre l'évolution du pic central calculé pour les mêmes températures. Dans la phase cubique, l'intensité du pic central diminue entre 500 et 585°C. L'évolution des différents paramètres du pic central et du phonon mou, pour les deux phases Q et c seront étudiés en détail plus loin.

On note en fait, que pour les ajustements dans les deux phases on peut obtenir une infinité de solutions pour différentes

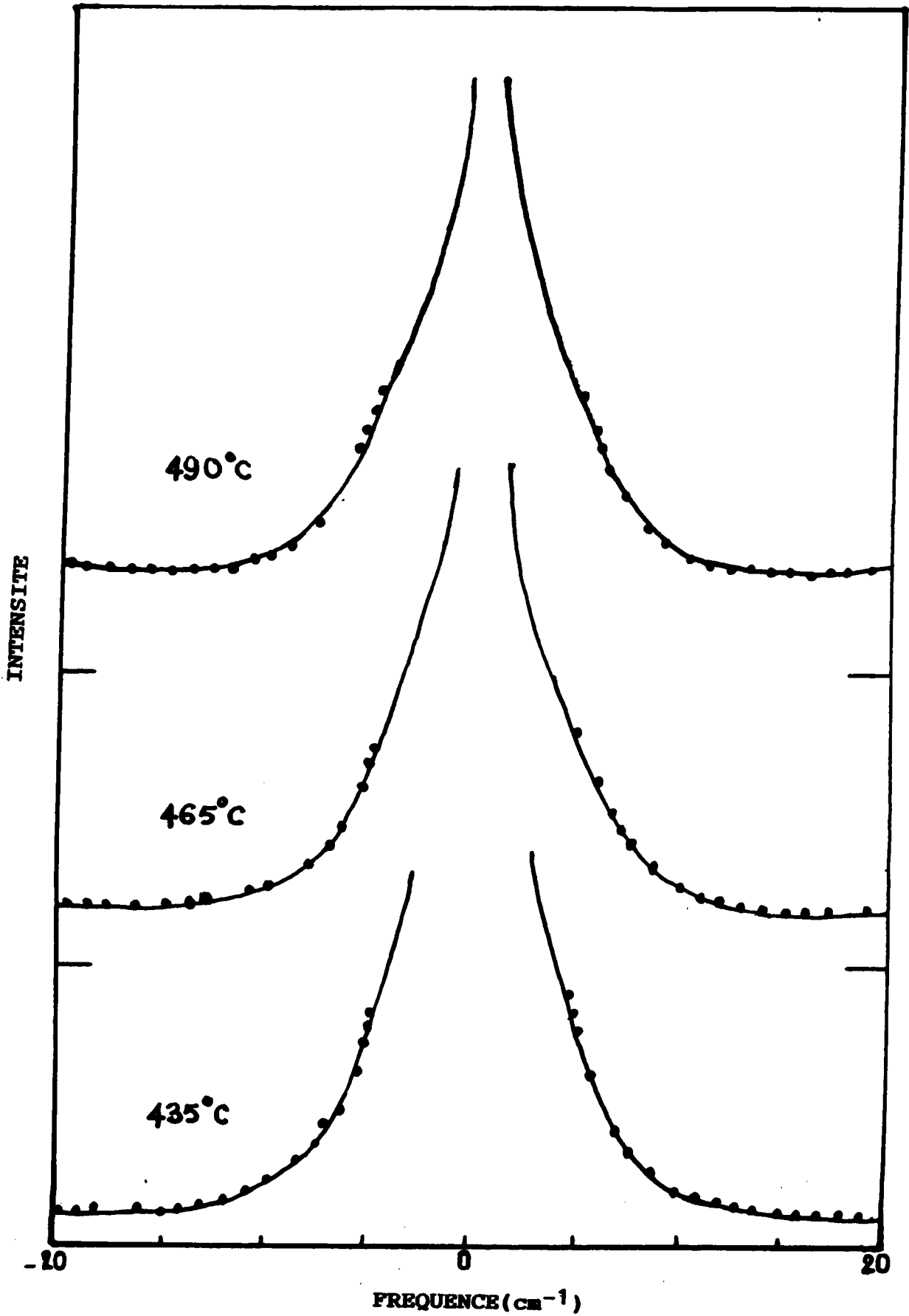


Figure (c4) : Ajustement calcul - expérience dans la phase quadratique.

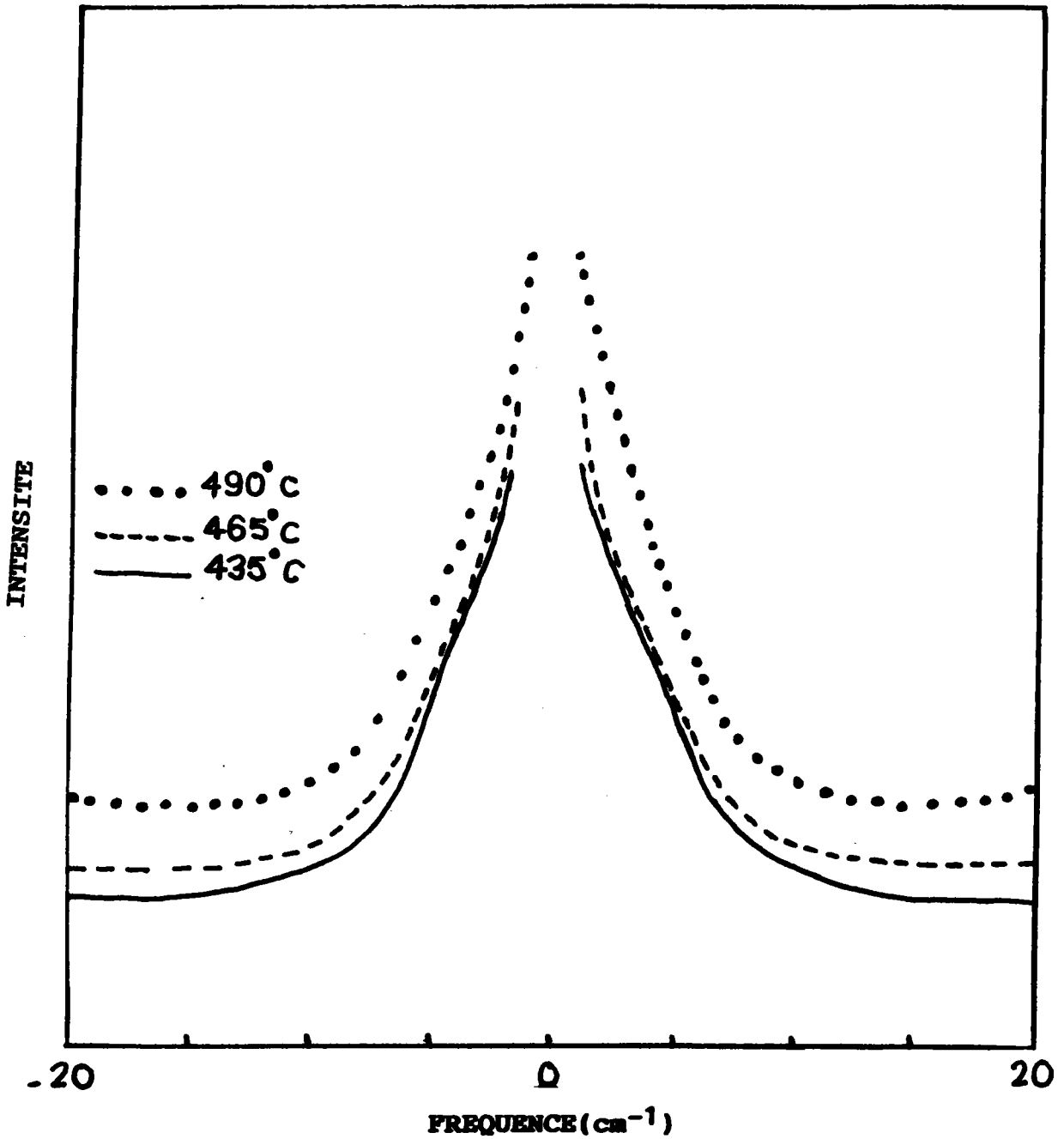


Figure (c5) : Evolution du pic central dans la phase quadratique.

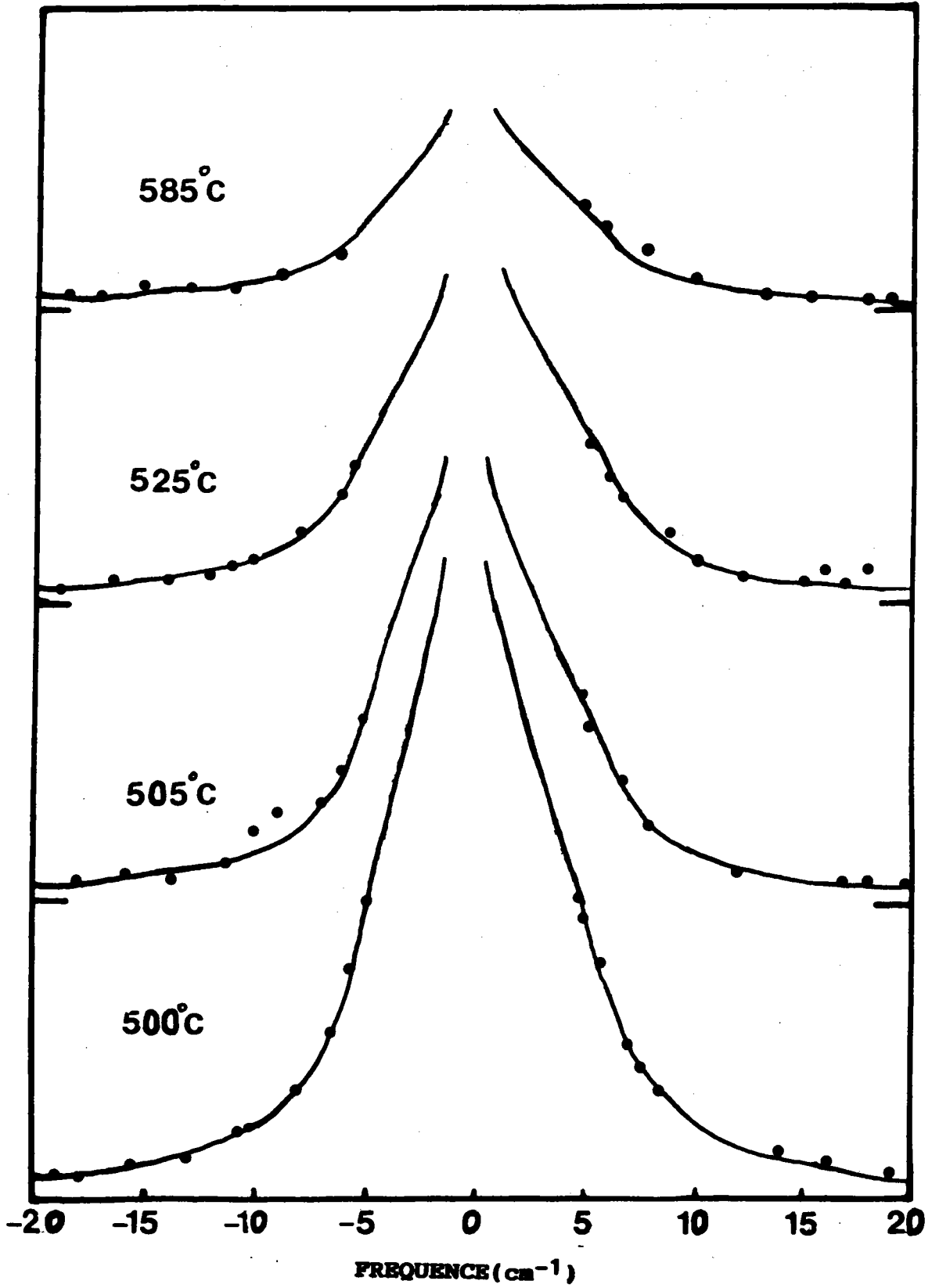


Figure (c6) : Ajustement du spectre quasi-élastique calculé (trait continu) sur le spectre expérimental (points discontinus) dans la phase cubique.

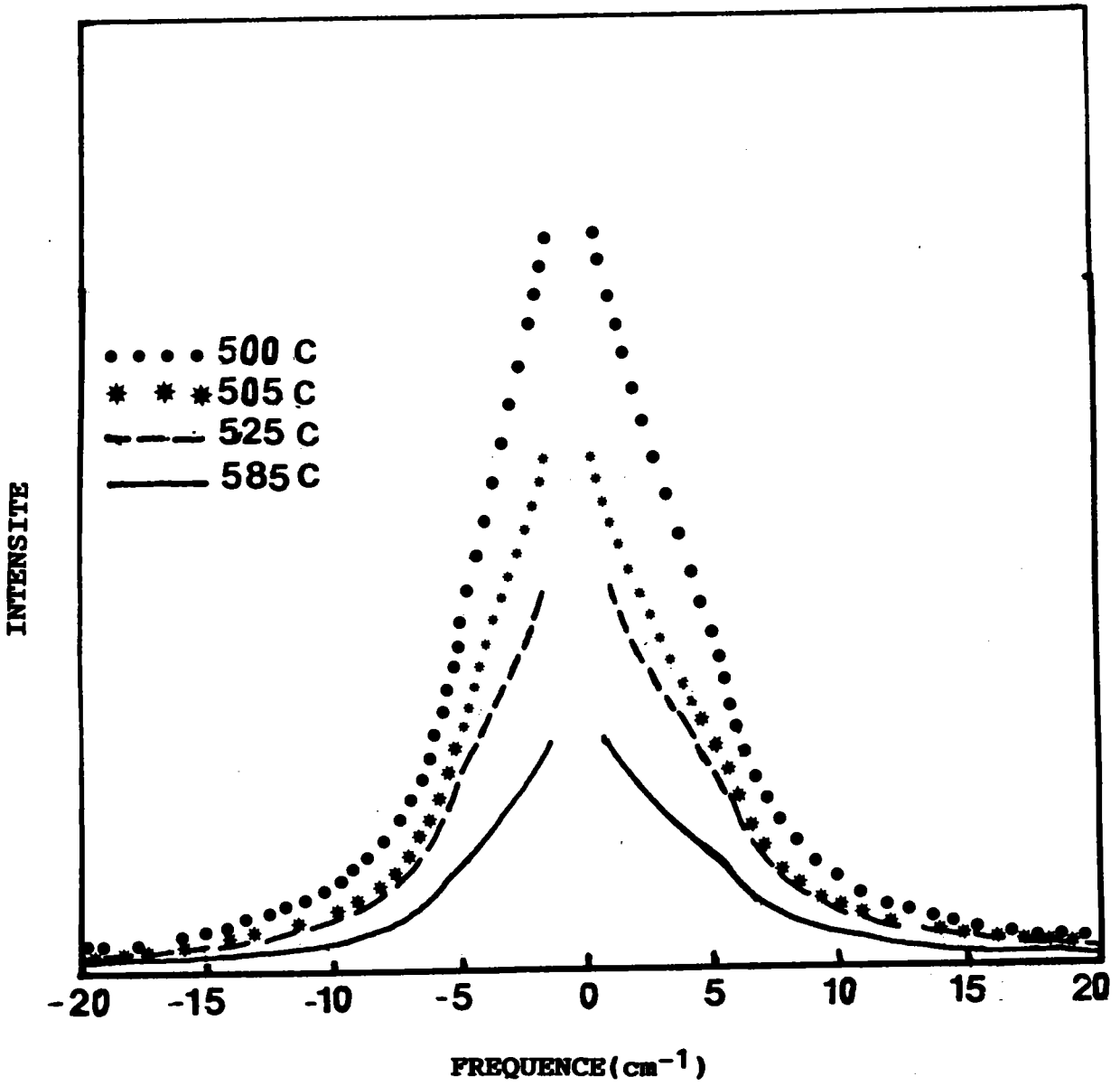


Figure (c7) : Evolution du pic central dans la phase cubique.

valeurs de S_r et σ_r . Afin d'éviter ce problème, on a imposé une contrainte de calcul. Dans notre cas, on cherche à reproduire la valeur expérimentale de la constante diélectrique $\epsilon(\text{exp})$ par le calcul de

$S_r + \sum_i S_i + \epsilon(\infty) = \epsilon(\text{calc})$. On obtient ainsi des valeurs ajustées de S_r et r comprises dans des intervalles respectifs bien définis.

C.2 : ANALYSE DES MODES DE PHONON ET DE RELAXATION

C.2.1 : DEPENDANCE EN TEMPERATURE DES FREQUENCES

a/ Fréquence des phonons

Afin de caractériser la fréquence de chaque mode de vibration, on donne sur la figure (c8), la variation en température de la fréquence des modes observés. L'étude a porté sur un large domaine de température $10\text{K} < T < 770\text{K}$. On ne remarque aucun signe particulier montrant l'existence d'une transition à basse température énoncée par Kobayashi et al (1983). Seules des anomalies connectées à la transition Q-c sont observées.

Les deux composantes du mode $F_{1u}(TO_1)$ dans la phase quadratique à savoir le mode $E(TO_1)$ polarisé selon la direction a et $A_1(TO_1)$ polarisé selon c, présentent une nette décroissance de leur fréquence avec la température qui augmente. Ce déplacement en fréquence est d'autant plus accentué que l'on s'approche de la transition Q-c. En effet la fréquence du mode $E(TO_1)$ varie de 90cm^{-1} à 50cm^{-1} entre 25°C et 495°C ; elle subit une chute brusque de 25cm^{-1} entre 400°C et 495°C , alors qu'elle n'est que de 16cm^{-1} entre l'ambiante et 400°C .

Le mode $A_1(TO_1)$ quant à lui, voit sa fréquence aussi décroître nettement lorsque la température augmente; elle passe de 140cm^{-1} à 64cm^{-1} entre la température ambiante et T_c . On montre sur la figure (c9a) la fréquence des modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ en fonction de la température, ainsi que l'amortissement γ du mode $E(TO_1)$. γ voit sa valeur croître fortement mais linéairement

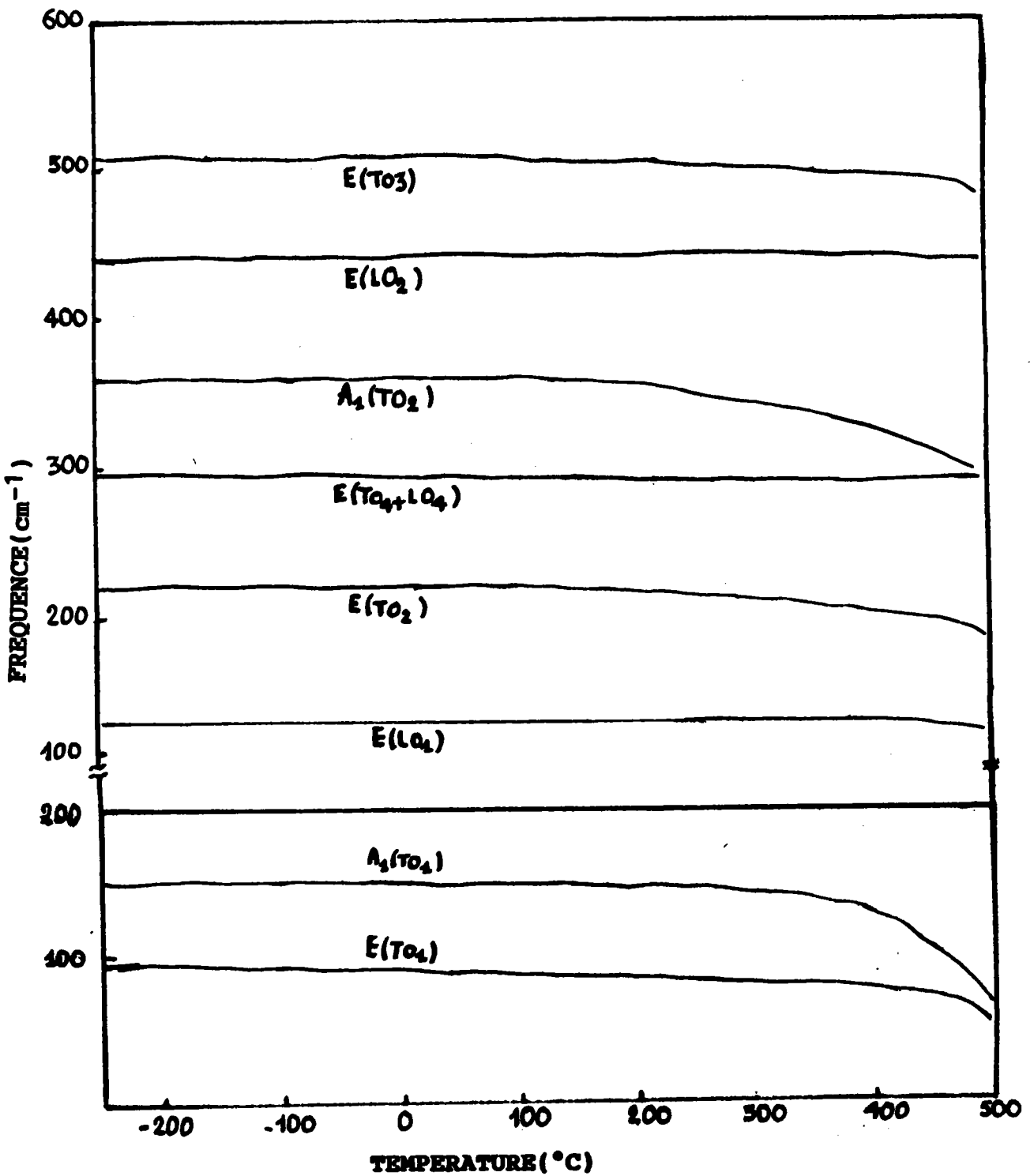


Figure (c8) : Evolution de la fréquence de chaque mode de vibration observé en fonction de la température.

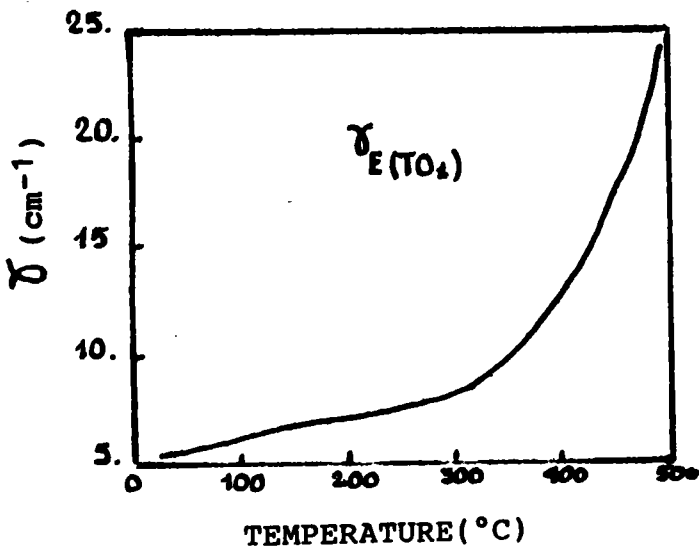
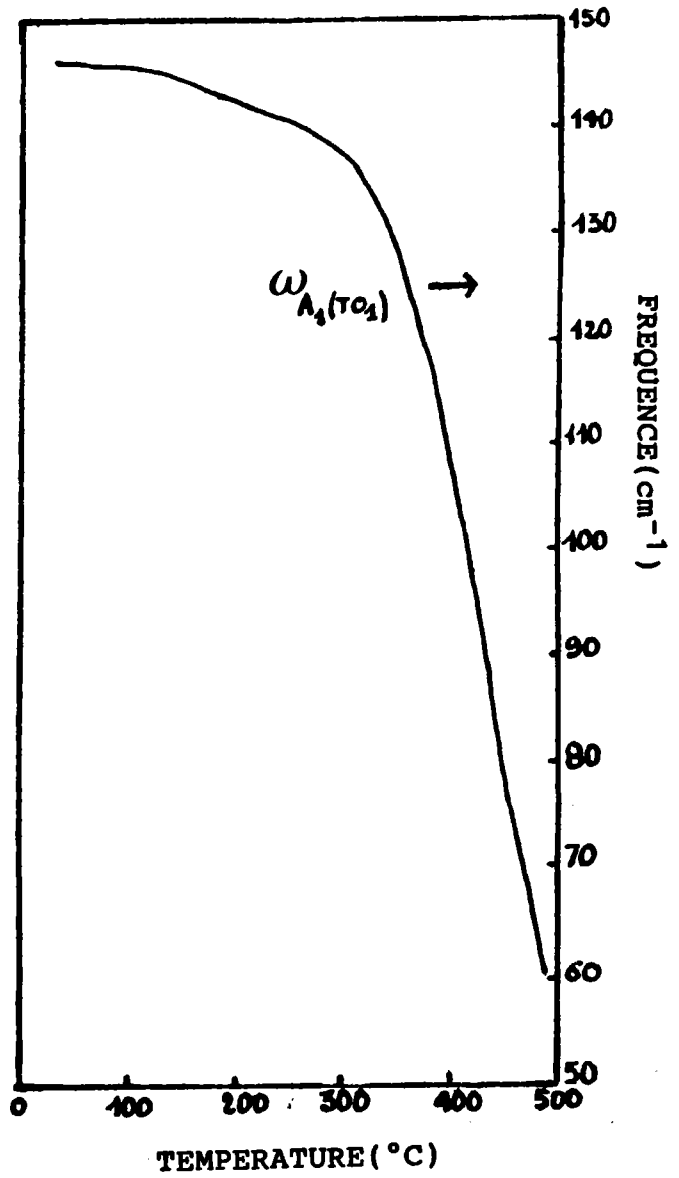
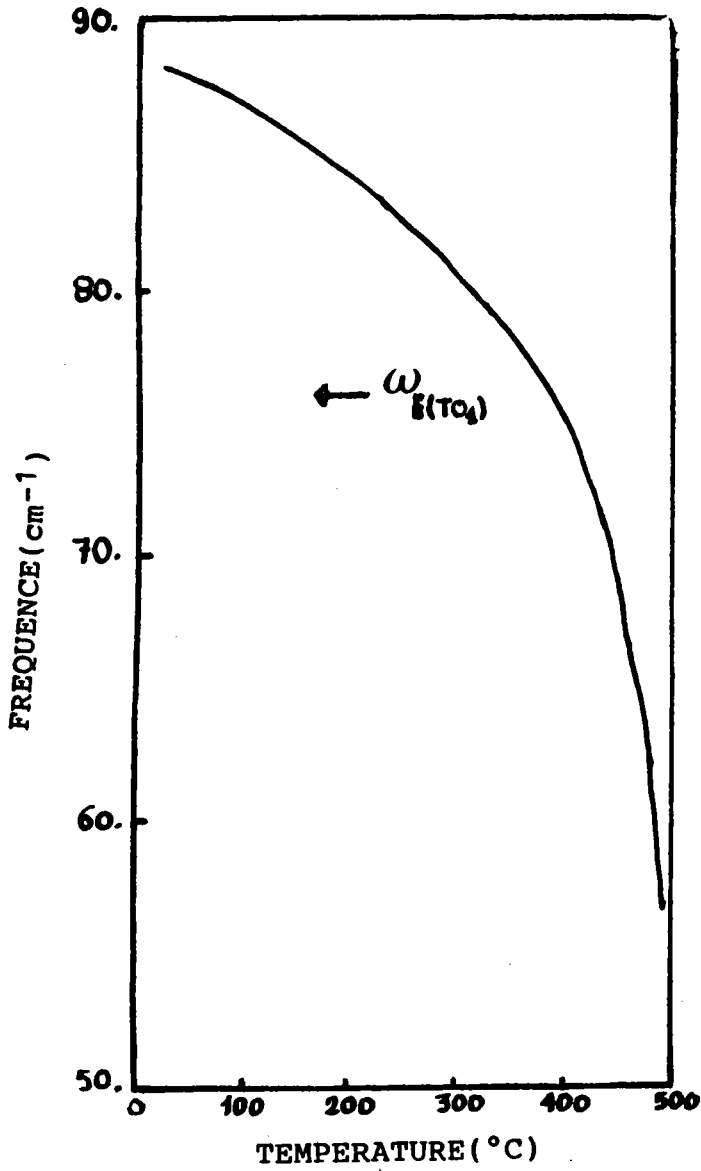


Figure (c9a) : Evolution en fonction de la température de la fréquence des phonons $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ ainsi que de l'amortissement du mode $E(TO_1)$.

pour des températures entre 25°C et 400°C puis devient divergente entre 400 et T_c .

En ce qui concerne les autres modes transverses, on distingue les composantes polarisées selon a, $E(TO_2)$ et $E(TO_3)$ et celles polarisées selon c, $A_1(TO_2)$ et $A_1(TO_3)$. A l'opposé des composantes $E(TO_2)$ et $E(TO_3)$ qui ne présentent qu'une faible décroissance de leur fréquence quand T augmente, les composantes $A_1(TO_2)$ et $A_1(TO_3)$ montrent une décroissance beaucoup plus importante.

Lorsque T augmente, la fréquence des modes longitudinaux $E(LO_1)$, $E(LO_2)$, $E(LO_3)$ et $E(LO_4)$, subit une faible diminution (inférieure à 10 cm^{-1}).

b/ Fréquence du relaxateur

La fréquence τ_r du relaxateur, ainsi que son inverse le temps de relaxation qui sont obtenus d'après les ajustements du pic quasi-élastique sont reportés sur la figure (c9b), dans les phases quadratique et cubique. On observe une décroissance de τ_r lorsque la température s'approche de la transition par valeurs croissantes ou décroissantes. Le ralentissement du processus de relaxation est donc directement relié à la transition de phase C-Q.

C.2.2 : CALCUL DES FORCES

a/ Force d'oscillateur des modes de vibration

La force d'oscillateur met en évidence le caractère polaire d'un mode de vibration. La force d'oscillateur est donc reliée à l'importance de l'éclatement d'un mode polaire en composantes TO et LO. On calcule ici la force d'oscillateur à partir des écarts entre TO et LO en généralisant l'équation :

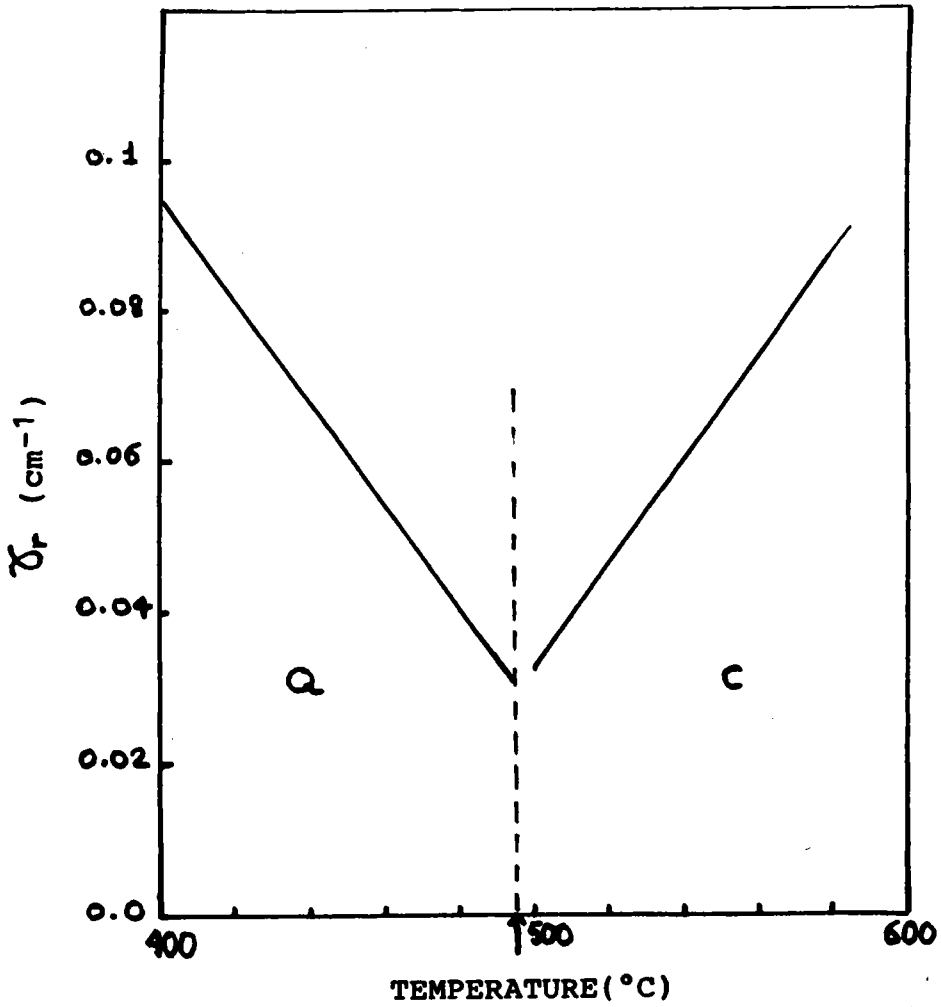
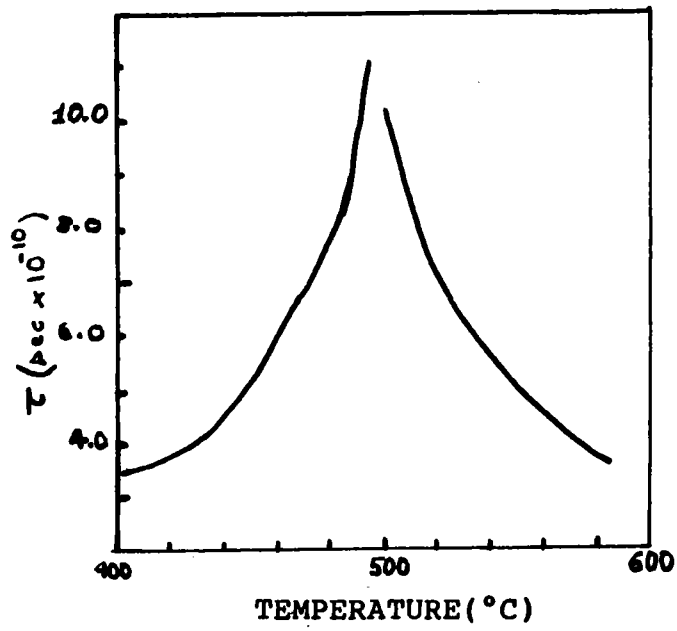


Figure (c9b) : Fréquence ν_r et temps de relaxation τ en fonction de la température.

$$\frac{S}{\epsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (c9)$$

à plusieurs modes polaires soit :

$$S_j = \epsilon(\infty) \Omega^2(TO_j) \frac{\prod_k [\Omega^2(LO_k) - \Omega^2(TO_j)]}{\prod_{k \neq j} [\Omega^2(TO_k) - \Omega^2(TO_j)]} \quad (c10)$$

Pour ces calculs on a utilisé nos mesures Raman et les valeurs de Burns et Scott 1973 pour les modes $E(LO_3)$, $A_1(LO_1)$, $A_1(LO_2)$ et $A_1(LO_3)$ qu'on n'a pas pu observer. La dépendance en température des valeurs des forces d'oscillateur dans les directions \perp à c et \parallel à c sont données respectivement dans la figure (c10).

Si on considère la direction c , la force $S_1(E)$ du mode E_1 est plus importante que celle de $S_2(E)$ et $S_3(E)$ des modes E_2 et E_3 . A température ambiante, elle est deux fois supérieure à $S_2(E)$ et 35 fois à $S_3(E)$. Lorsque la température augmente, $S_1(E)$ présente une forte croissance et diverge à la température de transition, alors que $S_2(E)$ et $S_3(E)$ n'augmentent que très légèrement. Par comparaison, à T_c $S_1(E)$ est sept fois supérieure à $S_2(E)$ et elle est 160 fois supérieure à $S_3(E)$. Cette forte croissance avec la température montre que le caractère polaire du mode mou $E(TO_1)$ augmente fortement d'autant plus qu'on tend vers la transition Q-c.

Pour les forces d'oscillateur des phonons dans la direction à c , on note d'une part qu'à température ambiante $S_1(A_1)$ est 7 fois plus grande que $S_2(A_1)$ et 10 fois supérieure à $S_3(A_1)$. A des températures plus élevées, le mode basse fréquence $A_1(TO_1)$ devient fortement polaire à partir de 300°C.

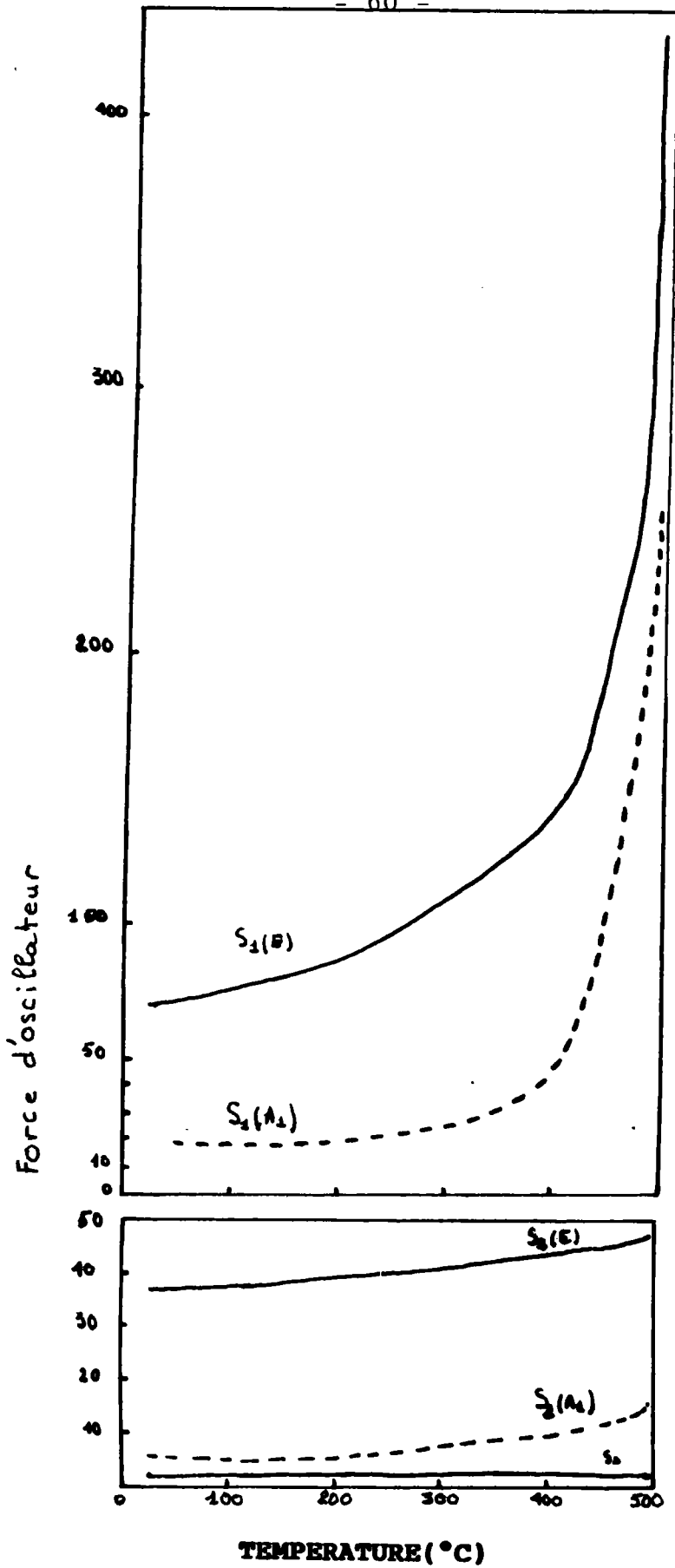


Figure (c10) : Evolution des forces d'oscillateur en fonction de la température dans les directions // et \perp à l'axe ferroélectrique. La force S_3 dépend peu de la direction.

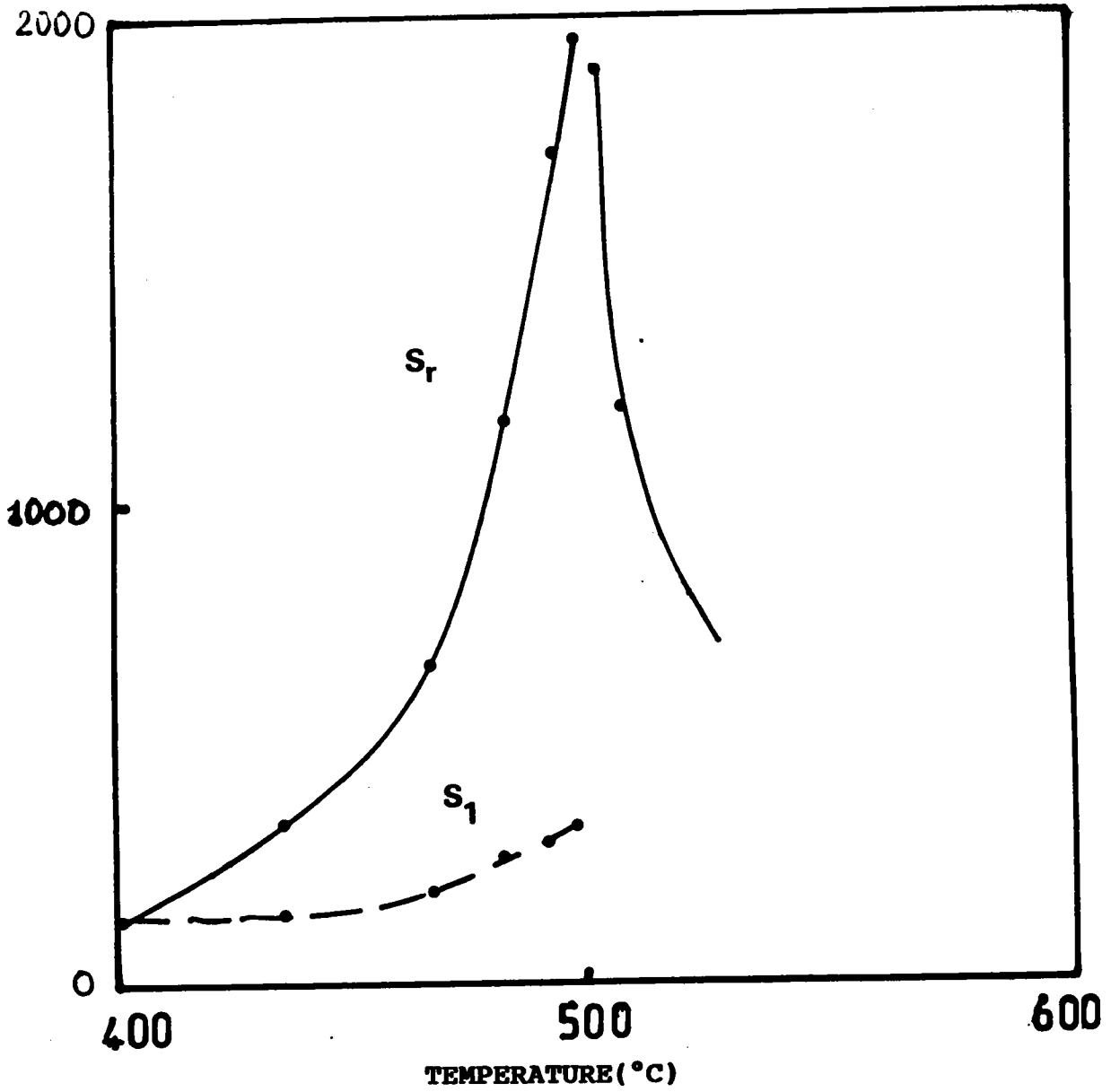


Figure (c11) : Evolution de la force S_r du relaxateur comparée à celle du phonon $E(TO_1)$.

b/Force du relaxateur

Le calcul effectué sur le pic central, nous a permis d'avoir les valeurs de la force S_r associée au relaxateur. On reporte dans la figure (c11) l'évolution de S_r avec la température à travers la transition Q-C, ainsi qu'une comparaison avec $S_1(E)$ entre 400°C et T_c . L'intensité S_r subit une forte croissance à l'approche de la transition et décroît quand on s'éloigne de T_c dans la phase cubique.

Par comparaison entre S_r et $S_1(E)$, on remarque que l'écart entre ces deux intensités devient d'autant plus important que la température augmente. A T_c S_r est 7 fois plus important que $S_1(E)$.

C.3 : CALCUL DES CHARGES EFFECTIVES DES IONS ET DE LA POLARISATION SPONTANEE

C.3.1 : CALCUL DES CHARGES EFFECTIVES

Il apparaît intéressant d'étudier l'effet d'une TPS sur la distribution électronique des différents ions dans la maille élémentaire et donc son influence sur les liaisons chimiques. La variation des charges peut nous renseigner indirectement sur ces propriétés.

Les charges effectives Z_κ des ions κ sont déterminées à partir de la relation suivante (Gervais and Arend, 1983, Scott, 1971) :

$$\frac{1}{V} \sum_{\kappa} (Z_{\kappa} e)^2 \frac{1}{m} = \epsilon_v \sum_j [\omega^2(L0_j) - \omega^2(T0_j)]_{\alpha} \quad (c11)$$

$$= \epsilon_v (2\pi c)^2 \sum_j [\Omega^2(L0_j) - \Omega^2(T0_j)]_{\alpha}$$

où ω : fréquence angulaire (en rd/sec)
 Ω : fréquence en cm^{-1}
 ϵ_v : la constante diélectrique du vide
 e : la charge électrique élémentaire
 c : la vitesse de la lumière
 V : le volume de la maille élémentaire
 m : la masse de l'ion χ

Ici α désigne la direction de polarisation car la charge effective d'un ion peut être différente selon la direction de la polarisation des modes de vibration. La sommation à gauche de l'équation -c11- porte sur tous les ions χ d'une maille élémentaire tandis que la sommation à droite est faite sur tous les modes actifs infrarouge correspondant à une direction de polarisation .

En plus de l'équation -c11-, on utilise l'équation -c12- exprimant la condition de neutralité électrique de la cellule PbTiO_3 .

$$Z_{\chi} = 0 = Z_{\text{Pb}} + Z_{\text{Ti}} + 3Z_{\text{O}} \quad \text{-c12-}$$

Les trois charges Z_{Pb} , Z_{Ti} et Z_{O} peuvent être déterminées uniquement à l'aide des deux équations -c11- et -c12-. Mais, on peut néanmoins résoudre le système en fixant la charge d'un des ions. On suppose ici que la charge Z_{Pb} est égale à 1.2 ± 0.4 . Pour vérifier la validité de cette hypothèse on compare les valeurs de Z_{O} et Z_{Ti} pour une grande variation de Z_{Pb} . On remarque ainsi que lorsque la charge du plomb est réduite de 40 % ($Z_{\text{Pb}} : 1.2 \rightarrow 0.8$), la charge Z_{Ti} n'est modifiée que de 4 %, tandis que Z_{O} subit une variation inférieure à 6 %. Ces résultats montrent que l'hypothèse émise sur Z_{Pb} est acceptable. Cela nous permet de calculer Z_{Ti} et Z_{O} à l'aide des seules équations -c11- et -c12-. Les résultats sont regroupés dans la figure (c12).

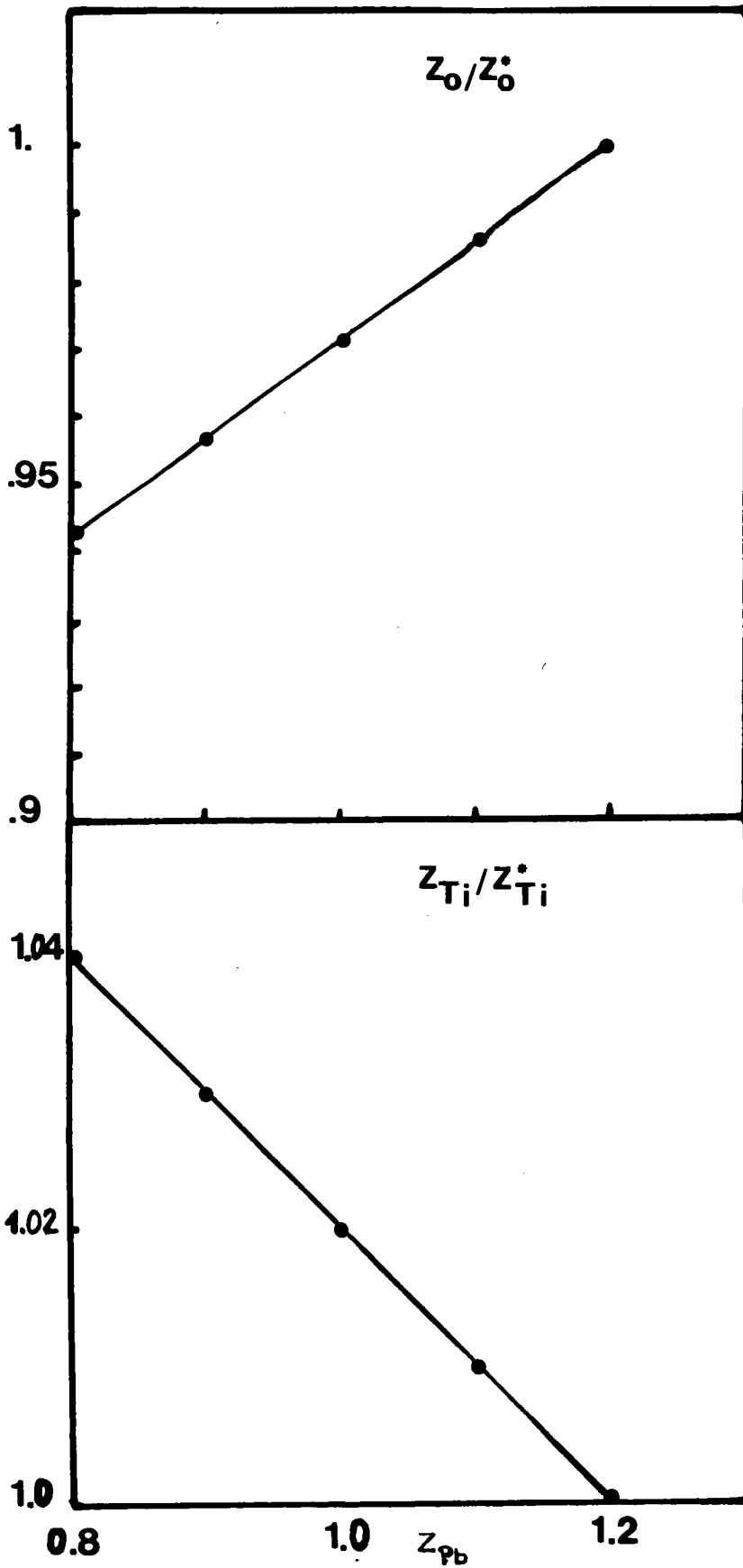


Figure (c12) : Variation relative de Z_0 et Z_{Ti} par rapport à leurs valeurs respectives Z^* quand $Z_{pb} = 1.2$, pour une variation de Z_{pb} de 1.2 à 0.8.

C.3.2 : EVOLUTION DES CHARGES EFFECTIVES AVEC LA TEMPERATURE
ET LA DIRECTION DE POLARISATION

On a calculé les charges Z_O et Z_{Ti} à l'aide des équations précédentes et ce, pour chaque température dans la phase Q. Le comportement selon la température et la direction, de Z_O et Z_{Ti} est représenté sur la figure (c13).

Pour les ions Ti et O, la charge effective déterminée le long de la direction a ($[100]$) subit une décroissance de sa valeur absolue à partir de la température ambiante jusqu'à la transition. Cette variation est de 7 % pour l'oxygène et de 22 % pour le titane. Suivant la direction c ($[001]$), les charges Z_O et Z_{Ti} subissent un accroissement important de leurs valeurs au voisinage de la transition Q-C par rapport aux valeurs à la température ambiante. La variation est de 9 % pour l'oxygène et 14 % pour le titane.

En général, le comportement des charges effectives dans une direction donnée, reflète essentiellement la variation du degré d'ionicté de la liaison chimique entre deux ions dans cette direction. Ainsi selon la direction $[001]$, on assiste à une forte augmentation des valeurs de $|Z_O|$ et $|Z_{Ti}|$ lorsque la température augmente. Cet accroissement reflète la diminution des échanges entre Ti et O et en conséquence l'elongation de la liaison Ti-O1 selon cette direction. Ce résultat est en accord avec la longueur de la liaison Ti-O1 qui passe de 1.76\AA à température ambiante à 1.99\AA à 550°C .

Suivant la direction a, on a une faible décroissance des charges $|Z_O|$ et Z_{Ti} , quant on augmente la température. Cet effet ne correspond pas à la légère augmentation de la liaison Ti-O2 (1.98\AA à 25°C , 1.99\AA à 550°C). Ces calculs nous renseignent sur l'important transfert de charge entre les ions dans la phase quadratique. Ce transfert devient nul dans la phase cubique puisque les charges, pour un ion donné, deviennent égales à la transition pour les deux directions parallèle et perpendiculaire à c.

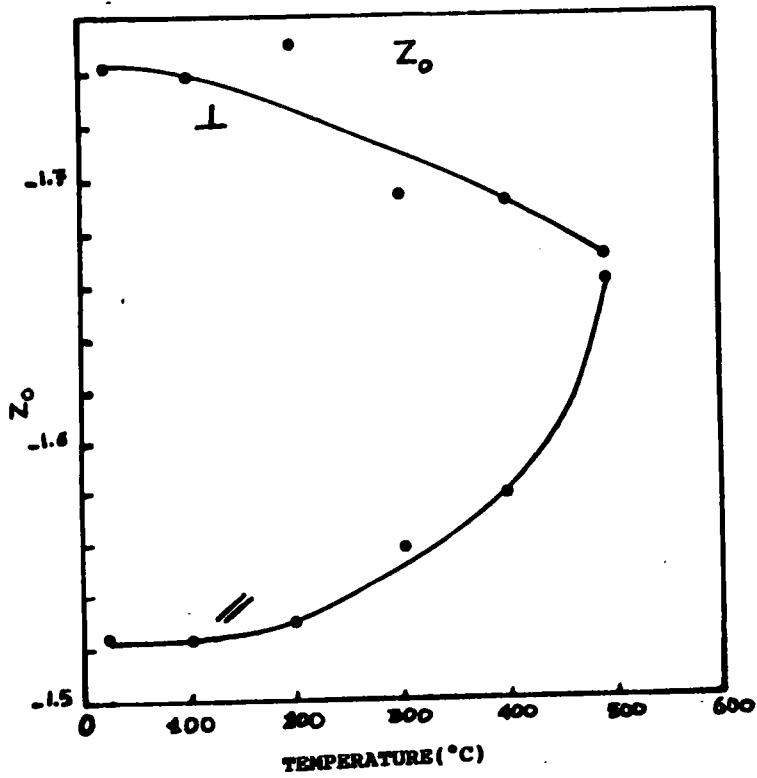
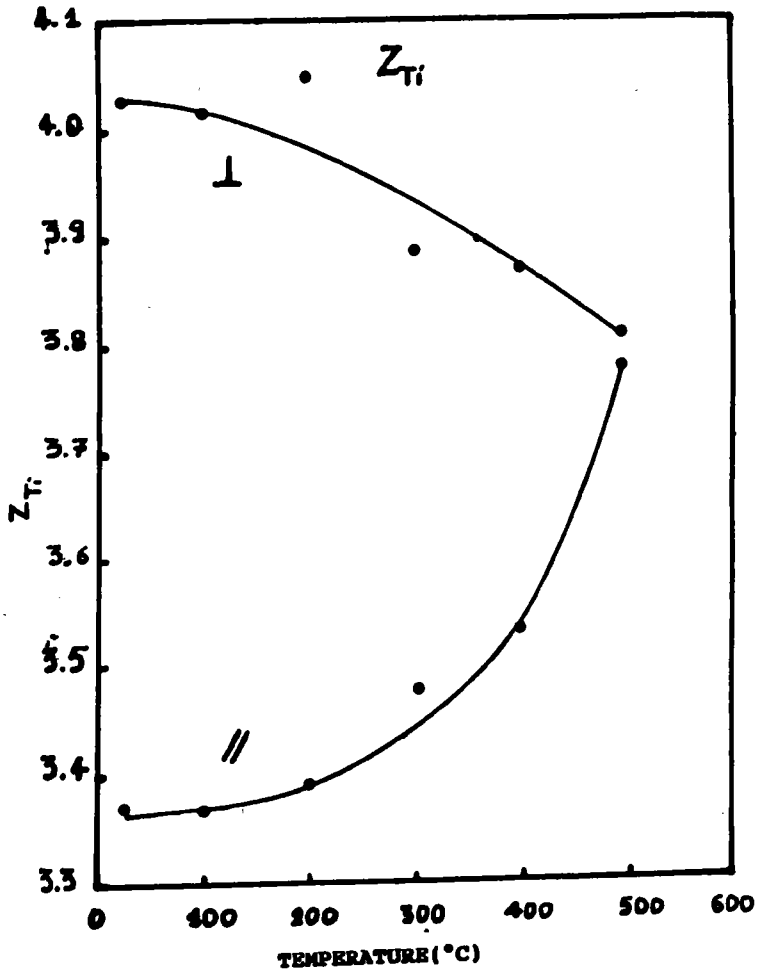


Figure (c13) : Evolution des charges Z_0 et Z_{Ti} avec la température.

C.4 : CALCUL DE LA POLARISATION SPONTANEE

On calcule la polarisation spontanée à partir des charges effectives en utilisant l'équation suivante :

$$P_s = \frac{e}{V} \epsilon_{(\infty)}^{\frac{1}{2}} Z_{\kappa} \Delta_{\kappa} \quad (c13)$$

où $\epsilon_{(\infty)}$ est la constante diélectrique à haute fréquence égale à $\epsilon_{(\infty)} = n^2$

V est le volume de la cellule élémentaire

Δ_{κ} correspond au déplacement absolu de l'ion κ dans la phase FE par rapport à la phase mère cubique.

Cette équation est déduite du modèle de Cochran et Anderson appliqué à une chaîne linéaire diatomique. Pour nos calculs on a utilisé les valeurs des déplacements données sur la figure (a5) ainsi que les valeurs de n reportées par Kleemann et al (1986). La variation de la polarisation spontanée que l'on a calculée est donnée dans la figure (c14) avec une comparaison avec la polarisation mesurée expérimentalement. Pour mieux illustrer cette comparaison entre nos valeurs et celles données dans la littérature, on a dressé le tableau -T4- .le relatif accord constaté prouve la validité des valeurs trouvées pour les charges effectives.

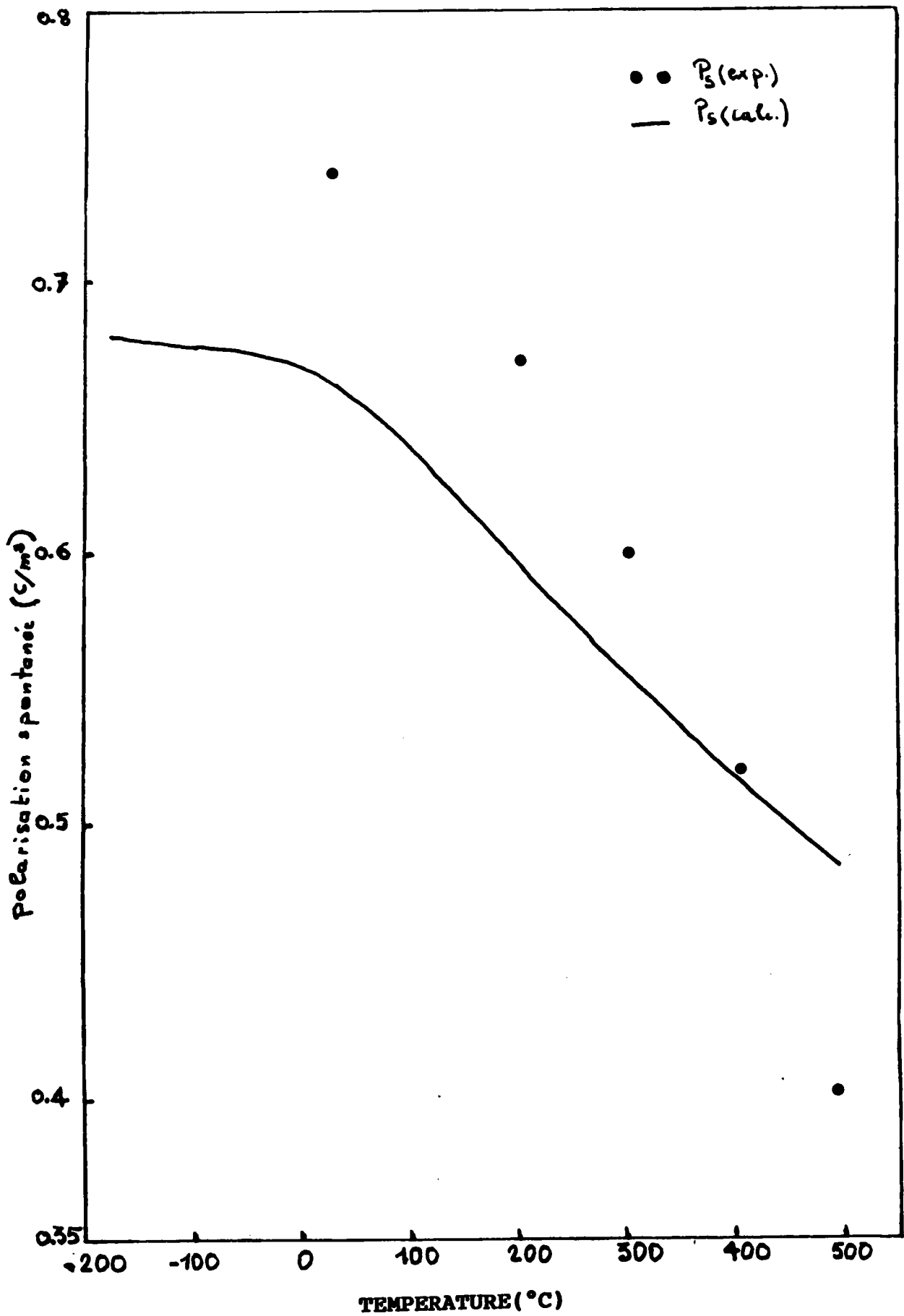


Figure (c14) : Comparaison de P_S (calc.) et P_S (exp.) donnée par (Gavrilyachenko et al, 1970).

T(°)	P_{S1}	P_{S2}	P_{S3}	P_{S4}
25	0.66	0.80	0.83	0.74
100	0.64	0.75	0.81	0.73
200	0.59	0.70	0.77	0.67
300	0.56	0.66	0.71	0.60
400	0.51	0.54	0.62	0.52
490	0.49	0.34	0.44	0.40

Tableau (T4) : La polarisation spontanée dans $PbTiO_3$
 P_{S1} : Nos résultats à partir des charges effectives
 P_{S2} : Remeika et Glass (1970)
 P_{S3} : Bergmann et al (1977)
 P_{S4} : Gavrilyachenko et al (1970)

c.5 : PROPRIETES DIELECTRIQUES DE PbTiO_3

On a noté dans le chapitre A le désaccord existant entre la constante diélectrique expérimentale mesurée par Remeika et Glass (1970) et celle que nous avons calculée à l'aide des forces d'oscillateur déterminées par Burns et Scott (1973). A présent nous comparons la valeur de ϵ (calc.) tirée de nos mesures et celle obtenue directement ϵ (exp.) pour le même échantillon de PbTiO_3 . Nous comparons ces deux valeurs à ϵ (res.).

C.5.1 : CONSTANTE DIELECTRIQUE DU RESEAU

On peut accéder au calcul de la constante diélectrique du réseau, soit à partir des forces d'oscillateur :

$$\epsilon_{\alpha}(\text{res.}) = \epsilon_{\alpha}(\infty) + \sum S_{j,\alpha}$$

soit à l'aide de la relation de Lyddane-Sachs-Teller :

$$\epsilon_{\alpha}(\text{res.}) = \epsilon_{\alpha}(\infty) \prod_j \frac{\Omega^2(\text{LO}_j)_{\alpha}}{\Omega^2(\text{TO}_j)_{\alpha}}$$

En réalité ϵ (res.) ne tient compte que des contributions phononiques (généralement pour des fréquences comprises entre 10^{11} et 10^{12} Hz) et électroniques ($\omega > 10^{14}$ Hz). La réponse diélectrique du cristal à basse fréquence peut dépendre en plus d'autres contributions. Comme ϵ (res.) est anisotrope, il faut

donc considérer une valeur correspondant à la direction polaire ϵ_c (res.) et celle dans le plan perpendiculaire à c : ϵ_a (res.) :

$$\epsilon_c(\text{res.}) = \epsilon_{c(\infty)} \prod_{j=1}^3 \frac{\Omega^2 [A_1(\text{LO}_j)]}{\Omega^2 [A_1(\text{TO}_j)]}$$

$$\epsilon_a(\text{res.}) = \epsilon_{a(\infty)} \prod_{j=1}^4 \frac{\Omega^2 [E(\text{LO}_j)]}{\Omega^2 [E(\text{TO}_j)]}$$

On a calculé les constantes ϵ_a (res.) et ϵ_c (res.) en fonction de la température ($25^\circ\text{C} < T < 495^\circ\text{C}$) d'après nos mesures de spectroscopie Raman. Les résultats sont représentés sur la figure (C15). On remarque suivant les deux directions un accroissement de ϵ (res.) à l'approche de la transition Q-C. ϵ_c (res.) est plus faible, dans toute la gamme de température étudiée, que ϵ_a (res.). On note qu'à 25°C , ϵ_c (res.) = 35 alors que ϵ_a (res.) = 118. A $T=495^\circ\text{C}$, ϵ_c (res.) = 260 comparée à ϵ_a (res.) = 390. Dr K.WOJCIK a réalisé pour nous des mesures de constante diélectrique sur le même échantillon de PbTiO_3 utilisé en Raman. Sur la figure (c15) on compare les valeurs de ϵ_a (exp) et ϵ_c (exp) mesurées à une fréquence de 1 MHz, aux valeurs de ϵ_a (res) et ϵ_c (res). On remarque un écart notable entre ϵ (res) et ϵ (exp) pour les deux directions au-dessus de 400°C . Cet écart augmente considérablement selon la direction a à l'approche de la transition Q-C, tandis qu'il reste faible et constant selon la direction c. En fait, dans la direction c, on peut attribuer le désaccord à l'erreur de mesure sur ϵ (exp). Par contre selon a, l'ecart a une origine bien physique.

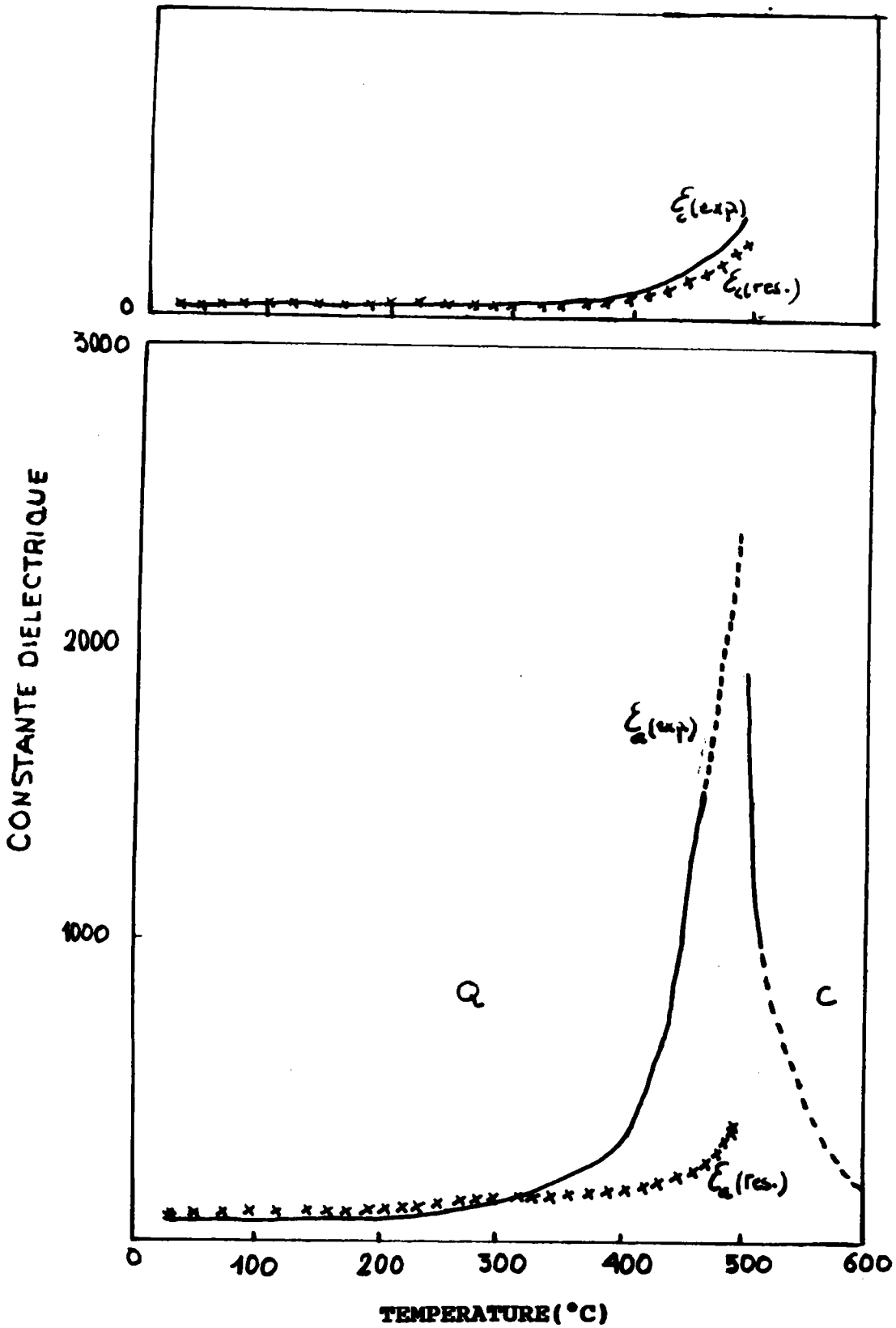


Figure (c15) : Comparaison entre $\epsilon'(\text{exp})$ mesurée à 1 MHz et $\epsilon'(\text{res})$

C.5.2 : CONSTANTE DIELECTRIQUE ϵ (calc.)

Afin d'expliquer l'écart entre ϵ (exp) et ϵ (res) ,pour le calcul de la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$, on ajoute à ϵ (res) la contribution due aux relaxations :

$$\epsilon_{(calc.)} = \epsilon(0) = S_r + \epsilon_{(res.)} = \epsilon_{(\infty)} + \sum_{i=1}^3 S_i + S_r$$

Où S_r est la force d'oscillateur du relaxateur . On montre sur la figure (c16) ϵ_a (calc.), comparée à ϵ_a (exp.) mesurée à 1MHz dans la direction a .

L'ecart constaté entre ϵ_a (exp.) et ϵ_a (res.) est donc dû à des résonances supplémentaires dans la dispersion $\epsilon(\omega)$. Cet effet n'est pas spécifique à $PbTiO_3$, il a été observé dans plusieurs composés tel que KDP (Tominaga et al , 1981) , $KNbO_3$ (Fontana , 1985) et $BaTiO_3$ (Tominaga , 1976 ; Scalabrin et al, 1977). L'ecart entre ϵ (exp.) et ϵ (res.) est moindre dans $PbTiO_3$ que dans les composés tel que $BaTiO_3$ et $KNbO_3$.

Plusieurs hypothèses ont été données dans la littérature, concernant le désaccord entre ϵ (exp.) et ϵ (res.) dans les composés de type ABO_3 . Mais l'hypothèse la plus probable est l'existence de resonances supplémentaires liées à des processus relaxationnels. Dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$, les deux régimes displacif et ordre-desordre coexistent dans la phase quadratique. Pour $PbTiO_3$,on donne dans la figure (c17) la dépendance en température de ϵ_a (exp.) / ϵ_a (res.) qui permet de suivre le changement de régime, en comparant le rapport à la valeur 1

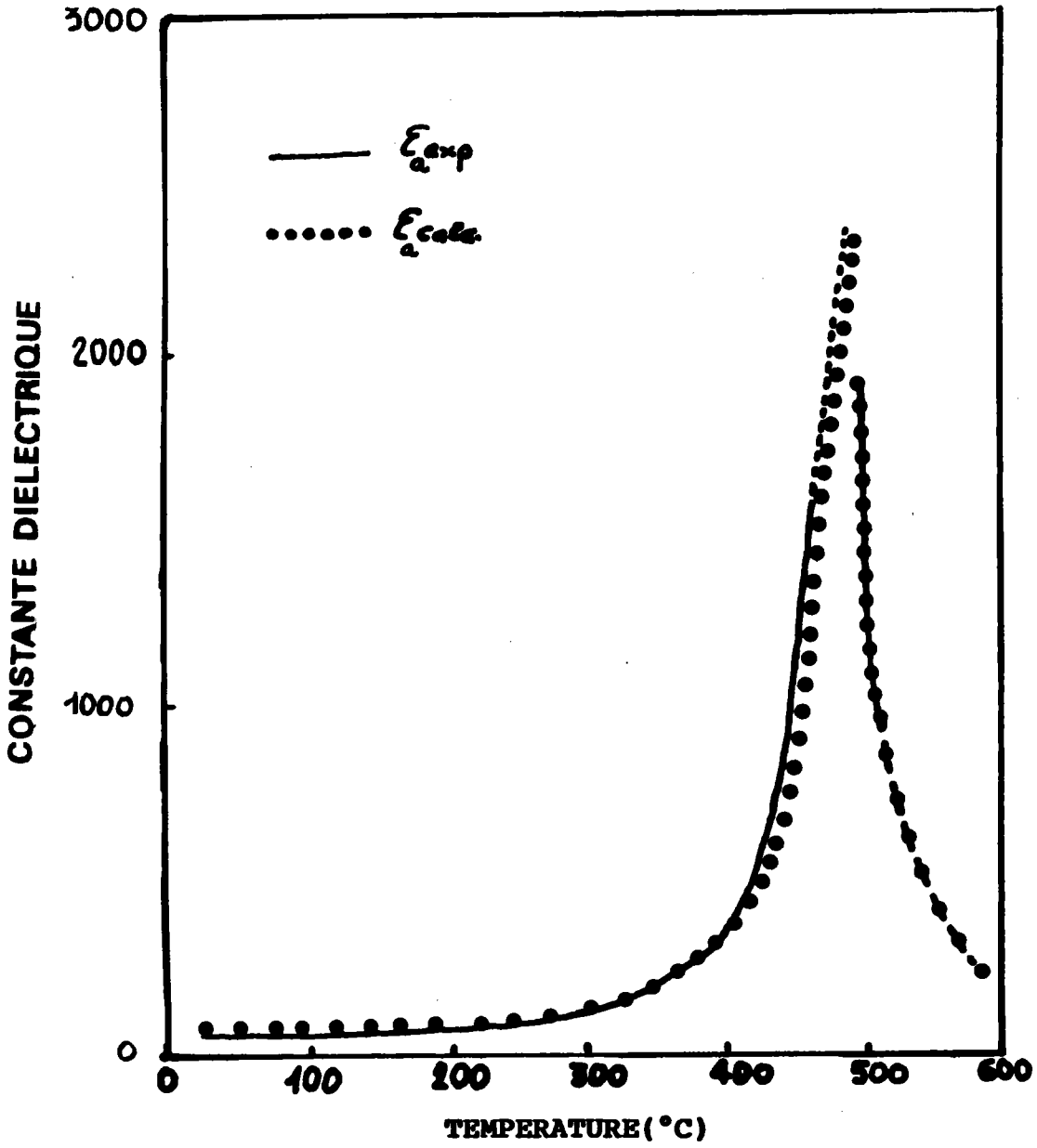


Figure (c16) : Constantes diélectriques $\epsilon_a^{(exp)}$ et $\epsilon_a^{(calc)}$

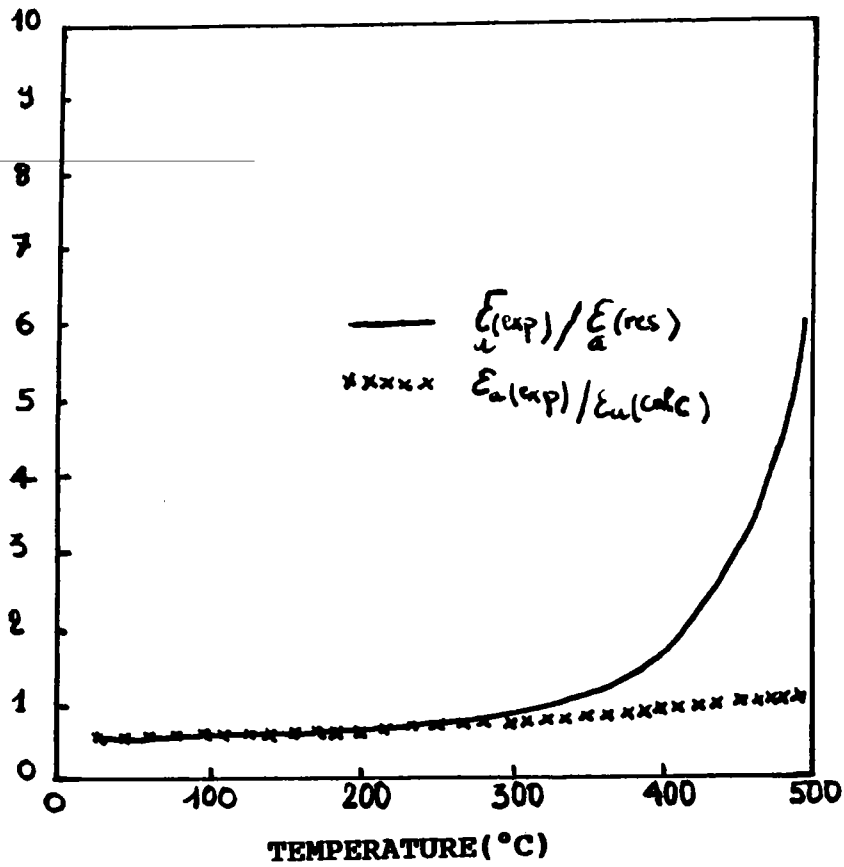


Figure (c17) : Comparaison des rapports des constantes diélectriques et $\epsilon_a(\text{exp})/\epsilon_a(\text{res})$ et $\epsilon_a(\text{exp})/\epsilon_a(\text{calc})$.

correspondant au régime displacif. Ce rapport est de 6 à la transition dans la direction a, alors que dans KNbO_3 , le rapport est de 12 à la transition Q-C le long de l'axe a .

On a pu, par le calcul en introduisant un relaxateur à basse fréquence , reproduire d'une façon presque parfaite la constante dielectrique expérimentale. On peut donc dire que le désaccord existant entre ϵ (exp.) et ϵ (res.) est dû essentiellement aux relaxations dans le cristal. Mais l'origine de ces relaxations reste à définir.

Dans la littérature, PbTiO_3 était considéré comme l'exemple d'une transition displacive. Nos résultats montrent l'existence d'un autre mécanisme que displacif spécifique à la direction a est pratiquement inexistant selon l'axe c .

CHAPITRE D : Dynamique cristalline dans PbTiO_3

D-1. EQUATIONS GENERALES DU MOUVEMENT ET SOLUTIONS

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

$$\begin{aligned} \vec{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) &= \vec{r}(l) + \vec{r}(\kappa) + \vec{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \\ &= \vec{r}_0 \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) + \vec{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \end{aligned} \quad \text{d-1}$$

où $\vec{r}(l)$ est le vecteur de la cellule l .

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

$u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$ est le vecteur déplacement de l'ion (κ, l) dans la direction .

L'énergie potentielle Φ peut être écrite en fonction des positions instantanées de tous les atomes :

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

Pour de faibles déplacements $\vec{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$, l'énergie potentielle Φ du cristal peut être développée en une série de Taylor :

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots \quad \text{d-3}$$

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

Φ_0 est l'énergie potentielle statique du cristal. Comme elle est indépendante du déplacement $\vec{u}(\vec{\kappa})$, on posera $\Phi_0 = 0$.

Les autres termes du développement sont donnés par les relations suivantes :

$$\Phi_1 = \sum_{\ell \kappa \alpha} \Phi_{\alpha}(\ell \kappa) \vec{u}_{\alpha}(\ell \kappa) \quad \text{d-4}$$

$$\Phi_2 = \sum_{\substack{\ell \kappa \alpha \\ \ell' \kappa' \beta}} \Phi_{\alpha \beta}(\ell \kappa \ell' \kappa') u_{\alpha}(\ell \kappa) u_{\beta}(\ell' \kappa') \quad \text{d-5}$$

où

$$\Phi_{\alpha}(\ell \kappa) = \left[\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell \kappa)} \right]_0 \quad \text{d-6}$$

$$\Phi_{\alpha \beta}(\ell \kappa \ell' \kappa') = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell \kappa) \partial u_{\beta}(\ell' \kappa')} \right]_0 \quad \text{d-7}$$

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

Par définition de l'équilibre : $\Phi_{\alpha}(\ell \kappa) = 0$ et $\Phi_1 = 0$

Par suite, dans l'approximation harmonique, le potentiel

s'écrit sous la forme simplifiée suivante :

$$\Phi = \Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\beta}} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \quad d-8$$

$\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right)$ représente la force qui s'exerce dans la direction α sur l'atome $\left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)$ lorsque l'atome $\left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right)$ est déplacé dans la direction β d'une longueur unité.

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

$$\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) = - \sum'_{l'\kappa'} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) \quad d-9$$

$$\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) = \Phi_{\beta\alpha} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) \quad d-10$$

où \sum' indique que la somme est effectuée sur tous les termes excepté $l' = l$ et $\kappa' = \kappa$.

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

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

D'où l'on obtient les équations de mouvement :

$$m_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) = - \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \quad d-12$$

La double périodicité spatiale et temporelle du réseau suggère que les équations de mouvement admettent pour solution des

ondes planes se propageant avec le vecteur d'onde \vec{q} .

$$u_{\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \frac{1}{(Nm_{\kappa})^{1/2}} \left\{ B(\vec{q}) e_{\alpha}(\kappa/\vec{q}) \times \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}(\kappa) - \omega(\vec{q})t] + c.c. \right\} \quad d-13$$

où :

c.c. indique que l'on considère le complexe conjugué du premier terme.

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

$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$ est le vecteur d'onde à trois composantes $q_{\alpha} = \frac{2\pi n_{\alpha}}{N}$

où n est un entier compris entre 0 et $N-1$

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

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

$e_{\alpha}(\kappa/\vec{q})$ représente pour l'ion κ la composante selon α du vecteur polarisation

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

$$\omega^2(\vec{q}) e_{\alpha}(\kappa/\vec{q}) = \sum_{\kappa'\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa') e_{\alpha}(\kappa'/\vec{q}) \quad d-14$$

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

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa') = (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa', \ell') \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r}(\kappa') - \vec{r}(\kappa))] \quad d-15$$

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

L'équation d-14 admet comme valeurs propres les fréquences $\omega_j(\vec{q})^2$ et comme vecteurs propres les vecteurs $e_j(\vec{q})$ associés aux modes propres j .

D-2 MODELE DE LA COQUILLE

a/Description du modèle

Dans ce modèle, chaque ion est constitué de :

- un coeur non polarisable, comprenant le noyau et les électrons internes qui lui sont fortement liés.
- une coquille polarisable formée des électrons externes (électrons de valence)

Le coeur a une charge X, la coquille une charge Y de sorte que la charge de l'ion Z est égale à X + Y.

La coquille est reliée au coeur d'une manière isotrope par une constante de rappel K. Elle peut par conséquent se déplacer ou se déformer par rapport au coeur.

Le potentiel harmonique à courte portée Φ_2 contient les interactions coeur-coeur, coeur-coquille et coquille-coquille qui sont notées respectivement par les symboles D, F et S. Si on considère l'interaction notée R entre deux ions tous deux polarisables, on a par conséquent :

$$\Phi_{\alpha\beta}^R(\ell\ell', \kappa\kappa') = \Phi_{\alpha\beta}^D(\ell\ell', \kappa\kappa') + 2 \Phi_{\alpha\beta}^F(\ell\ell', \kappa\kappa') + \Phi_{\alpha\beta}^S(\ell\ell', \kappa\kappa') \quad d-16$$

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

$$\Phi_{\alpha\beta}^T = \Phi_{\alpha\beta}^S(\ell\ell', \kappa\kappa') + \Phi_{\alpha\beta}^F(\ell\ell', \kappa\kappa') \quad d-17$$

On se place dans l'approximation où les forces à courte portée

agissent uniquement à travers les coquilles. On a alors :

$$\begin{aligned} \Phi^D &= 0 & \Phi^F &= 0 \\ \Phi^R &= \Phi^T &= \Phi^S \end{aligned} \quad \text{d-18}$$

Le développement du potentiel harmonique Φ_2 s'effectue en fonction non seulement des déplacements des noyaux $U_\alpha \begin{pmatrix} \ell \\ \kappa \end{pmatrix}$ mais aussi des déplacements relatifs coeur-coquille $w_\alpha \begin{pmatrix} \ell \\ \kappa \end{pmatrix}$ et des termes croisés.

On suppose en général que

$$\Phi_{\alpha\beta}^T \begin{pmatrix} \ell \ell' \\ \kappa \kappa' \end{pmatrix} = \Phi_{\beta\alpha}^T \begin{pmatrix} \ell' \ell \\ \kappa' \kappa \end{pmatrix} \quad \text{d-19}$$

ce qui rend la matrice T hermétique : $T^{*t} = T$

b/Equations du mouvement

Dans le cadre du modèle de la coquille, les équations du mouvement se mettent sous la forme matricielle suivante (Cochran 1960) :

$$\begin{aligned} \omega^2 m u &= (R + ZCZ)u + (T + ZCY)w \\ 0 &= (T^{*t} + ZCY)u + (Y + YCY)w \end{aligned} \quad \text{d-20}$$

où R, T, Y sont les matrices des interactions à courte portée. ZCZ, ZCY et YCY sont les matrices des interactions coulombiennes.

En éliminant w entre ces deux équations on obtient :

$$\omega^2 m u = \mathcal{D}u$$

où D est la matrice dynamique donnée par la relation :

$$D = (R_+ ZCY)_- (T_+ ZCY) (Y_+ YCY)^{-1} (T_+^{*t} + YCZ) \quad \text{d-21}$$

avec

$$Y_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) = S_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} K_{\kappa} \quad \text{d-22}$$

Les matrices d'interaction électrostatique ZCY, YCY et YCZ sont déterminées à partir des coefficients coulombiens :

$$C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) = e^2 \left[\frac{4\pi}{V} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2} - Q_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q}) + \delta_{\kappa\kappa'} \sum_{\kappa''} Z_{\kappa''} Q_{\alpha\beta}(\kappa\kappa''/\vec{q}) \right] \quad \text{d-23}$$

où les coefficients $Q_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'/\vec{q})$ sont déterminés par la méthode d'Ewald.

Le modèle de la coquille nécessite l'ajustement des paramètres d'interaction à courte portée, des charges des coeurs, des charges des coquilles et des constantes d'interaction coeur-coquille.

La polarisabilité électronique α_{κ} et la polarisabilité mécanique d_{κ} sont parfois utilisées comme paramètres à la place de K_{κ} et Y_{κ} . Elles sont définies de la façon suivante :

$$\alpha_{\kappa} = \frac{Y_{\kappa}^2}{K_{\kappa} + (T_{\kappa\kappa})_0} \quad ; \quad d_{\kappa} = \frac{Y_{\kappa} (T_{\kappa\kappa})_0}{K_{\kappa} + (T_{\kappa\kappa})_0} \quad \text{d-24}$$

où $(T_{\kappa\kappa})_0$ est la trace de la matrice $T(\kappa\kappa'/\vec{q})$ obtenue pour $q = 0$.

D-3 APPLICATION DU MODELE AU COMPOSE PbTiO_3

a/Le cadre de notre travail

Dans cette étude, nous voulons décrire la transition de phase PE-FE entre les phases cubique et quadratique de PbTiO_3 à partir d'un seul modèle basé sur une même série de paramètres. A cette fin, nous construisons à partir de la phase cubique un modèle dans la phase quadratique, pour lequel les constantes de force sont fonction de la distorsion du réseau et de la réduction de symétrie, sans introduire de paramètres supplémentaires.

Le modèle utilisé ici pour la phase cubique est le même que celui employé précédemment pour décrire la dynamique de SrTiO_3 et KTaO_3 (Migoni et al 1976) KNbO_3 (Fontana, 1985), $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (Kugel et al, 1988) BaTiO_3 (Khatib 1986). Toutefois pour ces composés, l'oxygène fut supposé présenter une polarisabilité anisotrope et non linéaire. Cette hypothèse est basée sur le fait que la forte diffusion Raman du second ordre proviendrait surtout de la polarisabilité de l'oxygène qui dépend de son environnement (Migoni et al, 1976). Cette hypothèse fut vérifiée par les différents calculs du spectre Raman.

La polarisabilité de l'oxygène est également rendue responsable de l'amollissement du mode basse fréquence.

Pour PbTiO_3 , on n'est pas en présence d'un effet Raman second-ordre important dans la phase cubique, contrairement aux autres perovskites ABO_3 cités plus haut. L'hypothèse de la polarisabilité anisotrope de l'oxygène n'est donc pas retenue dans notre cas.

b/Hypothèses simplificatrices :

Afin de construire notre modèle de la coquille appliqué à la dynamique du réseau de PbTiO_3 , nous utilisons les hypothèses suivantes (Cowley 1964, Stirling 1972).

. On suppose que les constantes de force à courte portée entre deux ions dérivent d'un potentiel central (type

Born-Mayer) et ne dépendent que de la distance entre eux ; ces constantes sont définies en fonction de deux seuls paramètres A et B par type d'interaction. Ces paramètres sont donnés par l'équation de la forme :

$$\Phi_{\alpha\beta}(r_{\kappa\kappa'}) = \frac{e^2}{2V} \left[(A_{\kappa\kappa'} - B_{\kappa\kappa'}) \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r_{\kappa\kappa'}^2} + \delta_{\alpha\beta} B_{\kappa\kappa'} \right]$$

. On ne considère que les interactions entre premiers voisins.

. On néglige l'interaction entre les ions Pb et Ti puisque la distance entre ces ions est la plus grande de celles considérées.

. On suppose que les forces à courte portée agissent uniquement à travers les coquilles des ions, ce qui implique que l'on ait $R = T = S$.

D.3.1 : MODELE DANS LA PHASE CUBIQUE

a/Constantes de force à courte portée

Dans la phase cubique, on peut distinguer trois types d'interaction: l'interaction entre les ions Pb et O, l'interaction entre les ions Ti et O et enfin celle entre deux ions oxygène. Par conséquent, six paramètres (deux par type d'interaction A_i et B_i) sont nécessaires à décrire les forces de recouvrement.

b/Paramètres du modèle

Dans la phase cubique, 14 paramètres sont utilisés pour l'ajustement du modèle sur les courbes de dispersion mesurées:

- 6 paramètres d'interaction à courte portée :

A_1, B_1 pour l'interaction Pb-O

- A_2, B_2 pour l'interaction Ti-O
 A_3, B_3 pour l'interaction entre deux oxygènes.
- 2 paramètres de charge ionique :
 $Z_A = Z_{Pb}, Z_B = Z_{Ti}$
la troisième charge étant déterminée par la condition de neutralité électrique de la cellule :

$$Z_O = -\frac{1}{3} [Z_{Pb} + Z_{Ti}]$$

- 3 paramètres pour les charges des coquilles :
 $Y_A = Y_{Pb} ; Y_B = Y_{Ti} ; Y_O$
- 3 paramètres pour les forces de rappel intraionique coeur-coquille:
 $K_A = K_{Pb} ; K_B = K_{Ti} ; K_O$
Ces différents paramètres sont schématisés sur la figure (d1)

D.3.2 : MODELE DANS LA PHASE QUADRATIQUE

a/Description :

La transformation de phase cubique-quadratique provoque les effets suivants :

- distorsion de la maille élémentaire ; les paramètres du réseau a et c sont différents ; le volume v est modifié
- déplacement statique des ions par rapport à leurs positions cubiques
- changement des propriétés de symétrie des liaisons interioniques
- non équivalence entre l'oxygène O_1 situé le long de la liaison Ti-O parallèle à l'axe c et les oxygènes localisés dans le plan perpendiculaire.
- existence d'un moment dipolaire permanent selon l'axe c.

Il s'agit de tenir compte de ces différents aspects dans le traitement de la phase Q et de la transition C-Q, à la fois

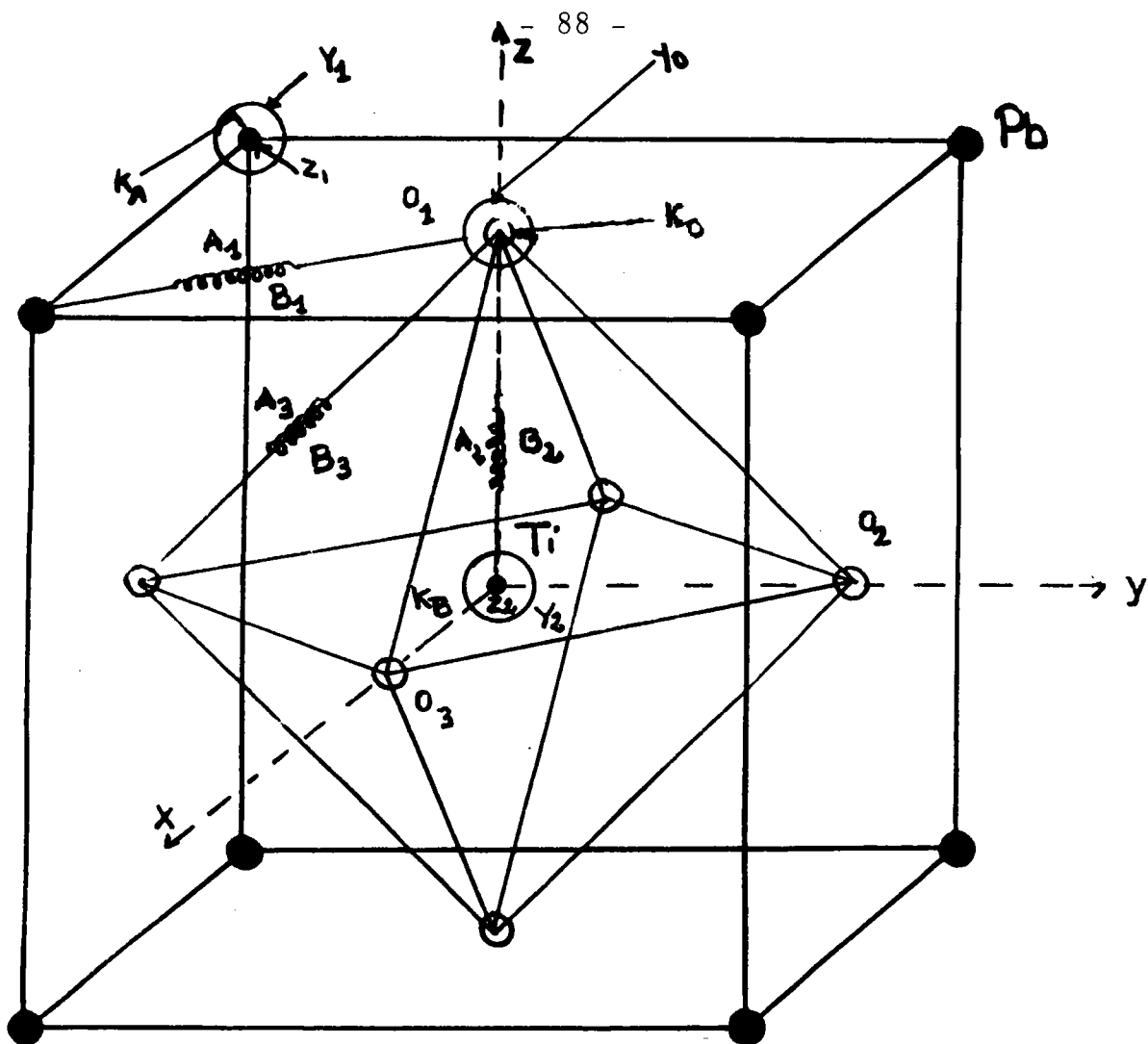


Figure (d1) : Modèle de la coquille appliquée à la phase cubique de PbTiO_3 .
 Les 14 paramètres de ce modèle sont représentés schématiquement.

par les interactions coulombiennes et les interactions à courte portée.

On détermine ainsi les coefficients coulombiens dans la phase quadratique en tenant compte des nouvelles distances entre les ions. On donne dans le tableau - T5 - les coefficients coulombiens pour un vecteur d'onde donné dans les deux phases C et Q.

b/Constantes de force à courte portée :

Nous déterminons les constantes de force à courte portée dans la phase Q à partir de leurs expressions correspondantes dans la phase cubique. Les constantes Φ^R dans la phase quadratique seront fonction des mêmes paramètres A_i et B_i que dans la phase cubique, des paramètres du réseau quadratique a et c et des déplacements statiques δ_{κ} des ions par rapport à leurs positions cubiques. Un exemple de l'ensemble des résultats obtenus est reporté sur le tableau - T6 -. On s'aperçoit que l'on peut aisément retrouver le cas cubique en posant $a = c$ et $\delta(\kappa) = 0$. Ce procédé de calcul permet de définir dans la phase quadratique les forces à courte portée à partir des six mêmes paramètres ajustables que dans la phase cubique, sans émettre d'hypothèse supplémentaire.

vecteur d'onde (0.1, 0, 0)				
	Quadratique		cubique	
	Réel	Imaginaire	R	I
$\phi^{xx}(\text{Pb}-\text{Pb})$	8.139	0.0	8.5	0.0
$\phi^{xx}(\text{Pb}-\text{O}_2)$	8.25	0.0	8.0	0.0
$\phi^{xx}(\text{Ti}-\text{O}_4)$	3.48	0.0	3.9	0.1
$\phi^{xx}(\text{Ti}-\text{O}_3)$	0.0	0.3	0.0	0.0
$\phi^{zz}(\text{Ti}-\text{O}_4)$	8.13	0.0	8.5	0.0

Tableau (T5) : Quelques exemples des coefficients coulombiens calculés pour PbTiO_3 dans les phases cubique et quadratique.

INTERACTION $O_1 - Pb$ $\delta_1 = 0, 0, \frac{1}{2} + \delta(0_1)$ $\delta_1 = \delta_1/c = \delta(Pb) - \delta(0_1)$												
Pb_1	Pb_1			Pb_2			Pb_3			Pb_4		
Coordonnées	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \delta(Pb)$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \delta(Pb)$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \delta(Pb)$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \delta(Pb)$
$- \delta(0_1 - Pb)$	a_1	B_1	γ_1	a_1	$-B_1$	$-\gamma_1$	a_1	B_1	$-\gamma_1$	a_1	$-B_1$	γ_1
	B_1	a_1	γ_1	$-B_1$	a_1	γ_1	B_1	a_1	$-\gamma_1$	$-B_1$	a_1	$-\gamma_1$
	γ_1	γ_1	x_1	$-\gamma_1$	γ_1	x_1	$-\gamma_1$	$-\gamma_1$	x_1	γ_1	$-\gamma_1$	x_1
Phase quadratique				Forme générale de $R_{os}(O_1 - Pb)$					Phase cubique			
$a_1 = \frac{a^{3/4}}{a^{1/2} + \delta_1^2} \left[A_1 + \left(1 + \frac{\delta_1^2}{a^2}\right) B_1 \right]$ $\delta_1 = \frac{a^{3/4}}{a^{1/2} + \delta_1^2} (A_1 - B_1)$ $\gamma_1 = \frac{a^{3/4}}{a^{1/2} + \delta_1^2} (A_1 - B_1)$ $x_1 = \frac{a^{3/4}}{a^{1/2} + \delta_1^2} \left(B_1 + \frac{2\delta_1^2}{a^2} A_1 \right)$ $E_1 = \exp(i 2 \pi \zeta_1 \delta_1)$				$R_{xx} = -2 a_1 E_1 C_x C_y$ $R_{xy} = 2 B_1 E_1 S_x S_y$ $R_{xz} = -1 2 \gamma_1 E_1 S_x C_y$ $R_{yz} = -1 2 \gamma_1 E_1 C_x S_y$ $R_{zz} = -2 \gamma_1 E_1 C_x C_y$					$a_1 = \frac{1}{2} (A_1 + B_1)$ $\delta_1 = \frac{1}{2} (A_1 - B_1)$ $\gamma_1 = 0$ $x_1 = B_1$ $E_1 = 1$			

INTERACTION $O_2 - Pb$ $\delta_2 = 0, \frac{1}{2}, \delta(0_2)$ $\delta_2 = \delta_2/c = \delta(Pb) - \delta(0_2)$												
Pb_1	Pb_1			Pb_2			Pb_3			Pb_4		
Coordonnées	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \delta(Pb)$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \delta(Pb)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} + \delta(Pb)$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} + \delta(Pb)$
$- \delta(0_2 - Pb)$	a_2	0	γ_2	a_2	0	$-\gamma_2$	a'_2	0	γ'_2	a'_2	0	$-\gamma'_2$
	0	λ_2	0	0	λ_2	0	0	λ'_2	0	0	λ'_2	0
	γ_2	0	x_2	$-\gamma_2$	0	x_2	γ'_2	0	x'_2	$-\gamma'_2$	0	x'_2
Phase quadratique				Forme générale de $R_{os}(O_2 - Pb)$					Phase cubique			
$a_2 = \frac{a^{3/4} A_1 + (\delta_2 \pm c/2)^2 B_1}{a^{3/4} + (\delta_2 \pm c/2)^2}$ $a'_2 = \frac{a^{3/4}}{a^{3/4} + (\delta_2 \pm c/2)^2}$ $\gamma_2 = \frac{a/2 (\delta_2 \pm c/2) (A_1 - B_1)}{a^{3/4} + (\delta_2 \pm c/2)^2}$ $\gamma'_2 = \frac{a/2 (\delta_2 \pm c/2) (A_1 - B_1)}{a^{3/4} + (\delta_2 \pm c/2)^2}$ $\lambda_2 = x_2 = B_1$ $\lambda'_2 = \frac{(\delta_2 \pm c/2)^2 A_1 + a^{3/4} B_1}{a^{3/4} + (\delta_2 \pm c/2)^2}$ $E_2 = \exp(i 2 \pi \zeta_2 \delta_2)$				$R_{xx} = -C_x E_2 (a_2 \exp i \pi \zeta_2 + a'_2 \exp -i \pi \zeta_2)$ $R_{yy} = -1 S_x E_2 (\gamma_2 \exp i \pi \zeta_2 - \gamma'_2 \exp -i \pi \zeta_2)$ $R_{zz} = -2 \lambda_2 E_2 C_x C_z$ $R_{zz} = -C_x E_2 (\lambda_2 \exp i \pi \zeta_2 + \lambda'_2 \exp -i \pi \zeta_2)$					$a_2 = a'_2 = \frac{1}{2} (A_1 + B_1)$ $\gamma_2 = \gamma'_2 = \frac{1}{2} (A_1 - B_1)$ $\lambda_2 = \lambda'_2 = B_1$ $x_2 = x'_2 = \frac{1}{2} (A_1 + B_1)$ $E_2 = 1$			

N.B. : Les composantes a_1, γ_1, \dots correspondent au signe + dans les relations tandis que les composantes a'_1, γ'_1, \dots sont associées au signe -

Tableau (T6) : Exemples des constantes de forces à courte portée dans la phase cubique et quadratique.

D-4 : RESULTATS OBTENUS POUR PbTiO₃

D-4-1 : Courbes de dispersion

a/Phase cubique :

On ajuste les courbes de dispersion principalement à partir des courbes de dispersion mesurées à $T = 510^\circ\text{C}$ par la diffusion inélastique de neutrons (Shirane et al, 1970). D'autre part, pour tenir compte des fréquences des modes optiques au centre de zone, on considère nos résultats obtenus par diffusion Raman dans la phase quadratique, juste après la transition C-Q. On suppose que dans la phase cubique, les modes $F_{1u}(TO)$ non pathologiques ont une fréquence à $q = 0$ intermédiaire entre celles de $E(TO)$ et $A_1(TO)$ dans la phase quadratique à $T = 490^\circ\text{C}$.

Les valeurs obtenues des paramètres sont reportées sur le tableau -T7-. A l'aide de cet ensemble de paramètres, on obtient un parfait ajustement sur les branches de dispersion expérimentales basse fréquence. On donne sur la figure -D2- les résultats obtenus par les branches basse fréquence. La figure -D3- montre les résultats obtenus pour toutes les branches de dispersion dans les direction $[\xi 0 0]$ et $[\xi \xi 0]$. Pour la direction $[\xi 0 0]$ on a 5 phonons transverses de symétrie $\Delta_5^{(2)}$ polarisés selon $[010]$ (ou $[001]$) et 5 phonons longitudinaux de symétrie $4 \Delta_1 + \Delta_2$ polarisés selon $[100]$.

Pour la direction $[\xi \xi 0]$ on a 10 phonons transverses, 5 de symétrie Σ_3 polarisés selon $[1\bar{1}0]$, 4 de symétrie Σ_4 et un de symétrie Σ_2 selon $[001]$, ainsi que 5 phonons longitudinaux $5 \Sigma_1$.

L'accord expérience-calcul est relativement satisfaisant pour les fréquences inférieures à 300 cm^{-1} . Par contre des écarts apparaissent entre le calcul et les résultats expérimentaux au centre de zone, qui sont donnés par approximation à partir de la phase quadratique pour les hautes fréquences.

Paramètres	A_1	B_1	A_2	B_2	A_3	B_3	Z_{Pb}	Z_{Ti}
$PbTiO_3$	82.85	-5.1	232	-1.8	-1.4	-3.7	1.75	3.1
Paramètres	γ_{Pb}	K_{Pb}	γ_{Ti}	K_{Ti}	γ_0	K_0		
$PbTiO_3$	-5.4	1600	0.15	430	-1.8	350		

Tableau (T7) : Valeurs des paramètres du modèle utilisés pour $PbTiO_3$ dans sa phase cubique (en unités e^2/v pour les constantes de force, en unités e pour les charges).

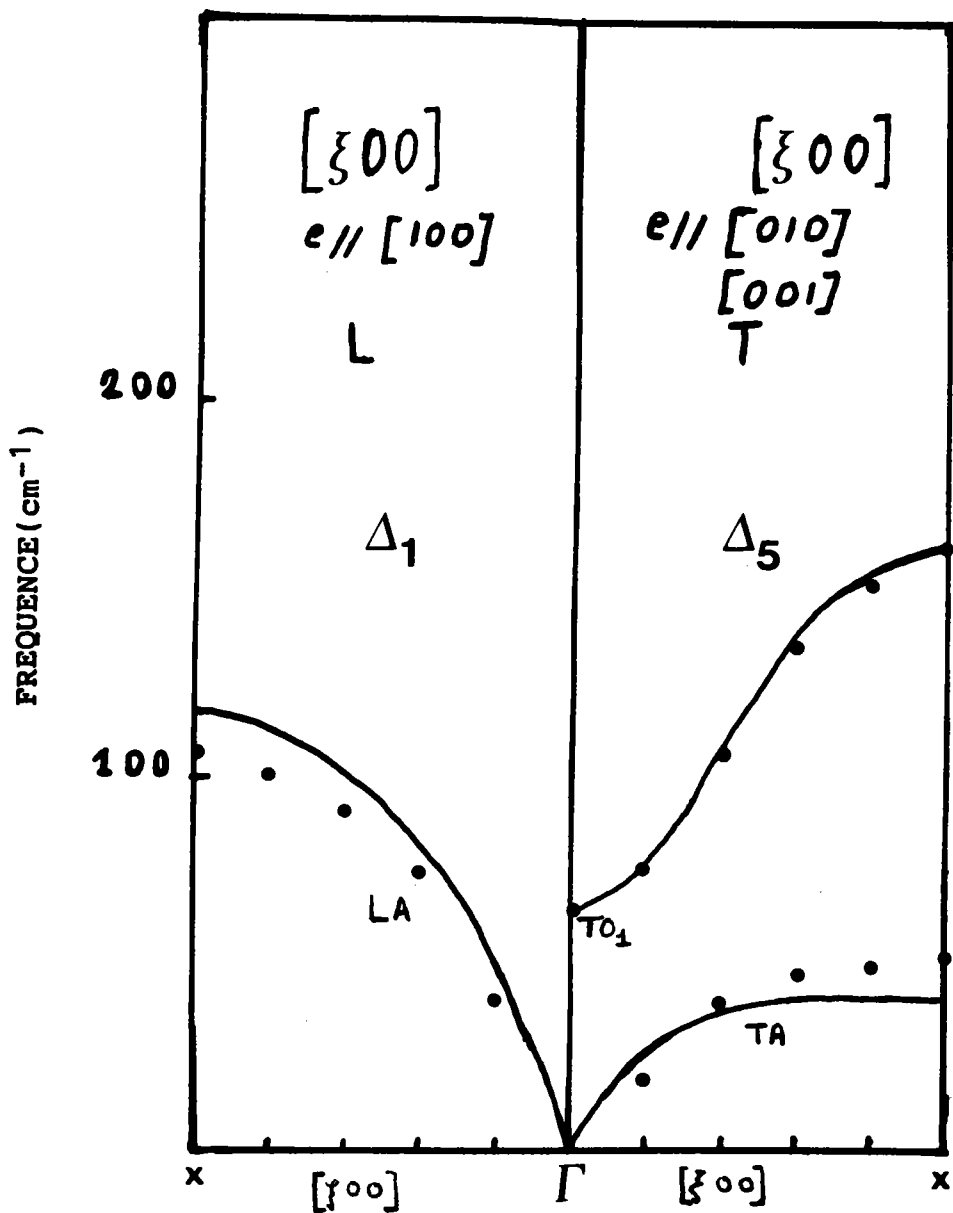
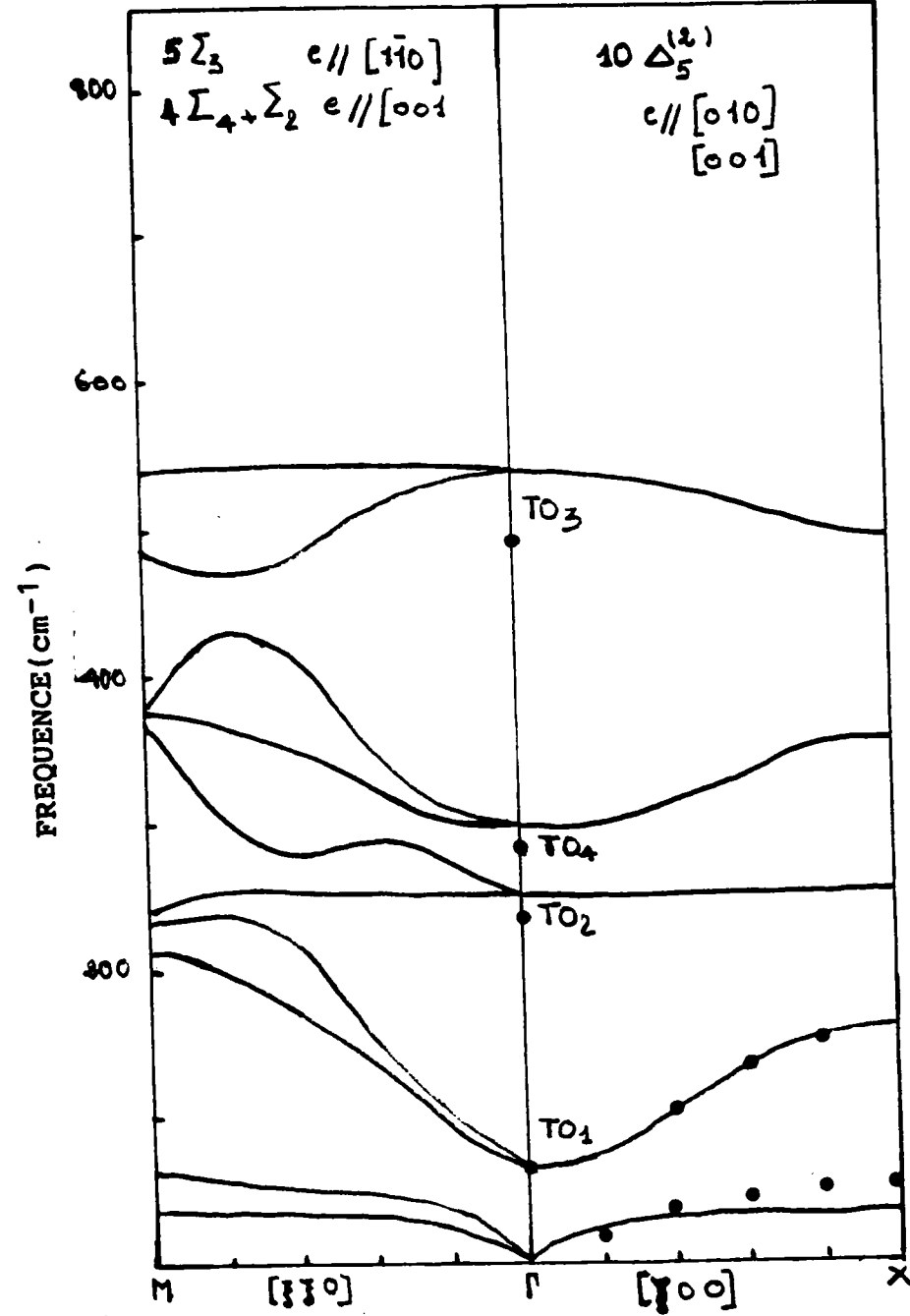
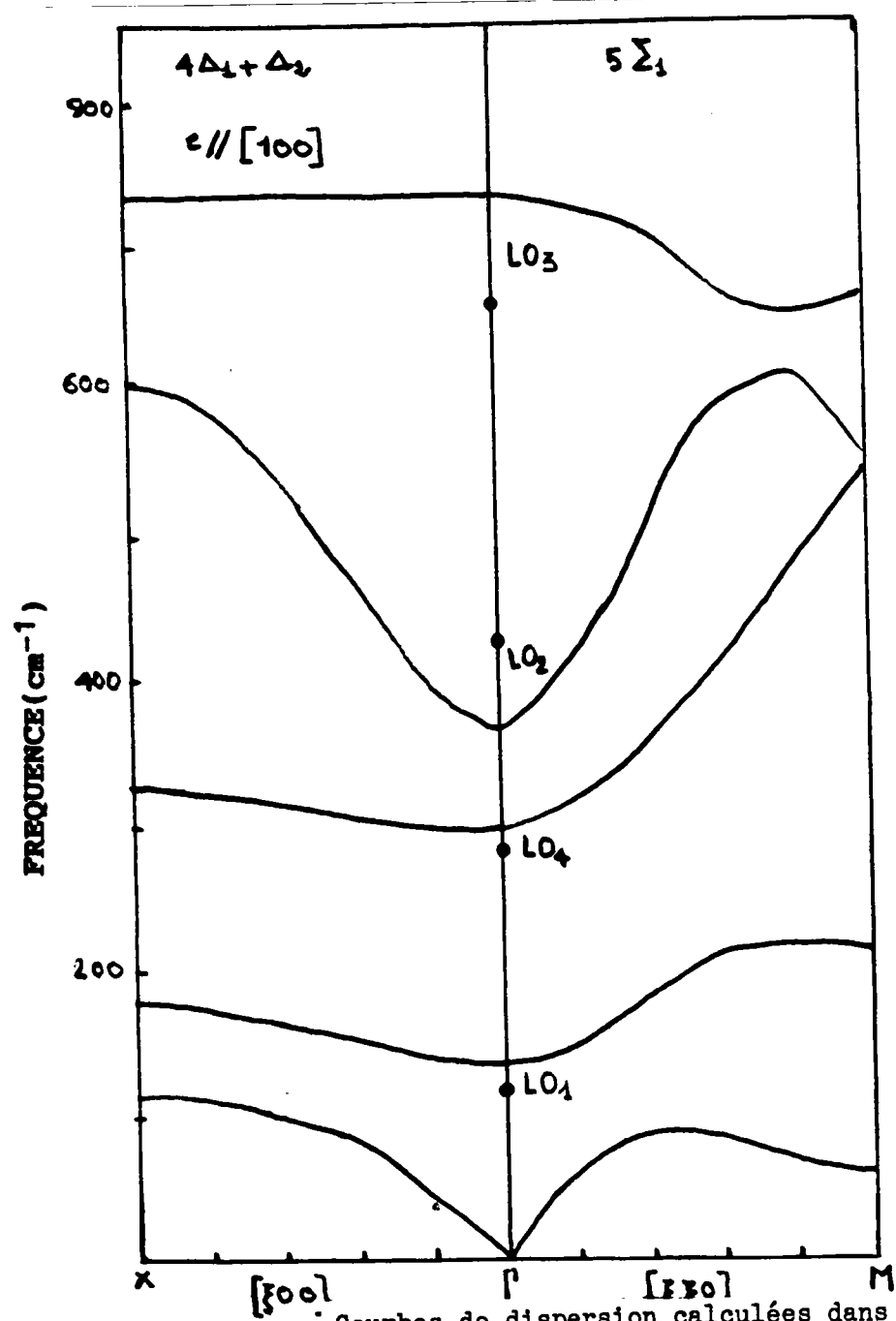


Figure (d2) : Courbes de dispersion basse fréquence dans la phase cubique ($T = 510^\circ\text{C}$). Les points représentent les résultats expérimentaux, les lignes continues les calculés.



Courbes de dispersion calculées dans la phase cubique
 Figure (d3) : (T = 510°C). Les points représentent les résultats expérimentaux.

b/phase quadratique :

Dans la phase quadratique, on a ajusté nos courbes de dispersion calculées sur les résultats expérimentaux obtenus par Shirane et al (1970) dans les directions $[\xi 00]$ et $[00\xi]$ ainsi que sur nos résultats de diffusion Raman au centre zone, et ce pour la température ambiante $T = 23^\circ\text{C}$. On a aussi considéré les résultats de Burns et Scott (1973) (à savoir les modes $A_1(\text{LO})$ et $E(\text{LO}_3)$).

Pour la phase quadratique on a utilisé les mêmes paramètres ajustables que dans la phase cubique à l'exception de la valeur de la constante de force à courte portée Pb-0 qui s'exerce le long de la liaison (paramètre noté A_1).

On a constaté en effet que c'est le seul paramètre qui, pour une faible variation de sa valeur conduit à de grandes variations de la fréquence des seuls modes $E(\text{TO}_1)$ et $A_1(\text{TO}_1)$. Cet effet est illustré sur le tableau -T8-. A $T=23^\circ\text{C}$, la valeur de A_1 étant prise égale à 27,2.

La figure -D4- représente la comparaison à basse fréquence des courbes calculées et les résultats expérimentaux obtenus à basse fréquence. On remarque sur cette figure, le bon accord obtenu entre l'expérience et le calcul à l'aide des paramètres du Tableau -T7-, (excepté $A_1 = 27,2$). Les branches TO_1 de symétrie Δ_2 et Λ_5 aboutissent à $q = 0$, respectivement aux phonons $E(\text{TO}_1)$ et $A_1(\text{TO}_1)$. On montre sur les figures -D5- et -D6-, les courbes de dispersion ajustées sur les résultats expérimentaux dans les directions $[\xi 00]$, $[00\xi]$ et $[\xi\xi 0]$.

	$F_{1u}(T0_1)$	$F_{2u}(T0_2)$	$F_{1u}(T0_3)$	$F_{2u}(T0_4)$	$F_{1u}(L0_1)$	$F_{1u}(L0_2)$	$F_{1u}(L0_3)$
A_1	3	0	0	1	1	0	0
B_1	1	1	0	1	1	1	0
A_2	1	3	0	0	2	2	1
B_2	0	0	0	0	0	0	0
A_3	0	0	0	0	0	0	0
B_3	0	1	0	2	1	0	0
Z_A	3	2	2	1	2	1	1
Z_B	0	3	3	3	3	3	3
Y_A	1	0	1	0	0	1	0
K_A	1	0	1	0	0	1	0
Y_B	0	1	0	0	0	1	0
K_B	0	1	0	0	0	0	0
Y_0	1	1	1	1	1	1	2
K_0	0	0	1	0	0	0	1

Tableau (T8) : Influence de chaque paramètre sur la fréquence de chacun des modes de vibration (centre de zone) dans la phase cubique. On considère une variation relative de 10 % sur chaque paramètre. On note cette influence par les numéros 0, 1, 2 et 3, où le numéro 3 correspond à une grande variation de la fréquence et le numéro 0 à une variation nulle de la fréquence.

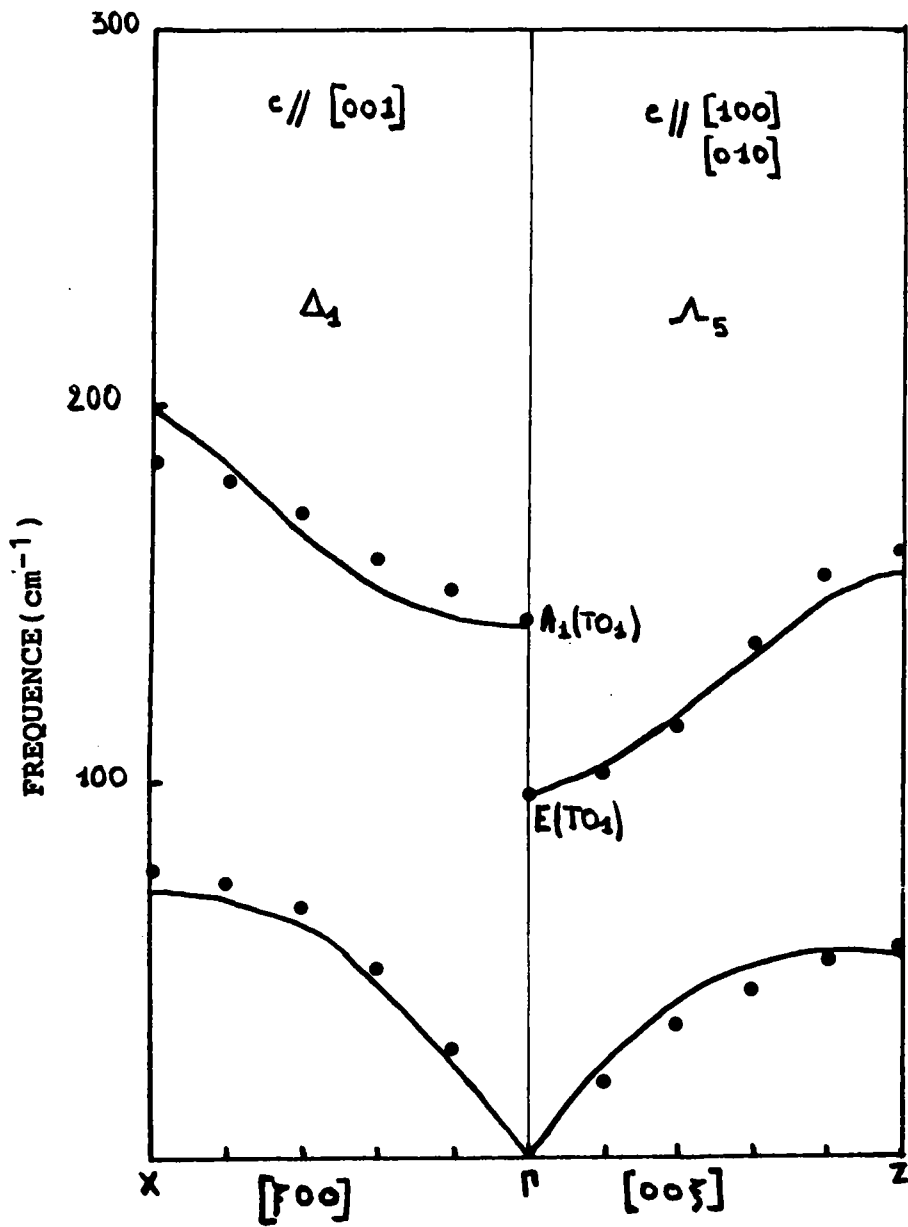


Figure (d4) : Courbes de dispersion basse fréquence calculées dans la phase quadratique (traits continus) et expérimentales (points discontinus) pour $T = 25^\circ\text{C}$.

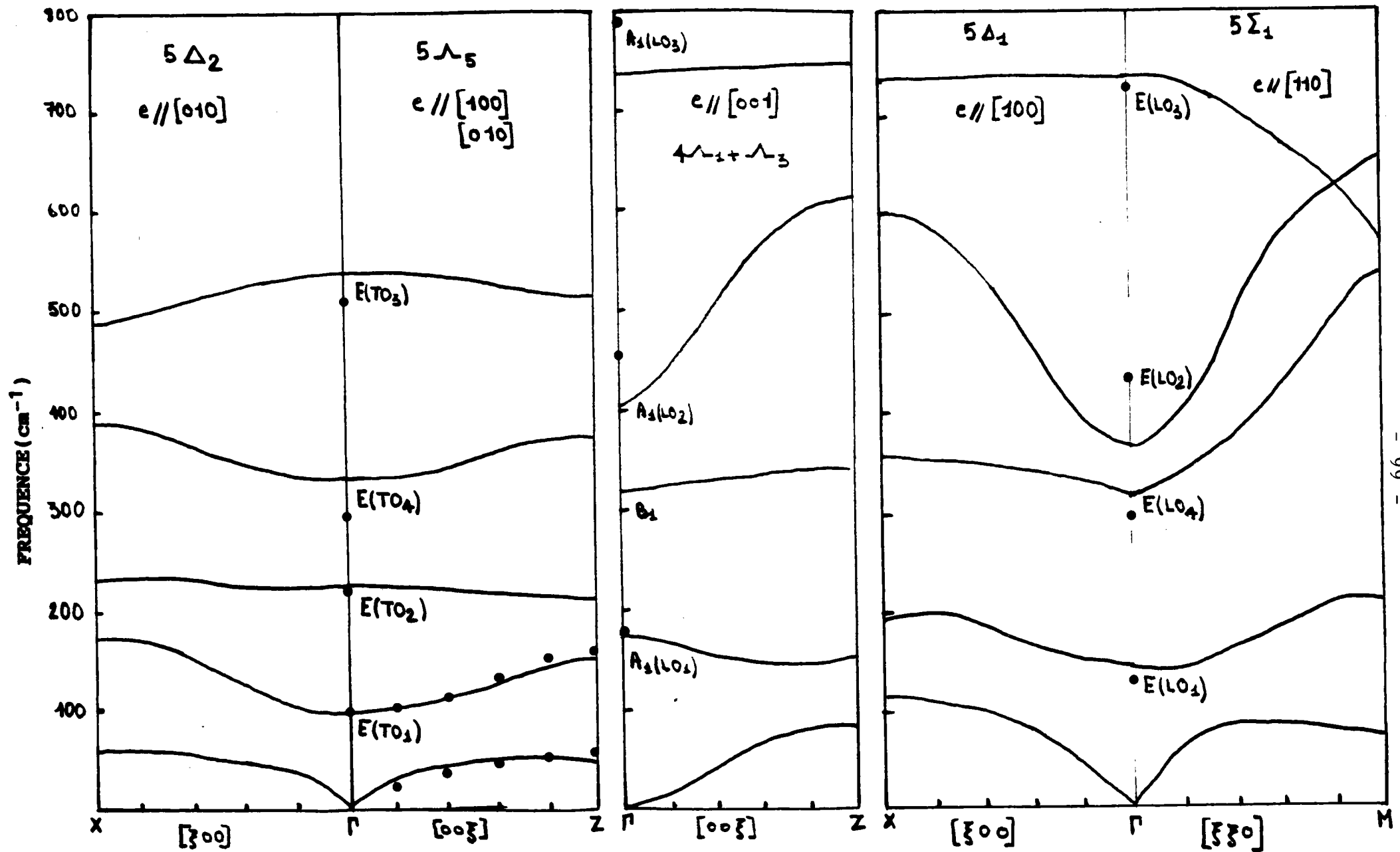


Figure (d5) : Courbes de dispersion calculées dans la phase quadratique ($T = 25^\circ\text{C}$) en traits continus. Les points correspondent aux résultats expérimentaux.

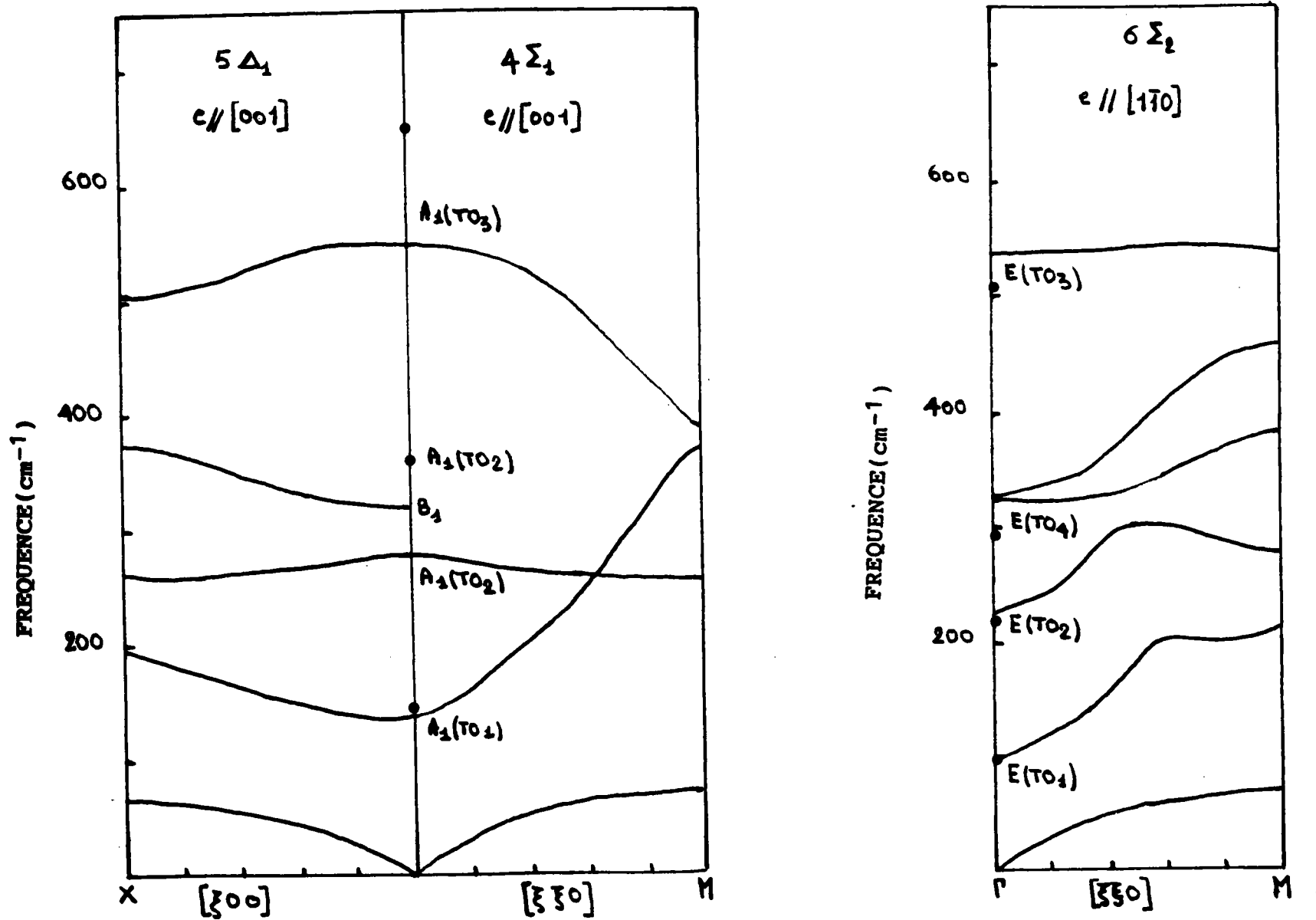


Figure (d6) : Courbes de dispersion dans la phase quadratique correspondant aux phonons Δ et Σ

D-4-4 : DEPENDANCE EN TEMPERATURE DES PHONONS A
TRAVERS LA TRANSITION C-Q

On essaie de reproduire par calcul à l'aide du modèle de la coquille, le comportement du mode mou dans les deux phases C et Q. On réalise donc des ajustements sur les résultats obtenus par diffusion Raman, en fonction de la température. Pour cela, on tient compte en fonction de la température, à la fois de l'influence du changement de structure (variation de a , c et δ et celle du paramètre A_1 . On obtient ainsi un relativement bon ajustement sur les modes mous basse fréquence autour de la transition C-Q. Le résultat de cet ajustement est donné dans la figure -D7-.

On montre donc que l'amolissement du mode basse fréquence dans la phase cubique, son éclatement en modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$, ainsi que le durcissement de ceux-ci dans la phase quadratique, est dû à la fois au changement de structure cristallographique et à la variation en température de la constante de force à courte portée selon la liaison entre le plomb et l'oxygène. On a pu constater en effet que, la seule influence du changement structural ou du paramètre A_1 est insuffisante pour décrire le comportement autour de la transition.

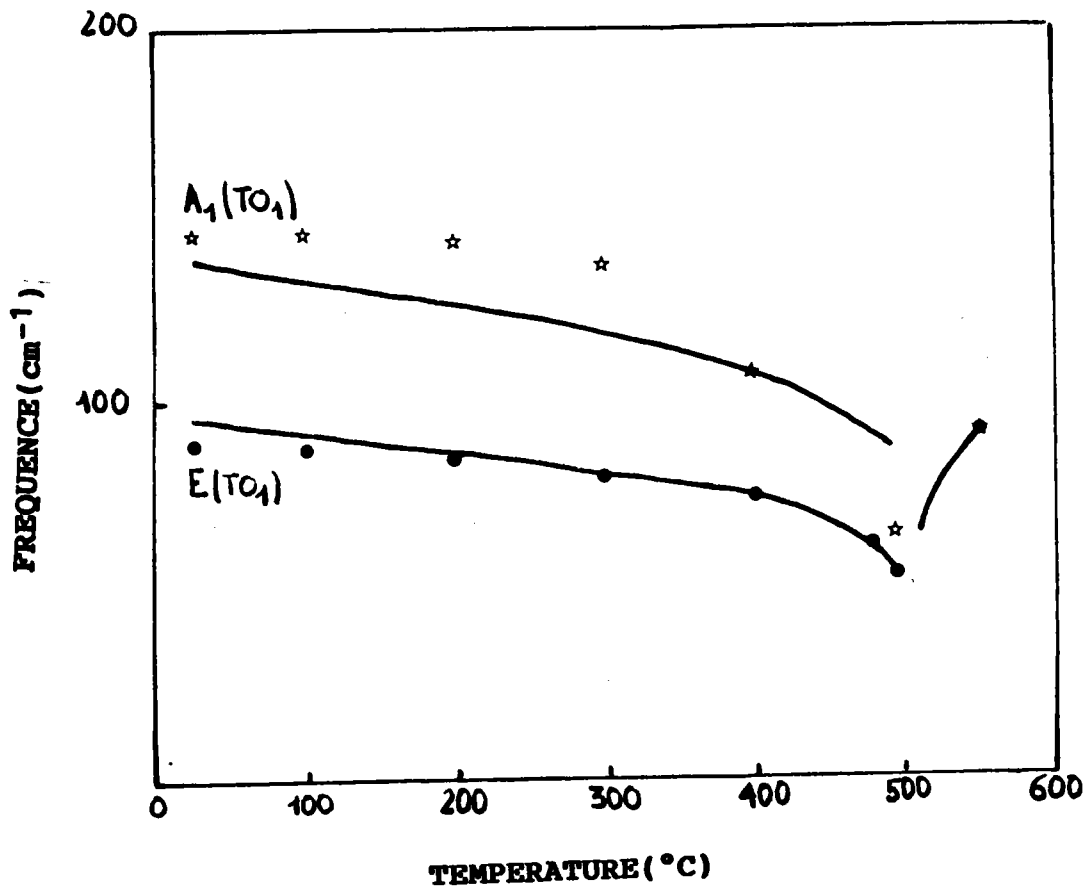


Figure (d7) : Evolution du mode basse fréquence TO₁ avec la température dans les phases C et Q
• ☆ : les résultats expérimentaux
— : la courbe calculée

D-5 : ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS

D-5-1 : Phase cubique

a/ Analyse des paramètres

Les valeurs des paramètres utilisés pour PbTiO_3 sont données en comparaison avec ceux obtenus pour BaTiO_3 (Khatib et al, 1987) dans le tableau -T9-. On peut remarquer que l'effet de la masse et du volume occupé par le plomb se retrouve dans les valeurs des charges Z_{Pb} et Y_{Pb} qui ont des valeurs plus grandes que celles de Ba, ion plus petit que le plomb. La charge de l'oxygène Z_{O} , quant à elle, est la même pour les deux composés.

La comparaison entre ces deux composés montre aussi que les paramètres A_1 et A_2 ont une plus faible valeur dans PbTiO_3 . Les constantes de force intraionique dans PbTiO_3 sont plus faibles que celles dans BaTiO_3 , à l'exception de K_{OB} qui est supposé égal à K_{OA} dans le titanate de plomb.

On peut calculer les polarisabilités électroniques des différents ions, en utilisant la relation -D24-, pour les deux composés. On donne dans le tableau -T10- une comparaison des valeurs de α . D'une part, on remarque que dans PbTiO_3 , le plomb est de loin l'ion le plus polarisable devant l'oxygène et le titane. Dans BaTiO_3 , la polarisabilité la plus importante est celle de l'oxygène selon la direction parallèle à la liaison Ti-O_1 : α_{O}^z . D'autre part, une nette différence existe entre les polarisabilités de l'oxygène selon Z et X. Pour PbTiO_3 , cette différence a une origine dans la polarisabilité interionique qui est anisotrope. Ceci peut expliquer la légère distorsion de l'octaèdre d'oxygène à la transition C-Q (Glazer et Mabud, 1978). Pour BaTiO_3 , cette différence est accentuée par l'effet propre de l'anisotropie de la polarisabilité intraionique (venant de $K_{\text{OA}} > K_{\text{OB}}$).

	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂	A ₃	B ₃	Z _A	Z _B	Z ₀	γ _A	γ _B	γ ₀
PbTiO ₃ = 510°C	22.85	-5.1	232	-1.8	-1.4	-3.7	1.75	3.1	1.62	-5.4	0.15	-1.8
BaTiO ₃ 421K	33.2	-4.92	270.45	-41.57	2.80	1.15	1.667	3.25	1.64	-5.0	-1.5	-2.6
	K _A	K _B	K _{0A}	K _{0B}								
PbTiO ₃	1600	430	350	350								
BaTiO ₃	1620	1415	600.34	102.86								

Tableau (T9) : Les paramètres du modèle dynamique dans la phase cubique.

PbTiO₃ : Nos résultats

BaTiO₃ : (Khatib, 1986), (Khatib et al, 1987)

unite' ($10^{-3} \times 2v$)	α_{Pb}	α_{Ti}	α_0^x	α_0^z
PbTiO ₃	18.0	0.034	9.17	5.8
unite' ($10^{-3} \times 2v$)	α_{Ba}	α_{Ti}	α_0^x	α_0^z
BaTiO ₃	15.0	1.4	11.4	18.0

Tableau (T10) : Polarisabilités électroniques pour les différents ions dans les composés PbTiO₃ et BaTiO₃.

b/Analyse des vecteurs propres :

Nous analysons à présent les vecteurs propres obtenus. Ces calculs permettent ainsi de préciser les amplitudes relatives des ions pour chaque mode de vibration. Les résultats obtenus pour les modes se propageant selon x (ou y) et polarisés selon z, sont schématisés sur la figure -D8- pour les modes centre de zone dans la phase cubique. On observe que le phonon $F_{1u}(TO_1)$ correspond à la vibration du plomb avec une grande amplitude par rapport au bloc TiO_6 . Le mode $F_{1u}(TO_2)$ consiste au déplacement de Ti en opposition de phase avec l'octaèdre d'oxygène. Le phonon unique $F_{2u}(n^{\circ}4)$ correspond à la vibration en opposition des oxygènes O_2 et O_3 . Enfin, le phonon ayant la fréquence la plus élevée ($F_{1u}(TO_3)$) concerne les vibrations de O_1 et Ti en opposition de phase par rapport à celles des oxygènes O_2 , O_3 et du plomb (d'amplitude beaucoup plus faible).

Dans les autres composés ABO_3 étudiés, le mode mou correspond au mouvement de l'ion B par rapport à l'octaèdre d'oxygène, l'ion A restant pratiquement immobile. La forme du vecteur propre du mode mou dans $PbTiO_3$ constitue donc un cas très particulier. Si on compare $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$, il existe donc une sorte d'échange entre les deux modes basse fréquence. Le mode impliquant le mouvement $A/(TiO_6)$, qui est le plus bas pour $PbTiO_3$, se retrouve être le deuxième mode pour $BaTiO_3$. On a la situation inverse pour le mode correspondant au mouvement Ti/O_6 .

Cette situation remarquable semble être à l'origine de particularités dans la dynamique de $PbTiO_3$. Elle peut également expliquer la différence nette d'amortissement du mode mou : suramorti dans $BaTiO_3$, sous amorti dans $PbTiO_3$. Ceci est confirmé par la comparaison des spectres Raman des deux composés.

On peut également analyser les vecteurs propres correspondant par un vecteur d'onde q donné. On observe que le mode acoustique transverse $\Delta_5^{(2)}$ et longitudinal Δ_1 consistent principalement en la vibration du plomb, l'ion le plus lourd

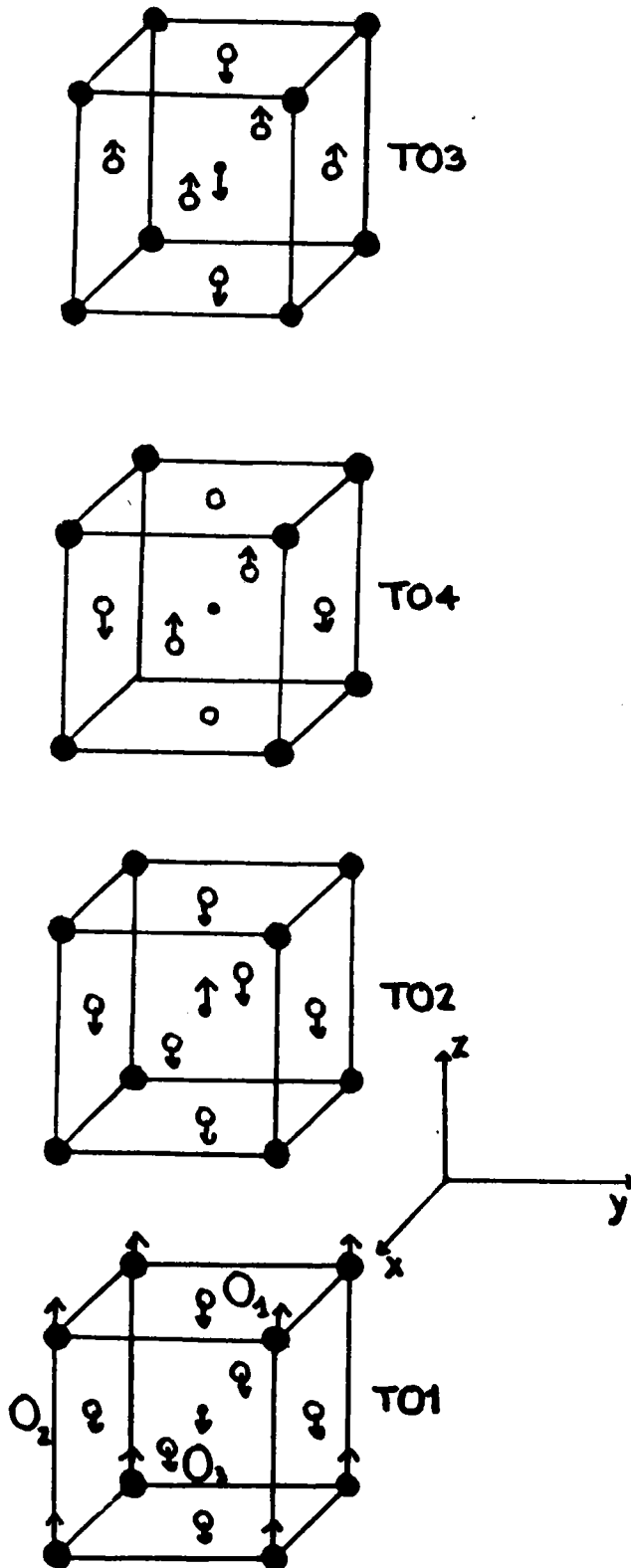


Figure (d8) : Forme des vecteurs propres correspondant aux phonons optiques dans la phase cubique.

des trois, pour tout vecteur d'onde $\vec{q}[\xi 00]$. La branche TO_1 molle, implique au centre zone et pour les faibles vecteurs d'onde $\xi < 0.3$ la vibration de Pb par rapport au bloc TiO_6 , alors qu'au bord de zone ($\xi = 0.5$) la vibration de l'ion Ti est prépondérante. Le phonon longitudinal LO_1 est associé essentiellement au déplacement de Ti. Le phonon n°2 correspond à la vibration de Ti-O pour les faibles valeurs de q .

D-5-2 : PHASE QUADRATIQUE

a/Analyse des paramètres

En utilisant les équations du Tableau -T6-, on a cherché l'évolution en fonction de la température des constantes de force $\Phi_{\alpha\beta}$ à travers la transition C-Q. On donne à titre d'exemple dans la figure -D9- le comportement de deux constantes avec la température.

b/Analyse des vecteurs propres

Dans la phase quadratique, les phonons présentent les mêmes formes de vibration que pour la phase cubique. On ne constate aucune modification significative dans les amplitudes de vibration des ions, en particulier pour le mode basse fréquence $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ issus du mode $F_{1u}(TO_1)$ de la phase cubique. On constate que c'est l'ion Pb qui, pour les faibles vecteurs d'onde, vibre avec la plus grande amplitude lorsque le phonon $F_{1u}(TO_1)$ s'ammolite et aussi lorsque ces composantes dans la phase Q $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ durcissent en fonction de la température décroissante.

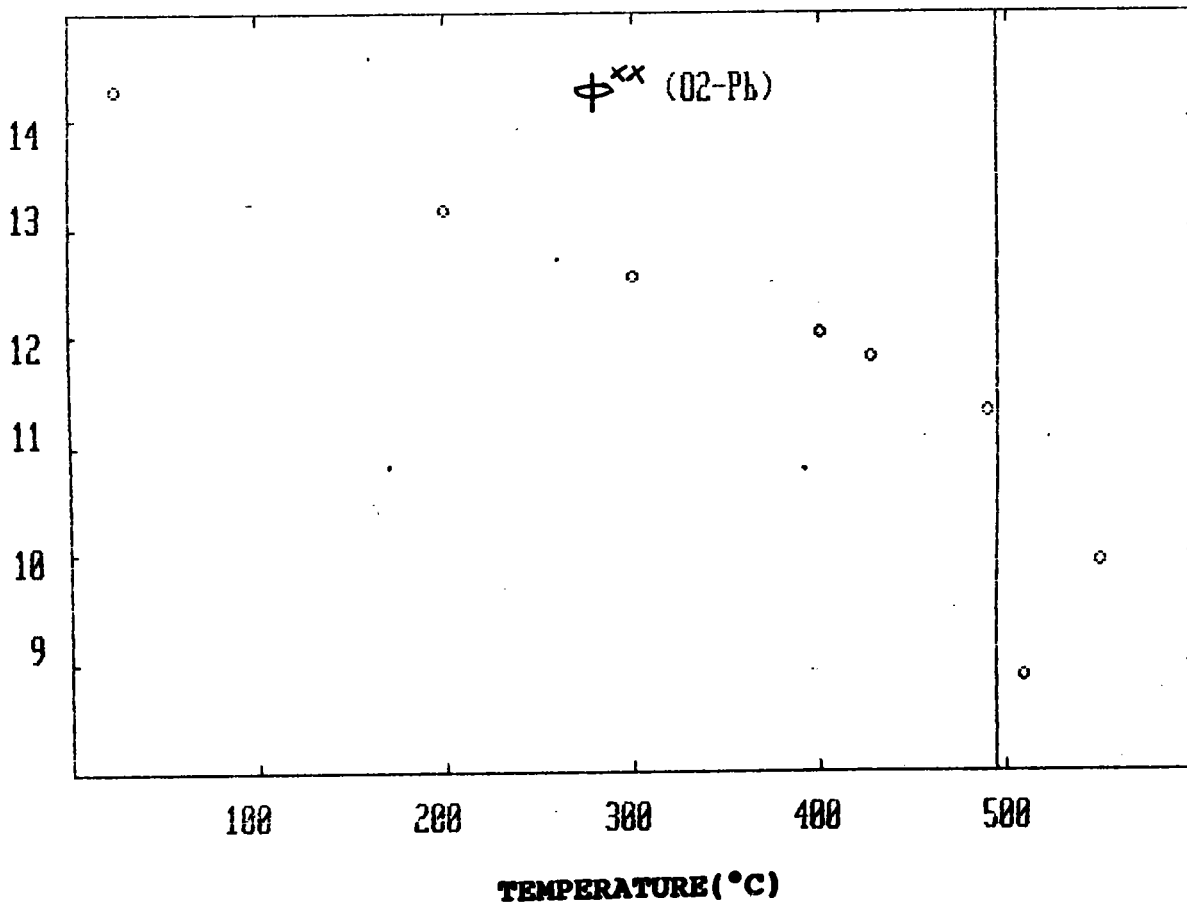
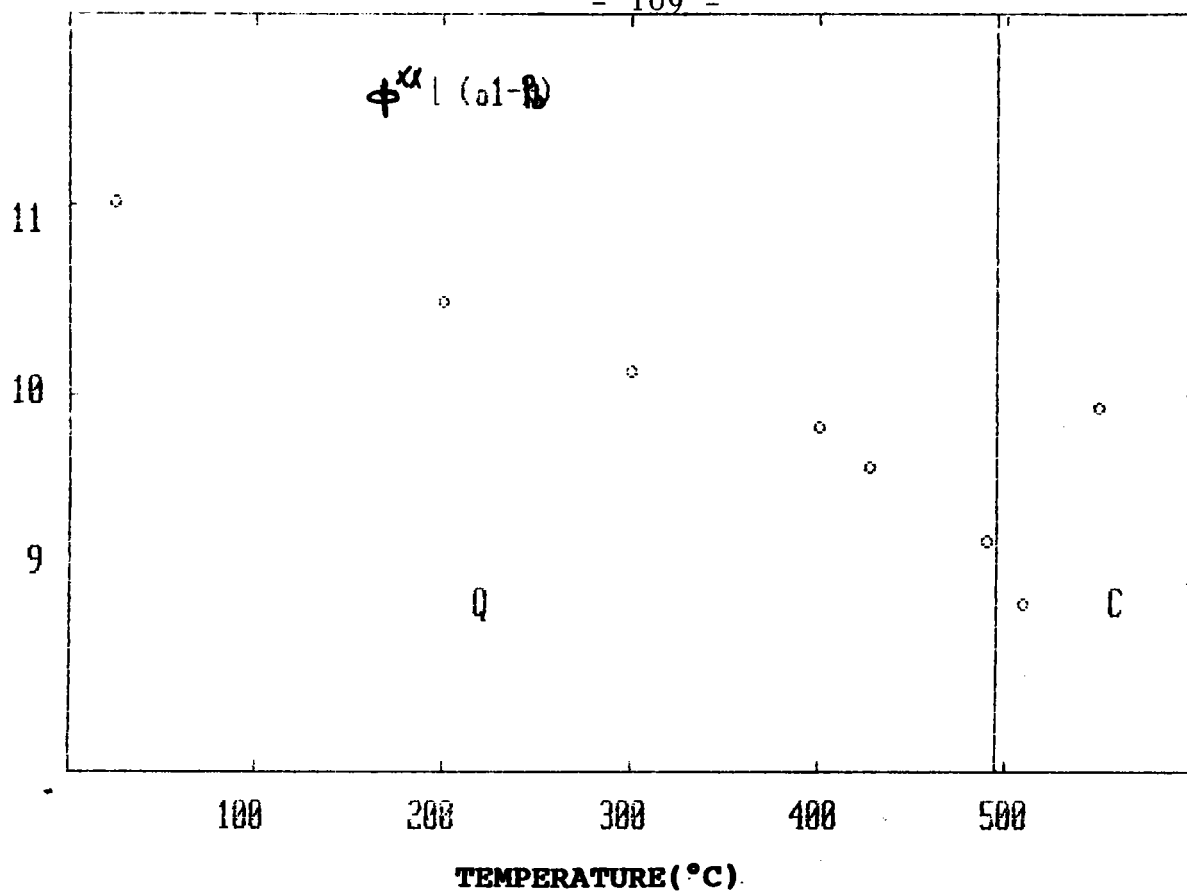


Figure (d9) : Evolution en température de la constante de force ϕ_{xx} pour les liaisons $(O_1 - Pb)$ et $(O_2 - Pb)$.

CHAPITRE E : Conclusion et perspectives

E-1 : RESUME DES RESULTATS

D'après nos mesures expérimentales et les calculs effectués, nous avons mis en évidence les résultats suivants :

- l'absence de transition de phase à basse température,
- l'absence de spectre Raman intense du deuxième ordre dans la phase cubique
- le durcissement lorsque la température diminue des deux phonons provenant du mode mou de la phase cubique.
- l'existence d'un mouvement du plomb par rapport au bloc TiO_6 dans le mode mou de vibration.

Ce mouvement est relié à l'apparition des déplacements statiques des ions et à la polarisation spontanée lors de la transition cubique-quadratique.

L'amolissement du mode TO_1 basse fréquence dans la phase cubique et la stabilisation de ses deux composantes dans la phase quadratique sont reliés à une modification dans le degré d'ionicité de la liaison Ti-O et dans la force à courte portée entre Pb et O.

A côté du mode mou de vibration, nous avons montré l'existence d'un pic central de diffusion quasi-élastique. Ce pic central très anisotrope est connecté à la transition cubique-quadratique. Il apparaît correspondre à des mouvements le long de la direction de type $\langle 110 \rangle$ et non selon $\langle 100 \rangle$. Il peut être interprété comme provenant d'un simple relaxateur de Debye non couplé au phonon mou. La force de relaxateur explique en grande partie la valeur élevée de la constante diélectrique, du moins, dans un intervalle de $100^\circ C$ autour de la transition.

Ces résultats indiquent par conséquent que des phénomènes liés au mode mou et d'autres à un désordre, coexistent au voisinage de la transition C-Q. Ils montrent aussi l'importance de l'ion Pb.

E-2 : INTERPRETATION DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS
MECANISME DE LA TRANSITION DE PHASE

Nos résultats peuvent être rapprochés de mesures récentes d'indice de réfraction ainsi que de diffraction d'électrons et de rayons X. Kleemann et al (1986) ont détecté que, contrairement aux travaux précédents de Burns et al (1982), l'indice de réfraction de PbTiO_3 dans sa phase cubique dévie d'une loi linéaire en fonction de la température, à partir d'environ 100°C au-dessus de la transition. Cette déviation a été interprétée comme un effet prémonitoire de la transition, induisant une fluctuation de polarisation, dont la valeur est 14 % de celle de la polarisation permanente à la transition (Kleemann et al, 1986)

Récemment, les expériences de diffraction électronique réalisées par Randall et al (1987), prouvent l'existence de diffusion diffuse dans les plans de type $[110]$, donc d'un désordre dans la position des ions. Cette diffusion apparaît pour plusieurs composés comprenant le plomb. D'après les auteurs, ce désordre provient de lacunes de plomb. Enfin, l'existence de lacunes peut expliquer l'augmentation considérable de la conductivité ionique, détectée par Wojcik (1988) au voisinage de la transition de phase comme l'apparition d'un pic central dans nos expériences de diffusion de lumière.

Ces résultats indiquent l'existence d'un désordre qui semblerait être lié aux lacunes de plomb. De plus, la déviation de l'indice $n(T)$ par rapport à une loi linéaire apparaît 100°C au-dessus de la transition comme la diffusion quasi-élastique. Enfin, l'anisotropie de celle-ci est tout à fait en accord avec des plans de diffusion diffuse (110). En regroupant l'ensemble des résultats, on peut proposer l'interprétation suivante du mécanisme de la transition cubique-quadratique.

Dans la phase cubique, les lacunes de plomb sont distribuées aléatoirement à très haute température. Les ions de plomb sautent d'une lacune à l'autre avec une fréquence égale à ν_r . Il apparaît donc une fluctuation de moment

dipolaire liée à ce mouvement. Lorsque la température diminue, les lacunes se corrèlent peu à peu selon des directions $[110]$, tandis que leur fréquence diminue. C'est ce mouvement dû aux lacunes de plomb qui produit le pic central observé dans nos expériences. Ce déplacement du plomb dans les directions $\langle 110 \rangle$ produit une diminution de la force de recouvrement entre Pb et O selon ces mêmes directions (reliée au paramètre A_1 de notre modèle).

Par suite, le réseau cristallin cubique devient instable. Les ions de plomb et d'oxygène moins liés entre eux peuvent ainsi se déplacer dans des sens opposés.

A la transition, tandis que la fréquence du mode mou associé au mouvement du plomb par rapport au groupement (TiO_6) présente sa valeur la plus faible (environ 50 cm^{-1}), la fréquence de saut du plomb ν_r tend vers zéro. En même temps, la force S_r du relaxateur est maximale, puisque les mouvements de plomb sont parfaitement corrélés. Les sauts le long des directions $[011]$ et $[101]$ disparaissent, provoquant ainsi un déplacement des ions et une distorsion de la maille le long de la direction 001.

Au-dessous de la transition, le réseau quadratique se stabilise progressivement quand la température diminue. Les relaxations des lacunes dans les directions $[110]$ se font beaucoup plus lentes et peu à peu ne sont plus corrélées vers 400°C . Ceci est relié à la disparition du pic central. Les ions de plomb se fixant davantage sur leurs sites moyens, le mode de vibration $Pb/(TiO_6)$ voit sa fréquence augmenter puisque les constantes de forces sont plus élevées.

Cette stabilisation de la phase quadratique explique, à notre avis, l'inexistence de transition supplémentaire à basse température, contrairement à ce qui se passe pour $BaTiO_3$. Les deux phénomènes considérés, à savoir : saut de lacunes de plomb et mode mou de vibration, se gèlent tous les deux progressivement dans la phase quadratique quand la température diminue. Le mécanisme de la transition qui est proposé tient compte du fait que ces deux phénomènes sont très liés.

E-3 : PERSPECTIVES

Il serait intéressant de pouvoir confirmer la relation entre les lacunes de plomb et l'existence d'un pic central de diffusion au voisinage de la transition. Pour cela, il faudrait étudier plusieurs échantillons de PbTiO_3 avec une concentration de lacune contrôlée et d'autres cristaux avec des impuretés telles que La (en site Pb), Sn (en site Ti). Il reste d'autre part à préciser le rôle du plomb dans les propriétés optiques non linéaires de PbTiO_3 (avec ou sans impuretés).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- P.W.ANDERSON, "Fizika Dielectrikov", édité par
G.I.SKNAVI (Moscou: Akad.Navk.URSS) (1960)
- 2- G.A BARBOSA, A. CHAVES et S.P.S. PORTO
Solid State Commun. 11, 1053, (1972)
- 3- J.G.BERGMAN, G.R.CRANE et E.H.TURNER
J.Solid.stat.chem., 21, 127 (1977)
- 4- G.BURNS et B.A.SCOTT
Phys.Rev.B, 7, 3088 (1973)
- 5- G.BURNS et B.A.SCOTT
Phys.Rev.Lett., 25, 167 (1970)
- 6- W.COCHRAN
Adv.Phys., 9, 387 (1959)
- 7- W.COCHRAN
Adv.Phys., 10, 401 (1960)
- 8- R.A.COWLEY
Phys.rev.134, A981 (1964)
- 9- M.FONTANA
These , Metz (1985)

- 10- V.G.GAVRILYACHENKO, R.I.SPINKO, N.A. MARTUNENKO and
E.G. FESENKO
Sov.Phys.Solid State,12 (1970)
- 11- F. GERVAIS et H. AREND
Z, Phys. B 50, 17 (1983)
- 12- A.M.GLAZER et S.A.MABUD
Acta.Cryst.,B34,10.65 (1978)
- 13- D. KHATIB, G. KUGEL, L. GODEFROY
Phase transitions 9, 125 (1987)
- 14- W. KLEEMANN, F.J. SCHAFER et D. RYTZ
Phys. Rev. B (1986)
- 15- J. KOBAYASHI et R. UEDA
Phys. Rev. 99, 1900 (1955)
- 16- S.A MABUB et A.N. GLAZER
J.Appl.Cryst.,12,49 (1979)
- 17- G.GODEFROY , G.ORMANCEY ,P.JULLIEN ,W.OUSI BENOMAR
Y.SEMANOU
Proceedings of the 6th I.E.E.E Symposium on
Applications of Ferroelectrics (1986).
- 18- B.JANNOT These Doctorat d'etat
Universite de Dijon (1982)
- 19- D.KHATIB ,These,Dijon (1986)
- 20- M.B.KLEIN et R.N.SCHWARTZ
J.Opt.Soc.An.,B3,293 (1986)

- 21- J.KOBAYASHI,S.OKAMOTO,R.UEDA
Phys.Rev.B,103,830 (1956)
- 22- J.KOBAYASHI,Y.UESU,Y.SAKEMI
Phys.Rev.B ,28,3866 (1983)
- 23- G.E.KUGEL,H.MESLI et M.D.FONTANA
Phys.Rev.B ,37,5619 (1988)
- 24- Y.LUSPIN,J.L.SERVOIN et F.GERVAIS
J.Phys.C13,3761 (1980)
- 25- H. MESLI
thèse, Metz (1986)
- 26- R.MIGONI,H.BILZ et D.BAUERLE
Phys.Rev.Lett.,37,1155 (1976)
- 27- R.J.NELMES et W.F.KUHS
Solid State Comm.,54,721 (1985)
- 28- G.ORMANCEY ,P.JULLIEN ,W.OUSI BENOMAR ,Y.SEMANOU
et G.GODEFROY
Phase Transitions,9,135 (1987)
- 29- A.M. QUITTET,M.LAMBERT, M.D. FONTANAet
E. WIESENDANGER
C.R. Acad. Sci. Paris, 277, B 523 (1973)
- 30- C.RANDALL,D.BARKER,R.WHATMORE et P.GROVES
Cambridge Dielectrics Society Meeting (1987)
- 31- J.P. REMEIKA et A.M. GLASS
Mat. Res. Bull. vol. 5, 37 (1970)

- 32- J.F. SCOTT,
Phys. Rev. B4 , 1360 (1971)
- 33- S.SINGH, J.P.REMEIKA et J.R.POTOWICZ
Appl.Phys.Lett., 20, 135 (1972)
- 34- W.STIRLING
J.Phys.C5, 2711 (1972)
- 35- A.SCALABRIN, A.S.CHAVES, D.S.SHIM et SPS PORTO
Phys.Stat.Sol.B79, 731 (1977)
- 36- G.SHIRANE, J.D.AXE et J.HARADA
Phys.Rev.b, 2, 155 (1970)
- 37- Y. TOMINAGA, M. UDAGAWA, S. USHIODA, T. NAKAMURA
et H. URABE
Phys. Rev. B23, 1664 (1981)
- 38- Y. TOMINAGA et NAKAMURA
Solid State Commun. 19, 87 (1976)
- 39- N.E. TORNBERG et C.H. PERRY
The Journal of Chemical physics, 53 2946 (1970)
- 40- K.WOJCIK
6eme Conference Europeenne de Ferroelectricite
Poznan (1987)
- 41- K.WOJCIK
Communication privée (1988)