



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

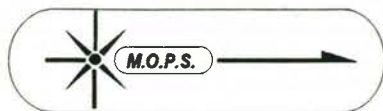
## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



**Laboratoire**  
**Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques**  
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides  
Université de Metz - SUPELEC

# THESE

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

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE  
OPTION PHYSIQUE

PAR

**El Ghalia BOUZIANE**

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE L'ORDRE  
POLAIRE ET DES TRANSITIONS DE PHASE DANS LES  
SOLUTIONS SOLIDES DE  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( KTN )**

Soutenue le Jeudi 7 Avril 1994 à 10<sup>h</sup>15, à l'amphithéâtre de Supelec  
Devant la commission d'examen :

M **W. KLEEMANN**, Professeur à l'Université de DUISBOURG,  
ALLEMAGNE ( Président )

M<sup>me</sup> **E. HUSSON**, Professeur à l'Université d'ORLEANS ( Rapporteur )

MM. **M. MAGLIONE**, Chargé de Recherches CNRS, DIJON ( Rapporteur )

**B. SALCE**, Ingénieur-physicien CENG, GRENOBLE ( Examineur )

**A. BULOUE**, Professeur à l'Université du MAINE ( Examineur )

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

VB 80410

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE  
Section Technopole  
Rue Marconi  
57070 METZ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE TECHNOPOLE - METZ -	
No Inv	19940635
Cote	S/M3 94/21
Loc.	Magasin
Cat	



**Laboratoire**  
**Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques**  
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides  
Université de Metz - SUPELEC

# THESE

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

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE  
OPTION PHYSIQUE

PAR

**El Ghalia BOUZIANE**

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE L'ORDRE  
POLAIRE ET DES TRANSITIONS DE PHASE DANS LES  
SOLUTIONS SOLIDES DE  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN)**

Soutenue le Jeudi 7 Avril 1994 à 10<sup>h</sup>15, à l'amphithéâtre de Supelec  
Devant la commission d'examen :

M **W. KLEEMANN**, Professeur à l'Université de DUISBOURG,  
ALLEMAGNE ( Président )

M<sup>me</sup> **E. HUSSON**, Professeur à l'Université d'ORLEANS ( Rapporteur )

MM. **M. MAGLIONE**, Chargé de Recherches CNRS, DIJON ( Rapporteur )

**B. SALCE**, Ingénieur-physicien CENG, GRENOBLE ( Examineur )

**A. BULOUE**, Professeur à l'Université du MAINE ( Examineur )

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

## **DEDICACES**

### ***A la mémoire de mes parents***

*Nulle dédicace ne saurait refléter mon admiration et ma profonde reconnaissance. Que Dieu leur accorde paix et clémence.*

### ***A ma tante et ma providence Saâdia***

*Par tes tendres encouragements et tes innombrables sacrifices, tu as su créer le climat affectueux propice à la poursuite de mes études. Je te dédie ce travail expression de ma profonde affection. Que Dieu te garde.*

### ***A mes frères Abdelhak, Hamid et Saïd***

*Vous m'avez entouré de votre aide matériel et morale pendant les moments les plus difficiles de ma vie. Vous trouverez ici l'expression de mon affection et ma profonde reconnaissance.*

### ***A mes soeurs Touria, Malika et Mouna***

*Vous m'avez comblé de bonheur et d'amour durant toute ma vie. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection.*

### ***A tous ceux qui me sont chers***

## **REMERCIEMENTS**

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Optiques à propriétés Spécifiques ( M.O.P.S ) du Centre Lorrain d'Optique et d' Electronique des Solides ( C.L.O.E.S ), laboratoire commun à l'Université de Metz et à l' Ecole Supérieure d' Electricité ( SUPELEC ), sous la direction de Monsieur **Marc FONTANA**.

**A Monsieur Marc FONTANA, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire M.O.P.S.**

Tu m'as accueilli avec sympathie et bienveillance, tu as voulu me conseiller et m'aider dans la réalisation de ce travail sans peine ni relâche. Qu'il me soit permis de t'exprimer ma profonde reconnaissance. Je te remercie également pour la confiance que tu m'as témoignée, pour les encouragements que tu m'as prodigués tout au long de ce travail. Que ta compétence et ta rigueur scientifique et expérimentale me servent d'exemples pour continuer mon chemin dans la recherche, qui ne fait que commencer.

**A Madame Elisabeth HUSSON, Professeur à l' Ecole Supérieure de l' Energie et des Matériaux ( Université d'Orléans ) et à Monsieur Mario MAGLIONE, Chargé de Recherches CNRS à l'Université de Bourgogne ( Dijon ).**

Avec beaucoup de bienveillance et malgré vos nombreuses obligations professionnelles, vous avez accepté la tâche ingrate de rapporteur. Veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance d'honorer de votre présence ce jury de thèse.

**A Monsieur Wolfgang KLEEMANN, Professeur à l'Université de Duisbourg venu de l'étranger**

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans votre collaboration précieuse et amicale. Vous me faites l'honneur de vous intéresser à ce travail. Qu'il me soit permis de vous exprimer ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements pour avoir accepté, malgré vos multiples tâches, d'honorer de votre présence ce jury de thèse. Je vous remercie également de m'avoir accueilli très chaleureusement lors de mon séjour en Allemagne.

**A Messieurs Bernard SALCE, Ingénieur - Physicien au C.E.N.G (Grenoble) et Alain BULOUE, Professeur à l'Université du Maine.**

Vous m'avez fait l'honneur de participer à la commission d'examen de ce mémoire. Je vous prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde reconnaissance et mes plus vifs remerciements.

**A Monsieur U. T. H6chli, Professeur à l' Ecole Polytechnique de Lausanne et Chef de service au Laboratoire IBM de Zurich ( Suisse )**

Vous m'avez fait l'honneur de vous intéresser à ce travail. Qu'il me soit permis de vous exprimer mes vifs remerciements pour les discussions enrichissantes que nous avons eues.

**A Messieurs C. CARABATOS et G. KUGEL, Professeurs à l'Université de Metz,**

Je tiens à vous exprimer mes sincères remerciements pour votre gentillesse et pour nos discussions fructueuses.

**A Monsieur D. DURAND, Professeur à L'Université de Metz et Directeur du Laboratoire C.L.O.E.S.**

Permettez - moi, à l'occasion de cette soutenance, de vous témoigner mon respect pour votre gentillesse et vos qualités professionnelles. Je vous remercie pour la lecture critique de ce manuscrit.

**A Messieurs P. BOURSON et M. AILLERIE, Maîtres de Conférence à l'Université de Metz**

Il m'est très agréable de vous témoigner mon admiration et ma profonde reconnaissance. En vous remerciant de votre aide efficace en informatique et de votre disponibilité.

**A ma Collègue et Amie Karima CHAH**

Je ne saurais oublier ton aide précieuse et ton soutien moral qui ne m'ont jamais fait défaut. Je voudrais que tu trouves ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon amitié. Je te souhaite une grande réussite.

**A Madame J. ZAYER, Secrétaire du Laboratoire et Monsieur J.C. PETIT, Technicien du Laboratoire**

Je vous remercie sincèrement pour votre gentillesse et l'aide que vous m'avez apportées.

**A tous mes Amis et Collègues du Laboratoire et en particulier J. P SALVESTRINI,  
H. HASSAN, L. FOUSSADIER, R. KREMER et W. FORTIN**

Mes plus vifs remerciements pour la chaleureuse ambiance que vous avez fait régner, pour votre gentillesse et votre aide précieuse que vous n'avez cessé de témoigner à mon égard. Ces facteurs m'ont été d'une valeur inestimable. Je vous souhaite à tous une grande réussite.

**Que tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail soient vivement remerciés.**



*Il faut commencer par le commencement.*

*et le commencement de tout, c'est le courage.*

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

## CHAPITRE 1 : Généralités et Résultats antérieurs

<b>A. Généralités.....</b>	<b>1</b>
1 ) Propriétés générales des systèmes $\text{KTaO}_3$ et $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .....	1
2 ) Diagramme de phase du système $\text{K Ta}_{1-x} \text{Nb}_x \text{O}_3$ .....	3
3 ) Domaines et parois de domaines.....	5
<b>B . Résultats antérieurs.....</b>	<b>8</b>
B. 1 Le composé $\text{KTaO}_3$ pur.....	8
B. 2 Le composé $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .....	18
<b>C . Le cadre de notre étude.....</b>	<b>31</b>

## CHAPITRE 2 : Etude du composé pur et dopé

### PREMIERE PARTIE

<b>A. Aspects expérimentaux.....</b>	<b>33</b>
A. 1. Diffusion Raman.....	33
A. 2. Dispositif expérimental.....	33
A. 3. Conditions expérimentales.....	34
A. 4. Echantillons.....	35

### DEUXIEME PARTIE : Résultats expérimentaux..... 37

<b>B. Le composé <math>\text{KTaO}_3</math> pur.....</b>	<b>38</b>
B. 1. Effet de la température.....	38
B. 2. Effet du champ électrique.....	44

B. 3 . Conclusion.....	45
<b>C. KTaO<sub>3</sub> dopé au niobium.....</b>	<b>46</b>
1. Description des spectres Raman en fonction de la température.....	46
2. Effet de la température sur les raies du second ordre.....	49
3. Analyse des raies du second ordre dans les cristaux dopés.....	49
4. Conclusion.....	58
<b>CHAPITRE 3 : Etude du composé KTa<sub>0.924</sub>Nb<sub>0.076</sub>O<sub>3</sub></b>	
<b>Partie A : Phénomène de diffraction et de transmission.....</b>	<b>60</b>
A. 1. Rappels.....	61
A. 2 . Diffraction de la lumière.....	62
A. 3. La transmission.....	73
<b>Partie B : Mesures diélectriques.....</b>	<b>76</b>
B. 1. Introduction.....	76
B. 2. Résultats expérimentaux.....	77
B.3. Discussion des résultats diélectriques.....	85
<b>Partie C : Résultats Raman obtenus sur KTa<sub>0.924</sub>Nb<sub>0.076</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>87</b>
C. 1. Description des spectres Raman.....	87
C. 2. Analyse des résultats Raman.....	99
C. 3. Discussion des résultats Raman.....	109
C. 4. Résumé et interprétation des résultats obtenus par les différentes techniques...	111
C. 5. Conclusion.....	112

## **CHAPITRE 4 : Le composé KTa<sub>0.98</sub>Nb<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub>**

<b>1 . Mesures de la lumière transmise à travers l'échantillon KTa<sub>0.98</sub>Nb<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>114</b>
<b>2 . Mesures de la diffusion Raman dans l'échantillon KTa<sub>0.98</sub>Nb<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>118</b>
<b>A . Etude en fonction de la température.....</b>	<b>118</b>
A. 1. Description des spectres Raman.....	118
A. 2. Analyse des résultats Raman.....	123
A. 3. Discussion des résultats .....	141

<b>B : Etude en fonction de la polarisation.....</b>	<b>144</b>
B. 1. Description des spectres Raman.....	144
B. 2. Analyse des résultats expérimentaux en fonction de la polarisation.....	150
B. 3. Discussion des résultats en fonction de la polarisation.....	155
B. 4. Conclusion.....	157

## **CHAPITRE 5 : Etude en fonction de la concentration en niobium**

<b>1. Exploitation des résultats Raman pour x = 4 % , 9 % et 11 % .....</b>	<b>160</b>
<b>2. Analyse des résultats en fonction de x.....</b>	<b>173</b>
<b>3. Interprétation des résultats en fonction de x.....</b>	<b>181</b>

## **CHAPITRE 6 : Etude des spectres Raman en fonction du champ électrique et de la concentration du niobium**

<b>A . <math>\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3</math> ( x = 0.02 ).....</b>	<b>188</b>
A . 1 . Description des spectres Raman en fonction du champ électrique.....	188
A . 2 . Analyse des résultats en fonction du champ électrique.....	190
<b>B . <math>\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3</math> ( x = 0.076 ).....</b>	<b>297</b>
B . 1 . Effet du champ électrique sur les spectres Raman.....	198
B . 2 . Analyse des résultats en fonction du champ électrique.....	203
<b>C. Conclusion.....</b>	<b>208</b>

## **CONCLUSIONS GENERALES**

## **REFERENCES**

\* \* \* \* \*

# **INTRODUCTION**

## AVANT PROPOS

Les oxydes ferroélectriques  $ABO_3$  de structure pérovskite ( ainsi nommée en raison de la pérovskite naturelle  $CaTiO_3$  présentant cette structure ) possèdent un intérêt pour leurs propriétés pyroélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques ( FE ) et électro-optiques.

L'origine microscopique de la ferroélectricité dans les composés  $ABO_3$  a été le sujet de plusieurs études théoriques et expérimentales, basée sur le fait que la ferroélectricité semble être inhabituelle dans les structures  $ABX_3$  (  $X = Cl, F$  ).

La question de la nature displacive ou ordre-désordre des transitions de phase ferroélectriques FE dans les cristaux pérovskites est toujours controversée.

Pendant plusieurs années, les transitions FE dans les cristaux  $ABO_3$  étaient considérées comme displacives et expliquées à l'aide du concept du mode mou ( Anderson 1960 et Cochran 1960, 1961 ). L'amollissement du mode transverse optique dans ces cristaux était avancé comme une preuve de la nature displacive des transitions. Des études sont qualitativement en désaccord avec cette image; en particulier la diffusion diffuse des rayons X sur  $BaTiO_3$  et  $KNbO_3$  ( Comes et al 1970 ) a révélé que les cristaux sont distordus même dans la phase paraélectrique PE. D'autres techniques ont montré qu'une transition purement displacive est incompatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Parmi ces oxydes ferroélectriques type  $ABO_3$ , nous nous intéressons particulièrement aux cristaux mixtes tantalate - niobate de potassium  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  ( notés généralement KTN ). Les propriétés ferroélectriques et électro - optiques du système KTN lui confèrent un grand intérêt pratique.

Les solutions solides de KTN constituent une substance modèle pour étudier les mécanismes de la ferroélectricité induite par les impuretés et l'origine des propriétés optiques non linéaires. Ces solutions solides font l'objet, actuellement, d'un intérêt en raison des fluctuations induites par l'impureté qui est responsable des transitions de phase.

La question qui est encore sérieusement discutée consiste à savoir si la phase polaire basse température est due au déplacement collectif spontané des ions en dessous de la température critique  $T_C$  ( transition displacive ), ou au gel du mouvement dipolaire induit par les impuretés ( transition vers un état vitreux ).

Afin de clarifier cette situation, nous avons entrepris une étude expérimentale et théorique centrée sur la spectroscopie Raman. Cette étude a pour but de contribuer à une meilleure connaissance de la nature des transitions de phase, des mécanismes transitionnels qui leur sont associés et du rôle des défauts.

On trouve dans le premier chapitre de ce mémoire, après un bref rappel concernant les propriétés du système  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  et les domaines ferroélectriques, une synthèse des résultats antérieurs sur le tantalate de potassium  $\text{KTaO}_3$  pur et sur les solutions solides KTN, puis une description des objectifs de notre étude et sa complémentarité par rapport aux travaux publiés précédemment.

Le chapitre 2 est composé de deux parties. Dans la première partie, nous présenterons brièvement la technique ( spectroscopie Raman ) et les conditions expérimentales utilisées. La deuxième partie sera consacrée à la présentation des résultats de diffusion Raman du second ordre obtenus sur les composés pur et dopés en fonction de la température et de la concentration de niobium.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude du cristal KTN (  $x = 0.076$  ). Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats les plus significatifs que nous avons obtenus en fonction de la température en utilisant différentes techniques expérimentales: la diffraction de lumière, la transmission de lumière, les mesures de la permittivité diélectrique, la diffusion inélastique et quasi-élastique de lumière (spectroscopie Raman).

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons les résultats de transmission de lumière et de la diffusion Raman en fonction de la température et de la polarisation de la lumière, obtenus sur un échantillon dilué KTN (  $x = 0.02$  ).

Le but du cinquième chapitre est de présenter une synthèse des résultats obtenus en fonction de la concentration  $x$  de niobium (  $2\% \leq x \leq 21\%$  ) et leur interprétation en terme de clusters polarisés ( îlots ferroélectriques autour de l'impureté ). Ces résultats seront comparés entre eux et confrontés à d'autres reportés récemment dans la littérature. Dans nos discussions, nous distinguerons le cas des cristaux dilués (  $x < 4\%$  ), et des cristaux concentrés (  $x \geq 4\%$  ).

Le chapitre 6 concernera l'étude du spectre Raman en fonction du champ électrique continu sous l'effet de la température obtenu dans KTN (  $x = 2\%$  et  $7.6\%$  ).

Ce mémoire s'achèvera par une conclusion générale reprenant les résultats essentiels et les perspectives ouvertes par ce travail.

*Le rôle de la physique mathématique est de bien poser les questions,  
ce n'est que l'expérience qui peut les résoudre.*

*Henri Poincaré*

## **CHAPITRE - 1**

# **GENERALITES ET RESULTATS ANTERIEURS**



## Introduction

Après un bref rappel de quelques notions fondamentales, nous exposons dans ce chapitre une sélection des résultats antérieurs reportés dans la littérature. Certaines études ont été effectuées simultanément à notre propre travail et seront présentées et discutées dans le chapitre 5.

### A ) Généralités

#### 1 ) Propriétés générales des systèmes $\text{KTaO}_3$ et $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

Les cristaux  $\text{KTaO}_3$  pur et ceux dopés ( KTN ) dans la phase haute température ( H.T ) appartiennent au groupe spatial cubique  $O_h^1 = P m3m$ . Ils sont donc paraélectriques et présentent la structure type pérovskite ( figure 1.1 ).

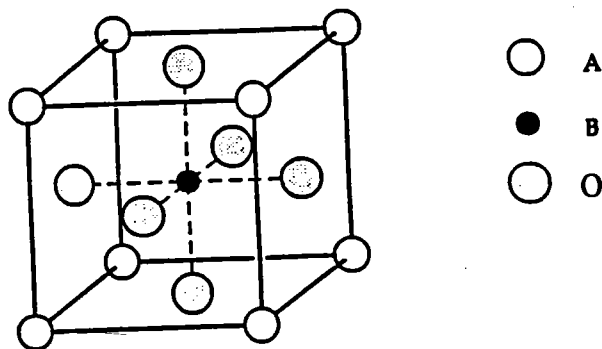
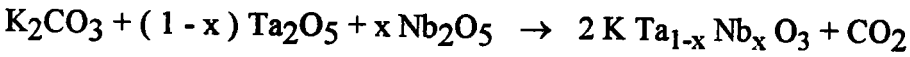


Figure 1.1 : Structure pérovskite d'un cristal  $\text{ABO}_3$ .

- A ( K ) est un ion métallique monovalent, placé au sommet d'un cube élémentaire.
- B ( Ta, Nb ) est un ion métallique pentavalent, placé au centre du cube.
- l'ion oxygène ( divalent ) est au centre des faces du cube.

Tandis que le composé  $\text{KTaO}_3$  pur ne subit pas de transition de phase jusqu'à la température 0 K, la substitution du tantale Ta par le niobium et le potassium K par le sodium Na ou le lithium Li, permet d'induire des transitions de phase et certaines propriétés particulières principalement ferroélectriques.

Les monocristaux KTN sont obtenus à partir du mélange stoechiométrique suivant (Rytz 1983, Rytz et Scheel 1982) :



x est la concentration de niobium.

En variant x, les propriétés peuvent être modulées entre celles des composés extrêmes  $\text{KNbO}_3$  et  $\text{KTaO}_3$ .

Le cristal  $\text{KNbO}_3$  (Shirane et al 1954) est un ferroélectrique qui présente la même séquence de transition de phase que  $\text{BaTiO}_3$  : cubique-quadratique (C - Q) à 703 K, quadratique-orthorhombique (Q - O) à 490 K et orthorhombique-rhomboédrique (O - R) à 210 K quand la température décroît. La figure 1.2 montre la succession des différentes phases en indiquant les déformations de la maille par rapport à la cellule cubique de départ ainsi que la réorientation de la polarisation spontanée. Toutes ces transitions de phase sont détectées par les anomalies de la constante diélectrique ( Shirane et al 1954 ).

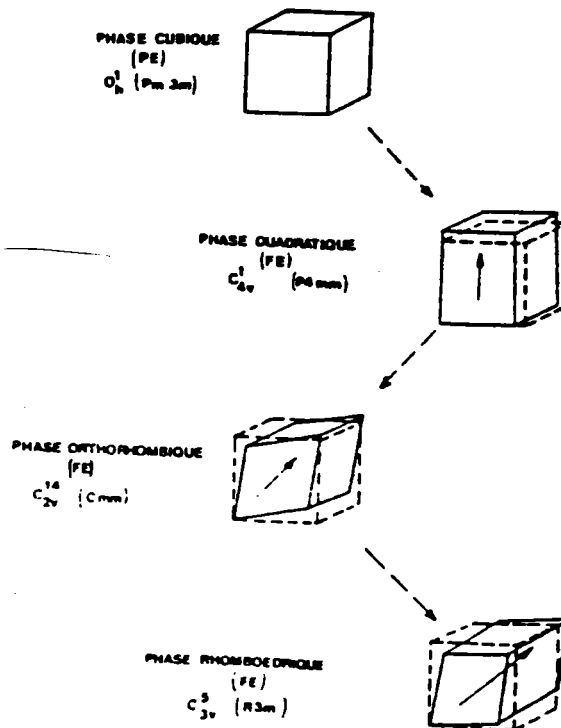


Figure 1.2 : Transformations de phase successives subies par  $\text{BaTiO}_3$  ( $\text{KNbO}_3$ ). Les distorsions de la maille sont présentées par rapport à la structure cubique de référence. Les flèches indiquent la direction de l'axe polaire dans chaque phase ferroélectrique.

La coexistence des deux mécanismes déplacement et ordre - désordre a été proposée par Fontana et al (1988) pour expliquer la nature de ces transitions de phase. D'autre part,  $\text{KTaO}_3$  pur est un ferroélectrique incipient avec une constante diélectrique qui augmente jusqu'à 4000 à 4 K ( Samara et Morosin 1973 ), mais la transition vers une phase ferroélectrique est supprimée par les fluctuations quantiques.

## 2 ) Diagramme de phase du système $\text{K Ta}_{1-x} \text{Nb}_x \text{O}_3$

La substitution progressive des ions Ta par les ions Nb entraîne des modifications majeures dans la séquence des transitions de phase structurales ( T.P.S ) du système KTN.

Le diagramme de phase des solutions solides de KTN ( $0 \leq x \leq 1$ ) est représenté sur la figure 1.3. Il a été obtenu à partir des mesures diélectriques et élastiques ( Triebwasser 1959, Höchli et al 1977, Höchli et Boatner 1979, Rytz et al 1980 et 1983 ).

Les cristaux faiblement dopés au Nb  $0.008 \leq x < 0.05$  présentent seulement une transition directe C - R, qui les différencie des cristaux à forte concentration présentant la même séquence de transition de phase que  $\text{KNbO}_3$  pur. La température de transition PE - FE ( C - Q ) pour  $x \geq 0.05$  varie linéairement en fonction de la concentration de niobium:  $T_C = 32 + 676 x$ . Pour des concentrations  $x_C \leq x < 0.05$ , la température de transition suit la loi empirique ( Höchli et al 1977 ) :  $T_C = 276 ( x - x_C )^{1/2}$ ;  $x_C = 0.008$  définit la limite quantique en dessous de laquelle le système reste en phase cubique paraélectrique.

L'ordre des transitions de phase change en fonction de x. La transition serait du premier ordre pour  $x > 30\%$ , mais du second ordre pour  $x \leq 30\%$  ( Kurtz 1966, Todd 1969 ).

Le diagramme de phase ( figure 1. 3 ) nous a servi de guide dans nos études expérimentales, mais nous étions toujours confrontés à la question de la concentration puisque généralement elle est déterminée à partir de  $T_C$  et de la lecture du diagramme de phase. On verra par la suite, la difficulté de définir  $T_C$  et les questions que pose le diagramme de phase ci dessous, établi à présent depuis un certain temps. Notre étude a permis entre autres de revoir le diagramme de phase à la lumière de nouveaux résultats.

## 3 ) Domaines et parois de domaines

L'apparition des domaines ferroélectriques, lors d'un changement de phase, est observée lorsque la polarisation spontanée  $P_S$  peut prendre des sens et directions différents.

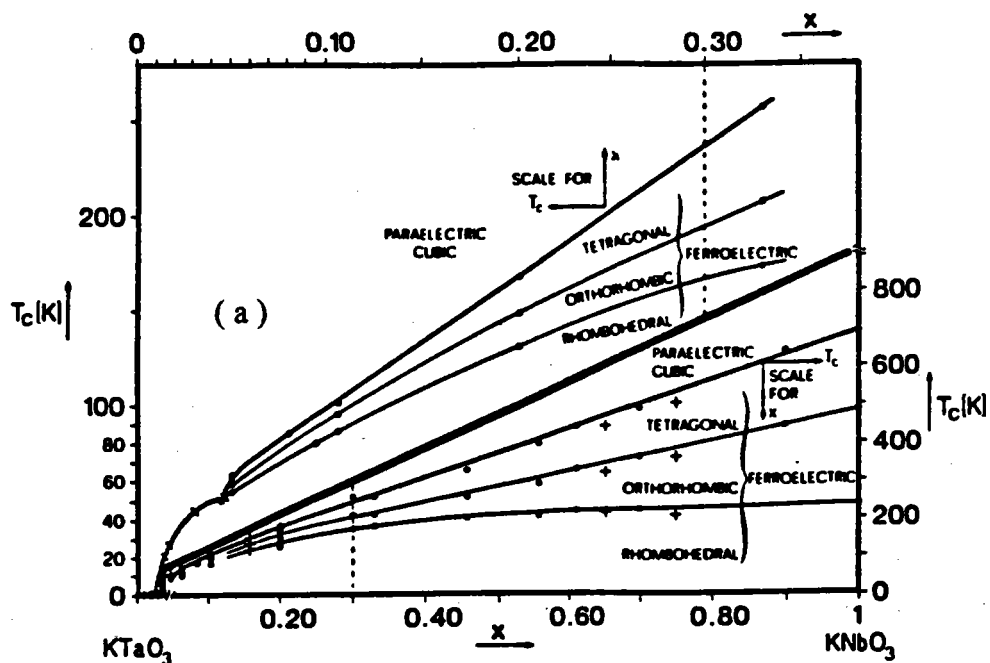


Figure 1.3. ( a ) : Diagramme de phase ferroélectrique complet des cristaux mixtes  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . Les points expérimentaux sont tirés de (  $\circ$  ) Triebwasser (1959), (  $\bullet$  ) Todd (1969), ( + ) Perry et al (1976), ( x ) Höchli et al (1977).

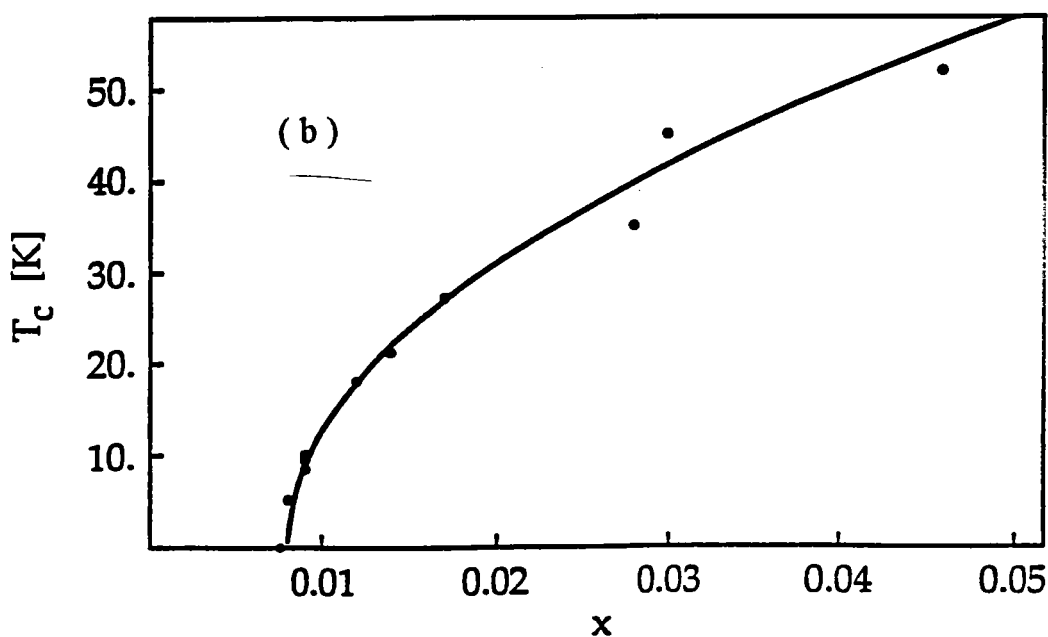


Figure 1.3 ( b ) : Diagramme de phase des cristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  à basses concentrations ( Höchli et al 1977, Rytz et al 1980, Rytz et al 1983). La courbe représente la relation  $T_c = 276\sqrt{x} - 0.008$ .

### 3.1 ) Domaines ferroélectriques

Quand on abaisse la température, les déformations successives de la phase cubique non polaire conduisent à d'autres phases qui appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse ( quadratique, orthorhombique et rhomboédrique ). Ces trois phases non cubiques sont polaires. L'axe ferroélectrique prend la direction de la déformation de la structure pérovskite dans chaque phase ( figure 1.2 ) :

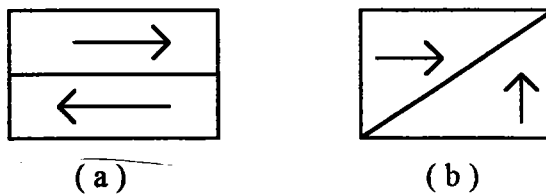
$\langle 001 \rangle$  dans la phase quadratique (  $P_s = P_0$  )

$\langle 011 \rangle$  dans la phase orthorhombique (  $P_s = P_0 / \sqrt{2}$  )

$\langle 111 \rangle$  dans la phase rhomboédrique (  $P_s = P_0 / \sqrt{3}$  )

$P_0$  est l'amplitude du moment dipolaire

Les régions d'une même polarisation constituant des domaines sont séparées par des zones minces, appelées parois de domaines. Les directions privilégiées de deux domaines adjacents sont placées à  $180^\circ$  ou à  $90^\circ$  l'une de l'autre. Le critère d'établissement d'une structure en domaine est la minimisation de l'énergie du cristal. Nous pouvons schématiser ces domaines de la façon suivante :



**Figure 1.4 :** ( a ) domaines à  $180^\circ$ , ( b ) domaines à  $90^\circ$ .  
La zone entre deux domaines est appelée mur ou paroi de domaine.

L'expérience montre que lorsqu'un cristal paraélectrique devient FE, par refroidissement au-dessous de la température de Curie, il se divise en domaines ferroélectriques. Les directions d'orientation possibles étant une des directions privilégiées d'axes cristallographiques.

Il y a 6 directions privilégiées dans la phase quadratique, 12 directions privilégiées dans la phase orthorhombique et 8 directions privilégiées dans la phase rhomboédrique ( Jona et Shirane 1962 ). Dans la phase orthorhombique, le cristal consiste généralement en un mélange de domaine avec différentes orientations de l'axe polaire. Janovec ( 1976 ) a trouvé pour les pérovskites orthorhombiques quatre angles différents :  $180^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  et  $60^\circ$ .

### 3.2 ) Parois de domaine

Les diverses études théoriques réalisées sur les domaines sont axées surtout sur la détermination de l'orientation de la paroi qui les sépare.

Fousek et Janovec ( 1969 ) et Sapriel ( 1975 ) ont développé une théorie qui permet de calculer l'orientation de la paroi de domaine et les différents types de paroi. Leur étude a été appliquée aux matériaux ferroélectriques (  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( KDP )) et ferroélastiques (  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  ). La première étude théorique importante du problème a été faite par Fousek et Janovec. Elle a été effectuée à partir des travaux de Zheludev et Shuvalov ( 1956 ) sur les ferroélectriques.

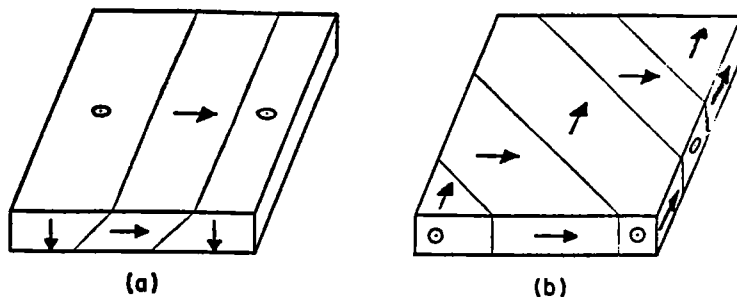
L'hypothèse de base pour leurs calculs est la suivante : la paroi de domaine correspond au plan de la phase paraélectrique contenant tous les vecteurs qui subissent une déformation égale dans chaque domaine après transition dans la phase ferroélectrique.

L'orientation du plan de la phase PE, qui deviendra la paroi de domaine dans la phase FE, peut être déterminée avec une assez bonne précision pour des déformations très petites ( environ  $10^{-3}$  ). Ils ont conclu, qu'en raison des déformations spontanées des cristaux FE dans leurs phases polaires, les domaines adjacents peuvent être séparés seulement par leurs plans de composition ( parois de domaine ).

Sapriel a développé sa théorie plutôt pour les matériaux ferroélastiques.

#### ◆ Orientation des parois

Sur la figure 1.5 sont représentés des domaines FE à  $90^\circ$  dans la phase quadratique de  $\text{BaTiO}_3$  ( Jona et Shirane 1962 ). Ce type de paroi, qui sépare les domaines polarisés perpendiculairement l'un de l'autre, est appelé paroi à  $90^\circ$ . Cette paroi est orientée suivant les plans  $\{110\}$  du cubique. La géométrie des domaines FE dans  $\text{BaTiO}_3$ , dans ses phases orthorhombique et rhomboédrique, était étudiée par Kay et Vousden ( 1949 ) et par Forsbergh ( 1949 ).



**Figure 1.5 :** Arrangement des domaines dans le plan  $(001)$  d'une lame de  $\text{BaTiO}_3$  quadratique. Les flèches représentent la direction de l'axe polaire. La surface de la lame montre : ( a ) domaine "a" entre deux domaines "c", ( b ) uniquement des domaines " a ".

Dans la phase orthorhombique, des parois à  $90^\circ$  sont parallèles aux plans  $\{001\}$  et des parois à  $60^\circ$  qui sont parallèles aux plans  $\{011\}$  du cubique.

Dans la phase rhomboédrique, les axes polaires des différents domaines sont inclinés approximativement de  $70^\circ$  l'un de l'autre. Les parois de domaine sont les plans  $\{100\}$ .

Dans  $\text{KNbO}_3$ , les structures en domaine sont identiques à celle de  $\text{BaTiO}_3$  dans la phase quadratique.

Deschmuk et Ingle ( 1971 ) ont montré l'existence des domaines dans la phase orthorhombique à  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $180^\circ$ . Wiesendanger ( 1973 ) a repris cette étude et a précisé l'orientation des parois des domaines à  $60^\circ$ . D'autre part, il décrit une structure mixte de domaines à  $60^\circ$  et  $90^\circ$  avec des parois brisées en forme de " S " fréquemment observées dans les cristaux.

Une étude détaillée des domaines ferroélectriques et des parois de domaines se trouvent dans les ouvrages de Jona et Shirane ( 1969 ) et Fatuzzo et Merz ( 1967 ).

## B . Résultats antérieurs

### B. 1 ) Le composé $\text{KTaO}_3$ pur

Puisque le but principal de notre travail est l'étude du rôle des défauts dans les systèmes mixtes  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( KTN ) et leur influence sur la séquence des transitions de phase, il est important de rappeler les principaux résultats obtenus sur le cristal  $\text{KTaO}_3$  " pur ", sur lequel sont basées les solutions solides ( KTN ).

Le tantalate de potassium  $\text{KTaO}_3$ , parfaitement pur, est un composé paraélectrique dans la phase haute température. Il est décrit comme un ferroélectrique naissant ( incipient ), car il présente des caractéristiques d'un ferroélectrique à l'approche d'une transition de phase virtuelle qui se produirait au dessous de 0 K. Le mode optique "mou", présent dans  $\text{KTaO}_3$  associé à ce comportement, a motivé les nombreux travaux..

L'évolution de la fréquence du mode TO au centre de zone de Brillouin (C Z)  $\omega_{\text{TO}}$  en fonction de la température a été déterminée par différentes techniques ( réflectivité infrarouge ( I R ) ( Miller et Spitzer 1963 ), diffusion Raman ( Fleury et Worlock 1967-1968, Yacoby 1977-1978, Prater et al 1981, Jandl et Grenier 1990, Uwe et Vogt 1986 ), diffusion hyper-Raman ( Vogt et Uwe 1984, Uwe et Vogt 1984 ), et diffusion des neutrons ( Shirane et al 1967, Axe et al 1970 )). Leurs résultats sont en accord et montrent une décroissance de  $\omega_{\text{TO}}$  jusqu'à  $18 \text{ cm}^{-1}$  quand la température est très proche de zéro.

En raison de la forte polarisabilité inhabituelle des ions dans ce système, la ferroélectricité peut être induite par application d'un champ électrique ( Fleury et Worlock 1967-1968 ), par une contrainte uniaxiale ( Uwe et Sakudo 1975 ), ou par une impureté, qui remplace les ions Ta ou K (Höchli et Boatner 1979, Prater et al 1981).

#### 1 ) Mesures Raman et hyper-Raman

Nilsen et Skinner ( 1967 ), Fleury et Worlock ( 1967-1968 ), Yacoby ( 1977-1978 ), Prater et al (1981), Uwe et al ( 1986 ), Jandl et Grenier ( 1990 ) ont étudié les spectres Raman dans  $\text{KTaO}_3$  " pur ". Les spectres hyper Raman ont été étudiés par Vogt et Uwe ( 1984 ). La diffusion Raman induite par champ électrique et la diffusion hyper Raman sont utilisées pour étudier la fréquence du mode TO (  $q = 0$  ) en fonction de la température.

Nilsen et Skinner ( 1967 ) ont réalisé des mesures de diffusion Raman sur  $\text{KTaO}_3$  entre 8 et 300 K ( figure 1.6 ). Ils ont attribué entièrement le spectre Raman intense au



processus de diffusion Raman du second ordre résultant de la combinaison des phonons dans toute la zone de Brillouin.

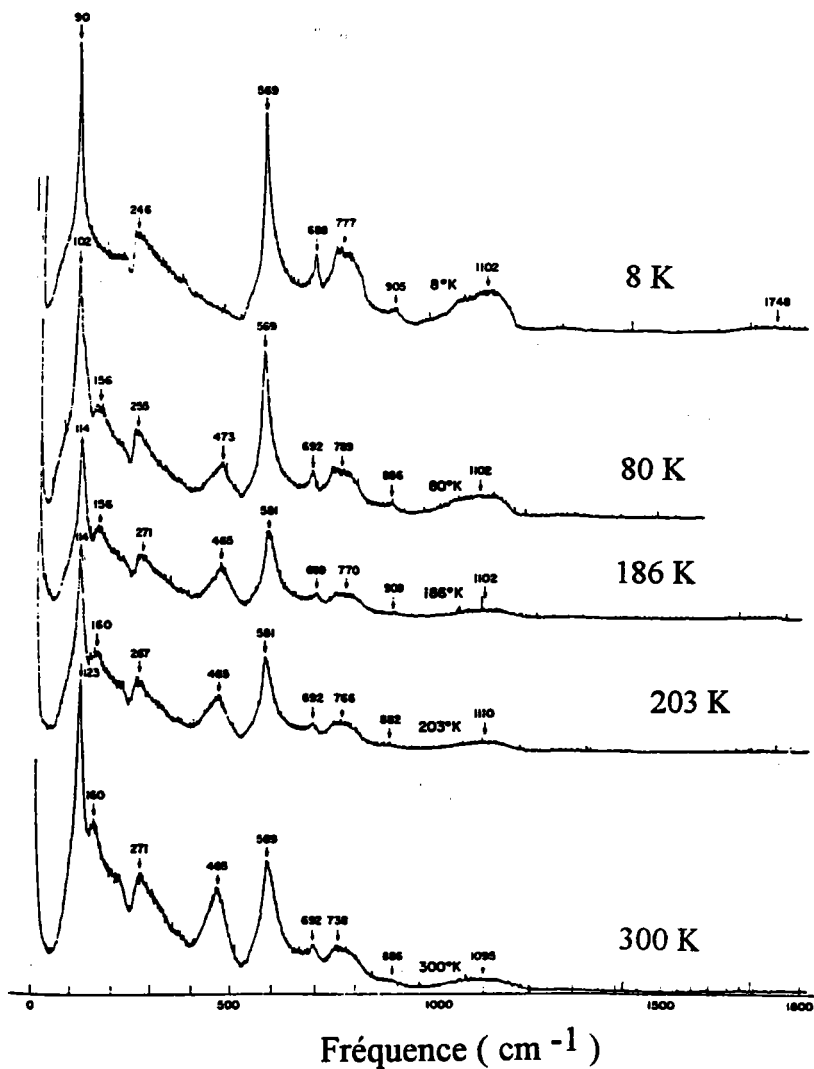
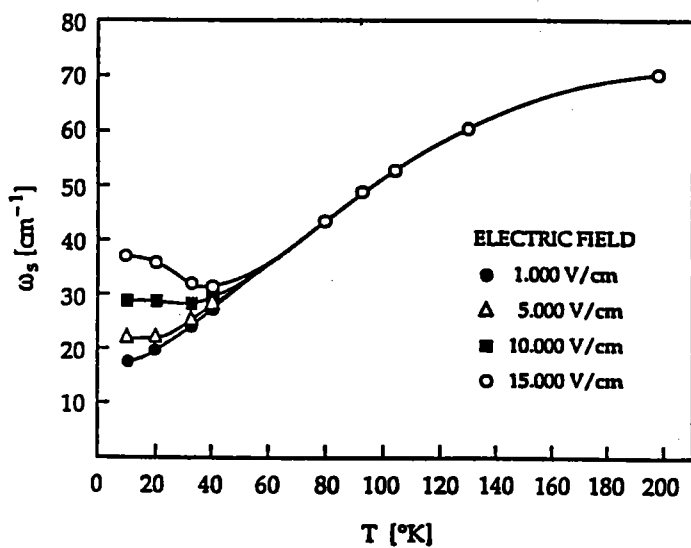


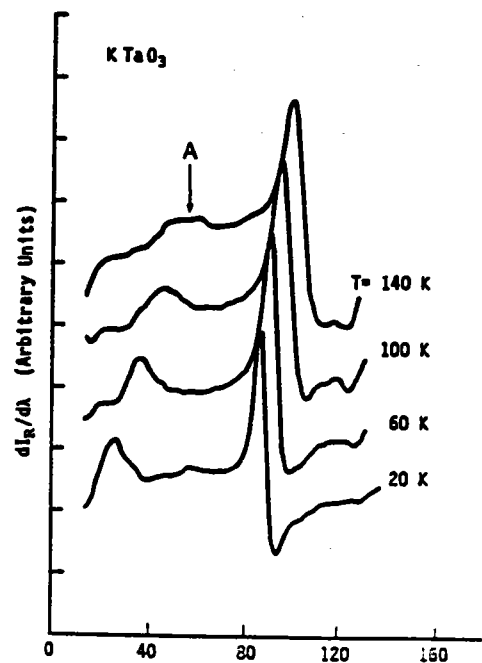
Figure 1.6 : Spectre Raman du second ordre en fonction de la température (Nilsen et Skinner 1967).

Fleury et Worlock ( 1967-1968 ) ont induit la diffusion Raman du premier ordre dans  $\text{KTaO}_3$  pur par application d'un champ électrique  $E$  ( $1 \leq E \leq 15 \text{ kV cm}^{-1}$ ), qui brise la symétrie cristalline à l'échelle macroscopique ( $O_h \rightarrow C_{4v}$ ), et rend tous les phonons du premier ordre actifs en Raman. Ils ont étudié les spectres entre 8 et 300 K, en présence du champ  $E$  et particulièrement le comportement du mode mou, qui diminue en fréquence lorsque la température décroît ( figure 1.7 ( a )). Au-dessus de 50 K,  $E$  n'a aucun effet sur  $\omega_{\text{TO}}$ . A basse température ( $T < 50 \text{ K}$ ), on remarque que pour une température donnée,  $\omega_{\text{TO}}$  augmente quand  $E$  croît.

Yacoby ( 1977 ), a montré l'existence des micro distorsions dans le composé pur  $\text{KTaO}_3$  (contenant moins de 0.1% de lithium) par des mesures des spectres Raman différentiels ( $\frac{dI_R}{d\lambda}$  en fonction de la fréquence ). La figure 1.7 ( b ) montre un pic noté A qui s'amollit rapidement quand la température diminue. Yacoby a comparé les fréquences de cette raie avec celle du mode mou mesurée par application d'un champ électrique, il a trouvé qu'elles sont proches. Il conclut que le cristal contient des régions non centrosymétriques. Par suite, il a attribué la structure à une densité d'état de phonon provenant de la branche molle  $\text{TO}_1$ . En 1978, Yacoby a conclu que les diffusions inattendues dans le spectre Raman de  $\text{KTaO}_3$ , révélatrices des microrégions ferroélectriques, sont induites par l'impureté.



( a )



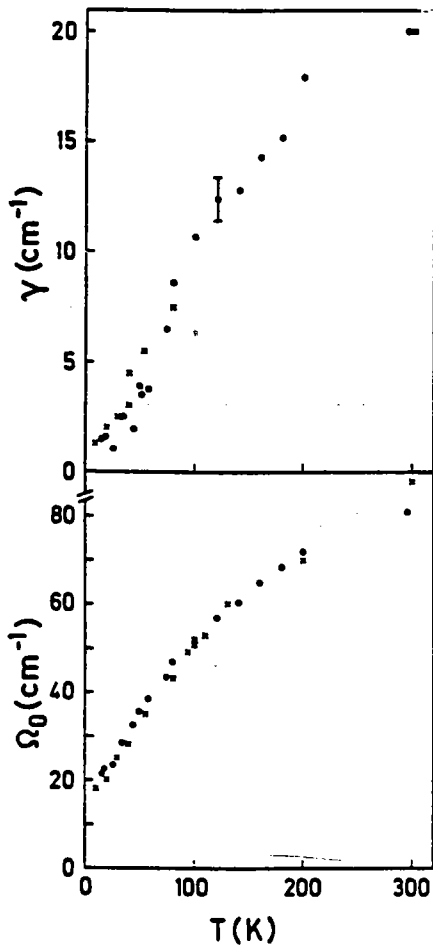
( b )

Figure 1.7 ( a ) : Abaissement de la fréquence de vibration du mode mou en fonction de la température dans un cristal  $\text{KTaO}_3$  ( Fleury et Worlock 1968 ).

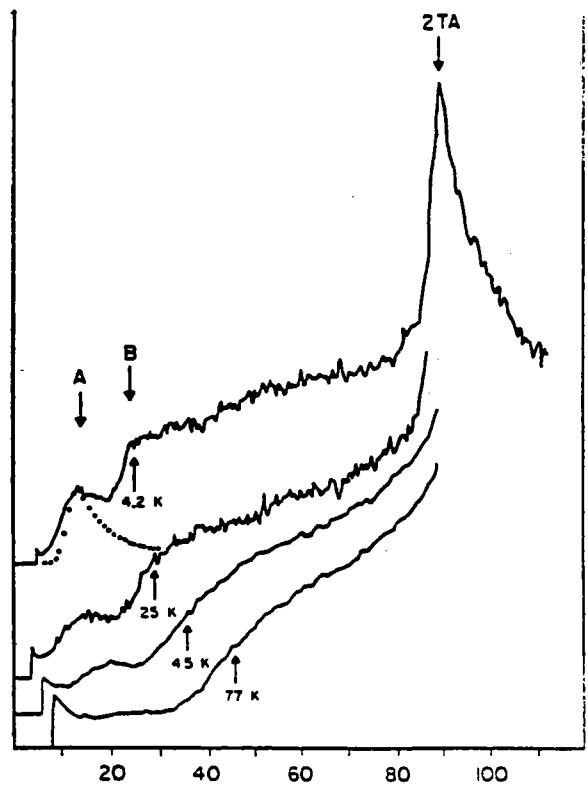
Figure 1.7 ( b ) : Spectre Raman différentiel de  $\text{KTaO}_3$  ( Yacoby 1977 ).

Prater et al (1981) ont détecté deux épaulements dans le spectre Raman de  $\text{KTaO}_3$  (figure 1.8), en dessous de la raie du second ordre  $2 \text{TA}$ . Ils les ont attribués à une diffusion Raman du 1<sup>er</sup> ordre provoquée par un désordre intrinsèque à l'échantillon ou par des impuretés résiduelles présentes même dans les cristaux purs.

La variation du mode mou TO en fonction de la température a aussi été étudiée par Vogt et Uwe (1984), Uwe et Vogt (1984) en utilisant la diffusion hyper Raman, qui permet d'obtenir avec précision les fréquences et les largeurs de tous les phonons optiques à  $q = 0$ . La figure 1.9 représente la fréquence et la largeur du mode mou en fonction de la température. Un excellent accord est trouvé entre leurs résultats et ceux de Fleury et Worlock (1968).



**Figure 1.9 :** Evolution en fonction de la température de la fréquence et de la largeur du mode mou ( $q = 0$ ). • Vogt et Uwe (1984), × Fleury et Worlock (1968).

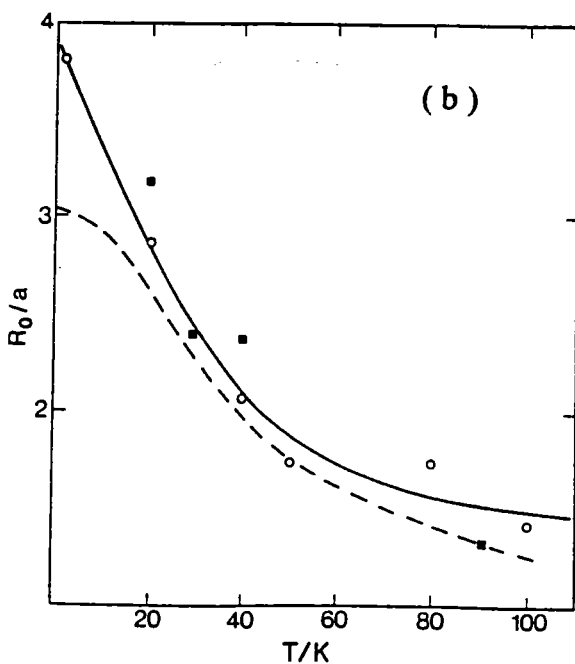
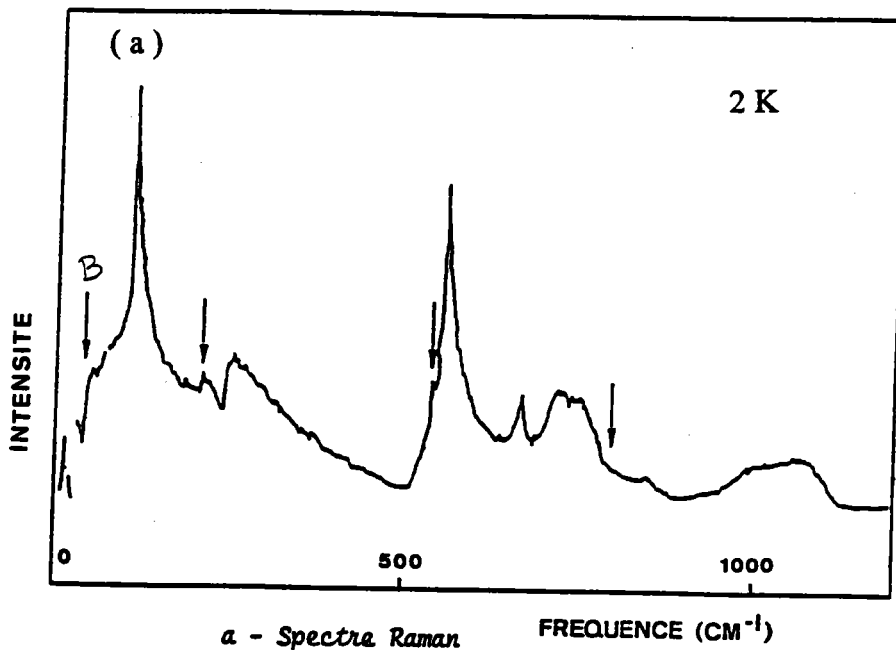


**Figure 1.8 :** Spectre de diffusion Raman de  $\text{KTaO}_3$  (Prater et al 1981). Les flèches indiquent les fréquences des phonons centre de zone.

Une étude de diffusion Raman dans  $\text{KTaO}_3$  a été faite par Uwe et al (1986) (figure 1.10). Afin d'expliquer la présence des raies du 1<sup>er</sup> ordre dans le spectre Raman,

ils ont introduit le concept des microrégions ferroélectriques (dus à la présence des défauts) dans lesquelles la symétrie macroscopique du cristal était brisée, sans pour autant de définir la nature de ces impuretés.

Les analyses des expériences présentées par Uwe et al (1986) démontrent que  $\text{KTaO}_3$  présente des régions distordues entourant des douzaines de cellules unitaires. La taille de ces microrégions augmente remarquablement quand la température diminue.



**Figure 1.10 :** (a) Diffusion Raman du 1<sup>er</sup> ordre (indiquée par des flèches) dans  $\text{KTaO}_3$ . (b) Variation de la taille d'une microrégion avec la température ( d'après Uwe et al 1986).

La mesure de l'intensité de la diffusion hyper-Raman, en fonction de la température et en fonction de la géométrie de la polarisation ( Vogt (1990)), indique la présence des régions microscopiques de symétrie non cubique dans le cristal pur. La taille des microrégions distordues est déterminée à l'aide de l'intensité de la diffusion hyper-Rayleigh. Ses résultats étaient en bon accord avec ceux obtenus par Uwe et al ( 1986 ). L'origine était interprétée soit par la présence d'impureté résiduelle soit par la relaxation des ions tantale dans un double puits de potentiel ( les ions Ta sont décentrés ).

Plus récemment, Vogt (1991) a fait une comparaison entre les mesures Raman et hyper-Raman. Il a interprété les résultats en terme de clusters polarisés, provoqués par des défauts quasi-statiques de type champ local aléatoire, ou par les distorsions du réseau quasi-statiques autour du défaut et qui sont considérées comme les sources des mécanismes du couplage entre phonons acoustiques et phonons optiques. D'après ses travaux,  $\text{KTaO}_3$  peut être traité comme un cristal parfait légèrement perturbé par les champs locaux aléatoires dus aux défauts inévitables.

Jandl et Grenier ( 1990 ), par étude des spectres Raman et de fluorescence sur  $\text{KTaO}_3$ , ont montré que les lacunes d'oxygène ayant les ions  $\text{Ta}^{5+}$  dans leur voisinage sont à l'origine des microdomaines ferroélectrique de symétrie non cubique.

## 2 ) Mesures neutroniques

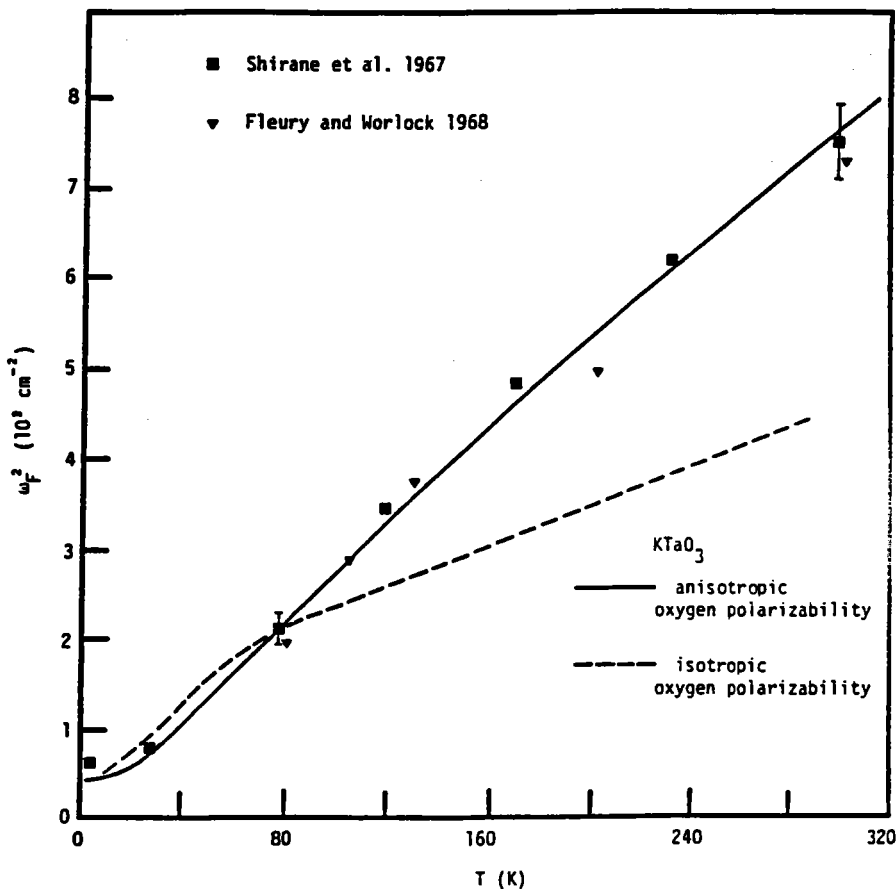
Shirane et al ( 1967 ) ont étudié les courbes de dispersion des phonons dans  $\text{KTaO}_3$  en utilisant la technique de la diffusion de neutrons. Leur étude était focalisée particulièrement sur le comportement de l'énergie du mode optique à  $q = 0$  en fonction de la température entre 4 et 295 K. Les résultats sont regroupés sur le tableau 1.1. La fréquence du mode mou à l'ambiante est en bon accord avec les mesures IR de Miller et Spitzer ( 1963 ).

T ( K )	295	230	170	120	77	40	28	15	10	4
$\omega_{\text{TO1}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) à $q = 0$	86.3	78.2	69.35	58.87	45.97	33.87	29	24.2	25.8	25

**Tableau 1.1** : Fréquence du phonon mou en  $q = 0$  ( d'après Shirane et al 1967 )

Une étude attentive de la dispersion des phonons TA et des phonons TO basse fréquence dans  $\text{KTaO}_3$  a été menée par Axe et al ( 1970 ). Les mesures de la diffusion des neutrons ont montré que, dans la direction  $[100]$ , les fréquences du mode TO et du mode TA présentent une forte variation en fonction de la température. Ils ont suggéré que ces phénomènes résultent d'un couplage quasi-harmonique entre ces deux modes.

Pour expliquer l'amollissement du mode mou dans  $\text{KTaO}_3$ , Migoni et al ( 1976-1977 ) ont tenu compte du rôle particulier de l'ion oxygène. Dans un modèle de la coquille qui ressemble à celui de Cowley ( 1964 ) et Stirling ( 1972 ), ils ont introduit un paramètre de couplage anharmonique entre le coeur et la coquille de l'ion oxygène dans la direction des ions tantale. Ce modèle reproduit convenablement la dépendance en température du mode mou FE ( figure 1.11 ). Migoni et al ont montré que l'anisotropie de la polarisabilité non linéaire de l'oxygène explique la forte diffusion Raman du second ordre et l'apparition de la ferroélectricité. L'origine microscopique de cette anisotropie est due à la forte hybridation entre les états p de l'oxygène et les états d de l'ion Ta.



**Figure 1.11** : Dépendance en température du mode mou ferroélectrique pour  $\text{KTaO}_3$ . Les résultats expérimentaux sont manifestement mieux reproduits si on tient compte de l'anisotropie de la polarisabilité de l'oxygène ( d'après Migoni et al 1976 ).

### 3 ) Réflectivité infra - rouge

La réflectivité infra-rouge à l'ambiante a été mesurée par Miller et Spitzer ( 1963 ) sur un monocristal de  $\text{KTaO}_3$ . Les résultats sont analysés par la relation de Kramers-Kronig et par la théorie classique de la dispersion. Les trois vibrations fondamentales actives en infra-rouge  $\text{TO}_1$  ( $85 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{TO}_2$  ( $199 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{TO}_4$  ( $549 \text{ cm}^{-1}$ ) sont bien observées. D'autres mesures I R sur  $\text{KTaO}_3$  ont été effectuées par Perry et McNelly ( 1967 ).

Les résultats obtenus par différentes techniques sont regroupés sur le tableau I. 2.

Modes	1	2	2	3	4	5	6	T
$\text{TO}_1$	85	88	88	85		81	86.3	300 K 295 K 10 K
$\text{LO}_1$	196		184		184	185		300 K
$\text{TO}_2$	199	199	199	198	198	199		300 K 10 K
$\text{LO}_2$						279		300 K
$\text{TO}_3$						279		300 K
$\text{LO}_3$	435		421			422		300 K
$\text{TO}_4$	549	550	547	556	544	546		300 K 10 K
$\text{LO}_4$	910		838		829	826		300 K

**Tableau 1.2** : Fréquence en  $\text{cm}^{-1}$  des modes de vibration de  $\text{KTaO}_3$  au centre de la zone de Brillouin, mesurée par différentes techniques.

- ( 1 ) : Miller et Spitzer ( 1963 ) : infra-rouge
- ( 2 ) : Perry et Mc Nelly ( 1967 ) : infra-rouge
- ( 3 ) : Fleury et Worlock ( 1968 ) : diffusion Raman induite par champ électrique
- ( 4 ) : Uwe et al ( 1968 ) : diffusion Raman induite par une contrainte uniaxiale
- ( 5 ) : Vogt et Uwe ( 1984 ) : diffusion hyper - Raman
- ( 6 ) : Shirane et al ( 1967 ) : diffusion de neutrons

### 4 ) Les mesures diélectriques

Des mesures de la permittivité diélectrique ont été effectuées sur  $\text{KTaO}_3$  "pur" ( Rytz 1983, Maglione et al 1987 , Daudin et al 1990 ).

Rytz ( 1983 ) a rassemblé l'ensemble des résultats obtenus par différents chercheurs où il a montré la grande divergence dans les valeurs de  $\epsilon'_{\max}$  ( 2450 - 35000 ). Cette diversité est attribuée à la méthode de croissance et de préparation des échantillons  $\text{KTaO}_3$  ( effet d'impureté ). La constante diélectrique augmente quand la température diminue sans présenter d'anomalie ( pas de maximum ), mais tend vers une valeur maximale quand la température s'approche de 0 K. L'instabilité du réseau  $\text{KTaO}_3$  à basse température est bien décrite par la croissance de la susceptibilité diélectrique lorsqu'on abaisse la température.

Il est possible de déstabiliser la phase paraélectrique à basse température du  $\text{KTaO}_3$  et de provoquer une phase ferroélectrique en appliquant une pression uniaxiale ( Uwe et Sakudo 1975 ). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure ( 1.12 ), qui indique que  $\epsilon'$  à un pic à  $T = 4.2$  K.

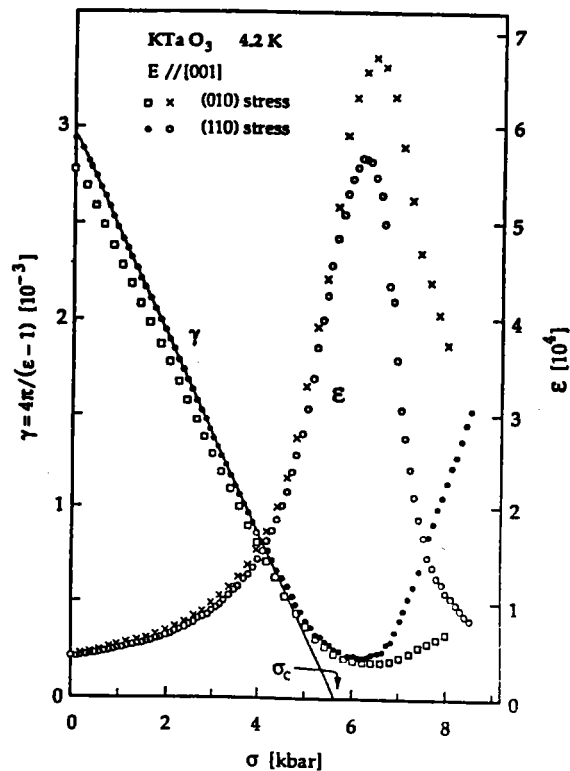


Figure 1.12 : Constante diélectrique et inverse de la susceptibilité en fonction d'une pression uniaxiale appliquée à un cristal  $\text{KTaO}_3$  ( $E // [001]$ , contrainte  $\sigma \perp (010)$  ou  $(110)$  ( d'après Uwe et Sakudo 1975 ).

Les résultats obtenus par Maglione et al (1987) ont montré l'existence d'une relaxation monodispersive type Debye dans  $\text{KTaO}_3$  pur avec un temps de relaxation  $\tau \sim 10^{-8}$  s.

Daudin et al ( 1990 ) ont étudié la constante diélectrique complexe et la conductivité thermique  $K(T)$  sur plusieurs cristaux non dopés. Ils ont suggéré que la diffusion des phonons autour de 6 K observée en  $K(T)$ , et le pic des pertes diélectriques vu autour de 30 K ( 1 kHz ) dans les mesures diélectriques ont la même origine. Il existerait dans les composés non dopés un défaut diélectrique actif dont l'origine n'est pas le niobium.



## 5 ) Résonance magnétique nucléaire

Les mesures RMN effectuées récemment par Rod et al ( 1988 ) avaient pour but de localiser la position du tantale dans les échantillons non dopés. Ils ont constaté que les ions Ta se trouvent dans un environnement de symétrie non cubique sur une échelle de temps supérieure à  $10^{-7}$  s. Ces résultats confirment les conclusions de Maglione et al (1987).

## 6 ) Conclusion

Plusieurs concepts: clusters polarisés ( Höchli et al 1979 ), microrégions ferroélectriques ou microdomaines ( Uwe et al 1986 ),...etc, ont été utilisés pour expliquer les structures anormales dans les spectres de diffusion de la lumière : particulièrement l'apparition des raies Raman du premier ordre normalement interdites par l'existence d'un centre de symétrie dans la structure de  $\text{KTaO}_3$ .

Le désordre dans le composé  $\text{KTaO}_3$  était invoqué dans l'interprétation des phénomènes observés dans les mesures optiques ( Raman et hyper Raman ). En effet, l'ensemble de ces mesures a mis en évidence l'existence des microrégions ferroélectriques dans lesquelles la symétrie cubique est brisée. L'hypothèse la plus avancée dans ce domaine pour expliquer l'origine de ces microrégions était la présence des impuretés résiduelles dont l'origine n'est pas encore définie.

D'autres chercheurs ont suggéré l'interaction entre phonon acoustique ( TA ) et phonon optique ( TO ) pour expliquer les anomalies observées lors des mesures neutroniques. Le couplage entre le mode TA et le mode TO dans  $\text{KTaO}_3$  était bien établi par Shirane et al ( 1967 ), Axe et al ( 1970 ).

## B. 2 ) $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

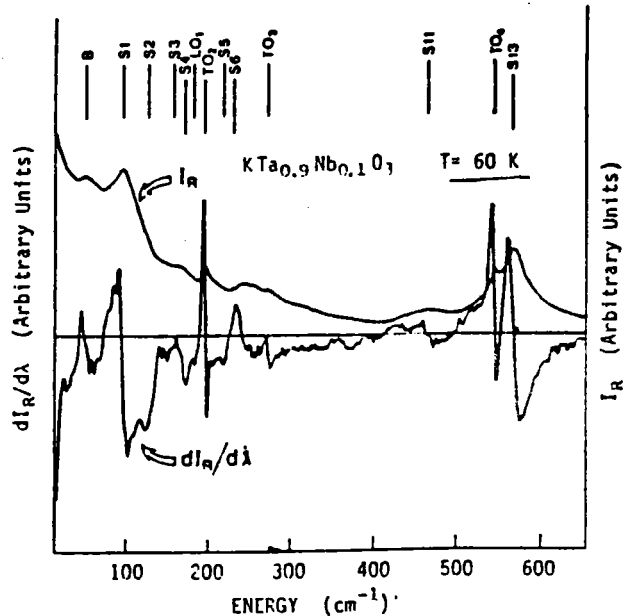
Dans un premier temps, nous présentons des études par différentes techniques sur le composé KTN dilué et plus loin, quelques résultats obtenus sur le système fortement concentré.

### a ) Cristaux dilués

#### 1) Mesures Raman et hyper-Raman

Yacoby (1978) a étudié en fonction de la température la diffusion Raman différentielle sur un échantillon KTN avec  $x = 0.06$ . Il a observé dans la phase PE ( $T > T_c \sim 52 \text{ K}$ ) des raies situées à  $184 \text{ cm}^{-1}$ ,  $200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $280 \text{ cm}^{-1}$  et  $546 \text{ cm}^{-1}$  ( figure 1.13 ). Ces raies ont été attribuées aux diffusions Raman du 1<sup>er</sup> ordre au centre de zone:  $\text{LO}_1$ ,  $\text{TO}_2$ ,  $\text{TO}_3$  et  $\text{TO}_4$ . Yacoby estime que la raie B détectée à basse fréquence ne correspond pas au mode mou. D'après l'auteur, ces diffusions sont dues aux fluctuations ou aux microdistorsions non centrosymétriques avec une longueur de corrélation qui s'étend à plusieurs cellules élémentaires et ne peuvent résulter ni d'un désordre inhérent ni d'une diffusion induite par l'impureté.

Figure 1.13 : Spectre Raman ordinaire ( $I_R$ ) et dérivé ( $\frac{dI_R}{d\lambda}$ ) à  $T = 60 \text{ K}$  pour  $\text{KTa}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_3$ . Les raies marquées par S correspondent aux diffusions Raman du second ordre. Les structures Raman du premier ordre sont indiquées par le symbole de la branche correspondante ( d'après Yacoby 1978 ).



En 1981, Prater et al ont effectué des mesures de dépolarisation optique et de diffusion inélastique de lumière sur des monocristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  faiblement dopés au niobium ( $x \leq 0.05$ ). D'après leurs travaux, les diffusions Raman observées dans la phase PE de tous les échantillons ( y compris  $\text{KTaO}_3$  pur ) sont induites par le désordre intrinsèque et sont attribuées à la diffusion Raman du 1<sup>er</sup> ordre centre de zone. Ils ont

conclu que l'impureté Nb n'est pas une contribution majeure du mécanisme du désordre brisant la symétrie du réseau, et qu'elle n'est ni un défaut gelé ni relaxant lentement comme discuté par Halperin et Varma (1976). Ces conclusions sont en désaccord avec celles de Yacoby (1978) et Kugel et al (1988).

Prater et al (1981) sont en faveur d'une phase ferroélectrique à basse température pour  $0.008 \leq x \leq 0.05$  et ont indiqué que leurs mesures Raman sont compatibles avec la symétrie rhomboédrique. A leur avis, la transition induite par les ions Nb est une transition de phase classique, de nature displacive dominée par le mode mou.

Des expériences de diffusion hyper-Raman, réalisées sur des cristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 2\%$ ) dans la phase cubique, ont permis à Kugel et al (1984) d'étudier l'évolution du mode mou basse fréquence en fonction de la température dans la phase cubique ( $T_c \leq T \leq 300\text{ K}$ ) (figure 1.14). Grâce aux mesures de la génération de seconde harmonique (SHG) sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 1.2\%$  et  $2\%$  (figure 1.15), ils ont mis en évidence l'existence d'une transition de phase PE - FE avec un ordre à longue portée à basse température ( $T < T_c$ ). La nature de la transition est considérée comme displacive.

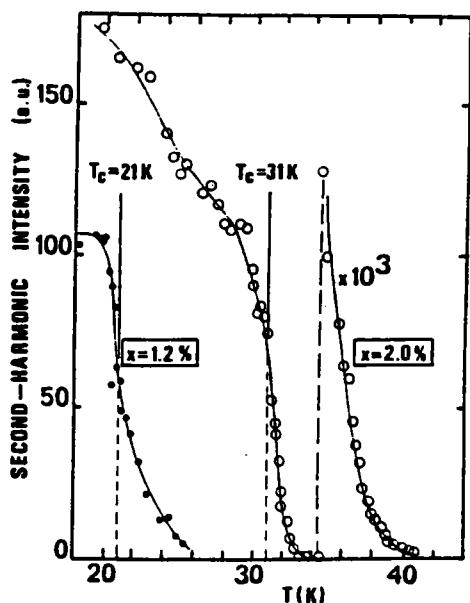


Figure 1.15 : L'intensité de la génération de seconde harmonique en fonction de la température dans KTN ( $x=1.2\%$  et  $2\%$ ).

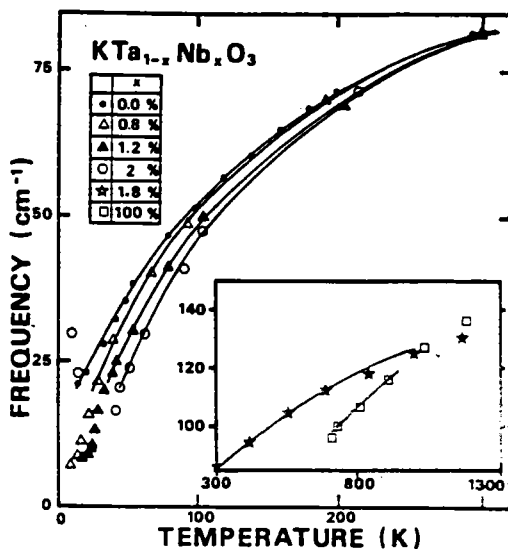


Figure 1.14 : La dépendance en température de la fréquence du mode mou dans  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . Les traits continus sont les résultats obtenus avec le modèle de Migoni et al (1976). (d'après Kugel et al 1984).

Cette conclusion ne soutient pas le modèle de Samara ( 1984 ), mais elle est cohérente avec celle de Prater et al ( 1981 ). Le comportement dynamique des cristaux étudiés (Kugel et al 1985) était décrit dans le cadre d'un modèle de la coquille construit par Migoni et al (1976). Les spectres Raman étudiés dans la phase cubique par Kugel et al (1988) ne montrent aucune diffusion induite par le désordre. De ce fait ils ont suggéré que les ions  $\text{Nb}^{5+}$  se trouvent dans des positions centrées au dessus de  $T_C$ . Les études des spectres ont servi principalement à valider le modèle de la ferroélectricité établi par Migoni et al (1976). Contrairement à Prater et al (1981), Kugel et al (1988) suggèrent que l'épaulement, qui apparaît dans la phase cubique du côté basse fréquence du pic 2TA (X), est une diffusion Raman du second ordre; elle correspond au processus de combinaison impliquant le mode ferroélectrique  $\text{TO}_1$  et le mode transverse acoustique TA.

Dans une étude Raman sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0.9 \%$ , Uwe et al ( 1986 ) sont arrivés à la même conclusion que Prater et al ( 1981 ). Uwe et al, ont observé une diffusion induite par le désordre dû aux microrégions ferroélectriques. Ils ont suggéré que la température de transition  $T_C$  devrait correspondre au recouvrement de ces microrégions dont l'origine n'est pas nécessairement liée à la présence du niobium.

En combinant les résultats de la diffusion inélastique de la lumière étudiée entre 1.8 K et 25 K et ceux de la relaxation diélectrique sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0.009$ , Lyons et al (1986) ont mis en évidence un régime dynamique coopératif suggérant une transition vers un état de verre dipolaire à la température 3 K. Selon les auteurs, l'observation du mode mou en dessous de 14 K, attribuée à la diffusion Raman du 1<sup>er</sup> ordre, est due aux distorsions qui brisent la symétrie. Ils ont conclu que le déplacement dominant du Nb à basses températures est suivant la direction [111] ; Ce qui est en accord avec les résultats RMN ( Van der Klink et al 1986 ) et EXAFS ( Hanske-Petitpierre 1986 ).

Récemment, Toulouse et al ( 1992 ) ont étudié la diffusion Raman, la constante diélectrique  $\epsilon$  et la polarisation spontanée sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (  $x = 1.2 \%$  ). Ils ont conclu que les résultats sont en désaccord avec le modèle de verre dipolaire mais plutôt en faveur de l'existence d'un ordre FE à longue portée. Néanmoins, une dispersion diélectrique observée, marque la coexistence d'un certain degré du désordre orientationnel avec un ordre ferroélectrique à longue distance. Ces conclusions sont contradictoires avec d'autres mesures Raman et neutroniques sur le même cristal ( Chou et al 1990 ) et ( Lyons et al 1991 ) à partir desquelles, les divers auteurs ont proposé que la transition se fasse vers un état vitreux.

## 2 ) Diffraction des rayons X ( R X ).

Une étude de diffusion des R X sur KTN  $x = 1.7 \%$  ( Andrews 1985 ) a révélé que le système subit une transition de phase FE, mais la cellule élémentaire n'est pas distordue. A basse température, on estime une distorsion rhomboédrique  $\frac{c}{a} = 1 \pm 2 \times 10^{-4}$ .

Les mesures de diffraction des rayons X effectuées récemment par Gehring et al (1992) sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.06$ ) montrent qu'il n'y a pas de changement de symétrie cubique entre 300 et 10 K.

## 3 ) Chaleur spécifique et conductivité thermique

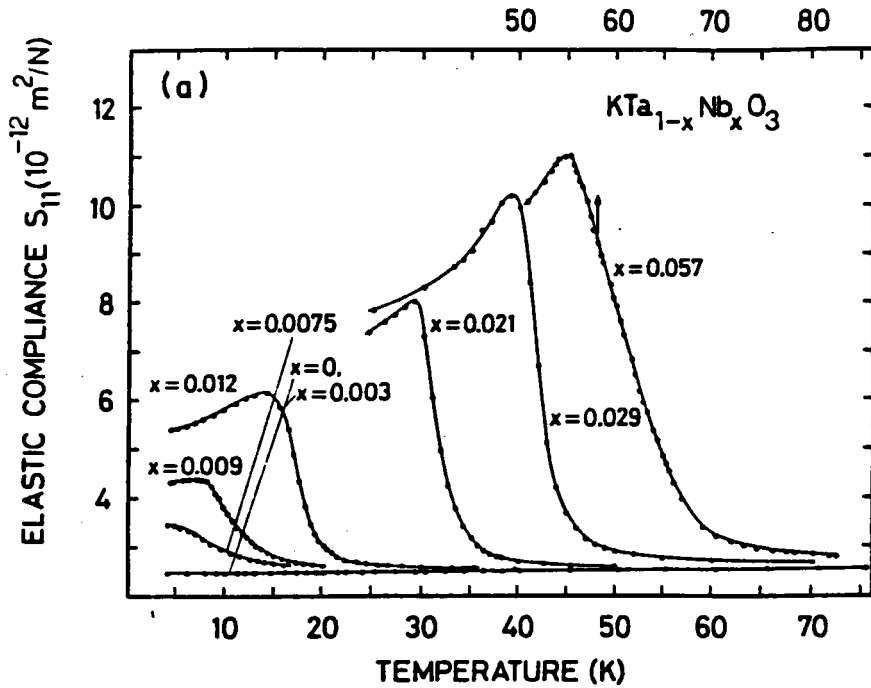
En reportant des mesures ultrasoniques, de conductivité thermique  $K(T)$  et de chaleur spécifique  $C(T)$  sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0.012$ , Lawless et al (1981) ont constaté que ni  $K(T)$  ni  $C(T)$  ne présentent d'anomalie au voisinage de  $T_c = 18$  K où la compliance élastique présente un saut. Ils ont conclu que dans  $\text{KTa}_{0.988}\text{Nb}_{0.012}\text{O}_3$  près de 18 K, la réponse élastique et les propriétés thermiques sont dominées par les fluctuations quantiques, qui suppriment les anomalies habituellement connectées avec les transitions polaires. Ces effets expérimentaux indiquent que la transition est de type champ moyen prévu pour une transition quantique ferroélectrique. L'absence d'anomalies dans  $K(T)$  a été aussi observée pour  $x = 1.6 \%$  et  $3 \%$  ( De Goer et al 1980, Salce et al 1981 ). De même, les mesures de  $C(T)$  sur KTN avec  $x = 2 \%$ ,  $3 \%$  et  $9 \%$  ( Lawless et al 1985 ), n'ont montré aucune anomalie de  $C(T)$  à  $T_c$ , qui est définie par le pic de la constante diélectrique et le début de la biréfringence spontanée.

Des mesures de compliance élastique sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  en fonction de la concentration de niobium ont été effectuées par Rytz et al 1983. Les résultats sont reportés sur la figure 1.16. A la transition de phase ferroélectrique, la compliance élastique  $S_{11}$  présente une anomalie, composée d'un saut et d'une singularité de type Curie Weiss.

## 4 ) Mesures diélectriques

Les études de l'inverse de la constante diélectrique en fonction de la température ( Höchli et 1977 ) ont révélé l'existence d'une transition vers une phase polaire, pour les cristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  contenant au moins 0.8 % de niobium.

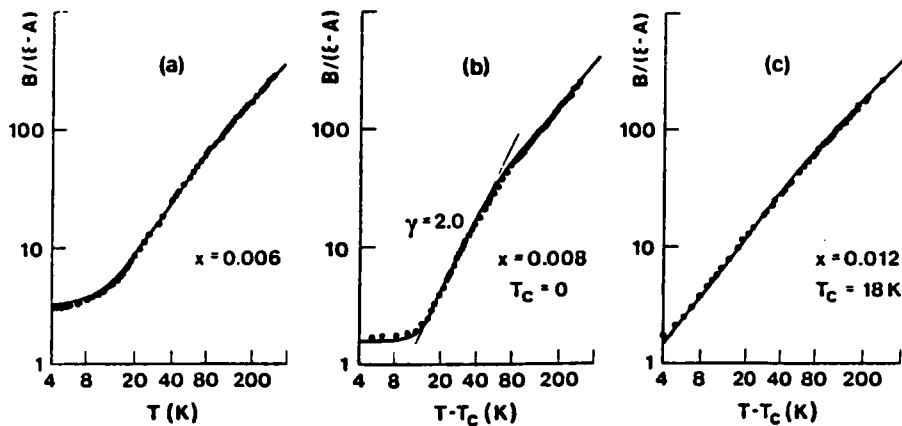
Les études de Rytz et al (1980), Höchli (1981) et Rytz (1983) ont été centrées sur les cristaux KTN faiblement dopés ( $x \leq 0.04$ ). La diminution de  $x$  à partir de 0.04 a pour conséquence de déplacer le pic de la susceptibilité diélectrique de 50 à 0 K.



**Figure 1.16 :** Dépendance en température de la compliance élastique  $S_{11}$  dans  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . Les mesures sont obtenues sous un champ bias  $E_{\text{DC}} = 10 \text{ kV/m}$  après refroidissement. La variation de la température est moins que  $0.5 \text{ K/min}$  ( d'après Rytz et al 1983 ).

Les auteurs ci dessus ont étudié les phénomènes liés aux fluctuations quantiques pour  $x_c = 0.008$ . Celles-ci sont supposées responsables d'une déviation critique de la susceptibilité diélectrique  $\epsilon = (T - T_c)^{-\gamma}$  du comportement classique ( $\gamma = 1$ ) au régime quantique ( $\gamma = 2$ ) (figure 1.17 (b)). Pour une concentration légèrement plus élevée ( $x = 1.2\%$ ) (figure 1.17 (c)), le comportement est décrit par une loi classique  $\gamma = 1$ .

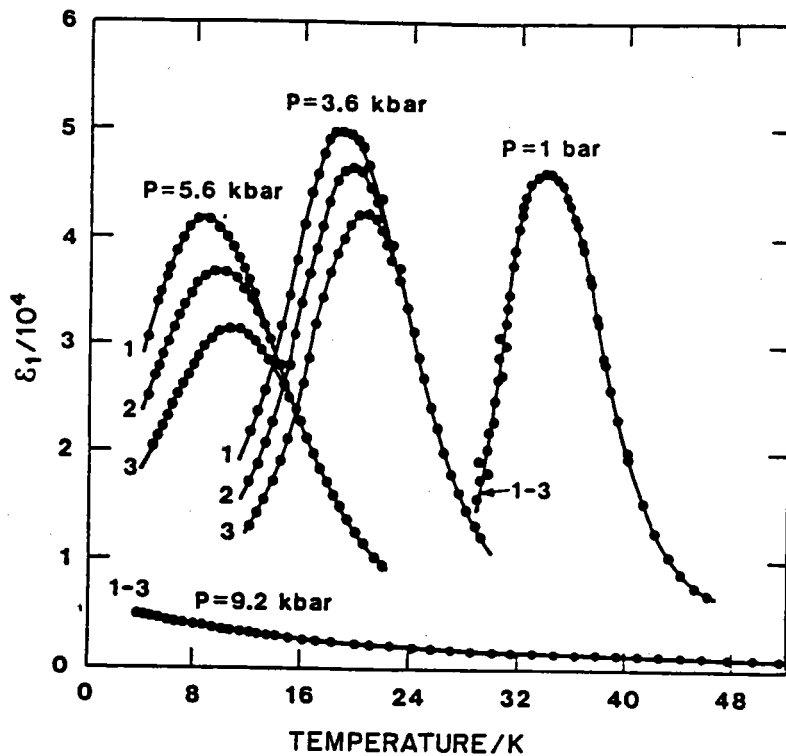
Des mesures de la constante diélectrique  $\epsilon$  et de la constante élastique  $C_F$  en fonction de la température ( Ansermet et al 1981 ) ont montré que le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  subit une transition de phase ferroélectrique à  $T_c \sim 30 \text{ K}$ . La température de transition correspond au maximum de  $\epsilon(T)$  et au saut de  $C_F(T)$ , ce qui est cohérent avec les travaux de Rytz et al (1983 ).



**Figure 1.17** : Diagrammes logarithmiques de la dépendance en température de la susceptibilité diélectrique dans la phase paraélectrique des cristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  à basses concentrations. ( a )  $x < x_c$ , ( b )  $x \cong x_c$  et ( c )  $x > x_c$ . Les courbes continues correspondent aux ajustements des données expérimentales par la formule de Barrett (1952):  $B / (\epsilon - A) = \left( \frac{1}{2} T_1 \right) \coth (T_1/2T) - T_0$ . Dans le cas ( b ) une loi en puissance  $B / (\epsilon - A) = T^\gamma$  avec  $\gamma = 2$  est également présentée (d'après Rytz et al 1980).

L'existence d'une phase ferroélectrique avec un ordre à longue portée ( O L P ) dans  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 2\%$ ) a été remise en question en 1984 par Samara, à partir des mesures de la relaxation diélectrique en fonction de la température ( 4 - 50 K ) et de la pression hydrostatique ( 0 - 10 kbar ) effectuées sur KTN  $x = 0.02$ . Les fréquences de mesure sont comprises entre  $10^2$  et  $10^6$  Hz. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 1.18.

A pression atmosphérique 1 bar, le comportement de  $\epsilon'$  ( T ) est cohérent avec l'existence d'une transition de phase ferroélectrique type displacive. A haute pression, la dispersion de  $\epsilon'$  ( T ) observée entre  $10^2$  et  $10^6$  Hz est interprétée comme caractéristique d'un verre dipolaire. La même dispersion a été observée sur  $x = 0.009$ , qui existe même à pression ambiante ( 1 bar ) ( Samara 1985 ).



**Figure 1.18 :** Dépendance en température de la partie réelle de la constante diélectrique dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  à différentes pressions ( Samara 1984 ).

A des pressions très élevées ( $P > 8$  kbar), la réponse diélectrique ressemble à celle de  $\text{KTaO}_3$  " pur " qui est un paraélectrique quantique. D'après Samara, les réponses diélectriques dans ces cristaux ne sont pas dues à un phénomène statique mais plutôt à un processus relaxionnel. Pour expliquer ses observations expérimentales, Samara a construit un modèle de type verre de spin dans lequel les ions  $\text{Nb}^{5+}$  sont décentrés à haute température et à pression atmosphérique. La relaxation des ions Nb, entre des positions équivalentes, est de type Halperin et Varma ( 1978 ). A basse température, les ions  $\text{Nb}^{5+}$  se gèlent dans une position à potentiel minimum dans une phase, qui ne présente qu'un ordre à courte portée ressemblant à un verre de spin. Selon son modèle, Samara en conclut qu'il n'y a pas de transition de phase dans les cristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  pour  $x \leq 2\%$ , contrairement à la majorité des travaux cités ci dessus. Il a interprété la phase basse température comme une structure vitreuse sans ordre à longue distance.



Les expériences de la dispersion diélectrique entre  $10^6$  et  $10^9$  Hz ont permis à Maglione et al ( 1986 - 1987 ) d'étudier le mécanisme de la relaxation dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ . Ils ont trouvé que la relaxation est monodispersive de type Debye, présentant un ralentissement critique à  $T_c \sim 36$  K. Le temps caractéristique de la relaxation est  $10^{-8}$  s. Contrairement aux suggestions de Samara ( 1984 ), ils en concluent que la transition est de type ordre - désordre et que le niobium induit un état polaire ferroélectrique ordonné. Le caractère ordre - désordre indique que dans un intervalle de temps plus court que  $10^{-8}$  s, les ions Nb résident dans une position décentrée dans la structure pérovskite.

En 1989, Sommer et al ont reporté une large dispersion diélectrique dans le domaine des kHz obtenue sur KTN avec  $x = 0.6\%$  et  $2.1\%$  à la pression ambiante quelle que soit la température. Plus récemment les études de la permittivité diélectrique (Sommer et al 1990), pour  $0.006 \leq x \leq 0.021$ , ont montré que le système de clusters relaxant lentement se gèle dans une configuration vitreuse correspondant à la phase basse température ( $T < T_c$ ).

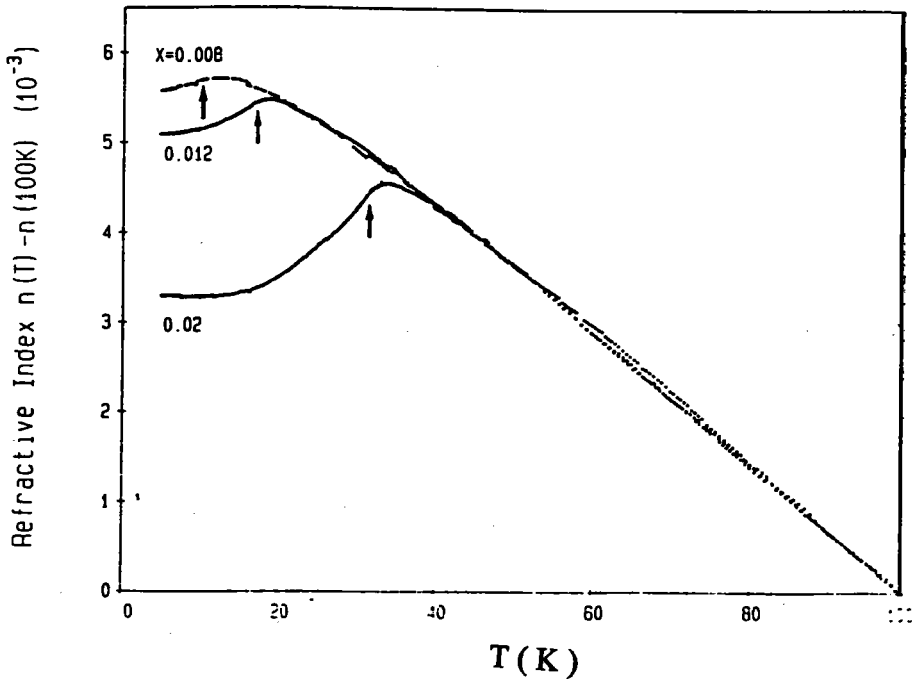
### 5 ) Biréfringence linéaire et indice de réfraction

Afin de comprendre le comportement relaxationnel ( Samara 1984 ) et l'absence des anomalies dans la chaleur spécifique  $C(T)$  au voisinage de  $T_c$  ( Lawless et al 1981 ), Kleemann et al ( 1985 ) ont réalisé des mesures de la biréfringence linéaire ( BL ) et de l'indice de réfraction ( RI ) sur des monocristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  faiblement dopés  $x = 0.008, 0.012$  et  $0.02$ . Les résultats obtenus en fonction de la température sont illustrés sur les figures 1.19 ( a ) et ( b ). Les points d'inflexion des courbes de BL et l'observation des anomalies de RI ( flèches sur la figure 1.19 ( a ) ) indiquent que  $T_c$  vaut respectivement 10K, 17K et 31.5K pour  $x$  égal 0.008, 0.012 et 0.02. Ces résultats ont été interprétés par un modèle verre de dipôles coopératifs à transitions diffuses locales dues à des amas d'impuretés. Ces transitions locales sont accompagnées par un ordre collectif de ces clusters induits par des contraintes, donnant ainsi lieu à un ordre à longue portée statique sans divergence de la longueur de corrélation. La phase basse température a un comportement vitreux. Les mesures de BL indiquent un caractère diffus de la transition, mais sont en désaccord avec le modèle de Samara ( 1984 )

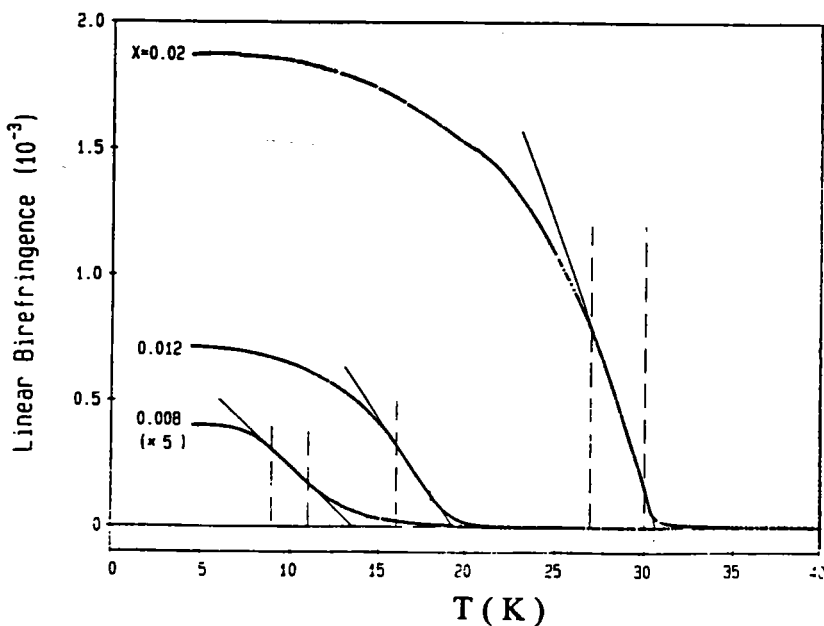
### 6 ) Résonance magnétique nucléaire ( R M N )

Les mesures de R M N sur les noyaux  $^{39}\text{K}$ ,  $^{93}\text{Nb}$  et  $^{181}\text{Ta}$  ont été réalisées par Van der Klink et al ( 1986 ) sur les cristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x = 1.2\%$  et  $2.1\%$ ). En 1988, Rod et al ont étudié les temps de relaxation spin - réseau  $T_1$  sur  $\text{KTaO}_3$  et KTN ( $x = 2.9\%$ ). Les résultats de R M N ( Van der Klink et al 1986 ) ont montré que la

position des ions  $\text{Nb}^{5+}$  est centrée à haute température (phase cubique), mais décentrée à basse température, alors que seulement une fraction des ions Ta le sont. Les auteurs ont suggéré que chaque Nb décentré polarise un nuage d'environ 100 cellules unitaires  $\text{KTaO}_3$ .

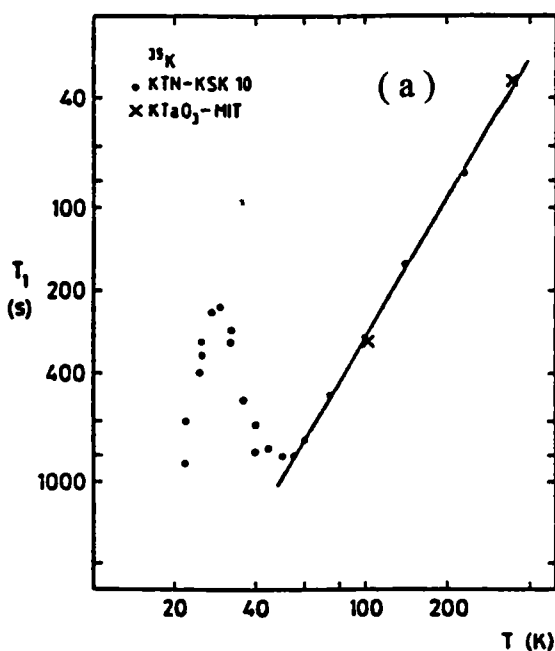


**Figure 1.19 ( a ) :** dépendance en température de l'indice de réfraction dans KTN avec  $x = 0.008, 0.012$  et  $0.02$ , mesurée avec  $\lambda = 589.3 \text{ nm}$  entre  $4.5$  et  $100 \text{ K}$ . Les points d'inflexion sont marqués par des flèches ( d'après Kleemann et al 1985 ).

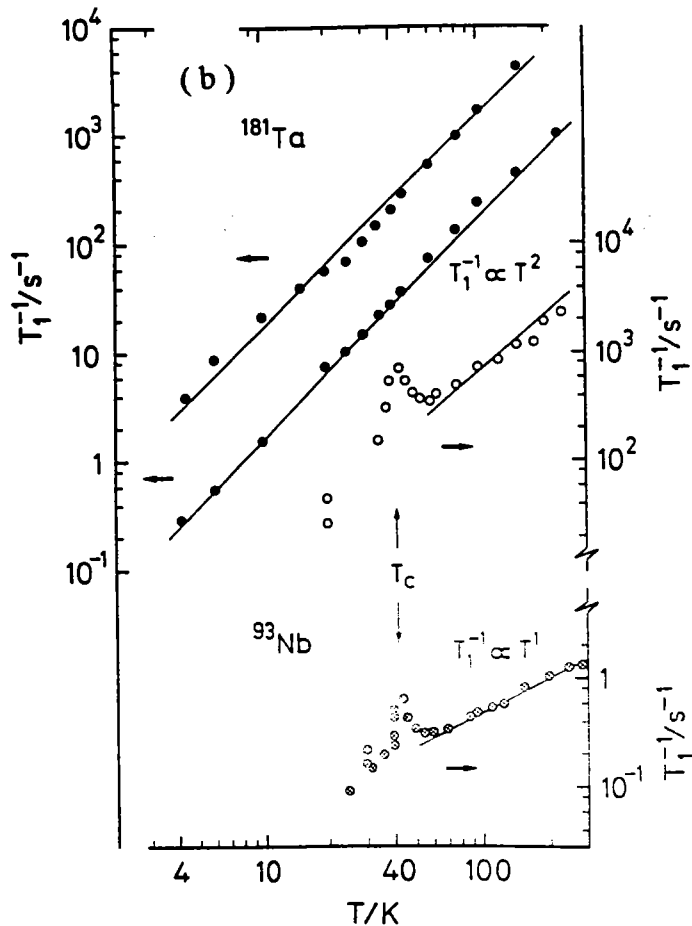


**Figure 1.19 ( b ) :** Dépendance en température de la biréfringence linéaire dans KTN avec  $x=0.008, 0.012$  et  $0.02$  mesurée entre  $4.5$  et  $40 \text{ K}$ . Les traits continus correspondent à l'ajustement des données entre les lignes verticales (Kleemann et al 1985).

Rod et al ( 1988 ) ont trouvé que sur une échelle de temps supérieur à  $10^{-7}$ s, les ions Ta ont un environnement localement non cubique en dessous d'une température de 40 K. Le déplacement décentré des ions Ta a été estimé à 0.04 Å. Les mesures de taux de relaxation  $T_1^{-1}$  ont confirmé l'existence d'un ordre collectif des ions Nb avec un déplacement inférieur à 0.15 Å pour  $T < T_C$ . Le taux de relaxation de  $^{181}\text{Ta}$  et  $^{93}\text{Nb}$  (figures 1.20 ( a ) et ( b )) maximal à  $T_C$  indique un ralentissement critique des mouvements des ions Nb et Ta. La relaxation critique a été attribuée à une phase ferroélectrique ordonnée à basse température. La transition a un caractère diffus. Les résultats de R M N confirment les conclusions des mesures diélectriques faites par Maglione et al (1987).



**Figure 1.20 ( a )** : Dépendance en température du taux de relaxation spin-réseau  $T_1^{-1}$  du noyau  $^{39}\text{K}$ .  $\Delta$  dans KTN  $x = 0.021$  ( cristal KSK 10 ),  $T_C = 32$  K ( indiquée par une flèche).  $\diamond$  dans  $\text{KTaO}_3$  ( cristal MIT ) à la fréquence Larmor 15.9 MHz ( d'après Van der Klink et al 1986 ).



**Figure 1.20 ( b )** : Dépendance en température du taux de relaxation spin-réseau des noyaux  $^{181}\text{Ta}$  et  $^{93}\text{Nb}$  dans KTN  $x = 0.029$  ( cristal KSK 4 ) et  $\text{KTaO}_3$  ( cristal MIT ).  $\bullet$ ,  $^{181}\text{Ta}$  dans  $\text{KTaO}_3$  à la fréquence Larmor 40.7 MHz.  $\circ$ ,  $^{181}\text{Ta}$  dans KTN ( à 40.7 MHz ).  $\otimes$ ,  $^{93}\text{Nb}$  dans KTN ( à 83.1 MHz ).  $T_C = 41$  K ( indiquée par une flèche verticale ) ( d'après Rod et al 1988 ).

## b ) Cristaux concentrés

Pour les hautes concentrations de niobium, les études moins nombreuses que pour les concentrations diluées, suggèrent l'existence des transitions de phase ferroélectriques classiques dans  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .

Des mesures de diffusion de lumière sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 10\%$ ,  $26\%$  et  $28\%$  ( Chase et al 1985, Sokoloff et al 1990) ont mis en évidence l'apparition d'un pic central au-dessus de  $T_{C1}$  dans la phase paraélectrique. Ce pic central interprété comme dû à une diffusion à partir des clusters précurseurs, apparaît cohérent avec le modèle ordre - désordre des 8 sites évoqué pour  $\text{KNbO}_3$  ( Comes et al 1968 ). Aucune diffusion du premier ordre n'a été observée dans la phase cubique. L'apparition du mode dur à  $200\text{ cm}^{-1}$  était attribuée à une transition de phase simple cubique - quadratique.

Des résultats de mesures diélectriques reportés par Kind et Müller ( 1976 ) ont révélé la séquence de trois transitions de phase dans  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x = 10\%$ ). Samara (1985) n'a observé aucune dispersion diélectrique entre  $10^2$  et  $10^6$  Hz sur  $x = 32\%$ .

Les mesures de la constante diélectrique, reportée récemment par Toulouse et al (1991), ne révèlent que deux transitions de phase sur  $x = 15.7\%$  au lieu de trois attendues. Les résultats de la constante diélectrique et de la polarisation montrent le caractère diffus de la transition de phase FE avec un gel des ions Nb dans le désordre (comportement d'un verre de spin).

Le tableau 1.3 ci dessous récapitule les différents travaux réalisés sur les échantillons de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  et les conclusions qui en découlent :

Auteurs	Année	Type de mesures	Concentration de niobium	Conclusion
Yacoby	1978	Raman différentiel	0.06	diffusion Raman du 1 <sup>er</sup> ordre à haute température induites par des fluctuations ou par des microdistorsions non centrosymétriques.
Prater et al	1981	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Raman</li> <li>• dépolarisation de lumière</li> </ul>	$x \leq 0.05$	<p>diffusion Raman du 1<sup>er</sup> ordre dans la phase cubique due au désordre intrinsèque.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Transition de phase displacive.</li> </ul>
Kugel et al	1984	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SHG</li> <li>• hyper - Raman</li> </ul>	$0 < x \leq 0.02$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mode mou</li> <li>• transition displacive</li> </ul>
Uwe et al	1986	Raman	0.009	<ul style="list-style-type: none"> <li>• diffusion induite par le désordre.</li> <li>• transition de phase</li> </ul>
Lyons et al	1986	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Raman</li> <li>• diélectrique</li> </ul>	0.009	verre dipolaire
Toulouse et al	1992	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Raman</li> <li>• diélectrique</li> <li>• polarisation</li> </ul>	0.012	<ul style="list-style-type: none"> <li>• transition de phase</li> <li>• coexistence d'un ordre ferroélectrique à longue portée et d'un désordre orientationnel</li> </ul>
Chou et al	1990	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Raman</li> <li>• neutron</li> </ul>	0.012	verre dipolaire
Lyons et al	1991	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Raman</li> <li>• neutron</li> </ul>	0.012	verre dipolaire
Gehring et al	1992	rayons X	$x \leq 0.06$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pas de transition de phase</li> <li>• verre dipolaire</li> </ul>
Andrews	1985	rayons X	0.017	transition de phase FE

Auteurs	Année	Type de mesures	Concentration de niobium	Conclusion
Lawless et al	1981	<ul style="list-style-type: none"> <li>• chaleur spécifique</li> <li>• conductivité thermique</li> </ul>	0.012	transition FE type champ moyen
Höchli et al Höchli Rytz et al Rytz	1977 1981 1980 1983	<ul style="list-style-type: none"> <li>• diélectrique</li> <li>• élastique</li> </ul>	$0.8\% \leq x \leq 4\%$	transition de phase FE (C - R) type displacive
Ansermet et al	1981	<ul style="list-style-type: none"> <li>• diélectrique</li> <li>• élastique</li> </ul>	0.02	transition de phase ferroélectrique
Samara	1984 1985	diélectrique	0.02	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pas de transition de phase pour <math>x \leq 0.02</math></li> <li>• verre dipolaire</li> </ul>
Maglione et al	1986 1987	diélectrique	0.02	transition de phase ordre - désordre
Sommer et al	1989 1990	diélectrique diélectrique	0.006 et 0.021 $0.6\% \leq x \leq 2.1\%$	verre dipolaire pour $T < T_C$
Kleemann et al	1985	<ul style="list-style-type: none"> <li>• indice de réfraction</li> <li>• biréfringence linéaire</li> </ul>	0.008, 0.012 et 0.02	<ul style="list-style-type: none"> <li>• transition de phase diffuse</li> <li>• comportement vitreux pour <math>T &lt; T_C</math></li> </ul>
Van der Klink et al Rod et al	1986 1988	R M N	0.012, 0.021 et 0.029	transition de phase FE diffuse
Chase et al	1985	Raman	0.10	transition de phase ordre - désordre
Sokoloff et al	1990	Raman	0.26 et 0.28	transition de phase ordre - désordre
Samara	1985	diélectrique	0.32	transition de phase classique
Toulouse et al	1991	diélectrique	0.157	coexistence d'une transition diffuse et d'un verre de spin

Tableau 1.3 : Compilation des différents travaux réalisés sur  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ .

### C ) Le cadre de notre étude

Les différents rappels expérimentaux que nous venons de rapporter, montrent que malgré les investigations intensives effectuées sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  et particulièrement à faibles concentrations de niobium ( $x \leq 0.02$ ), la nature et le mécanisme de la transition de phase sont toujours l'objet de controverses. Les questions qui subsistent sont :

- ◆ pour le système dilué, la transition est - elle de type verre dipolaire ou de type ferroélectrique?
- ◆ le nombre et la structure des différentes phases?
- ◆ l'origine physique de la diffusion Raman détectée dans la phase haute température (autres que les raies du second ordre)?
- ◆ l'influence des ions niobium sur les transitions de phase et sur les mécanismes prétransitionnels?

#### Le but de mon travail est le suivant :

- ♣ éclaircir la situation à basse concentration afin de compléter les travaux antérieurs et de lever un certain nombre de contradictions.
- ♣ expliquer les mécanismes transitionnels pour les basses et hautes concentrations.
- ♣ élucider l'existence d'une ou de plusieurs transitions dans les cristaux faiblement dopés au niobium.
- ♣ comprendre et interpréter l'origine physique des raies supplémentaires dans la phase cubique qui s'ajoutent aux raies du second ordre.

Pour cela, nous avons entrepris différentes investigations expérimentales optiques, diélectriques et spectroscopiques pour différentes concentrations de niobium en fonction de la température de l'ambiante à 10 K. Nous nous sommes surtout consacrés à l'étude systématique des spectres Raman en fonction de la concentration, de la température, du champ électrique continu et de la polarisation de la lumière. Des conclusions sur l'origine des diffusions additionnelles et sur la nature des transitions de phase ont pu être déduites.

## **CHAPITRE - 2 -**

**ETUDE DU COMPOSE PUR ET DOPE**



## Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons dans un premier temps, une description brève de la technique expérimentale utilisée principalement pour notre étude "spectroscopie Raman" et nous précisons également les conditions expérimentales. La deuxième partie est consacrée à la présentation des résultats de diffusion Raman du second ordre obtenus sur le composé  $\text{KTaO}_3$  pur et dopé en niobium en fonction de la température et de la concentration de niobium.

## PREMIERE PARTIE

### A. ASPECTS EXPERIMENTAUX

#### A. 1. Diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement employée pour étudier les modes de vibration du réseau cristallin des matériaux. La diffusion Raman correspond à la modulation de la polarisabilité du cristal par les modes de vibration optiques ( pour un vecteur d'onde  $q = 0$  ).

#### A.2. Dispositif expérimental

Le principe de la mesure consiste à décrire l'interaction du réseau cristallin de l'échantillon à étudier avec une lumière monochromatique ( laser ). Toutes nos mesures Raman ont été réalisées au laboratoire sur un spectromètre à double monochromateur Spex ( modèle 1401 ), constitué par deux réseaux gravés identiques. La lumière diffusée par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre (  $F_1$  ), puis passe à travers deux autres fentes  $F_2$  et  $F_3$  qui séparent les réseaux. L'influence conjuguée des deux réseaux permet d'améliorer le contraste du montage ( élimination de la lumière parasite due en particulier à la diffusion élastique ). La lumière diffusée sortant de la fente  $F_3$  est reçue par un photomultiplicateur PM ( RCA 3104 ), refroidi par circulation d'eau et par effet Peltier. Ce type de PM a été choisi pour son faible bruit de fond (  $< 10$  coups / seconde ) et pour sa grande efficacité dans le domaine spectral utilisé. Ce détecteur est associé à un système de comptage de photons. L'ensemble du système est entièrement automatisé par un micro ordinateur de marque Datamate - Spex assurant le contrôle de l'équipement et le traitement des données de mesure. Les spectres mesurés sont enregistrés sur des fichiers, puis stockés sur disquettes. Le traitement des spectres est possible grâce à des logiciels permettant le dépouillement précis, la comparaison entre différents spectres, et enfin une mise en forme des résultats.

Les échantillons étudiés ont été placés sous vide dans un cryostat ( Air - Product - Displex ) à circuit d'hélium, qui permet de descendre jusqu'à 10 K.

Nous avons utilisé comme lumière excitatrice soit la raie verte 5145 Å d'un laser à argon ionisé ( avec une puissance fixée à 400 mW ) pour le composé pur  $\text{KTaO}_3$ , soit la

raie rouge 6328 Å d'un laser à He - Ne type Spectra Physics modèle 125, de puissance 60 mW pour les échantillons KTN.

Pour les expériences en lumière polarisée, nous disposons d'un rotateur de polarisation qui permet de choisir la polarisation de la lumière incidente, et d'un analyseur placé devant l'entrée du spectromètre permettant de sélectionner la polarisation de la lumière diffusée collectée par l'objectif d'entrée. L'efficacité du monochromateur à réseau est optimale lorsque la lumière est polarisée perpendiculairement aux traits du réseau. L'utilisation d'une lame quart d'onde ( $\frac{\lambda}{4}$ ) placée entre l'analyseur et l'entrée du spectromètre est indispensable. Elle permet de transformer la lumière diffusée polarisée rectilignement par l'analyseur en une lumière polarisée circulairement de sorte que l'influence du monochromateur, qui privilégie une direction de polarisation, soit éliminée. Grâce à cette lame  $\frac{\lambda}{4}$ , la comparaison quantitative des spectres obtenus est ainsi rendue possible pour toutes les configurations de polarisation. Par conséquent, la différence d'intensité en lumière polarisée ne peut provenir que des propriétés physiques de l'échantillon et non pas de l'optique du dispositif expérimental.

Pour tous les échantillons étudiés, la configuration utilisée est celle où le faisceau est diffusé à 90° du faisceau incident (géométrie de diffusion conventionnelle à angle droit), de façon à minimiser la lumière parasite diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh).

### A. 3. Conditions expérimentales

Nous avons mesuré plusieurs types de spectres Raman avec des largeurs de fentes variables selon l'intensité du signal diffusée par les échantillons. Pour cela, on a distingué:

- ♣ le spectre dit global est enregistré entre 0 et 650  $\text{cm}^{-1}$ , 150  $\text{cm}^{-1}$  et 650  $\text{cm}^{-1}$  ou 0 et 800  $\text{cm}^{-1}$  avec un pas égal à 1  $\text{cm}^{-1}$  ou 2  $\text{cm}^{-1}$  et un temps de comptage d'une seconde. D'une manière générale, la valeur des fentes  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  vaut respectivement 200, 400 et 200  $\mu\text{m}$ .
- ♣ les spectres particuliers de 193  $\text{cm}^{-1}$  à 203  $\text{cm}^{-1}$  et de 272  $\text{cm}^{-1}$  à 284  $\text{cm}^{-1}$ , avec un pas de 0.1  $\text{cm}^{-1}$  et un temps  $t = 2$  s, sont enregistrés après plusieurs balayages afin de détecter des pics particuliers avec une bonne précision et d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit.
- ♣ le spectre dit basse fréquence est utilisé pour décrire le comportement du mode mou et la diffusion quasi-élastique en fonction de la température; ces mesures sont réalisées avec de meilleures résolutions en prenant un pas plus petit de 0.5  $\text{cm}^{-1}$  et des fentes plus

fin. En général, la largeur des fentes  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  est égale respectivement à 50, 200 et 100  $\mu\text{m}$ .

Les spectres globaux sont utilisés pour faire une description générale en fonction de la température, tandis que les autres servent pour le calcul de l'intensité intégrée, de la fréquence et de la largeur des raies basse ou haute fréquence. Les expériences ont été effectuées lors du refroidissement : la température varie entre 300 et 10 K.

#### A. 4. Echantillons

Les échantillons de KTN, utilisés dans nos expériences, ont été préparés par D. Rytz\*, lors de son séjour à l'école Polytechnique Fédérale de Lausanne, par la méthode de refroidissement lent en utilisant la technique du creuset tournant dite " ACRT " ( Rytz et Scheel 1982 ). Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de parallélépipèdes rectangles transparents dont les faces sont parallèles au plan ( 100 ). Nous disposons également d'un cristal KTN dopé avec 4 % de niobium avec des faces supplémentaires parallèles au plan ( 111 ).

Les différentes expériences effectuées sur les monocristaux KTN et les techniques utilisées sont regroupées dans le tableau 2.1.

\* Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à messieurs D. Rytz ( centre de recherche en optoélectronique de Sandoz Huningue ) et Hochli ( IBM - Zurich ) pour nous avoir fourni gracieusement les échantillons utilisés pour cette étude.

Nous remercions également monsieur W. Kleemann pour nous avoir pret aimablement l'échantillon KTN ( $x = 0.076$ ) et pour sa précieuse collaboration.

Concentration de niobium	Mesure en fonction de la température	Mesure en fonction du champ électrique	Mesure en fonction de la polarisation	Type de mesure	Dimensions de l'échantillon L x l x e (mm <sup>3</sup> )	Numéro du chapitre
x = 0	X	X		Raman	3.81x3.14x3.39	2
x = 0.02	X	X	X	Transmission Raman	6.6 x 1.02 x 0.8	2 4 5 6
x = 0.04 avec les faces parallèles à (100)	X			Transmission Raman	2.62 x 1 x 0.92	2 et 5
x = 0.04 faces parallèles à (111)	X	X		Transmission Raman	5.4x2.14x1.06	Bouziane et al (1992) non reporté ici
x = 0.076	X	X		Diffraction Transmission Diélectrique Raman	3.2 x 2.7 x 2.2	2 3 5 6
x = 0.09	X			Raman Diélectrique	5.5 x 0.98 x 0.61 2.46 x 0.9 x 0.62	2 5
x = 0.11	X			Raman		5
x = 0.21	X			Raman	5.98x 3.62x 2.98	5

**Tableau 2.1** : Différentes mesures, effectuées sur  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( mon travail ).

## DEUXIEME PARTIE

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le but de cette deuxième partie n'est pas de présenter une analyse fine des phénomènes physiques, qui apparaissent dans les spectres Raman en relation avec la concentration de niobium ( qui sera l'objectif des chapitres suivants ), mais de faire une étude la plus claire possible de tous les aspects liés aux raies Raman du second ordre: fréquence, largeur à mi - hauteur et intensité diffusée. Ces études sont menées en fonction de la température pour chaque concentration considérée. Nous procédons de cette manière afin de dégager les points communs entre les spectres et d'éviter les répétitions dans les chapitres suivants.

## B ) Le composé $\text{KTaO}_3$ pur

Avant d'exposer les résultats obtenus sur les échantillons KTN, pour différentes concentrations de niobium, nous allons tout d'abord présenter les spectres Raman du cristal pur  $\text{KTaO}_3$ , dans l'intention non pas d'amener une contribution nouvelle, mais d'avoir des spectres qui serviront de base de comparaison pour les cristaux dopés et qui seront utiles à notre discussion.

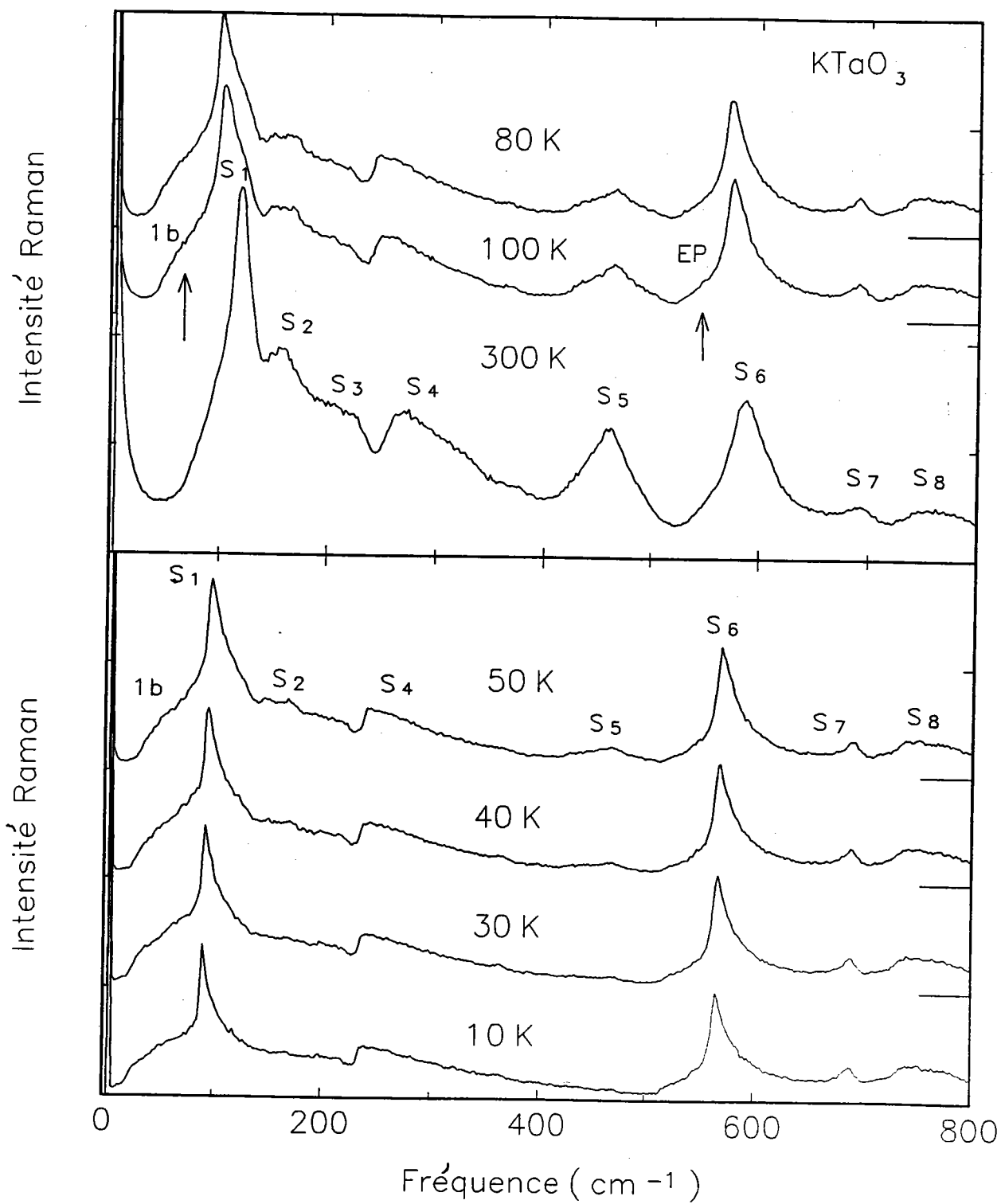
### B. 1. Effet de la température

Dans ce paragraphe, nous exposons quelques résultats de diffusion Raman obtenus sur un échantillon  $\text{KTaO}_3$  non dopé en fonction de la température ( $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ). Les fentes choisies pour une meilleure résolution sont d'environ  $50 / 200 / 50 \mu\text{m}$ .

La figure 2.1 représente l'évolution des spectres non polarisés pour diverses températures mesurées entre 0 et  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Ces spectres ont été obtenus lors de la descente en température. Tous les spectres Raman sont identiques à ceux trouvés par Nilsen et Skinner (1967) ( cf figure 1.6 / chap 1 ). Conformément à l'analyse faite par Nilsen et Skinner (1967) et par Migoni et al (1976), quelle que soit la température, les spectres dans la phase cubique sont attribués à la diffusion Raman du second ordre. Les structures du second ordre notées de  $S_1$  à  $S_8$  résultent de la combinaison de phonons au bord de la zone de Brillouin par un processus de diffusion à deux phonons. Le tableau 2.2 reporte les fréquences des différentes raies du spectre du second ordre à l'ambiante, déduites de nos mesures et de celles de Nilsen et Skinner (1967).

Assignation des modes	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) nos mesures	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( Nilsen et Skinner (1967) )
$2\text{TA} ( S_1 )$	121	123
$\text{TO}_2 - \text{TA} ( S_2 )$	159	160
$\text{TO}_3 - \text{TA} ( S_3 )$	219	214
$\text{TO}_2 + \text{TA} ( S_4 )$	271	271
$\text{TO}_4 - \text{TA} ( S_5 )$	460	465
$\text{TO}_4 + \text{TA} ( S_6 )$	586	589
$\text{TO}_4 + \text{TO}_1 ( S_7 )$	692	692
$\text{TO}_4 + \text{TO}_2 ( S_8 )$	756	738

**Tableau 2.2:** Fréquences Raman des raies du second ordre dans  $\text{KTaO}_3$  à l'ambiante.



**Figure 2.1** : Comportement en température des spectres Raman du composé  $\text{KTaO}_3$  pur .



Les phonons du 2<sup>ème</sup> ordre, dans notre spectre et le spectre de Nilsen et Skinner (1967), apparaissent à des énergies très proches.

Dans nos spectres, nous remarquons la présence de deux épaulements notés 1b et EP ( indiqués par des flèches sur la figure 2.1 ). Ces épaulements existent aussi dans les spectres Raman de Nilsen et Skinner ( 1967 ), mais ces auteurs n'en parlent pas. De l'ambiante jusqu'à 10 K, aucune diffusion Raman du 1<sup>er</sup> ordre n'est observée. Il semble logique d'attribuer essentiellement les spectres Raman (sauf l'épaulement 1b) ( voir plus loin ) au processus de diffusion du second ordre, conformément à la structure cubique centrosymétrique. Ce résultat est en bon accord avec celui de Nilsen et Skinner (1967) (figure 1.6), mais en désaccord avec les résultats de Uwe et al (1986) ( figure 1.10 ) et Prater et al (1981) (figure 1.8), qui ont attribué les raies supplémentaires à des diffusions Raman du 1<sup>er</sup> ordre.

Une caractéristique importante à souligner est la forte intensité du spectre Raman dans la phase cubique de  $\text{KTaO}_3$ . Cette caractéristique est une particularité de nombreux oxydes pérovskites  $\text{ABO}_3$  [  $\text{BaTiO}_3$  ( Khatib 1986 ),  $\text{KNbO}_3$  ( Fontana 1985 ),  $\text{SrTiO}_3$  ( Nilsen et Skinner 1967 ) et  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( Kugel et al ( 1985 ))]. Cette anomalie est l'objet de plusieurs controverses ( par exemple pour  $\text{BaTiO}_3$ : Barbosa et al 1972, Quittet et Lambert 1973 ). Deux hypothèses sont en général avancées, pour expliquer la forte diffusion Raman dans la phase cubique:

- ♣ la diffusion du second ordre peut donner lieu à un spectre très intense, dû à un couplage anharmonique entre le coeur et la coquille de l'ion oxygène le long des directions O - Ta (Migoni et al 1976 ). Ce couplage est assimilable à une polarisabilité anisotrope et non linéaire de l'ion oxygène, induite par l'interaction avec les ions voisins.

- ♣ la présence d'impuretés dans le cristal mais aussi l'existence d'un désordre inhérent à la structure, peuvent provoquer la rupture des règles de sélection, de sorte que tous les phonons dans toute la zone de Brillouin sont visibles sous la forme d'un spectre de type densités d'état.

La figure 2.1 montre que de l'ambiante jusqu'à 10 K, la décroissance de la température s'accompagne de la diminution de l'intensité Raman des raies de fréquence inférieure à  $600 \text{ cm}^{-1}$ . La chute d'intensité est importante au dessus de 80 K et elle est bien observée sur les structures  $S_1$  à  $S_5$ . Les raies hautes fréquences  $S_7$  et  $S_8$  sont approximativement constantes en fréquence et en intensité. Les diffusions  $S_2$ ,  $S_3$  et  $S_5$ , qui correspondent au processus de différence, disparaissent en dessous de 30 K. Les autres raies subsistent jusqu'à 10 K. L'effet de la température se ralentit lorsqu'on approche de 10 K. On constate aussi, que les spectres présentent un faible bruit de fond

comparable au niveau du minimum à très basse fréquence, quelle que soit la température. Seules les fréquences des raies  $S_1$ ,  $S_4$  et  $S_6$  diminuent lors du refroidissement. Les valeurs de la fréquence des raies, les mieux résolues,  $S_1$  et  $S_6$ , sont reportées sur le tableau 2.3. Sur la figure 2.2, nous représentons le comportement de la fréquence, de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité Raman relative (maximum du pic) des pics  $S_1$  et  $S_6$ .

Température ( K )	Fréquence de $S_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fréquence de $S_6$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
300	121	586
150	108	576
100	102	572
80	99	572
70	97	572
60	96	569
50	96	567
40	94	566
30	92	564
20	90	564
10	89.7	562

**Tableau 2-3** : Fréquences des raies du second ordre  $S_1$  et  $S_6$  dans  $\text{KTaO}_3$ .

L'intensité Raman des raies  $S_i$  varie avec la température comme  $1 + n_j + n_{j'} + n_j n_{j'}$  pour le processus somme, et comme  $n_j n_{j'} + n_j$  dans le cas du processus de différence (voir tableau 2.4 ).  $j$  et  $j'$  sont les indices des modes de vibration.  $n_j$  est le facteur thermique de Bose - Einstein :

$$n_j = \left[ \exp\left(\frac{h\omega_{qj}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{équation 2.1})$$

Processus	Stokes
$2 \omega_{qj}$	$(n_{qj} + 1)^2$
$\omega_{q1j} + \omega_{q2j'}$	$(n_{q1j} + 1) \times (n_{q2j'} + 1)$
$\omega_{q1j} - \omega_{q2j'}$	$(n_{q1j} + 1) \times (n_{q2j'})$

Tableau 2.4

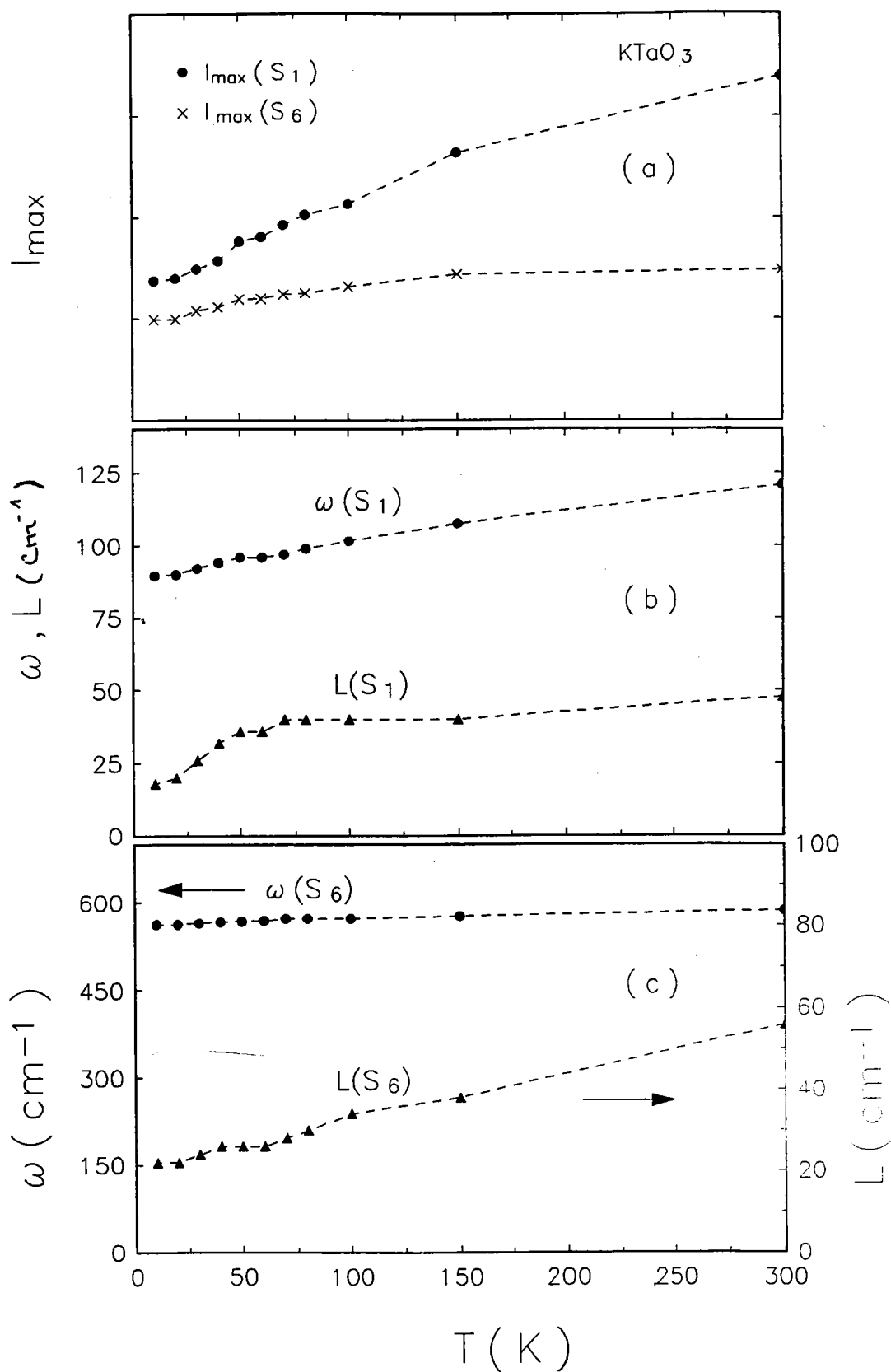


Figure 2.2 : Dépendance en température de l'intensité Raman, de la fréquence et de la largeur des raies  $S_1$  et  $S_6$  dans  $\text{KTaO}_3$  pur.

Dans la limite des hautes températures  $\frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1$ , le facteur de population  $n(\omega)$  se réduit à  $\frac{k_B T}{\hbar \omega}$  ( $n_j$  varie comme  $T$ ). Dans ce cas, l'intensité Raman des diffusions du second ordre quel que soit le processus, varie comme  $T^2$  à haute température; ce qui peut expliquer la forte décroissance de l'intensité Raman entre 300 et 100 K.

Si  $\frac{\hbar \omega}{k_B T} \gg 1$ ,  $n_j$  tend vers zéro:

- ♣ pour le processus somme,  $(n_{q1j} + 1)(n_{q2j} + 1) \rightarrow 1$  et la température n'a aucun effet sur l'intensité diffusée. C'est le cas des raies  $S_7$ ,  $S_8$  et des autres raies à très basse température.
- ♣ pour le processus différence,  $(n_{q1j} + 1)(n_{q2j}) \rightarrow 0$ , cet effet est clairement observé par la disparition à basse température ( $T < 30$  K) des structures  $S_2$  ( $159 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $S_5$  ( $460 \text{ cm}^{-1}$ ) attribuées aux processus différence.

En ce qui concerne les épaulements 1b et EP on constate que :

- ♣ l'épaulement EP évolue de la même manière que les raies du second ordre haute fréquence  $S_7$  et  $S_8$  en intensité et en fréquence.
- ♣ l'épaulement 1b se comporte différemment de l'ensemble des raies du second ordre, au dessus de 30 K, puisque la température n'a aucun effet ni sur sa fréquence ni sur son intensité. A très basse température ( $T < 30$  K), l'intensité et la fréquence de 1b diminuent légèrement.

L'épaulement 1b est aussi détecté dans les mesures de Prater et al (1981), Uwe et al (1986). Cet épaulement correspond à la structure B (cf chapitre 1 / figures 1.8 et 1.10. a), située respectivement à  $32 \text{ cm}^{-1}$  à  $T = 25$  K et à  $38 \text{ cm}^{-1}$  à  $T = 2$  K. Cette structure a été interprétée en terme de diffusion du premier ordre. Dans les chapitres suivants, nous allons définir l'origine de l'épaulement 1b, qui n'est ni une diffusion du second ordre ni du 1<sup>er</sup> ordre.

D'autres diffusions attribuées à des diffusions du premier ordre localisées à des fréquences  $16 \text{ cm}^{-1}$  (épaulement A (cf chapitre 1 / fig. 1.8)), et  $207 \text{ cm}^{-1}$ ,  $535 \text{ cm}^{-1}$  (cf chapitre 1 / fig. 1.10.a) observées dans les spectres de  $\text{KTaO}_3$  respectivement par Prater et al, et par Uwe et al, sont inexistantes dans nos résultats Raman. Ceci peut être dû probablement au fait que les cristaux de ces derniers auteurs ne sont pas parfaitement purs et qu'ils contiennent des impuretés en faible quantité.

## B.2 ) Effet du champ électrique.

Nous avons également réalisé quelques mesures Raman complémentaires sur  $\text{KTaO}_3$  pur en appliquant un champ électrique continu selon un des axes  $\langle 100 \rangle$  lors de la descente en température. La figure 2.3, montre des spectres enregistrés pour quatre températures: 100, 50, 20 et 10 K avec un champ  $E = 200 \text{ V/cm}$ . Aucun changement fondamental n'est observé sur les spectres Raman en présence de  $E$ .

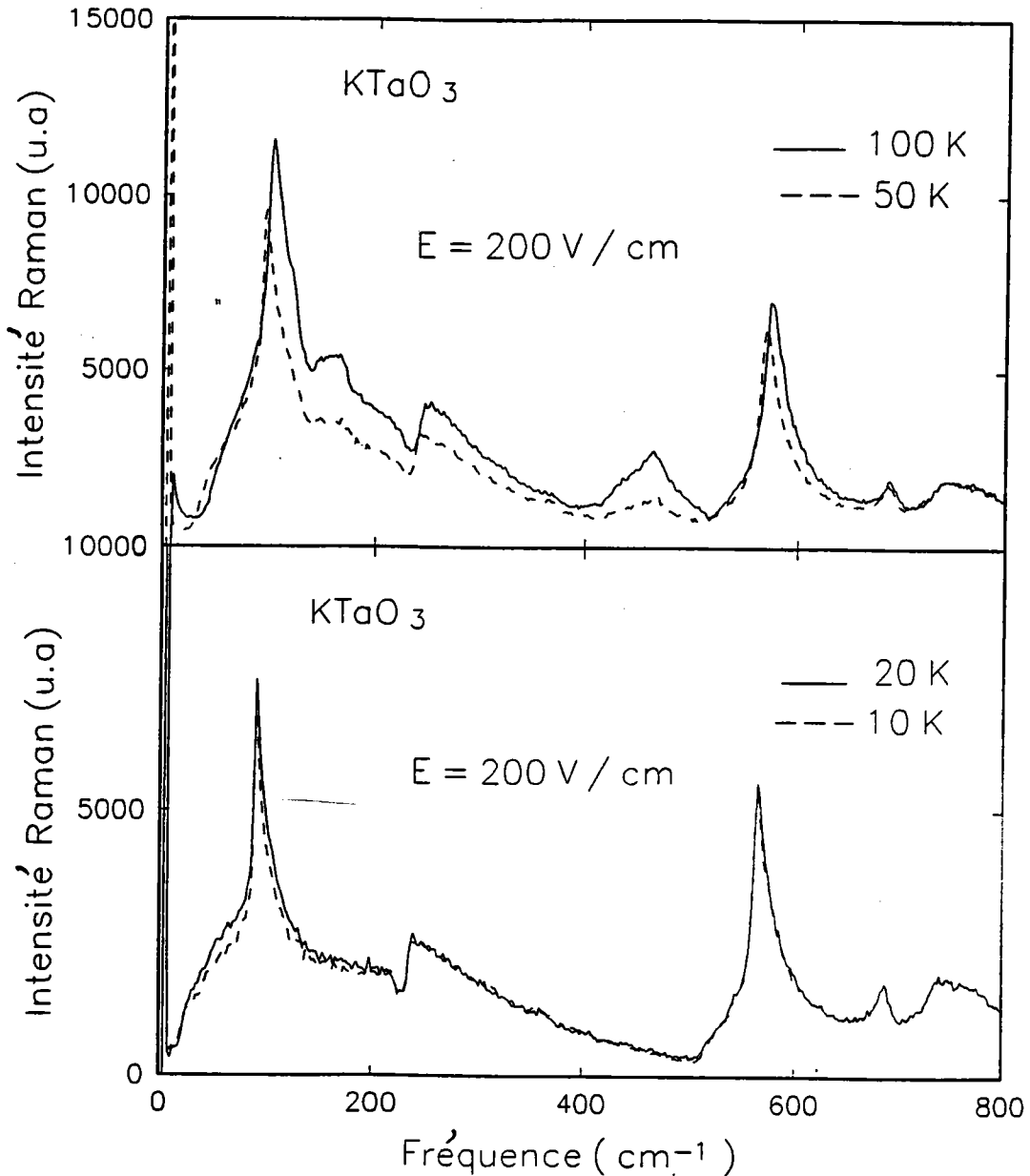


Figure 2.3 : Spectres Raman de  $\text{KTaO}_3$  mesurés, sous l'effet d'un champ électrique ( $E = 200 \text{ V/cm}$ ), pour  $T = 100, 50, 20$  et  $10 \text{ K}$ .

On fixe la température à 10 K et on fait une série de mesures en fonction de  $E$  en maintenant les mêmes conditions expérimentales afin de faciliter la comparaison entre les spectres. Les valeurs de  $E$  appliquées sont égales à 1 kV / cm, 1.5 kV / cm, 2 kV / cm, 2.5 kV / cm et 3 kV / cm. La comparaison montre que tous les spectres sont confondus et identiques quelle que soit la valeur de  $E$ . Le champ  $E$  compris entre 200 et 3 kV / cm n'a aucun effet ni sur l'intensité diffusée ni sur la fréquence des raies. Il est important de souligner que  $E$  n'active ni la structure 1b ni la structure EP dans  $\text{KTaO}_3$  pur et ne fait apparaître aucune caractéristique liée à une transition de phase ou un changement de structure

( composante centrale et diffusion du premier ordre ).

Nos résultats sous champ électrique ne sont pas vraiment contradictoires avec ceux de Fleury et Worlock (1968), qui sont allés jusqu'à 15 kV / cm..

### **B. 3 . Conclusion**

Le monocristal  $\text{KTaO}_3$  "pur" sous l'effet de la température avec ou sans champ électrique ne subit aucune transition de phase. Il garde sa phase cubique de l'ambiante jusqu'à 10 K. Aucune diffusion Raman du 1<sup>er</sup> ordre ( $q = 0$ ) n'est détectée dans nos spectres. L'origine des diffusions 1b et EP sera définie plus loin, à la lumière des résultats obtenus sur  $\text{KTaO}_3$  dopé au niobium.

## C. $\text{KTaO}_3$ dopé au niobium

### 1 ) Description des spectres Raman en fonction de la température

#### a ) Spectre à l'ambiante

La figure 2.4 montre le spectre Raman enregistré à 300 K, pour  $x = 0 \%$ ,  $2 \%$ ,  $4 \%$ ,  $7.6 \%$ ,  $9 \%$  et  $11 \%$ . Les spectres sont qualitativement identiques. Les mêmes structures ont été observées dans le cristal pur et apparaissent approximativement aux mêmes fréquences ( voir tableau 2.5 ). La concentration de niobium n'a aucun effet ni sur le profil des spectres ni sur la fréquence des raies qui les caractérisent.

Assignation	$x = 0 \%$	$x = 2 \%$	$x = 4 \%$	$x = 7.6\%$	$x = 9 \%$	$x = 11 \%$	$x = 21 \%$
$2\text{TA} (X) (S_1)$	117	120	118	118	116	118	116
$(\text{TO}_2 - \text{TA}) (S_2)$	157	158	162	162	158	168	168
$(\text{TO}_1 - \text{TA}) (S_4)$	267	268	268	268	262	268	260
$(\text{TO}_4 - \text{TA}) (S_5)$	459	460	460	463	462	466	468
$(\text{TO}_4 - \text{TA}) (S_6)$	586	584	586	585	582	582	582
$(\text{TO}_4 + \text{TO}_1) (S_7)$	691	694	694	688	688	688	688
$(\text{TO}_4 + \text{TO}_2) (S_8)$	765	758	754	759	754	760	754

**Tableau 2.5 :** Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) des raies du second ordre, issues de nos mesures Raman à l'ambiante, pour différentes concentrations de niobium.

La figure 2.5 représente l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies  $S_1$ ,  $S_5$  et  $S_6$  en fonction de la concentration  $x$  à l'ambiante. L'introduction des ions Nb dans la matrice  $\text{KTaO}_3$  agit seulement sur les largeurs à mi-hauteur des raies du second ordre. La largeur est invariable pour les concentrations faibles ( $x \leq 4 \%$ ). Elle est plus grande pour les hautes concentrations. Les raies  $S_1$  et  $S_5$  ont la même largeur quel que soit  $x$ .

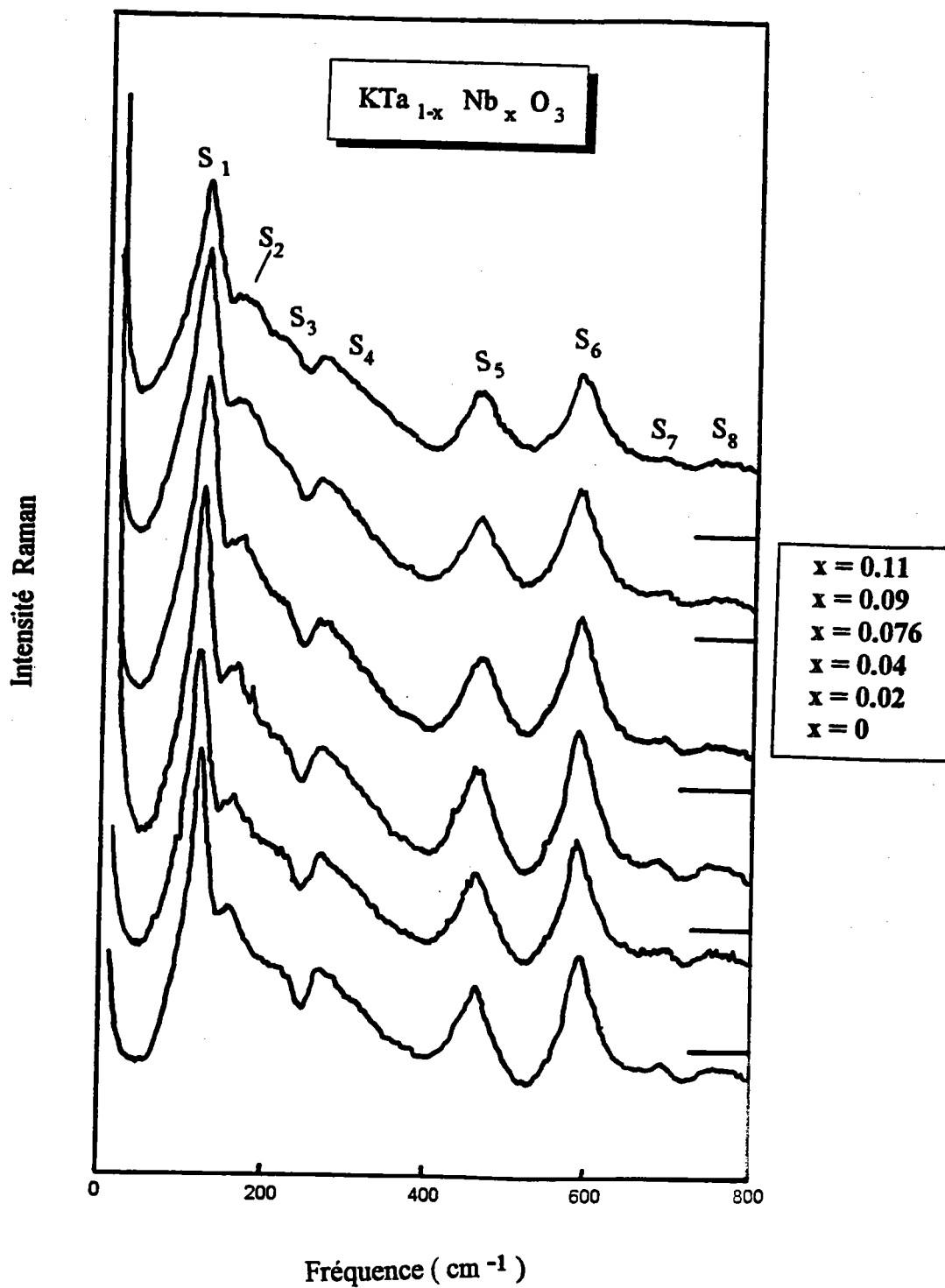


Figure 2 . 4 : Spectre Raman mesuré à l'ambiante pour  $x = 0 \%$ ,  $2 \%$ ,  $4 \%$ ,  $7.6 \%$ ,  $9 \%$  et  $11 \%$ .  
Les lignes horizontales indiquent la base de chaque spectre.



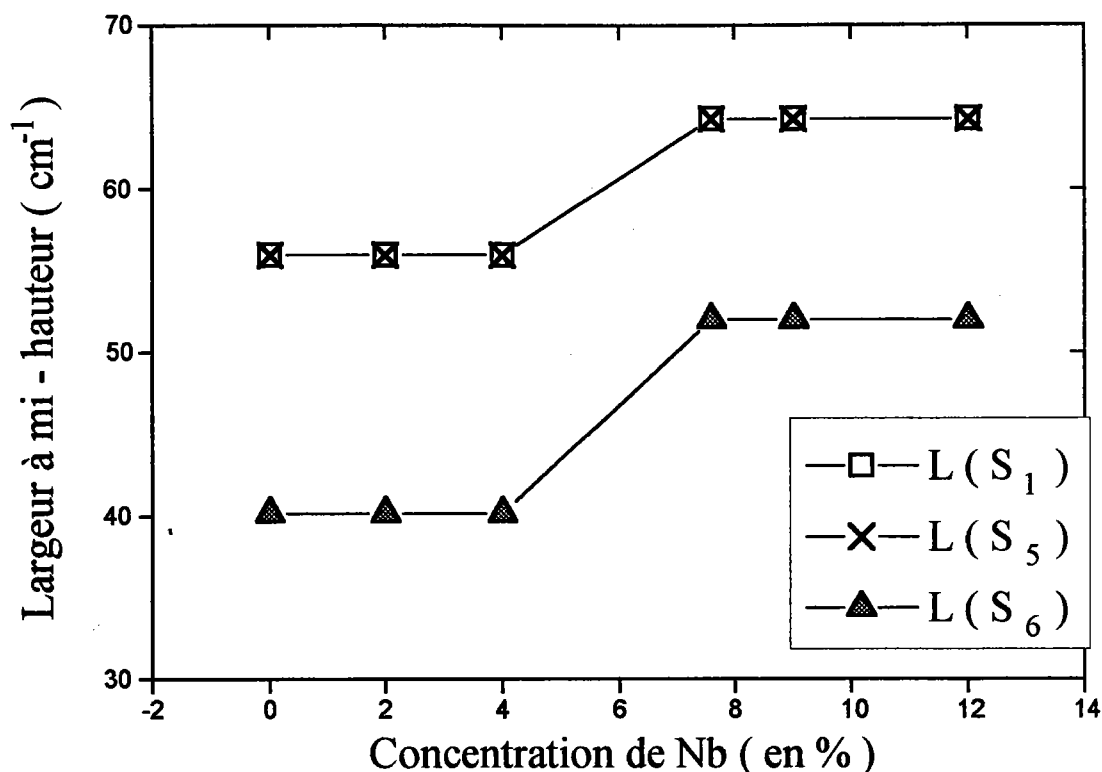


Figure 2.5 : Evolution de la largeur à mi - hauteur des raies du second ordre  $S_1$ ,  $S_5$  et  $S_6$  en fonction de la concentration de niobium.

### b) Evolution en fonction de la température

Nous allons donner brièvement une description générale en fonction de la température, du spectre global mesuré dans  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  lors du refroidissement. Les figures 2.6, 2.7, 2.8 et 2.9 représentent le comportement en fonction de la température des spectres obtenus pour  $x = 2\%$ ,  $4\%$ ,  $7.6\%$  et  $9\%$  respectivement. Pour chaque concentration, les spectres sont mesurés dans les mêmes conditions expérimentales.

Au dessus de  $100\text{ K}$  et  $60\text{ K}$ , les spectres ne présentent que des bandes larges et intenses respectivement pour  $x = 7.6\%$ ,  $9\%$  et  $x = 2\%$ ,  $4\%$ . Les assignations utilisées pour  $\text{KTaO}_3$  restent aussi valables pour les échantillons KTN (Kugel et al 1988), d'où la notation S des raies du second ordre. Lorsque la température diminue ( $T < 100\text{ K}$  pour  $x = 7.6\%$ ,  $9\%$  et  $T < 60\text{ K}$  pour  $x = 2\%$ ,  $4\%$ ), les spectres montrent des raies

additionnelles 1, 2, 3 et 4 et une diffusion quasi-élastique. On constate aussi, un changement considérable à basse fréquence. De telles observations sont inexistantes dans le composé pur  $\text{KTaO}_3$  du moins jusqu'à 10 K. Comme dans le cas du cristal pur  $\text{KTaO}_3$ , on note également, l'existence des deux épaulements 1b et EP dans le système dopé. L'épaulement EP se comporte en intensité et en fréquence de la même façon que dans  $\text{KTaO}_3$ , tandis que l'épaulement 1b est activé par la présence du niobium. Une analyse détaillée de cette diffusion 1b et des raies supplémentaires est donnée dans les chapitres 3 et 4 .

## 2 ) Effet de la température sur les raies du second ordre.

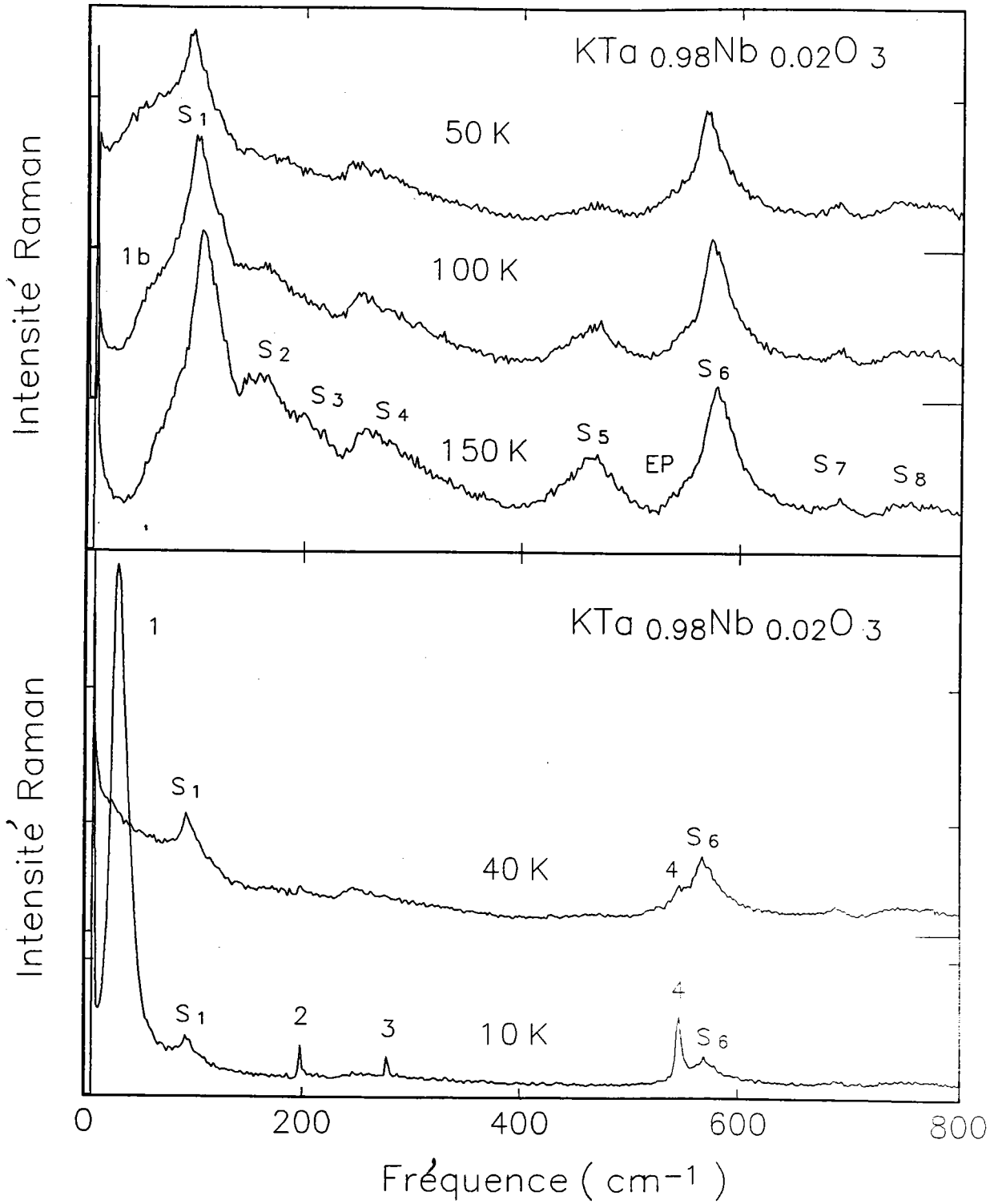
Lorsque la température est abaissée, toutes les raies du second ordre, caractéristiques du spectre Raman dans la phase cubique, présentent une décroissance en intensité . Seuls les pics  $S_1$  et  $S_6$  existent dans les spectres mesurés à basse température pour toutes les concentrations.

## 3 ) Analyse des raies du second ordre dans les cristaux dopés

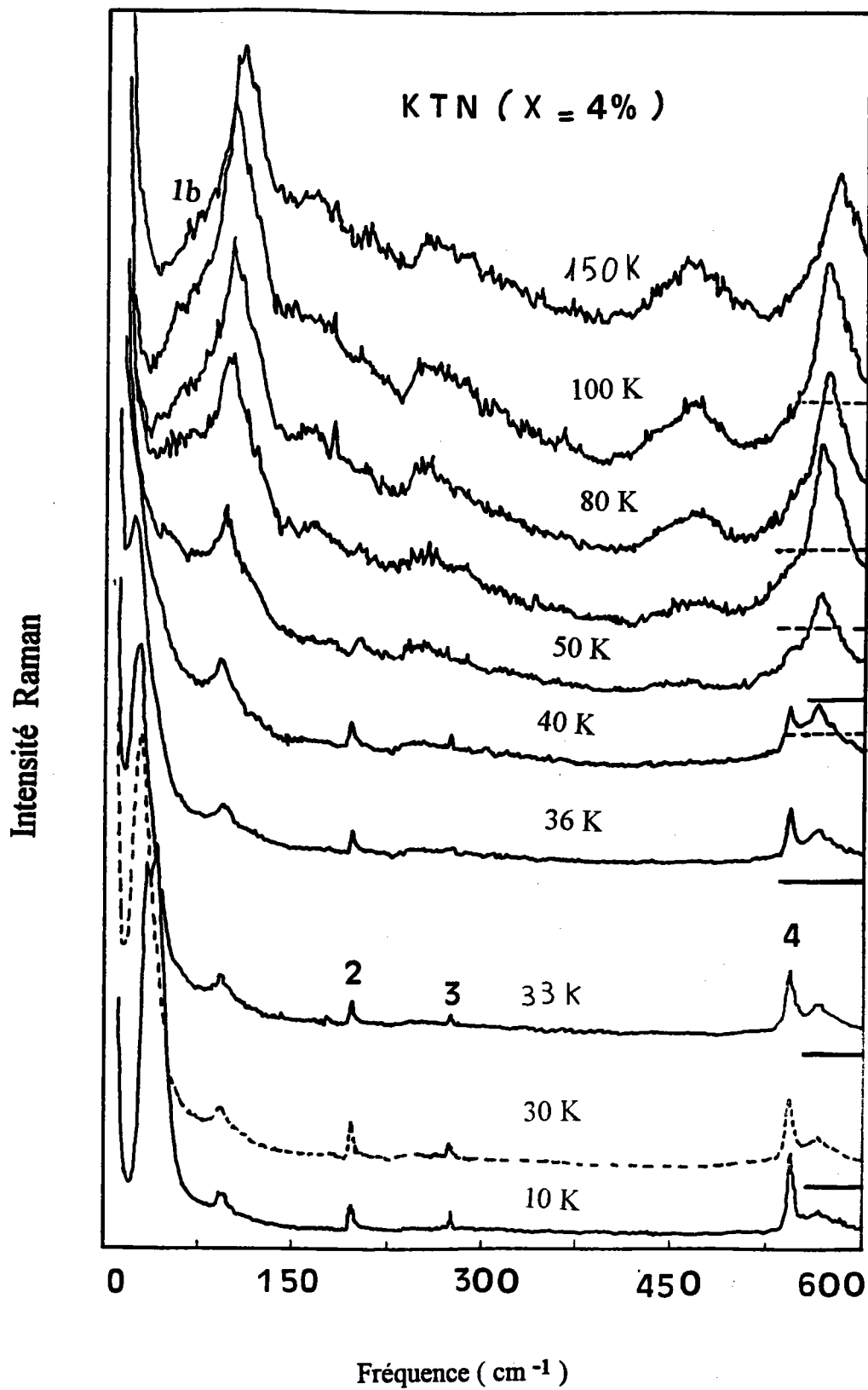
Dans ce paragraphe, nous étudions la dépendance en température des paramètres caractéristiques des raies ( fréquence, largeur ) et de l'intensité Raman. Ces grandeurs physiques sont déduites à partir de l'ajustement des profils de ces raies en utilisant la fonction Lorentzienne. L'aire de chaque raie Raman, pour différentes températures, est calculée à partir de la relation suivante:

$$A = \int_b^a I(\omega) d\omega \quad (\text{équation 2 . 2})$$

où  $I(\omega)$  est l'intensité Raman diffusée expérimentalement. a et b sont des fréquences qui limitent la raie considérée.



**Figure 2 . 6 :** Evolution du spectre Raman en fonction de la température dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ . Les traits horizontaux indiquent la ligne de base de chaque spectre.



**Figure 2 . 7 :** Evolution du spectre Raman en fonction de la température dans  $\text{KTa}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ .

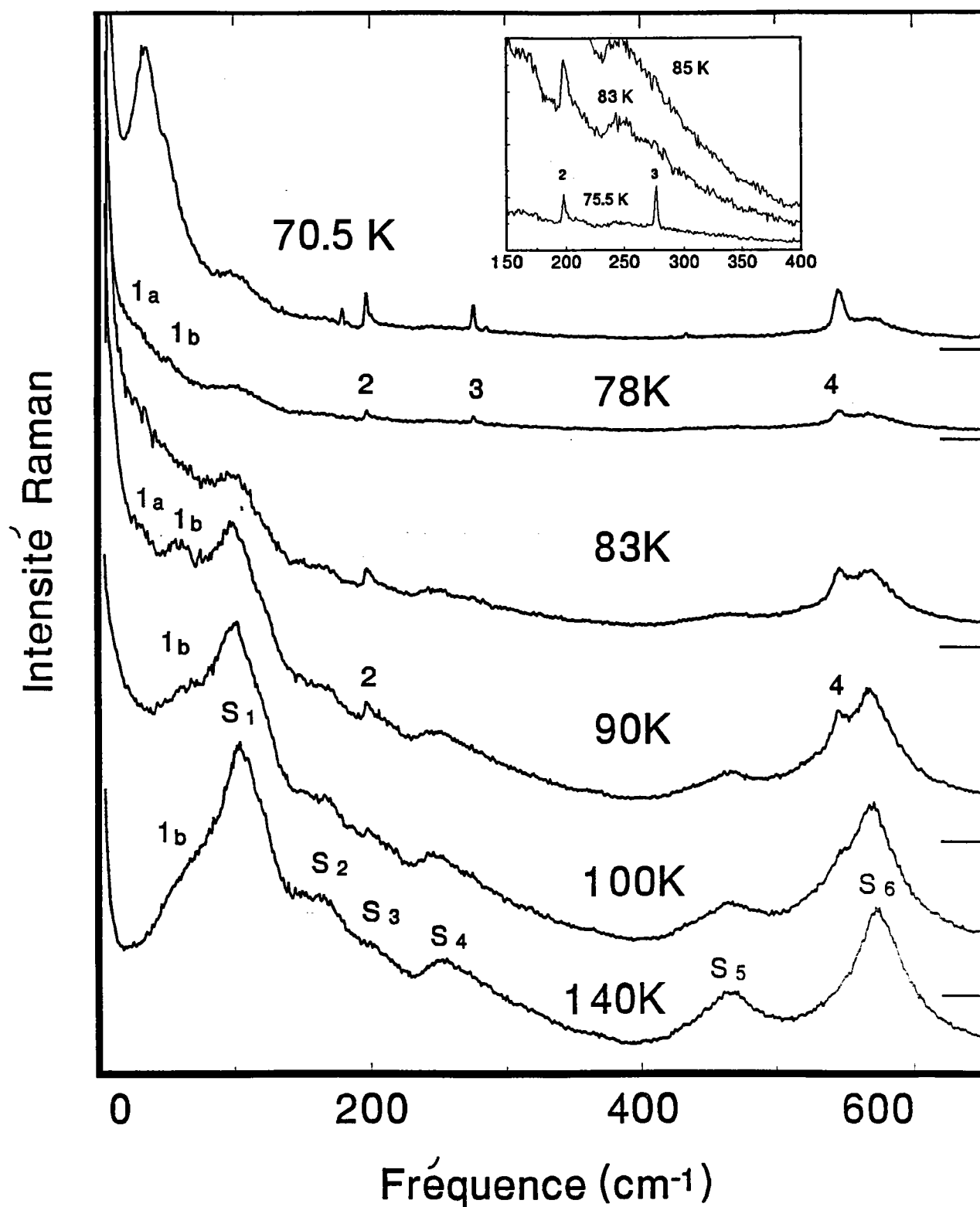


Figure 2 . 8 : Evolution du spectre Raman en fonction de la température dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

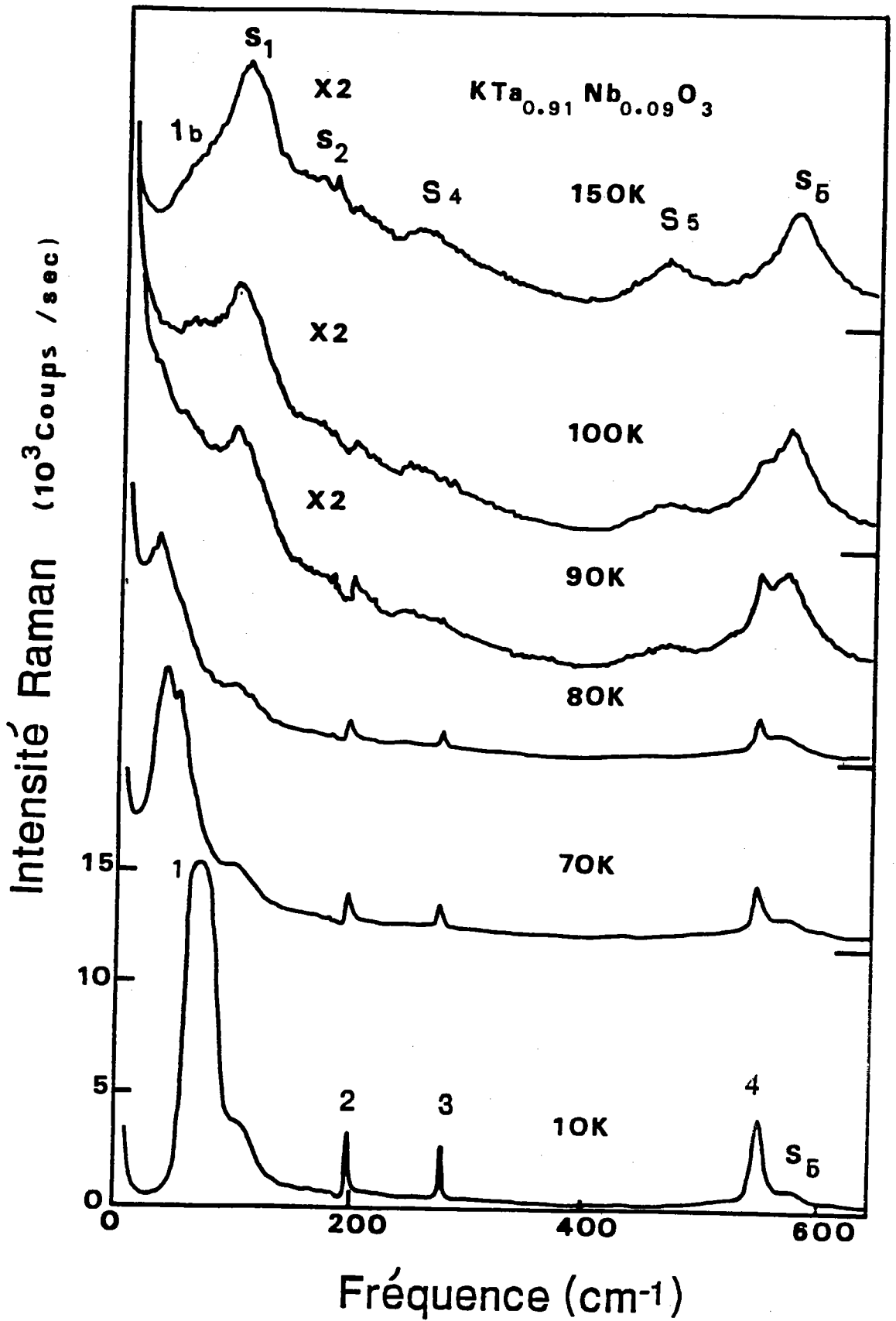


Figure 2.9 : Evolution du spectre Raman en fonction de la température dans  $\text{KTa}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_3$ .

### a ) $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ( $x = 0.076$ )

Sur la figure 2.10, nous représentons simultanément les intensités Raman relatives des raies  $S_1$ ,  $S_5$  et  $S_6$  en fonction de la température, notées respectivement,  $I_{\max}(S_1)$ ,  $I_{\max}(S_5)$  et  $I_{\max}(S_6)$  ( maximum des pics ) et les facteurs de population de Bose-Einstein correspondant à chaque pic. Lorsque la température est abaissée, les intensités des pics montrent une légère diminution jusqu'à 100 K, puis une chute jusqu'à 75 K. Pour des températures inférieures à 75 K, les intensités  $I_{\max}$  sont très faibles, avec des valeurs presque constantes, entre 60 et 10 K pour  $S_1$  et  $S_6$  ( $S_5$  disparaît sous 50 K).

La comparaison entre le comportement de  $I_{\max}(S_1)$ ,  $I_{\max}(S_5)$ ,  $I_{\max}(S_6)$  et l'évolution des facteurs de population montre qu'au dessus de 95 K, le comportement des  $I_{\max}$  des 3 pics est en bon accord avec le facteur de température. Une déviation par rapport à ces facteurs est observée dans le domaine de température 95 - 75 K, puisque les facteurs de population diminuent progressivement lorsque la température diminue alors que  $I_{\max}(S_1)$  et  $I_{\max}(S_6)$  présentent une chute considérable. Par contre, le comportement des  $I_{\max}$  quand la température diminue entre 60 et 10 K, est en bon accord avec le facteur de population. La disparition de  $S_5$  à 50 K s'explique également par un facteur de population qui devient nul à très basse température.

La dépendance en température de la fréquence et de la largeur du pic  $S_1$ , notées respectivement  $\omega(S_1)$  et  $L(S_1)$ , est illustrée sur la figure 2.11. Quand la température diminue,  $\omega(S_1)$  décroît très légèrement et présente quelques anomalies entre 85 et 60 K, puis augmente légèrement à très basse température.  $L(S_1)$  est constante jusqu'à 80 K, puis diminue nettement en présentant une anomalie autour de 75 K.

### b) Le composé $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ( $x = 0.02$ )

Pour cette concentration, les résultats obtenus sont reportés sur les figures 2.12 et 2.13. La décroissance de la température s'accompagne de la diminution monotone des aires des pics  $A(S_1)$ ,  $A(S_5)$  et  $A(S_6)$  avec un décrochage vers 40K. En dessous de 30 K,  $A(S_1)$  et  $A(S_6)$  deviennent approximativement constantes. La fréquence  $\omega(S_1)$  évolue de la même façon que dans le cas de KTN avec  $x = 7.6\%$  et présente un minimum à 32 K. De l'ambiante à 32 K,  $\omega(S_6)$  décroît; à très basse température elle a une valeur presque constante. Les largeurs  $L(S_1)$  et  $L(S_6)$  évoluent d'une façon similaire au dessus de 32 K. En dessous de cette température,  $L(S_6)$  continue à décroître alors que  $L(S_1)$  devient constante après une légère augmentation.

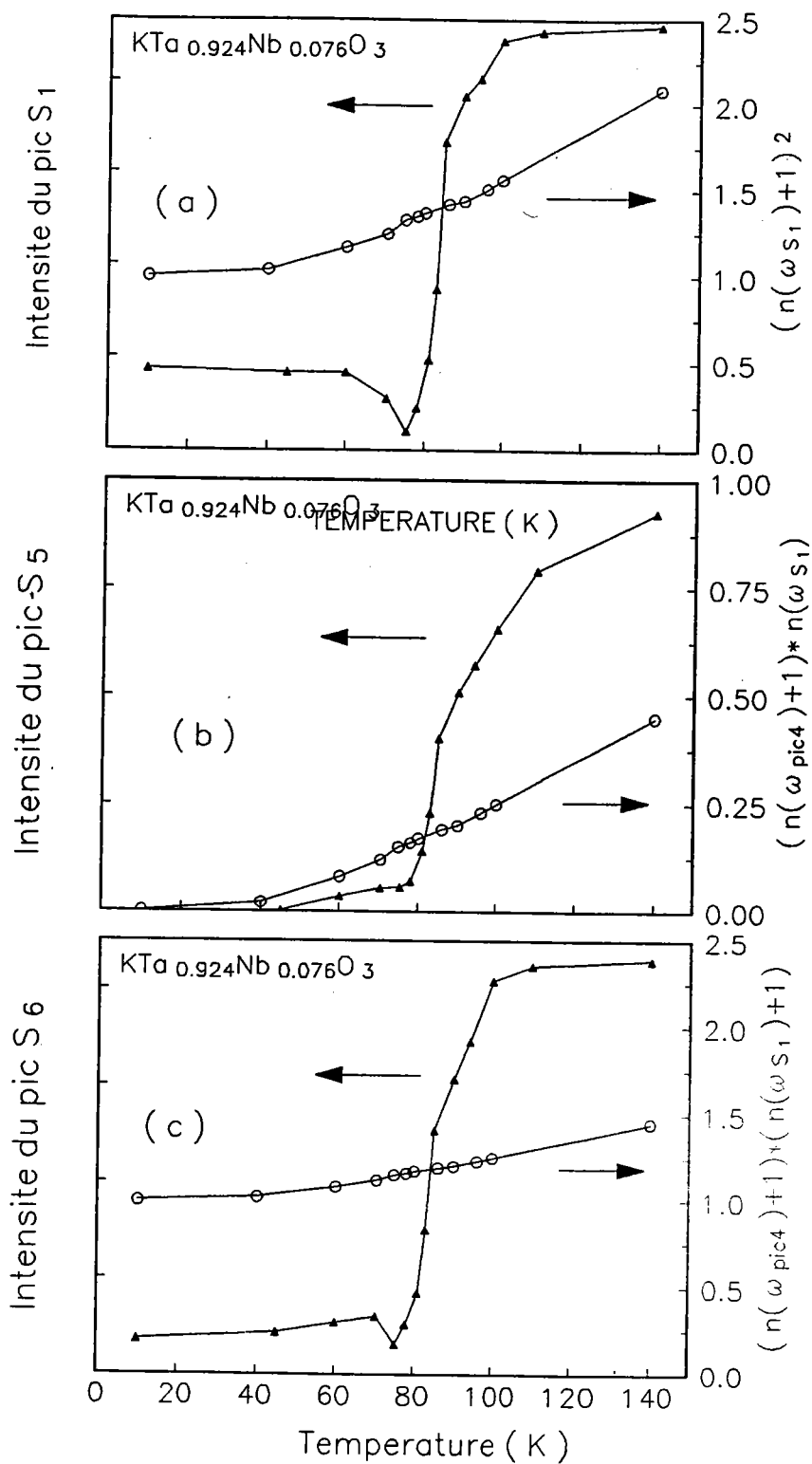


Figure 2.10 : Comportement en température de l'intensité Raman relative, des raies du second ordre S<sub>1</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>6</sub> et du facteur de population de Bose - Einstein.



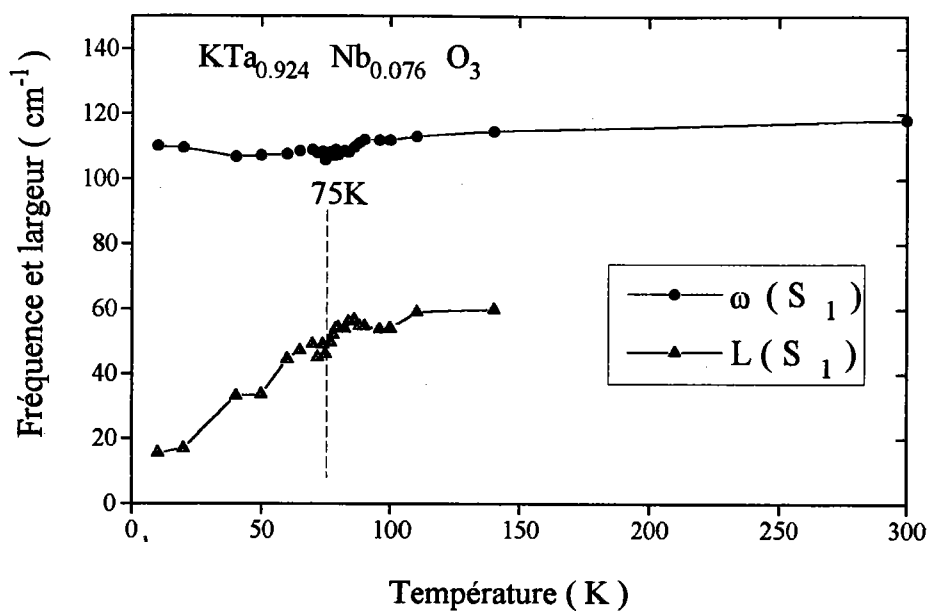


Figure 2.11 : Dépendance en température de la fréquence et de la largeur de la raie  $S_1$  dans KTN avec  $x = 7.6 \%$ .

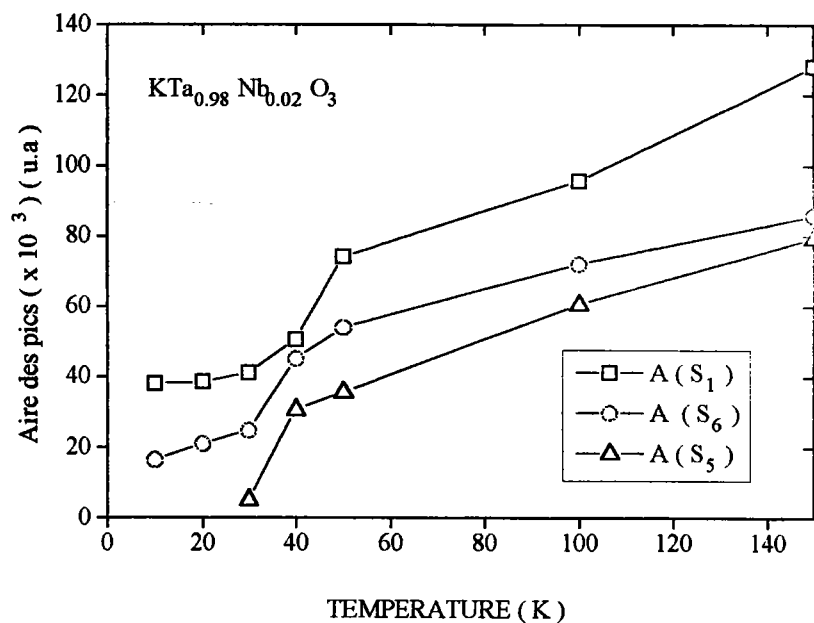
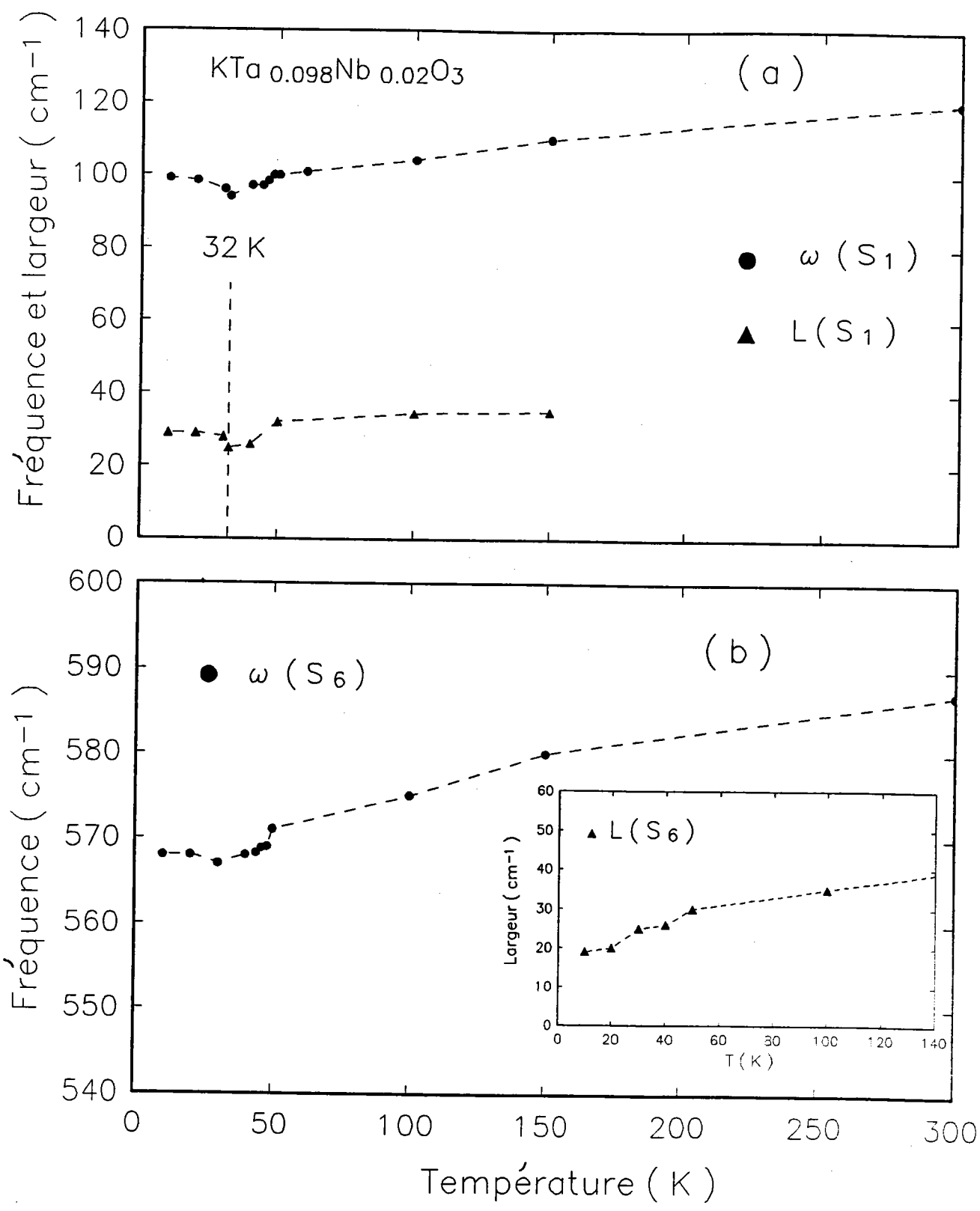


Figure 2.12 : Evolution en fonction de la température des aires du second ordre dans KTN ( $x = 2 \%$ )



**Figure 2.13 :** Dépendance en température de la fréquence et de la largeur des raies ( a ) S<sub>1</sub> et ( b ) S<sub>6</sub> dans KTN avec x = 2 %.

#### 4 ) Conclusion

♣ Pour  $\text{KTaO}_3$  et KTN ( quel que soit  $x$  ), le spectre Raman à haute température est caractérisé par une diffusion du second ordre intense.

♣ Quelle que soit la concentration  $x$ , la décroissance de la température est accompagnée par la diminution de l'intensité Raman des raies du second ordre.

♣ L'introduction du niobium dans le réseau cristallin de  $\text{KTaO}_3$  change notablement le profil des spectres Raman, active l'épaule 1b ( vers  $68 \text{ cm}^{-1}$  à  $100 \text{ K}$  / fig. 2.1 ) et provoque l'apparition d'une diffusion quasi-élastique et des raies supplémentaires (dont le comportement sera détaillé dans les chapitres suivants).

♣ Contrairement à l'épaule 1b, l'épaule EP ( vers  $542 \text{ cm}^{-1}$ ) est indépendant de  $x$  et se comporte en intensité et en fréquence comme les raies du second ordre haute fréquence. Ceci permet de l'attribuer à une diffusion Raman du second ordre.

♣  $x$  agit principalement sur la largeur et l'intensité Raman des raies du second ordre lorsque la température diminue. Les anomalies de ces grandeurs, dans le domaine intermédiaire de température, s'accroissent lorsque  $x$  augmente : pour 7.6 % de Nb entre 95 et 75K la diminution des intensités des raies du second ordre est brutale alors qu'elle est progressive pour 2% de Nb quelle que soit la température.

## CHAPITRE - 3 -

**Etude du composé  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$**

## Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux à la fois de diffraction de lumière ( cf partie A ), de transmission de lumière ( cf partie A ), de spectroscopie d'impédance complexe ( cf partie B ) et de diffusion quasi-élastique et inélastique de lumière ( spectroscopie Raman ) ( cf partie C ), que nous avons obtenus sur l'échantillon  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  en fonction de la température. Les premières méthodes ont pour but, l'étude sur une échelle macroscopique de l'apparition des transitions de phase structurales ( T.P.S ) successives et la détermination précise des températures de transition. La diffusion de lumière est utilisée pour accéder au mécanisme de ces transitions de phase, via la dynamique des modes de vibration et celle des fluctuations du niobium.

Avant de décrire et d'analyser l'ensemble des résultats obtenus, nous rappellerons brièvement, dans un premier temps, quelques notions générales utilisées dans cette étude concernant la diffraction, la transmission de lumière et la biréfringence. Une interprétation des différents résultats obtenus sur  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  sera donnée.

Nous rappelons que d'après le diagramme de phase, les transitions de phase cubique - quadratique, quadratique - orthorhombique et orthorhombique - rhomboédrique sont attendues pour cette concentration respectivement aux alentours de 81, 75 et 68 K.

## Partie A : Phénomène de diffraction et de transmission

Le but de ce paragraphe est de montrer comment une mesure indirecte de diffraction de la lumière par le cristal fournit des informations précieuses : sur les transitions de phase structurales successives liées au changement de symétrie, sur les structures en domaines apparaissant lors de ces transitions, sur l'orientation des parois et surtout, permet la détermination directe des températures de transition du système. Un faisceau laser He - Ne (  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  ) traverse le cristal de KTN placé dans un cryostat. On analyse le faisceau transmis soit en observant les figures de diffraction soit par la mesure de l'intensité transmise. Pour cela, on dispose d'une caméra vidéo placée juste au dessus du cryostat de manière à recevoir les rayons transmis correspondant aux différents ordre de diffraction 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ , et d'enregistrer les images de diffraction, qui sont formées d'une série de taches.

Comme les propriétés optiques du cristal dépendent fortement de sa symétrie cristalline, nous avons également mesuré l'intensité transmise  $I_T$  à travers le cristal en fonction de la température pour en savoir plus sur les T.P.S. La méthode consiste à mesurer  $I_T$  à l'aide d'un radiomètre dont le détecteur est focalisé principalement sur la tache centrale ( ordre zéro ).

L'intensité transmise  $I_T$  à travers le cristal est déterminée lorsque la lumière transmise est polarisée parallèlement (  $I_{//} = I_{yy}$  ) et perpendiculairement (  $I_{yx} = I_{\perp}$  ) à la polarisation du faisceau incident.

Ces mesures ont été faites lors du refroidissement à partir de la phase cubique. Les phénomènes de diffraction et de transmission dépendent fortement de la température. Des changements significatifs sont observés au voisinage de 82.5, 79 et 74.5K.

## A. 1. Rappels

### a ) Réseaux et images de diffraction

Nous présentons ci dessous quelques rappels.

Un réseau est un arrangement matériel régulier, qui impose à une onde incidente plane qui le traverse, une variation périodique de son amplitude ou de sa phase ou des deux à la fois ( réseau d'amplitude, de phase ou d'amplitude et de phase ).

Une rangée périodique des éléments diffractants ( ouvertures, obstacles ) constitue un réseau de diffraction. Le réseau le plus simple est constitué par un ensemble de fentes équidistantes et parallèles. Un exemple de réseau de phase à transmission est donné sur la figure 3.1.

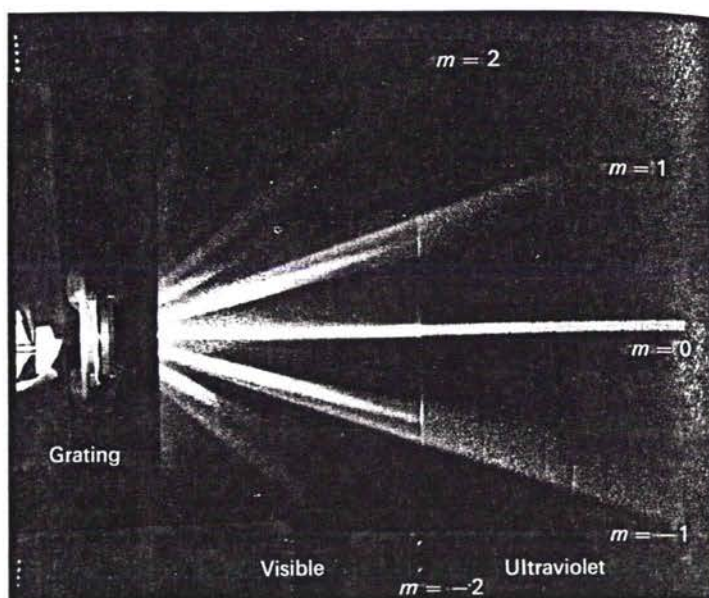
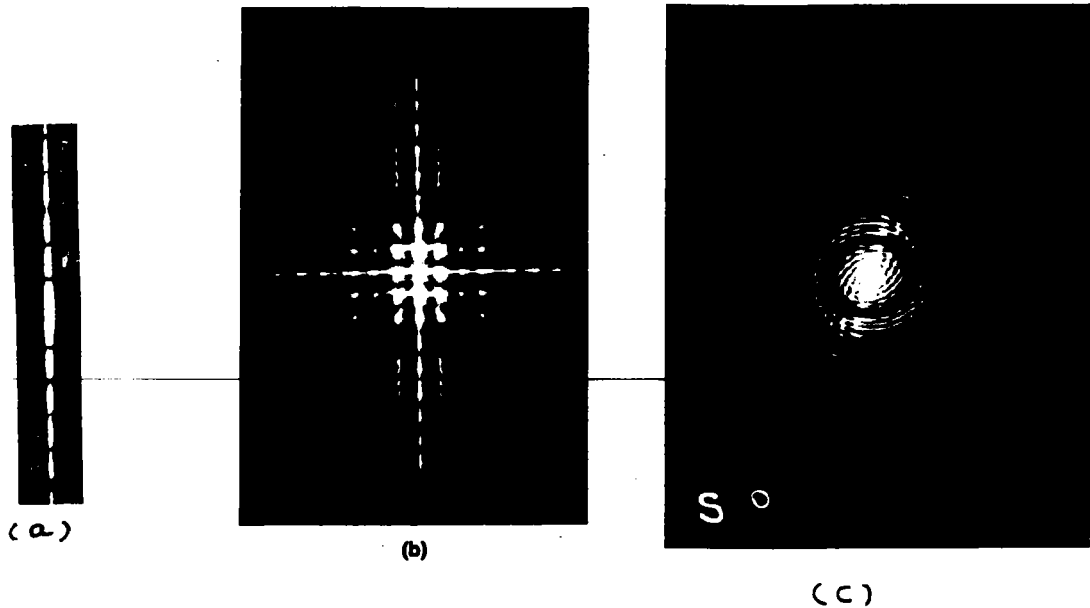


Figure 3.1 : Réseau de phase à transmission ( Hecht - Zajac 1973 )

Le pas de réseau "d" est la distance qui sépare deux points homologues de deux fentes voisines.

Sur la figure 3.2 nous illustrons les images de diffraction et les réseaux correspondant ( Hecht - Zajac 1973 ) ( voir légende des figures pour les commentaires ). Par analogie et en se basant sur ces exemples, nous allons interpréter les résultats obtenus sur notre échantillon  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .



**Figure 3 - 2 :** Images de diffraction dans le cas où le réseau de diffraction est unidimensionnel ( a ), bidimensionnel périodique ( b ) ou a la forme de la lettre S ( c ).

## b ) Propagation de la lumière dans un cristal ( anisotrope )

Sans cristal, l'intensité de la lumière sortant du système optique, formé d'un polariseur et d'un analyseur, est régie par la loi de Malus :  $I = I_0 \cos^2 \alpha$

$\alpha$  est l'angle formé par les plans de polarisation du polariseur et de l'analyseur,  $I_0$  l'intensité de la lumière ayant traversé le polariseur. Si  $\alpha = 0$ , l'analyseur et le polariseur sont parallèles, l'intensité de la lumière transmise est maximale. Si  $\alpha = 90^\circ$  ( polariseurs croisés ), la lumière ne traverse pas le système optique. Ces conditions sont modifiées si on interpose un cristal biréfringent entre le polariseur et l'analyseur croisés.

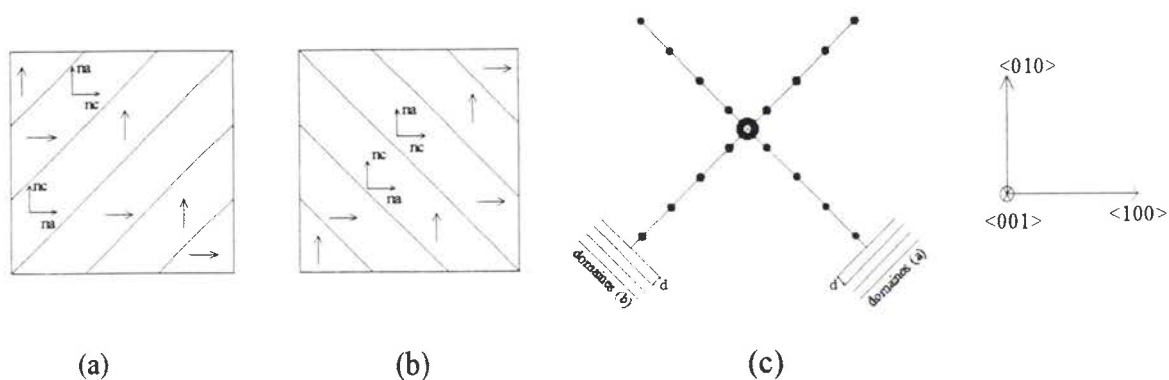
## A. 2 . Diffraction de la lumière

### a ) Résultats et interprétation des expériences sans champ électrique appliqué

Au dessus de 83 K ( figure 3.3.a ), aucun phénomène de diffraction n'est observé. Toute la lumière transmise est centrée dans la tache centrale, qui est due au faisceau laser frappant la face ( 001 ) du cristal suivant la direction [ 001 ]. On remarque que toutes les orientations  $\langle hkl \rangle$  et les plans  $\{ hkl \}$  sont apparentés à la phase mère cubique.

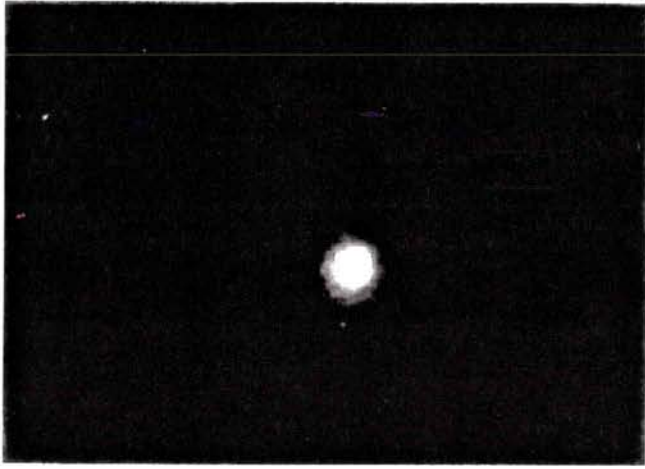


Au dessous de 83 K ( figure 3.3.b ), des taches de diffraction apparaissent plus ou moins symétriques autour de la tache centrale, uniquement suivant deux axes principaux et alignées selon les quatre directions  $\langle 110 \rangle$  de l'échantillon. On retrouve la même image de diffraction que dans le cas d'une fente simple ( fig. 3.2.a ). La manifestation de ces taches à partir de 82.5 K est liée à l'existence des domaines ferroélectriques FE dans la phase quadratique, séparés par des parois réparties régulièrement dans tout le volume, orientées parallèlement au plan  $\{ \bar{1}10 \}$  du cube, et à la modulation de l'indice de réfraction. Ces domaines FE résultent d'une distorsion du réseau cubique vers une structure quadratique Q de symétrie plus basse. Cette structure en domaines dénote un changement de symétrie à longue distance. Par conséquent, on définit  $T_{C1} = 82.5$  K, comme la température de transition de la phase cubique C vers la phase quadratique Q, révélée par l'apparition des parois de domaines. Cette nouvelle phase Q est formée d'un empilement simple de domaines ( réseau de phase unidimensionnel par analogie avec la figure 3.2.a ), à l'intérieur desquels la polarisation a une direction différente de celle des domaines adjacents. Ce réseau de phase peut être schématisé de la manière suivante ( figure 3.4 ) :

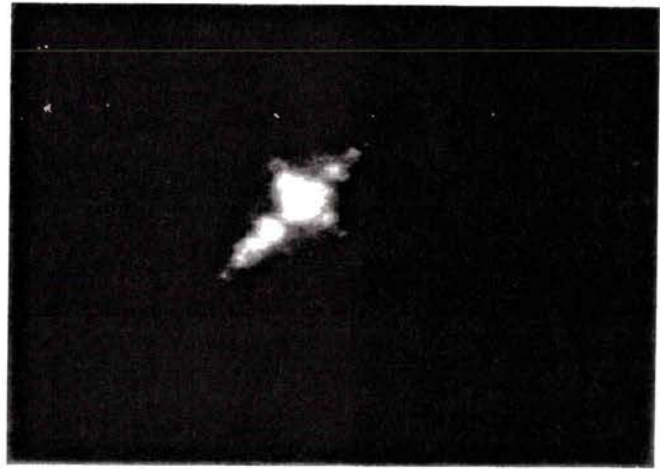


**Figure 3 - 4:** (a) et (b) sont des empilements simples de domaines dans la phase quadratique du système KTN (  $x = 0.076$  ) ( réseau de phase unidimensionnel ). Les flèches indiquent la direction de l'axe polaire,  $d$  est la largeur des domaines. (c) est l'image de diffraction correspondante.

**Figure 3.3** : Images de diffraction de la lumière dans le plan (001) obtenues sur  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  : ( **a** )  $T = 100$  K, ( **b** )  $T = 82.5$  K, ( **c** )  $T = 79$  K, ( **d** )  $T = 72$  K et ( **e** )  $T = 60$  K.



(a)



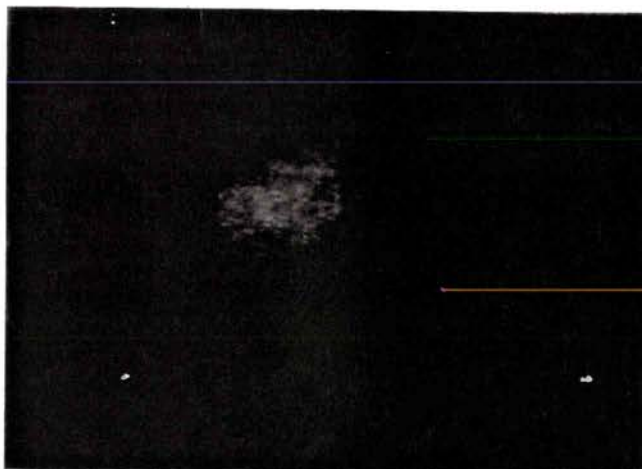
(b)



(c)



(d)



(e)

L'axe polaire alterne entre les directions  $[100]$  et  $[010]$  dans le plan  $(001)$ , alors que les parois des domaines ont une direction voisine du plan  $\{110\}$  du cubique. Ces structures en domaines sont identiques à celle de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  dans la même phase (Fousek et Janovec 1969). L'indice de réfraction de la lumière polarisée, suivant l'axe polaire est différent de ceux de la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe polaire, c'est à dire,  $n_c \neq n_a = n_b$  si  $a, b, c$  désignent les axes de la maille élémentaire cubique, parallèles respectivement aux directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ . Le réseau de phase résultant a une modulation carrée de la biréfringence, variant entre  $n_c - n_a$  et  $n_a - n_c$ . Les mêmes taches de diffraction présentées sur la figure 3.3.b ont été observées également dans les systèmes dopés KTN  $x = 0.03$  (Sommer et al 1991) et KTL  $x = 0.026$  (Courstens 1981) dans leur phase quadratique. La largeur des domaines ferroélectriques  $d$ , soit la distance entre les parois, peut être évaluée par l'angle séparant les maxima principaux de diffraction, en utilisant en première approximation la loi de diffraction d'un réseau scalaire, qui est une conséquence de la périodicité du réseau de phase. A l'aide de la géométrie suivante on peut calculer approximativement  $d$ :

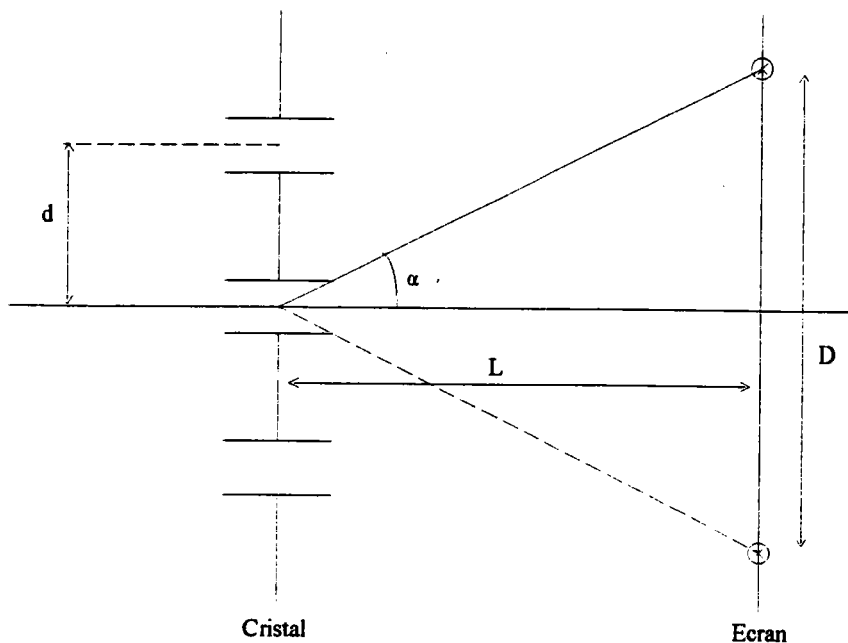


Figure 3.5

$L$  est la distance entre le cristal ( placé dans le cryostat ) et l'écran où sont observées les taches de diffraction.

$d$  est le pas du réseau ( la largeur des domaines ).

$\alpha$  est l'angle séparant les maxima principaux de diffraction.

$D$  est la distance entre les deux maxima principaux.

La relation fondamentale du réseau s'écrit

$$d \sin \alpha = \lambda \quad (1)$$

comme  $\alpha$  est petit on a :

$$\sin \alpha \approx \operatorname{tg} \alpha = \frac{D/2}{L} = \frac{D}{2L} \quad (2)$$

(2) et (1) impliquent que  $d = \frac{2L}{D} \lambda$

avec  $\lambda \approx 6328 \text{ \AA}$ ,  $L \sim 150 \text{ mm}$  et  $D \sim 19 \text{ mm}$

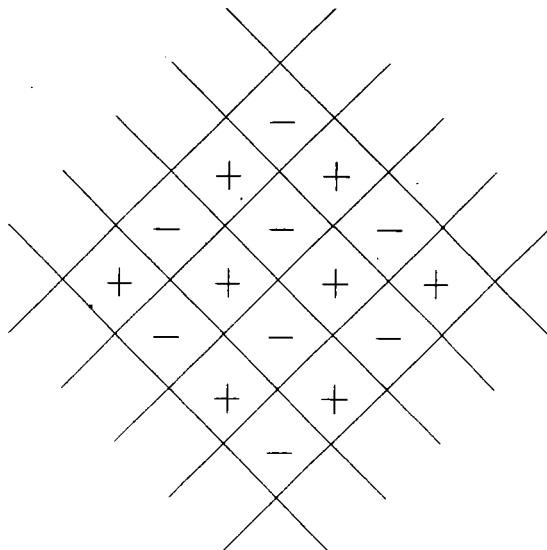
La distance entre les parois, soit la largeur des domaines FE "d", peut être alors estimée à  $10 \text{ }\mu\text{m}$ .

On peut aussi déduire l'angle  $\alpha$  :

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{d} \quad \alpha = \operatorname{Arc} \sin \frac{\lambda}{d} = 0.0633 \text{ rd}$$

Au dessous de  $79.5 \text{ K}$ , une variation brutale des taches de diffraction ( grande métastabilité du volume ) est observée. La diffraction croisée orientée  $\langle 110 \rangle$  devient large en ajoutant des taches de diffraction distribuées hors les axes principaux ( figure 3.3.c ). L'intensité de ces taches diminue progressivement autour de la diagonale au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la tache centrale ( ordre zéro ). Or, on remarque qu'il y a une ressemblance entre la figure 3.3.c et la figure 3.2.b. Donc, on peut déduire que l'élargissement des taches de diffraction révèle que les domaines FE se croisent brutalement et que les parois de ces domaines, alignées toujours  $\{ 110 \}$ , forment des réseaux carrés croisés projetés sur le plan ( 001 ). Aussi peuvent être connectées à la métastabilité du système au voisinages de la transition. La croix large de diffraction, caractéristique d'un tel réseau de phase bidimensionnel, peut être schématisée de la manière suivante, indiquée sur la figure 3.6.

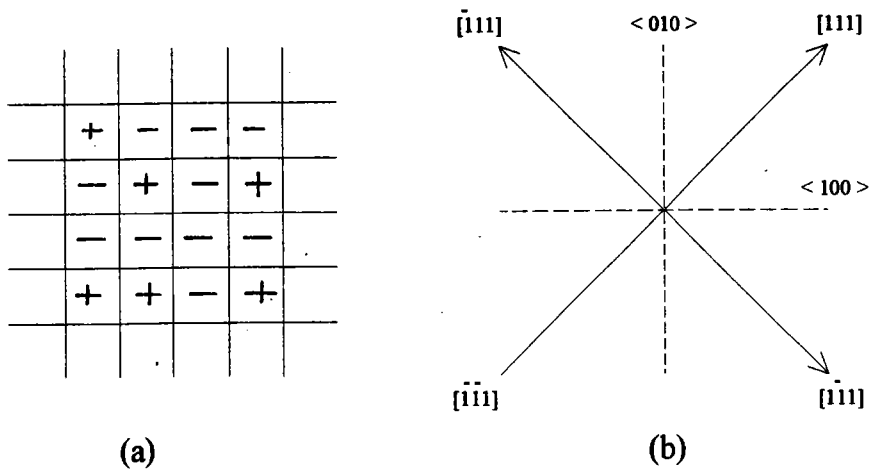
La nouvelle image de diffraction typique indique que le système KTN a subi une transition vers la phase orthorhombique O. La polarisation électrique  $P_s$ , parallèle à l'un des axes "cubiques" dans la phase Q, change de direction et de module; elle devient parallèle à l'une des diagonales des faces du "cube". La figure de diffraction dans la phase O ( fig 3.3.c ) est moins résolue que celles dans la phase Q ( fig 3.3.b ). Cette perte de résolution peut être due à la non périodicité des parois de domaine ou bien au mélange de domaines avec différentes orientations de l'axe polaire.



**Figure 3 - 6:** Réseau de phase bidimensionnel dans la phase orthorhombique, qui montre l'échange d'indice de réfraction dans le plan ( 001 ).

Pour des températures telles que  $75 \text{ K} \leq T \leq 78 \text{ K}$ , toutes les taches de diffraction caractérisant l'apparition de la phase O disparaissent brutalement à partir de 78 K. La tache centrale persiste jusqu' à 60 K où elle disparaît de façon continue. Ce phénomène surprenant est fortement lié aux domaines FE de grande taille, qui prennent place dans le domaine étroit de la stabilité de la phase O. Cet effet, nous laisse à penser que l'échantillon devient monodomaine, puisque les taches de diffraction reflètent la présence et l'orientation des parois de domaines.

Des changements considérables des images de diffraction sont observés à  $T = 74.5 \text{ K}$ . L'apparition des nouvelles taches de diffraction, alignées suivant  $[ 100 ]$  et  $[ 010 ]$  ( figure 3.3.d ), révèle d'une part, la présence de nouvelles structures en domaines FE de symétrie rhomboédrique R et d'autre part, l'arrangement quasi-périodique des domaines adjacents avec des parois parallèles aux plan ( 100 ) et ( 010 ). La position des nouveaux domaines R est à  $45^\circ$  des anciens domaines O. La direction de la polarisation et de la déformation est suivant les huit directions  $\langle 111 \rangle$  ( figure 3.7 ):



**Figure 3. 7 ( a ) :** réseau de phase à deux dimensions dans la phase R.  
**( b ) :** orientation des parois ( - - - - ), direction de la polarisation ( → ) dans le plan ( 001 ).

La distribution des taches de diffraction, sous forme d'une croix large, montre que les domaines FE de petites tailles sont intercalés et forment un réseau de phase à deux dimensions. Au dessous de 60 K (figure 3.3.e ), la croix de diffraction perd sa structure; il en résulte un halo dans le plan ( 001 ) ( la lumière est distribuée dans tous les sens ). La figure 3.3.e décrit une structure en domaines avec des parois brisées en forme de "S", fréquemment observées dans les cristaux ( voir figure 3.2.c ). Par conséquent, les domaines R avec les parois brisées ont tendance à former des arrangements irréguliers, qui peuvent être considérés comme des réseaux de phase à trois dimensions. Ces réseaux atténuent une grande partie du faisceau laser. La configuration finale des domaines est déterminée par la minimisation de l'énergie libre du système, imposée par la thermodynamique afin de le rendre plus stable.

Par analogie avec les résultats obtenus sur BaTiO<sub>3</sub> et KNbO<sub>3</sub> (voir chapitre 1), et en utilisant les orientations des parois, que nous avons trouvées dans KTN ( x = 7.6 % ), on peut "déduire" les angles formés entre les axes polaires dans les différentes phases (tableau 3 . 1):

Symétrie de l'échantillon KTa <sub>0.924</sub> Nb <sub>0.076</sub> O <sub>3</sub>	Angle entre les polarisations des domaines adjacents	Orientation des parois de domaines
Quadratique	90°	{110}
Orthorhombique	60°	{110}
Rhomboédrique	70°	{100}

**Tableau 3 - 1**

Cette étude, montre bien, que les différents changements dans les images de diffraction, sont clairement la manifestation des transitions de phase structurales successives dans l'échantillon  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ . Les transitions de phase se font respectivement à  $T_{c1} = 82.5 \text{ K}$ ,  $T_{c2} \sim 79 \text{ K}$  et  $T_{c3} \sim 74.5 \text{ K}$  en diminuant la température.

## **b ) Résultats et interprétation des expériences avec champ électrique continu appliqué**

Lors d'une deuxième expérience de la diffraction de la lumière, nous avons appliqué un champ électrique continu  $E$ , de l'ordre de  $2 \text{ kV / cm}$  et  $4 \text{ kV / cm}$  le long de la direction  $[ 010 ]$ . Avec un champ égal à  $2 \text{ kV / cm}$ , aucun changement n'est observé au niveau des images de la diffraction quelle que soit la température. Par contre, l'application de  $E = 4 \text{ kV / cm}$  a pour conséquence, d'éliminer complètement toutes les taches de diffraction, qui étaient alignées selon  $\langle 110 \rangle$  entre  $83$  et  $74 \text{ K}$ , et qui étaient liées à la présence des parois parallèles à  $\{ 110 \}$ . Une tache centrale est uniquement observée en présence du champ  $E$ , pour toutes les températures ( même observation que la figure 3.3.a ). Le champ électrique est suffisant pour orienter tous les domaines dans sa direction, éliminant ainsi toutes les parois et rendant le cristal monodomaine dans les deux phases quadratique et orthorhombique. Il est important de signaler que le champ électrique seuil nécessaire pour rendre l'échantillon monodomaine dans les phases Q et O, est donc supérieur à  $2 \text{ kV / cm}$  ( $2 \text{ kV / cm} < E \leq 4 \text{ kV / cm}$ ). Au dessous de  $73 \text{ K}$  (figure 3.8.a), une distribution diffuse de la lumière ( halo ) autour de la tache centrale est observée dans la phase rhomboédrique, autour de la direction  $[ 100 ]$  perpendiculaire à celle du champ  $E$ . Ceci indique, que 4 parmi les huit domaines possibles dont les parois sont suivant  $( 100 )$  ( figure 3.8.b ) subsistent et engendrent la diffraction illustrée sur la figure 3.8.a. L'application d'un champ électrique de  $4 \text{ kV / cm}$  ne provoque que la disparition des taches de diffraction alignée selon sa direction  $[ 010 ]$ . Par conséquent,  $E$  ne peut orienter que les dipôles suivant les axes faciles et il est insuffisant pour détruire toutes les parois de domaines. Nous pensons que pour rendre la phase R monodomaine, il faut appliquer un champ électrique très intense supérieur à  $4 \text{ kV / cm}$ . Il n'a pas été possible de dépasser cette valeur pour ne pas risquer de détériorer l'échantillon.



Sur la figure 3.9, nous schématisons les derniers résultats dans la phase rhomboédrique.

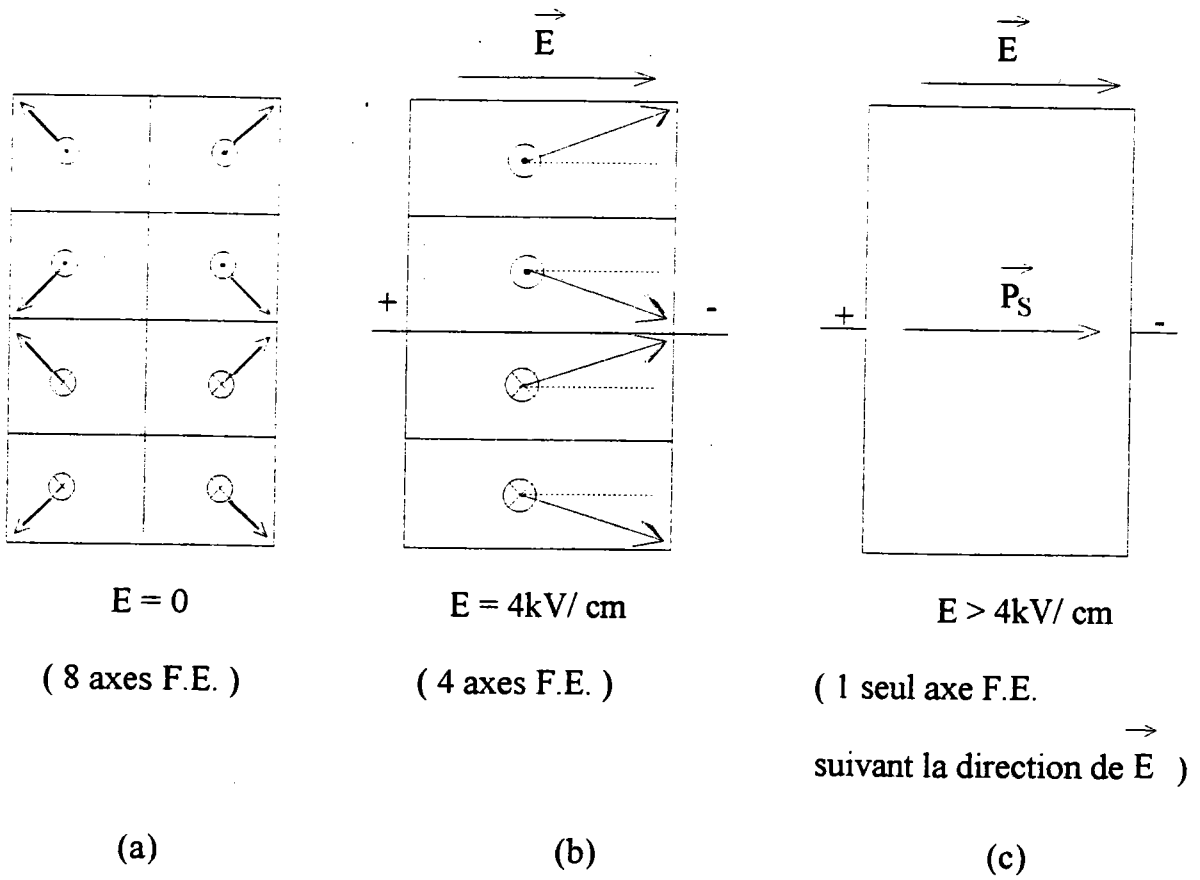


Figure 3.9 : Dans les cas (a) et (b) l'échantillon est polydomaine.  
 Dans le cas (c) il devient monodomaine.

### A. 3. La transmission

La mesure de la transmission donne les modifications de la biréfringence et de la polarisation progressive de l'échantillon en fonction de la température à travers les T.P.S successives.

Les valeurs expérimentales de  $I_T$  respectivement, mesurées à l'aide du radiomètre entre 300 et 75 K et à l'aide de la caméra vidéo entre 70 et 10 K, sont reportées sur la figure 3.10. On note qu'on ne peut pas comparer quantitativement les courbes de  $I_T$  en dessous de 70 K et au dessus de 75 K, puisque nous avons utilisé deux méthodes de mesures différentes et dans des conditions non strictement identiques.

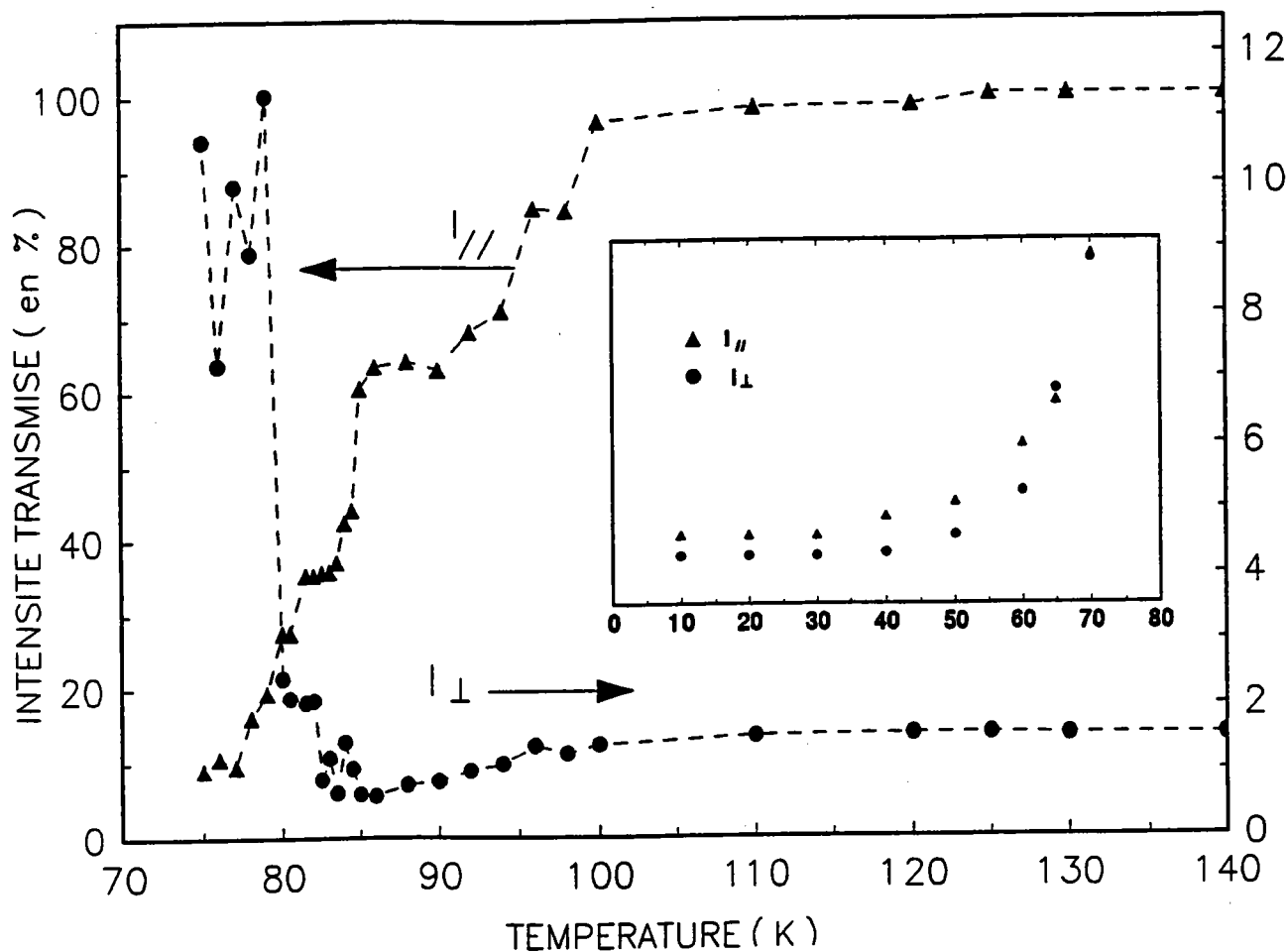


Figure 3.10 : Dépendance en température de la lumière transmise, à travers le cristal  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  entre polariseurs parallèle ( $I_{//}$ ) et croisés ( $I_{\perp}$ ). On signale la différence dans les échelles de  $I_{//}$  (à gauche) et  $I_{\perp}$  (à droite). La figure insérée correspond aux valeurs expérimentales de  $I_T$  obtenues dans la phase rhomboédrique.

Au dessus de 100 K,  $I_{//}$  et  $I_{\perp}$  sont pratiquement constantes en fonction de la température; l'échantillon est donc optiquement isotrope, ce qui correspond ici à la structure cubique : la lumière incidente linéairement polarisée conserve sa polarisation au sein du cristal et à sa sortie. En toute rigueur, dans la phase cubique  $I_{\perp}$  devrait être nulle: ceci n'est pas tout à fait le cas expérimentalement, ce qui est attribué à une légère désorientation des polariseurs l'un par rapport à l'autre ou par rapport au cristal.

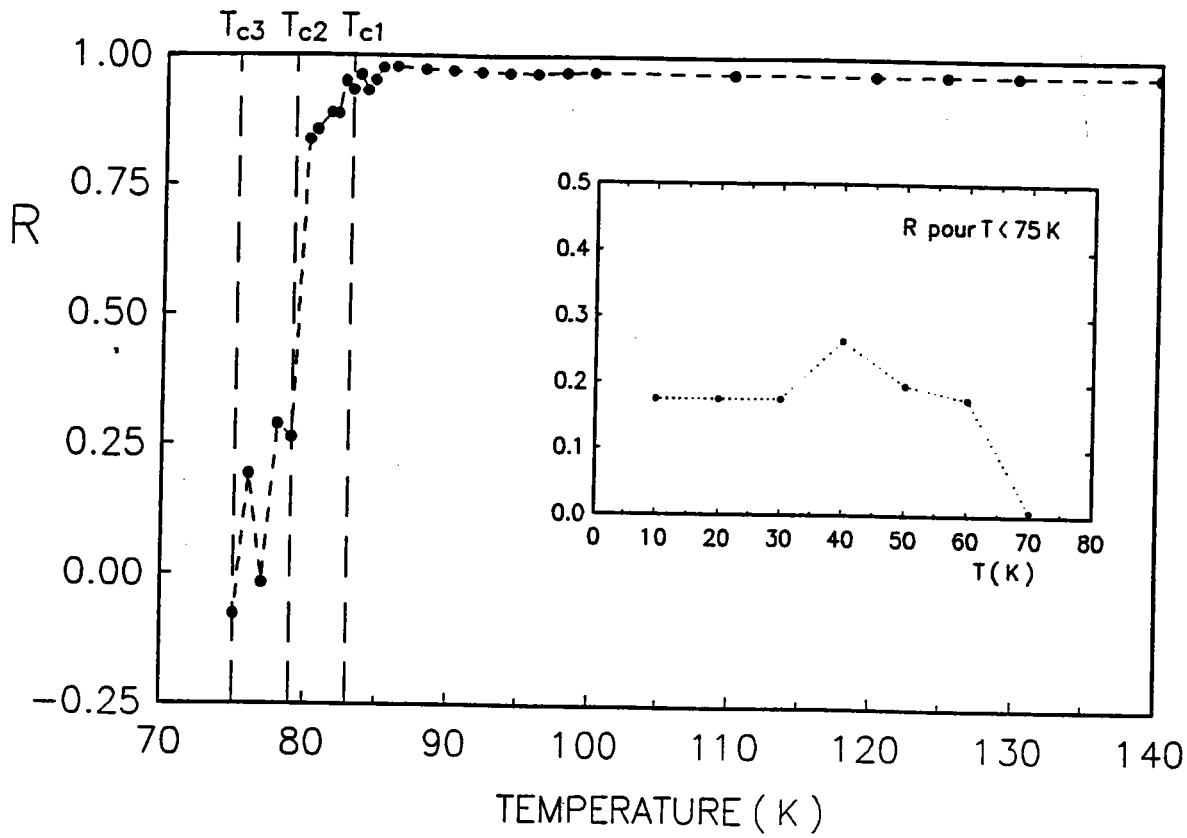
Lorsque la température diminue, au dessous de 100 K jusqu'à 85 K, on constate une diminution de  $I_{//}$ , probablement due à un phénomène prétransitionnel : cet effet précurseur est aussi observé dans nos mesures Raman, discutées plus loin ( cf partie C de ce chapitre ). La diminution de  $I_{//}$  s'accroît lors des transitions C - Q - O - R; elle est accompagnée par une augmentation de  $I_{\perp}$ . Ce résultat est clairement lié au changement de biréfringence du cristal( donc de dépolarisation de la lumière ), provoqué par une distribution des orientations différentes des domaines FE, qui se sont formés. L'échantillon est optiquement biréfringent : à la traversée du cristal, la lumière qui était polarisée linéairement devient polarisée elliptiquement.

Dans la phase R,  $I_{//}$  et  $I_{\perp}$  sont relativement égales et indépendantes de la température, au dessous de 60 K. Ceci provient vraisemblablement du réarrangement stable de la distribution des domaines et avec des tailles approximativement constantes. En raison des domaines, seule une faible partie du rayonnement est transmise à travers l'échantillon dans la phase R.

Afin de déterminer les points des T . P . S, nous avons calculé le facteur de dépolarisation du faisceau à la traversée du cristal :

$$R = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + I_{\perp}) \quad (\text{équation 3.1})$$

L'évolution du facteur R, en fonction de la température, est représentée sur la figure 3.11. Au dessus de 85 K, R est égal à 1. Au dessous de cette température, entre 85 et 70 K, R diminue. Cette évolution de R montre que l'échantillon présente des propriétés biréfringentes ( une forte anisotropie optique ) dans les phases Q et O. Au dessous de 60 K, la dépolarisation devient totale dans la phase R.



**Figure 3.11** : Evolution en fonction de la température de la dépolarisation de la lumière à travers le cristal  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ . Les lignes verticales indiquent les températures de transition.

## PARTIE B : MESURES DIELECTRIQUES

### B.1. Introduction

Nous avons effectué des mesures de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe  $\epsilon = \epsilon' - i \epsilon''$ , sur  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  en fonction de la température, afin de confirmer l'existence des transitions de phase successives, révélées par la diffraction de la lumière. Nous avons réalisé les expériences à l'Université de Duisbourg (RFA) en collaboration avec le professeur W. Kleemann et A. Klössner. Pour avoir des informations supplémentaires sur le mécanisme transitionnel et sur la dynamique relaxationnelle des domaines ferroélectriques, une étude de susceptibilité diélectrique, en fonction de la fréquence à température fixe et en fonction du temps, était indispensable. Nos expériences ont été effectuées avec un pont d'impédance HP 4192 A permettant des mesures dans une gamme de fréquence, qui s'étend de 300 Hz à 10 MHz. L'échantillon est placé dans un cryostat à circulation d'hélium pouvant atteindre des températures de 10 K. De la laque d'argent est déposée sur les deux faces de l'échantillon permettant d'obtenir deux électrodes.

La mesure de la constante diélectrique de l'échantillon est basée sur une méthode de capacité ( C. Anderson 1964 ). L'échantillon peut être assimilé à un condensateur plan d'épaisseur  $e$ . La mesure d'impédance, à fréquences variables, donne la capacité  $C(f)$  et la conductance  $G(f)$  de l'échantillon, pour toutes les fréquences comprises entre 300 Hz et 10 MHz. Les parties réelle et imaginaire de la réponse diélectrique de l'échantillon sont obtenues grâce aux formules suivantes :

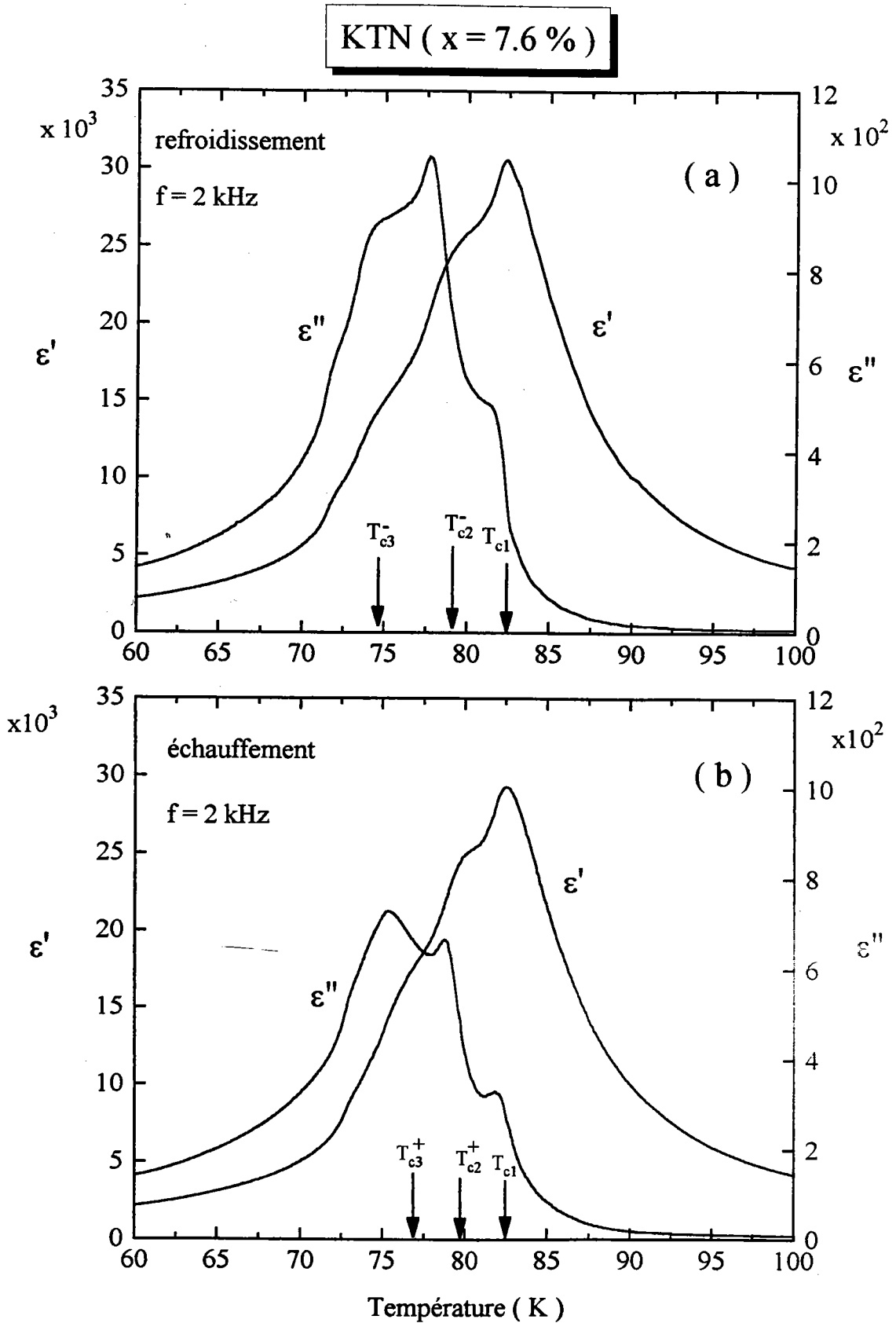
$$\epsilon'(f) = C(f) / C_0 \qquad \epsilon''(f) = G(f) / 2 f C_0$$

où  $C_0$  est la capacité d'un condensateur sans diélectrique, de surface  $s$  et d'épaisseur  $e$ .

## B. 2. Résultats expérimentaux

Les figures 3.12 ( a ) et 3.12 ( b ) représentent la contribution de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , mesurées à la fréquence  $f = 2$  kHz et à des températures  $60\text{K} \leq T \leq 100\text{K}$ , respectivement en refroidissant et en chauffant avec une variation de température toujours égale à 0.1 K par minute.  $\epsilon'$  présente clairement un pic à  $T_{C1} = 82.5$  K et deux épaulements autour de  $T_{C2}^- \approx 79$  K,  $T_{C2}^+ \approx 80$  K et  $T_{C3}^- \approx 74.5$  K,  $T_{C3}^+ \approx 77$  K ( indiquées par les flèches dans les figures 3.12 ( a ) et 3.12 ( b ) ).  $T_C^-$  et  $T_C^+$  correspondent aux températures de transition, obtenues respectivement par températures décroissantes et croissantes. Ces anomalies de la réponse diélectrique sont fortement liées aux transitions de phase successives C - Q, Q - O et O - R respectivement. Les valeurs des températures de transition  $T_{C1}$ ,  $T_{C2}^-$  et  $T_{C3}^-$ , obtenues lors du refroidissement, sont égales à celles trouvées par les expériences de la diffraction de la lumière ( cf partie A ). Une faible hystérésis thermique indique, que les transitions de phase Q - O et O - R sont du premier ordre. Les figures 3.13 ( a ) et 3.13 ( b ) montrent plus clairement l'hystérésis obtenue dans  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de la température. Les résultats sont similaires à ceux obtenus sur  $\text{KTa}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$  par Kind et Müller (1976). En augmentant ou en diminuant la température, les pertes diélectriques  $\epsilon''$  présentent trois anomalies à des températures différentes des températures de transition  $T_{C1}$ ,  $T_{C2}$  et  $T_{C3}$ , mais localisées à l'intérieur des domaines de température correspondant aux phases Q, O et R. Nous remarquons que les anomalies des pertes diélectriques correspondent aux points d'inflexion sur  $\epsilon'$  (figures 3.12 ( a ) et 3.12 ( b ) ). Sur ces figures,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  présentent un épaulement au voisinage de  $T = 72$  K dans la phase R, qui est probablement connecté au réarrangement collectif des domaines ferroélectriques FE loin des zones critiques.

Sur la figure 3.14 nous représentons le comportement de l'inverse de la constante diélectrique  $1/\epsilon'$  en fonction de la température. On réalise un ajustement de la courbe dans la phase paraélectrique. En extrapolant la droite  $1/\epsilon'$  à zéro, on détermine la température de Curie  $T_C = 83.82$  K, qui est proche de  $T_{C1} = 82.5$  K. On constate qu'entre 175 et 125 K, la courbe  $1/\epsilon'$  suit bien la loi de Curie Weiss (  $1/\epsilon'$  est proportionnelle à  $( T - T_C )$  avec l'exposant critique est égale à 1 ); par contre, une déviation de la courbe par rapport à cette loi est observée en dessous de 93 K. Un examen attentif de  $1/\epsilon'$  dans ce dernier domaine de température montre un comportement non classique,  $\epsilon' = \text{cst} ( T - T_C )^{-\gamma}$  avec l'exposant critique évalué à 1.4. Un écart analogue de l'exposant critique de  $\gamma = 1$  était reporté par Kind et Müller ( 1976 ) sur KTN avec 10% de Nb.



**Figure 3 - 12 :** Comportement en température de la partie réelle  $\epsilon'$  et de la partie imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité diélectrique mesurées à 2 kHz dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  en refroidissant ( a ) et en chauffant ( b ).

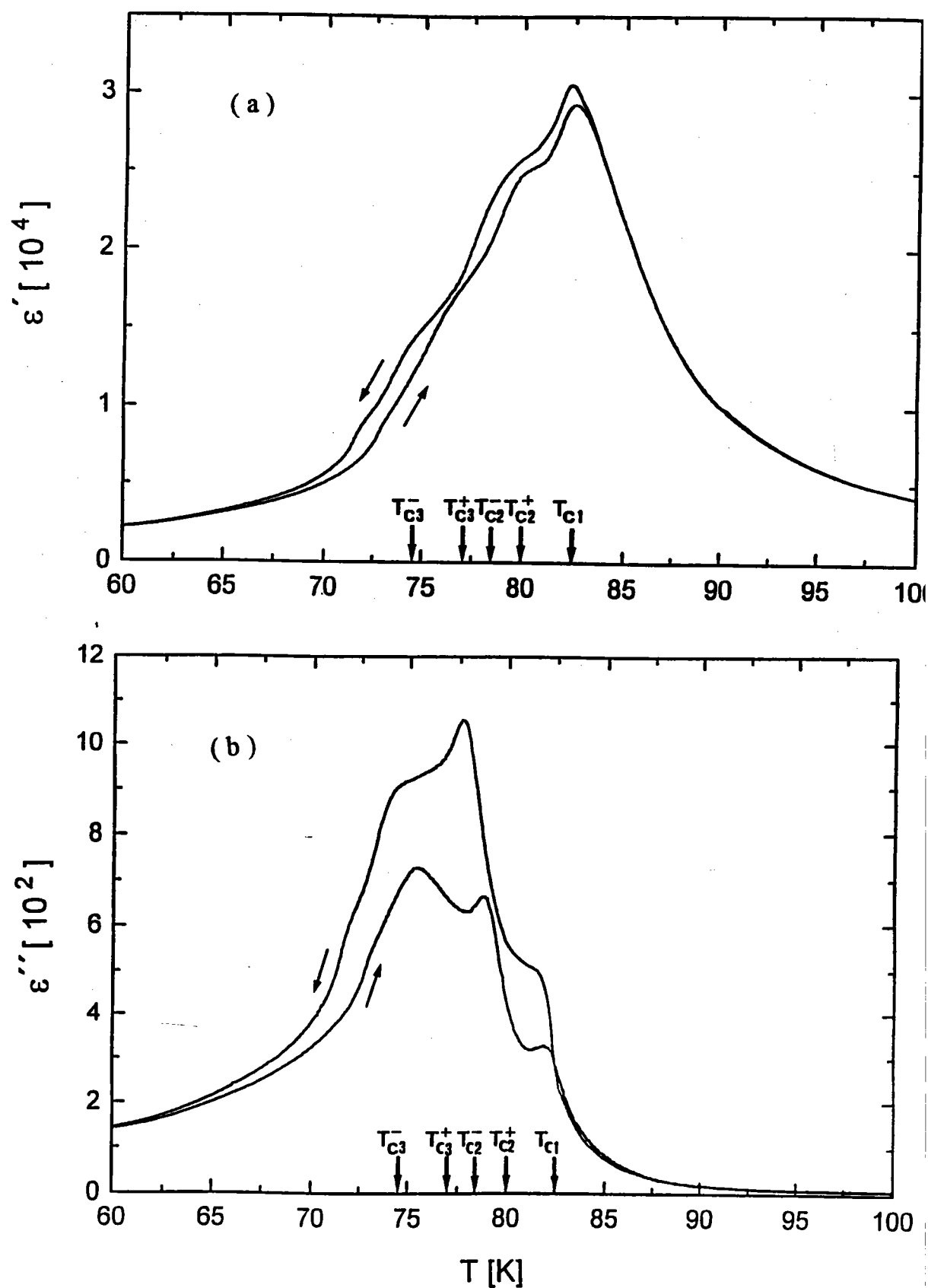
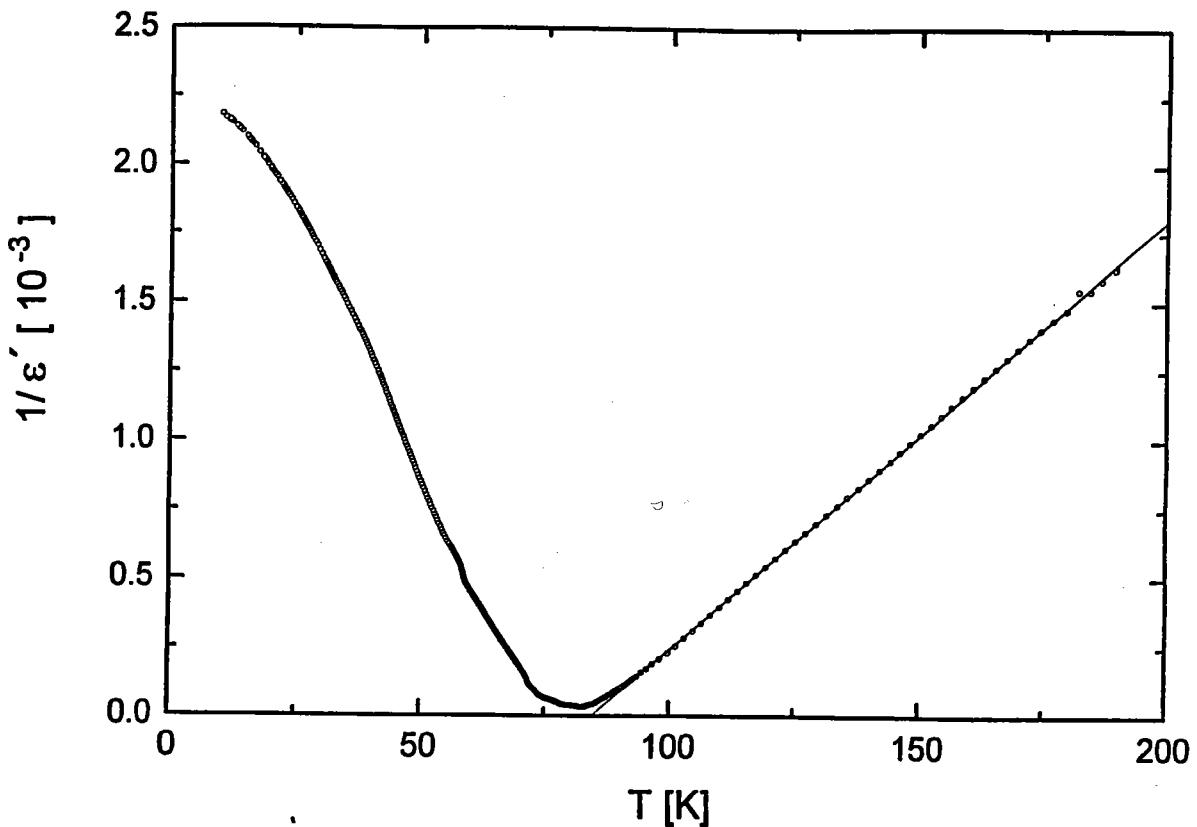


Figure 3 - 13 : Comportement en température de la partie réelle  $\epsilon'$  ( a ) et de la partie imaginaire  $\epsilon''$  ( b ) de la permittivité diélectrique, mesurées à 2 kHz dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  en refroidissant et en chauffant comme il est indiqué par les flèches.

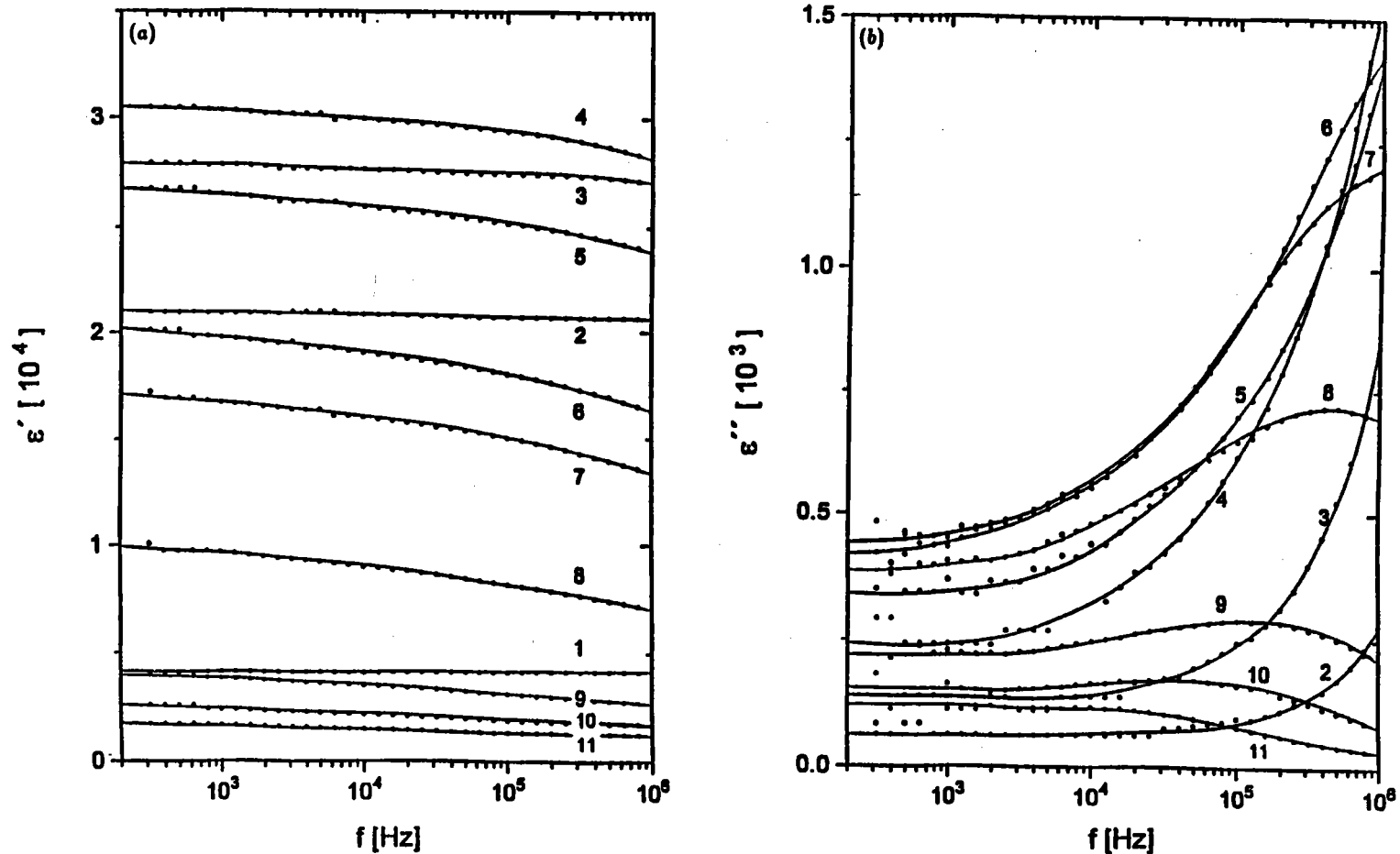




**Figure 3 - 14 :** L' inverse de la constante diélectrique  $(\epsilon')^{-1}$  en fonction de la température mesurée à  $f = 2$  kHz dans KTN ( $x = 7.6\%$ ) lors du refroidissement ( fig . 3 . 13 ( a )) et ajustée par la loi de Curie Weiss avec  $T_{C1} = 83.82$  K.

Nous avons également réalisé des mesures de la permittivité diélectrique, sur une gamme de fréquence étendue de 300 Hz à 10 MHz et dans un grand domaine de température de l'ambiante jusqu'à 10 K. Avant de passer à l'analyse des résultats, il est important d'indiquer que la précision de la mesure est limitée par la précision interne du pont de mesure et par l'influence des contacts électriques entre le pont et l'échantillon. La précision est moins bonne pour les très basses fréquences ( $f < 300$  Hz) et pour les hautes fréquences supérieures à  $10^6$  Hz ( problème intrinsèque de l'appareil utilisé ). C'est pour cette raison qu'on ne tient compte que des valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , mesurées dans le domaine de fréquence compris entre 300 Hz et 1 MHz.

La figure 3.15 montre la dépendance en fréquence de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  entre 300 et 106 Hz pour plusieurs températures. Quand la température décroît entre 210.3 et 85 K,  $\epsilon'$  est indépendante de la fréquence. Une légère dispersion de  $\epsilon'$  avec l'augmentation de la fréquence apparaît au voisinage de  $T_{C1}$  ( courbes 3 et 4 ). Dans le même domaine de fréquence et en s'approchant de  $T_{C1}$ ,  $\epsilon''$  présente une forte augmentation, qui pourrait être due à la présence dans la phase cubique des "clusters" dont la relaxation se fait à haute fréquence.



**Figure 3.15 :** Comportement en fréquence ( $300 \text{ Hz} < f < 10^6 \text{ Hz}$ ) de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la permittivité diélectrique, mesurée dans KTN ( $x = 0.076$ ) à  $T = 100$  (courbe 1), 85.1 (courbe 2), 83.2 (courbe 3), 82.0 (courbe 4), 79.9 (courbe 5), 76.8 (courbe 6), 75.0 (courbe 7), 72.0 (courbe 8), 66.2 (courbe 9), 60.0 (courbe 10) et 55.0 (courbe 11). Les lignes servent comme guide pour les yeux. Pour  $T = 100 \text{ K}$ , la courbe de  $\epsilon''$  en fonction de  $f$  coïncide avec l'axe des abscisses, non indiquée sur la figure explicitement.

Afin de vérifier cette hypothèse, d'autres mesures de la permittivité diélectrique complexe s'imposent en utilisant d'une part, un autre pont d'impédance, par exemple HP 4191, qui permet des mesures dans une gamme de fréquence entre 1 MHz et 1 GHz et d'autre part, d'autres électrodes ( par exemple de l'or évaporé )

En dessous de  $T_{C1}$ , la forme plate de  $\epsilon'$  (  $f$  ) est remplacé progressivement par une fonction presque linéaire de  $\log_{10}f$  et de pente finie,  $\epsilon''$  présente un large pic dans les phases quadratique et orthorhombiques.

Sur la figure 3.16, nous avons tracé les courbes de  $\epsilon'$  et de  $\epsilon''$  en fonction de  $\log_{10} f$ , obtenues à deux températures 80 K et 72 K en chauffant après refroidissement à 20K. Nous remarquons que la contribution polydispersive est reproductible qualitativement et que la perte du signal en  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , lorsqu'on augmente la température, est due à la relaxation lente des dipôles.

Afin d'étudier soigneusement la dynamique relaxationnelle des domaines FE, dans la phase Q et R, nous avons mesuré la variation temporelle de la réponse diélectrique à très basse fréquence  $f = 1$  kHz, pour deux températures caractéristiques 80 K (figure 3.17 (a)) et 65 K (figure 3.17 ( b )), respectivement de la phase Q et de la phase R après un refroidissement rapide à partir de 100 K. On signale que la stabilité de la température, à 0.1K près n'était atteinte qu'après 300 S, ce qui peut expliquer la montée de  $\epsilon''$  et la descente de  $\epsilon'$  toutes deux raides pour un temps  $t < 300$  S ( figure 3.17 ( a )). Sur la figure 3.17 ( a ),  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  présentent une légère diminution en fonction du temps, de 3% et 4% respectivement dans la phase quadratique. Par contre, la figure 3.17 ( b ) montre une dynamique relaxationnelle très lente du système dans la phase R à très basse fréquence (  $f = 1$  kHz). La décroissance continue de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  respectivement de 12% et de 16% en fonction du temps, indique qu'un ordre polaire à longue portée s'installe à très basse température.

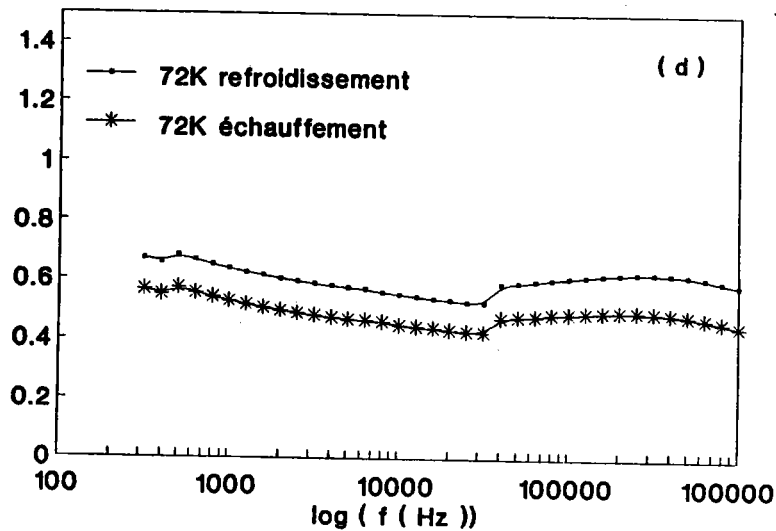
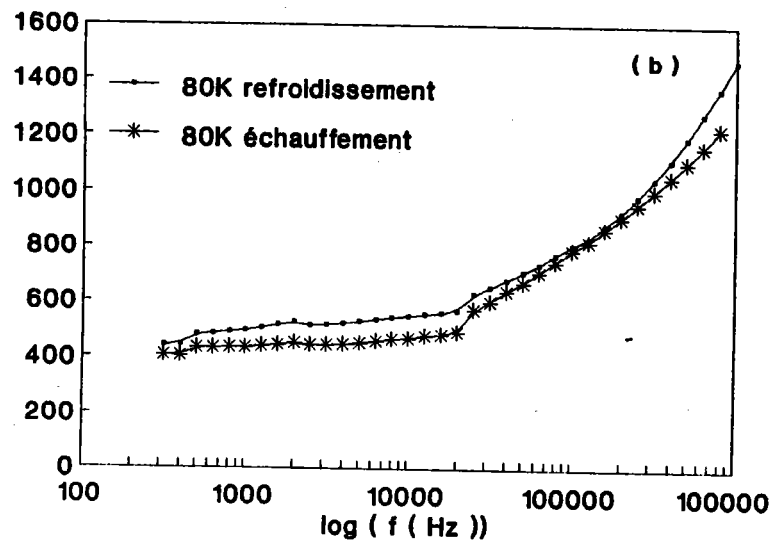
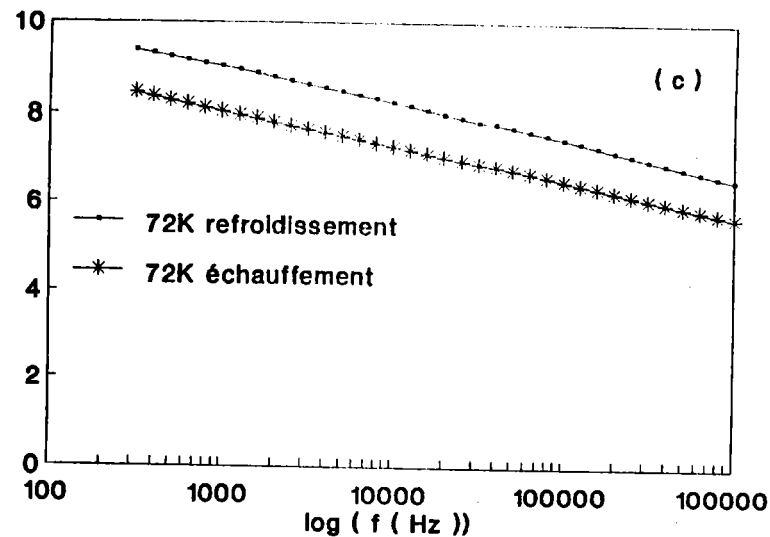
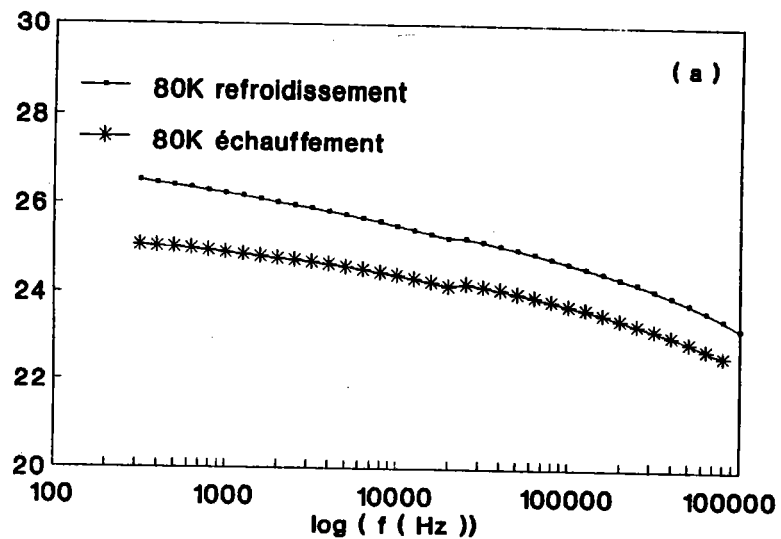
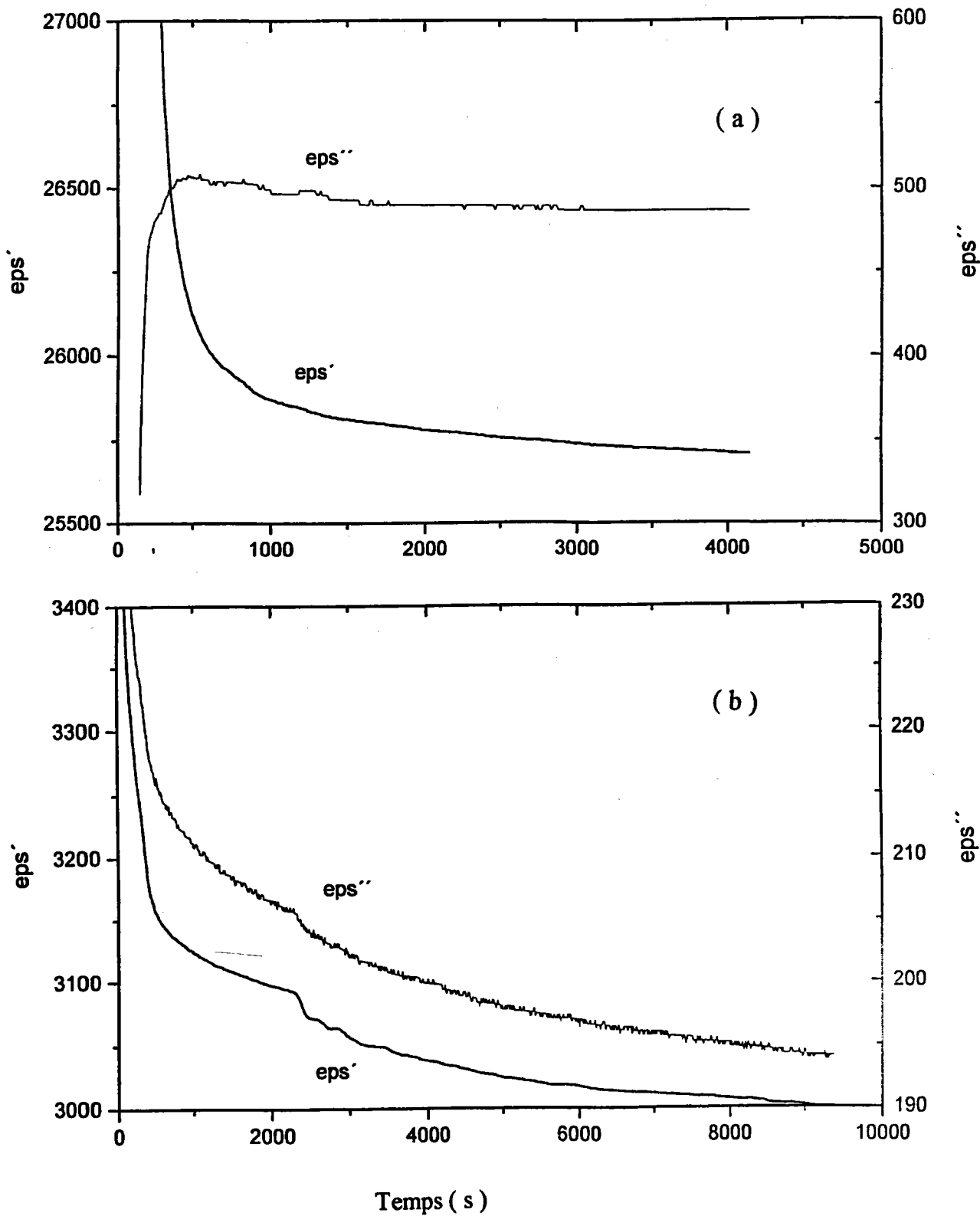


Figure 3.16 : ( a ), ( c )  $\epsilon'$  et ( b ), ( d )  $\epsilon''$  en fonction de  $\log_{10}f$ , mesurées à  $T = 80$  et  $72$  K, en chauffant après refroidissement à  $20$  K dans KTN ( $x = 0.076$ ).



**Figure 3.17 :** Variation temporelle de la constante diélectrique à très basse fréquence ( $f = 1\text{ kHz}$ ) pour  $T = 80\text{ K}$  (a) et  $T = 65\text{ K}$  (b).

### B.3. Discussion des résultats diélectriques

Les mesures de la permittivité complexe, ont mis clairement en évidence, l'existence des transitions de phase structurales successives dans le système  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  et une dynamique relaxationnelle très lente dans la phase rhomboédrique. Les anomalies de la susceptibilité diélectrique sont un moyen aussi puissant que celui de la diffraction, pour déterminer précisément les températures de transition. Cette étude appelle à plusieurs commentaires :

- ◆ la faible dispersion de  $\epsilon'$ , observée juste au dessus de  $T_{C1}$ , est probablement due à la présence des petites zones polarisées ( clusters ) entourant les ions  $\text{Nb}^{5+}$  dans la phase cubique.
- ◆ la dynamique relaxationnelle très lente, révélée par la variation temporelle de la constante diélectrique à  $f = 1$  kHz ( figure 3.17 ), montre l'établissement d'un ordre ferroélectrique à très longue portée dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  à très basse température.

Lorsque la température décroît (  $T > T_{C1}$  ), l'augmentation de  $\epsilon'$  est due d'une part, à l'alignement des dipôles suivant une certaine direction et d'autre part, à la formation des micro régions polaires "clusters" autour du Nb. Pour des températures légèrement supérieures à  $T_{C1}$ ,  $\epsilon'$  croît plus rapidement et la courbe de son inverse  $1/\epsilon'$  dévie par rapport à la loi de Curie Weiss, au dessus de la transition C - Q (  $T < 93$  K ) (figure 3.14).

A  $T_{C1}$ ,  $\epsilon'$  a un maximum élevé de l'ordre de 32000, qui est attribué à la polarisation macroscopique dans tout le réseau et donc au changement de symétrie globale du système, révélé également par la formation des domaines ferroélectriques de grande taille (cf partie A). La présence de ces domaines provoque, par la même occasion, une diminution de  $\epsilon'$  au dessous de  $T_{C1}$  et une croissance des pertes diélectriques  $\epsilon''$  reliées à leur relaxation, et par suite, à la réorientation des polarisations.

- ◆ au-dessous de  $T_{C1}$ ,  $\epsilon''$  présente un pic large dans les phases Q et O. Ce comportement polydispersif, basse fréquence, pourrait être attribué à une large distribution des parois de domaines ( Sommer et al 1991, Kleemann et al 1989 ), qui engendre une large distribution des temps de relaxation. Les parois persistent dans la phase R, mais leur nombre, s'affaiblit progressivement en raison de l'augmentation continue de la taille des domaines, qui devient de plus en plus grande lors du refroidissement. La forme de  $\epsilon''$  à très basse température ( figure 3.15.b ) correspond aux grands domaines ferroélectriques dont la fréquence de relaxation diminue avec la température.

La dispersion diélectrique de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  montent bien qu'une relaxation des domaines a lieu dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  dans les phases de basse symétrie Q, O et R.

◆ les pertes diélectriques, plus importantes dans les phases orthorhombique et rhomboédrique lors du refroidissement ( figure 3.13 ( b )), sont dues principalement aux phénomènes suivants, qui nécessitent plus d'énergie :

- à la réorientation ou la relaxation des domaines: lorsque la température diminue à travers les transitions Q - O et O - R, le nombre de domaines mobiles augmente, les domaines sont plus actifs. A très basse température, dans la phase R, les domaines FE sont très grands. Il en résulte une gêne des mouvements de relaxation ( donc moins de degré de liberté et l'énergie de réorientation décroît ), suivi par le gel des mouvements dynamiques des domaines dans l'état ordonné.

- aux domaines ferroélectriques qui rendent plus difficile la réorientation des polarisations.

◆ lors de l'échauffement, l'échantillon passe de l'état polarisé des basses températures à un état polarisé des hautes températures. L'agitation thermique tend à détruire l'ordre FE, la ferroélectricité disparaît au dessus de  $T_{C1}$ . On constate aussi qu'il y a moins de pertes diélectriques que dans le cas du refroidissement ( figure 3.13 ( b )), puisque le système a tendance à revenir facilement à son état fondamental.

## Partie C : Résultats Raman obtenus sur $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$

### Introduction

En plus des expériences de la diffraction de la lumière et des mesures diélectriques, nous avons effectué de nombreuses expériences de diffusion Raman en fonction de la température, sur le même échantillon afin d'étudier le comportement des modes de vibration pour  $q \sim 0$  et de la diffusion quasi-élastique dans les différentes phases et à travers les transitions. La fréquence, la largeur et l'intensité intégrée de chaque raie Raman, associée à ces modes de vibration, ainsi que l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique ont été rigoureusement calculées.

Des mesures précises ont été faites au voisinage des diverses transitions C - Q, Q - O et O - R, détectées par les expériences de la diffraction de la lumière respectivement à 82.5, 79 et 74.5 K. Tous les spectres Raman sont enregistrés sans condition particulière de polarisation et d'analyse.

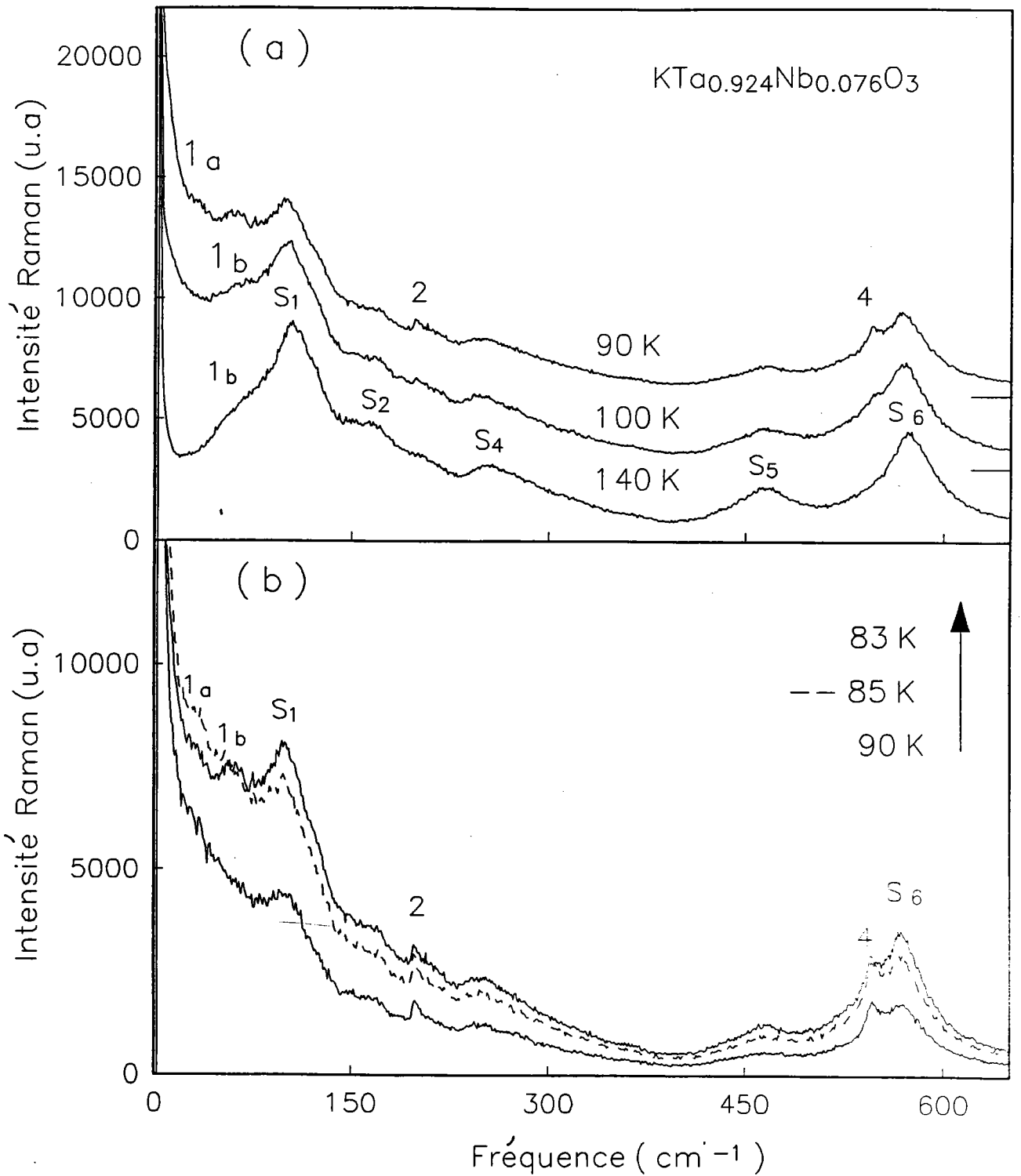
### C. 1. Description des spectres Raman

#### a ) Spectres Raman globaux

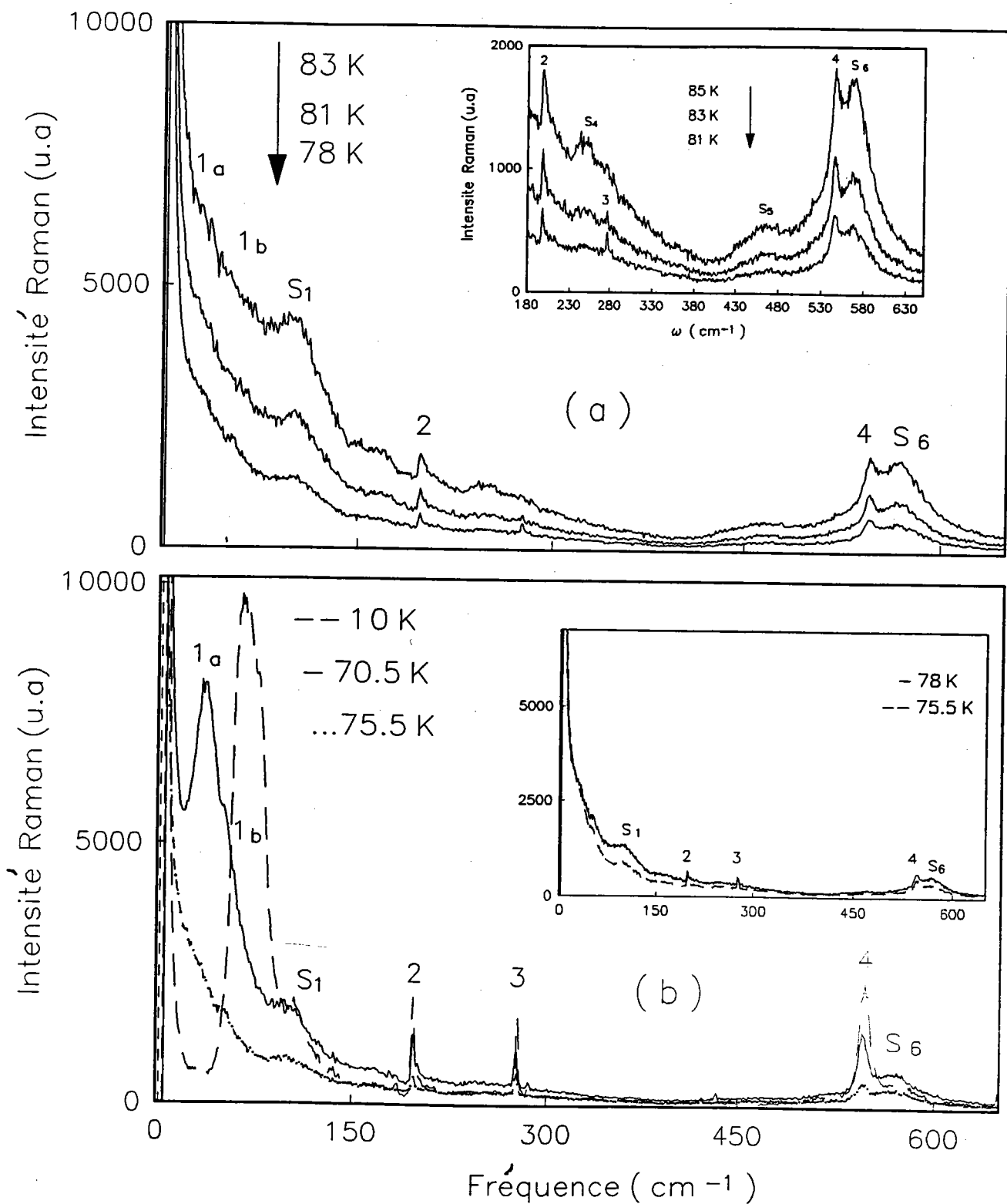
Les figures de 3.18 et 3.19 montrent l'évolution des spectres Raman lorsque la température décroît. Les spectres sont mesurés dans les mêmes conditions expérimentales, avec des largeurs des fentes du spectromètre 100 / 200 / 200  $\mu\text{m}$ , enregistrés de 0 à 650  $\text{cm}^{-1}$ , et reportés sur une même échelle ( sauf indication ) permettant de comparer l'intensité relative des modes de vibration.

De l'ambiante jusqu'à 100 K, le spectre Raman est marqué par l'augmentation de l'intensité diffusée à basse fréquence entre 9  $\text{cm}^{-1}$  et 89  $\text{cm}^{-1}$  sous la forme, d'une part, du remplissage du creux existant à haute température entre la Rayleigh et le pic  $S_1$ , et d'autre part, d'un épaulement noté 1b de la raie  $S_1$ , qui devient progressivement un pic large. Cette augmentation de l'intensité diffusée ne peut pas être attribuée à la diffusion quasi-élastique ( voir plus loin ). Lorsque la température diminue, au dessous de 100 K, un changement d'aspect du spectre Raman à basse fréquence se produit (figure. 3.19 (a)), l'épaulement 1b devient un pic de plus en plus marqué. Un pic noté 1a apparaît nettement à plus basse fréquence à 90 K. Les raies 1a et 1b sont clairement observées en dessous de 90 K et sont localisées dans le domaine de fréquence compris entre 16  $\text{cm}^{-1}$  et 74  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont probablement cachées entre 140 et 100 K par la diffusion du second ordre  $S_1$ , qui est plus intense et dissymétrique.





**Figure 3.18** : Spectres Raman enregistrés pour plusieurs températures dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ . Les traits horizontaux indiquent la ligne de base de chaque spectre.



**Figure 3.19 :** Spectres Raman enregistrés pour plusieurs températures dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ . La figure insérée montre l'existence de la raie 3 à  $T_{c1} \approx 83$  K.

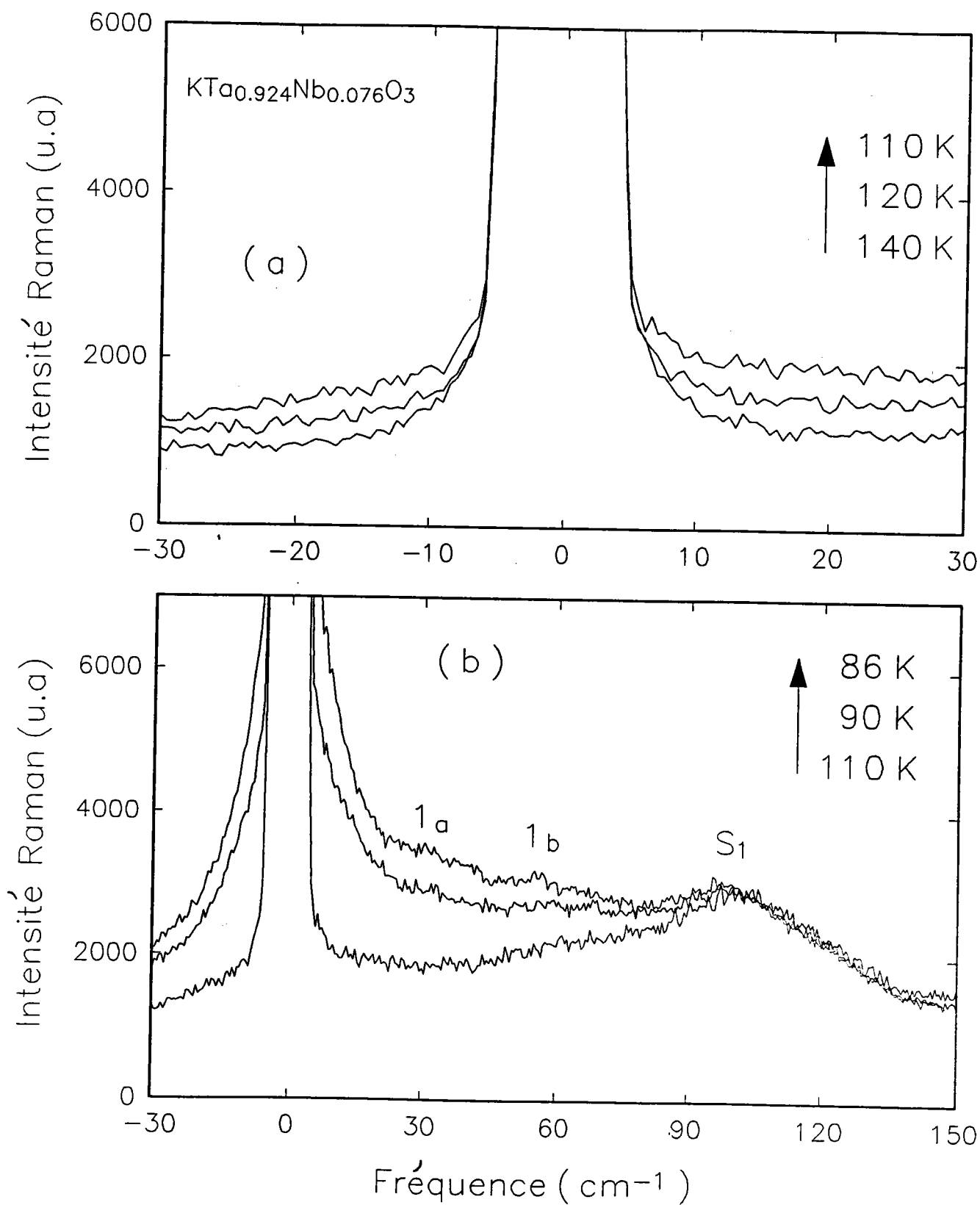
A partir et au dessous de 100 K, le spectre présente également des raies supplémentaires 2 et 4, localisées respectivement autour de 200 et 545  $\text{cm}^{-1}$  ( figure 3.18 ( a ) ). Contrairement aux structures 1a et 1b, qui se manifestent par des élargissements très importants, les raies 2 et 4 apparaissent sous forme d'un épaulement d'une bande de diffusion du second ordre, puis d'un pic assez étroit quand la température continue à diminuer. Au voisinage de 83 K ( figure 3.18 ( a ) ), nous remarquons l'apparition d'une autre nouvelle raie notée 3 située autour de 279  $\text{cm}^{-1}$ .

Une chute brutale de l'intensité diffusée de toutes les raies, surtout à basse fréquence, est observée entre 83 et 75 K. Ensuite, nous remarquons un changement qualitatif à basse fréquence, qui se produit entre 75 et 70 K. Juste en dessous de 75 K, une forte croissance de l'intensité diffusée de toutes les raies 1, 2, 3 et 4 est observée. Dans ce domaine de température, ces raies sont moins larges et sont bien localisées à des fréquences qui correspondent aux phonons du premier ordre attendus pour la phase basse température ( rhomboédrique ). A 10 K, le spectre est caractérisé par les raies du premier ordre, affectées aux phonons E (  $\text{TO}_1$  ),  $\text{A}_1$  (  $\text{TO}_1$  ),  $\text{TO}_2$ ,  $\text{TO}_3$  et  $\text{TO}_4$  issus respectivement des modes triplement dégénérés dans la phase cubique :  $\text{F}_{1u}$  (  $\text{TO}_1$  ),  $\text{F}_{1u}$  (  $\text{TO}_2$  ),  $\text{F}_{2u}$  (  $\text{TO}_3$  ) et  $\text{F}_{1u}$  (  $\text{TO}_4$  ). Elles sont localisées respectivement autour de 67  $\text{cm}^{-1}$ , 77  $\text{cm}^{-1}$ , 197  $\text{cm}^{-1}$ , 279  $\text{cm}^{-1}$  et 546  $\text{cm}^{-1}$ .

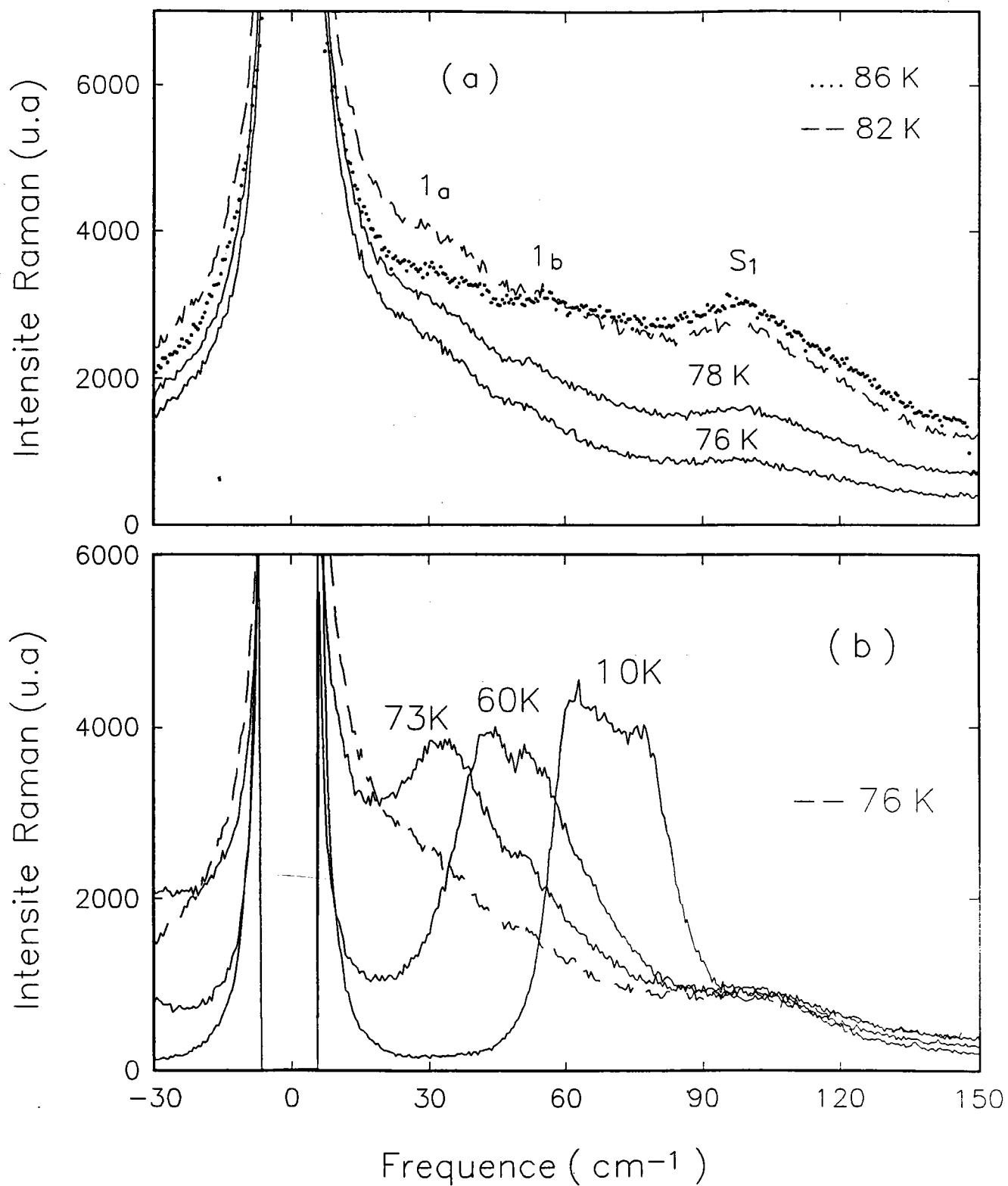
### b ) Spectres Raman basses fréquences ( B F )

Afin de décrire le comportement du mode mou ( raies notées 1a et 1b ) et celui d'une éventuelle diffusion quasi-élastique en fonction de la température , nous avons mesuré des spectres basse fréquence entre - 30 et 150  $\text{cm}^{-1}$ . Les mesures ont été faites avec de meilleures résolutions en prenant des fentes plus fines que dans le cas des spectres globaux. Les fentes sont de l'ordre de 50 / 100 / 100  $\mu\text{m}$ . Tous les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. Ces expériences ont été réalisées de 10 K jusqu'à l'ambiante.

Les spectres basse fréquence sont reportés sur les figures de 3.20 et 3.21 pour plusieurs températures. Une diffusion quasi-élastique est clairement détectée en dessous de 110 K ( figure 3.20 ( b ) ). Il est nécessaire de noter, que la région basses fréquence au dessous de 20  $\text{cm}^{-1}$ , reste constante entre 300 et 140 K. Lorsque la température diminue entre 140 et 110 K, on constate que l'intensité du spectre très basse fréquence augmente légèrement. Cette intensité diffusée peut être discernée de la diffusion Rayleigh par le changement de pente autour de 5  $\text{cm}^{-1}$ . La diffusion quasi-élastique est mieux observée quand on s'approche de 83 K par températures décroissantes. La comparaison des spectres Raman mesurés à 100 K sur  $\text{KTaO}_3$  pur ( cf chapitre 2 / figure 2.1 ) et sur



**Figure 3.20** : Spectres Raman basse fréquence enregistrés pour plusieurs températures dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .



**Figure 3 - 21** : Spectres Raman basse fréquence, enregistrés pour plusieurs températures, dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

$\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ , montre que le niveau très basse fréquence, indiqué par des flèches est très élevé dans notre échantillon KTN. Cet effet révèle bien l'existence de la composante centrale à haute température dans l'échantillon, où des ions niobium ont été volontairement introduits et son absence complète dans le cristal pur. Lorsque la température diminue, l'intensité du quasi-élastique augmente, atteint un maximum autour de 82 K, puis décroît. Sa contribution disparaît progressivement à basse température au dessous de 60 K.

Entre 100 et 82 K, l'intensité de la région basse fréquence entre la diffusion quasi-élastique et le pic  $S_1$  augmente d'une façon continue. En dessous de 86 K, les deux bandes larges notées 1a et 1b émergent à partir de cette intensité diffusée et sont mieux observées lorsque la température diminue. En dessous de 76 K, les pics 1a et 1b augmentent d'une manière significative en intensité et en fréquence. Conformément à la symétrie rhomboédrique de la phase basse température, ces deux raies sont assignées aux composantes E et  $A_1$  du mode basse fréquence  $\text{TO}_1$ .

### **c ) Comparaison entre l'intensité Raman relative des pics et le facteur thermique de population correspondant**

Sur les figures de 3.22 et 3.23, nous représentons l'intensité maximale des pics 1a, 1b, 2, 3 et 4 en fonction de la température, notées respectivement  $I_{\text{max}} (1a)$ ,  $I_{\text{max}} (1b)$ ,  $I_{\text{max}} (\text{pic } 2)$ ,  $I_{\text{max}} (\text{pic } 3)$  et  $I_{\text{max}} (\text{pic } 4)$ , comparée au facteur de température correspondant. Pour les raies 1a, 1b, 2, 3 et 4, on constate que lorsque la température est abaissée,  $I_{\text{max}}$  augmente entre 140 - 85 K, entre 75 - 10 K et diminue entre 85 - 75 K.  $I_{\text{max}} (\text{pic } 3)$  augmente progressivement en dessous de 83 K. Ce qui est le plus remarquable, c'est l'évolution de ces intensités diffusées au-dessus de 85 K : on remarque que  $I_{\text{max}}$  ne suit pas l'évolution du facteur de température correspondant aux raies du premier ordre et ne se comporte pas comme les raies du second ordre ( cf chapitre 2 / figure 2.10). Donc ces nouvelles raies ne peuvent pas être attribuées ni aux phonons du premier ordre qui sont en principe interdits dans la phase cubique ni aux diffusions du deuxième ordre vu leur comportement. Au-dessous de 75 K, l'augmentation des intensités  $I_{\text{max}}$  ne peut pas être due à la température étant donné le comportement du facteur de population dans ce domaine de température, mais plutôt connectée à d'autres phénomènes physiques, que nous allons essayer de déterminer plus loin.

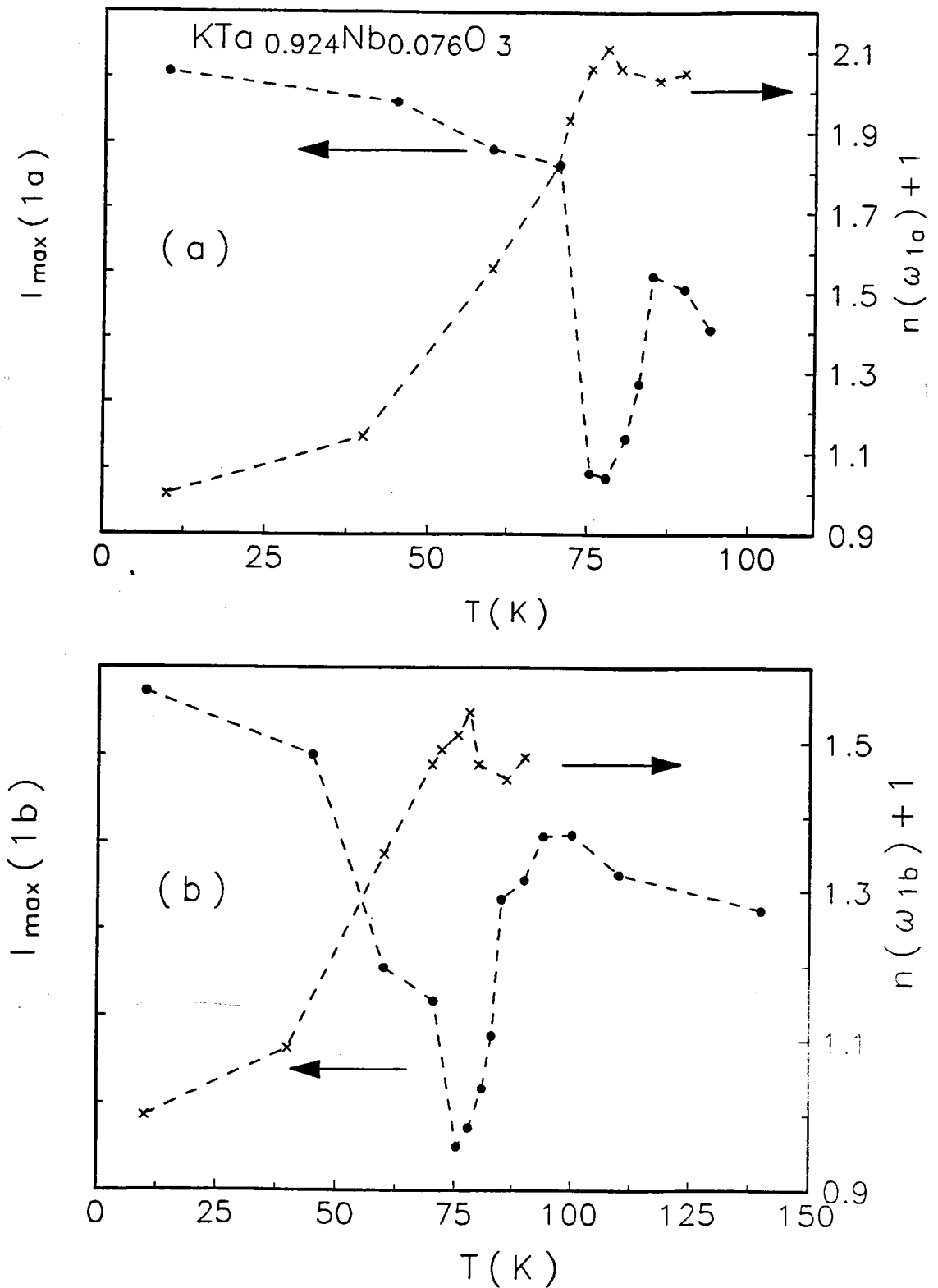
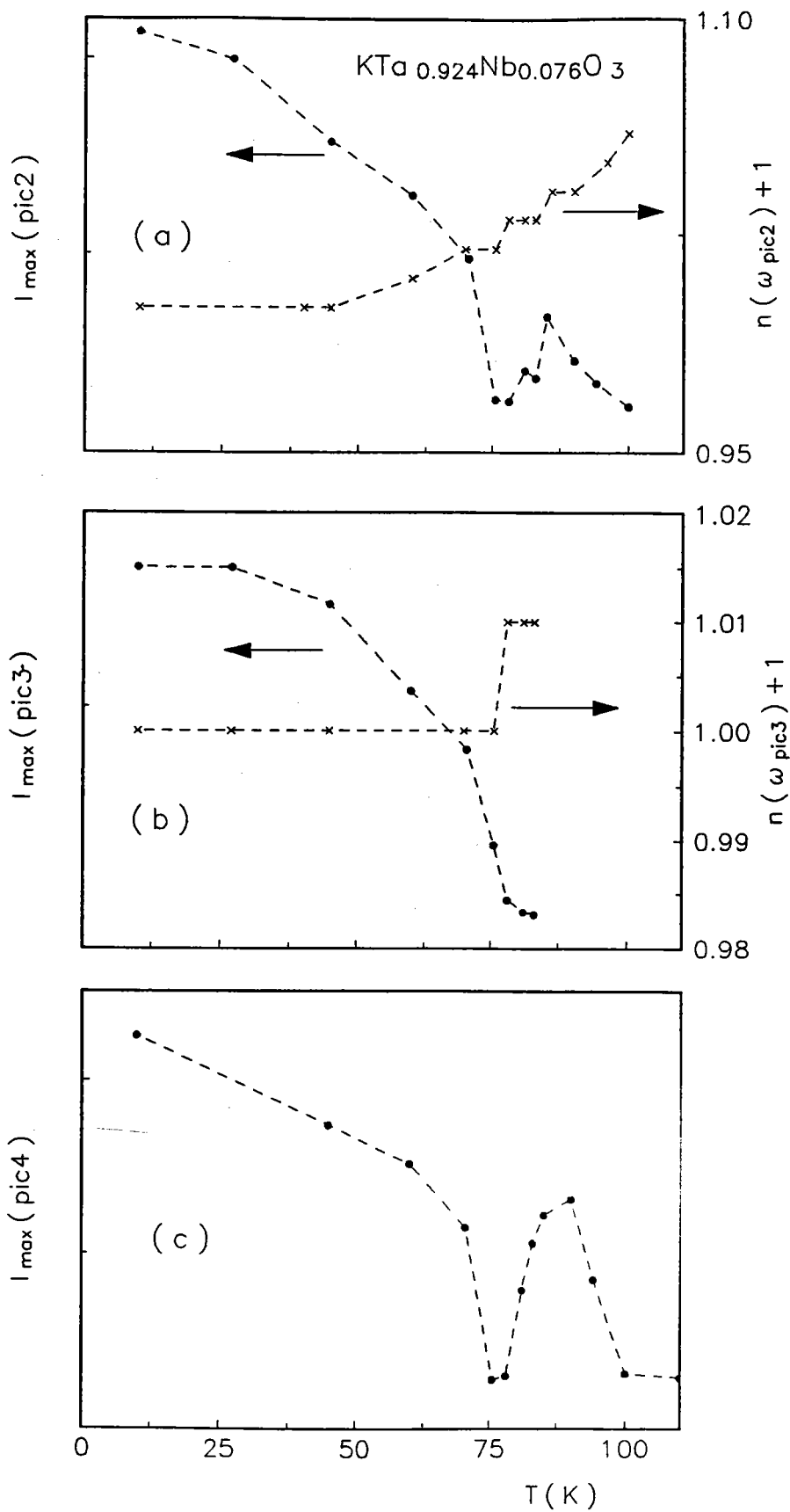


Figure 3.22 : Comparaison entre l'intensité Raman relative ( $I_{\max}$ ) des raies basse fréquence et le facteur de température correspondant.



**Figure 3.23 :** Comparaison entre l'intensité Raman relative ( $I_{\max}$ ) des raies 2 (a), 3 (b), 4 (c) et le facteur de température correspondant. Dans le cas du pic 4, le facteur de population est égal à 1, non reporté sur la figure.



### Conclusion partielle ( basée sur l'observation des spectres )

Les raies notées 1a, 1b, 2, 3 et 4, qui apparaissent dans le spectre Raman, correspondent clairement aux phonons du 1<sup>er</sup> ordre, attendus dans les phases basse température non centrosymétriques, principalement la phase rhomboédrique ( $T < 75$  K). Leur présence ( à des fréquences très voisines ), dans le spectre ( à l'exception de la raie 3 ) à des températures bien supérieures à la 1<sup>ère</sup> transition ( 82.5 K ), est pour le moins inattendue. De plus, l'apparition, puis la disparition d'une forte diffusion quasi-élastique, qui n'existe pas dans le composé "pur", mérite d'être souligné. Ces faits nécessitent une analyse approfondie.

### C. 2. Analyse des résultats Raman.

L'analyse des résultats Raman a pour but, de définir l'origine des nouvelles raies ( 1a, 1b, 2, 3 et 4 ), d'étudier en détail la dépendance en température des caractéristiques de chaque pic ( fréquence et largeur ), de leur intensité et celle de la diffusion quasi-élastique, dans les différentes phases et au voisinage de chaque transition.

Dans ce qui suit, nous supposons que dans toutes les phases, les raies molles ( 1a, 1b ) et dures ( 2, 3 et 4 ) sont dues à des phonons du 1<sup>er</sup> ordre, en raison de leur position pratiquement inchangée entre la phase haute température (  $T > 83$  K ) et la phase rhomboédrique.

#### a ) Ajustement des spectres Raman

Nous avons effectué des calculs d'ajustement des spectres Raman, corrigés par rapport au facteur de température, dans toute la gamme de température à travers les transitions de phases successives C - Q, Q - O et O - R ( trouvées respectivement à  $T_{c1} = 82.5$  K,  $T_{c2} = 79$  K et  $T_{c3} = 74.5$  K selon nos mesures diélectriques et de diffraction de la lumière ). Ce calcul, permet d'une part, la détermination des paramètres physiques ( fréquence - largeur ) des modes et d'établir leur évolution en température dans les différentes phases et d'autre part, de déduire plus précisément l'intensité intégrée de chaque mode.

On définit l'intensité Raman diffusée  $I(\omega)$  corrigée par rapport au facteur de population  $n(\omega)$  par :

$$I_R = \frac{I(\omega)}{(n(\omega)+1)\omega} \quad (\text{équation 3.2})$$

Dans le cas où le mode basse fréquence  $TO_1$  et le relaxateur présentent des fréquences très différentes, aucun couplage ne peut apparaître. L'intensité diffusée des oscillateurs et celle de relaxateur se mettent respectivement sous la forme :

$$I_R(\omega) = \frac{K\omega_0^2\gamma_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_0^2} \quad (\text{équation 3.3})$$

$$I_R(\omega) = \frac{K'\gamma_r}{\gamma_r^2 + \omega^2} \quad (\text{équation 3.4})$$

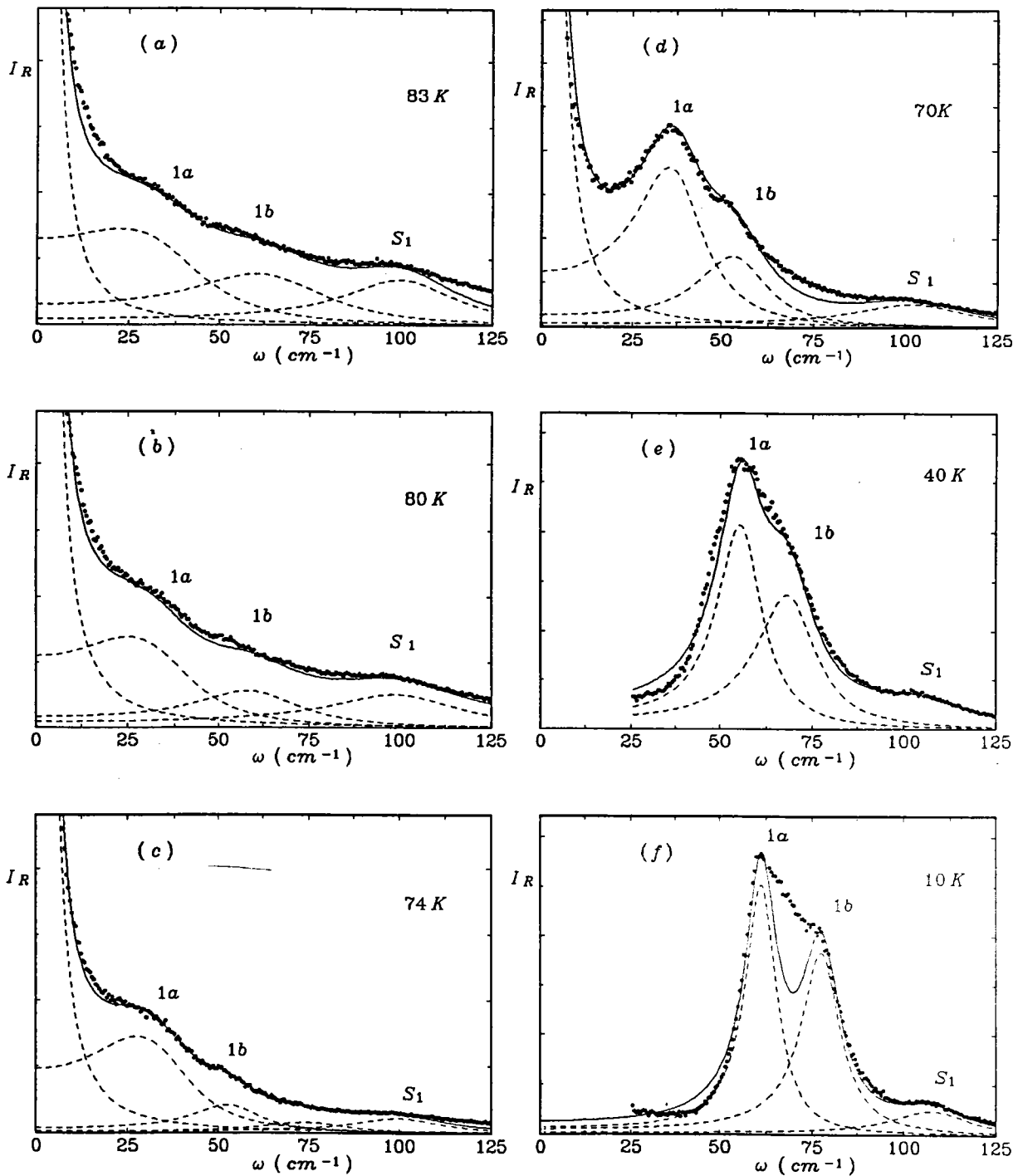
$\omega_0$  et  $\gamma_0$  sont respectivement la fréquence et la largeur à mi-hauteur du mode de vibration.  $\gamma_r$  est l'inverse du temps de relaxation,  $K$  et  $K'$  sont des facteurs d'intensité contenant respectivement la force associée à l'oscillateur et au relaxateur.

Dans la suite, le paramètre d'amortissement est nommé largeur pour toutes les diffusions ( 1<sup>er</sup> ordre, 2<sup>ème</sup> ordre ou densités d'état de phonons ).

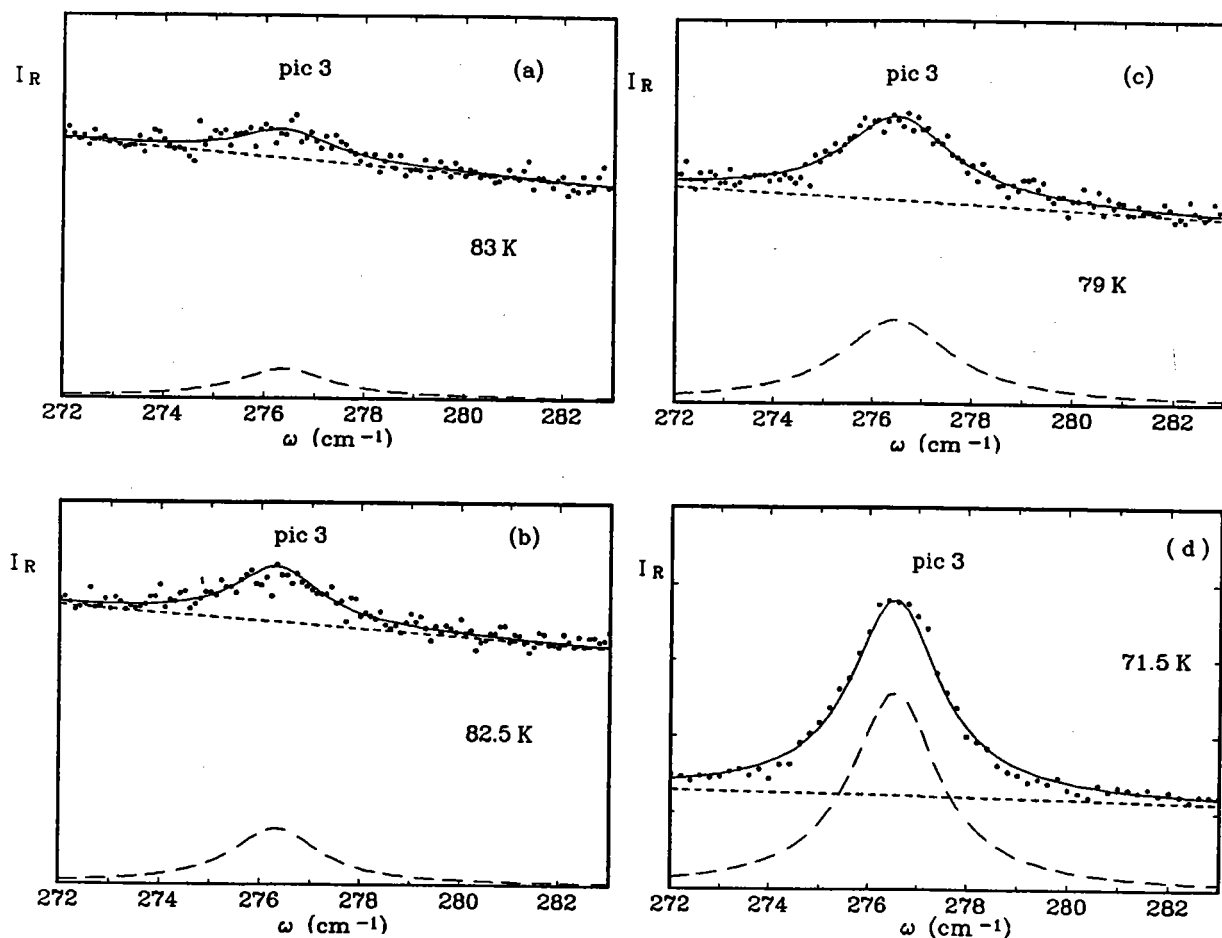
Pour l'ajustement des spectres, nous avons utilisé l'équation 3.3 pour les phonons. Afin de tenir compte de la contribution du pic central, nous avons utilisé la forme du relaxateur ( équation 3.4 ).

Des exemples des spectres ajustés contribuant à la détermination des fréquences et des largeurs à mi - hauteur des raies Raman ( et au calcul de l'intensité intégrée  $J$  ) sont montrés sur la figure 3.24. Un accord satisfaisant est obtenu entre les données expérimentales et les spectres calculés. Le désaccord observé pour  $T = 10$  K, est attribué à la dissymétrie du mode mou  $E$  (  $TO_1$  ), qui est probablement causée par l'inhomogénéité de distribution du niobium dans le cristal ( dont l'effet sur les raies devrait s'accroître quand on s'éloigne de la transition / voir chapitre 5 ). Nous montrons

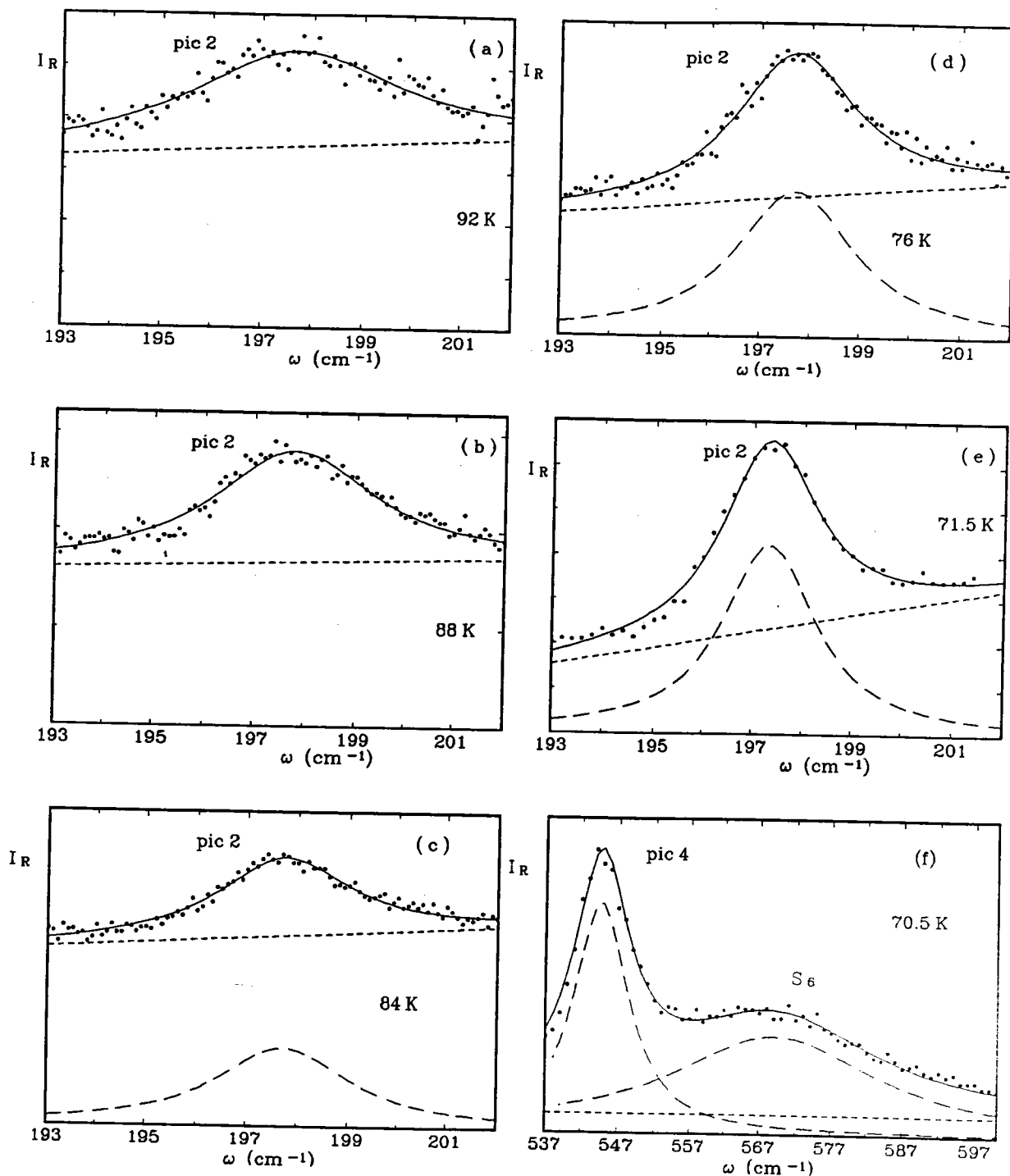
également, l'ajustement des spectres hautes fréquences ( figures 3.25 et 3.26 ), qui permet de déduire la fréquence, la largeur et l'intensité intégrée des raies 2, 3 et 4.



**Figure 3.24 :** Spectres basse fréquence ajustés par un modèle, basé sur la coexistence d'un relaxateur et des oscillateurs amortis correspondant aux pics 1a, 1b et  $S_1$ . Les données expérimentales sont représentées par des points.



**Figure 3.25** : Intensité Raman réduite  $I_R$  comme calculée à partir de l'équation 3.2 pour la raie 3. Les points correspondent aux données expérimentales. Les courbes continues, sont les spectres ajustés par un oscillateur amorti. Les courbes discontinues, sont les spectres calculés, corrigés par rapport aux diffusions du second ordre et au fond continu (petits tirés) approché par un polynôme du second ordre.



**Figure 3.26 :** Intensité Raman réduite  $I_R$  comme calculée à partir de l'équation 3.2, pour les raies 2 et 4. Les points correspondent aux données expérimentales. Les courbes continues, sont les spectres ajustés par un oscillateur amorti. Les courbes discontinues, sont les spectres calculés, corrigés par rapport aux diffusions du second ordre et au fond continu ( petits tirés ) approché par un polynôme du second ordre.

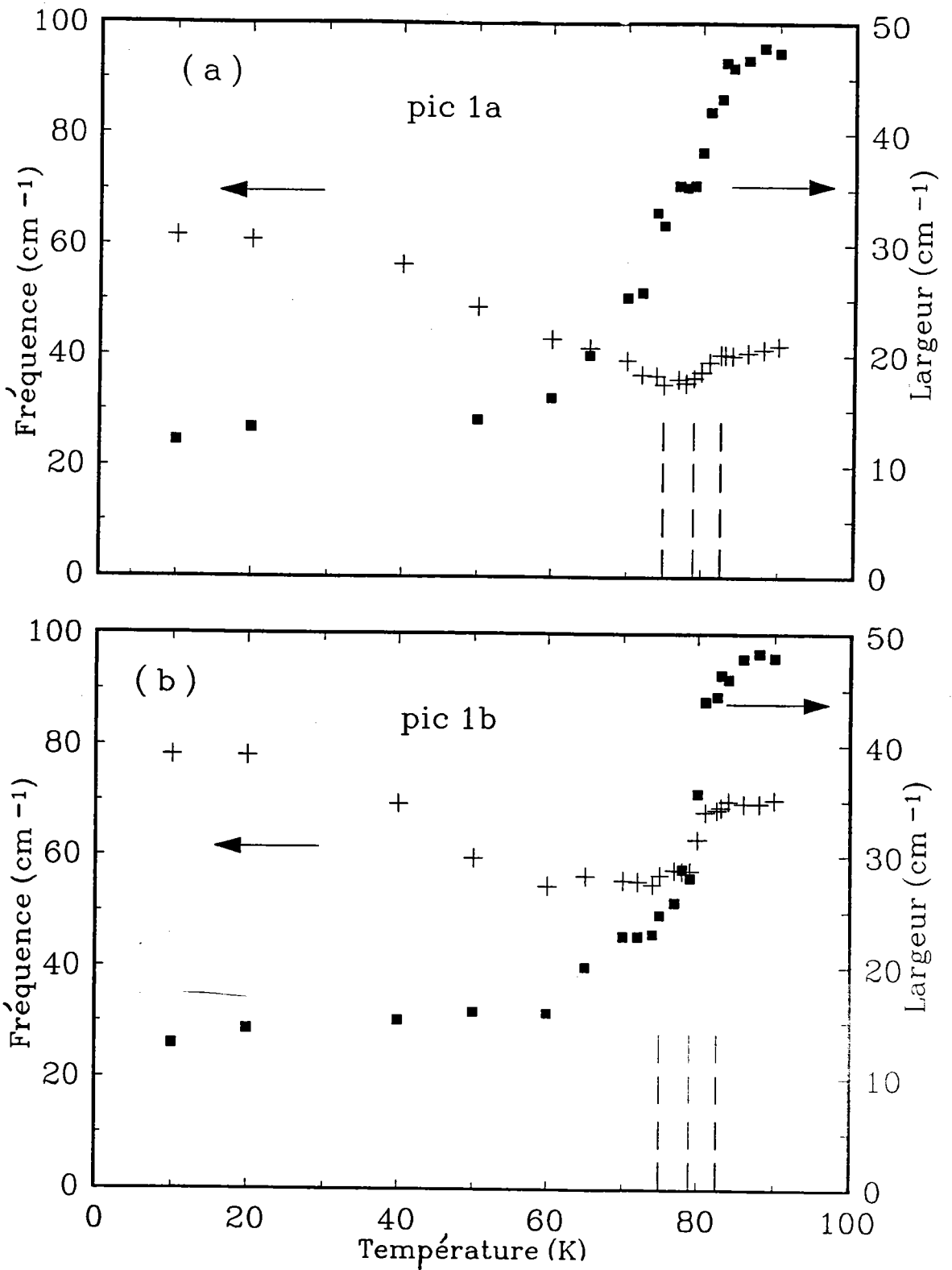
## b ) Dépendance en température des fréquences et des largeurs des raies Raman

### $\alpha$ ) Les modes basse fréquence

Sur la figure 3. 27, nous représentons la fréquence  $\omega$  et la largeur  $L$  ( résultats de l'ajustement ) des pics 1a et 1b. Dans la phase cubique au dessus de  $T_{c1}$ , la fréquence et la largeur des raies 1a et 1b sont approximativement constantes. On trouve que  $\omega ( 1a ) = 41 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega ( 1b ) = 70 \text{ cm}^{-1}$  et que les largeurs de ces bandes sont presque égales :  $47 \text{ cm}^{-1} - 46 \text{ cm}^{-1}$ . Une chute de ces largeurs intervient lors de la 1<sup>ère</sup> transition ( C - Q ) et se poursuit de manière brutale à travers les autres et jusqu'à 60 K. Aussi entre 83 et 75 K,  $L ( 1a )$  et  $L ( 1b )$  diminuent respectivement de 32 % et 47 %. Les fréquences des raies 1a et 1b diminuent légèrement, à travers les phases Q et O, et présentent un minimum à la transition O - R (  $T_{c3} = 75 \text{ K}$  ).

En dessous de  $T_{c3}$  dans la phase R, les raies 1a et 1b, qui correspondent aux phonons E (  $TO_1$  ) et  $A_1$  (  $TO_1$  ) respectivement, sont beaucoup moins larges que dans les autres phases, et présentent le comportement habituel du mode mou dans la phase ferroélectrique. En effet, lorsqu'on s'éloigne de la transition O - R par températures décroissantes, les fréquences de ces modes augmentent alors que leurs largeurs diminuent d'une manière continue. On constate qu'entre 75 et 60 K, quand  $\omega$  ( E (  $TO_1$  ) ) augmente,  $\omega$  (  $A_1$  (  $TO_1$  ) ) présente une valeur constante autour de  $56 \text{ cm}^{-1}$ . A très basse température, la phase rhomboédrique est marquée principalement par le durcissement des modes E (  $TO_1$  ) et  $A_1$  (  $TO_1$  ).

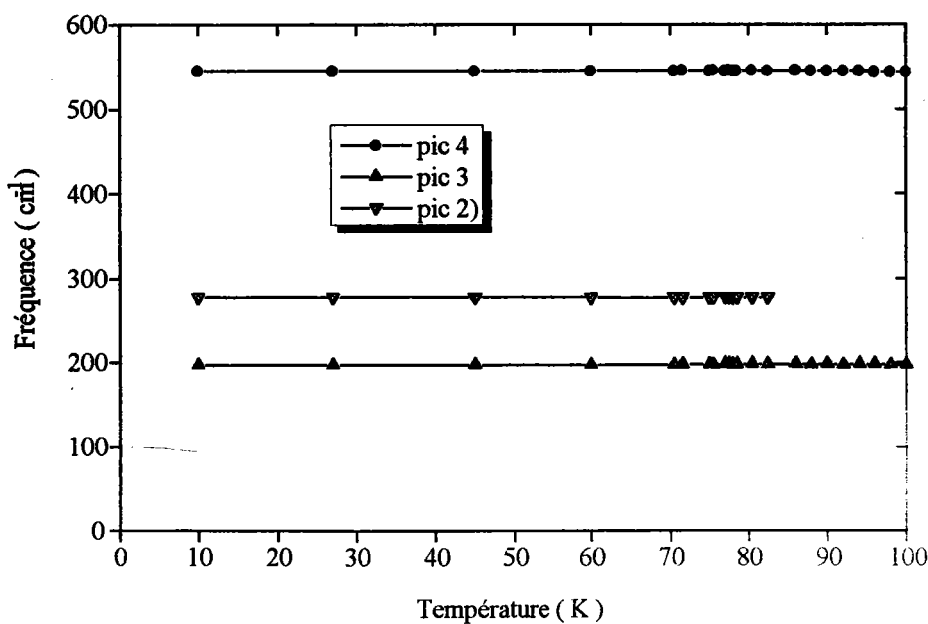
Remarquons que l'évolution de l'ensemble des paramètres, s'effectue sans aucune discontinuité à travers les transitions Q - O et O - R, malgré leur caractère du premier ordre.



**Figure 3.27 :** Dépendance en température de la fréquence  $\omega$  et la largeur  $L$  des raies basse fréquence ( a ) 1a et ( b ) 1b dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

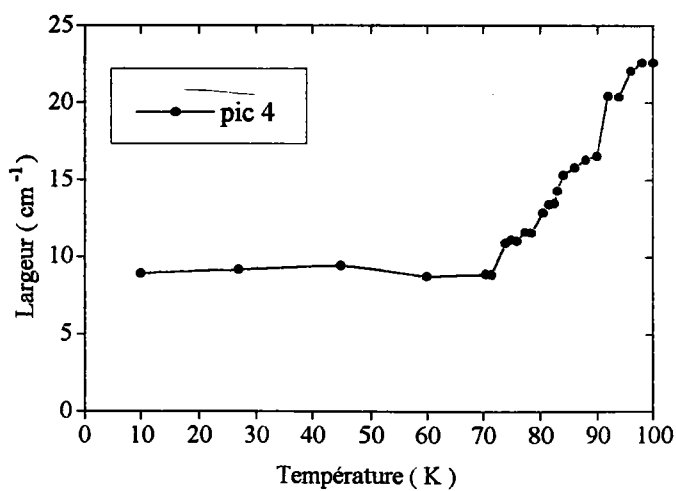
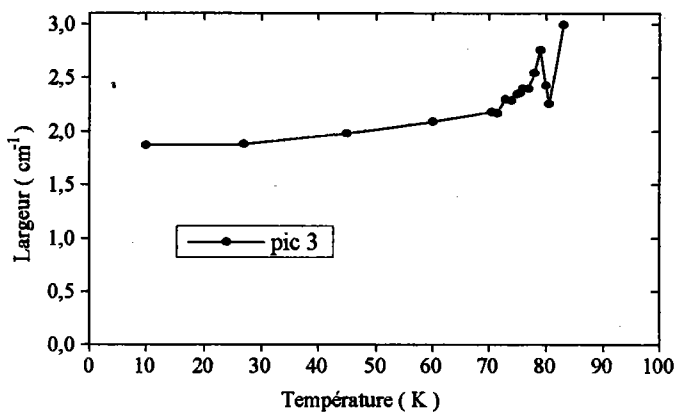
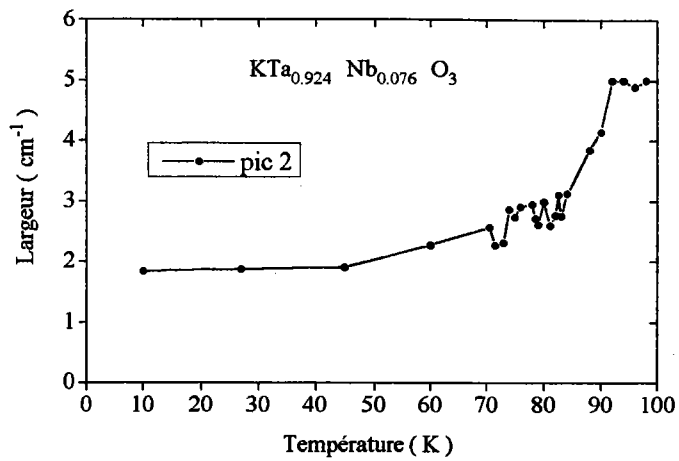
### β ) Les modes durs

Sur les figures 3.28 et 3.29, nous représentons respectivement, le comportement de la fréquence et de la largeur des pics 2, 3 et 4. Contrairement aux modes basse fréquence 1a et 1b, la température n'a pas d'effet sur les fréquences des raies 2, 3, et 4. Aucun déplacement appréciable n'est observé. Dans les différentes phases,  $\omega$  (pic 2) = 197  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega$  (pic 3) = 277  $\text{cm}^{-1}$  et  $\omega$  (pic 4) = 545  $\text{cm}^{-1}$ . La figure 3.32 (c), montre que le pic 4 est large dans la phase cubique. Au moment de la transition C - Q ( $T_{C1} = 82.5 \text{ K}$ ),  $L$  (pic 4) chute de 40 % : passe de 22.6  $\text{cm}^{-1}$  (à 100 K) à 13.5  $\text{cm}^{-1}$  (à  $T_{C1} = 82.5 \text{ K}$ ). Dans les phases de basse symétrie Q, O et R,  $L$  (pic 4) diminue légèrement et varie d'une façon monotone sans aucune discontinuité. A très basse température dans la phase R ( $T < 65 \text{ K}$ ),  $L$  (pic 4) a une valeur constante de l'ordre de 9  $\text{cm}^{-1}$ .  $L$  (pic 2) et  $L$  (pic 3) se comportent de la même façon que  $L$  (pic 4) dans les phases non cubiques. En dessous de 70 K,  $L$  (pic 2)  $\sim$   $L$  (pic 3)  $\sim$  1.8  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 3.28** : Comportement en température de la fréquence des modes durs dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .





**Figure 3.29** : Comportement en température de la largeur des modes durs dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

**c ) Intensité intégrée**

L'intensité intégrée est calculée à partir de la relation suivante:

$$J = \int_a^b I_c(\omega) d\omega = \int_a^b \frac{I(\omega)}{(n(\omega)+1)\omega} d\omega \quad (\text{équation 3. 5})$$

a et b sont les fréquences limites d'intégration. Dans le cas des pics basse fréquence ( 1a et 1b ), les bornes d'intégration a et b dépendent de la forme de la raie et donc de la température, contrairement au cas des pics haute fréquence. Il est important de signaler que dans les calculs des intensités intégrées J, nous avons éliminé le bruit de fond et au mieux, la contribution des raies du second ordre surtout pour les modes durs. Pour le calcul des intensités intégrées de la diffusion quasi-élastique J ( QE ), du pic 1a J ( 1a ), du pic 1b J ( 1b ) et du pic S<sub>1</sub> J ( S<sub>1</sub> ), nous avons utilisé essentiellement les spectres Raman basse fréquence, mesurés dans des conditions de meilleure résolution.

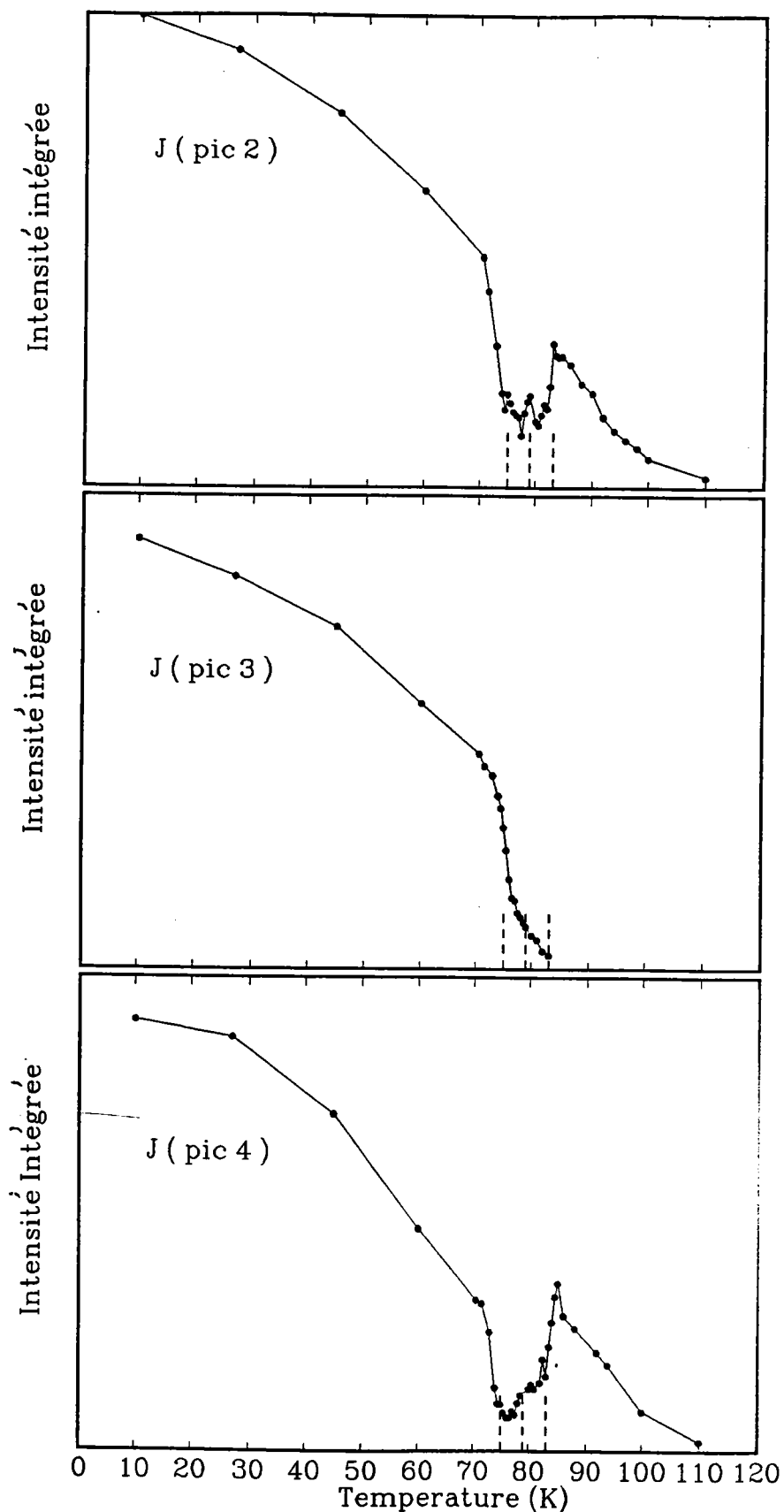
Sur la figure 3. 30, nous représentons l'évolution de l'intensité intégrée des raies Raman 2, 3 et 4, notée respectivement J ( pic 2 ), J ( pic 3 ) et J ( pic 4 ) en fonction de la température. La comparaison entre l'évolution des intensités intégrées montre que :

♣ J ( pic 2 ) et J ( pic 4 ) existent au dessus de T<sub>c1</sub> dans la phase cubique et augmentent lorsque la température diminue.

♣ lorsque la température décroît, J ( pic 2 ) augmente, présente trois maxima à 83, 79 et 75 K, qui sont très voisines des températures de transition T<sub>c1</sub>, T<sub>c2</sub> et T<sub>c3</sub> définies auparavant par la diffraction de la lumière ( cf partie A ) et par les mesures diélectriques ( cf partie B ). J ( pic 4 ) montre un comportement similaire à celui de J ( pic 2 ), mais avec des anomalies moins prononcées dans la même gamme de température. J ( pic 3 ) existe seulement en dessous de T<sub>c1</sub> ( 83 K ) et présente un saut à T= 75 K proche de T<sub>c3</sub>. Nous remarquons que l'apparition de la raie 3 à T<sub>c1</sub> coïncide d'une part, avec le premier maximum de J ( pic 2 ) et d'autre part, avec le maximum de ε' et l'apparition des taches de diffraction indicatifs d'une transition avec la formation des régions ferroélectriques.

♣ J ( pic 2 ), J ( pic 3 ) et J ( pic 4 ) présentent le même comportement dans la phase R au dessous de T<sub>c3</sub> ~ 75 K. En effet, quand on diminue la température, les intensités intégrées augmentent d'une façon continue.

♣ Dans les phases Q et O ( 74 < T < 85 K ), les comportements de J ( pic 2 ) et J ( pic 4 ) sont similaires, mais très différents de celui de J ( pic 3 ).



**Figure 3.30 :** Evolution en fonction de la température de l'intensité intégrée des raies haute fréquence 2, 3 et 4 dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

La figure 3.31, illustre l'évolution des intensités intégrées de la diffusion quasi-élastique  $J(QE)$  et du mode basse fréquence  $J(1a + 1b)$ . La figure 3.31 (b), montre que  $J(1a + 1b)$  présente un maximum et un minimum respectivement au voisinage de  $T_{c1}$  et  $T_{c3}$ . Quand la température diminue dans la phase cubique,  $J(1a + 1b)$  augmente, présente une chute entre 82 et 75 K dans le domaine des phases quadratique et orthorhombique, puis augmente brutalement au dessous de  $T_{c3}$ , (transition O - R). Cette croissance d'intensité est aussi parfaitement observée dans les spectres Raman (fig.3 - 20 (b)) principalement pour le pic 1a dans la phase R. Entre 70 et 60 K,  $J(1a + 1b)$  diminue légèrement, puis reste constante en dessous de 60 K. L'intensité  $J(QE)$  augmente fortement lorsque la température diminue, présente un maximum principal autour de  $T_{c1}$ , puis diminue à travers les transitions de phase Q - O et O - R en montrant de faibles anomalies au voisinage de  $T_{c2}$  et  $T_{c3}$ . En dessous de 60 K dans la phase R,  $J(QE)$  a une valeur presque constante. Un transfert d'énergie, bien visible entre la diffusion quasi-élastique et le mode mou  $TO_1$ , est clairement détecté à 75 K ( $T_{c3}$ ). Il est à noter que l'intensité  $J(QE)$  déduite directement de nos spectres expérimentaux et la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  mesurée à 2 kHz (cf partie B / fig. 3.12. a) présentent le même comportement en fonction de la température.

A titre de comparaison, nous avons également calculé l'intensité intégrée des raies du second ordre en utilisant la relation suivante :

$$J = \int_a^b \frac{I(\omega)}{(n(\omega)+1)^2 \omega} d\omega \quad (\text{équation 3. 6})$$

La figure 3. 31 (c), indique que  $J(S_1)$  est constante au-dessus de 88 K, puis montre une importante décroissance entre 88 et 75 K lorsque la température diminue. Elle présente un minimum à  $T_{c3} \sim 75$  K, puis augmente légèrement après la transition O - R, et de nouveau diminue dans la phase R à basse température en dessous de 60 K.

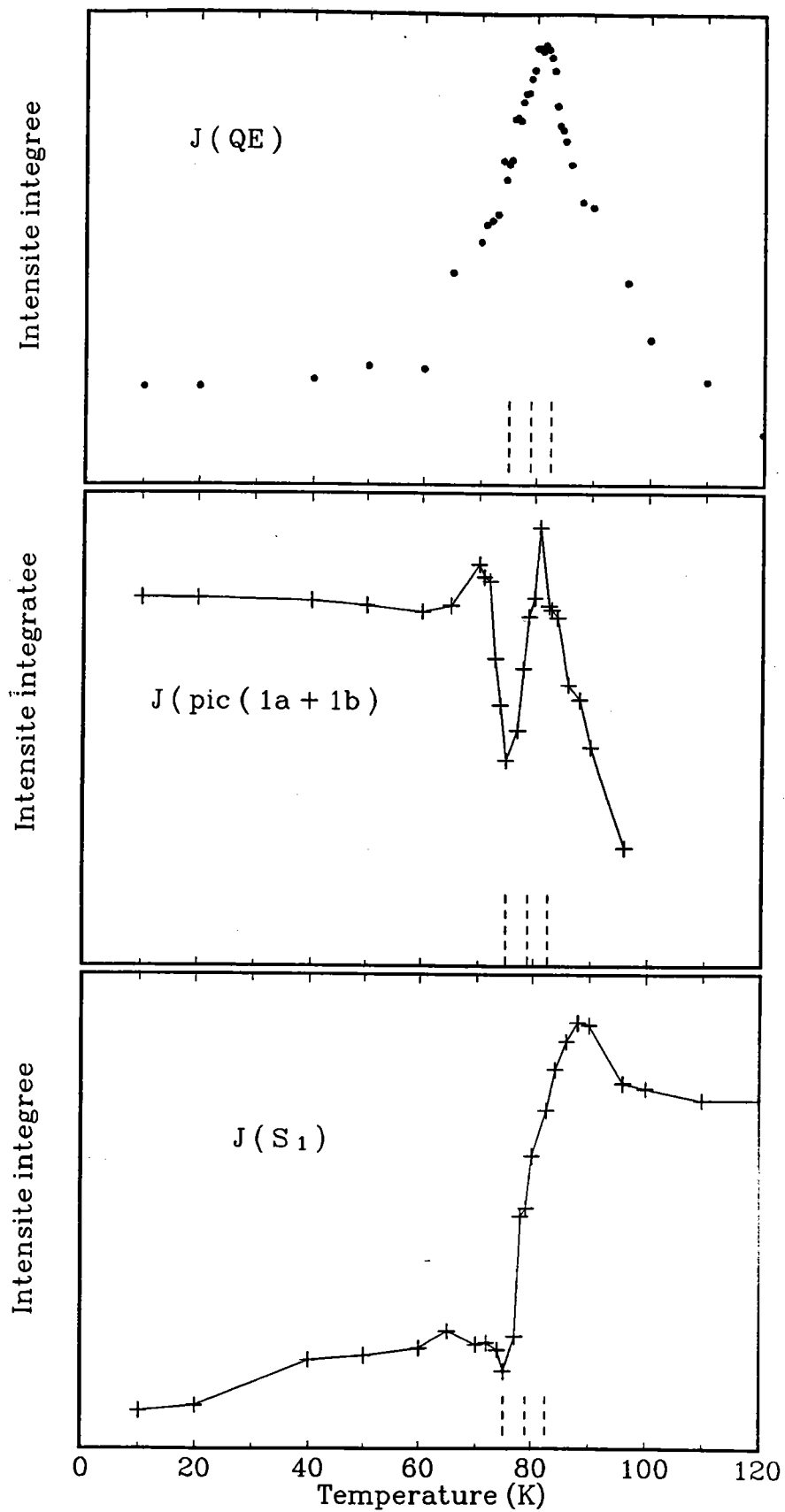


Figure 3.31 : Evolution en fonction de la température de l'intensité intégrée dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ . ( a ) : de la diffusion quasi-élastique, ( b ) des raies basse fréquence ( 1a + 1b ) et ( c ) de la raie du second ordre  $S_1$ . Les lignes verticales indiquent les températures de transition de phase.

### 3. Discussion des résultats Raman

L'observation des anomalies des intensités intégrées  $J$  en fonction de la température des différentes raies ( 1, 2, 3 et 4 ), confortent les conclusions des parties A et B précédentes, concernant l'apparition de transitions de phase successives cubique - quadratique - orthorhombique - rhomboédrique dans le cristal  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ , respectivement pour  $T_{c1} = 82.3 \text{ K}$ ,  $T_{c2} = 79 \text{ K}$  et  $T_{c3} = 75 \text{ K}$ .

La particularité de la phase cubique à haute température (  $T > T_{c1}$  ), réside dans la présence inattendue de nouvelles raies 1a, 1b, 2 et 4, qui s'ajoutent aux raies du second ordre. Or ces raies sont détectées simultanément à l'apparition de la diffusion quasi-élastique. Leurs origines physiques sont donc vraisemblablement reliées. En principe dans la phase cubique, toutes les raies du premier ordre sont interdites et seule la diffusion du second ordre est permise. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour définir l'origine de ces raies :

- ♣ l'existence au dessus de  $T_{c1}$  d'îlots ( clusters ) permet par conséquent, l'activation de raies de diffusion Raman du premier ordre ( centre de zone  $q = 0$  ), à des positions très voisines de celles occupées pour  $T < T_{c1}$ .
- ♣ l'existence d'un désordre brisant les règles de sélection et activant les phonons cubiques dans toute la zone de Brillouin ( quel que soit le vecteur d'ordre  $q$  ). Dans ce cas, les raies peuvent être attribuées à des densités d'état de phonons du 1<sup>er</sup> ordre.

Pour choisir entre ces deux hypothèses, il faut revenir sur le comportement en fonction de la température des paramètres des pics 1a et 1b, déduits des spectres ajustés dans la phase C au dessus de  $T_{c1}$  : dans la phase cubique, lorsque la température décroît, les pics 1a et 1b sont très larges et sont constants en fréquence et en largeur. Ceci ne correspond pas au comportement classique du mode mou (la fréquence diminue quand la température décroît). Par conséquent les raies larges 1a et 1b basse fréquence, bien observées au dessus de  $T_{c1}$ , ne peuvent pas être attribuées aux phonons du premier ordre centre de zone de Brillouin (  $q = 0$  ). Les raies 2 et 4 sont également plus larges en phase cubique.

Il reste à comprendre pourquoi les raies 2 et 4, plus larges dans la phase cubique qu'en dessous de  $T_{c1}$ , sont localisées à des énergies égales aux énergies des phonons du premier ordre centre de zone, détectés en dessous de  $T_{c1}$  alors que la raie 1 apparaît sous forme d'une bande beaucoup plus large et de fréquence constante. Les raies 1a et 1b résultent des branches dispersives TA et  $\text{TO}_1$  alors que les raies 2 et 4 sont issues des branches optiques relativement plates  $\text{TO}_2$  et  $\text{TO}_4$  ( voir chapitre 5 ), ce qui peut

expliquer la différence entre les largeurs de ces trois raies ( les raies 1a et 1b sont plus larges que les raies 2 et 4 ).

A partir de ces observations, il nous semble plus raisonnable, d'adopter la deuxième hypothèse évoquée plus haut et d'interpréter les raies 1a, 1b, 2 et 4 en terme de densités d'état de phonons liées au désordre. Par conséquent, la forte diminution de la largeur des raies 1a et 1b entre 83 et 75 K dans les phases quadratique et orthorhombique, peut être expliquée par le remplacement progressif des densités d'état de phonons par les phonons du premier ordre ( $q = 0$ ), dans les phases non cubiques de basse symétrie. Une telle interprétation suggère également que des effets similaires pourraient être observés dans d'autres concentrations du système KTN. De telles études ont été effectuées ( cf chapitre 4 et 5 ), et confirment totalement ces déductions. Notre interprétation est en concordance avec les calculs de densités d'état effectués par Mesli (1986) sur différentes concentrations de niobium. On rappelle que d'après Kugel et al (1988), la structure 1b observée dans la phase cubique de KTN ( $x = 0.8 \%$ ,  $1.2 \%$  et  $2\%$ ) correspond à la diffusion Raman du second ordre impliquant les modes TA et  $TO_1$ . Yacoby (1978) pense que cette structure, observée dans son cristal KTN ( $x = 10 \%$ ), ne correspond pas au mode mou puisqu'elle ne se déplace pas en fréquence.

L'observation des raies Raman au dessus de  $T_{C1}$  révèle l'existence d'un effet précurseur dans la phase cubique sous forme de densités d'état de phonons. Ces effets sont reliés avec les clusters polaires détectés par la diffusion quasi-élastique, qui devient importante lorsqu'on s'approche de  $T_{C1} = 82.5$  K. Cette diffusion quasi-élastique est certainement causée par les ions Nb qui relaxent autour de plusieurs positions. Les phases intermédiaires Q et O entre  $T_{C1}$  et  $T_{C3}$  sont marquées par une chute brutale de toutes les intensités intégrées des différentes diffusions Raman. En dessous de  $T_{C3}$ , le spectre Raman est caractérisé par des raies du premier ordre intenses plus ou moins fines. La transition vers la phase rhomboédrique est marquée par un durcissement des raies 1a et 1b, par la chute d'intensité de la diffusion quasi-élastique, et l'augmentation des J de toutes les raies du premier ordre. A plus basse température dans la phase R,  $J(\text{pic } 1a + 1b)$  et  $J(QE)$  ( faible ) sont constantes alors que l'intensité des modes durs  $J(\text{pic } 2)$ ,  $J(\text{pic } 3)$  et  $J(\text{pic } 4)$  augmentent jusqu'à 10 K.

#### C. 4. Résumé et interprétation des résultats obtenus par les différentes techniques

Les mesures de la diffraction de la lumière et de la permittivité diélectrique complexe montrent clairement la séquence des transitions de phase structurales ( T.P.S ) successives dans le système  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ . Les transformations successives C - Q - O - R, subies par le cristal, sont accompagnées par l'apparition des domaines ferroélectriques et sont précédées par des effets précurseurs, liés au désordre dû au niobium dans la phase cubique. La diffusion Raman a montré que le désordre se manifeste par l'apparition simultanée de la diffusion quasi-élastique et des bandes larges inattendues au dessus de  $T_{C1}$ . L'analyse du comportement des fréquences, des largeurs et des intensités intégrées de ces raies ainsi que celle de la diffusion quasi-élastique a mis en évidence l'existence d'une dynamique prétransitionnelle, connectée avec les dipôles relaxants de façon conforme aux résultats des mesures de la lumière transmise.

Au dessus de  $T_{C1}$ , la diffusion quasi-élastique est attribuée aux ions niobium relaxant autour de plusieurs positions. Il créent ainsi des dipôles qui sont corrélés à l'intérieur de clusters dont la taille augmente rapidement lorsque la température diminue. Cet effet est révélé par l'augmentation rapide de  $J(QE)$  et de  $\epsilon'$  lorsque  $T$  tend vers  $T_{C1}$ . Ces clusters ou îlots de polarisation sont distribués aléatoirement de telle sorte que la polarisation globale est nulle dans la phase cubique. L'existence de ces clusters peut expliquer la diminution de l'intensité transmise dans la phase de haute symétrie. De l'agrandissement de la taille des clusters, il résulte à  $T_{C1}$  l'apparition de domaines structuraux non cubiques clairement mis en évidence par la diffraction de la lumière. Cette structure en domaines ferroélectriques brise complètement la symétrie cubique, et par conséquent provoque la transition C - Q. Le changement de symétrie à longue distance est caractérisé par la détection des taches de diffraction en même temps que l'apparition de la raie 3, les maxima des intensités intégrées des pics 1, 2 et 4; et principalement de  $J(QE)$  et de  $\epsilon'$ .

A  $T_{C1}$ , l'ordre ferroélectrique à longue portée est atteint permettant l'apparition des domaines FE. La présence des domaines FE de grande taille gêne le mouvement de relaxation des dipôles et des domaines qui est clairement révélé par la diminution de  $J(QE)$  et de  $\epsilon'$  en dessous de  $T_{C1}$ . La diminution de  $J(\text{pic } 1)$  et de  $I_T$  entre  $T_{C1}$  et  $T_{C3}$  ainsi que la disparition des taches de diffraction entre  $T_{C2}$  et  $T_{C3}$  peut être due à un mélange de domaines FE avec différentes orientations de l'axe polaire, et au changement brusque dans la direction des dipôles dans les phases quadratique et orthorhombique. En-dessous de  $T_{C3}$ , l'augmentation de toutes les intensités intégrées des raies et la diminution de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  et de  $J(QE)$  en fonction de la température confirme l'existence d'un



ordre collectif à longue distance dans la phase R entre les ions  $\text{Nb}^{5+}$  et entre les domaines FE. La taille des domaines augmente quand la température diminue, puis elle se stabilise. L'ordre à très longue portée est atteint, ce qui peut expliquer la valeur constante de  $J$  ( pic 1 ) et de  $I_T$  à plus basse température. Ce dernier résultat est conforme avec le halo observé dans la diffraction en dessous de 60 K.

A propos de la raie du second ordre  $S_1$ , l'anomalie observée dans le comportement de la fréquence ( cf chap 2 / figure 2.11 ), peut être attribuée au couplage entre le mode mou FE  $\text{TO}_1$  et le mode transverse acoustique TA ( mis en évidence par les calculs de dynamique cristalline ( voir chapitre 5 )). Enfin la disparition de la relaxation des domaines et la relaxation des ions  $\text{Nb}^{5+}$ , qui correspond respectivement au comportement plat de  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence et à la valeur constante de  $J$  ( QE ) en dessous de 50 K est expliqué par le gel de tous les mouvements dynamiques relaxationnels.

### C. 5. Conclusion

Les mesures de la diffraction de la lumière et de la permittivité diélectrique ont mis clairement en évidence l'existence des transitions de phases structurales successive C - Q, Q - O et O - R dans le composé  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ , respectivement à  $T_{c1} \sim 82.5$  K,  $T_{c2} \sim 79$  K et  $T_{c3} \sim 74.5$  K. L'étude expérimentale de la diffraction de la lumière a permis une détermination rigoureuse des températures de transition. Ces températures correspondent exactement aux anomalies de la susceptibilité diélectrique. Les résultats Raman sont en cohérence avec les résultats diélectriques et de la lumière transmise, puisqu'ils mettent en évidence des anomalies aux températures de transition déterminées par les autres techniques. De plus, l'existence d'une forte diffusion quasi-élastique et des raies supplémentaires au-dessus de  $T_{c1}$  de 17 K ( non observées dans  $\text{KTaO}_3$  pur ) fournit des indications importantes sur la dynamique prétransitionnelle du composé : formation des îlots de polarisation autour du niobium.

**CHAPITRE - 4 -**

**ETUDE DU COMPOSE  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de diffusion Raman quasi-élastique et inélastique de la lumière, que nous avons obtenus sur un échantillon faiblement dopé au niobium KTN :  $x = 0.02$ , en fonction de la température et de la polarisation à travers les différentes transitions de phase qu'il présente. Nous avons également réalisé des mesures de la lumière transmise à travers le cristal.

Nous analysons l'ensemble des résultats obtenus sur  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  et nous définissons les températures de transition, en appliquant les mêmes procédures que nous avons utilisées pour  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ . Nous rappelons que d'après le diagramme de phase, une seule transition cubique - rhomboédrique ( aux alentours de 32 K) est attendue pour la concentration  $x = 0.02$ .

## 1 . Mesures de la lumière transmise à travers l'échantillon $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$

Nous avons mesuré l'intensité de la lumière transmise  $I_T$  à travers l'échantillon en fonction de la température. Ces mesures sont indispensables à l'investigation des transitions de phase dans les composés KTN. Les intensités transmises  $I_T$  à travers le cristal sont déterminées lorsque la lumière transmise est polarisée parallèlement ( $I_{//}$ ) et perpendiculairement ( $I_{\perp}$ ) à la polarisation du faisceau incident. Ces mesures nous informent sur la biréfringence ou la dépolarisation du faisceau par le cristal en fonction de la température, et sur les transitions de phase par le changement des propriétés optiques du cristal. L'évolution de  $I_{//}$  et  $I_{\perp}$  obtenus en fonction de la température est reportée sur la figure 4.1 ( a ). L'allure de  $I_T$  révèle trois domaines de températures :

- ♣ domaine haute température ( H.T ) pour  $T > 40$  K.
- ♣ domaine intermédiaire de température ( T.I ) pour  $32 \text{ K} < T \leq 40$  K.
- ♣ domaine basse température ( B.T ) pour  $T \leq 32$  K.

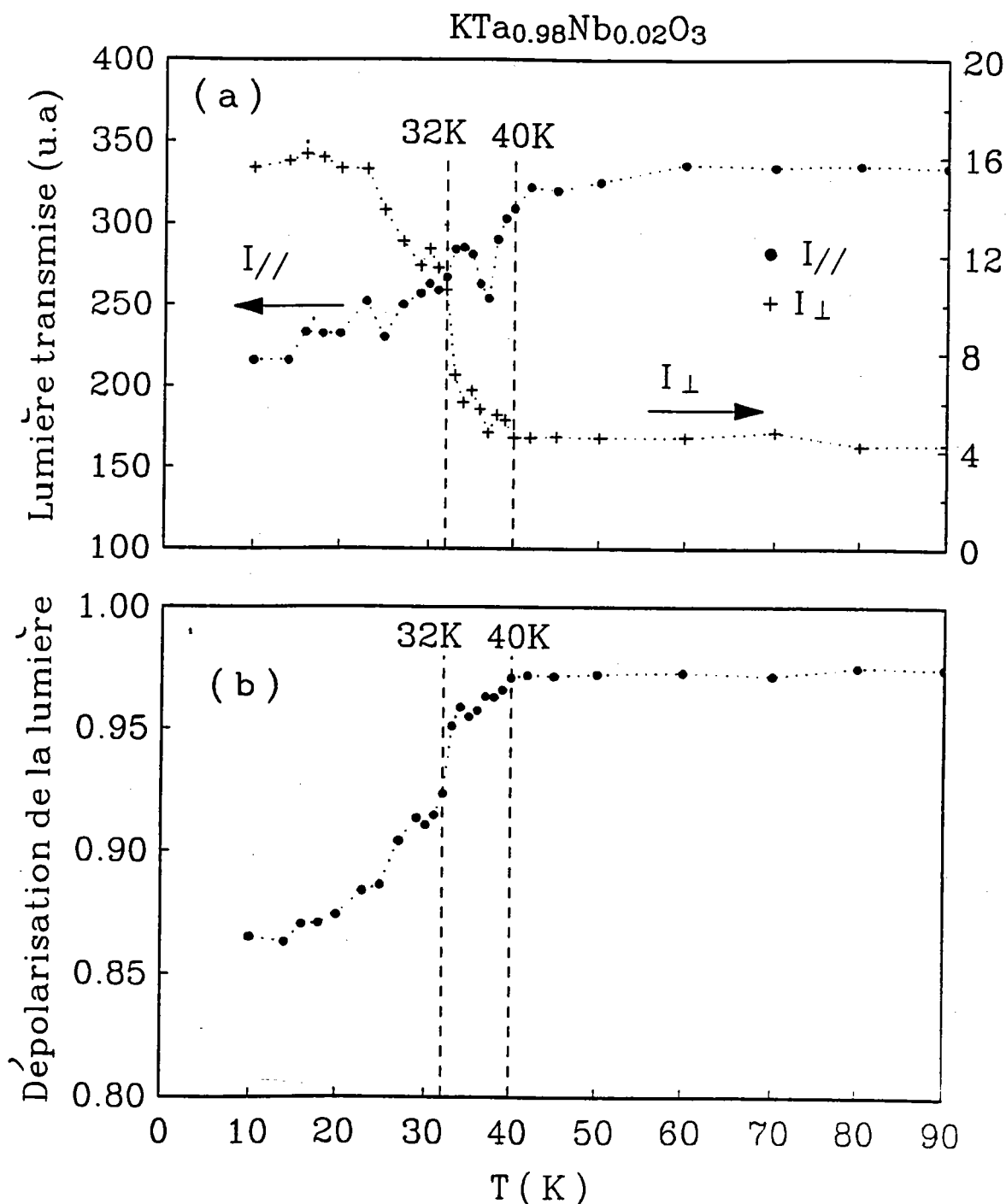
A haute température, les intensités  $I_{//}$  et  $I_{\perp}$  sont constantes : le cristal est optiquement isotrope comme l'exige la symétrie cubique centrosymétrique ( la valeur non nulle de  $I_{\perp}$  est probablement due à une légère désorientation des polariseurs).

Dans le domaine T.I, lorsque la température décroît de 40 à 32 K,  $I_{//}$  diminue de 16 % alors que  $I_{\perp}$  présente une forte augmentation de 60 %. Ce comportement est connecté au changement de symétrie du cristal qui devient biréfringent.

Dans la région B.T, l'anisotropie de l'échantillon continue à augmenter, puis reste constante au dessous de 20 K.

Pour mieux illustrer la dépolarisation du faisceau lumineux à travers le cristal, nous avons calculé le facteur de dépolarisation  $R$  en fonction de la température en utilisant l'équation 3.1 ( cf chapitre 3 ). Le résultat est reporté sur la figure 4.1 ( b ). Des changements de pente de la courbe de  $R$  sont observés autour de 40 et 32 K. La valeur de  $R$  pour des températures inférieures à 32 K révèle que le faisceau lumineux est loin d'être totalement dépolarisé, contrairement à ce qui est observé sur  $\text{KTN } x = 0.076$ .

L'existence de trois domaines de température différents dans  $\text{KTN } x = 0.02$ , révélée par nos mesures de transmission, est raisonnablement en bon accord avec les mesures en fonction de la température, de la génération de seconde harmonique ( SHG ) ( Kugel et al 1984 ) et de l'indice de réfraction  $n(T)$  ( Kleemann et al 1985 ).



**Figure 4.1** : comportement en température ( a ) de la lumière transmise  $I_T$  et ( b ) de la dépolarisation  $R$  à travers le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

La figure 4.2 ( a ) présente simultanément l'évolution en fonction de la température de  $I_{\perp}$  et du signal SHG. On constate qu'il y a une similitude entre le comportement de ces deux grandeurs physiques (la même allure et les mêmes températures critiques:  $T_1 = 40$  K et  $T_2 = 31 - 32$  K ). La figure montre que le signal SHG est pratiquement nul au dessus de  $T_1$ , présente une intensité non négligeable entre 40 - 34 K et une forte augmentation en s'approchant de  $T_2$ . Kugel et al ont déterminé à partir du point d'inflexion la

température de transition  $T_C = 31$  K vers la phase rhomboédrique. La détermination des températures de transitions à partir de SHG est un point à discuter : Le signal SHG est une grandeur macroscopique qui existe en principe uniquement dans les cristaux sans centre d'inversion. Nous pouvons attribuer la présence du signal SHG, significatif observé au dessus de  $T_C$  ( $31 < T \leq 40$  K), à la rupture progressive ( et non brutale ) de la symétrie cubique. Son existence pourrait être interprétée comme une transition de phase ( l'apparition d'une nouvelle phase de basse symétrie à partir de 40 K lorsque la température décroît ).

L'évolution en fonction de la température de  $n(T)$ , illustrée sur la figure 4.2 ( b ), nécessite plusieurs commentaires : au dessus de 40 K,  $n(T)$  varie linéairement en fonction de la température comme dans le cristal  $\text{KTaO}_3$  pur. A 40 K, une déviation par rapport à la loi linéaire est observée; elle est suivie par un changement de pente ( passage par un point d'inflexion ) à  $T = 31.5$  K, que Kleemann et al ( 1985 ) ont interprété comme le signe d'une transition de phase.

On peut conclure que les mesures de l'intensité  $I_T$ , du signal SHG et  $n(T)$  permettent de définir deux températures caractéristiques dans  $\text{KTN}_{x=0.02}$  :

$T_1 = 40$  K et  $T_2 = 32 - 31$  K. Ces températures sont vraisemblablement connectées au changement de la symétrie cristalline dans ce composé.

Sur le tableau 4.1, nous regroupons les valeurs de la température de transition  $T_C$  ( correspondant à la deuxième température caractéristique  $T_2$  ) vers la phase rhomboédrique déterminées à partir des différentes techniques.

x	$T_C$ ( K )	méthodes	références
0.02	31	SHG	Kugel et al (1984)
0.02	31.5	$n(T)$	Kleemann et al (1985)
0.02	28	Raman et dépolarisation de la lumière	Prater et al ( 1981 )
0.021	32.4	mesures diélectriques	Rytz ( 1983 )
0.021	32	RMN	Rod et al ( 1988 )

**Tableau 4. 1:** Température de transition vers la phase R, déduite à partir des différentes techniques.

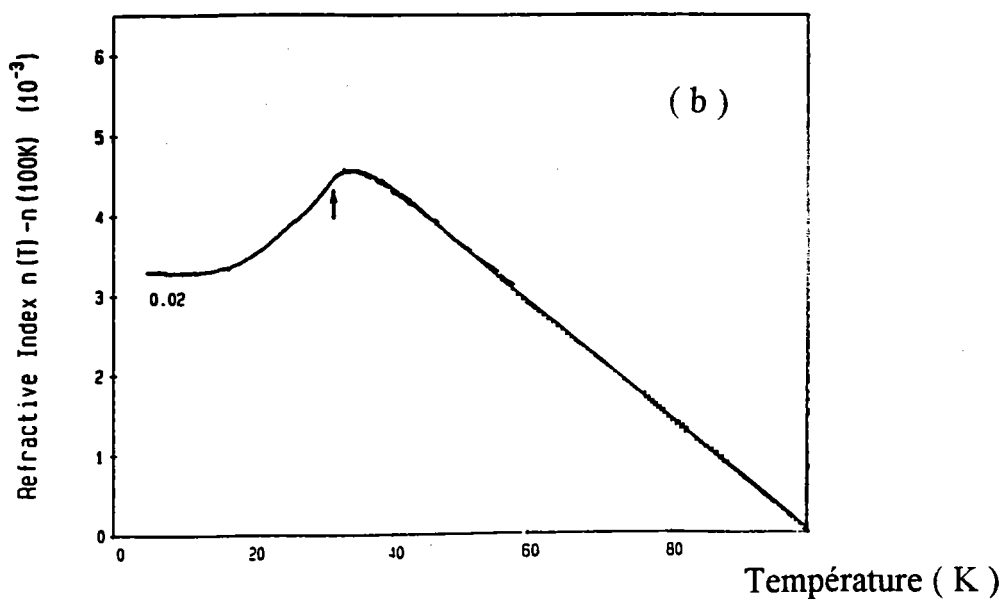
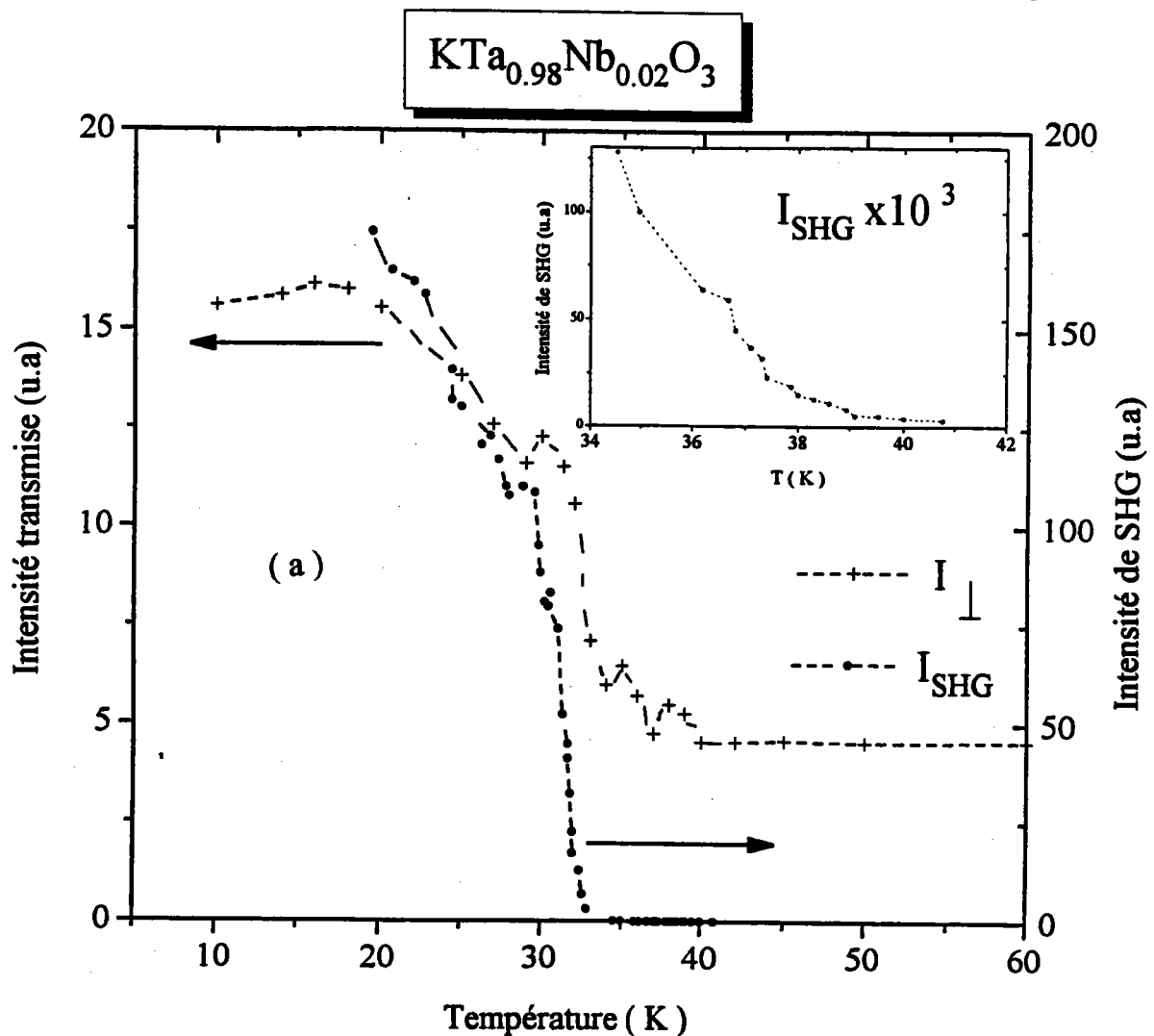


Figure 4.2 : (a) Comparaison entre le signal de SHG ( Kugel et al 1985 ) et la lumière transmise  $I_{\perp}$  ( notre étude ).

(b) Evolution en fonction de la température de l'indice de réfraction  $n(T)$  ( Kleemann et al 1985 ).

## 2. Mesures de la diffusion Raman dans l'échantillon $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$

### A. Etude en fonction de la température

#### A. 1. Description des spectres Raman

Nous avons choisi la configuration de la géométrie  $z (y y) x$  pour laquelle les spectres sont les plus intenses afin d'analyser les résultats Raman obtenus sur  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

#### a) modes hautes fréquences

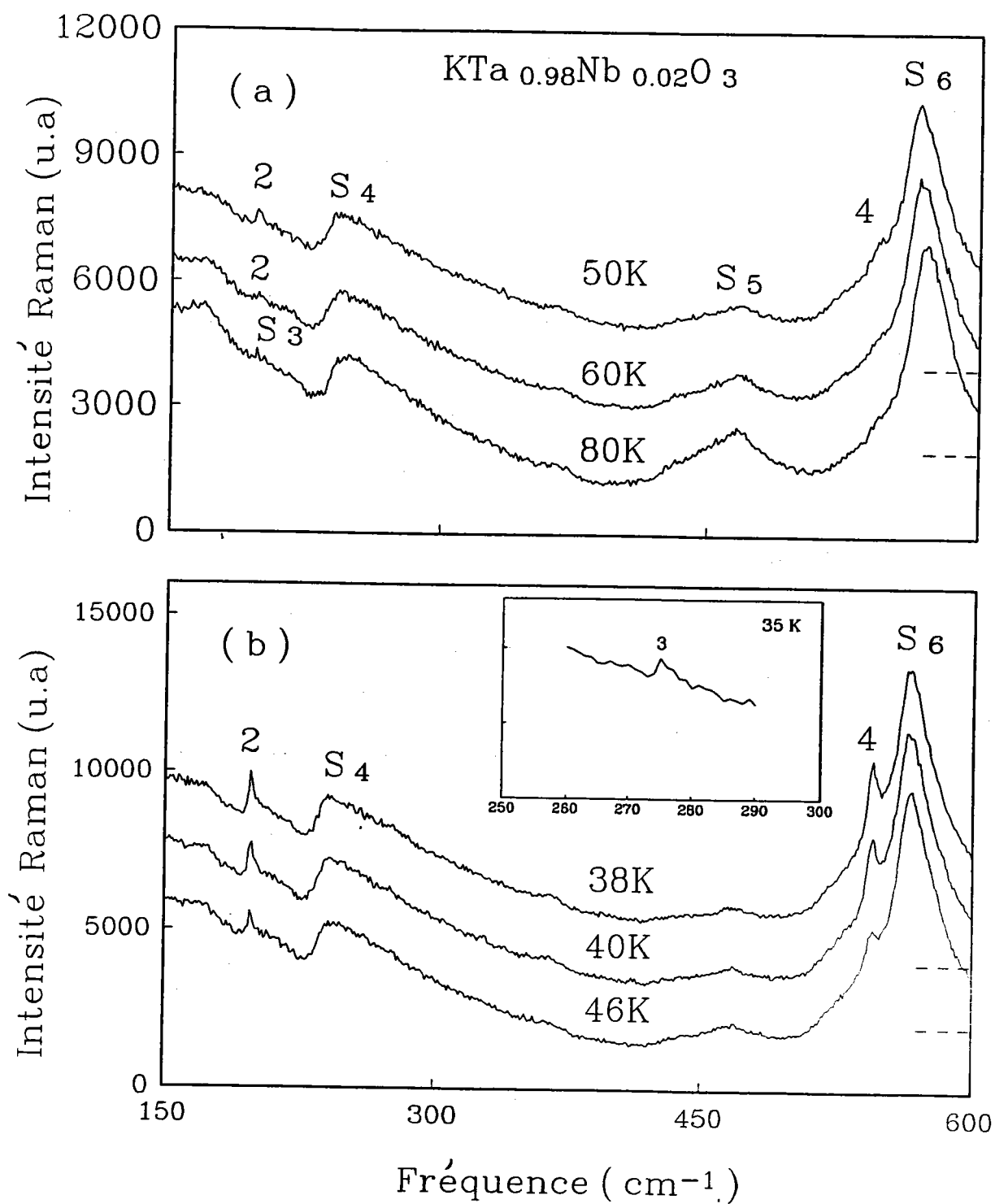
Les figures 4.3 et 4.4 illustrent l'évolution des raies hautes fréquences 2, 3 et 4 en fonction de la température. Les spectres sont enregistrés entre  $150$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ , pour des températures variables de  $80$  à  $10 \text{ K}$ , avec des fentes du spectromètre égales à  $200 / 400 / 200 \text{ } \mu\text{m}$ . On effectue plusieurs enregistrements successifs du même spectre, afin d'améliorer considérablement le rapport signal / bruit et de mieux repérer les températures où apparaissent les nouvelles raies 2, 3 et 4. On ne peut pas comparer les intensités entre les différents spectres, puisque ces derniers ne sont pas reportés ni avec la même ligne de base ni avec la même échelle.

A partir de  $T^* = 60 \text{ K}$ , le spectre montre l'existence de deux raies 2 et 4 sous forme d'épaulements. Elles sont localisées respectivement autour de  $198 \text{ cm}^{-1}$  et de  $544 \text{ cm}^{-1}$ , et sont mieux observées à partir de  $50 \text{ K}$ . La raie notée 3 n'apparaît qu'à partir de  $38 \text{ K}$ ; elle est difficile à observer à cause de la bande du second ordre  $S_4$ , mais elle est mieux observée à  $35 \text{ K}$  ( voir l'insert de la figure 4.3 ( b ) ). En dessous de  $34 \text{ K}$ , toutes les raies additionnelles 2, 3 et 4 sont bien observées et caractérisent parfaitement le spectre Raman dans la phase basse température (voir en particulier le spectre à  $10 \text{ K}$ ).

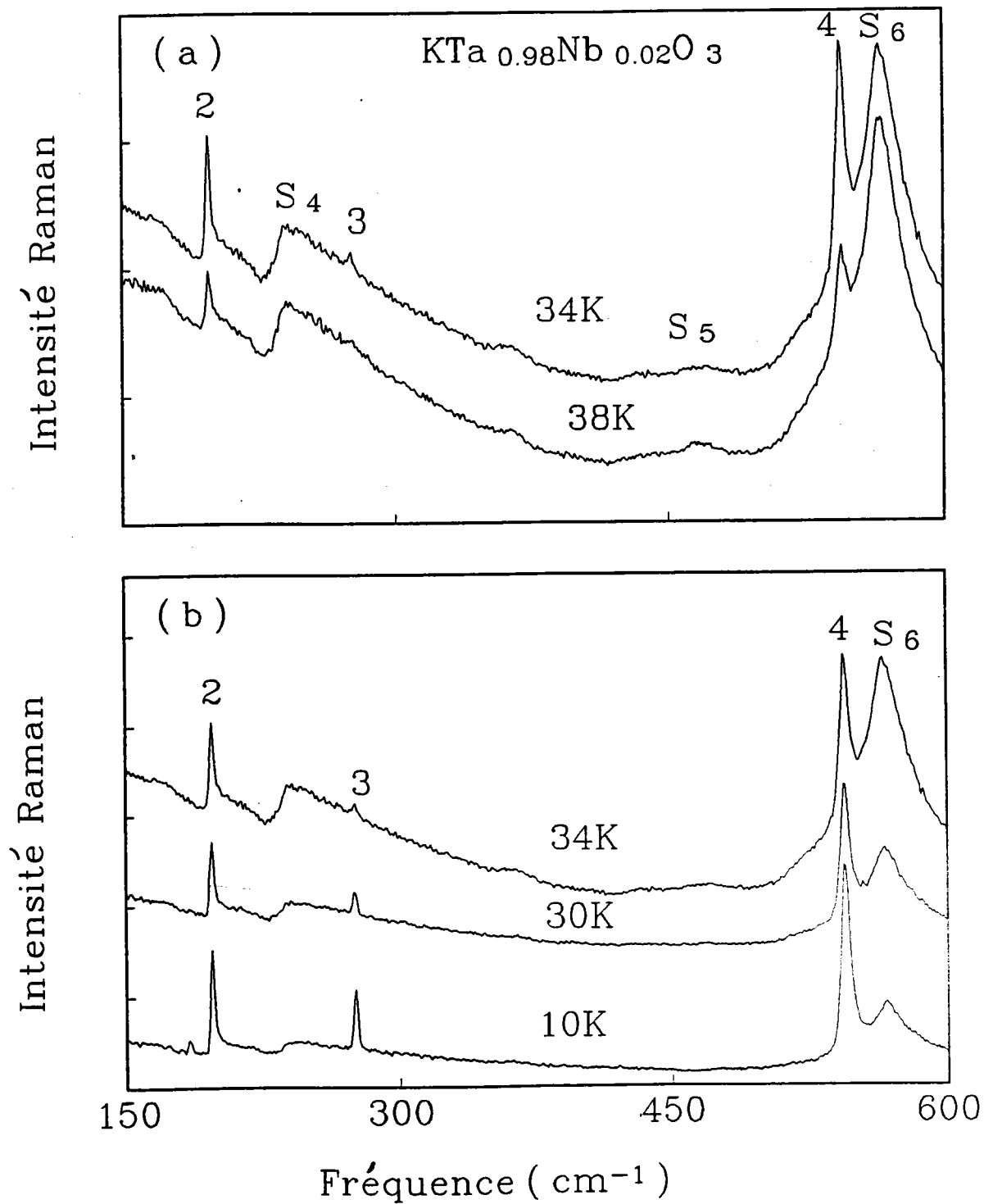
#### b) Spectres basse fréquence

Les mesures des spectres basse fréquence ont été réalisées avec des fentes fines ( $50 / 200 / 100 \text{ } \mu\text{m}$ ) afin d'obtenir une meilleure résolution. Tous les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales et sont reportés avec la même ligne de base et la même échelle, ce qui permet la comparaison entre les intensités Raman diffusées. Les spectres basse fréquence, enregistrés entre  $0$  et  $120 \text{ cm}^{-1}$  pour différentes températures, sont reportés sur les figures 4.5 et 4.6. Une diffusion quasi-élastique est détectée pour les températures au dessous de  $60 \text{ K}$ . Cette diffusion est distinguée de la diffusion Rayleigh par le changement de pente autour de  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène n'est pas observé dans  $\text{KTaO}_3$  pur, puisque le niveau entre la Rayleigh et l'épaulement de la raie ne révèle aucune augmentation en intensité quelle que soit la température.

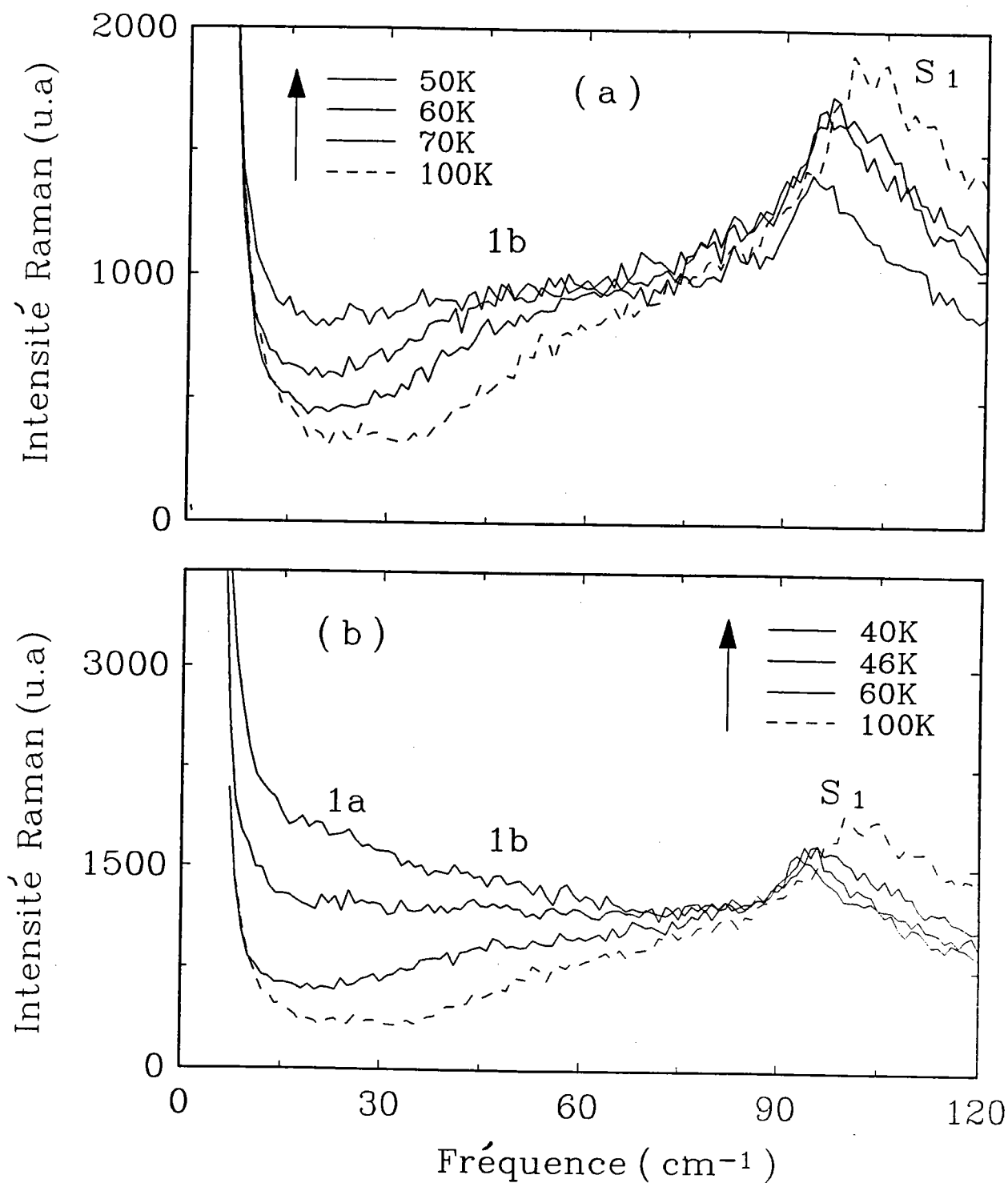




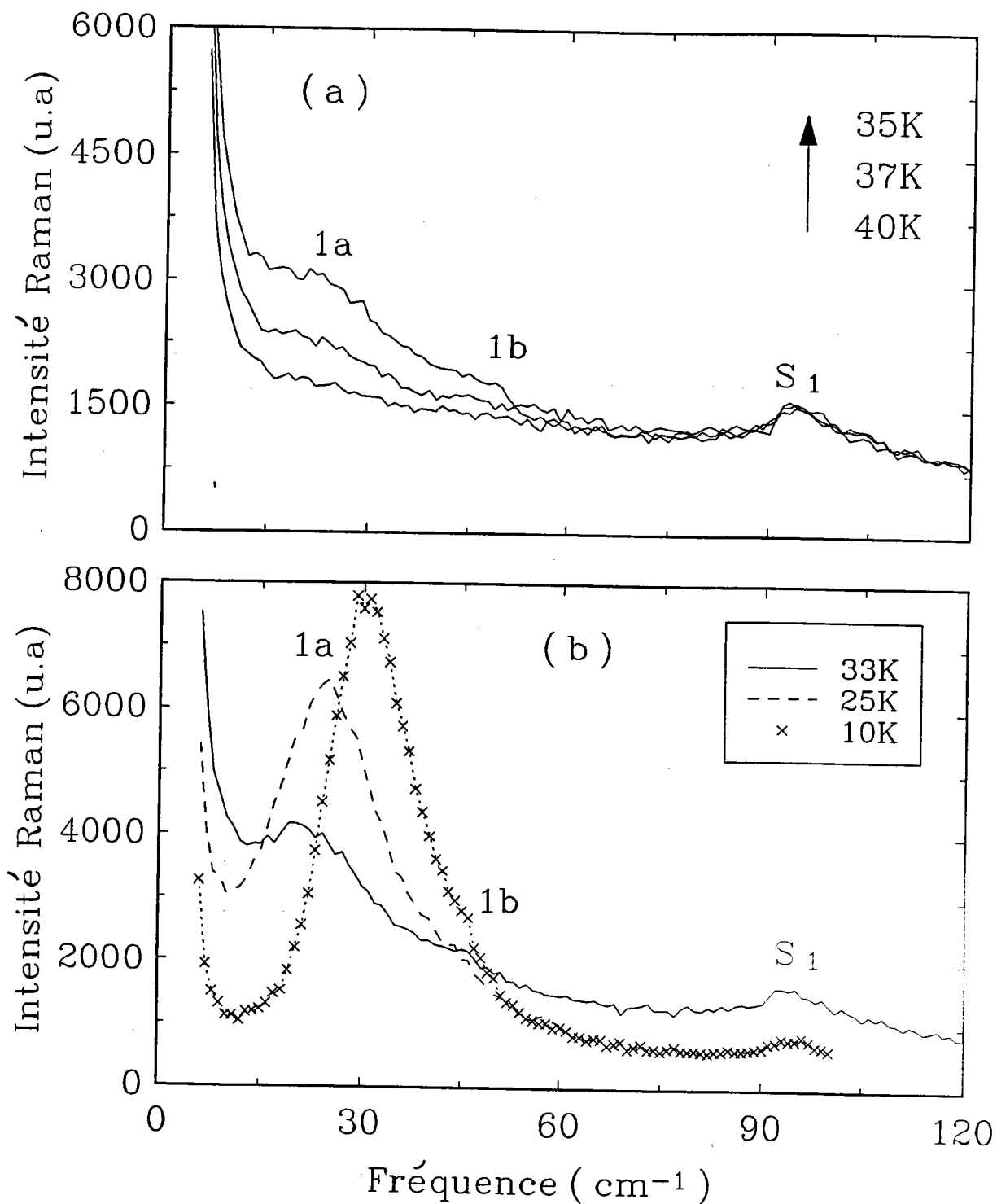
**Figure 4.3 :** Evolution en température des raies hautes fréquences 2, 3 et 4 dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .



**Figure 4.4 :** Evolution en température des raies hautes fréquences 2, 3 et 4 dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .



**Figure 4.5:** Evolution en température des spectres basse fréquence dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .



**Figure 4.6** : Evolution en température des spectres basse fréquence dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

Lorsque la température décroît, l'intensité de la diffusion quasi-élastique augmente rapidement, passe par un maximum au voisinage de  $T_2 = 32$  K, puis diminue jusqu'à disparition à 10 K. Lorsque la température diminue, entre 100 et 46 K, l'intensité diffusée augmente en dessous du pic  $S_1$ , il en résulte l'apparition de deux bandes larges notées 1a et 1b, qui émergent respectivement " du remplissage du creux " et de l'épaule de la raie  $S_1$ . Ces deux raies augmentent en intensité lors du refroidissement. En dessous de  $T_2$ , la raie 1a devient plus fine et augmente en fréquence. La raie 1b, qui reste sous forme d'un épaulement, semble ne pas se déplacer en fréquence. Contrairement à la diffusion quasi-élastique, l'intensité du pic 1 augmente continûment d'une façon inattendue (en particulier la raie 1a).

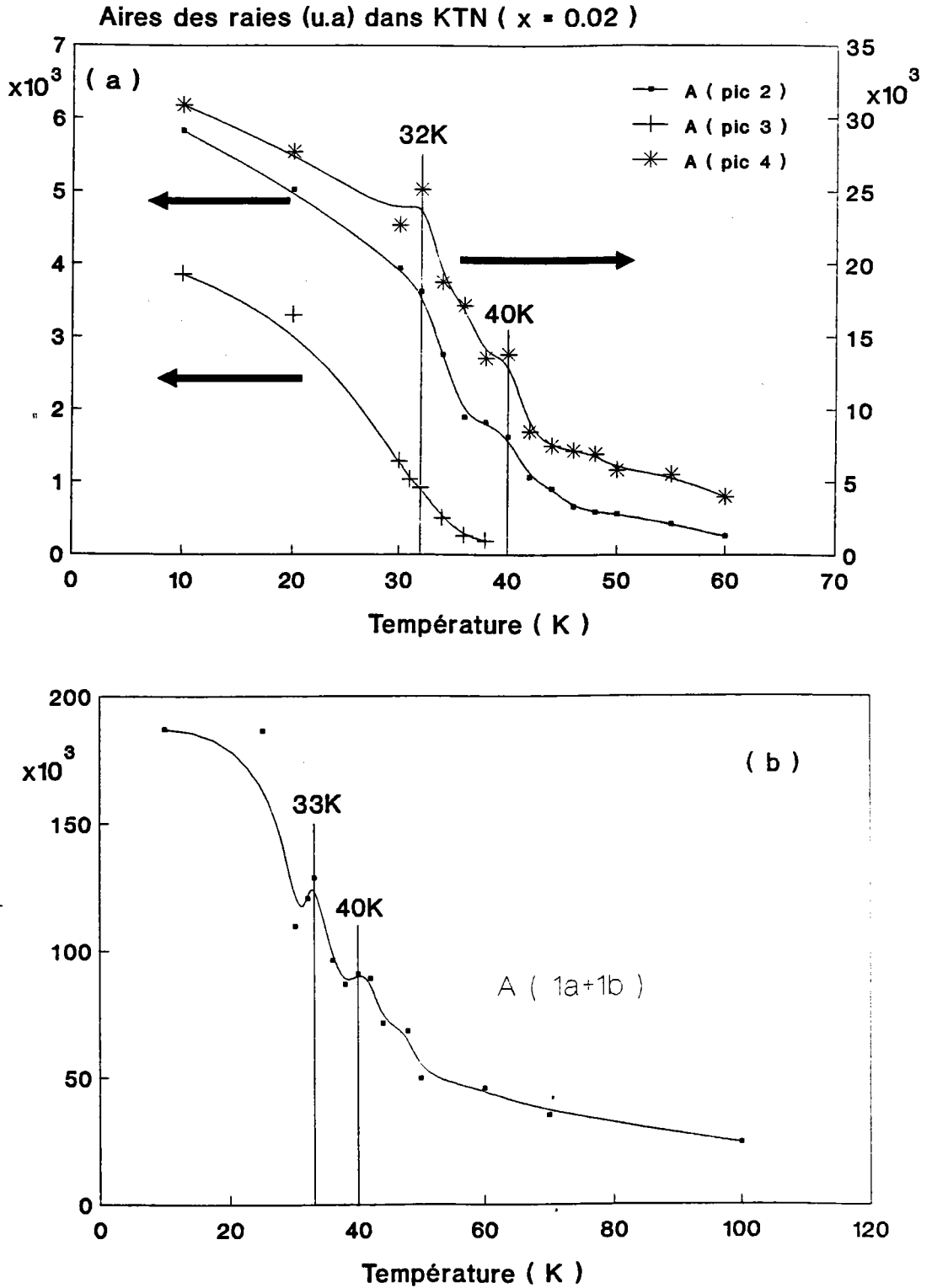
Pour mieux suivre l'évolution en fonction de la température de l'intensité Raman des nouvelles raies 1, 2, 3 et 4, nous avons calculé l'aire de chaque pic en utilisant l'équation 2.2 ( cf chapitre 2 ). La figure 4.7 montre le comportement des aires des pics ( 1a + 1b ), 2, 3 et 4 notées respectivement  $A(\text{pic}(1a+1b))$ ,  $A(\text{pic} 2)$ ,  $A(\text{pic} 3)$  et  $A(\text{pic} 4)$  dans toute la gamme de température utilisée. Nous avons utilisé les spectres haute fréquence ( figures 4.3 et 4.5 ) pour le calcul des aires des pics haute fréquence et les spectres basse fréquence ( figures 4.5 et 4.6 ) pour calculer l'aire de la raie (1a + 1b). Les mêmes conditions de mesure et d'enregistrement sont considérées pour ces calculs. La caractéristique majeure dans ces calculs est l'augmentation surprenante de l'intensité des nouvelles raies lorsque la température est abaissée jusqu'à 10 K. Les aires  $A(1a+1b)$ ,  $A(\text{pic} 2)$ ,  $A(\text{pic} 3)$  et  $A(\text{pic} 4)$  se comportent approximativement de la même manière en fonction de la température. Par contre, la différence avec l'évolution des aires des pics du second ordre  $S_1$  et  $S_6$  ( cf chapitre 2 / figure 2.12 ) est notable.  $A(1a+1b)$ ,  $A(\text{pic} 2)$  et  $A(\text{pic} 4)$  montrent deux anomalies autour des températures  $T_1$  et  $T_2$ , tandis que l'apparition de  $A(\text{pic} 3)$  coïncide avec la température  $T_1$ .

## A. 2. Analyse des résultats Raman

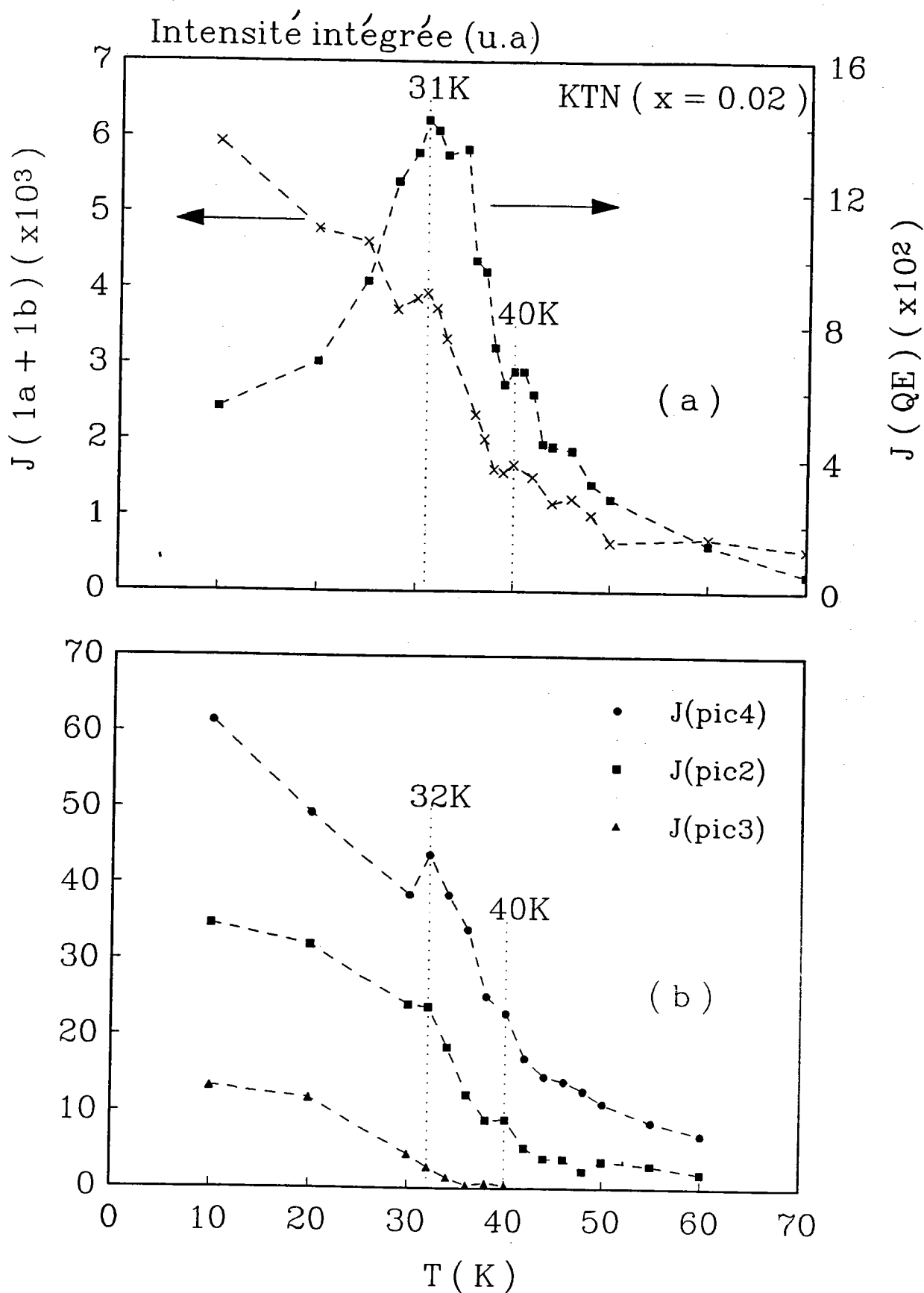
### a ) Intensité intégrée

Afin de mieux mettre en évidence le comportement en température du signal basse et haute fréquence, nous avons calculé les intensités intégrées  $J(QE)$ ,  $J(1a+1b)$ ,  $J(2)$ ,  $J(3)$  et  $J(4)$  respectivement de la diffusion quasi-élastique, des raies BF (1a + 1b), et des raies HF 2, 3 et 4, à partir de l'équation 3.5 ( cf chapitre 3 ) et en appliquant la même procédure du calcul utilisée pour  $KTN_x = 0.076$ . Les résultats sont reportés sur les figures 4.8 ( a ) et 4.8 ( b ). La figure 4.8 ( b ) montre que lorsque  $T$  décroît,  $J(2)$  et  $J(4)$  augmentent progressivement d'une façon continue et présentent des anomalies plus ou moins prononcées autour de  $T_1$  et  $T_2$ . La raie 3 existe seulement au dessous de  $T_1$  : son apparition coïncide avec les anomalies de  $J(2)$  et  $J(4)$ . Les intensités intégrées  $J(2)$ ,

J ( 3 ) et J ( 4 ) montrent un comportement similaire pour  $T < T_2$  : quand la température décroît, l'intensité intégrée J des pics haute fréquence augmente d'une façon monotone.



**Figure 4.7 :** Evolution en température des aires des pics ( a ) haute et ( b ) basse fréquence dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .



**Figure 4.8 :** Evolution en température des intensités intégrées ( a ) des raies basse fréquence et de la diffusion quasi-élastique, ( b ) des raies haute fréquence 2, 3 et 4 dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$

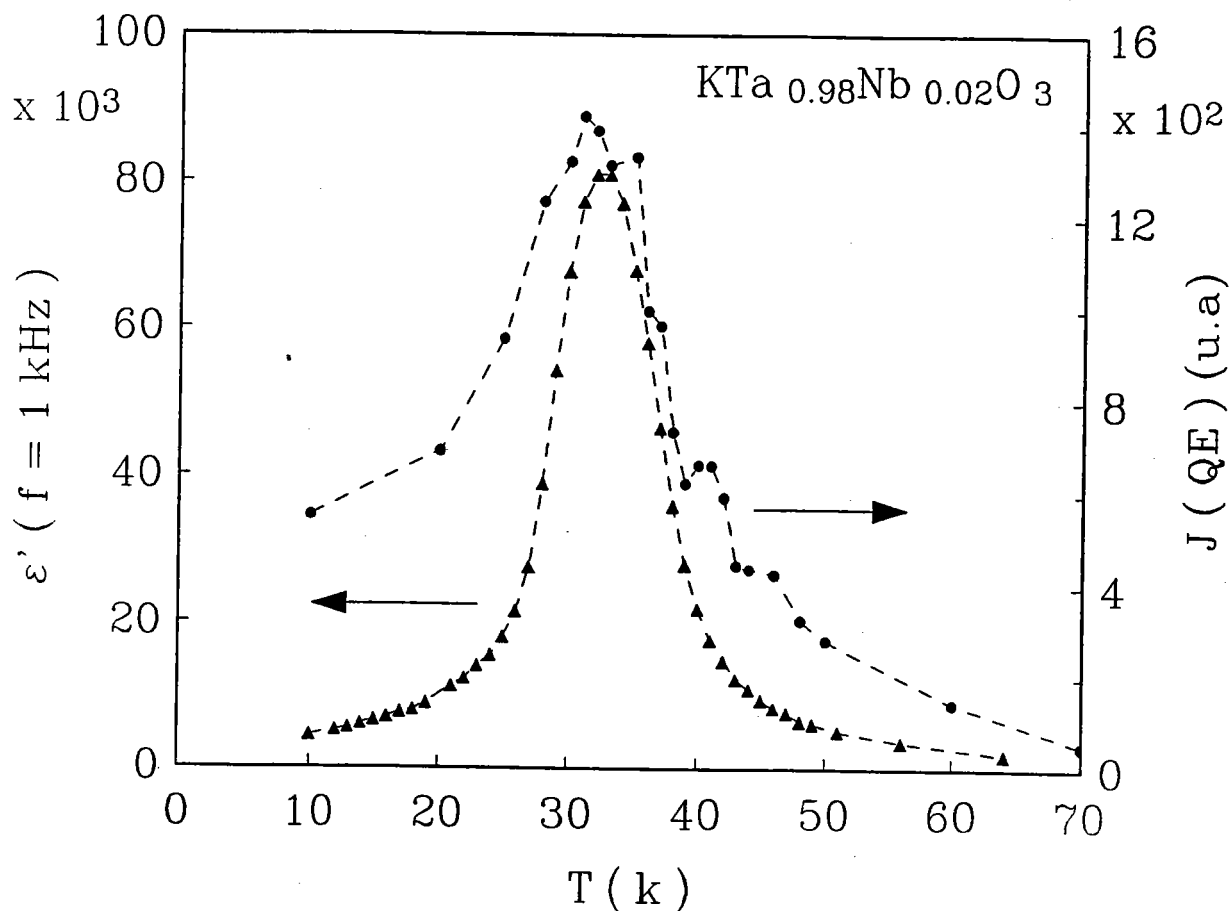
Sur la figure 4.8 ( a ) on remarque que lorsque la température est abaissée  $J(QE)$  et  $J(1a + 1b)$  augmentent et présentent deux maxima au voisinage de  $T_1$  et  $T_2$ . A basse température ( $T < T_2$ ),  $J(1a + 1b)$  continue à croître alors que  $J(QE)$  diminue : un transfert d'intensité entre la diffusion quasi-élastique et le mode basse fréquence est bien observé dans ce domaine de température. Ce transfert n'est pas dû au couplage entre le mode mou et le pic central, mais probablement à la nature physique de  $J(TO_1)$  qui change en fonction de la température. Quelle que soit la température,  $J(QE)$  est attribué à la relaxation des ions niobium et à la formation des clusters dont la taille augmente. Tandis que  $J(1)$  ne correspond pas au même phénomène physique au dessous et au dessus de la température de transition PE - FE : dans la phase PE,  $J(1)$  est dû aux densités d'état de phonons ( pour tout  $q$  ) activées par le désordre, alors que dans la phase FE,  $J(1)$  est connecté à l'augmentation de la corrélation entre les clusters via le mode mou ( $q = 0$  ). La variation non classique de  $J(1a + 1b)$  pour  $T < T_1$  nous paraît étrange, puisque dans les ferroélectriques classiques lorsque le mode basse fréquence durcit, son intensité devrait logiquement diminuer si on se réfère à la relation de L.S.T.

La figure 4.9 montre la comparaison qualitative en fonction de la température de l'intensité intégrée  $J(QE)$  et de la constante diélectrique  $\epsilon'$  mesurée à 1 kHz par D. Rytz ( 1983 ) sur un échantillon KTN  $x = 0.021$ . D'une façon générale,  $\epsilon'$  et  $J(QE)$  ont la même allure et présentent un maximum principal aux alentours de  $T_2$ . Néanmoins, des anomalies moins prononcées sont observées dans la courbe de  $J(QE)$  et pas dans celle de  $\epsilon'$  ( 1 kHz ). Cette dernière remarque est discutée plus loin.

En conclusion, les mesures de la lumière transmise révèlent l'existence de trois domaines de température, qui correspondent aux deux transformations successives que subit le cristal à  $T_1 \sim 40$  K et  $T_2 \sim 32$  K. Ceci est en cohérence avec l'analyse des intensités intégrées de la diffusion quasi-élastique et inélastique, qui montre que les intensités  $J(QE)$  et  $J$  ( raies additionnelles ) présentent des anomalies à des températures très proches de  $T_1$  et  $T_2$ . De plus, les résultats de diffusion de lumière mettent en évidence une température  $T^*$  à partir de laquelle apparaissent le pic central et certaines raies supplémentaires ( $T^* \sim 60$  K ). Ainsi en se basant sur les conclusions obtenues sur  $KTa_{0.924}Nb_{0.076}O_3$ , on peut définir les températures de transition pour  $KTa_{0.98}Nb_{0.02}O_3$  : la transition de la phase cubique vers une phase intermédiaire ferroélectrique se produit à  $T_1 = 38 - 40$  K. Comme dans  $KTa_{0.924}Nb_{0.076}O_3$ , elle est caractérisée par le changement des propriétés optiques de l'échantillon vu par la transmission, par l'apparition du mode qui correspond à la raie 3, par le maximum de  $J(QE)$ ,  $J(1a + 1b)$ ,  $J(2)$  et  $J(4)$ . La deuxième transition de la phase intermédiaire I à la phase rhomboédrique R à  $T_c = 32 - 31$  K est définie par le maximum principal de  $J(QE)$



lié au mécanisme transitionnel type ordre - désordre, par l'augmentation remarquable de toutes les raies du premier ordre et par le transfert d'intensité entre la diffusion quasi-élastique et le mode mou  $TO_1$ . La valeur de  $T_c$  est en bon accord avec celle trouvée par d'autres auteurs ( cf tableau 4-1 ). La transition de la phase cubique à la phase I est précédée par un domaine de température (  $40 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$  ) où se manifestent plusieurs effets précurseurs.

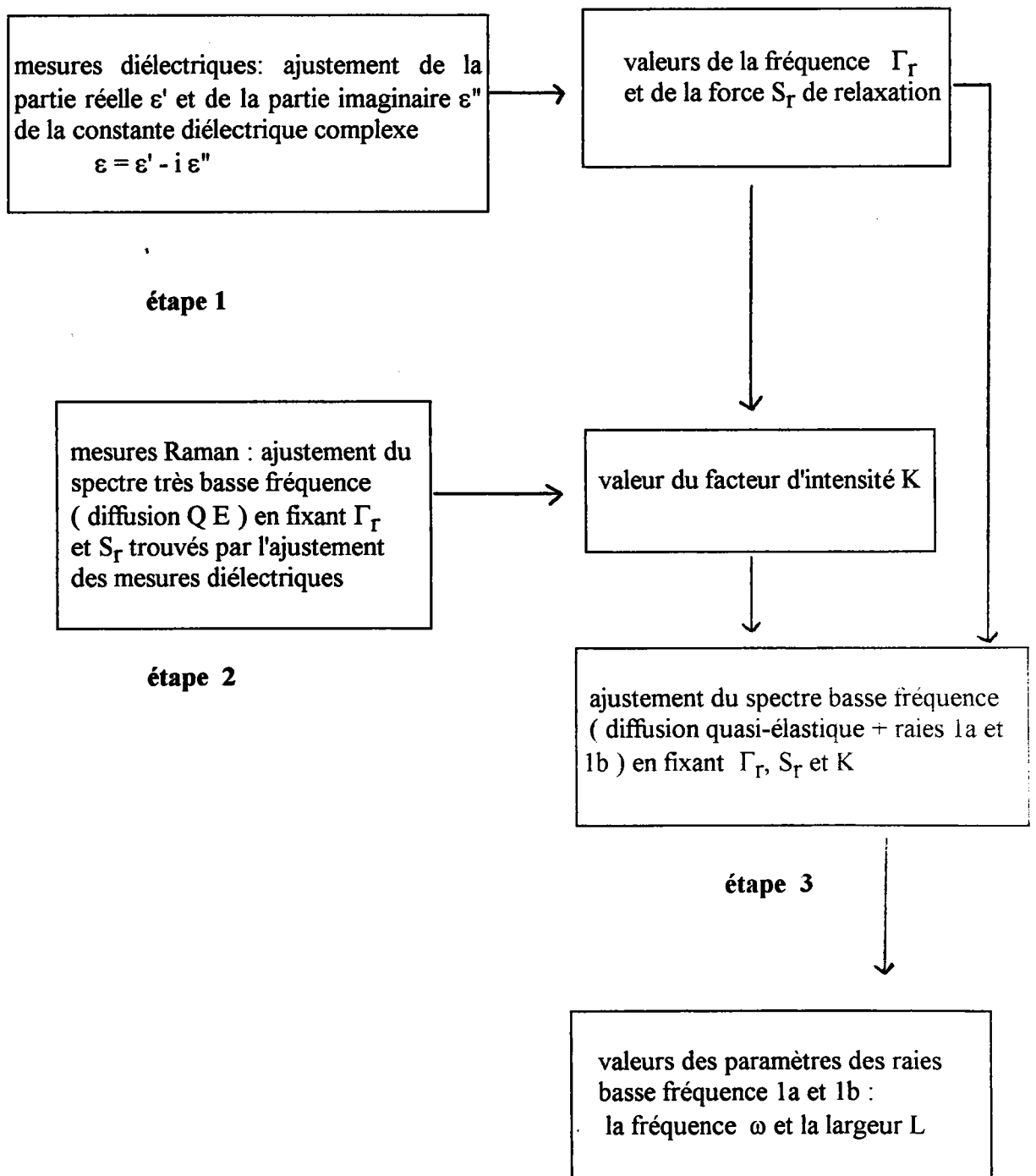


**Figure 4.9 :** Comparaison qualitative, en fonction de la température, entre l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique ( nos résultats ) et la constante diélectrique mesurée à  $f = 1 \text{ kHz}$  ( Rytz 1983 ).

### b ) Exploitation des résultats

L'étude expérimentale des spectres Raman et le calcul de l'intensité intégrée dans  $KTa_{0.98}Nb_{0.02}O_3$  ont montré l'existence d'une diffusion quasi-élastique et de nouvelles raies ( 1a, 1b, 2 et 4 ), bien au dessus de la température de transition  $T_1$  ( C - I ). Pour

caractériser et définir l'origine de ces raies, la détermination des paramètres physiques (fréquence - largeur) est donc nécessaire. Pour cela, nous avons ajusté les spectres Raman basse et haute fréquence en utilisant les équations 3. 3 et 3. 4 ( cf chap 3 ). Les spectres BF ont été ajustés en utilisant les résultats d'ajustement des mesures diélectriques. Les grandes lignes de la procédure sont regroupées de la manière suivante:



Les mesures de la permittivité diélectrique haute fréquence ont été effectuées par Maglione\* sur un cristal KTN de concentration nominale  $x = 0.02$ . Les résultats reportés par Maglione et al ( 1987 ) montrent que la constante diélectrique présente une anomalie à  $T_C \sim 36$  K. Cette température de transition est différente de celle trouvée par Rytz (1983) : la température de transition, déterminée à partir des mesures diélectriques sur un cristal KTN avec  $x = 0.021$  faites par Rytz, est égale à 32.4 K.

La différence dans les valeurs de  $T_C$  est due à la différence dans la concentration de niobium. Ceci se manifeste par un décalage dans la température et donc dans les valeurs de  $T_C$ . D'après le diagramme de phase ( Rytz et al 1980 ) la valeur  $T_C \sim 36$  K, trouvée par Maglione, correspond plutôt à  $x = 0.028$ . Donc, pour pouvoir utiliser les données diélectriques de Maglione afin de réajuster les spectres Raman obtenus sur notre échantillon KTN avec  $x = 0.02$ , nous avons décalé toutes les températures ( mesures diélectriques ) de - 4 K, ce qui correspond à  $T_C \sim 32$  K trouvée par notre étude.

\* Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur Maglione pour nous avoir fourni aimablement les données diélectriques expérimentales et pour ses judicieux conseils.

Les mesures diélectriques ont été ajustées en utilisant la relation de Debye:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{équation 4. 1})$$

$$\text{de partie réelle : } \varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} = \varepsilon_\infty + \frac{S_r\Gamma_r^2}{\Gamma_r^2 + \omega^2} \quad (\text{équation 4. 2})$$

$$\text{et de partie imaginaire : } \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{S_r\Gamma_r\omega}{\Gamma_r^2 + \omega^2} \quad (\text{équation 4. 3})$$

où  $S_r$  et  $\tau = 1 / \Gamma_r$  représentent respectivement la force et le temps de relaxation.  $\varepsilon_\infty$  est la constante diélectrique optique. L'ajustement de  $\varepsilon''$  fournit les valeurs de  $\Gamma_r$  et  $S_r$ . L'ajustement de  $\varepsilon'$ , en fixant  $S_r$  et  $\Gamma_r$ , trouvés par l'ajustement de  $\varepsilon''$ , fournit la valeur de  $\varepsilon_\infty$ .

Pour les calculs d'ajustement diélectrique - Raman, notre hypothèse de base afin de valider notre méthode est la suivante. On suppose que le phénomène de relaxation observé dans les mesures diélectriques à haute fréquence et dans les mesures Raman est identique. Dans ce cas, la fréquence de relaxation est identique, ce qui justifie l'utilisation des valeurs de la fréquence et de la force de relaxation trouvées en ajustant les mesures diélectriques, pour le calcul des spectres Raman.

### $\alpha$ ) modes basse fréquence

#### ♣ résultats de l'ajustement diélectrique

La figure 4.10 montre l'accord satisfaisant entre les données diélectriques expérimentales et calculées. Nous reportons sur les figures 4.11 (a) et (b), l'évolution en fonction de la température de la fréquence  $\Gamma_r$  et la force  $S_r$  de la relaxation.  $S_r$  et  $\Gamma_r$  présentent respectivement un maximum et un minimum à  $T_2 \sim 32$  K. Lorsque la température est abaissée ( $T > T_C$ ),  $S_r$  augmente avec un changement de pente autour de  $T_1 = 40$  K; pour  $T < T_C$ ,  $S_r$  diminue tandis que  $\Gamma_r$  augmente. Les valeurs ajustées de la constante diélectrique optique  $\varepsilon_\infty$  sont représentées sur la figure 4.11 (c).  $\varepsilon_\infty$  a un maximum pointu au voisinage de 34 K et ne présente aucune anomalie autour de 40 K.

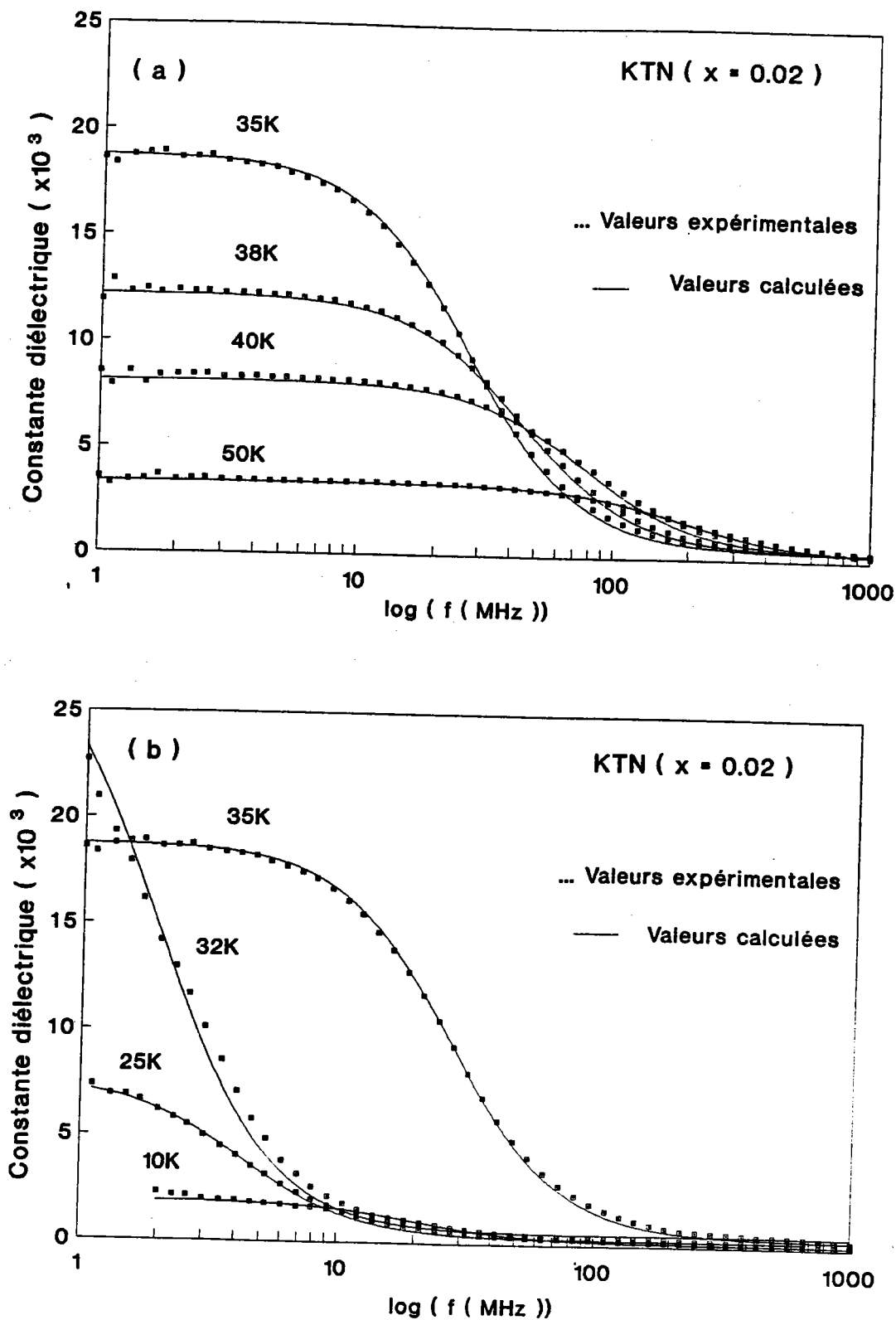
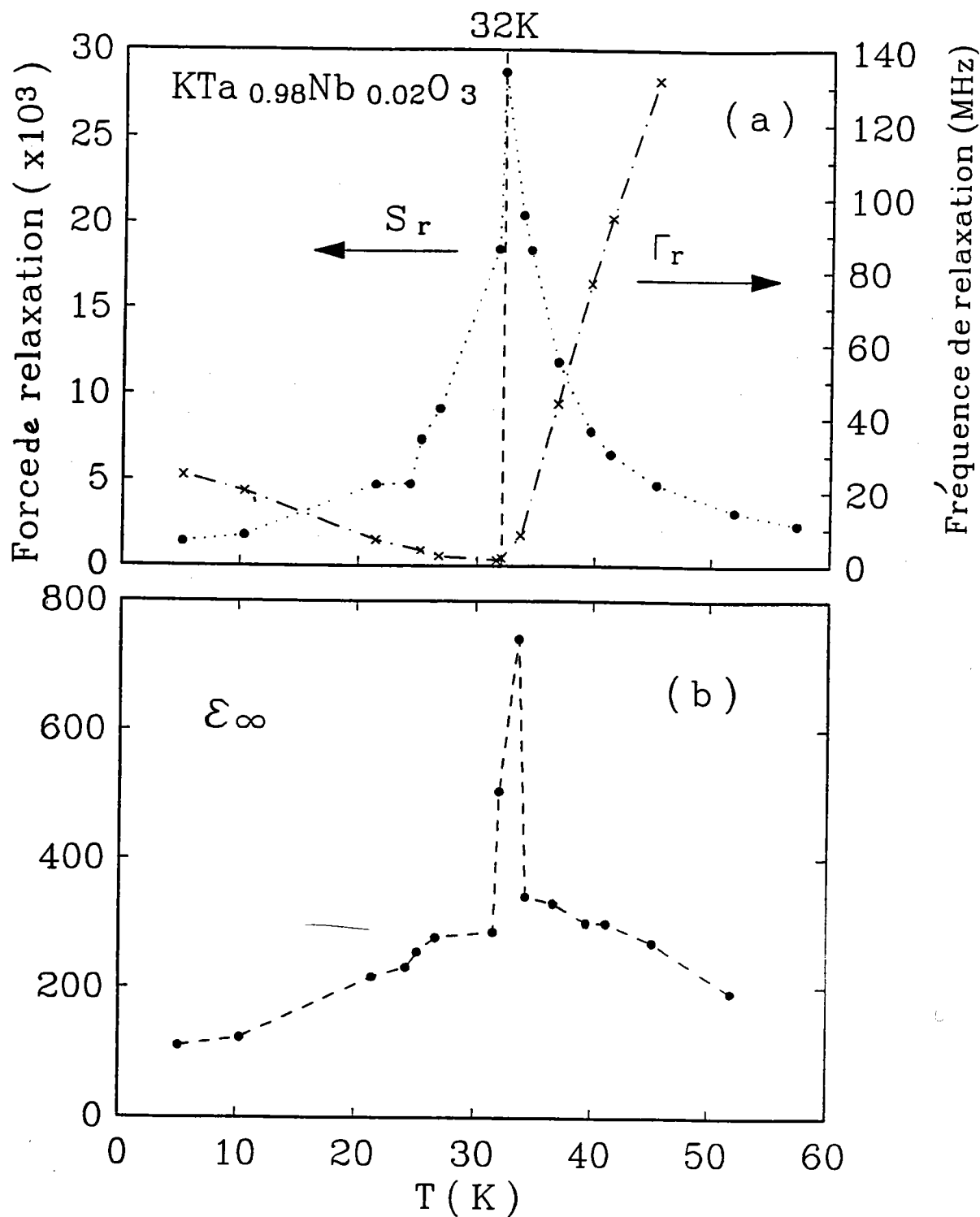


Figure 4.10 : Ajustement de la partie réelle de la permittivité diélectrique dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ . Les points sont les données expérimentales et les courbes continues représentent le calcul.



**Figure 4.11** : Evolution en fonction de la température ( a ) de la fréquence et de la force de la relaxation, ( b ) de la constante diélectrique haute fréquence dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

### ♣ Résultats de l'ajustement Raman

La figure 4.12 montre un accord satisfaisant entre les spectres expérimentaux et calculés.

Les résultats d'ajustement sont représentés sur la figure 4.13. Lorsque la température décroît au dessous de 40 K ( en s'approchant de  $T_1$  ) la fréquence  $\omega$  ( 1a ) du mode 1a diminue, présente un minimum à 35 K puis augmente continûment. La fréquence  $\omega$  (1b) du mode 1b est à peu près constante. Les largeurs  $L$  ( 1a ) et  $L$  ( 1b ) respectivement des raies 1a et 1b sont pratiquement constantes, au dessus de la température de transition  $T_1$  C - I (  $T > T_2$  ), puis chutent à cette transition ( brutalement pour  $L$  ( 1a ) ).

On remarque que les largeurs  $L$  ( 1a ) et  $L$  ( 1b ) présentent le même comportement à travers les transitions de phase dans KTN  $x = 0.02$  et  $x = 0.076$ . D'autre part, les raies basses fréquences sont plus larges dans la phase intermédiaire ( pour  $x = 0.02$  ) et dans la phase quadratique ( pour  $x = 0.076$  ) que dans la phase rhomboédrique des deux composés.

Dans ces calculs d'ajustement des spectres Raman, l'utilisation des valeurs de  $\Gamma_T$  et  $S_T$  trouvées par l'ajustement des mesures diélectriques, permet d'obtenir un accord satisfaisant entre les spectres Raman mesurés et calculés. De ce fait on peut déduire que:

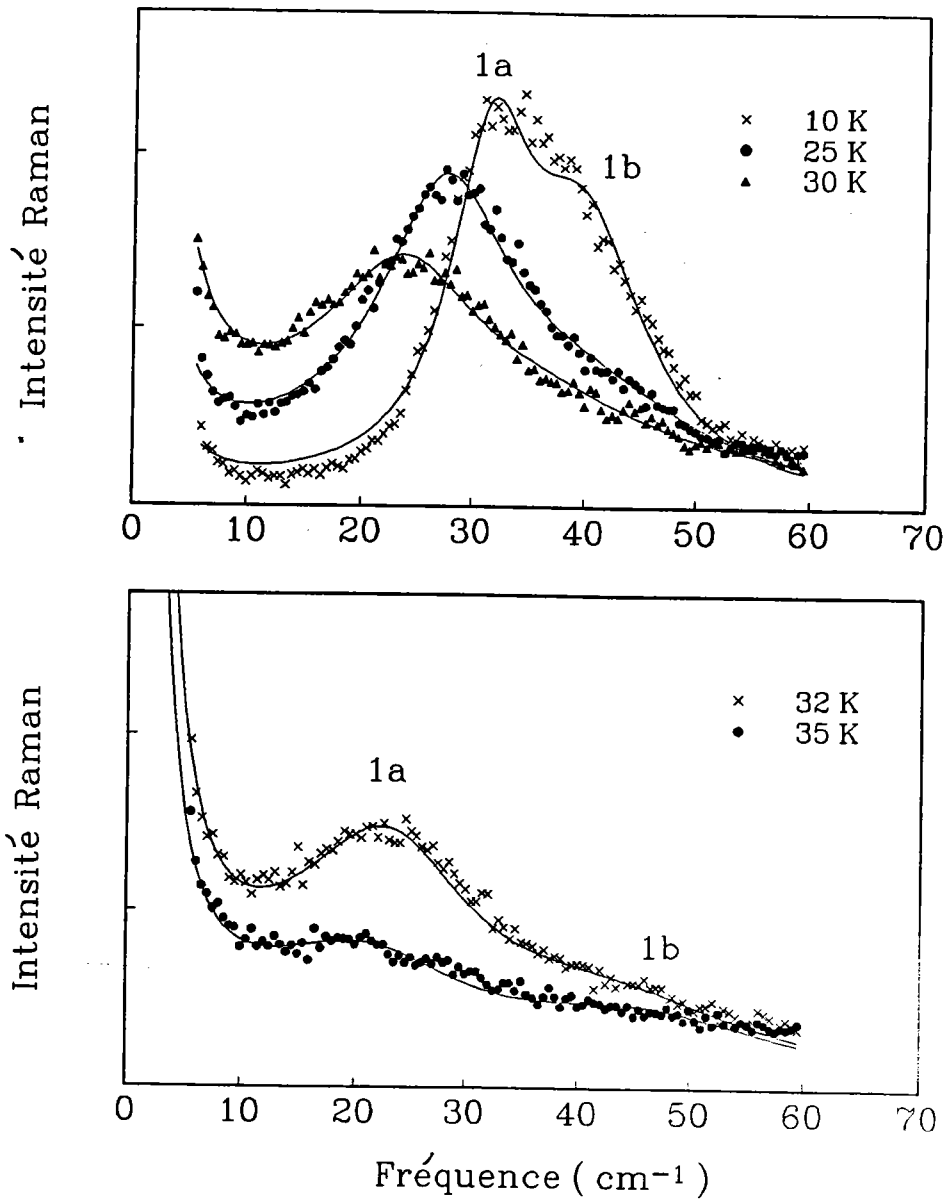
- ◆ la relaxation vue par diffusion quasi-élastique est très influencée par la grande amplitude de la relaxation diélectrique, qui augmente quand la température diminue.
- ◆ L'ajustement montre en quelque sorte que les résultats Raman et diélectriques ne sont pas incompatibles. La question reste ouverte en ce qui concerne le mécanisme des phénomènes relaxationnels diélectriques et Raman.

### ♣ Comparaison entre les mesures Raman et hyper - Raman

Afin de définir l'origine des raies 1a et 1b observées dans la phase cubique au dessus de  $T_2 \sim 40$  K, une comparaison avec les mesures hyper - Raman est indispensable ( les spectres hyper - Raman ont été mesurés sur le même échantillon KTN  $x = 0.02$  par Kugel et al (1984) ). Pour cela nous avons réajusté les spectres hyper - Raman en utilisant non pas un oscillateur simple amorti comme précédemment ( Kugel et al 1984 ), mais la fonction réponse d'un oscillateur amorti découplé avec un relaxateur de Debye (équations 3. 3 et 3. 4 / chap 3).

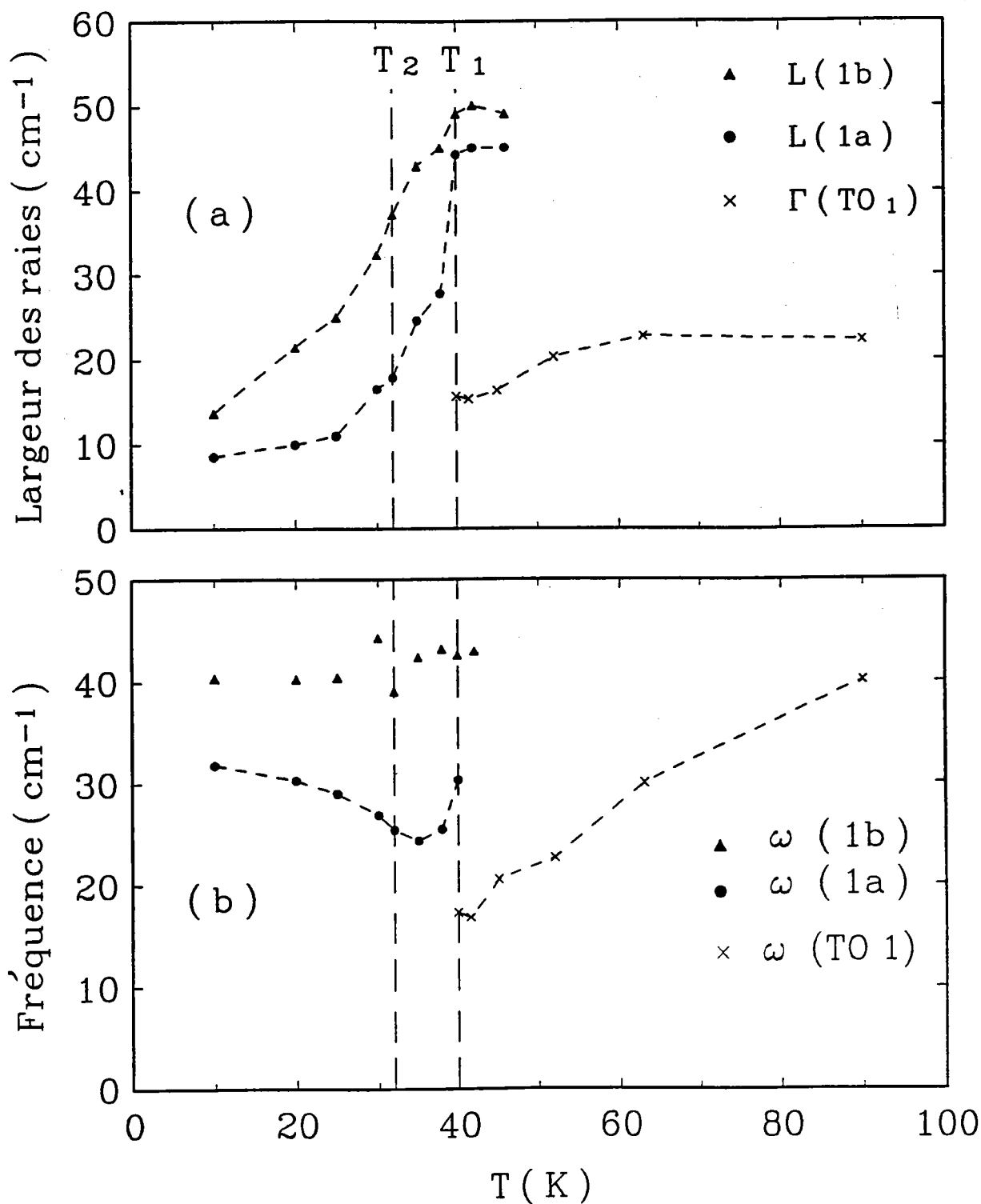
Des exemples du spectre ajusté sont montrés sur la figure 4.14 où un bon accord est trouvé entre le calcul et l'expérience. La fréquence  $\omega_0$  et l'amortissement  $\Gamma_0$  de la raie

hyper - Raman, qui correspond au mode mou  $F_{1u}$  ( $TO_1$ ), sont reportés sur les mêmes figures 4.13 ( a ) et 4.13 ( b ) où nous avons représenté les largeurs et les fréquences des

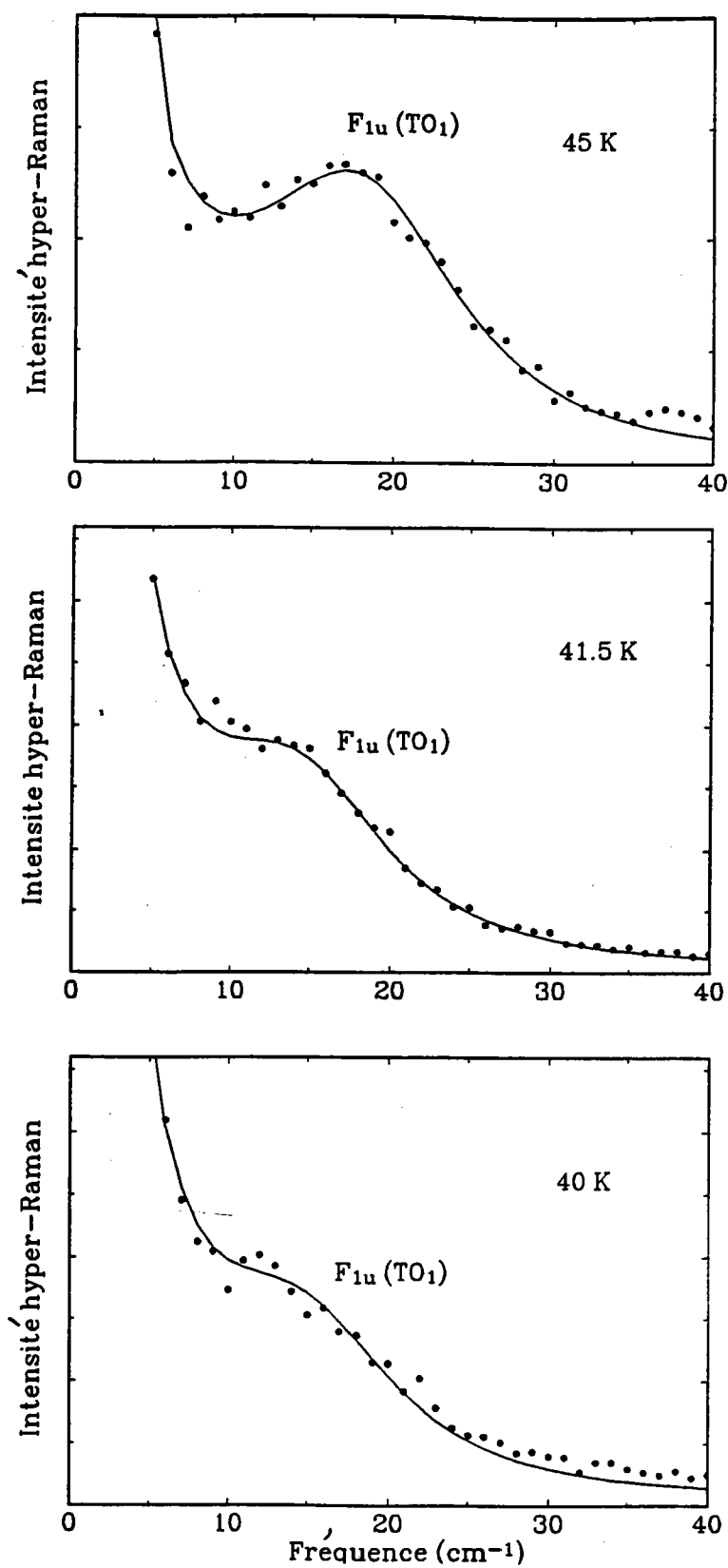


**Figure 4.12 :** Ajustement des spectres Raman dans  $KTa_{0.98}Nb_{0.02}O_3$ .  
Les points sont les données expérimentales et les courbes continues représentent le calcul.





**Figure 4.13** : Evolution en fonction de la température ( a ) de la largeur ( amortissement ) et ( b ) de la fréquence des raies Raman ( • , ▲ ) bassefréquence ( raie hyper-Raman ( x ) ) dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .



**Figure 4.14 :** Ajustement des spectres hyper-Raman dans  $KTa_{0.98}Nb_{0.02}O_3$ .

Les points sont les données expérimentales et les courbes continues représentent le calcul.

raies Raman 1a et 1b afin de faciliter la comparaison. Plusieurs commentaires peuvent être tirés de la comparaison entre les résultats Raman et hyper - Raman:

◆ la comparaison entre les spectres Raman mesurés à 40 et 46 K ( figure 4.5 ) et les spectres hyper - Raman mesurés à des températures proches 41 et 45 K ( figure 4.14 ), montre que les deux types de spectres n'ont pas la même forme et que les structures basse fréquence n'apparaissent pas aux mêmes fréquences.

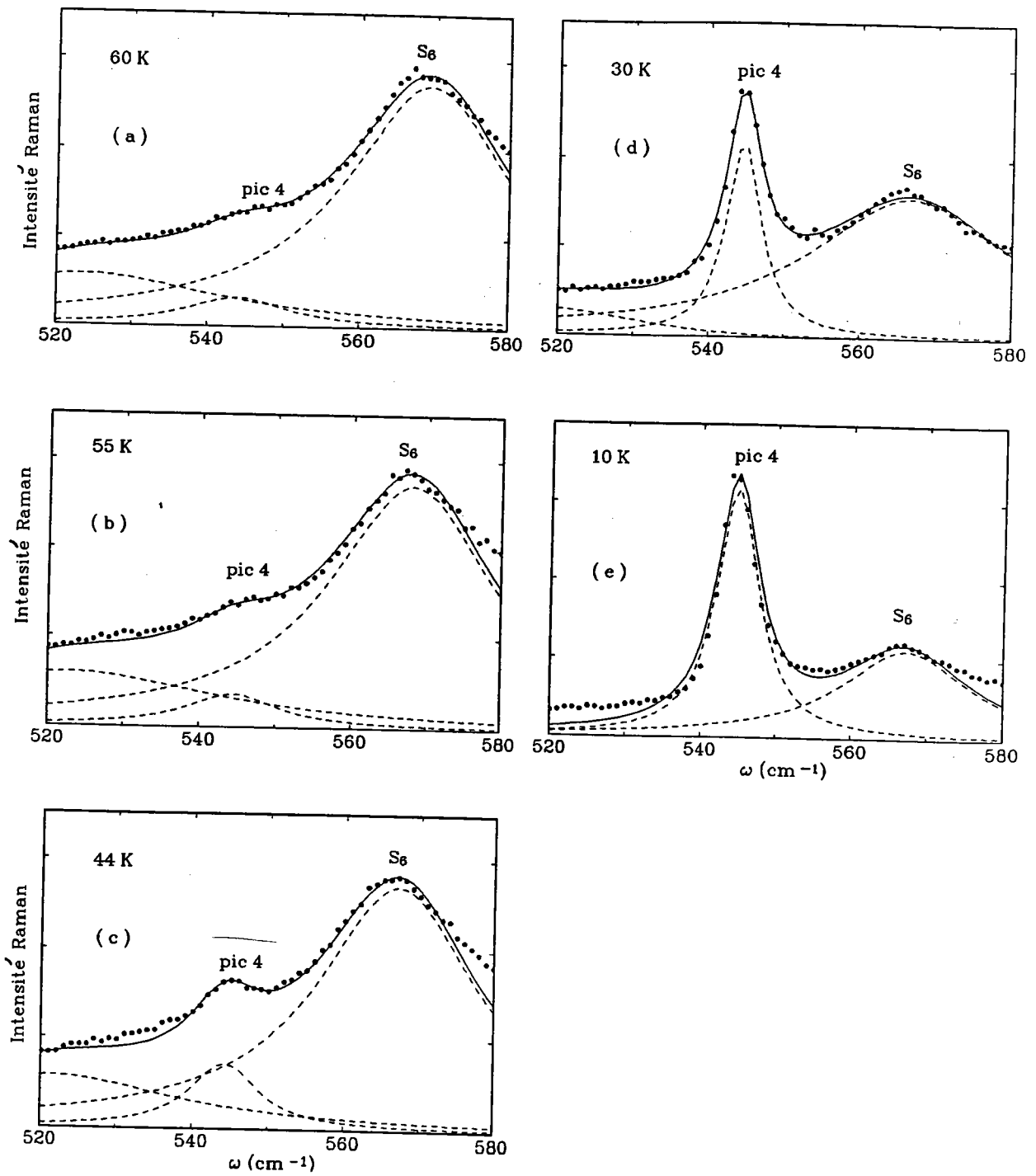
◆ entre 46 et 40 K, la valeur de  $\omega_0$  (  $TO_1$  ) est très différente des valeurs de  $\omega$  (1a) et  $\omega$  ( 1b ). Les largeurs  $L$  (1a) et  $L$  (1b) des raies Raman 1a et 1b sont bien plus grandes que l'amortissement  $\Gamma_0$  du mode mou  $TO_1$  détecté en hyper-Raman:  $L$  (1a)  $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ ,  $L$  (1b)  $\sim 49 \text{ cm}^{-1}$  alors que  $\Gamma_0 \sim 16 - 17 \text{ cm}^{-1}$ .

De cette comparaison nous pouvons conclure que les structures 1a et 1b observées au dessus de  $T_2$ , ne peuvent pas être attribuées au phonon mou détecté en hyper-Raman.

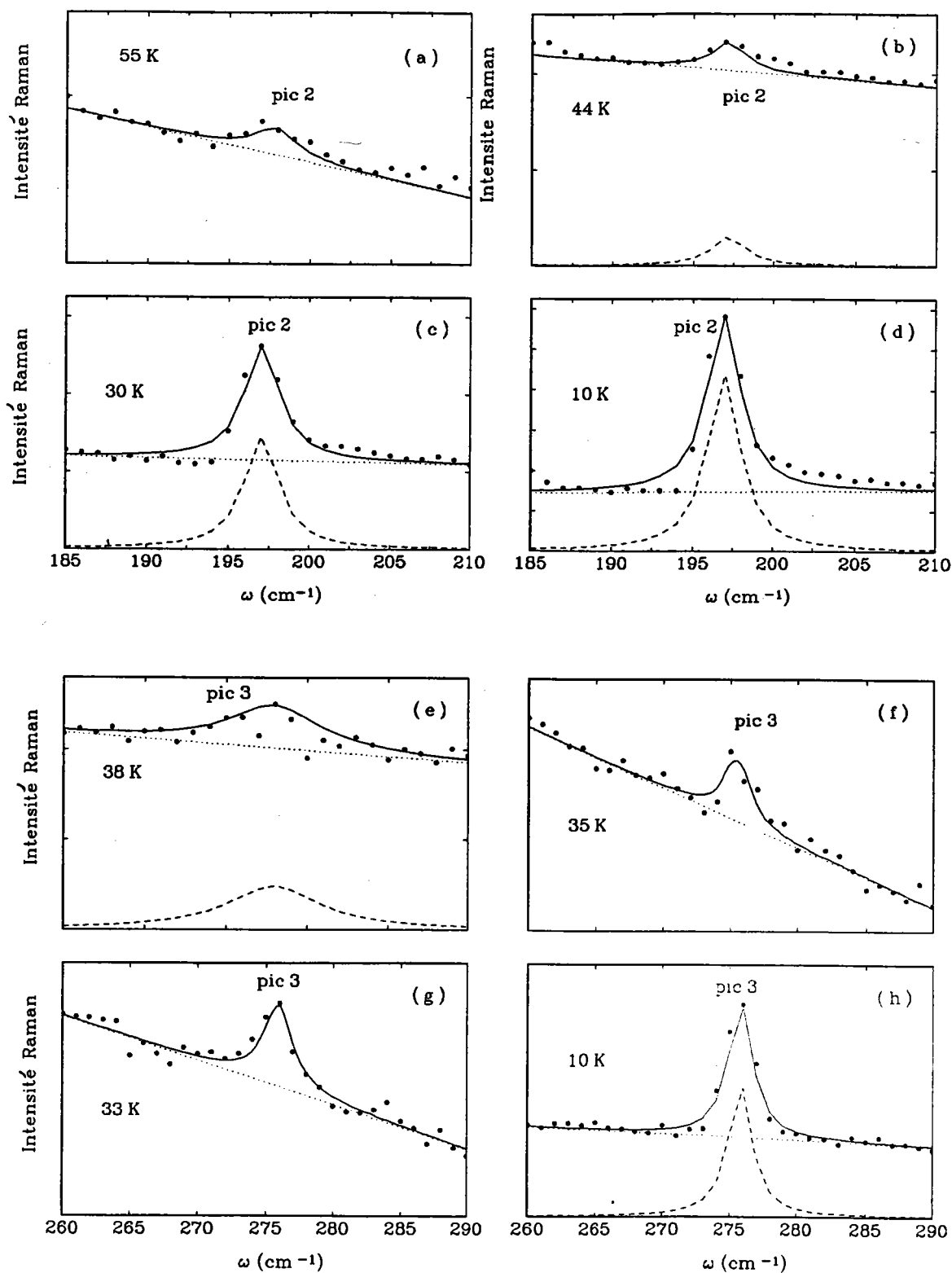
### **$\beta$ ) modes durs haute fréquence**

Des exemples des raies ajustées sont illustrés sur les figures de 4.15 et 4.16 indiquant un bon accord entre résultats calculés et expérimentaux.

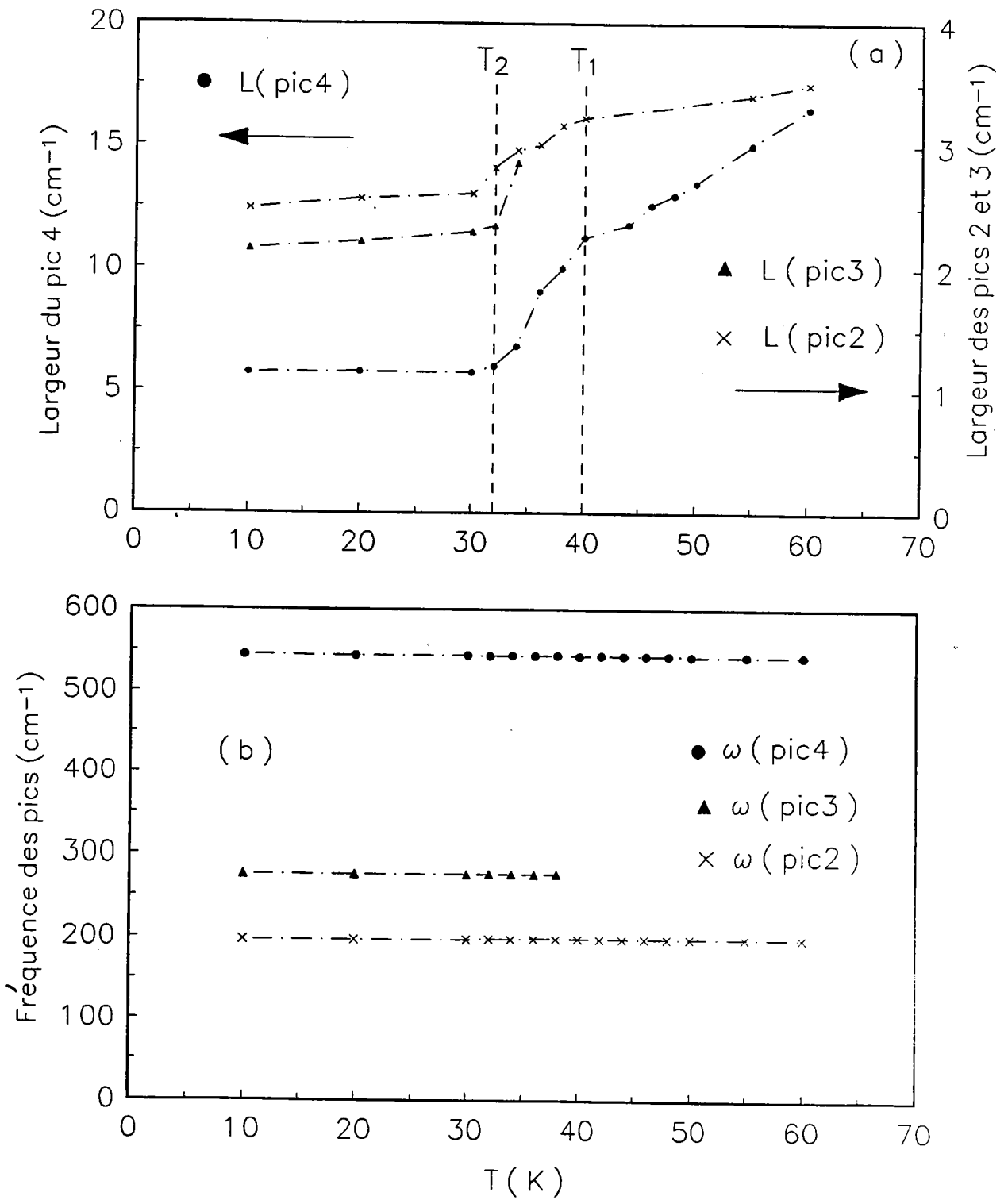
La figure 4.16 ( a ) montre l'existence du pic 3 à 38 K. La dépendance en température de la fréquence et de la largeur de chaque raie ( 2, 3 et 4 ) est reportée sur la figure 4.17. Aucun déplacement significatif n'est observé en fonction de la température :  $\omega$  ( pic 2 )  $\sim 197 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega$  ( pic 3 )  $\sim 275 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega$  ( pic 4 )  $\sim 544 \text{ cm}^{-1}$ . Les largeurs de ces raies notées  $L$  ( pic 2 ),  $L$  ( pic 3 ) et  $L$  ( pic 4 ) présentent le même comportement en fonction de la température et sont constantes en dessous de  $T_c \sim 32 \text{ K}$  dans la phase rhomboédrique. Des changements de pente dans les courbes des largeurs sont observés à  $T_1$  et  $T_c$ . Entre 60 et 32 K lorsque  $T$  diminue,  $L$  ( pic 2 ) et  $L$  ( pic 4 ) décroissent, mais la chute est plus remarquable pour la raie 4. On constate que les raies 2 et 4 sont plus larges dans la phase cubique (  $T > T_1$  ) que dans la phase rhomboédrique (  $T < T_2$  ). C'est la raie 4 dont la fréquence la plus élevée qui possède la plus forte largeur. Une explication de ces observations sera donnée dans le chapitre suivant.



**Figure 4.15 :** Ajustement des spectres Raman haute fréquence dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ . Les points sont les données expérimentales et les courbes représentent le calcul.



**Figure 4.16 :** Ajustement des raies Raman haute fréquence 2 et 3 dans KTN ( $x = 0.02$ ).  
 Les points en gras sont les données expérimentales, les courbes  
 et les droites représentent respectivement le calcul et le fond continu .



**Figure 4.17 :** Dépendance en température des largeurs ( a ) et des fréquences ( b ) des raies 2, 3 et 4 dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

### A. 3. Discussion des résultats

Nous présentons une discussion de nos résultats et nous exposons les principales conclusions auxquelles nous sommes arrivés.

L'étude expérimentale par spectroscopie Raman indique que l'introduction d'une faible quantité de Nb dans le réseau  $\text{KTaO}_3$  provoque des modifications significatives dans les spectres Raman. Les spectres de  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  montrent en fonction de la température des changements importants qui traduisent une baisse de la symétrie. Ces changements sont probablement connectés à des transitions de phase. Il est indispensable de distinguer quatre domaines de température :

**domaine I** : à haute température ( $T > T^* = 60 \text{ K}$ ), le spectre Raman ne comporte que des raies du second ordre caractéristiques de la diffusion Raman dans une phase cubique centrosymétrique. Ce résultat est en accord avec les prédictions déduites de mesures RMN par Van der Klink et al ( 1986 ) : le niobium se trouve en position centrée dans la phase cubique; par conséquent aucun phonon centre de zone ( $q = 0$ ) ne peut être activé. D'autre part, la lumière transmise  $I_T$  est constante dans cette gamme de température ce qui est cohérent avec la conservation d'une même symétrie.

**domaine II** gamme de température entre 60 et 40 K ( $T_1 = 40 \text{ K} < T \leq 60 \text{ K}$ ) : à  $T^* = 60 \text{ K}$ , l'existence de la diffusion quasi-élastique, nous pousse à imaginer un milieu désordonné dû à la relaxation du Nb entre deux positions autour du centre dans un double puits de potentiel ( dans chaque direction  $\langle 111 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$ . Ce désordre est révélé par l'apparition de deux raies supplémentaires 2 et 4. Statistiquement le Nb occupe toujours le centre mais dynamiquement il est décentré sur une échelle de temps  $\sim 10^{-8}$  et  $10^{-9}$  s ( d'après les résultats diélectriques ( Maglione et al 1987 ) et RMN ( Rod et al 1988 ) ). Ces dipôles relaxant ne créent aucune biréfringence puisque  $I_T$  est constant au dessus de  $T_1 = 40 \text{ K}$ .

Le désordre induit par les mouvements relaxationnels du Nb rompt les règles de sélection. Il rend tous les phonons cubiques de toute la zone de Brillouin actifs en diffusion Raman bien que la symétrie du cristal reste en moyenne cubique. Ce domaine de température est caractérisé par : 1 ) l'apparition simultanée de la diffusion quasi-élastique due à la relaxation des ions niobium. En effet elle n'apparaît pas dans cette gamme de température dans les spectres de  $\text{KTaO}_3$  pur et KTL; 2 ) des raies supplémentaires dont l'intensité augmente lorsque la température diminue. Toutefois à basse fréquence le profil des raies Raman 1a et 1b et celui de la raie hyper - Raman  $F_{1u}$  ( $TO_1$ ) sont très différents. Ainsi, les raies Raman 1a et 1b n'apparaissent pas aux mêmes fréquences que le phonon mou détecté en hyper - Raman et sont plus larges que

la raie hyper - Raman. Ce type de comparaison est très utile pour définir le caractère des raies 1a et 1b qui sont observées au dessus de la transition de phase cubique - intermédiaire ( C - I ) qui se produit à  $T_2 = 40$  K et d'enlever toute ambiguïté dans l'interprétation du spectre Raman. Par conséquent, ces nouvelles raies ne peuvent pas être interprétées comme les raies du 1<sup>er</sup> ordre. En plus ces raies sont très différentes des raies normales du 2<sup>ème</sup> ordre étant donné le comportement en fonction de la température de leur intensité. La seule possibilité qui subsiste est de les attribuer aux densités d'état de phonons du premier ordre (  $\forall q$  ), activées par le mouvement dynamique relaxationnel des ions  $Nb^{5+}$  ( processus du second ordre impliquant un phonon et le relaxateur ). Tous les arguments cités ci dessus favorisent cette hypothèse. Les conclusions tirées pour les raies observées sur KTN  $x = 0.076$  dans la phase cubique au dessus de  $T_{C1}$  ( voir chapitre 3 ) sont aussi valables pour les raies détectées sur KTN avec  $x = 0.02$  au dessus de  $T_1 \sim 40$  K.

**domaine III** domaine de température telle que  $T_C < T \leq T_1$  : c' est dans cet intervalle de température qu' ont lieu des changements qualitatifs significatifs dans les spectres Raman et dans la lumière transmise. Au voisinage de  $T_1$ , le spectre montre l'apparition d'une nouvelle raie notée 3 localisée à une fréquence pratiquement égale à celle du mode peu polaire  $TO_3$  et l'évolution de l'intensité transmise  $I_T$  révèle une forte anisotropie du cristal. L'apparition simultanée de ces deux phénomènes est accompagnée par une légère anomalie observée dans les courbes de  $J(QE)$ ,  $J(1a + 1b)$ ,  $J(2)$  et  $J(4)$ . On rappelle que sur KTN  $x = 0.076$ , les mêmes phénomènes ont été observés au moment du déclenchement de la transition de phase cubique - quadratique. Toutes ces observations nous poussent à supposer que la symétrie cubique est brisée à l'échelle macroscopique et que l'échantillon KTN  $x = 0.02$  transite vers une nouvelle phase de basse symétrie à  $T_1$  qui peut être quadratique ou orthorhombique. Par conséquent toutes les raies additionnelles sont attribuées aux phonons du 1<sup>ère</sup> ordre centre de zone ( $q = 0$ ). Comme dans le cas de KTN  $x = 0.076$ , la forte diminution des largeurs des raies 1a et 1b dans cette phase intermédiaire peut être expliquée par le remplacement progressif des densités d'état de phonon par des diffusions Raman du 1<sup>er</sup> ordre.

**domaine IV** domaine basse température ( $T \leq T_2 = T_C$ ) : La transition vers une phase de très basse symétrie, qui était définie comme rhomboédrique par Prater et al ( 1981 ), s'effectue à  $T_C \sim 32 - 31$  K. Elle est caractérisée par un changement de comportement dans l'intensité transmise  $I_T$ , une forte diffusion quasi-élastique, un pic très intense à basse fréquence dans le spectre Raman et par un décrochage dans la fréquence de la raie du 2<sup>ème</sup> ordre  $2TA$  ( voir chapitre 2 / figure 2.13 ). Dans cette gamme de température, le spectre est nettement marqué par des raies fines et intenses. Par analogie avec le composé  $KNbO_3$  ( Fontana 1985 ), les raies 2, 3 et 4 correspondent respectivement aux



modes polaires  $TO_2$ ,  $TO_3$  et  $TO_4$ . Les raies basse fréquence 1a et 1b correspondent au mode fortement polaire  $TO_1$ . Ce mode ferroélectrique est composé d'une composante dure  $A_1$  ( $TO_1$ ) et d'une composante molle E ( $TO_1$ ) conformément à la symétrie rhomboédrique. Dans cette phase basse température, la raie 2TA notée  $S_1$  présente un comportement critique en fréquence et en intensité. Ce comportement inattendu existe aussi dans  $KTa_{0.924}Nb_{0.076}O_3$ , mais pas dans le composé pur  $KTaO_3$  (voir chapitre 2 / figure 2.2. b). Il peut être expliqué par l'interaction entre le mode transverse acoustique TA et le mode transverse optique  $TO_1$  (voir chapitre 5).

Pour confirmer l'existence de trois phases distinctes dans  $KTa_{0.98}Nb_{0.02}O_3$ , nous présentons, dans la dernière partie de ce chapitre, une étude en fonction de la polarisation des spectres Raman.

## B . Etude en fonction de la polarisation

L'étude précédente, en fonction de la température des spectres Raman, peut être utilement complétée par les expériences de diffusion Raman dans les différentes configurations de polarisation. Pour mieux clarifier la présence de quatre domaines de température différents et particulièrement de trois phases distinctes cubique, intermédiaire et rhomboédrique dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ , nous étudions en fonction de la polarisation l'intensité de la lumière diffusée dans toute la gamme de température utilisée. Les configurations utilisées sont  $z(y y)x$ ,  $z(x y)x$ ,  $z(x z)x$  et  $z(y z)x$ .

### B. 1. Description des spectres Raman

#### a ) Spectre haute fréquence ( H F )

A très haute température, le système KTN a une symétrie cubique centrosymétrique. Dans cette phase les représentations irréductibles et les tenseurs de susceptibilité Raman, associés aux configurations de mesure selon les axes cubiques, sont reportés sur le tableau 4.2.

$k_i$	$k_f$	tenseur Raman	représentations irréductibles
Z	X	YY	$A_{1g}, E_g$
Z	X	YZ	$T_{2g}$
Z	X	XY	$T_{2g}$
Z	X	XZ	$T_{2g}$

Tableau 4.2 : tenseurs Raman testés et représentations irréductibles associées.

$z(y y)x$  correspond aux symétries  $A_{1g}$  et  $E_g$ .

$z(x z)x$ ,  $z(x y)x$  et  $z(y z)x$  font apparaître les modes  $T_{2g}$ .

Afin de voir l'effet de la polarisation sur les spectres enregistrés dans la phase cubique, nous reportons sur la figure 4.18 ( a ) et ( b ) les spectres Raman mesurés à 100 et 70 K. L'intensité diffusée de tout le spectre enregistré pour  $z(y y)x$  est nettement supérieure à celles des spectres  $z(x y)x$ ,  $z(y z)x$  et  $z(x z)x$  qui sont pratiquement

confondues. La comparaison des spectres montre que les mêmes structures apparaissent dans les différentes géométries de polarisation et aux mêmes énergies. Les règles de sélection dans la phase paraélectrique PE sont bien respectées ( $y y \neq y z = x y = x z$ ). De plus aucune diffusion du premier ordre n'est activée.

Les figures 4.18. (c) et (d) représentent des spectres mesurés dans la phase, qui reste en moyenne cubique, pour des températures comprises entre  $T^* = 60$  K et  $T_1 = 40$  K. On constate que l'effet de polarisation est identique pour les raies du second ordre  $S_2$  à  $S_6$  et pour les pics 2 et 4, attribués aux densités d'état de phonons. Dans ce domaine de température ( $T_1 < T \leq 60$  K), toutes les raies des spectres respectent les mêmes règles de sélection que dans la phase paraélectrique haute température ( $y y \neq y z = x y = x z$ ).

Entre 40 et 32 K ( $T_2 \leq T \leq T_1$ ), les raies du premier ordre notées 2, 3 et 4 existent dans toutes les configurations de polarisation. Ceci est illustré sur les figures 4.18 [(e), (f)] et 4.19 [(a), (b)]. Dans cette gamme de température, on obtient trois types de spectres qui sont différents quantitativement ( $y y \neq x y = x z \neq y z$ ).

L'effet de polarisation sur l'intensité diffusée dépend de la température : l'écart d'intensité entre les spectres enregistrés en  $z (y y) x$  et  $z (x y) x$  diminue lorsque la température décroît.

On remarque aussi que les pics 2, 3 et 4 sont plus ou moins résolus selon la polarisation : à 38 K (figure 4.18. f), la raie 4 est nettement observée dans les quatre configurations de polarisation, tandis que la raie 2 est mieux observée en  $z (yy) x$  et  $z (xy) x$  alors que la raie 3 est bien résolue en  $z (yy) x$  et  $z (yz) x$ .

Les figures 4.19 (c) et (d) montrent l'effet de polarisation sur les raies haute fréquence à basse température ( $T < T_2$ ). Deux types de spectres sont observés dans cette gamme de température: quantitativement on a  $z (y y) x = z (x y) x \neq z (y z) x = z (x z) x$ .

## b) Spectres basse fréquence (BF)

Les figures de 4.20 et 4.21 montrent l'évolution des spectres Raman BF en fonction de la température dans les quatre géométries de polarisation. Au dessus de 33 K les intensités Raman enregistrées en  $z (x z) x$ ,  $z (x y) x$  et  $z (y z) x$  sont égales et différentes de l'intensité enregistrée en  $z (y y) x$ . Dans un intervalle étroit de température ( $31 \leq T \leq 33$  K), l'anisotropie des modes basse fréquence diffère d'une température à une autre : à 33 K les spectres en  $z (y z) x$  et  $z (x z) x$  sont confondus alors qu'à 31 K le spectre  $z (y z) x$  est semblable au spectre  $z (x y) x$ . Au dessous de 31 K, quantitativement les quatre polarisations sont différentes; l'effet de polarisation est assez clair sur le mode  $TO_1$ . A 10 K les spectres en  $z (y z) x$  et  $z (x y) x$  sont de nouveau confondus.

La diffusion quasi-élastique apparaît à  $T^* = 60$  K quelle que soit la polarisation de la lumière. Un effet de polarisation est nettement observé sur la diffusion quasi-élastique avec une intensité plus importante dans la géométrie  $z (y y) x$ . Cette composante centrale présente une forte anisotropie au dessus de 28 K. Cette anisotropie varie avec la température. Elle s'atténue à très basse température dans la phase rhomboédrique. Contrairement au mode 1 basse fréquence, il est difficile de décrire l'effet de polarisation sur la diffusion quasi-élastique à partir des spectres Raman. Pour clarifier ce point, nous avons calculé l'intensité intégrée du pic central en fonction de la température dans les quatre géométries de polarisation (voir plus loin).

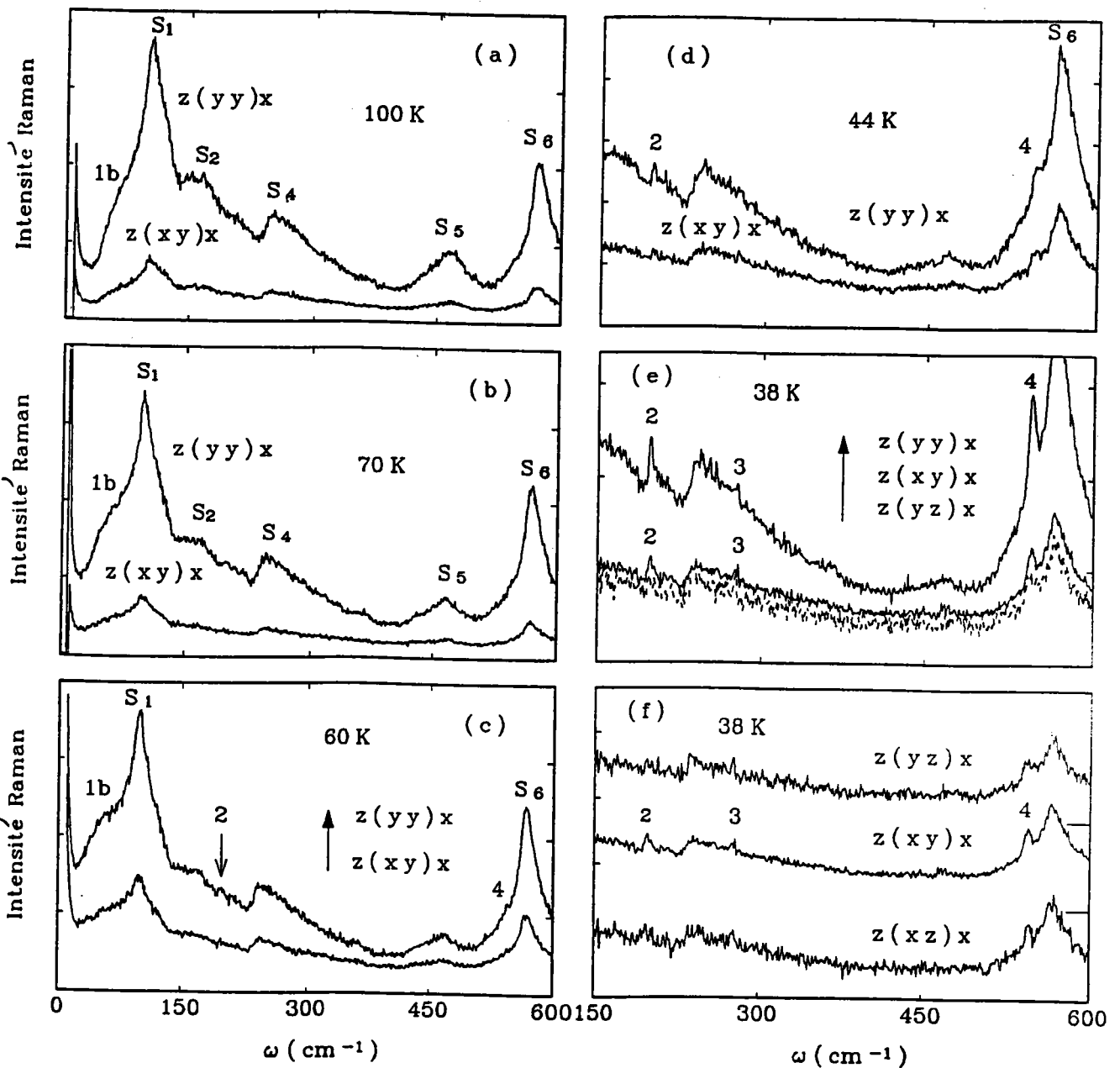


Figure 4.18 : Spectres Raman enregistrés dans différentes géométries de polarisation dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  pour  $T = 100, 70, 60, 44,$  et  $38$  K.

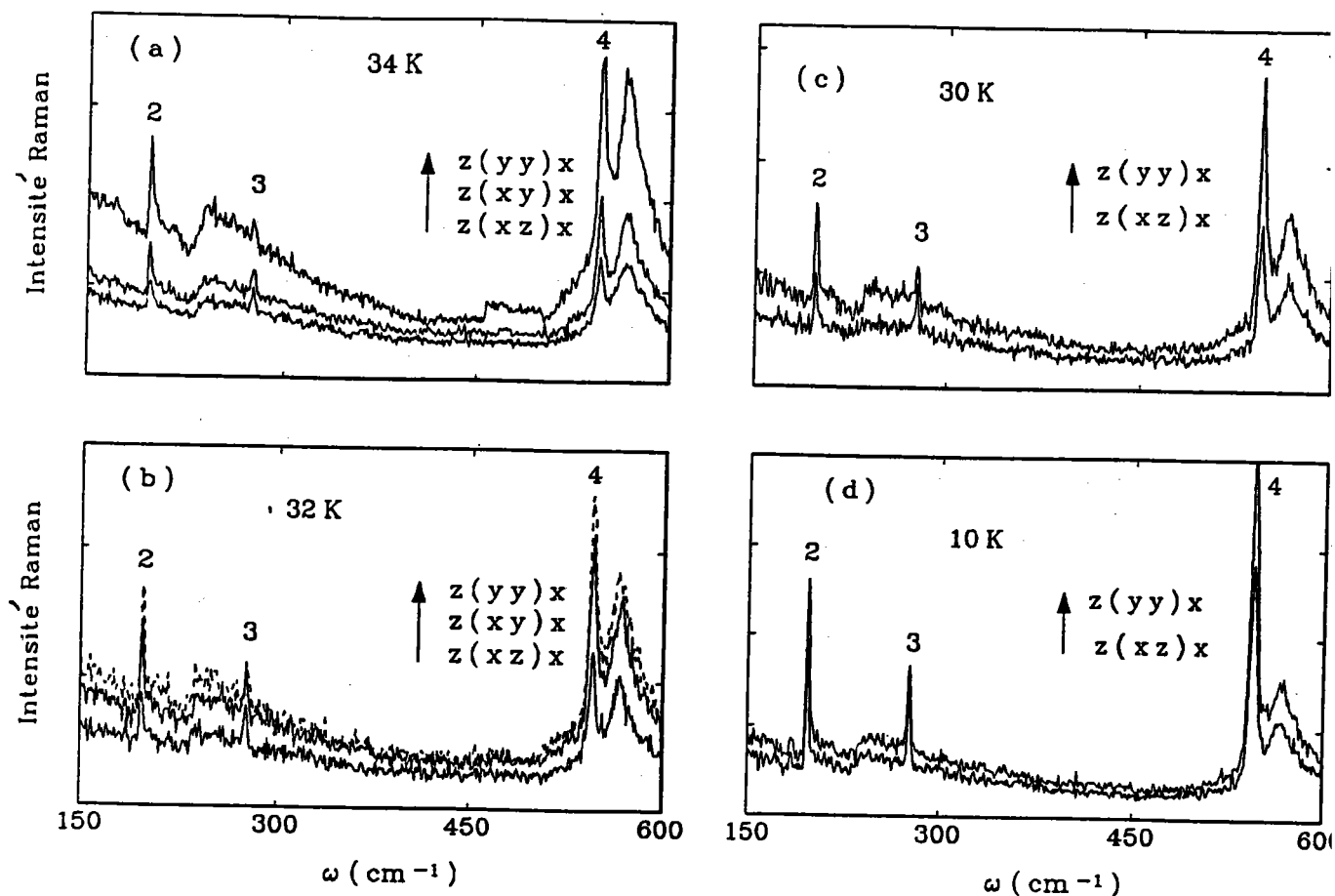


Figure 4.19 : Spectres Raman enregistrés dans différentes géométries de polarisation dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  pour  $T = 34, 32, 30$  et  $10$  K.

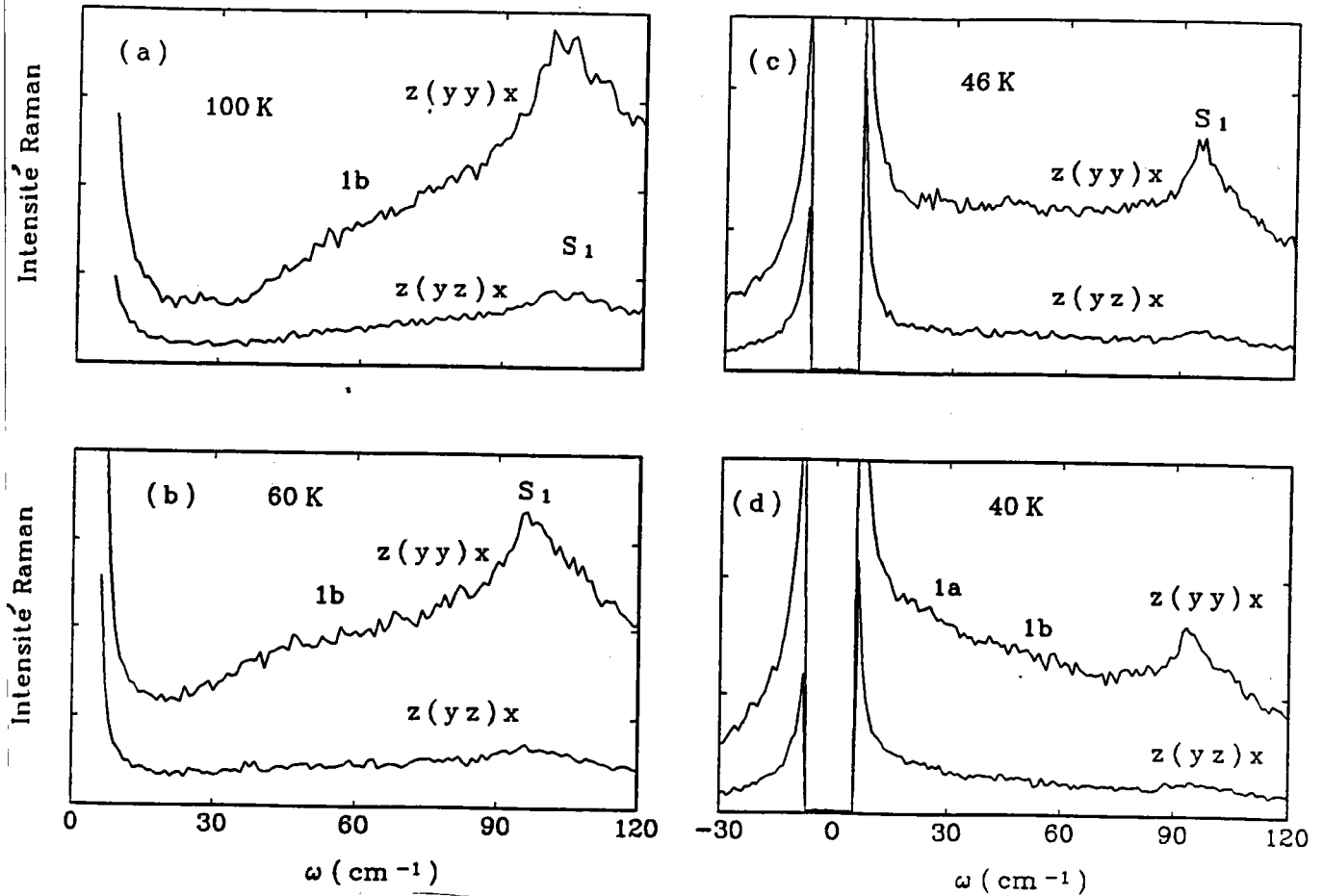


Figure 4.20 : Spectres Raman basse fréquence enregistrés dans différentes géométries de polarisation dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  pour  $T = 100, 60, 46$  et  $40$  K.

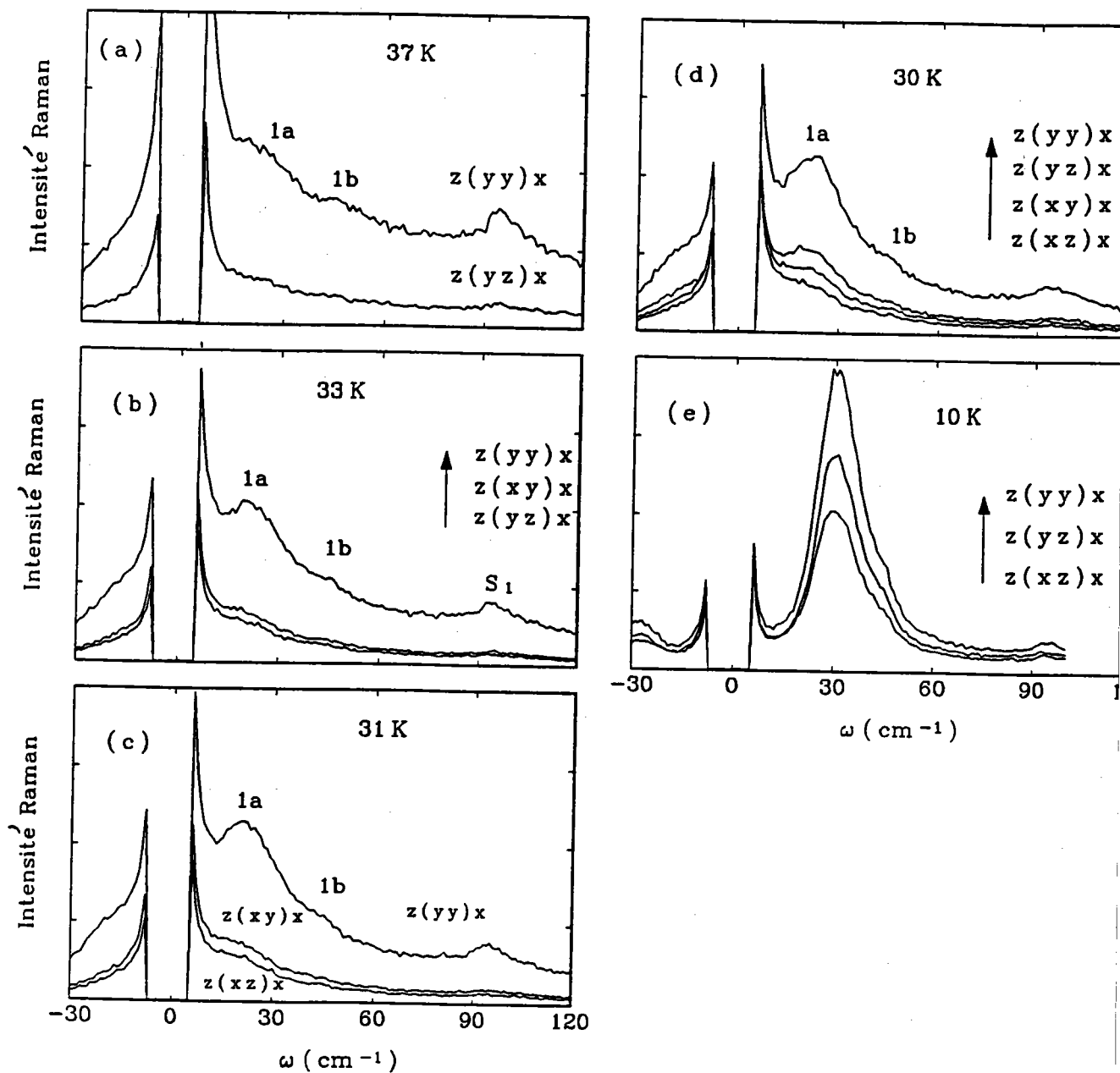


Figure 4.21 : Spectres Raman basse fréquence enregistrés dans différentes géométries de polarisation dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  pour  $T = 37, 33, 31, 30,$  et  $10$  K.

## B. 2. Analyse des résultats expérimentaux en fonction de la polarisation

Dans le but de voir comment se manifeste l'effet de polarisation sur l'intensité Raman sous l'effet de la température, nous avons calculé l'aire des pics 2, 4,  $S_1$  et  $S_6$  ( cf chap 2 / équation 2. 2 ), et l'intensité intégrée  $J$  de la diffusion quasi-élastique et de la raie (  $1a + 1b$  ) basse fréquence ( cf chap 3 / équation 3. 4 ).

### a ) modes haute fréquence

La figure 4.22 montre que, quelle que soit la polarisation, l'intensité des raies 2 et 4 augmente quand la température diminue.

Au dessus de 40 K, deux types de polarisation sont présents :  $z ( yy ) x \neq z ( xy ) x \equiv z ( xz ) x \equiv z ( yz ) x$ . Les raies additionnelles 2 et 4 attribuées aux densités d'état de phonons se comportent de la même façon que la raie du second ordre  $S_6$  ( figure 4.22. c ) en fonction de la polarisation.

Entre 32 et 40 K, une anisotropie pour les raies 2 et 4 apparaît entre les symétries  $z ( yy ) x$ ,  $z ( xy ) x$  et  $z ( yz ) x \equiv z ( xz ) x$ . L'effet de polarisation se manifeste différemment sur la raie du second ordre  $S_6$ .

En dessous de 32 K, les raies haute fréquence sont polarisées suivant deux directions :  $z ( yy ) x \equiv z ( xy ) x \neq z ( xz ) x \equiv z ( yz ) x$ .

### b ) Région basse fréquence

Les figures 4.23 (a) et (b) et 4.24 illustrent l'évolution de  $J ( QE )$  et  $J ( 1a + 1b )$  en fonction de la température dans les quatre configurations géométriques.

La diffusion quasi-élastique est anisotrope en présentant des valeurs différentes suivant deux symétries:  $z ( yy ) x \neq z ( xy ) x \approx z ( yz ) x$ . Cette anisotropie dépend fortement de la température dans les différents domaines de température: haute température ( H T ) (  $T > 40$  K ), température intermédiaire ( T I ) (  $31 < T \leq 40$  K ) et basse température ( B T ) (  $T \leq 31$  K ). Le passage du domaine H T au domaine T I lors du refroidissement s'accompagne d'une augmentation de l'anisotropie qui est très forte au voisinage de 32 K. Dans la phase BT, l'effet de polarisation s'atténue quand la température décroît. Les courbes de  $J ( QE )$  dans les différentes géométries de polarisation ont presque la même allure et présentent des maxima qui sont légèrement déplacés selon la polarisation ( figure 4.23. b ). Dans la polarisation  $z ( yy ) x$ ,  $J ( QE )$  a deux maxima à 40 et 31 K, alors qu'elle présente trois maxima autour de 41, 33 et 28 K dans les autres polarisations; néanmoins les deux premiers maxima sont moins prononcés en  $z ( yz ) x$ .



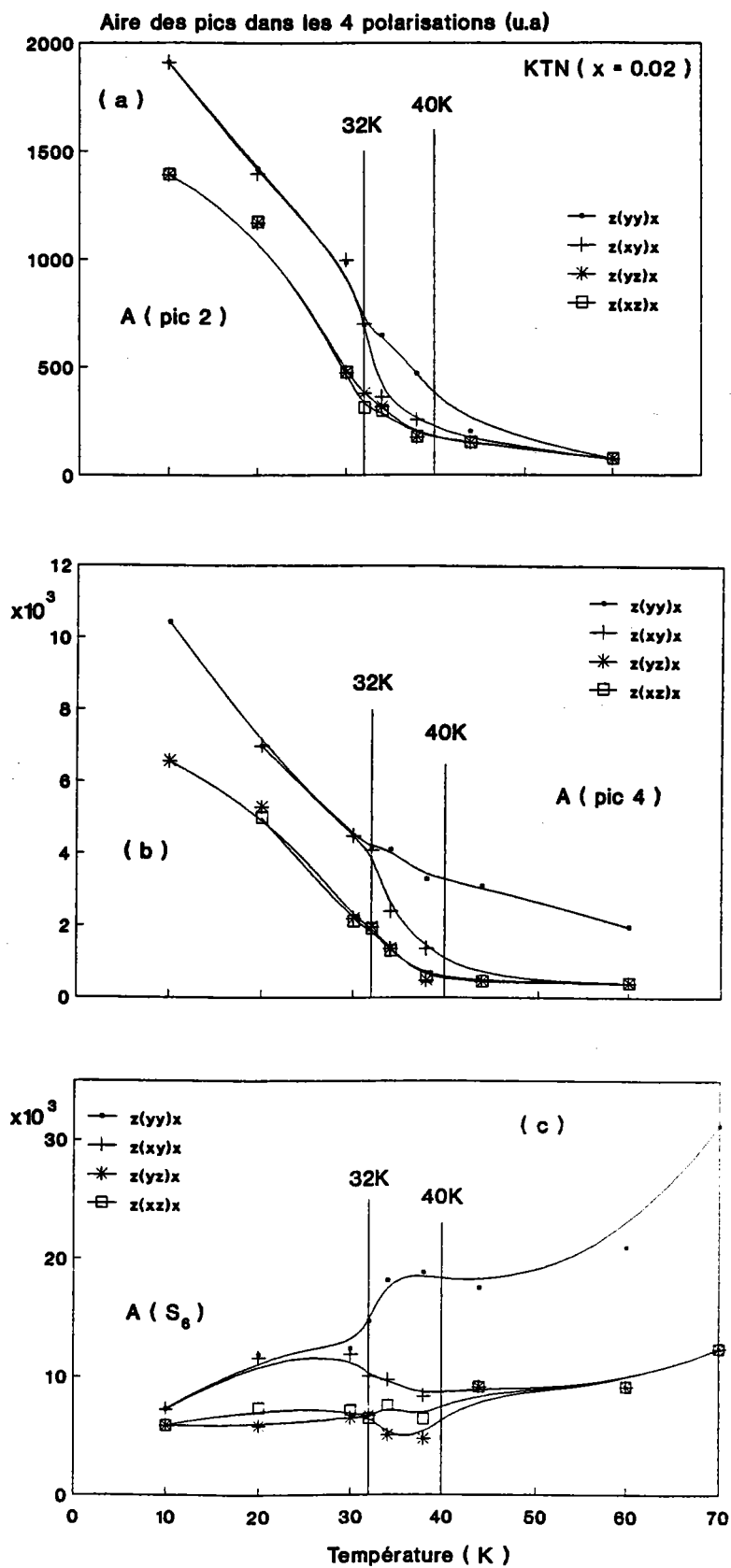
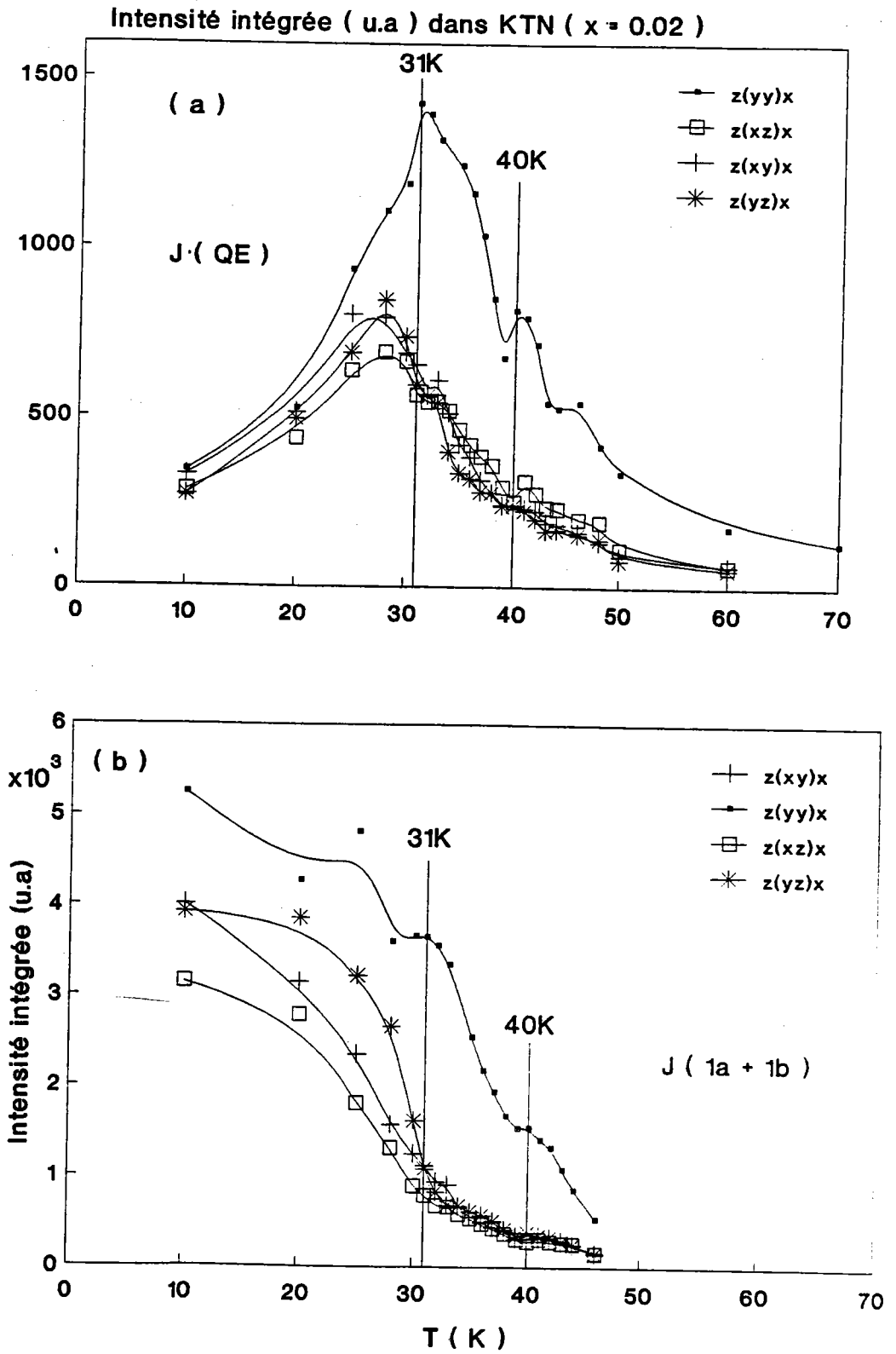
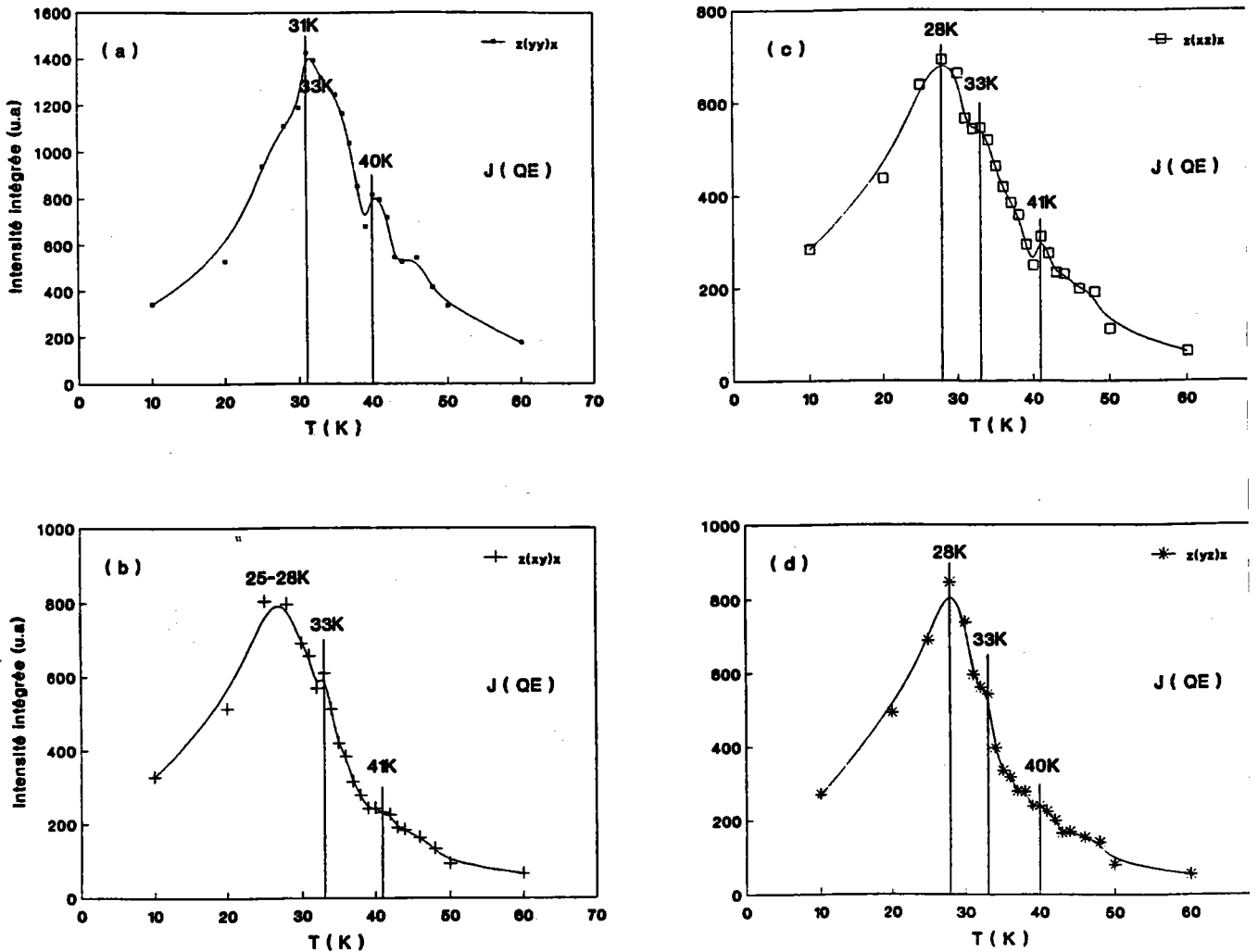


Figure 4.22 : Comportement en fonction de la température et de la polarisation des aires ( a ) de la raie 2, ( b ) de la raie 4 et ( c ) de la raie S<sub>6</sub> dans KTN ( x = 2% )



**Figure 4.23:** Comportement en fonction de la température et de la polarisation de l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique ( a ) et de la raie (1a+1b) ( b ) dans  $KTa_{0.98}Nb_{0.02}O_3$ .



**Figure 4.24 :** Intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique dans les quatre configurations géométriques dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

Comme pour la diffusion quasi-élastique, l'effet de polarisation sur le mode basse fréquence ( 1a + 1b ) dépend beaucoup de la température. L'anisotropie du mode basse fréquence est plus importante dans le domaine T.I qu'à H.T et s'accroît quand la température s'approche de 32K. L'effet de polarisation est constant dans la phase BT.

Sur la figure 4.25, nous illustrons l'effet de polarisation sur la raie du second ordre  $S_1$  ( 2 TA ). Cette raie est très polarisée à H.T. Contrairement à la raie ( 1a + 1b ) et à la diffusion quasi-élastique, l'effet de polarisation sur la diffusion  $S_1$  décroît lorsque la température diminue.

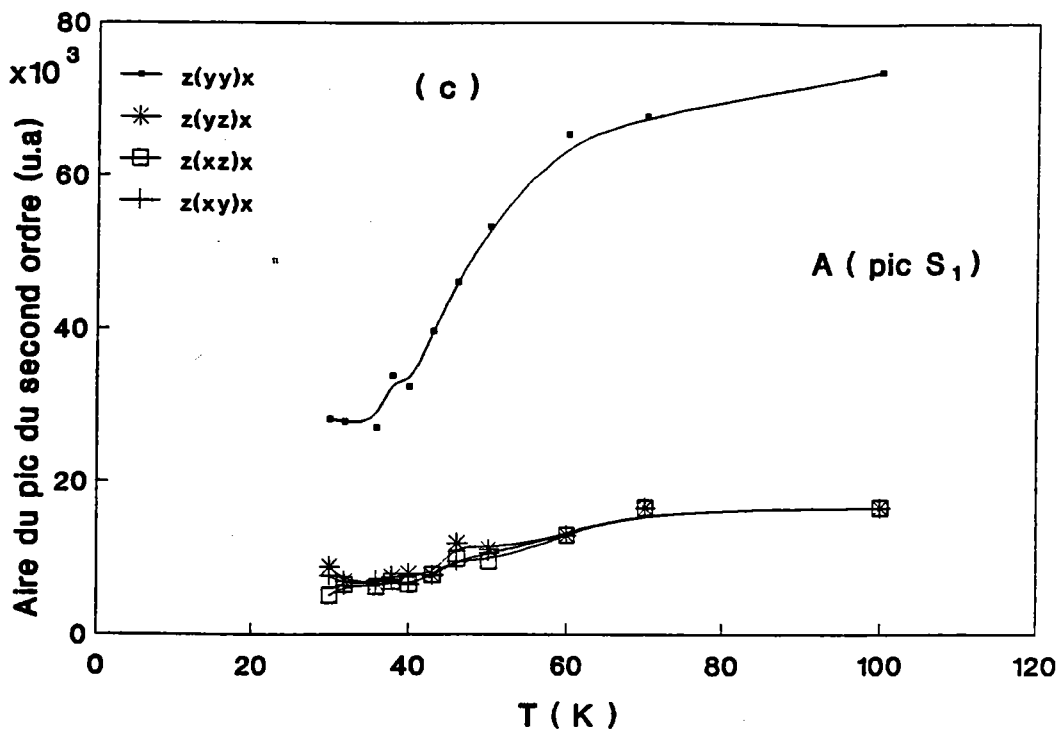


Figure 4.25 : Aire de la raie du second ordre  $S_1$  ( 2TA ) dans les quatre configurations géométriques dans  $KTa_{0.98}Nb_{0.02}O_3$ .

### B. 3. Discussion des résultats en fonction de la polarisation

De la comparaison des spectres Raman dans les quatre polarisations pour chaque température, il ressort que tous les spectres sont constitués par les mêmes raies qui apparaissent aux mêmes fréquences quelle que soit la polarisation. Aucun effet qualitatif de polarisation n'a été observé. L'effet de polarisation devrait se manifester par l'activation ou l'atténuation des modes de vibration en respectant les symétries données par la théorie des groupes. Dans le cas de l'échantillon KTN avec  $x = 0.02$ , l'effet de polarisation se traduit plutôt par une différence quantitative de l'intensité diffusée entre les spectres qualitativement identiques; ceci est probablement lié au caractère polydomaine de l'échantillon dans la phase basse température ou à l'orientation des axes rhomboédriques relativement aux axes des polariseurs.

La description et l'analyse spectrale montrent que l'effet de polarisation dépend fortement de la température et change d'un domaine de température à un autre. Donc cette étude montre bien l'existence de trois phases distinctes dans KTN  $x = 0.02$  :

- une phase cubique à haute température (  $T > 40 \text{ K}$  ), du groupe ponctuel  $O_h$  caractérisée par un spectre de diffusion du second ordre. La géométrie  $z (yy) x$  fournit les modes  $A_{1g}$  et  $E_g$ , les autres géométries fournissent les modes  $F_{2g}$ . Ces raies du 2<sup>ème</sup> ordre obéissent normalement à l'effet de polarisation de la lumière. La diffusion quasi-élastique et les densités d'état de phonons associées aux raies 1, 2 et 4 respectent les mêmes règles de sélection que les raies du second ordre.
- une phase intermédiaire ferroélectrique ( F E ) de basse symétrie (  $32 < T \leq 40 \text{ K}$  ) est marquée par un changement considérable de l'effet de polarisation sur les diffusions Raman du premier ordre  $TO_1$ ,  $TO_2$ ,  $TO_3$  et  $TO_4$ . La diffusion quasi-élastique et le mode mou  $TO_1$  présentent une forte anisotropie surtout au voisinage de 32 K. L'effet de polarisation sur les raies du second ordre  $S_1$  et  $S_6$  ( très polarisées à haute température ) diminue avec la diminution de la température.
- Une phase basse température (  $T \leq 32 \text{ K}$  ) est caractérisée par la diminution de l'effet de polarisation qui est constant à très basse température. La phase est de symétrie rhomboédrique de groupe ponctuel  $C_{3v}$ . La décomposition des modes à  $q = 0$  en représentations irréductibles s'écrit :

$$\Gamma = 4 A_1 + 5 E + A_2$$

La géométrie  $z (yy) x$  fournit les modes  $A_1$  et les modes  $E$ ; les autres configurations équivalentes permettent l'observation des modes  $E$ .

Dans chaque gamme de température l'effet de polarisation est cohérent avec les résultats de la transmission.

L'évolution en fonction de la polarisation des spectres et des aires des pics,  $J(1a + 1b)$  et  $J(QE)$  lorsque la température est abaissée fait appel à plusieurs remarques.

Au dessous de 40 K ( dans le domaine de T I et B T ), l'effet de polarisation n'est pas le même pour le mode basse fréquence 1 et les modes 2 et 4 qui correspondent respectivement aux modes optiques  $TO_1$ ,  $TO_2$  et  $TO_4$ . Ceci est probablement dû au fait que les ions associés au mode  $TO_1$  d'une part, et aux modes durs d'autre part, sont différents ( on précise que tous les modes ont la même symétrie ).

Lorsque la température diminue, le changement de symétrie lié aux anomalies observées dans  $J(QE)$  et  $J(1a + 1b)$  est caractérisé par une forte anisotropie de la diffusion quasi-élastique et du mode basse fréquence ( domaine T I ), qui s'accroît lorsque la température s'approche de 32 K. Dans le domaine de basse température, l'effet de polarisation s'estompe pour la diffusion quasi-élastique et s'annule pour le mode basse fréquence.

Dans les ferroélectriques classiques, la température de transition  $T_C$  correspond à la transition globale de tout le volume du cristal. Or il apparaît que dans KTN ( $x = 0.02$ ) les amas polaires, qui se forment, sont polarisés et ont un comportement différent selon la polarisation. Quand la température décroît, des groupements polaires se forment autour de chaque ion niobium. Chaque région étant caractérisée par sa propre polarisation électrique moyenne, l'effet de polarisation de la lumière est différent sur le spectre Raman. La transition se fait localement par région, puis progressivement dans tout le volume du cristal. Par conséquent, les maxima de  $J(QE)$  qui dépendent de la polarisation sont dus à une distribution des températures de transition. Ils révèlent des clusters ayant une polarisation particulière.

L'effet de polarisation sur  $J(1)$ , observé dans la phase rhomboédrique ( figure 4.23 ), indique que le volume cristal n'est pas occupé par un seul cluster, mais par plusieurs dont la taille et la polarisation diffèrent.

## B. 4. Conclusion

L'étude en fonction de la température et de la polarisation, à la fois de la lumière transmise et de la diffusion de la lumière a mis clairement en évidence l'existence de deux transitions de phase structurales ( T P S ) successives cubique - intermédiaire - rhomboédrique ( C - I - R ) dans l'échantillon  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ , respectivement à  $T_{C1} = T_1 \cong 40 - 38\text{K}$  et  $T_{C2} = T_2 \cong 32 - 31\text{K}$ . Cette conclusion est basée sur plusieurs faits :

♣ La combinaison des mesures optiques de la lumière transmise ( notre étude ), de l'intensité SHG ( Kugel et al 1984 ) et de l'indice de réfraction ( Kleemann et al 1985 ) effectuées sur le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  ont permis de définir trois domaines de température différents ( H T pour  $T > T_1$ , T I pour  $T_2 < T \leq T_1$  et B T pour  $T \leq T_2$  ).

♣ Les résultats Raman en fonction de la température et de la polarisation sont en cohérence avec les résultats des mesures optiques citées ci dessus puisqu'ils mettent en évidence des anomalies ( de J ( QE ) et J ( nouvelles raies ) ) aux températures très proches de  $T_1$  et  $T_2$ . De plus, les résultats de diffusion Raman en fonction de la température et de la polarisation mettent en évidence un autre domaine de température (  $T_2 \cong 40\text{K} < T \leq T' \cong 60\text{K}$  ) où se manifestent les effets précurseurs ( pic central et raies supplémentaires ), qui précèdent la transition de phase C - I .

L'existence d'une nouvelle transition de phase C - I à  $T_{C1} \cong 40\text{K}$  contredit les travaux antérieurs ( cf chap 1 ), qui suggèrent depuis un certain temps, une seule transition de phase directe cubique - rhomboédrique dans les cristaux  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  faiblement dopés (  $x \leq 0.05$  ). Récemment, Sommer et al (1991) ont montré grâce aux mesures de la biréfringence linéaire l'existence de trois transitions de phase structurales ( T P S ) C - Q, Q - O et O - R dans KTN (  $x = 0.03$  ) respectivement à 44, 42 et 39K. Par la suite, Kleemann ( 1993 ) ont suggéré la présence de trois TPS pour  $x \geq 0.03$ . L'ensemble des phénomènes observés entre 40 et 32 K (  $T_2 < T \leq T_1$  ), en fonction de la température ou de la polarisation, nous permet d'envisager l'existence d'une phase supplémentaire intermédiaire ferroélectrique. Ces phénomènes sont :

♣ l'activité Raman de la raie 3 correspondant au mode optique peu polaire  $\text{TO}_3$  révèle la brisure globale de la symétrie cubique comme il a été constaté dans le composé  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$  ( cf chap 3 / partie C ). L'apparition de ce mode optique a été aussi la base pour définir la température de transition vers une phase non cubique de basse symétrie dans KTN avec  $x = 0.012$  ( Toulouse et al 1992 ).

♣ l'apparition d'un signal significatif de génération du second harmonique (SHG), bien au dessus de 31 K (  $31\text{K} < \leq 40\text{K}$  ) dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ , pourrait être attribuée au

changement de symétrie cubique sur une échelle macroscopique et donc interprétée comme une transition de phase. Notre opinion, peut être appuyée d'une part, par la ressemblance dans l'allure du signal SHG ( figure 4.2.a ) et de J ( pic 3 ) (figure 4.8.b) et d'autre part, par les résultats de SHG obtenus sur KTN avec  $x = 0.03$  (Sommer et al 1991).

♣ la variation de l'effet de polarisation sur les diffusions Raman ( quasi-élastique et raies additionnelles ) d'un domaine de température à un autre.

Aussi, on peut conclure que i ) dans les phases non cubiques, les amas polaires ne sont pas aléatoirement distribués. La majorité de ces régions est orientée à  $90^\circ$  ou  $180^\circ$  selon le théorème de l'énergie minimale. C'est cet ensemble de clusters qui donne une forte diffusion de lumière dans la configuration de polarisation  $z ( y y ) x$ .  
 ii ) la comparaison entre les mesures Raman et hyper - Raman, l'effet de polarisation et l'analogie avec les résultats obtenus sur KTN (  $x = 7.6 \%$  ), montrent que les nouvelles raies 1, 2 et 4 qui apparaissent au dessus de la première transition de phase (  $T_{c1} \cong 40 \text{ K} < T \leq T^* = 60\text{K}$  ), ne peuvent être attribuées qu' aux densités d'état de phonons activées par le mouvement dynamique relaxationnel des ions  $\text{Nb}^{5+}$ . Cette déduction va être confirmée en plus par l'étude des spectres Raman en fonction du champ électrique continu ( chapitre 6 ).



## **CHAPITRE - 5**

**Etude en fonction de la concentration en niobium**

## Introduction

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons exposé les différents résultats expérimentaux et théoriques, que nous avons obtenus pour les concentrations  $x = 2\%$  et  $x = 7.6\%$ . Les deux composés étudiés présentent plusieurs caractéristiques analogues, mais qui dépendent néanmoins, de la concentration de niobium. Pour chaque composé étudié il existe :

- une phase paraélectrique de haute symétrie caractérisée par un spectre Raman intense du second ordre.
- une diffusion quasi-élastique et des pics de densités d'état de phonons qui apparaissent simultanément au dessus de la première température de transition, révélant un effet prémonitoire de l'ordre polaire ferroélectrique, dans une phase, qui reste en moyenne cubique.
- une séquence de transitions de phase structurales.
- une phase ferroélectrique à basse température de symétrie rhomboédrique avec une structure en domaines de dimension macroscopique.

Le but de ce présent chapitre, est de présenter, une étude et une analyse des phénomènes physiques observés en fonction de la concentration  $x$ , dans les échantillons  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  faiblement et fortement dopés. Cette étude inclut les résultats pour  $x = 2\%$  et  $7.6\%$  déjà présentés, mais aussi ceux obtenus avec  $x = 4\%$ ,  $9\%$  et  $11\%$ . Nous allons tout d'abord présenter quelques résultats obtenus dans ces dernières concentrations utiles à notre discussion globale.

## 1 ) Exploitation des résultats Raman pour $x = 4 \%$ , $9 \%$ et $11 \%$ .

Sur les figures 5.1 ( a ) et ( b ), nous présentons quelques spectres pour  $x = 0.04$  et  $0.09$ . Pour  $x = 11 \%$  et  $21 \%$ , nous présentons quelques résultats déduits de l'analyse des spectres Raman. Pour le calcul des paramètres physiques, qui caractérisent la diffusion quasi-élastique et les modes de vibration, nous avons appliqué les procédures utilisées pour  $x = 2 \%$  et  $7.6 \%$  ( cf chapitres 3 et 4 ).

Dans ce paragraphe, nous reprenons quelques résultats obtenus sur  $x = 0.02$  et  $0.076$ , présentés dans les deux chapitres précédents, afin d'avoir une idée globale des phénomènes liés à la présence des ions  $Nb^{5+}$ .

### a ) Intensité intégrée

Les figures 5.2 à 5.5, représentent l'évolution en fonction de la température de l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique:  $J(QE)$  et de la raie  $1a + 1b$ :  $J(1a+1b)$  pour différentes concentrations :  $x = 2 \%$ ,  $4 \%$ ,  $7.6 \%$ ,  $9 \%$  et  $11 \%$  . Pour quelques concentrations (  $x = 2 \%$  ,  $7.6 \%$  et  $9 \%$  ), nous représentons aussi l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$ .

On rappelle que l'étude détaillée faite sur  $x = 2 \%$  et  $7.6 \%$  ( cf chapitre 3 et 4 ), a montré que le mode peu polaire  $TO_3$  et les anomalies de  $J(QE)$  apparaissent à des températures très proches des températures de transition, définies par différentes techniques : la transmission de lumière (  $x = 2 \%$  et  $7.6 \%$  ), la diffraction de lumière (  $x = 7.6 \%$  ) et les mesures diélectriques (  $x = 2 \%$  et  $7.6 \%$  ). Dans tous les cas, nous avons remarqué que lorsque la température diminue, la dernière singularité de  $J(QE)$  est attribuée à la dernière transition vers la phase rhomboédrique.

Ainsi et par analogie avec ces résultats obtenus pour  $x = 2$  et  $7.6 \%$  , on peut définir les températures de transition pour les autres  $x$  à partir des anomalies de  $J(QE)$ , qui sont connectées au mécanisme transitionnel. En plus pour  $x = 0.09$ , on peut définir aisément les points de transition en se servant des résultats de mesures diélectriques effectuées sur le même échantillon que celui utilisé en mesures Raman. Sur la figure 5.5.b, nous reportons en fonction de la température les valeurs expérimentales de la constante diélectrique  $\epsilon'$  mesurées à  $10$  MHz. On constate que  $\epsilon'$  présente trois anomalies à  $92$ ,  $87$  et  $84$  K . La température de transition O - R est très proche de la température où  $J(QE)$  est maximale (  $T = 85$  K). Ces températures définissent les T.P.S successives C - Q , Q - O et O - R respectivement. Sur le tableau 5.1, nous regroupons les températures de transition pour différentes concentrations, en rappelant les différentes techniques, que nous avons utilisées.

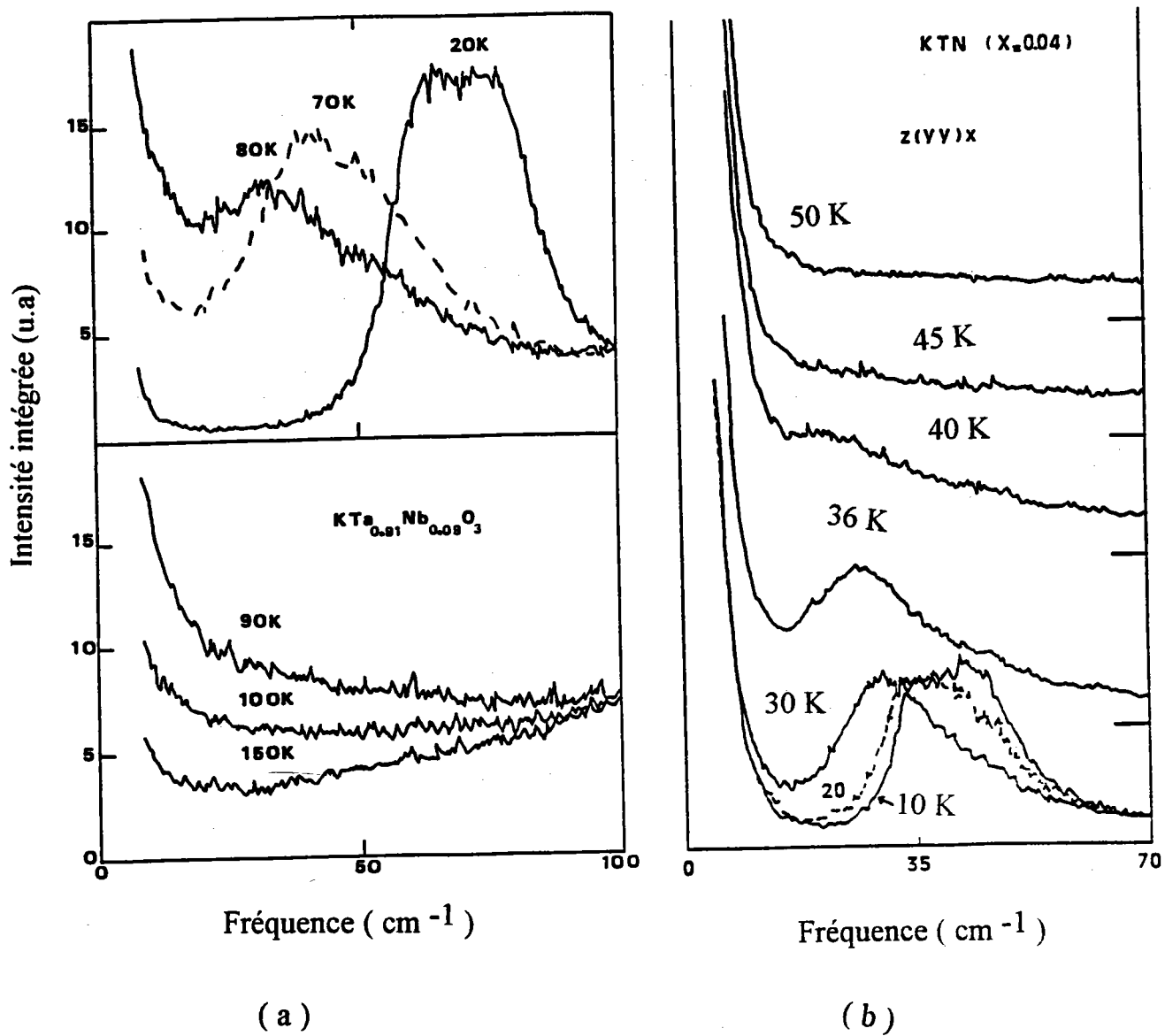
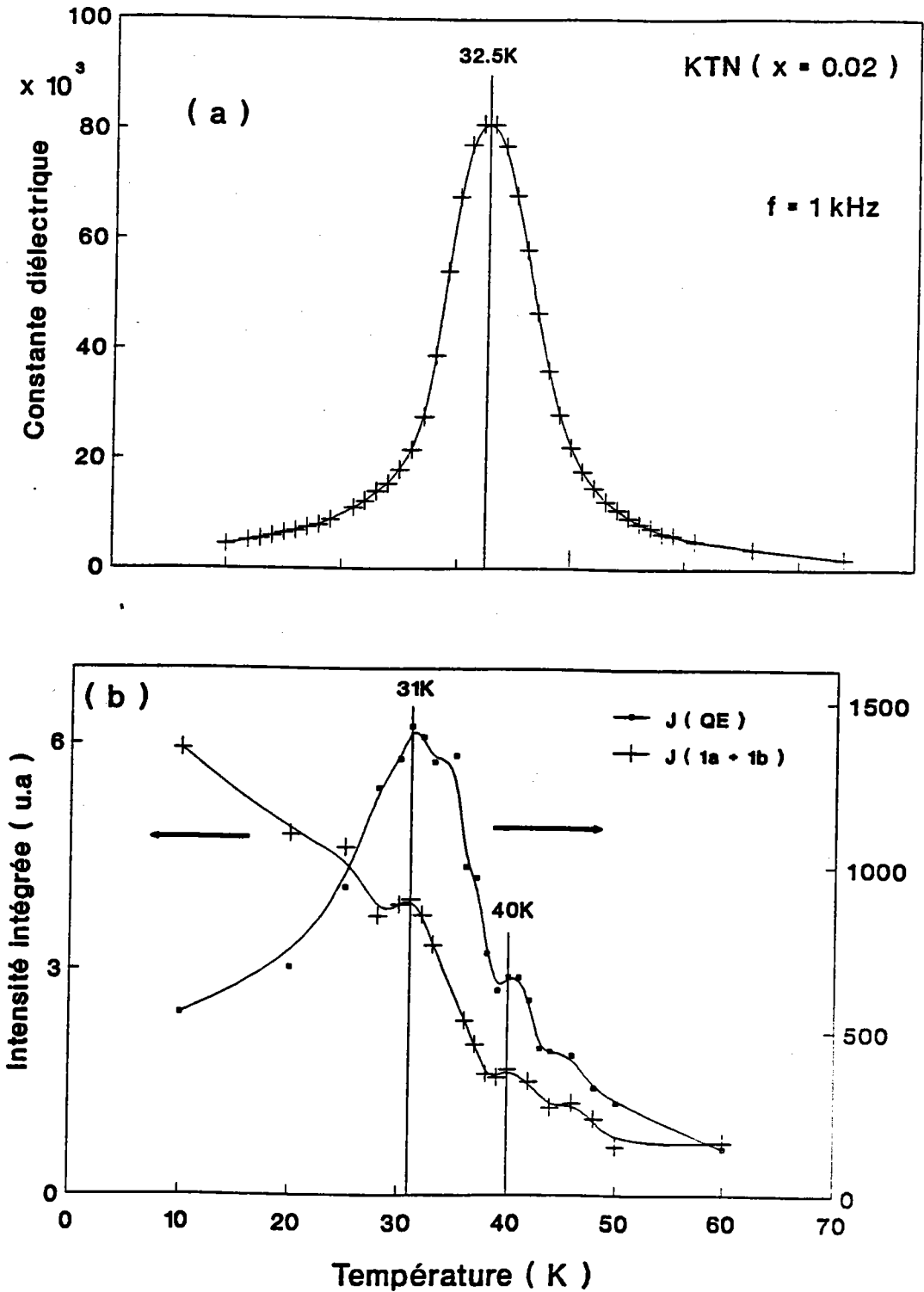


Figure 5.1 : Spectres Raman basse fréquence dans ( a )  $\text{KTa}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_3$  et ( b )  $\text{KTa}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$  pour différentes températures.



**Figure 5.2 :** Dépendance en température de : ( a ) la constante diélectrique mesurée à 1 kHz ( Rytz et al 1983 ). ( b ) l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique et du mode 1a + 1b dans  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

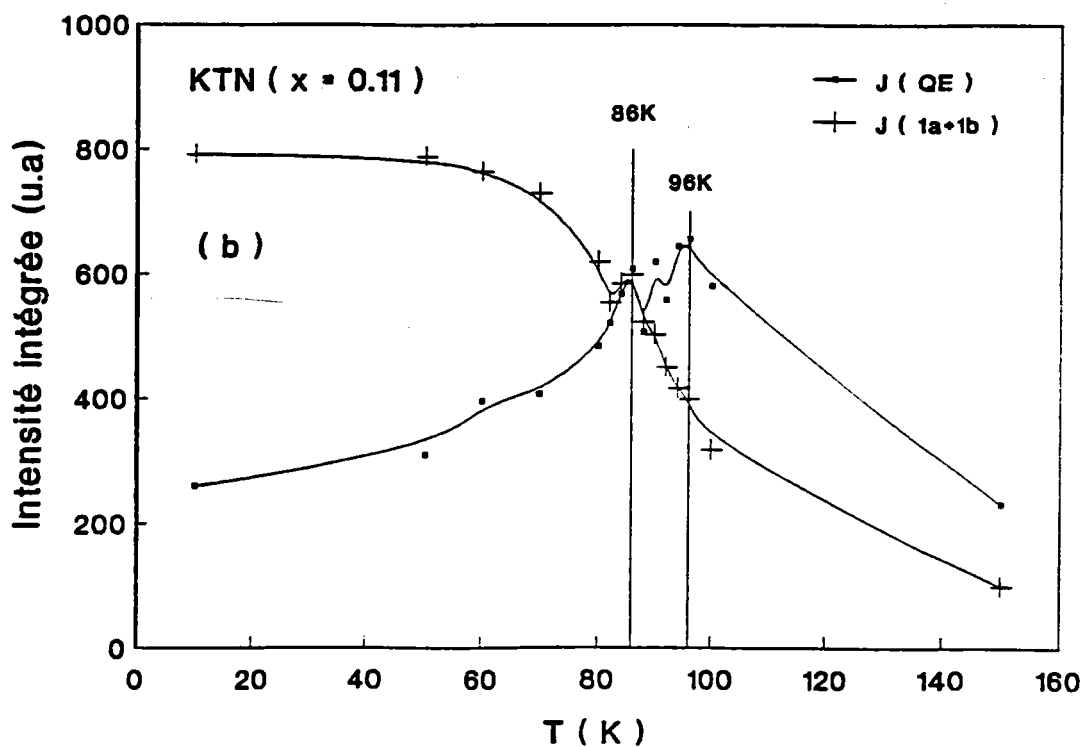
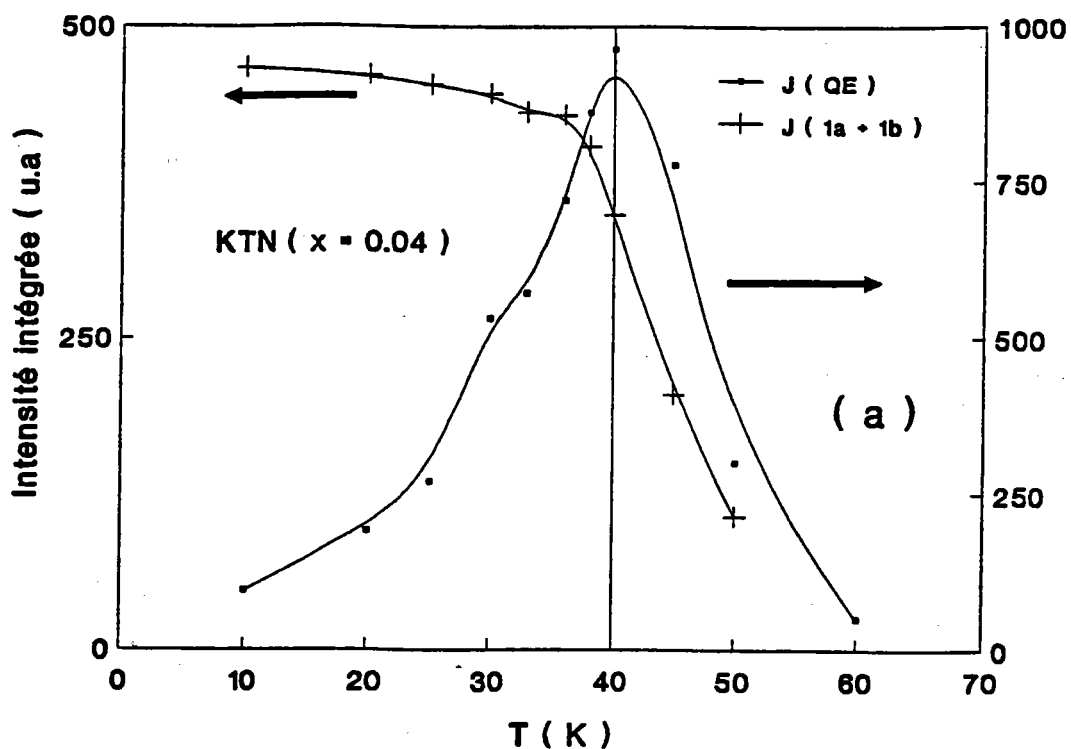


Figure 5.3 : Dépendance en température de l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique et du mode ( 1a + 1b ) respectivement dans  $\text{KTa}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$  ( a ) et dans  $\text{KTa}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_3$  ( b ).

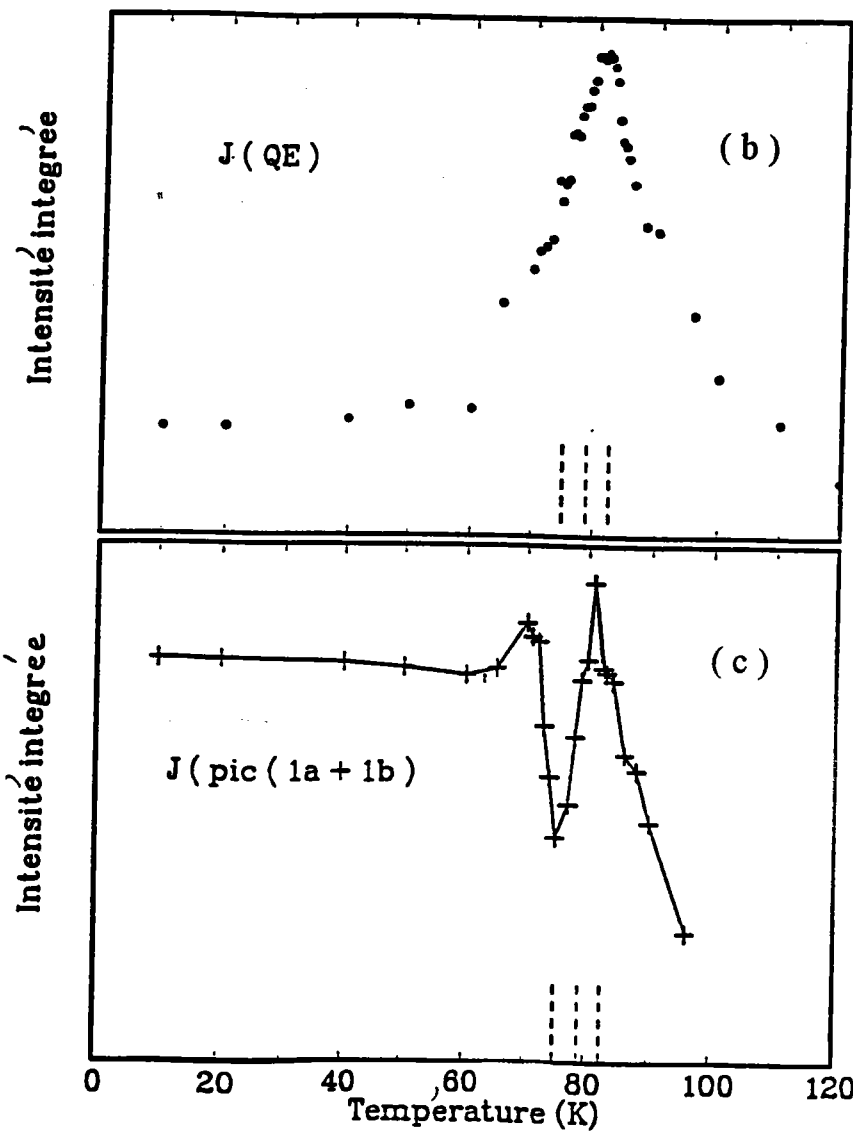
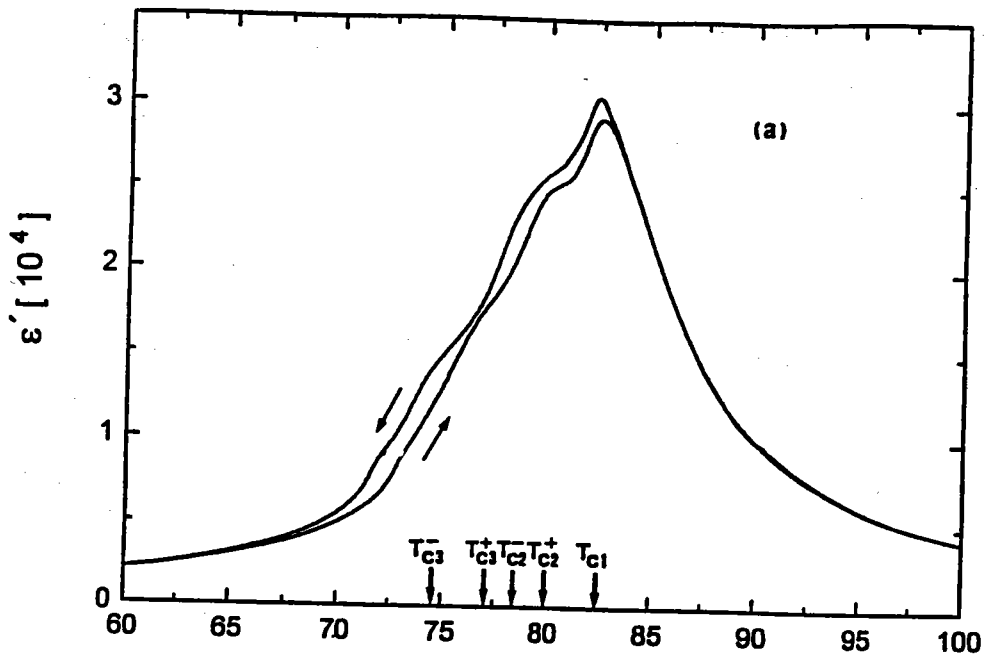


Figure 5.4 : Comportement en température de la constante diélectrique mesurée à  $f = 2$  kHz (a), de l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique (b) et du mode  $(1a + 1b)$  (c) dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

Figure 5.5.a : Comportement en température de la constante diélectrique  $\epsilon'$  mesurée à  $f = 10$  MHz ( a ), de l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique ( b ) et du mode 1a + 1b ( c ) dans  $\text{KTa}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_3$ .

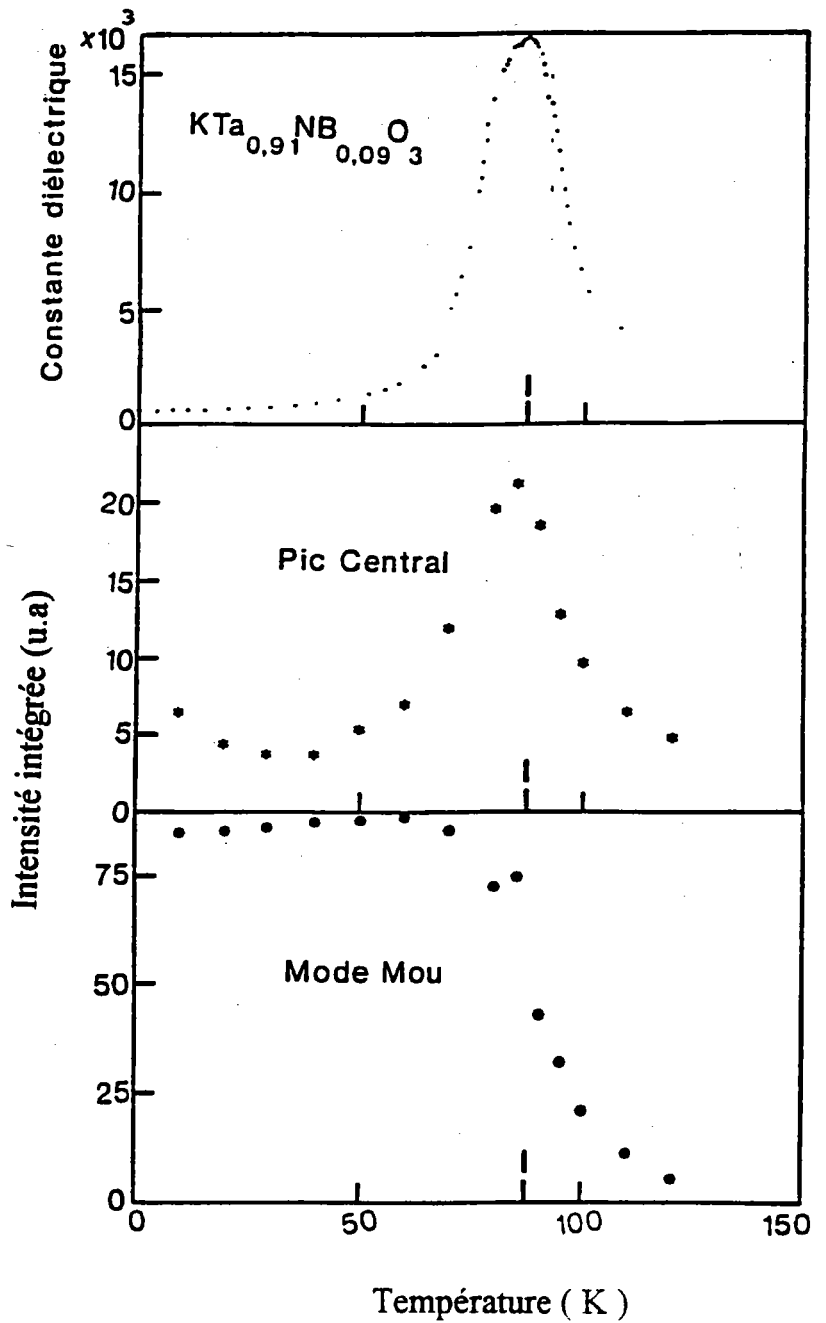
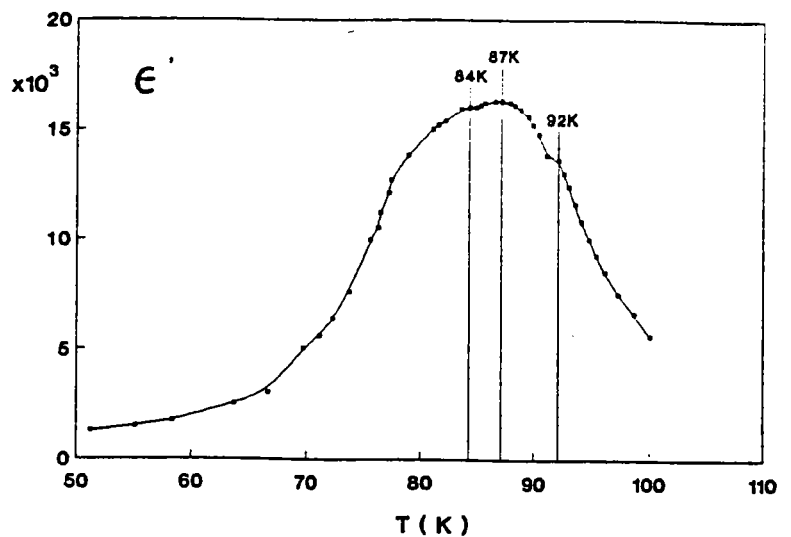


Figure 5.5.b : Elargissement de la courbe de  $\epsilon'$  ( 10 MHz ) entre 110 et 50 K dans  $\text{KTa}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_3$ .





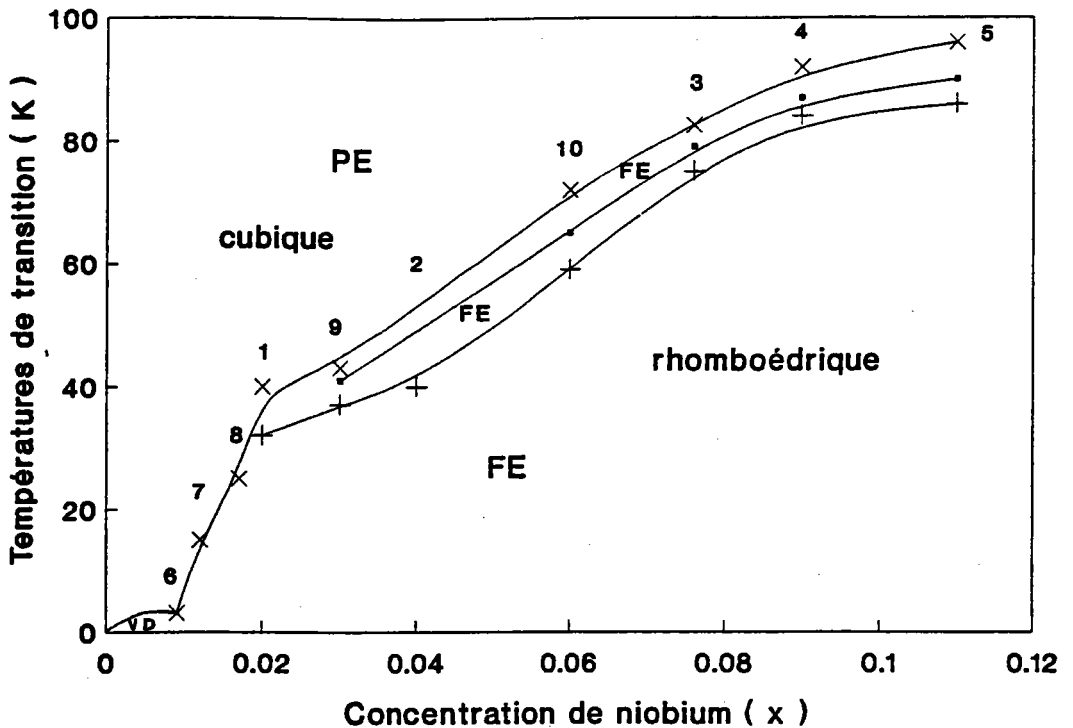
concentration de Nb	températures de transition	techniques expérimentales
1 $x = 0.02$	$T_{c1} \cong 40$ K et $T_{c2} \cong 32$ K C - I - R	Raman Transmission
2 $x = 0.04$	$T_c \cong 40$ K transition vers la phase R	Raman
3 $x = 0.076$	$T_{c1} \cong 82.5$ K, $T_{c2} \cong 79$ K et $T_{c3} \cong 75$ K C - Q - O - R	Raman Diffraction Transmission Diélectriques
4 $x = 0.09$	$T_{c1} \cong 92$ K, $T_{c2} \cong 87$ K, $T_{c3}$ $\cong 84$ K C - Q - O - R	Raman Diélectrique
5 $x = 0.11$	$T_{c1} \cong 96$ K, $T_{c2} \cong 90$ K et $T_{c3} \cong 86$ K C - Q - O - R	Raman

**Tableau 5.1:** Températures de transitions dans  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  ( nos résultats ).

concentration de Nb	température de transition	Références
6 $x = 0.009$	$T_g \cong 3$ K	Y. Imry et al ( 1975 )
7 $x = 0.012$	$T_c \cong 15$ K C - R	W. Kleemann et al ( 1985 ) J. Toulouse et al ( 1992 )
8 $x = 0.017$	$T_c \cong 25$ K C - R	D. Sommer et al ( 1990 )
9 $x = 0.03$	$T_{c1} \cong 43$ K, $T_{c2} \cong 41$ K et $T_{c3} \cong 37$ K C - Q - O - R	D. Sommer et al ( 1991 )
10 $x = 0.06$	$T_{c1} \cong 72$ K, $T_{c2} \cong 65$ K et $T_{c3} \cong 59$ K C - Q - O - R	R. Arndt non publié

**Tableau 5.2 :** Températures de transitions dans  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (résultats antérieurs).

A partir de nos résultats (tableau 5.1) et ceux obtenus sur d'autres concentrations de Nb par différents auteurs (tableau 5.2), nous pouvons construire un nouveau diagramme de phase, qui nous donne la (les) température ( s ) de transition  $T_C$  en fonction de la concentration de niobium (fig. 5.6). Ce diagramme de phase est cohérent avec le diagramme publié récemment par Kleemann ( 1993 ).



**Figure 5.6 :** Diagramme de phase des solutions solides de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . Les phases notées VD, PE et FE correspondent respectivement au verre dipolaire, à l'état paraélectrique et à l'état ferroélectrique. Les transitions de phase C - Q, Q - O et O - R sont représentées respectivement par les symboles x, • et +.

- |                 |  |
|-----------------|--|
| 6 : $x = 0.009$ | ( Imry et al 1975 )                          |
| 7 : $x = 0.012$ | ( Kleemann et al 1985, Toulouse et al 1992 ) |
| 8 : $x = 0.017$ | ( Sommer et al 1990 )                        |
| 1 : $x = 0.02$  | ( notre travail )                            |
| 9 : $x = 0.03$  | ( Sommer et al 1991 )                        |
| 2 : $x = 0.04$  | ( notre travail )                            |
| 10 : $x = 0.06$ | ( Arndt non publié )                         |
| 3 : $x = 0.076$ | ( notre travail )                            |
| 4 : $x = 0.09$  | ( notre travail )                            |
| 5 : $x = 0.11$  | ( notre travail )                            |

Retournons au comportement de  $J(QE)$  et  $J(1a + 1b)$  dans les  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ . D'une façon générale, on constate qu'il y a une grande similitude dans le comportement de  $J(QE)$  sous l'effet de la température. Les maxima de  $J(QE)$  sont observés à des températures très proches des températures de transition révélées par les anomalies de la constante diélectrique.

Pour toutes les concentrations, lorsque la température diminue et s'approche de la température de transition vers la phase R,  $J(1a + 1b)$  augmente. Dans la phase basse température (phase R),  $J(1a + 1b)$  présente un comportement particulier dépendant de la concentration de niobium.

### b) Fréquence et largeur du mode basse fréquence

Les figures 5.7 et 5.8 (a) illustrent le comportement en fonction de la température de la fréquence et de la largeur des raies 1a et 1b pour  $x = 0.04, 0.09$  et  $0.11$ . La comparaison des résultats obtenus sur toutes les concentrations y compris  $x = 0.02$  et  $0.076$  montre qu'il y a une grande similarité dans le comportement de la fréquence et de la largeur des raies basse fréquence :

- quel que soit  $x$ , les fréquences  $\omega(1b)$  et surtout  $\omega(1a)$ , présentent un léger minimum à une température très proche de la température de transition  $T_C$  vers la phase R. Au dessous de  $T_C$ , les raies augmentent en fréquence.
- la largeur des raies 1a et 1b est plus importante dans la phase ferroélectrique haute température, qui est en générale " quadratique " que dans la phase R. Ce comportement a aussi été observé dans les cristaux  $KNbO_3$  (Fontana 1985) et  $BaTiO_3$  (Laabidi 1992).

L'analyse affinée des mesures hyper-Raman sur  $x = 0.02$  (cf chapitre 4), s'est révélée intéressante et a permis de définir l'origine des raies supplémentaires, qui apparaissent dans la phase cubique, au dessus de la première température de transition. Dans ce but, nous avons appliqué le même procédé pour  $x = 0.09$  (les mesures du spectre hyper-Raman ont été effectuées sur le même cristal par Kugel et al 1984). Les paramètres que nous avons déduits de l'ajustement des spectres Raman ( $T \leq 92K$ ) et les spectres hyper-Raman ( $T > 110 K$ ) sont reportés sur la figure 5.8.b. On remarque qu'il y a une continuité entre les courbes représentatives de la fréquence et la largeur du mode mou détecté en hyper-Raman et du mode 1a observé en Raman. Ceci indique que le mode mou observé par hyper-Raman en phase cubique est également détecté par Raman en phase basse température. Par conséquent, toutes les nouvelles raies 1a, 1b, 2, 3 et 4 (cf figure 5.1.b et figure 2.9 / chapitre 2) sont attribuées à la diffusion Raman du premier ordre correspondant respectivement aux phonons quadratiques  $TO_1$ ,  $TO_2$ ,  $TO_3$  et  $TO_4$  au dessous de  $T_{C1} = 92 K$ . Ce résultat est en accord avec les mesures

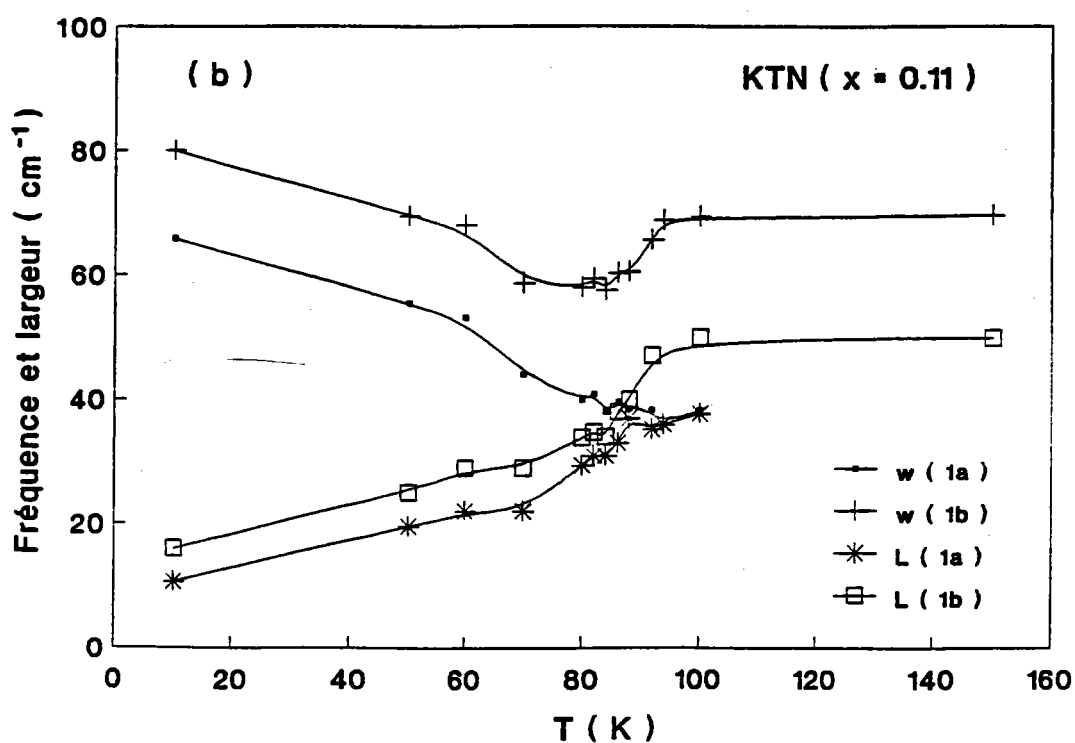
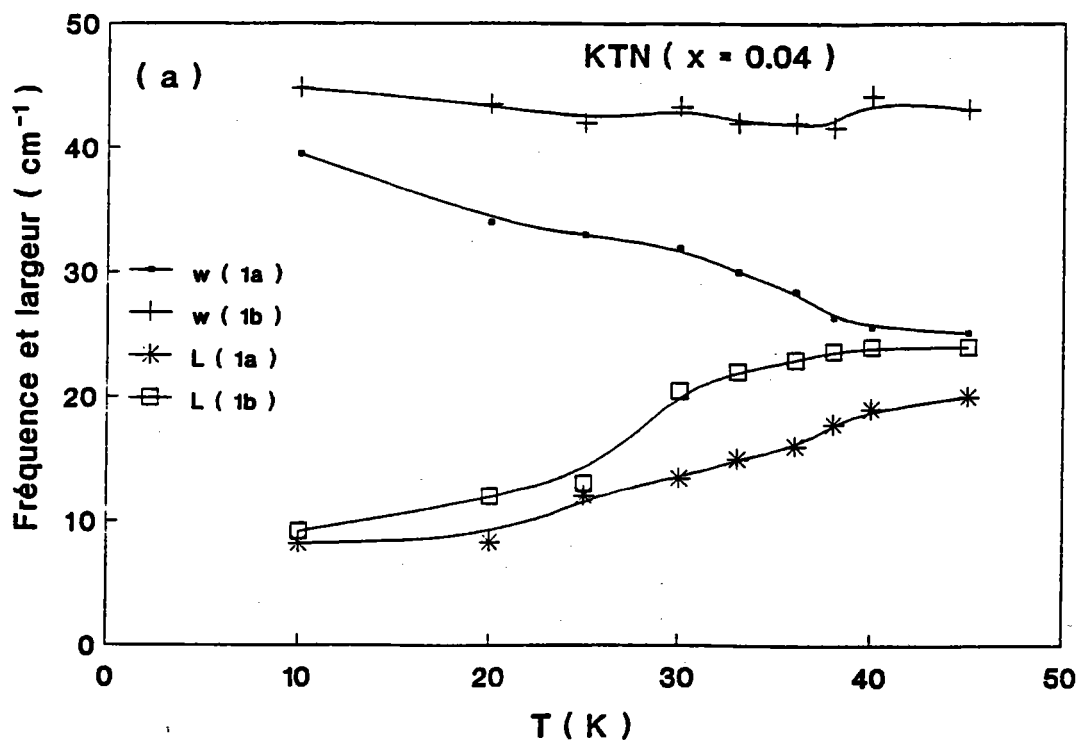
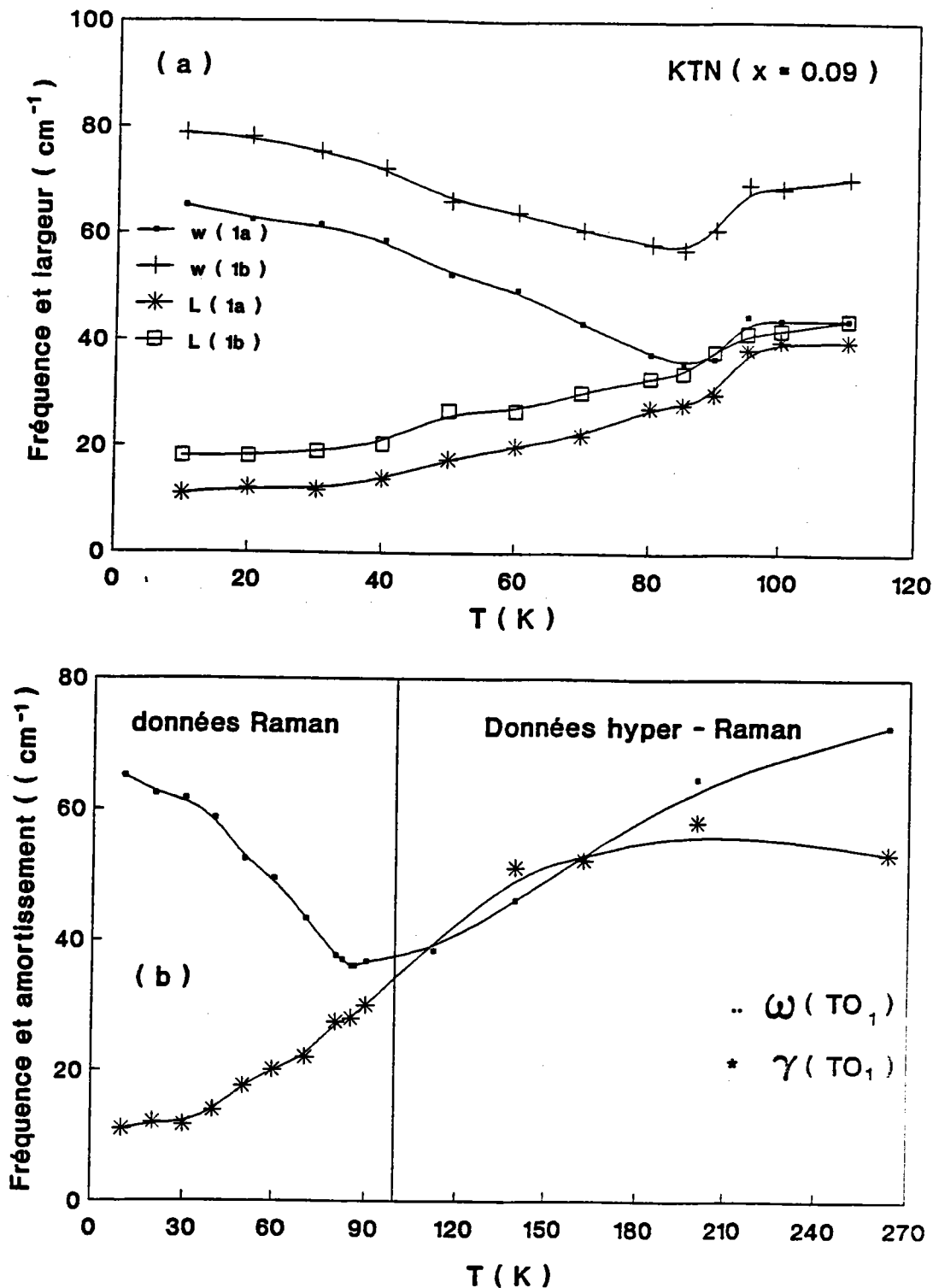


Figure 5.7 : Dépendance en température de la fréquence et de la largeur des raies 1a et 1b dans ( a )  $\text{KTa}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$  et ( b ) dans  $\text{KTa}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_3$ .

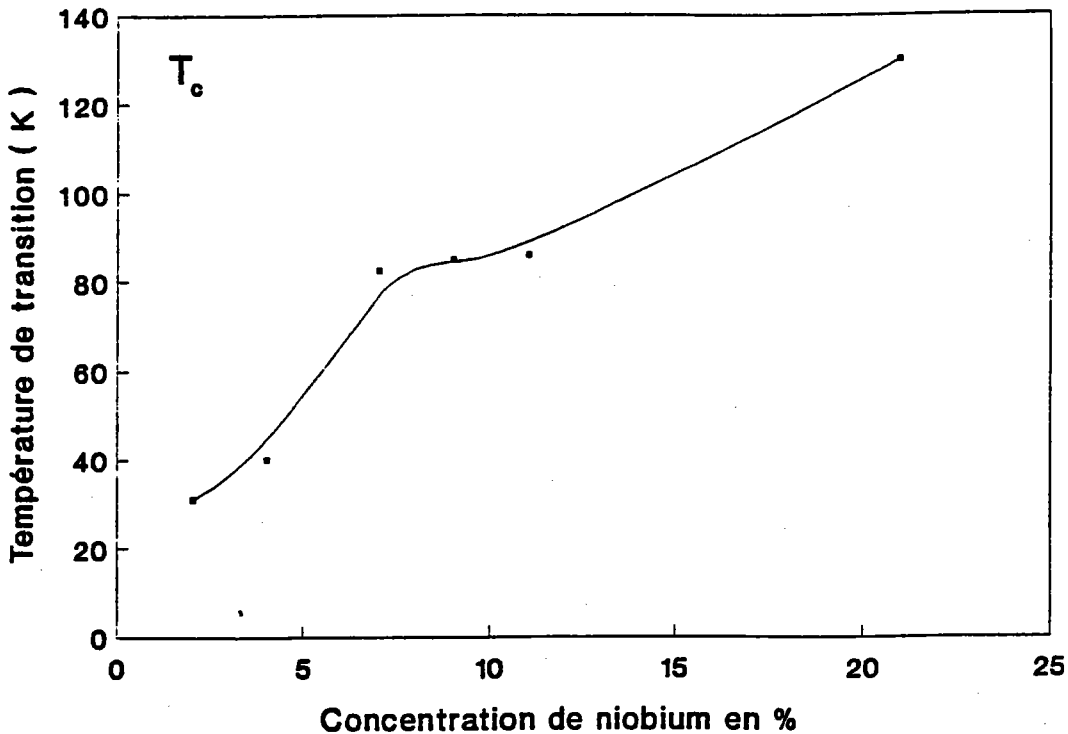


**Figure 5.8.** : Dépendance en température : ( a ) de la fréquence et de la largeur des raies 1a et 1b, ( b ) de la fréquence et de l'amortissement du mode mou déduits de l'ajustement des mesures Raman et hyper - Raman dans  $\text{KTa}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_3$ .

diélectriques, qui montrent une singularité de  $\epsilon'$  autour de 92 K ( figure 5.5. b ) . Par contre, comme dans le cas de  $x=0.02$  , tous les modes qui apparaissent au dessus de 92 K dans les spectres Raman de KTN avec  $x = 0.09$  ( cf chapitre 2 / figure 2.9) sont attribués aux densités d'état de phonons, dues à l'activation des branches optiques et sont interprétés de la même façon que dans le cas de  $x = 0.02$  et 0.076. ( de même pour les autres concentrations  $x = 0.04$  et 0.11 ).

De cette étude il ressort plusieurs observations :

- il y a une assez bonne cohérence entre les résultats Raman obtenus sur les différents échantillons. Tous les cristaux semblent présenter des comportements similaires.
- tous les résultats indiquent que l'apparition des transitions de phases est fortement influencée par la concentration en ions  $Nb^{5+}$ . L'augmentation de la concentration de Nb est responsable de l'apparition de la diffusion quasi-élastique et des effets prétransitionnels à haute température et induit ainsi, la transition de phase à des températures d'autant plus élevées que  $x$  est grand.
- les monocristaux de KTN présentent plusieurs transitions de phase en fonction de la température même pour  $x = 2\%$  .
- deux types de comportement en fréquence sont observés : la fréquences des raies 2, 3 et 4 est pratiquement indépendante de la température et de la concentration de Nb, contrairement aux fréquences des raies 1a et 1b qui sont affectées par T et par  $x$  .
- toutes les raies additionnelles qui apparaissent dans la phase cubique au dessus de la 1<sup>ère</sup> transition, sont interprétées en terme de densités d'état de phonons.
- l'écart entre les modes E (  $TO_1$  ) et  $A_1$  (  $TO_1$  ) dans la phase rhomboédrique augmente avec la concentration de niobium.
- l'apparition du mode  $TO_3$  coïncide avec le premier maximum de  $e'$  indicatif de la 1<sup>ère</sup> transition de phase cubique - ferroélectrique avec la formation des macrorégions polaires.
- l'apparition des raies 2, 4 et de la diffusion quasi-élastique coïncide avec le démarrage de l'augmentation de  $e'$ .
- les températures de transitions de phases varient très sensiblement avec la variation de  $x$ . La figure 5.9 où nous présentons la température de transition, qui caractérise le passage vers la phase rhomboédrique, montre que  $T_C$  se déplace vers les hautes températures lorsque  $x$  augmente.



**Figure 5.9 :** Variation de la température de transition vers la phase rhomboédrique en fonction de la concentration de niobium.

• le mécanisme des transitions de phase est relié à la relaxation des ions niobium, puisque les températures de transitions sont définies par les anomalies de  $J(QE)$  et de  $\epsilon'$ . D'une façon générale pour toutes les concentrations, le comportement de  $J(QE)$  est comparable à celui de la constante diélectrique  $\epsilon'$ . Néanmoins, il y a moins de singularités dans  $\epsilon'$  que dans  $J(QE)$  pour  $x = 0.02$  ( cf fig. 5.2.a ) et dans  $J(QE)$  que dans  $\epsilon'$  pour  $x = 0.09$  ( cf fig. 5.5 ). Pour cela nous suggérons l'explication suivante.

**i)  $x = 0.02$**

La spectroscopie Raman est une mesure locale microscopique alors que les mesures de la constante diélectrique constituent un moyen davantage macroscopique, plus direct pour détecter les transitions de phase. Les mesures diélectriques nous renseignent sur la relaxation dans tout le volume, puisque  $\epsilon'$  reflète la relaxation de tous les clusters qui ne sont pas forcément corrélés. Sur l'échelle de temps de données diélectriques

(  $t > 10^{-6}$  s ), la relaxation de chaque cluster, qui est moins rapide que celle des dipôles individuels, se fait à basse fréquence. Ceci contribue à l'augmentation de  $\epsilon'$  jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum. Pour  $x = 0.02$ , le système est suffisamment dilué pour que la relaxation dipolaire ne soit pas observée par des mesures diélectriques : la relaxation rapide présente une position moyenne sur site sur l'échelle de temps de données diélectriques (  $t > 10^{-6}$  s ), mais présente une brisure de symétrie sur l'échelle de temps  $\sim 10^{-11}$  s. Par suite l'anomalie de  $J(QE)$  au voisinage de 40 K, peut être attribuée à la relaxation dynamique (haute fréquence) avec un temps très court, qui ne peut pas être observée par des mesures diélectriques à 1kHz. Lors des mesures Raman ce qui joue, c'est plutôt la relaxation individuelle des ions Nb autour de leur position d'équilibre à l'intérieur du cluster "relaxation intracluster haute fréquence" (les ions Nb dans chaque cluster sont corrélés qui intervient). C'est ce type de mouvement qui est à l'origine des raies supplémentaires et de la diffusion quasi-élastique dans la phase cubique au-dessus de  $T_{C1}$ .

ii ) Pour  $x = 0.09$ , le nombre de clusters relaxant est plus grand que dans le cas de concentration diluée (  $x = 0.02$  ). La relaxation de ces clusters peut être détectée dans les mesures diélectriques. L'absence dans  $J(QE)$  des anomalies détectées dans les mesures de la constante diélectrique à  $T_{C1} = 92$  K et  $T_{C2} = 87$  K est probablement liée au pas de température trop grand utilisé lors de nos mesures Raman.

### c ) Fréquence et intensité intégrée du mode basse fréquence

Il est intéressant d'examiner la fréquence et l'intensité intégrée du mode mou en fonction de la température et de la concentration de niobium, particulièrement à basse température.

La dépendance en  $x$  de la fréquence du mode mou ( figure 5.10 ( a )) fournit des observations intéressantes. A haute température, l'introduction des ions de niobium, diminue la fréquence du mode mou alors qu'elle l'augmente dans la phase R. Ce dernier résultat est illustré sur la figure 5.10 ( b ) où nous avons reporté la fréquence du mode mou  $TO_1$  en fonction de  $x$  pour  $T = 10$  K .

## 2 ) Analyse des résultats en fonction de $x$

### a ) Dynamique cristalline

L'objectif du calcul de dynamique cristalline présenté dans ce paragraphe est d'essayer d'interpréter :



- l'évolution en fonction de la température de la fréquence du mode mou  $TO_1$  ( en centre de zone ).
- le comportement de la fréquence du mode  $2 TA$ .
- l'apparition des raies haute fréquence 2 et 4 à des températures supérieures à celle de la raie basse fréquence.
- la plus grande largeur des densités d'état de phonons basses fréquences comparées à celle hautes fréquences ( observées dans la phase cubique ).

Nous avons calculé les courbes de dispersion de phonons en fonction de  $T$  pour différents  $x$  en utilisant un modèle dynamique anharmonique impliquant une polarisabilité anisotrope et non linéaire des ions oxygène. Le même modèle a été utilisé par Migoni et al (1978) et par Kugel et al (1987) pour décrire la dynamique du réseau dans  $KTaO_3$  et  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  respectivement.

Le calcul dynamique pour  $x \geq 2\%$  était basé sur l'ajustement des courbes de dispersion pour  $x = 0.8\%$  et  $1.2\%$  dans la phase cubique avec de nouvelles valeurs de paramètres en se servant des mesures neutroniques faites par Fontana ( Fontana et al 1984 ). On signale que le but n'est pas de trouver une nouvelle série de paramètres, mais de reproduire les résultats expérimentaux et d'expliquer les phénomènes observés. Parmi les 15 paramètres, seul le paramètre  $K_{OB}(T)$ , qui correspond au couplage anharmonique entre coeur et coquille de l'ion oxygène, varie avec la température et la concentration  $x$  des ions Nb. Sa valeur est ajustée uniquement en se basant sur la fréquence du mode  $TO_1$  en centre de zone ( C Z ) (  $q = 0$  ), seul mode dépendant fortement de  $T$  et de  $x$ , en utilisant comme données expérimentales nos résultats Raman et les résultats hyper-Raman ( Kugel et al 1985 ). Pour les concentrations où nous n'avons aucune mesure ( neutronique, infra-rouge ou hyper-Raman ), qui donne la fréquence du mode mou  $TO_1$  (  $q = 0$  ) dans la phase cubique, on a ajusté la valeur de  $K_{OB}(T)$  en utilisant la fréquence du mode  $TA(X)$  au bord de zone de Brillouin ( B Z ) (  $q = 0.5$  ): les mesures Raman fournissent en effet les fréquences du mode  $2TA(X)$  à  $q = 0$ .

Les courbes de dispersion, calculées dans la direction de haute symétrie  $\Delta$  (direction  $\xi 00$ ) pour  $x = 2\%$  et  $7.6\%$ , sont montrées sur la figure 5.11 pour les branches transverses  $TA$ ,  $TO_1$ ,  $TO_2$ ,  $TO_3$  et  $TO_4$ . La comparaison des branches calculées pour les deux concentrations montre une grande similitude ( de même pour les autres concentrations non représentées ici ). Sur la figure 5.11 on constate que : i ) les branches des phonons issus des modes hautes fréquences  $TO_2$ ,  $TO_3$  et  $TO_4$  sont indépendantes de  $T$  et de  $x$  dans toute la zone de Brillouin ( Z B ), ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Par contre,  $T$  et  $x$  ont beaucoup d'effet sur les phonons qui appartiennent

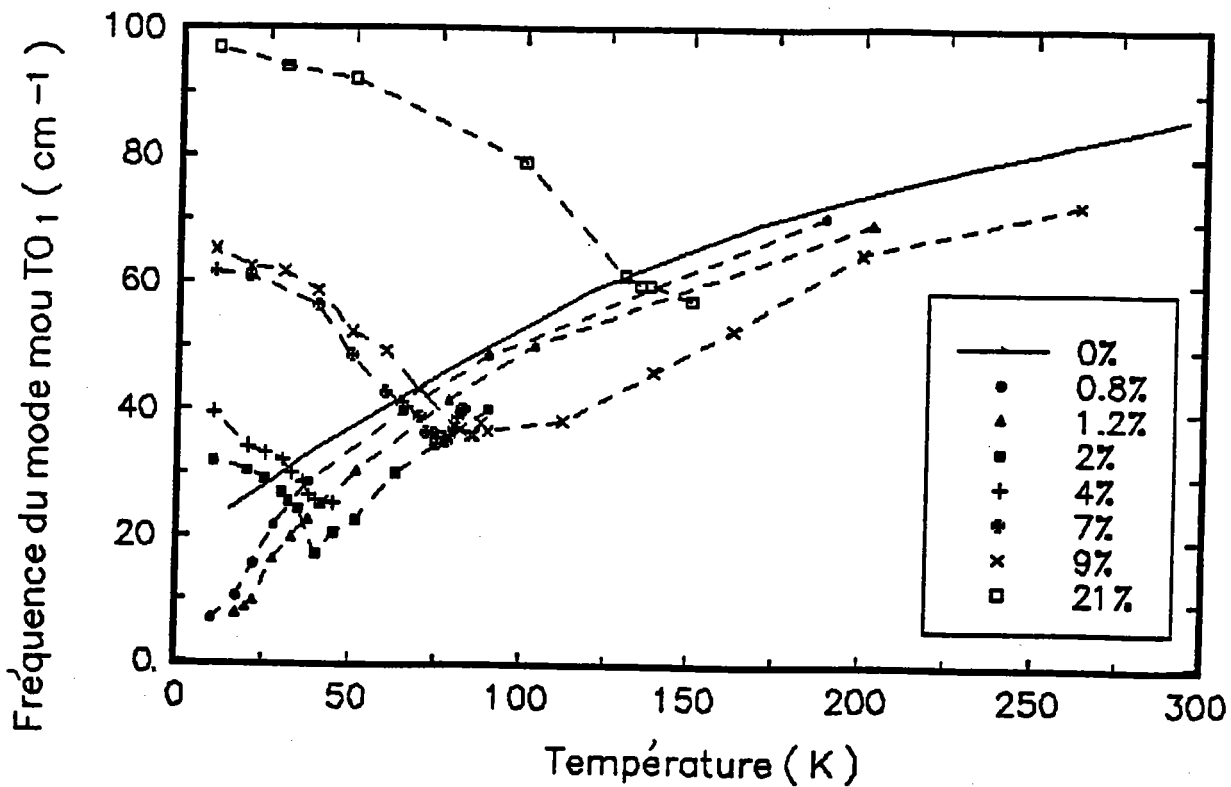


Figure 5. 10. a : Comportement en température de la fréquence du mode mou pour différentes concentrations de niobium.

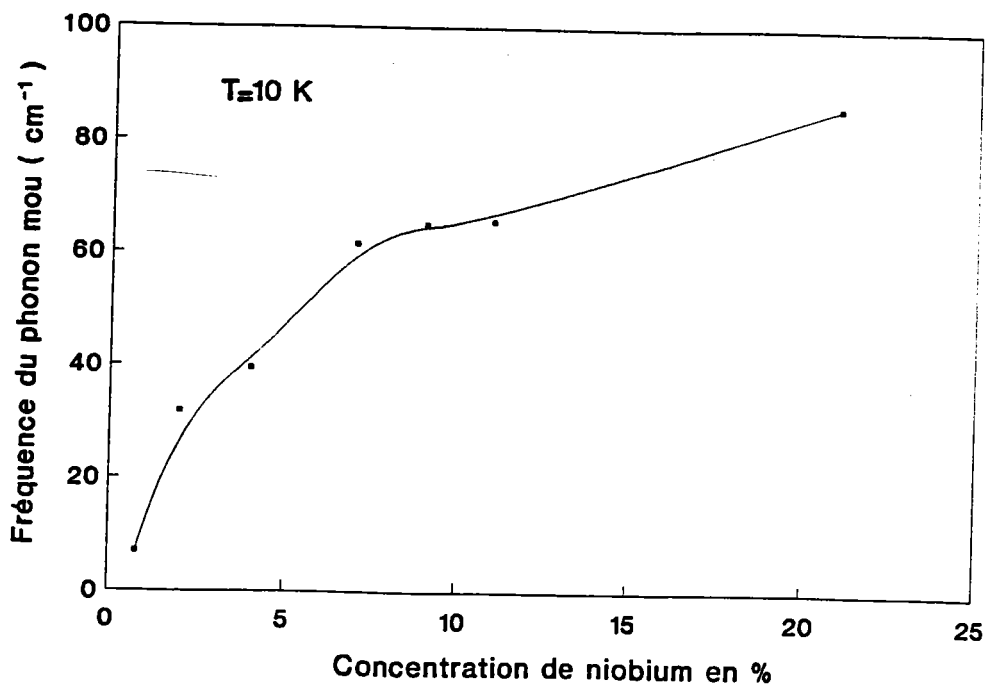


Figure 5.10. b : Variation de la fréquence du mode mou en fonction de la concentration de niobium pour  $T = 10$  K.

aux branches basse fréquence  $TO_1$  et TA, quel que soit le vecteur d'onde  $q$ . ii ) la branche  $\Delta$  ( $TO_2$ ) est plate dans toute la Z B, tandis que les branches  $\Delta$  ( $TO_4$ ) et  $\Delta$  ( $TO_3$ ) sont très peu dispersives en fonction de  $q$ . Ce qui peut expliquer la dépendance en température des largeurs de raies 2, 3 et 4 pour  $x = 0.02$  et  $0.076$  ( cf chap 3 / fig. 3.32 et chap 4 / fig. 4.17 ). D'autre part, la branche  $\Delta$  ( $TO_1$ ) est très dispersive, elle augmente rapidement avec le vecteur d'onde  $q$ . Cette forte dispersion peut expliquer l'apparition dans les spectres Raman de la raie 1 sous forme d'une bande large dans la phase cubique et la présence des densités d'état de phonons ( raie 2 et 4 ) à des températures supérieures à celle de l'apparition de la raie 1, puisqu'elles proviennent des branches plates ou très peu dispersives.

La figure 5.12 représente les courbes de dispersion TA et  $TO_1$  dans la direction  $\Delta$ , calculées pour différentes températures dans KTN avec  $x = 2\%$  et  $7.6\%$ . La température a un effet différent sur les deux branches TA et  $TO_1$  : la branche des phonons  $TO_1$  présente une forte dépendance en température principalement pour les faibles vecteurs d'onde. La variation de la fréquence des phonons avec la température diminue clairement lorsque  $q$  augmente et disparaît complètement au bord de zone. Par contre, l'effet de la température sur la branche TA apparaît dans toute la zone de Brillouin et augmente lorsque  $q$  augmente. Lorsque la température diminue les fréquences TA et  $TO_1$  à faible vecteur d'onde deviennent proches. La variation anormale de la branche TA quand la température décroît provient de l'amollissement important de la branche transverse optique, accompagnée d'un échange de vecteurs propres dû à leur anticroisement pour raison de symétrie ( Fontana et al 1993 ). Par conséquent, les anomalies observées dans le comportement en fonction de la température de  $\omega$  ( $S_1$ ) pour  $x = 2\%$  et  $7.6\%$  ( cf chap 2 / fig. 2.13 et 2.12 ), sont dues à l'interaction entre les branches TA et  $TO_1$ .

Des anomalies dans la dispersion de la branche TA ont été observées dans  $SrTiO_3$  (Vacher et al 1992),  $KTaO_3$  ( Axe et al 1970 ) et KTN ( Fontana et al 1984 et 1993 )

La dépendance en température du couplage anharmonique coeur - coquille  $K_{OB}(T)$ , le long des chaînes B - O - B ( B = Ta ou Nb ), est représentée sur la figure 5.13 pour différentes valeurs de  $x$ . On remarque que  $K_{OB}(T)$  varie en fonction de T et de  $x$  de la même façon que la fréquence du mode mou  $TO_1$  ( cf figure 5.10 ( a ) ). Pour une température donnée, l'augmentation de la concentration des ions Nb provoque une diminution de  $K_{OB}(T)$  dans la phase cubique et donc une augmentation de la polarisabilité non linéaire des ions oxygène dans la direction des ions (Ta ou Nb), qui est l'origine de l'amollissement du mode ferroélectrique. L'effet s'inverse dans la phase basse température.

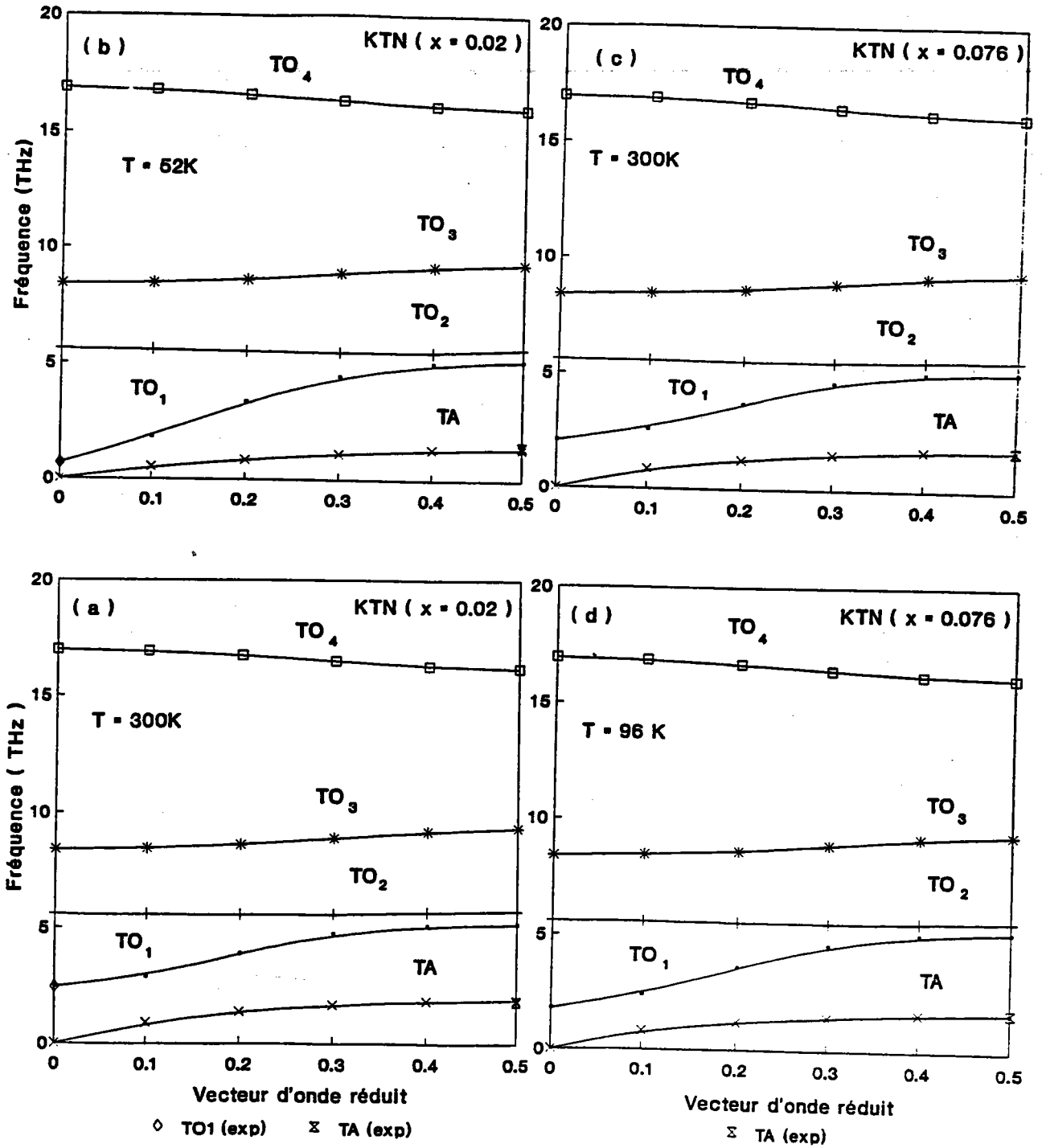


Figure 5.11 : Courbes de dispersion calculées, dans la direction de haute symétrie  $\Delta$  pour  $x = 2\%$  et  $7.6\%$ , pour les branches transverses TA, TO<sub>1</sub>, TO<sub>2</sub>, TO<sub>3</sub> et TO<sub>4</sub>.

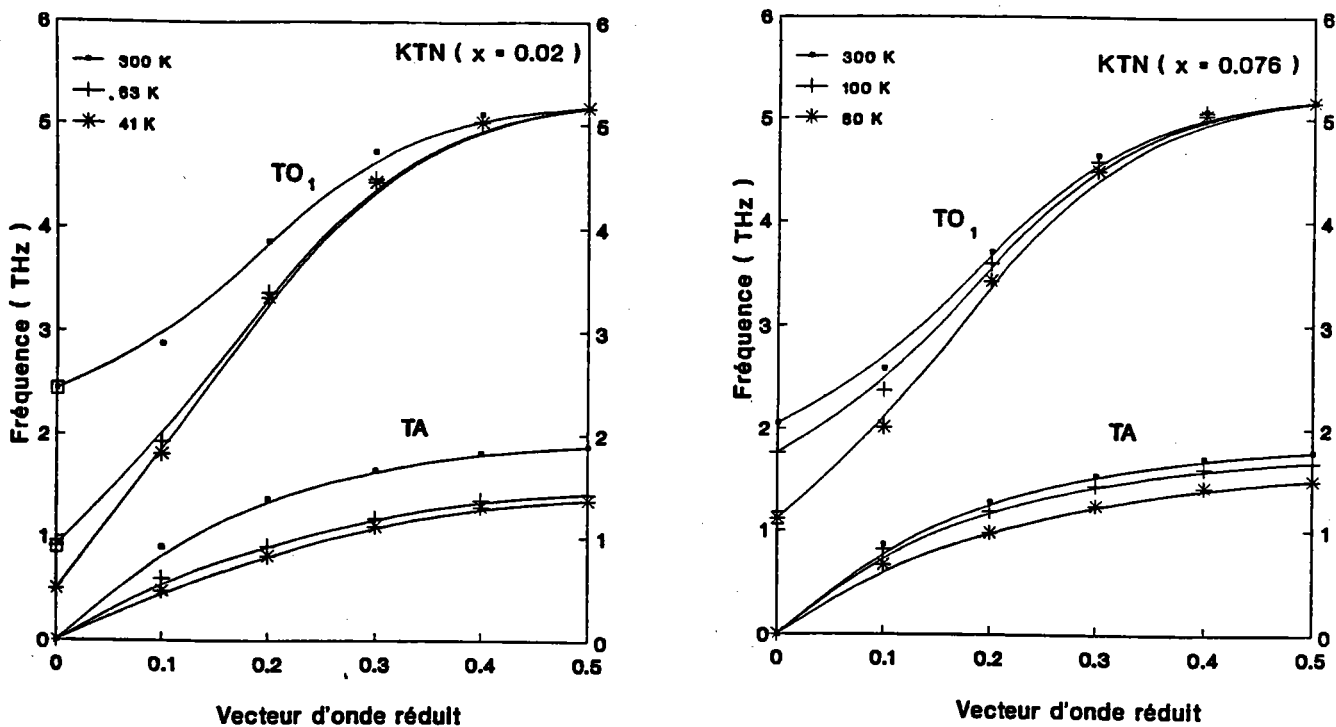


Figure 5.12 : Courbes de dispersion TA et  $TO_1$  dans la direction  $\Delta$ , calculées pour différentes températures dans KTN avec  $x = 2\%$  et  $7.6\%$ .

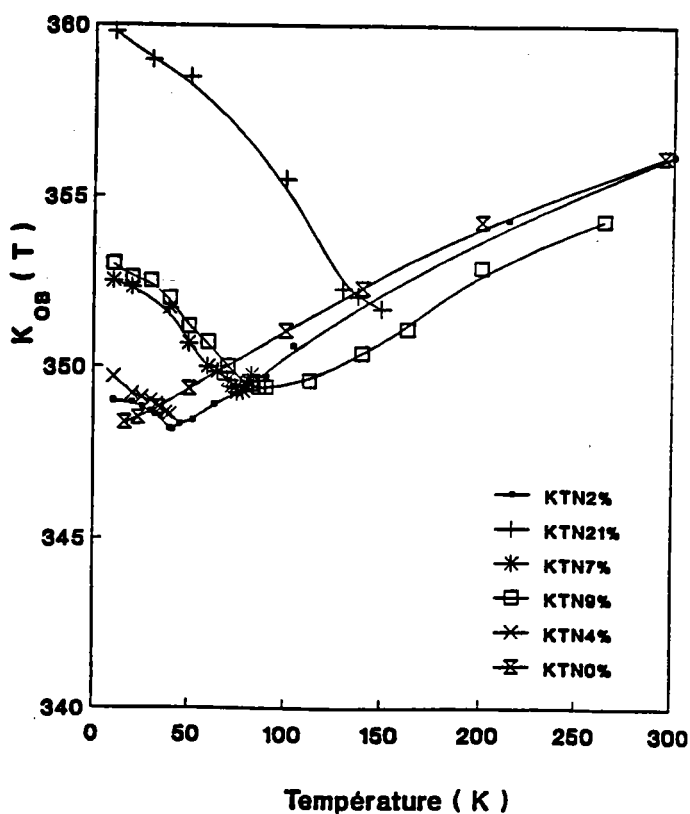
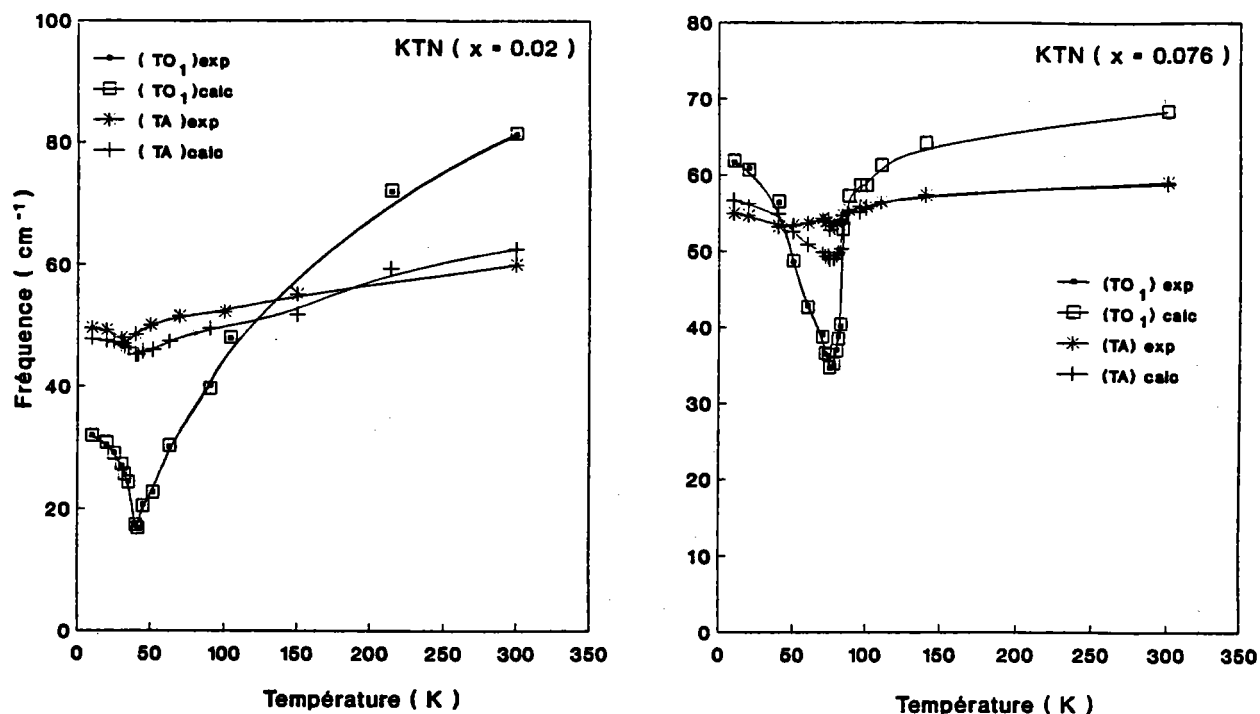


Figure 5.13 : Dépendance en température du paramètre  $K_{OB}$  ( T ) pour différentes valeurs de  $x$ .

Nous reportons sur la figure 5.14 la variation des fréquences du mode  $TO_1$  ( $q = 0$ ) et  $TA$  ( $q = 0.5$ ) calculées en fonction de  $T$  pour  $x = 2\%$  et  $7.6\%$ , où elles sont comparées aux résultats expérimentaux. On remarque que la dépendance en température de la fréquence du mode mou en  $q = 0$ , est parfaitement reproduite tandis qu'un léger désaccord pour la fréquence du mode  $TA(X)$  en  $q = 0.5$  peut être constaté.



**Figure 5.14 :** Variation des fréquences du mode  $TO_1$  ( $q = 0$ ) et  $TA$  ( $q = 0.5$ ) calculées en fonction de  $T$  pour  $x = 2\%$  et  $7.6\%$  (+ et  $\square$ ), comparées aux résultats expérimentaux ( $\bullet$  et  $*$ ).

### b) Intensité intégrée du mode mou en fonction de la concentration

Afin de pouvoir comparer l'intensité intégrée  $J(TO_1)$  du mode mou pour différentes concentrations, nous avons renormalisé les spectres Raman qui contribuent au calcul de  $J(TO_1)$  par rapport au mode  $TO_3$  situé à la fréquence  $278 \text{ cm}^{-1}$ .

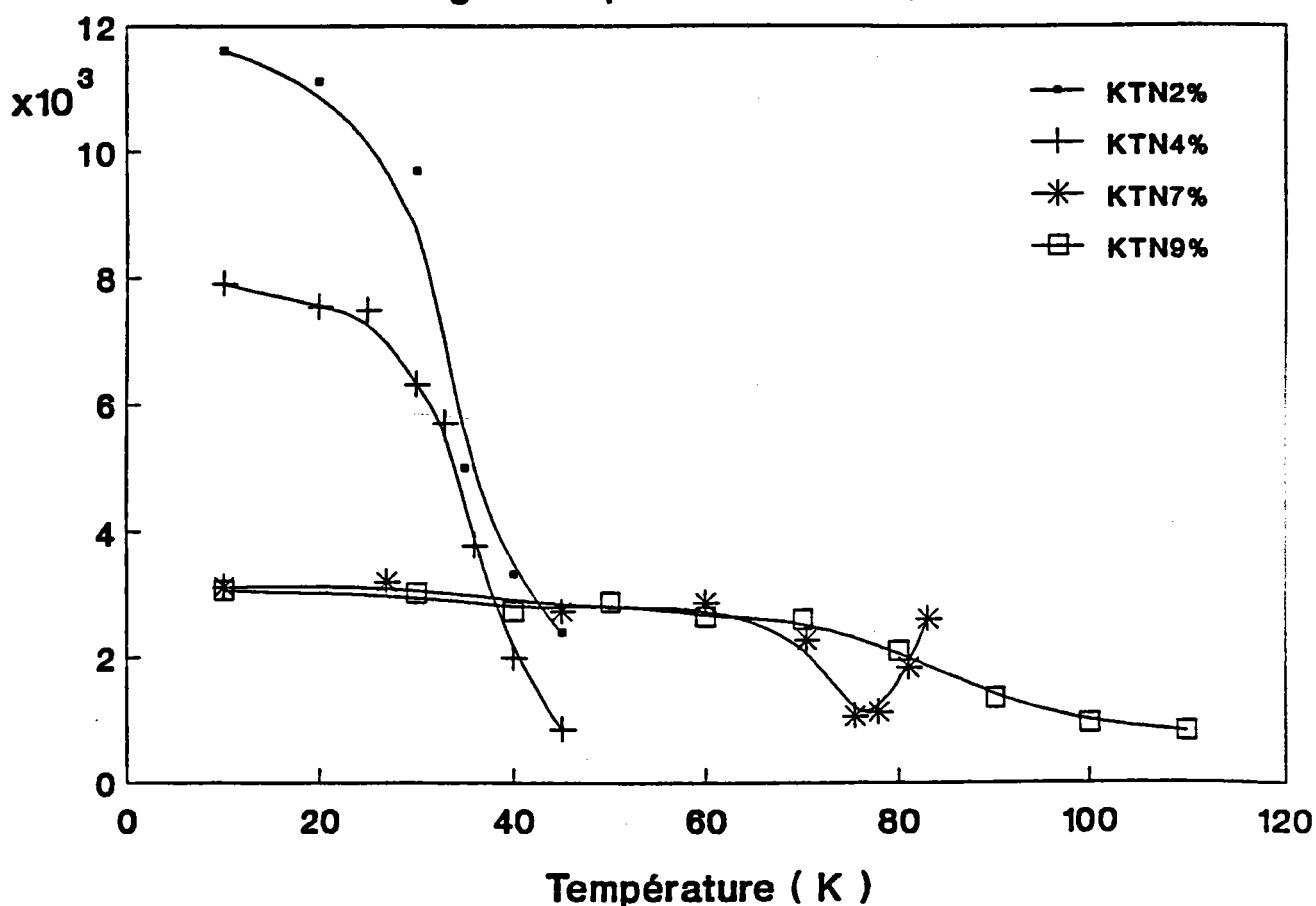
A chaque température, l'intensité du phonon  $TO_3$  dans KTN avec  $x = 0.02$  est prise comme une norme pour les raisons suivantes : i) la fréquence du mode  $TO_3$  est indépendante de la température et de la concentration  $x$  de Nb. ii) le phonon  $TO_3$

correspond à la vibration en opposition des oxygènes sans faire intervenir les ions Nb.  
 iii ) le phonon  $TO_3$  est peu polaire et le comportement en température de son intensité intégrée  $J(TO_3)$  est indépendant de  $x$ . Par conséquent, le phonon  $TO_3$  est indépendant de la concentration de Nb et son intensité doit être constante quel que soit  $x$ .

Pour le calcul de  $J(TO_1)$ , nous avons choisi tout d'abord les spectres globaux enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales ( même puissance du laser et mêmes fentes ). Pour chaque température, nous avons normalisé les spectres de KTN avec  $x = 4\%$ ,  $7.6\%$  et  $9\%$  par rapport aux spectres de KTN ( $x = 2\%$ ) de telle sorte que l'intensité de  $TO_3$  dans les systèmes KTN soit la même. Une fois que le facteur de normalisation est trouvé pour chaque  $x$ , on multiplie le spectre correspondant par ce facteur, puis on calcule  $J(TO_1)$  en utilisant toujours la même procédure.

Sur la figure 5.15, nous représentons  $J(TO_1)$  en fonction de  $T$  et de  $x$ . La dépendance de l'intensité intégrée du mode  $TO_1$  en fonction de  $x$  nécessite de distinguer les concentrations diluées ( $x \leq 4\%$ ) des concentrations plus élevées ( $x > 4\%$ ).

**Intensité intégrée du phonon mou (u.a)**



**Figure 5.15 :** Représentation de l'intensité intégrée du mode mou ( $TO_1$ ) en fonction de la température et de la concentration de niobium ( $x = 2\%$ ,  $4\%$ ,  $7.6\%$  et  $9\%$ ).

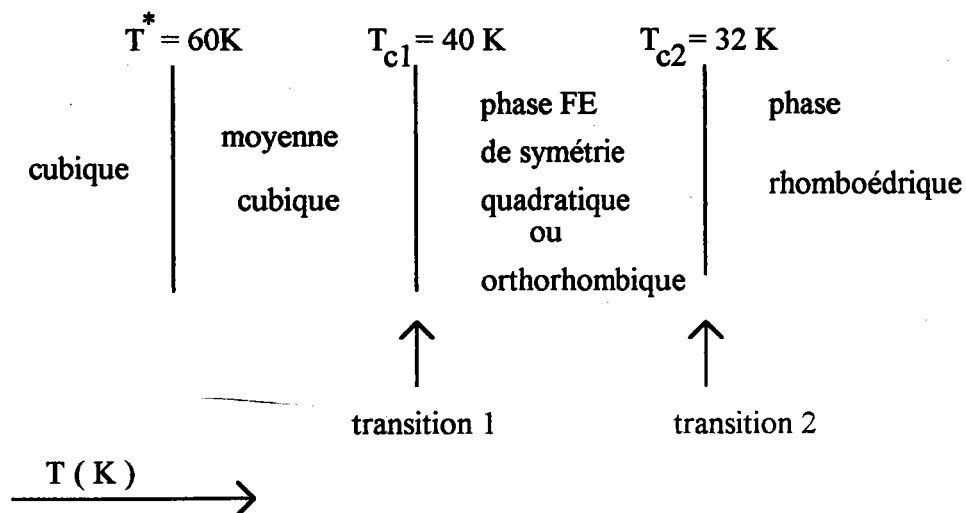
### 3 ) Interprétation des résultats en fonction de x

Il s'agit à présent, d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur les différents échantillons KTN et d'établir le lien avec le mécanisme des transitions de phase.

Vu le comportement en fonction de x de l'intensité intégrée du mode basse fréquence ( figures 5.2 à 5.5 ), qui donne des indications de la taille moyenne du cluster par rapport au volume total du cristal, nous suggérons deux images possibles à considérer selon la concentration en défaut ( Nb ). Nos résultats sont interprétés en terme de clusters polarisés ( îlots ferroélectriques ) autour de l'impureté. Chaque niobium décentré, crée un nuage limité de polarisation autour de lui. Ce nuage est formé par les sites Ta les plus proches voisins.

#### a ) Concentration diluée

On rappelle que nous avons défini quatre domaines de température différents pour  $x = 0.02$  ( cf chapitre 4 ), que nous pouvons résumer comme suit :



Le composé KTN dopé avec 2 % de Nb est dilué; les cellules contenant l'impureté ( Nb ) sont très loin les unes des autres. La distance moyenne entre les ions niobium les plus proches voisins est de 4 à 5 cellules unitaires. A très haute température (  $T > T^* = 60 \text{ K}$  ), les ions niobium Nb et de tantale Ta les plus proches se trouvent dans un environnement semblable et ont une symétrie locale identique. Tous les dipôles sont distribués aléatoirement de telle sorte que la polarisation globale est nulle. Aucune direction n'est privilégiée dans ce cristal. Par conséquent, le cristal se trouve dans une



phase cubique non polaire caractérisée par un spectre Raman typique du second ordre. Lorsque la température diminue ( $T_1 = 40\text{K} < T \leq T^* = 60\text{K}$ ), les ions Nb effectuent des mouvements relaxationnels autour de leur position d'équilibre et créent des amas polaires autour d'eux ( "clusters" ) en polarisant les ions Ta les plus proches. Les ions Ta qui ne sont pas inclus dans ce nuage de polarisation restent en symétrie cubique ( Rod et al 1988). Cette rupture dynamique de symétrie, active tous les phonons cubiques sous forme de densités d'état de phonons, révélées par l'apparition des raies 1, 2 et 4 dans les spectres Raman. Les densités d'état de phonons proviennent essentiellement du désordre induit par les ions  $\text{Nb}^{5+}$ . Le système se trouve dans une phase cubique désordonnée révélée par l'existence de la diffusion quasi-élastique dans les spectres Raman due à la relaxation intracluster. Ces clusters correspondent à la nucléation d'une phase polaire dans la phase haute température moyennement cubique.

Dans le 3<sup>ème</sup> domaine de température (  $31 < T \leq 40\text{K}$  ), lorsque la température continue à s'abaisser, la corrélation entre les relaxations, via la chaîne du mode mou O - Ta - O - Nb - O, est importante. La dimension des îlots ferroélectriques de symétrie non cubique augmente. Ces effets, peuvent expliquer l'augmentation rapide des intensités intégrées de la diffusion quasi-élastique et de toutes les raies du premier ordre correspondant aux phonons optiques en centre de zone. L'ordre polaire à longue distance s'établit dans la phase ferroélectrique.

Quand la température s'approche de  $T_{c2} \sim 31\text{K}$ , l'interaction Nb - Nb et la taille des clusters augmentent davantage, ce qui provoque d'une part, une forte croissance de toutes les intensités intégrées des phonons du 1<sup>er</sup> ordre et par suite, un ralentissement du mouvement de relaxation intracluster, révélé par le maximum de  $J(\text{QE})$  à 31 K. La corrélation à longue portée augmente.

Dans la phase rhomboédrique (  $T < T_{c2}$  ), lorsque  $T$  décroît, les clusters augmentent de plus en plus en taille. En raison de la grande distance entre les deux premiers ions Nb voisins, la dimension des clusters, peut être étendue à une longue distance, comme l'indique la continuité de l'augmentation de  $J(\text{TO}_1)$  et du signal SHG pour  $x = 0.02$ . De grands clusters qui ont la propriété d'être anisotropes ( comme le montre l'étude en fonction de la température et de la polarisation de la diffusion Raman ( cf chap 4 )) occupent seulement une fraction de volume de l'échantillon ( voir aussi chapitre 6 ) et ont la possibilité d'occuper davantage de l'espace. Ce résultat diffère de la conclusion de Van der Klink et al ( 1986 ) et de Kleemann et al ( 1985 ), qui ont suggéré l'existence d'une seule transition de phase dans KTN (  $x = 0.02$  ) avec un seul cluster macroscopique dans la phase rhomboédrique. A basse température, la corrélation entre les clusters augmente encore et bloque le mouvement relaxationnel des ions Nb dans une position décentrée.

La phase rhomboédrique est caractérisée par un ordre collectif entre les amas ferroélectriques, qui donne lieu à un ordre polaire à longue distance, qui continue à augmenter quand  $T$  diminue jusqu'à 10 K. Nous pouvons schématiser le processus de "clustering" dipolaire graduel comme l'indique la figure 5.16.

### **b ) Concentration intermédiaire ( $x > 4 \%$ )**

Le nombre de défauts ( $N_b$ ) est plus grand. Les clusters autour de ces défauts sont de petites dimensions. La distance moyenne séparant les ions niobium les plus proches voisins est de 2 à 3 cellules unitaires. La séparation entre les impuretés est plus faible que dans le cas dilué; donc l'interaction entre les dipôles d'impureté ( $Nb - Nb$ ) se fait à plus haute température. Les phénomènes liés à la nucléation et à la relaxation d'îlots FE apparaissent à des températures plus élevées et par suite, la transition vers une phase ferroélectrique se produit aussi à des températures élevées. Lorsque la température décroît, la taille des clusters augmente mais elle est limitée par le nombre de clusters. Des domaines ferroélectriques de dimension constante occupent rapidement tout le volume du cristal. L'ordre polaire ferroélectrique à très longue distance est atteint contrairement au cas dilué. Ceci peut expliquer pourquoi  $J(TO_1)$  continue à augmenter à très basse température dans KTN  $x = 2 \%$  alors qu'elle a une valeur constante dans KTN  $x = 7.6 \%$ ,  $9 \%$  et  $11 \%$ . La situation peut être schématisée de la manière indiquée sur la figure 5.17.

De cette comparaison entre les concentrations diluées et intermédiaires, on peut déduire que l'évolution de  $J(TO_1)$  en fonction de  $T$  et de  $x$  est connectée au nombre de clusters polarisés : dans le cas dilué, les clusters sont éloignés les uns des autres et leur taille continue à augmenter progressivement. Pour  $x > 4 \%$ , le nombre de clusters est grand de telle sorte que la croissance de la dimension de chaque clusters est limitée.

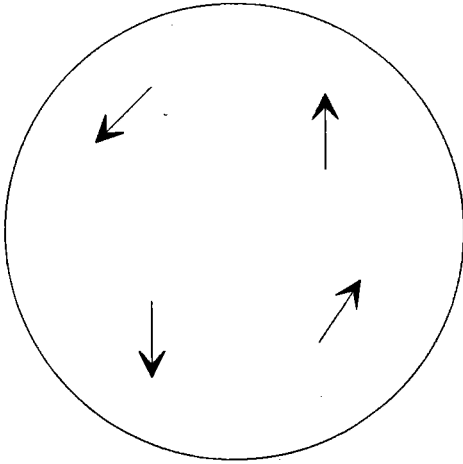
La distinction entre les deux cas limites de concentration, peut expliquer, en plus du comportement de  $J(TO_1)$ , l'évolution de la fréquence du mode mou  $\omega$  en fonction de  $x$ . Pour  $T$  fixe, si  $x$  est grand la fréquence du mode mou diminue et la longueur de corrélation augmente. Ceci est valable à des températures élevées.

A haute température et pour  $T$  fixe, quand  $x$  augmente la polarisabilité non linéaire des ions oxygène augmente, la fréquence du phonon décroît et son amplitude de vibration augmente favorisant la corrélation. Donc on s'attend à ce que  $J(TO_1)$  pour le cas diluée soit inférieur à  $J(TO_1)$  pour le cas concentré lorsque  $T > T_c$  ( $T_c$  est la température de transition vers la phase R). A basse température ( $T < T_c$ ), l'ordre polaire est à longue portée. Quand  $x$  croît, de grands clusters s'installent, l'amplitude de vibration phononique est faible et la fréquence du mode mou est plus grande. Si le nombre de clusters actifs est important, chaque îlots est limité en taille et on s'attend à ce que  $J(TO_1)$  pour le cas

dilué soit supérieur à  $J ( TO_1 )$  pour le cas concentré. Cette description permet d'expliquer les résultats de la figure 5.15 en dessous et au dessus de  $T_c$ .

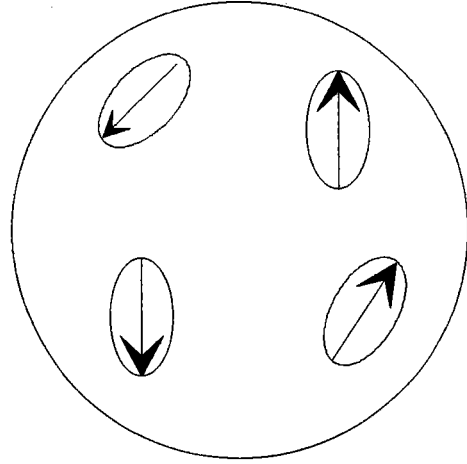
$X = 2 \%$

$T > T^* = 60 \text{ K}$



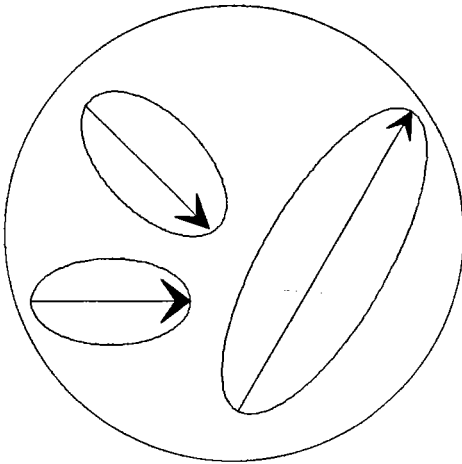
Phase cubique  
orientation aléatoire  
des dipôles ( $P = 0$ )

$T = 40 \text{ K} < T < T^* = 60 \text{ K}$



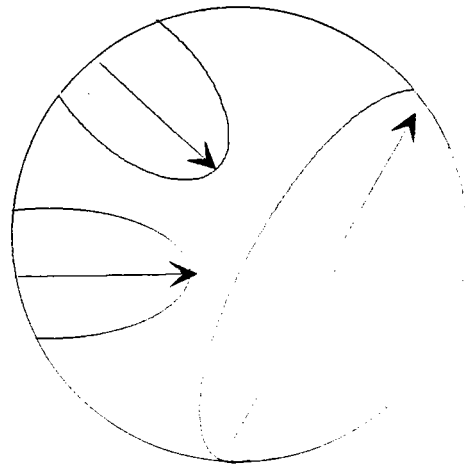
Phase moyennement cubique  
orientation aléatoire des clusters  
de petites dimensions ( $P = 0$ )

$32 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$



Phase ferroélectrique  
domaines dipolaire  
( $P \neq 0$ )

$T < 32 \text{ K}$

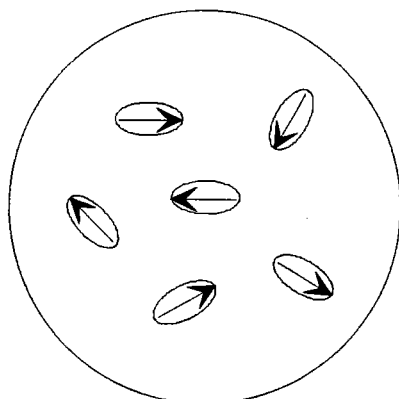


Phase rhomboédrique (FE)  
blocage de la relaxation

Figure 5.16 : Processus "clustering" dipolaire graduel dans KTN ( $x = 0,02$ )

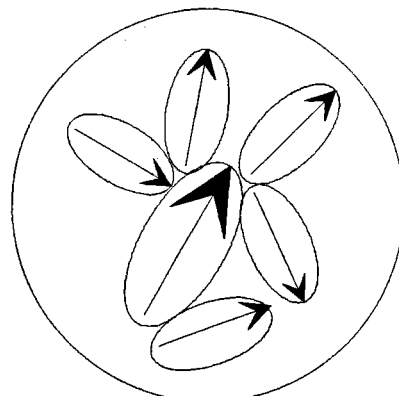
$X > 4 \%$

$T \gg T_c$



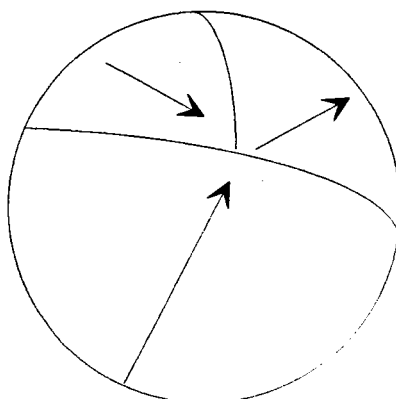
Phase cubique ( $P = 0$ )  
clusters de petite dimension

$T \rightarrow T_c$



Phase FE ( $P \neq 0$ )  
blocage au niveau de  
la taille des clusters  
et de leur relaxation

$T = 10 \text{ K}$



Phase rhomboédrique (FE)

Figure 5.17 : Processus "clustering" dipolaire graduel pour les concentrations intermédiaires

**CHAPITRE - 6 -**

**ETUDE DES SPECTRES RAMAN EN FONCTION  
DU CHAMP ELECTRIQUE ET DE LA  
CONCENTRATION**

## Introduction

Dans le but de comprendre et d'interpréter l'origine physique des phénomènes observés dans l'étude des échantillons  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( observation des raies additionnelles dans la phase cubique et évolution des intensités intégrées en fonction de la température ), nous avons effectué des mesures Raman complémentaires sous champ électrique continu, dans une large gamme de température, pour  $x = 0.02$  et  $x = 0.076$ . Les résultats seront analysés en fonction de la valeur du champ électrique  $E$  et de la concentration de niobium  $x$ . Afin d'illustrer les observations expérimentales et suivre l'évolution de la diffusion quasi-élastique et des raies supplémentaires en fonction de  $E$  et de  $x$ , nous avons calculé les intensités intégrées de ces diffusions, pour  $x = 2\%$  et  $7.6\%$ , en procédant de la même façon qu'auparavant ( cf chap 3 ). Cette étude a pour but principal la vérification et la confirmation des hypothèses avancées dans les chapitres précédents.

Le champ électrique  $E$  est appliqué suivant l'axe  $y$  ( figure 6.1 ). Les spectres avec et sans  $E$ , sont enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales.

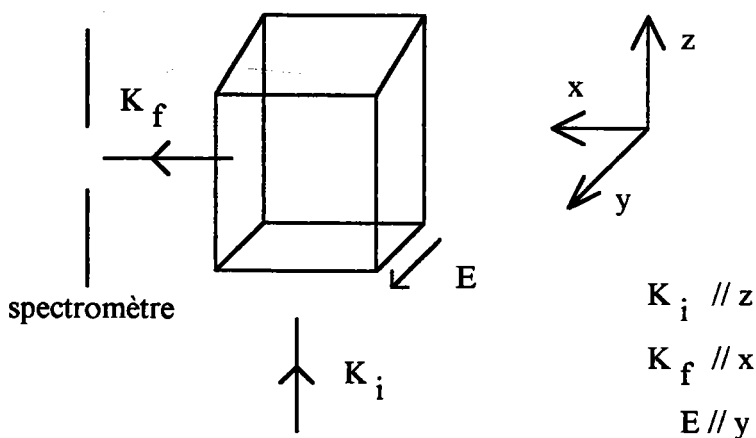


Figure 6.1

## A . $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ( $x = 0.02$ )

Nous rappelons que sans champ électrique, le composé KTN avec  $x = 0.02$ , présente deux transitions de phases structurales cubique - intermédiaire et intermédiaire -rhomboédrique respectivement à  $T_{c1} \sim 40$  K et  $T_{c2} \sim 32$  K ( cf chap 4 ). Nous avons également défini les domaines de température, où existent les phénomènes prétransitionnels ( cf chapitre 4 ):

	60K		40K	32K	
phase	cubique PE	moyennement cubique PE	intermédiaire ferroélectrique	rhomboédrique ferroélectrique	
spectre Raman	raies du second ordre	densité d'état de phonons + raies du second ordre + diffusion quasi - élastique	raies du premier ordre + diffusion quasi-élastique	raies du premier ordre + diffusion quasi-élastique	
		↑ phénomènes prétransitionnels	↑ existence de $\text{TO}_3$ , existence du signal SHG, anomalies de $J(\text{QE})$ et $J(1a+1b)$	↑ maximum de $J(\text{QE})$ et de $\epsilon'$	

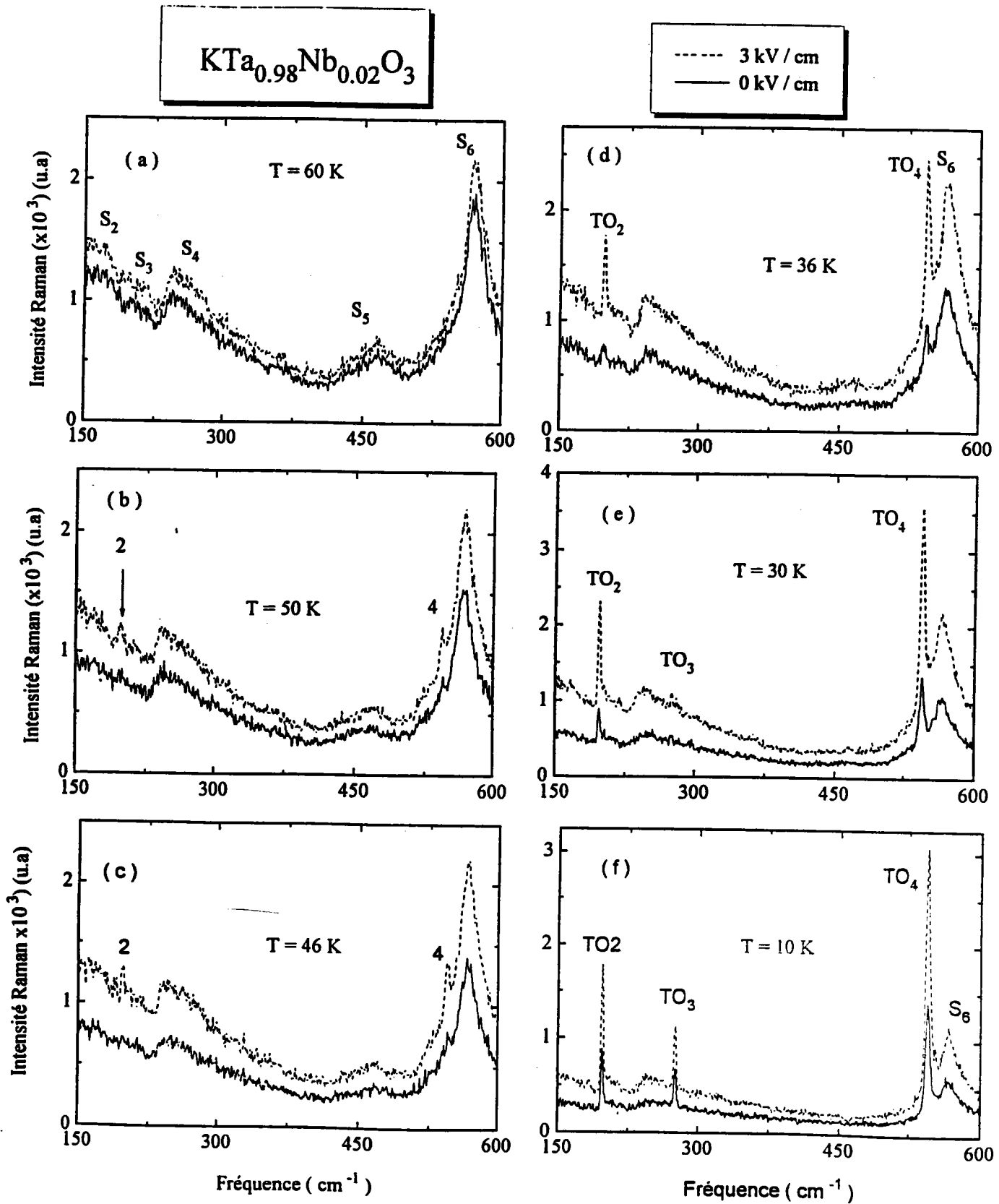
### A . 1 . Description des spectres Raman en fonction du champ électrique

#### 1 ) modes haute fréquence

Nous représentons sur la figure 6.2, des spectres enregistrés avec et sans champ électrique pour différentes températures. Les mesures de ces spectres, ont été réalisées dans la géométrie de polarisation  $z(y)y_x$ , avec des fentes égales à  $200 / 400 / 200 \mu\text{m}$ .

Les spectres montrent que E a un effet à la fois qualitatif et quantitatif sur les raies supplémentaires notées 2 et 4 entre 60 et 30 K et ne fait pas apparaître la raie 3, située au voisinage de  $278 \text{ cm}^{-1}$  à des températures plus élevées. A basse température en dessous de 30K, E agit seulement sur l'intensité des raies 2, 3 et 4. E n'a aucun effet sur la fréquence de ces modes quelle que soit la température.





**Figure 6.2 :** Spectres Raman haute fréquence, mesurés avec et sans champ électrique ( $E = 0$  et  $3$  kV / cm), pour différentes températures dans le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

## 2 ) Spectres basse fréquence

Afin d'illustrer l'effet de  $E$  sur le mode mou et la diffusion quasi-élastique, nous reportons sur les figures 6.3 et 6.4, les spectres basse fréquence pour différentes valeurs de  $E$  ( $0 \text{ kVcm}^{-1}$ ,  $2 \text{ kV cm}^{-1}$  et  $3 \text{ kV cm}^{-1}$ ). Les fentes utilisées pour ces mesures sont  $70 / 200 / 200 \text{ }\mu\text{m}$ .

A haute température ( $T = 55 \text{ K}$ ), l'effet de  $E$  se manifeste par l'apparition d'une raie notée  $F_1$  à très basse fréquence, en dessous de la raie  $1b$ . La fréquence et l'intensité de cette raie dépendent de  $E$ . L'effet qualitatif de  $E$  est remarquable dans la région basse fréquence ( $\omega < 50 \text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre sans  $E$ , ne montre que deux bandes larges  $1a$  et  $1b$  en dessous de la raie  $S_1$  pour  $T > 32 \text{ K}$ . Lorsqu'on applique un champ, il apparaît un pic moins large que  $1a$  et  $1b$ , noté  $F_1$  et ceci à partir de  $55 \text{ K}$ . Entre  $60$  et  $40 \text{ K}$ , la comparaison entre les spectres à champ nul et avec champ, montre qu'ils n'ont pas la même forme et que les structures basse fréquence ( $F_1$ ,  $F'_1$ ,  $1a$  et  $1b$ ), n'apparaissent pas aux mêmes fréquences. L'intensité de l'épaule  $F'_1$  augmente lorsque  $E$  croît, mais sa fréquence reste constante. Sur l'ensemble des spectres, on remarque que  $E$  a davantage d'effet sur les raies basse fréquence particulièrement la raie  $F_1$ , que sur la diffusion quasi-élastique.

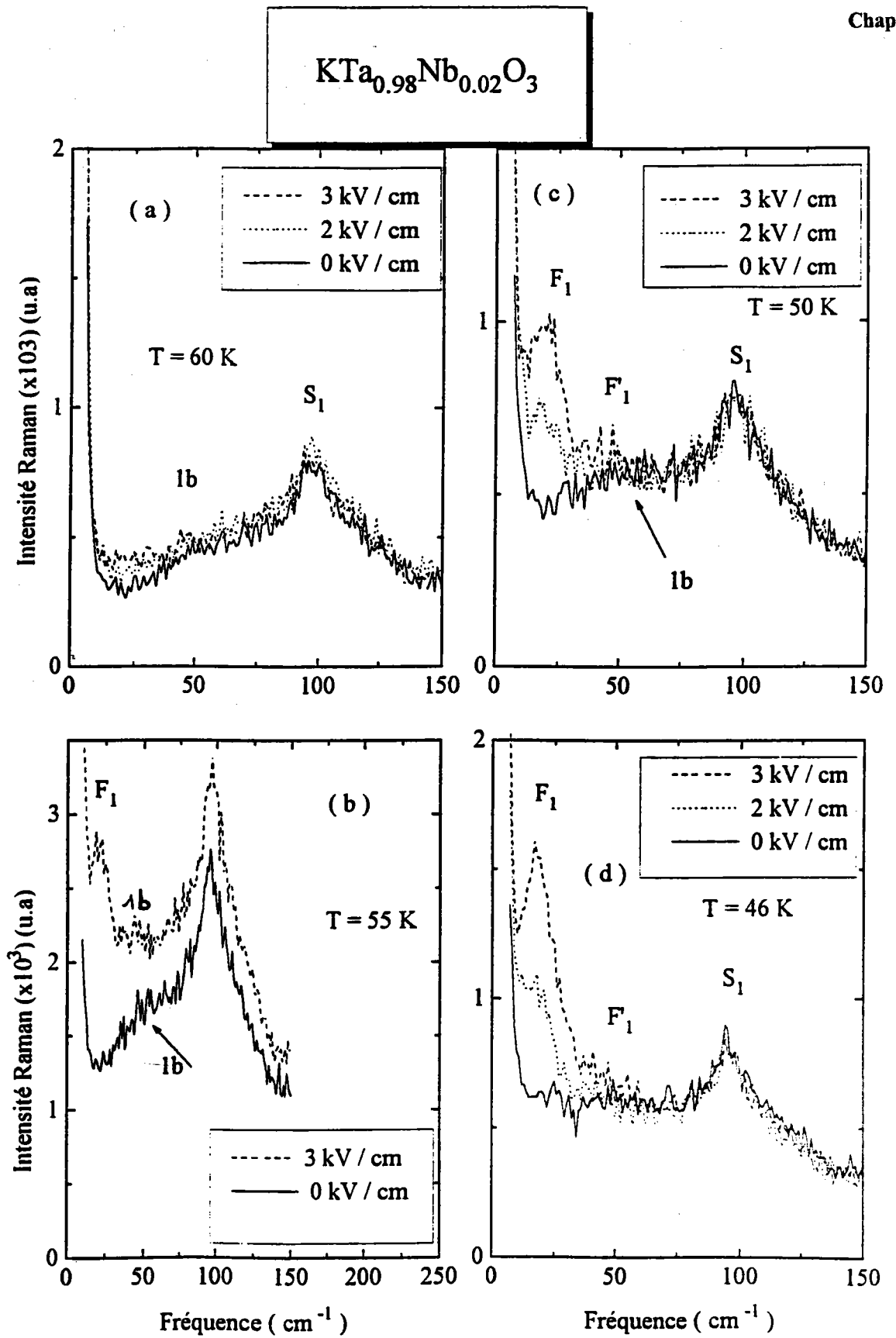
### A . 2 . Analyse des résultats en fonction du champ électrique

#### a ) fréquence et largeur des raies basse fréquence

Dans la suite, on note  $\omega_0$ ,  $L_0$  et  $J_0$  respectivement la fréquence, la largeur et l'intensité intégrée calculées à champ nul. Lorsqu'on applique un champ électrique on adopte la notation suivante  $\omega_E$ ,  $L_E$  et  $J_E$ . Pour différentes valeurs de  $E$ , l'évolution en fonction de la température, des fréquences et des largeurs des raies basse fréquence, sont reportées sur la figure 6.5.

- Au dessus de  $40 \text{ K}$  ( $40\text{K} < T < 60\text{K}$ ),  $\omega_0$  ( $1a$ ) et  $\omega_0$  ( $1b$ ) sont supérieures à  $\omega_E$  ( $F_1$ ) et  $\omega_E$  ( $F'_1$ ); même observation pour les largeurs ( $L_0 > L_E$ ). D'autre part,  $\omega_E$  ( $F_1$ ) et  $L_E$  ( $F_1$ ) sont proches respectivement des valeurs de la fréquence et de l'amortissement du mode mou  $TO_1$  détectées dans les mesures hyper - Raman ( cf chap 4 / figure 4.13 ).

- En dessous de  $40 \text{ K}$ , les raies  $1a$  et  $F_1$  ont la même origine physique et correspondent au mode mou  $TO_1$ .  $\omega$  ( $F_1$ ) augmente quand  $E$  augmente, alors que  $\omega$  ( $F'_1$ ) est indépendante du champ électrique : à basse température, la force électrostatique générée par  $E$  s'oppose aux forces de rappels élastiques entraînant un durcissement du mode mou. A haute température, l'agitation thermique devient supérieure aux forces induites par  $E$ , rendant leur effet négligeable:  $\omega$  ( $F_1$ ) ne dépend pas de  $E$ .



**Figure 6.3 :** Spectres Raman basse fréquence, mesurés en fonction de la température, pour différentes valeurs du champ électrique ( $E = 0, 2$  et  $3\text{ kV/cm}$ ) dans le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

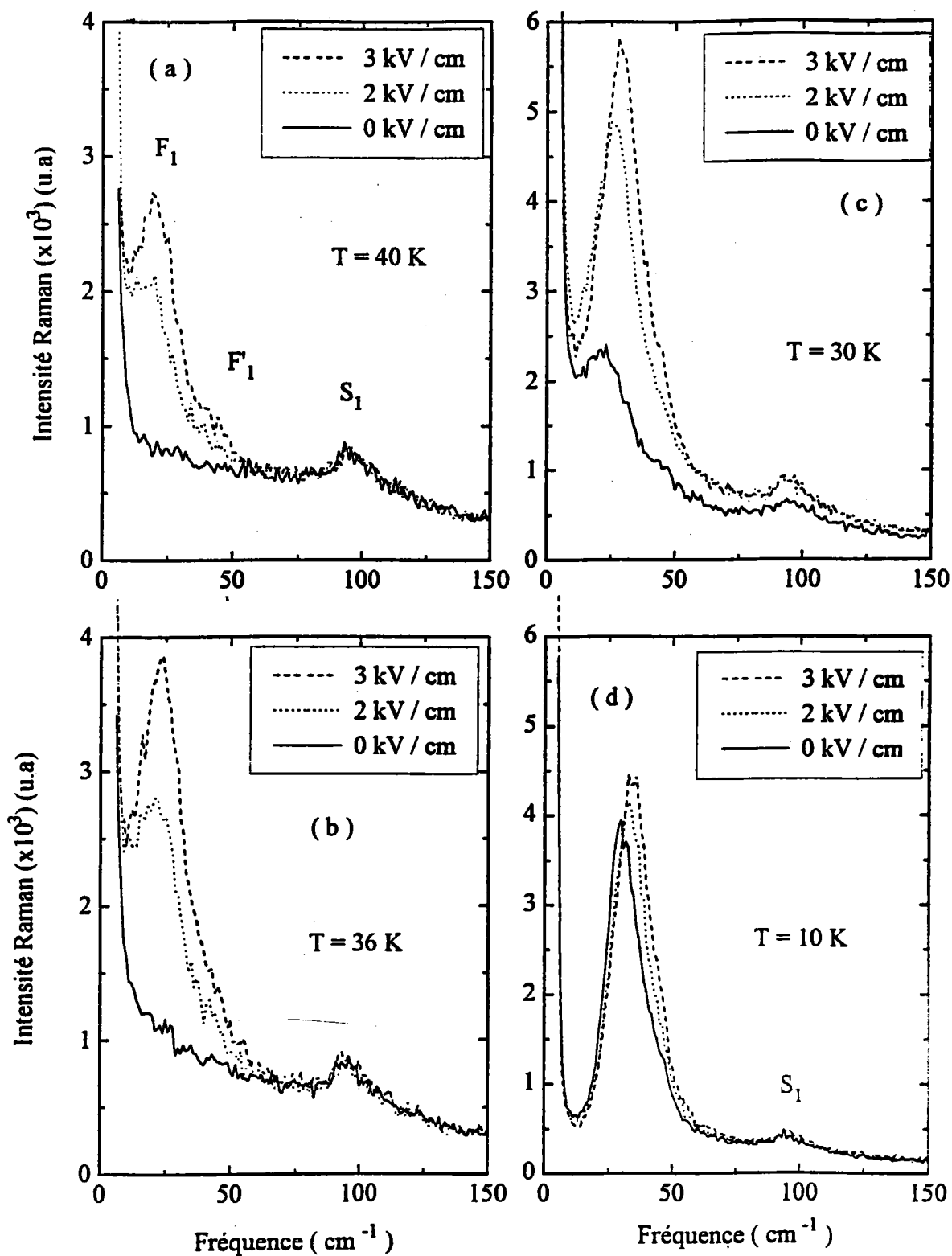
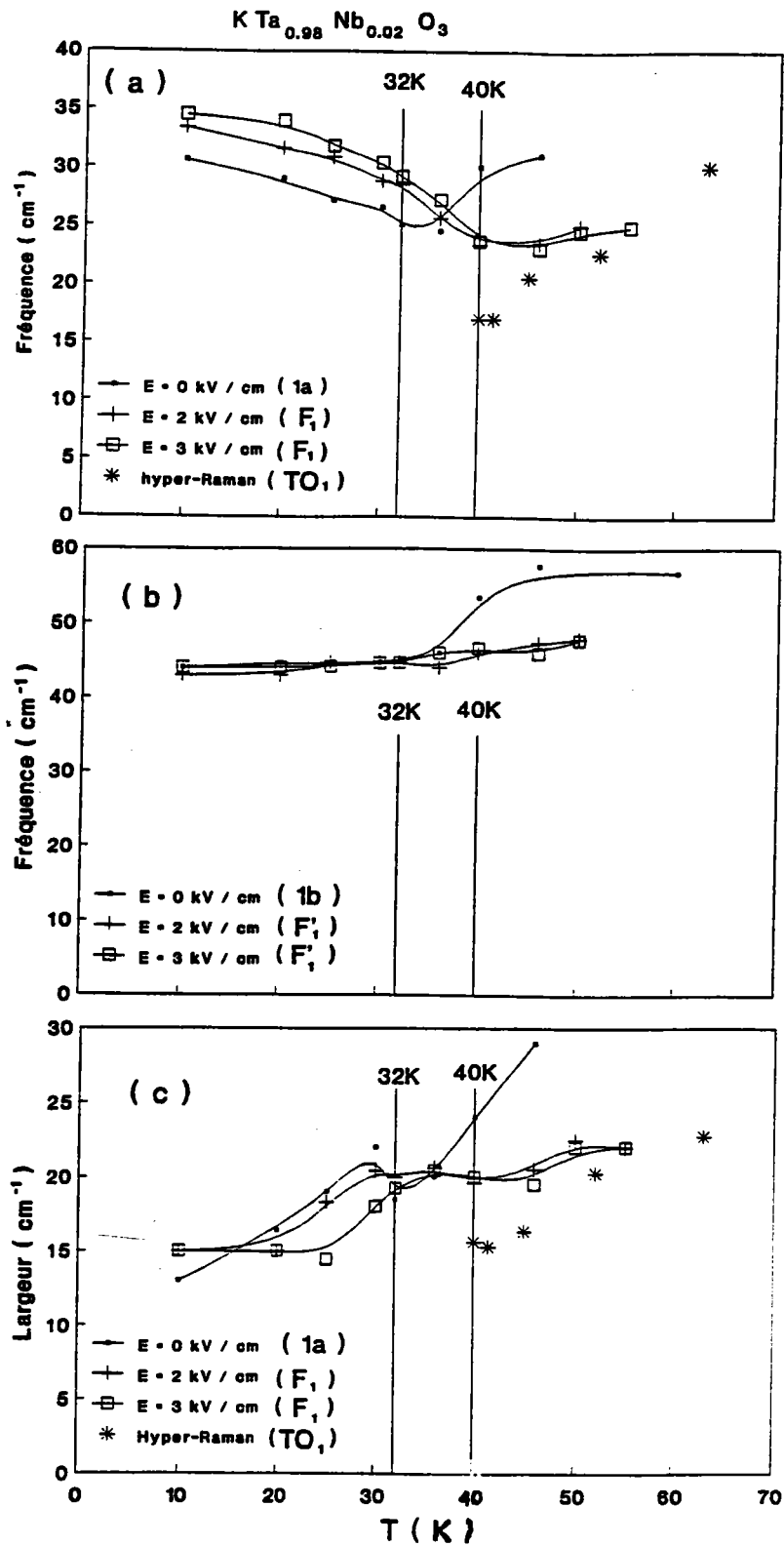


Figure 6.4 : Spectres Raman basse fréquence, mesurés en fonction de la température, pour différentes valeurs du champ électrique ( $E = 0, 2$  et  $3 \text{ kV/cm}$ ) dans le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .



**Figure 6.5 :** Evolution en fonction de la température des fréquences des modes Raman basse fréquence 1a,  $F_1$  ( a ), 1b,  $F_1'$  ( b ) et de la largeur des raies 1a et  $F_1$  ( c ), pour différentes valeurs du champ électrique ( $E = 0, 2$  et  $3 \text{ kV/cm}$ ) dans le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ . A titre de comparaison, la fréquence ( a ) et l'amortissement ( b ) du mode mou hyper-Raman à champ nul sont aussi représentés.

- En dessous de 40 K, l'effet de E sur les raies basse fréquence,  $F_1$  et  $F'_1$ , s'accroît davantage : on note une amplification de l'intensité Raman sous champ.

- La comparaison entre les valeurs de  $\omega$  et L des raies basse fréquence 1a, 1b,  $F_1$  et  $F'_1$  calculées avec et sans champ, les résultats hyper Raman et l'analogie avec la comparaison effectuée dans  $\text{KTaO}_3$ , entre la fréquence du mode mou FE déduite des mesures hyper - Raman ( Vogt et Uwe 1984 / chap 1 / fig. 1.9 ) et des mesures Raman induites par E ( Fleury et Worlock 1968 / chap1 / fig 1.7.a ), notée respectivement  $\omega_{\text{HR}}(\text{TO}_1)$  et  $\omega_{\text{RE}}(\text{TO}_1)$ , montrent que : i )  $\omega_{\text{HR}}(\text{TO}_1) \sim \omega_{\text{RE}}(\text{TO}_1)$  pour  $T \geq 55 \text{ K}$  avec  $\omega_{\text{RE}}(\text{TO}_1)$  indépendante de E. ii )  $\omega_{\text{HR}}(\text{TO}_1) < \omega_{\text{RE}}(\text{TO}_1)$  pour  $T < 55 \text{ K}$  avec  $\omega_{\text{RE}}(\text{TO}_1)$  croît avec E.

On peut conclure que : 1 ) les structures  $F_1$  et  $F'_1$  observées au dessus de 40 K (  $40 \text{ K} < T \leq 55 \text{ K}$  ), lorsqu'on applique un champ, sont attribuées aux raies du 1<sup>er</sup> ordre, correspondant au mode mou activées par E. 2 ) les raies 1a et 1b ne peuvent être attribuées qu'aux densités d'état de phonons, comme il a été suggéré précédemment.

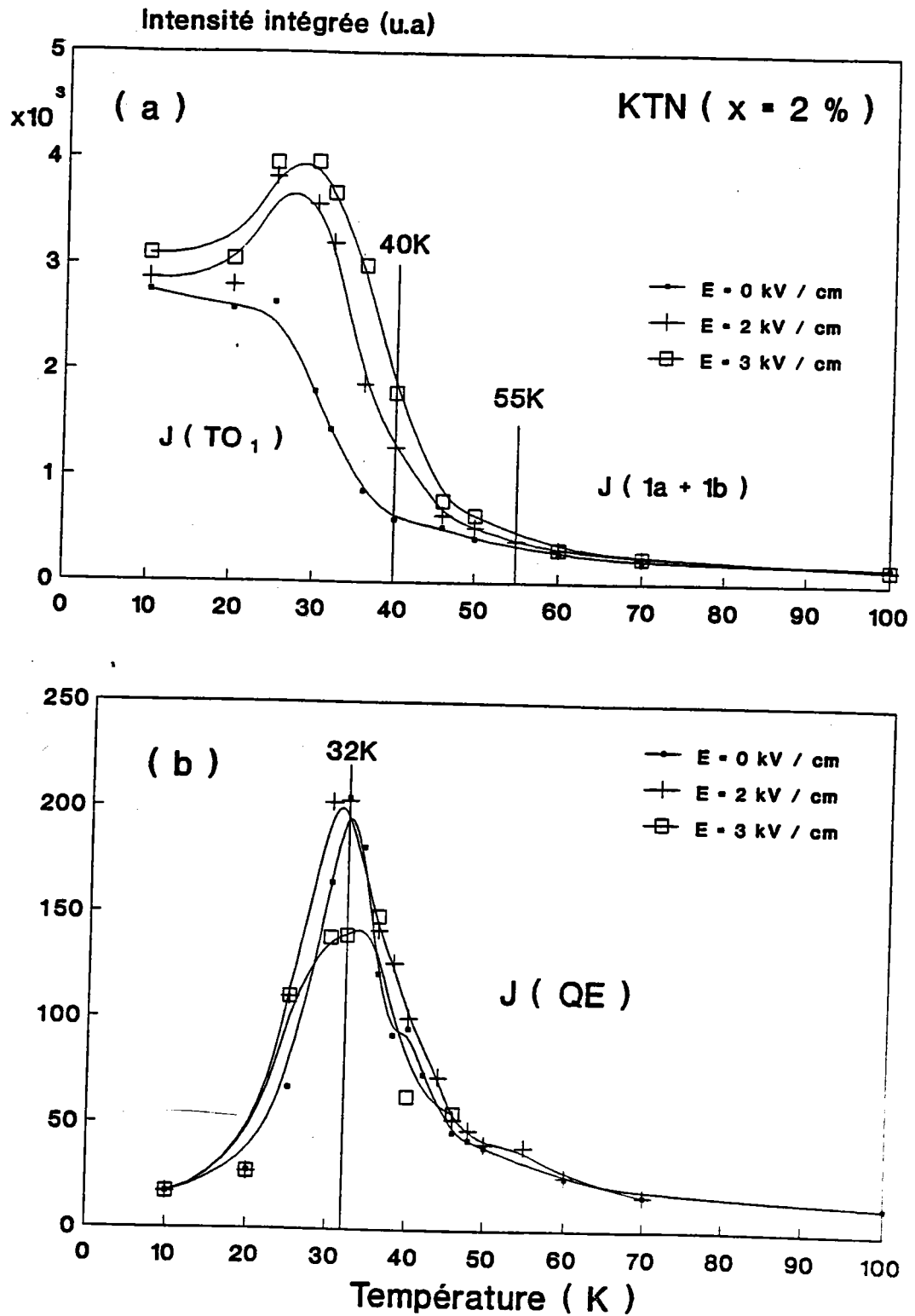
Cette étude en fonction de E, donne, une preuve supplémentaire, que les raies observées dans la phase cubique (  $40 \text{ K} < T \leq 60 \text{ K}$  ) sans champ électrique ( cf chap 4 ), sont des densités d'état de phonons.

### b ) intensité intégrée

Les figures 6.6 et 6.7 illustrent le comportement des intensités intégrées de la diffusion quasi-élastique et des modes basse et haute fréquence en fonction de T sous l'effet de E. La figure 6.6 ( a ) montre qu'au dessus de 50 K, E n'a pas d'effet sur l'intensité des densités d'état de phonons ( 1a+1b ). Lorsque T décroît,  $J(F_1 + F'_1)$  augmente avec E. En dessous de 25 K, l'effet de E diminue progressivement. L'allure de J en fonction de T est nettement différente lorsque E est appliqué : en effet, tandis que sans champ  $J(\text{TO}_1)$  augmente légèrement quand T diminue au dessous de 32 K, il présente un maximum puis décroît lorsque E est appliqué.  $J(\text{pic } 2)$  et  $J(\text{pic } 4)$  illustrés sur la figure 6.8, ont un comportement similaire que celui de  $J(\text{TO}_1)$  en fonction de E et de T. L'effet de E est très différent sur  $J(\text{QE})$ . L'application de  $E = 3 \text{ kV cm}^{-1}$  diminue la valeur du maximum de  $J(\text{QE})$  en l'élargissant sans le faire déplacer vers les hautes températures. A très basse température, E n'a plus d'effet sur  $J(\text{QE})$ .

Il y a une certaine ressemblance entre le comportement en fonction de E de  $J(\text{QE})$  et la constante diélectrique  $\epsilon'$  mesurée sur KTN avec  $x = 15.7 \%$  par Toulouse et al ( 1991).

De cette étude en fonction du champ sur KTN faiblement dopé (  $x = 0.02$  ), on peut tirer les conclusions suivantes :



**Figure 6.6 :** Comportement en température des intensités intégrées : ( a ) des modes basse fréquence ( 1a + 1b ), ( b ) de la diffusion quasi-élastique, sous l'effet du champ électrique (  $E = 0, 2$  et  $3$  kV / cm ) dans le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

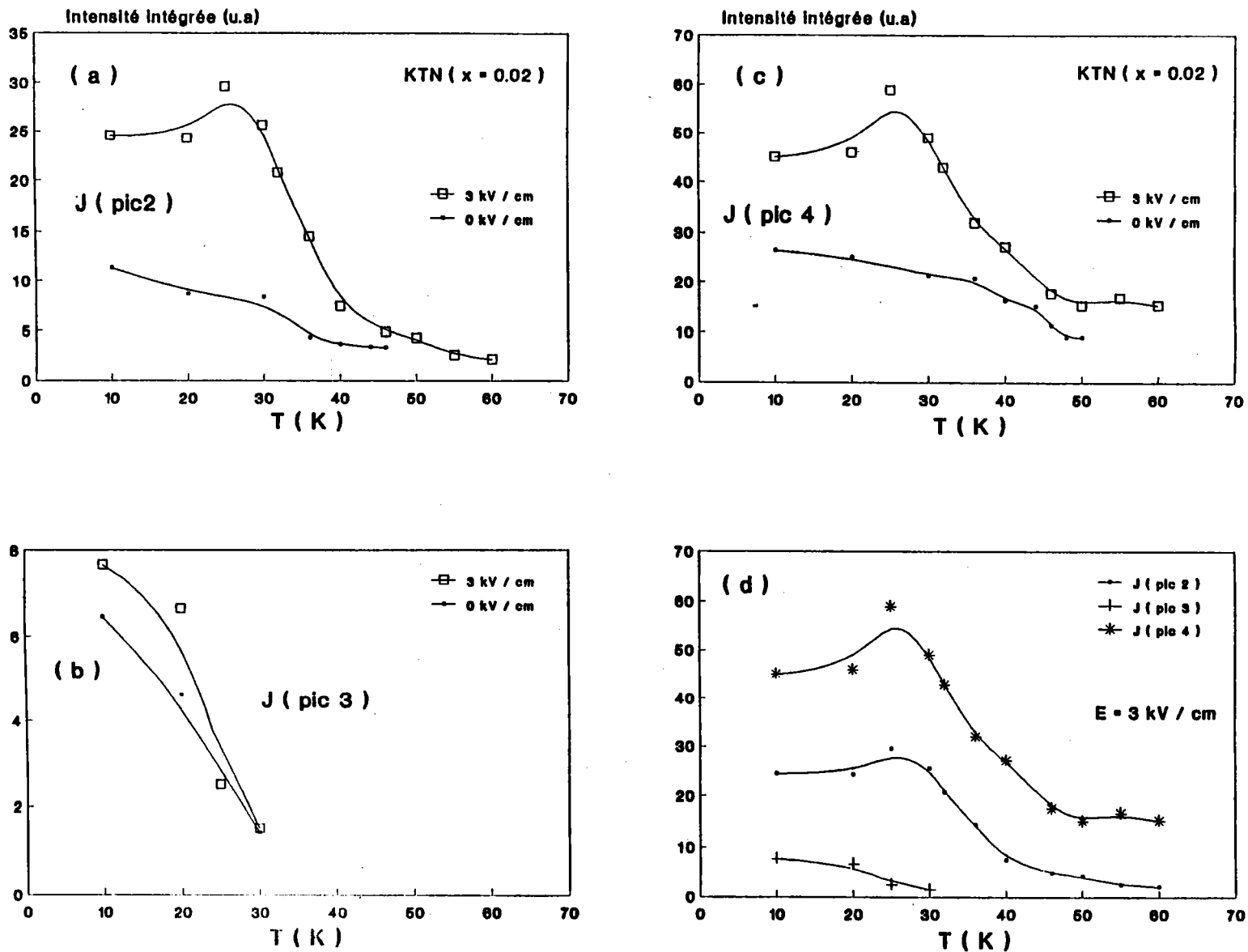


Figure 6.7 : Comportement en température des intensités intégrées des modes durs 2, 3 et 4 sous l'effet du champ électrique ( $E = 0, 2$  et  $3 \text{ kV/cm}$ ) dans le cristal  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .



- l'application d'un champ externe au cristal, entraîne l'activité des raies Raman du premier ordre à  $q = 0$  dans la phase paraélectrique. Le même phénomène a été observé dans KTN ( $x = 4\%$ ) ( Bouziane et al 1992 ).

- seule la composante molle du mode mou  $TO_1$  ( fréquence et largeur ) dépend du champ électrique. L'intensité intégrée de toutes les raies dépend fortement de E.

On peut interpréter ces résultats grâce au modèle des clusters.

- A champ nul, la dimension des clusters est petite ou encore la corrélation entre clusters est de faible portée. Quand E augmente, les clusters ordonnés augmentent en taille : i ) les clusters polarisés sont alignés par le champ externe, qui empêche leur relaxation, ce qui entraîne la diminution observée du maximum de  $J(QE)$  avec E. ii ) le comportement de  $J(TO_1)$  en fonction de E montre que le champ a pour premier effet l'augmentation de la fraction du volume du cristal occupée par les clusters. La décroissance de  $J(TO_1)$ ,  $J(TO_2)$  et  $J(TO_4)$  en dessous de 25 K lorsqu'on applique E indique que l'ordre polaire à très longue distance s'est établi ou gelé dans la phase rhomboédrique.

**B .  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (  $x = 0.076$  )**

Des mesures Raman sous champ électrique ont été réalisées sur le système KTN ( $x = 0.076$ ) en faisant diminuer la température de l'ambiante jusqu'à 10 K. Les fentes utilisées sont de l'ordre de 100 / 200 / 100  $\mu m$  pour les spectres basse fréquence et de 100 / 200 / 200  $\mu m$  pour les spectres hautes fréquences. On rappelle que sans champ électrique, le cristal avec 7.6 % de Nb subit trois transitions de phase successives C - Q, Q - O et O - R respectivement à  $T_{c1} \sim 82.5$  K,  $T_{c2} \sim 79$  K et  $T_{c3} \sim 75$  K ( cf chap 3 ).

96K       $T_{c1} = 82.5K$        $T_{c2} = 79 K$        $T_{c3} = 75K$

phase	cubique	moyennement cubique	quadratique ferroélectrique	orthorhombique ferroélectrique	rhomboédrique ferroélectrique
spectre Raman	raies du second ordre	densité d'état de phonons + raies du second ordre + diffusion quasi-élastique	raies du premier ordre + diffusion quasi élastique	raies du premier ordre + diffusion quasi élastique	raies du premier ordre + diffusion quasi élastique

↑  
effets précurseurs

↑  
apparition de  $TO_3$ , des taches de diffraction. maximum de  $e'$  et de  $J(QE)$

↑

↑

### B. 1. Effet du champ électrique sur les spectres Raman

Les spectres basses fréquences, mesurés avec et sans champ électrique entre 140 et 10 K, sont reportés sur la figure 6.8.

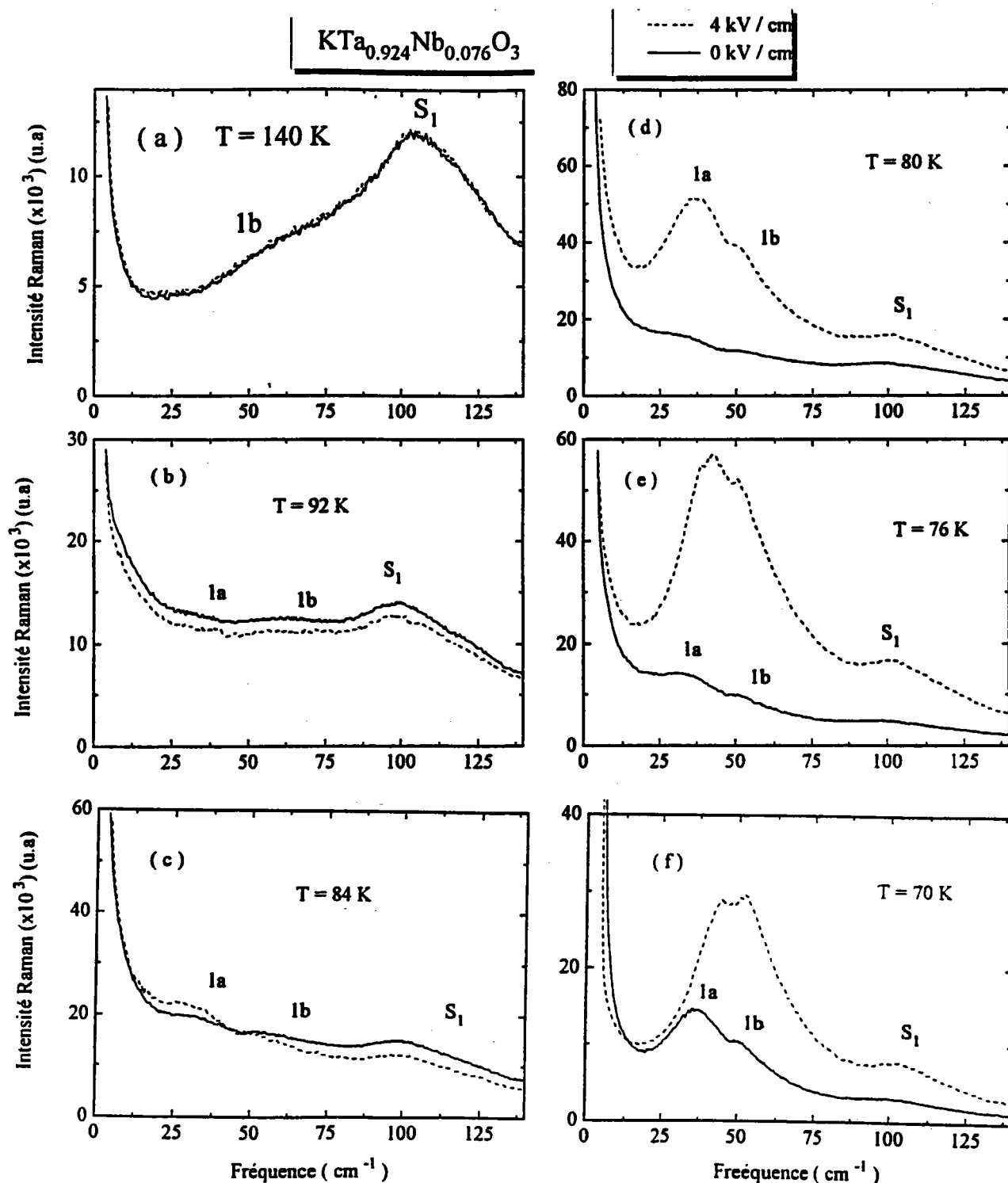
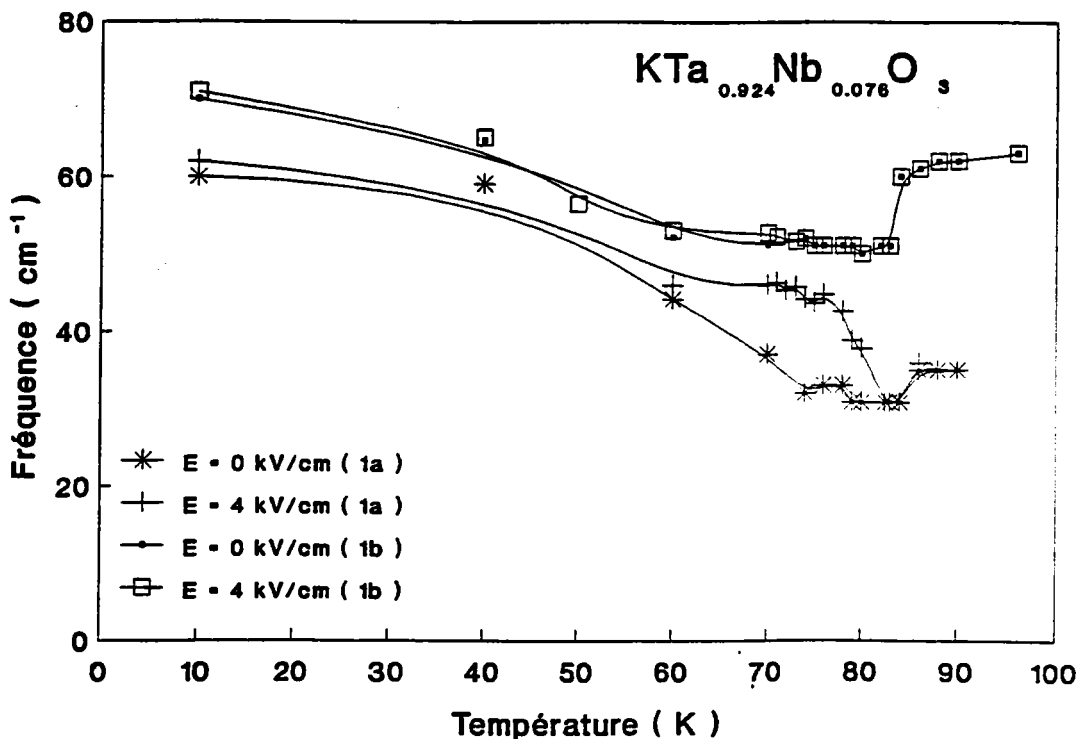


Figure 6.8 : Spectres Raman basse fréquence, mesurés en fonction de la température, pour  $E = 0$  et  $4 \text{ kV/cm}$  dans le cristal  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

A haute température ( $90 < T < 140$  K), aucun effet sur la forme du spectre dû par l'application de  $E$  n'est visible. Lorsque la température diminue, le champ  $E$  provoque un changement qualitatif et quantitatif sur les spectres, particulièrement au voisinage des transitions. Entre 84 et 74 K, l'application de  $E$  a pour conséquence l'augmentation de toute l'intensité du spectre Raman, particulièrement celle des raies 1a et 1b. D'autre part, l'apparition de ces raies sous forme des pics intenses et bien résolus, s'effectue à partir de  $T = 83$  K lorsque la température décroît, alors que sans  $E$ , les raies 1a et 1b sont des bandes larges pour toutes les températures supérieures à 70 K. L'application du champ a donc pour effet d'activer les raies du premier ordre. On constate qu'en dessous de 74 K, l'influence de  $E$  sur l'intensité des spectres diminue relativement. Le champ électrique agit davantage sur les raies 1a et 1b que sur la diffusion quasi - élastique.

Les spectres montrent que la fréquence de la raie 1a dépend de  $E$ , contrairement à la fréquence de la raie 1b. La figure 6.9, montre l'évolution de  $\omega(1a)$  et  $\omega(1b)$  en fonction de  $T$  et de  $E$ .  $\omega(1b)$  évolue en fonction de la température indépendamment de  $E$ . Entre 80 et 60K, lorsqu'on applique  $E$ , la valeur  $\omega(1a)$  augmente nettement. Cet effet, s'estompe en dehors de ce domaine de température. La différence de fréquence  $\omega(1b) - \omega(1a)$  diminue avec le champ.



**Figure 6.9** : Evolution en fonction de la température et du champ électrique ( $E = 0$  et  $4$  kV/cm) des fréquences des modes 1a et 1b dans l'échantillon  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

Sur la figure 6.10, nous reportons l'évolution en fonction de la température, des spectres Raman basse fréquence sous l'effet de  $E = 4 \text{ kV / cm}$ . Ces spectres seront utilisés, pour le calcul des intensités intégrées  $J$  des diffusions Raman basse fréquence ( $E = 4 \text{ kV cm}^{-1}$ ).

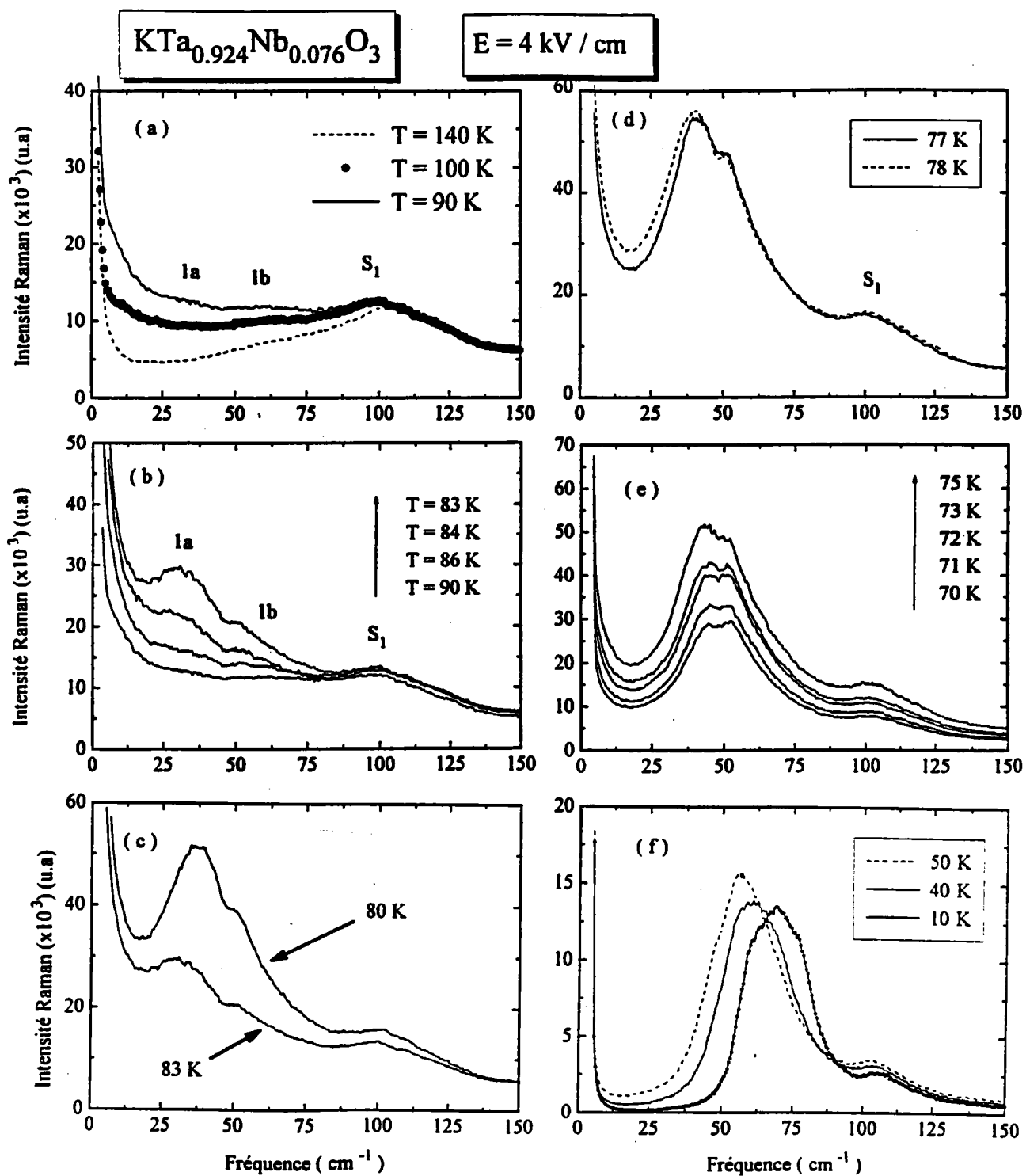


Figure 6.10 : Spectres Raman basse fréquence, mesurés en fonction de la température, pour  $4 \text{ kV / cm}$  dans le cristal  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

Afin de montrer l'effet de E sur les raies haute fréquence, notées 3 et 4, nous représentons sur les figures 6.11 et 6.12, des spectres haute fréquence, pour quelques températures. L'application de E, présente un effet seulement sur les intensités Raman des raies 3 et 4, alors que leurs fréquences sont inchangées.

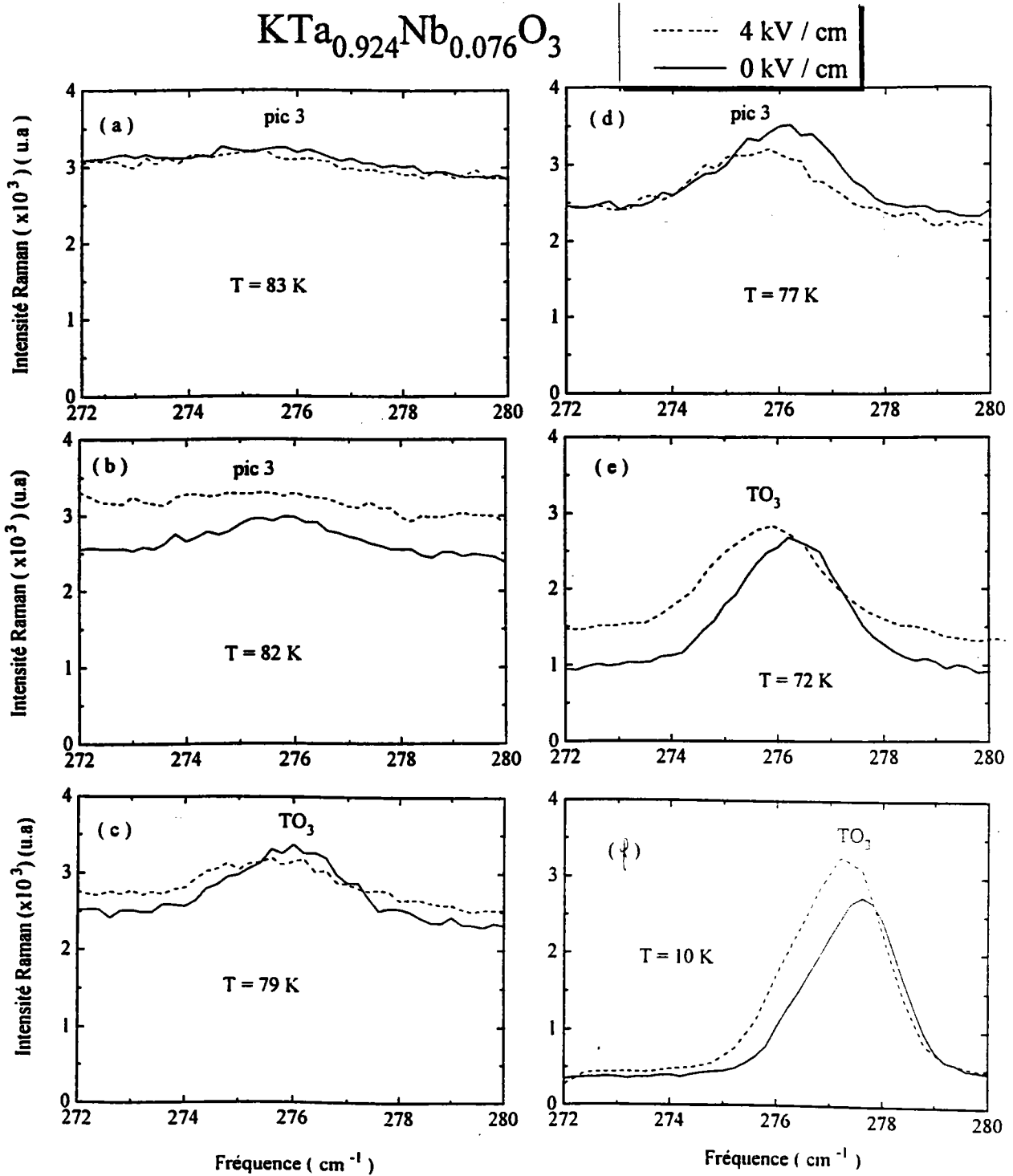
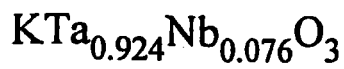
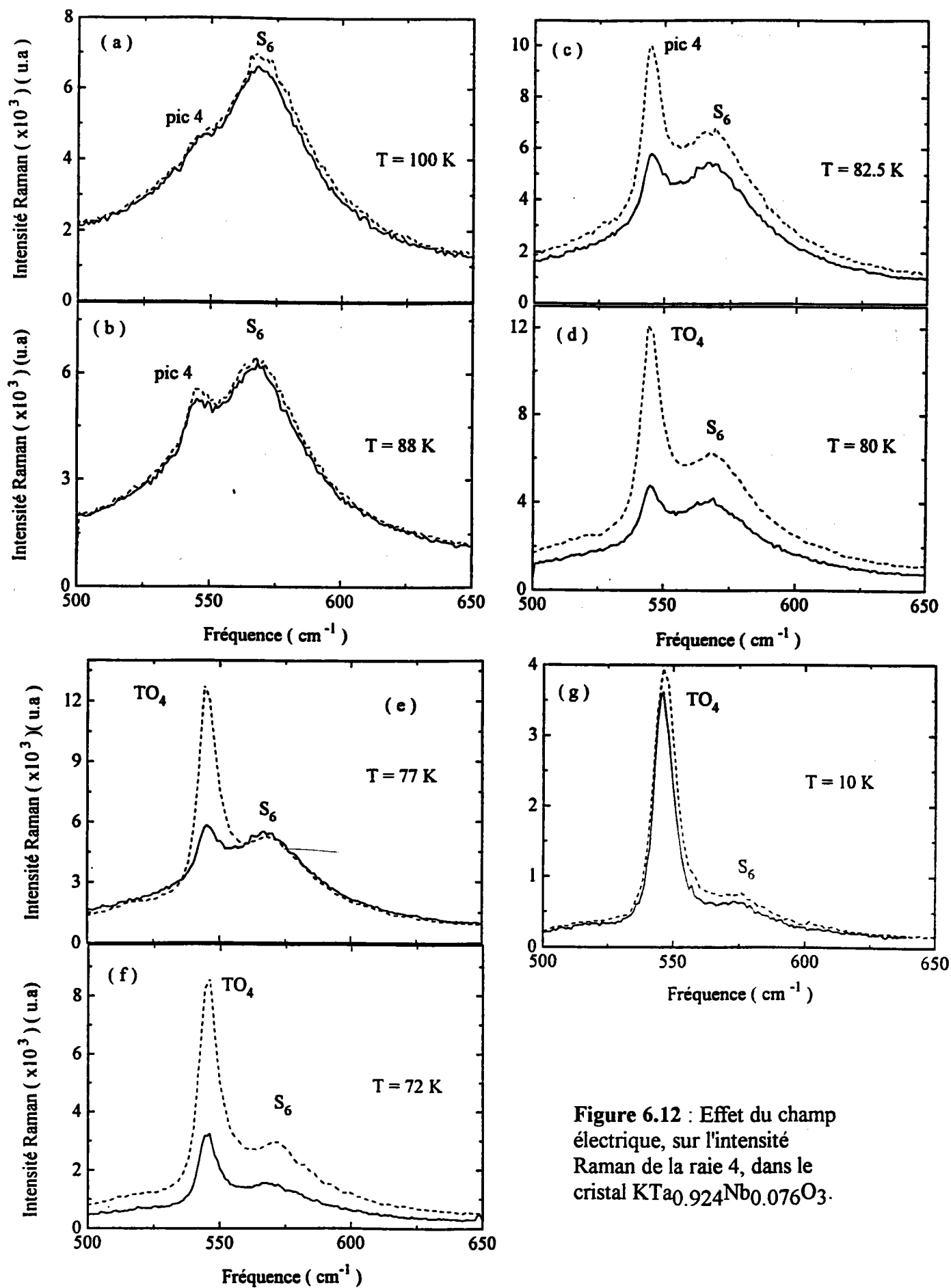


Figure 6.11 : Effet du champ électrique, sur l'intensité Raman de la raie 3, dans le cristal  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .



----- 4 kV / cm  
 ——— 0 kV / cm

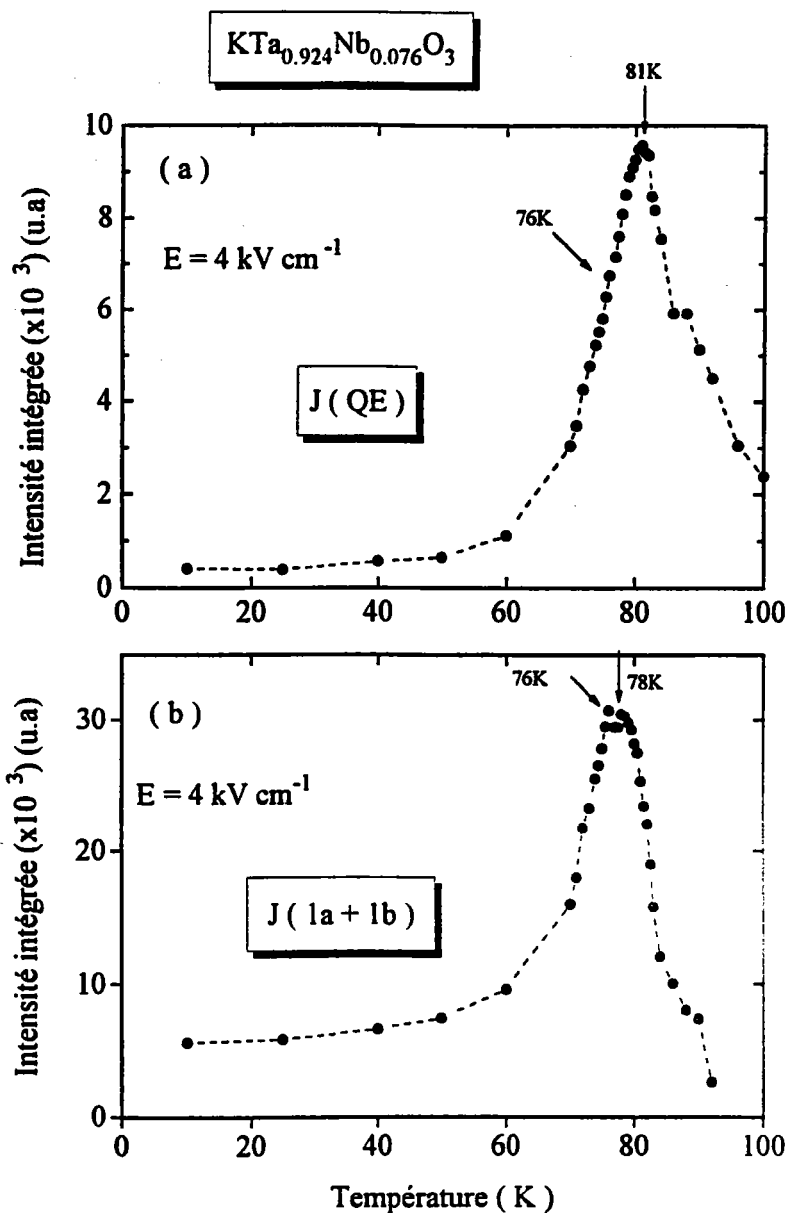


**Figure 6.12** : Effet du champ électrique, sur l'intensité Raman de la raie 4, dans le cristal  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

## B. 2 . Analyse des résultats en fonction du champ électrique

### a ) Intensité intégrée

Sur la figure 6.13, nous reportons les courbes de  $J(QE)$  et  $J(1a+1b)$ , en présence d'un champ électrique  $E = 4 \text{ kV cm}^{-1}$ . Lorsque  $T$  décroît,  $J(QE)$  augmente puis diminue en passant par un maximum à 81 K, présente une anomalie à 76K, puis disparaît en dessous de 60 K. Quand la température diminue,  $J(1a+1b)$  augmente, présente deux maxima à 78 et 76 K puis diminue en dessous de 76K et reste constante en dessous de 60K.



**Figure 6.13** : Evolution en fonction de la température de l'intensité intégrée de la diffusion quasi-élastique ( a ) et de la raie  $(1a + 1b)$  ( a ) sous champ électrique ( $E = 4 \text{ kV / cm}^{-1}$ ) dans  $\text{KTa}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

La comparaison qualitative entre les courbes de  $J(QE)$  et  $J(1a+1b)$ , montre que ces deux grandeurs, ont presque le même comportement en dessous de 76 K. Aucun transfert d'intensité entre  $J(QE)$  et  $J(1a+1b)$  n'est observé lorsque le champ électrique est appliqué, contrairement au cas où il est absent ( cf chap 3 ).

Nous reportons sur le même graphe ( figure 6.14 ) les intensités intégrées  $J(QE)$  et  $J(1a+1b)$  avec et sans E. Ces figures font appel à plusieurs commentaires :

- sans champ électrique,  $J(1a+1b)$  et  $J(QE)$  présentent deux maxima respectivement à 83 et 78 K.

- l'application du champ électrique fait disparaître le maximum de  $J(QE)$  et  $J(1a+1b)$ , observé à 83K et fait apparaître un maximum ( une anomalie ) pour  $J(1a+1b)$  ( $J(QE)$  à 76K). La même observation peut être faite pour les intensités  $J(pic 2)$  et  $J(pic 4)$  ( figure 6.15 ). Quelle que soit la valeur de E,  $J(pic 3)$  apparaît à 83 K et présente un point d'inflexion à 76 K ( figure 6.15.b ).

- l'application de E provoque une augmentation considérable de  $J(1a+1b)$ ,  $J(pic 2)$  et  $J(pic 4)$  entre 84 et 70 K.

- en dessous de 70 K, on remarque que : i ) E n'a plus d'effet sur  $J(TO_1)$  : l'intensité est identique. ii ) l'effet de E sur  $J(pic 2)$  et  $J(pic 4)$  est très différent de celui sur  $J(pic 3)$ .

- l'intensité J reste supérieure au cas où le champ n'est pas appliqué quelle que soit la température pour les pics 2, 3 et 4.

- contrairement aux modes basse fréquence (  $1a+1b$  ),  $J(QE)$  dépend de E dans la phase basse température en dessous de 76 K. Entre 84 et 76 K,  $J(QE)$  augmente lorsque E croît. Pour les températures inférieures à 74 K, l'intensité  $J(QE)$  est plus faible que dans le cas où le champ n'est pas appliqué.



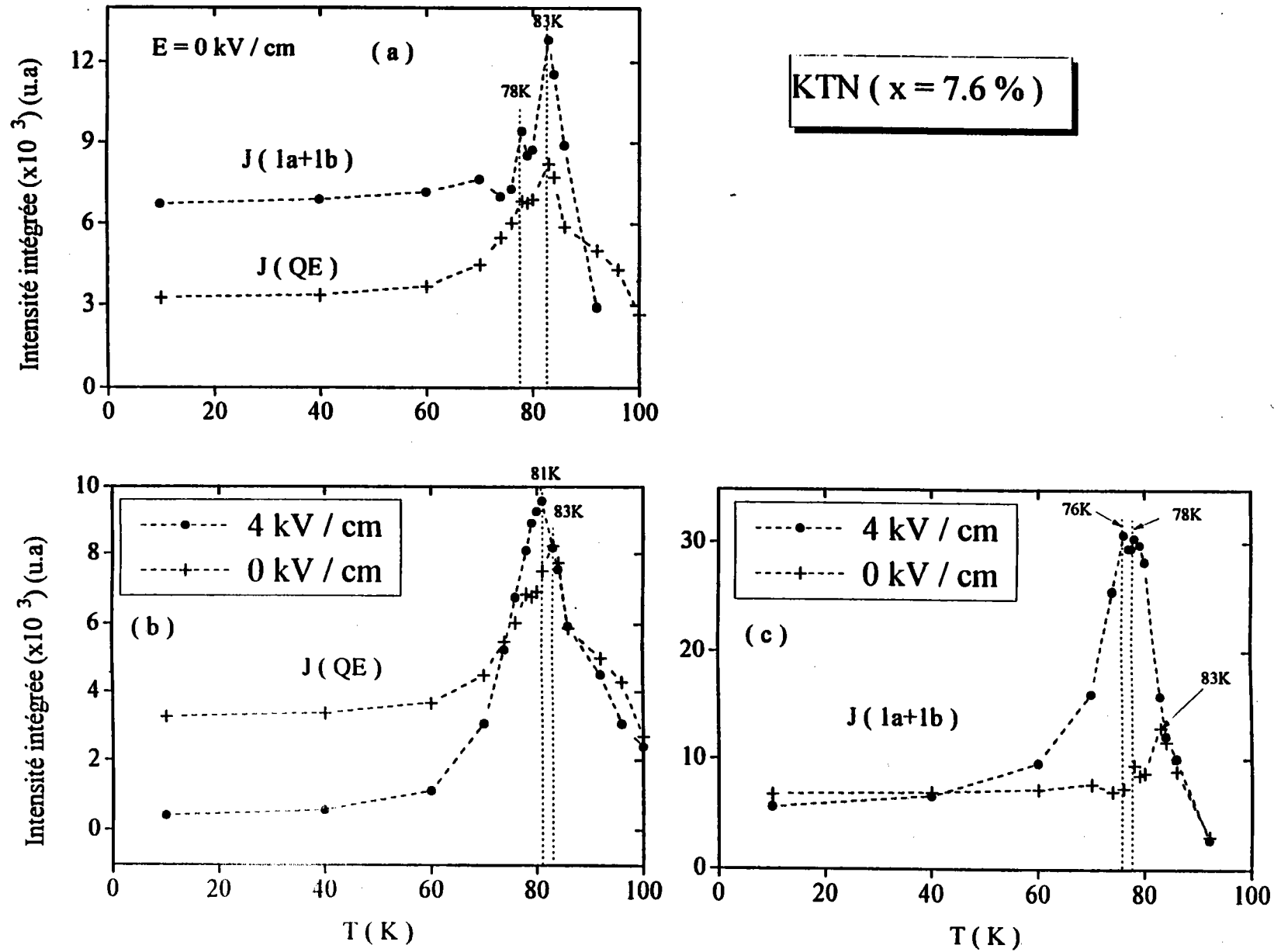
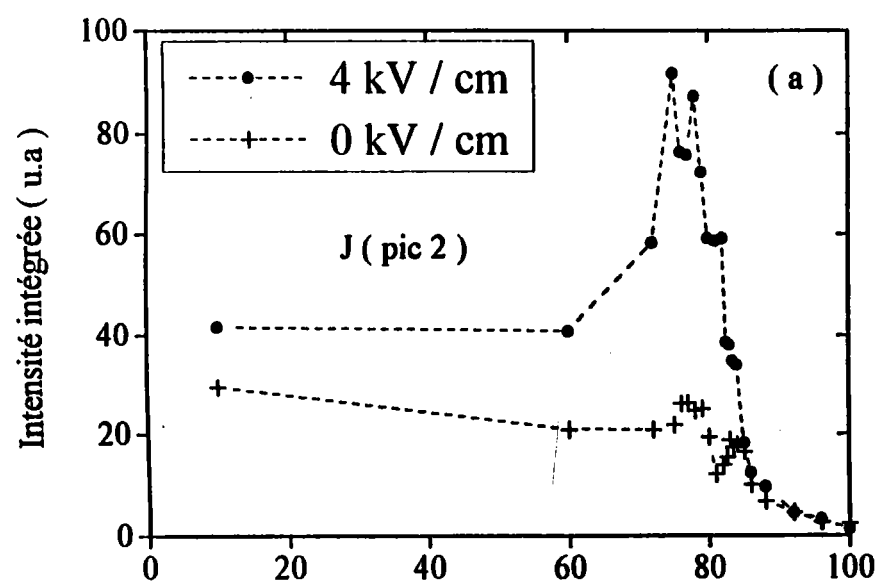


Figure 6.14 : Effet du champ électrique sur l'intensité intégrée de la diffusion quasi - élastique



KTN ( x = 7.6 % )

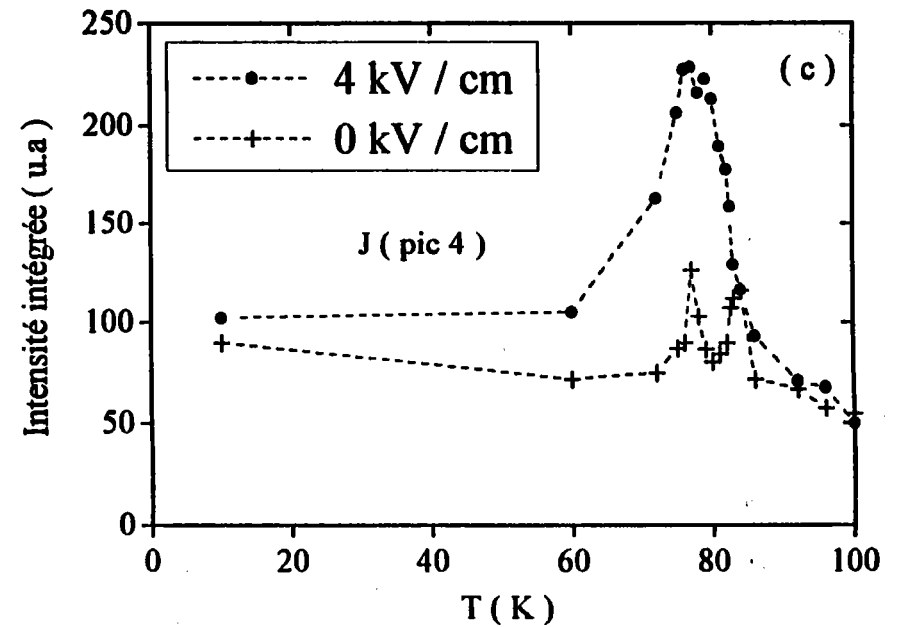
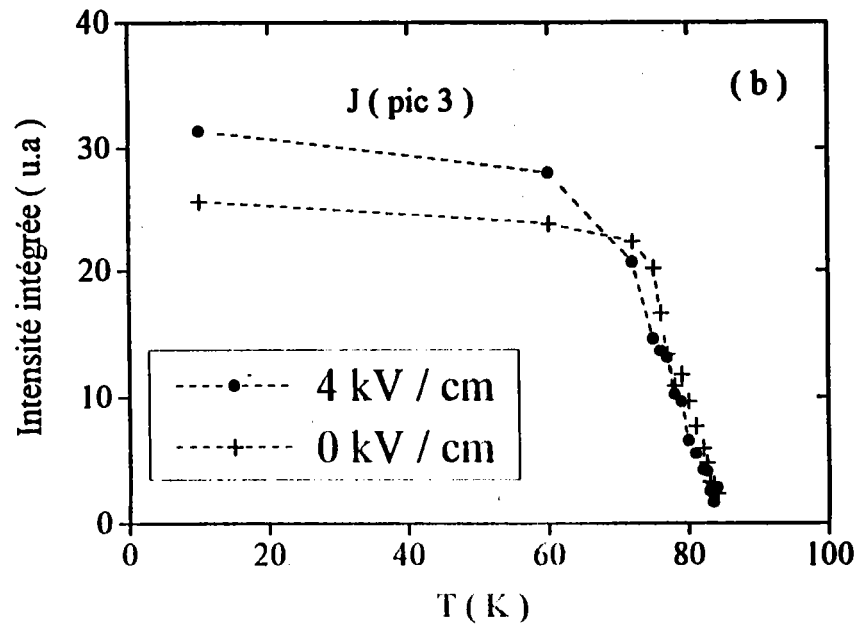


Figure 6.15 : Effet du champ électrique sur l'intensité intégrée des modes hautes fréquences 2, 3 et 4, dans  $\text{KTA}_{0.924}\text{Nb}_{0.076}\text{O}_3$ .

- la température de transition C - Q (  $T_{C1} \sim 83$  K ) définie par l'apparition du mode  $TO_3$  est indépendante du champ électrique probablement en raison du caractère du second ordre de la transition.

- les anomalies de  $J$  (  $QE$  ) définissent les températures de transition Q - O et O - R respectivement à 81 et 76 K. En raison de la nature du premier ordre de la transition orthorhombique - rhomboédrique, le champ électrique peut induire la transition à des températures plus élevées, ce qui explique le déplacement de  $T_{C2}$  de 78 K ( champ nul ) à 81 K pour  $E = 4$  kV cm<sup>-1</sup>.

Il faut noter que les résultats Raman, exposés dans le chapitre 3 ( partie C ), sont obtenus sur un cristal vierge, sur lequel on n'a jamais appliqué de tension. Entre ces mesures et celles reportées actuellement dans ce chapitre, nous avons appliqué différentes tensions pendant plusieurs jours, afin de trouver la valeur nécessaire du champ électrique, pour rendre le cristal monodomaine et faire disparaître les taches de diffraction (chap 3 / partie A); par conséquent, les mesures Raman à champ nul, utilisé pour le calcul des intensités  $J$  ( figures 6.14 ( a ) ), ne correspondent pas aux mêmes conditions expérimentales que celles avant toute application de  $E$  ( chap 3 / figure 3.34. b ); ceci qui peut expliquer leurs comportement différents. Cette remarque, est aussi valable pour les intensités intégrées  $J$  des modes hautes fréquences. Il est probable que le champ électrique a modifié les propriétés ( absorption, transmission ) de l'échantillon KTN (  $x = 0.076$  ).

Les résultats obtenus sur KTN (  $x = 0.076$  ) cités ci dessus, peuvent être interprétés de la manière suivante :

- La dépendance de  $J$  (  $QE$  ) en fonction de  $E$  dans la phase R est connectée aux mouvements de relaxation, qui sont davantage figés.

-  $E$  a beaucoup d'effet sur les raies du 1<sup>er</sup> ordre  $TO_1$ ,  $TO_2$  et  $TO_4$ , principalement dans les phases Q et O, alors qu'il n'a pas d'effet sur les raies notées 1a, 1b, 2 et 4 au dessus de  $T_{C1} = 83$  K. Ceci prouve davantage, leur nature de densités d'état de phonons, suggérée dans le chapitre 3 / partie C.

- sans champ électrique, les domaines sont de petites tailles dans les phases FE quadratique et orthorhombique. En présence de  $E$ , la forte augmentation des  $J$  des modes  $TO_1$ ,  $TO_2$  et  $TO_4$  entre 84 et 70 K, indique que l'application de  $E$  cause l'augmentation de la taille des domaines et rend le cristal monodomaine dans les phases Q et O, comme le montre la disparition des taches de diffraction ( cf chapitre 3 / partie A ).

## C . Conclusion

Dans l'échantillon KTN (  $x = 0.02$  ), le champ électrique  $E$  induit un état partiellement ordonné à haute température à partir de 55 K. Cet état est révélé simultanément par la disparition des densités d'état de phonons (  $1a$  et  $1b$  ) et l'apparition de nouvelles raies du premier ordre  $F_1$  et  $F'_1$  correspondant aux composantes du mode mou FE  $TO_1$ . Par contre pour la concentration intermédiaire (  $x = 0.076$  ), les densités d'état de phonons avec ou sans  $E$  existent dans les spectres au dessus de  $T_{C1} \sim 83$  K. Ceci peut être dû : 1 )  $E$  n'est pas assez intense pour induire un état ordonné au dessus de  $T_{C1}$  (absence des raies du 1<sup>er</sup> ordre). 2 ) en raison du grand nombre de clusters lié à la concentration plus élevée de niobium.

A propos du comportement de  $J(1)$  avec et sans champ électrique, on peut conclure que :

- ◆ pour  $x = 0.02$ , le comportement de  $J(1)$  sous champ ( maximum à 25 K, puis diminution en dessous de 25 K ) peut être expliqué par le gel des dipôles corrélés dans la direction de  $E$  qui ne contribuent plus à l'ordre polaire FE. Dans la phase rhomboédrique (  $T > 25$  K ), la forte augmentation de  $J(1)$  sous  $E$ , confirme que seulement une fraction de volume du cristal est occupée par des clusters polarisées en absence de  $E$  ( cf chap 5 ) : le volume corrélé augmente avec  $E$ .

- ◆ pour  $x = 0.076$ , la diminution de  $J(1)$  pour  $T < 76$  K et la disparition du transfert d'intensité entre  $J(1)$  et  $J(QE)$ , en présence de  $E$ , sont vraisemblablement dues : i ) à l'occupation de tout le volume de l'échantillon par des domaines FE dont la polarisation est figée dans la direction de  $E$ , ii ) ou au blocage de la taille des clusters.

En conclusion, les expériences Raman sous champ électrique fournissent la preuve (directe) des hypothèses d'interprétation, tirées des expériences sans champ électrique, reportées dans les chapitres précédents.

## **CONCLUSIONS GENERALES**

Ce mémoire est une contribution à l'étude du rôle des défauts et des transitions de phase structurales dans les solutions solides de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , pour plusieurs concentrations de niobium ( $x$ ). Le grand changement dans les propriétés du cristal  $\text{KTaO}_3$  pur résultant de l'introduction des ions  $\text{Nb}^{5+}$  est l'apparition des TPS, précédées par des effets précurseurs. Ces transitions de phase successives ont pour origine la forte interaction entre les nuages de polarisation via le phonon mou. Les températures de transition dépendent fortement de  $x$ .

Dans ce travail nous avons examiné attentivement en fonction de la température et du champ électrique les phénomènes physiques observés dans les échantillons faiblement et fortement dopés. Cette étude montre qu'il y a une assez bonne cohérence entre les résultats Raman obtenus sur les divers échantillons de KTN. Tous les cristaux semblent présenter des comportements similaires, mais qui dépendent néanmoins de la concentration des ions niobium. Nous avons proposé un processus de "clustering" phénoménologique pour décrire le mécanisme des transitions de phase.

Les propriétés vibrationnelles des monocristaux KTN ont été étudiées en utilisant la spectroscopie Raman dans les différentes phases. Dans cette étude quel que soit  $x$ , nous avons mis en évidence la présence inattendue des raies additionnelles dans la phase cubique ( $T > T_{C1}$ ) et la diffusion quasi-élastique, qui révèlent l'existence des clusters précurseurs. La comparaison avec les résultats hyper-Raman, puis l'analyse de la variation de la fréquence et de la largeur de ces raies ont mis clairement en évidence le caractère de densité d'état de phonons de ces raies, activées par le mouvement dynamique des ions niobium. Ceci est cohérent avec les mesures de R M N ( Rod et al 1988 ), d' EXAFS et de diffusion quasi-élastique ( Lyons et al 1986 ), qui ont montré que les ions  $\text{Nb}^{5+}$ , sont déplacés vers des positions décentrées au dessus et en dessous de  $T_C$  et que le déplacement dominant des ions est suivant la direction  $[111]$  quelle que soit la température. Le déplacement du niobium est indépendant de  $x$  ( Hanske-Petitpierre et al 1986 ). Dans la phase cubique, le déplacement étant dynamique, les ions se meuvent d'une position équivalente à une autre dans un temps long comparé au temps de l'interaction Raman ( $t > 10^{-11}$  s ). l'existence de la diffusion quasi-élastique dans les spectres Raman à haute température pour tout  $x$ , fournit une preuve supplémentaire du désordre dynamique dans les échantillons et révèle la formation des clusters précurseurs dans la phase cubique.

L'étude détaillée des intensités de toutes les raies et de la diffusion quasi-élastique, tout en s'appuyant sur les mesures diélectriques, les résultats de diffraction optique, de SHG et de transmission de lumière, a permis de mettre en évidence l'existence de deux TPS successives dans KTN ( $x = 0.02$  ), respectivement à 40 et 32 K et de trois transitions de phase structurales dans KTN ( $x = 0.076$  ), respectivement à 82.5, 79 et 75 K. L'apparition du mode peu polaire  $\text{TO}_3$  coïncide avec le maximum de  $\epsilon'$  indicatif de la 1<sup>ère</sup> transition de phase avec la formation

des macrorégions ferroélectriques. L'amollissement du mode FE lorsque T décroît est connecté à l'augmentation de la polarisabilité intraionique de l'ion oxygène dans la direction du niobium. Toutefois, le mode mou contribue implicitement au mécanisme transitionnel et sa fréquence atteint une valeur non nulle lors de la transition vers la phase rhomboédrique. Nous avons aussi détecté des effets anharmoniques au voisinage des transitions C - Q et Q - O, révélés par l'important amortissement du mode mou qui s'estompe lors de la transition vers la phase R.

Tous nos résultats sont interprétés en terme de clusters polarisés autour de l'impureté. La taille de ces régions FE dépend fortement de la température et de la concentration. Deux cas de concentrations typiques ont été étudiés.

- ◆ Pour les concentrations diluées ( $x = 0.02$ ), les clusters occupent seulement une fraction de volume du cristal à basse température dans la phase rhomboédrique. Cette phase est caractérisée par un ordre collectif entre les amas ferroélectriques donnant lieu à un ordre polaire à longue distance.

- ◆ Pour les concentrations intermédiaire, des domaines ferroélectriques de dimension constante occupent rapidement tout le volume de l'échantillon. L'ordre polaire FE à très longue distance est atteint.

L'ensemble de ces interprétation est parfaitement confirmé par l'étude et l'analyse des spectres Raman en fonction du champ électrique effectuées sur KTN avec  $x = 2\%$  et  $7.6\%$ .

A la lumière de nouveaux résultats nous avons établi un nouveau diagramme de phase donnant les températures de transition en fonction de la concentration de niobium ( $x < 12\%$ ).

L'étude systématique des résultats expérimentaux obtenus sur KTN ( $x = 2\%$  et  $7.6\%$ ) a montré une bonne corrélation entre les résultats Raman avec les résultats des mesures diélectriques et optique (diffraction de la lumière, transmission de lumière et SHG).

Nos résultats sont en faveur du mécanisme de transition englobant la coexistence d'un ordre displacif coopératif et d'une réorientation des clusters ( le déplacement des ions Nb le long des chaînes unidimensionnelles impliquant à la fois des relaxations de position et des mouvements de vibration).

- ♣ Le comportement inhabituel de l'intensité des raies supplémentaires, particulièrement celle du mode mou  $TO_1$ , mérite à notre avis d'autres investigations théoriques par la mise au point de modèles appropriés. Ces modèles devant permettre de décrire le comportement de l'intensité intégrée de ces raies en fonction de la température et de la concentration de niobium,

principalement dans la phase basse température, en considérant la taille de chaque clusters et leur nombre.

♣ Il serait intéressant de faire des mesures en fonction de la température de la permittivité diélectrique complexe dans KTN (  $x = 7.6 \%$  ) à haute fréquence afin d'étudier la relaxation dipolaire.

♣ Effectuer des mesures similaires sur des échantillons très dilués (  $0 < x < 2\%$  ) pour étudier le mécanisme transitionnel et de définir la concentration à partir de laquelle la succession des transitions de phase structurales apparaît.



## Références

- Anderson. P. W,  
" Fizika Dielectrikov ", édité par Skanavi. G. I ( Moscou : Akad. Nauk. URSS ) (1960)
- Andrews. S. R,  
J. Phys. C: Solid State Phys, **18**, 1357-1376 (1985)
- Ansermet. J. P, Rytz. D, Châtelain. A, Höchli. U. T et Weibel. H. E,  
J. Phys. C : Solid State Phys., **14**, 4541 (1981)
- Axe .J. D, Harada .J et Shirane .G,  
Phys. Rev., B **1**, 1227 (1970)
- Barrett. J. H,  
Phys. Rev. **86**, 118 ( 1952 )  
Phys. Rev., **178**, 743 (1969)
- Barbosa. G. A, Chaves. A, Porto. S. P. S,  
Solid. State. Commun, **11**, 1053 (1972)
- Bouziane. E, Fontana. M. D et Kugel. G. E,  
Ferroelectrics, **125**, 331 (1992)
- Chase. L. L, Sokoloff. J et Boatner. L. A,  
Solid State Comm., **55**, 451 (1985)
- Chou. H, Shapiro. S. M, Lyons. K. B, Kjems. J et Rytz. D,  
Phys. Rev., B **41**, 7231 (1990)
- Cochran. W,  
Adv. Phys. **9**, 387 (1960)  
Adv. Phys. **10**, 401 (1961)
- Comes. R, Lambert. M et Guinier. A,  
Solid State Comm., **6**, 175 (1968)
- Comes. R et al,  
Acta. Cryst. **A26**, 244 (1970)
- Courtens. E,  
J. Phys. C **14**, L 37 (1981)
- Cowley. R. A,  
Phys. Rev., **134**, A 981 (1964)
- Daudin. B, Salce. B et Graviil. J. L,  
Ferroelectrics, **106**, 67 (1990)

De Goer. A. M, Salce. B et Boatner. L. A,  
in Proceeding of 3rd Int. Conf. on Phonon Scattering in Condensed Matter  
Plenum Press, N.Y, 243 (1980)

Deschmuk et Ingle,  
J. Phys: D. Appl. Phys., 4, 124 (1971)

Dubus. D, Daudin. B, Salce. B et Boatner. L. A,  
Solid State Communications, 55, 759 (1985)

Fatuzzo. E et Merz. W. J,  
"Ferroelectricity", North-Holland Publishing Company Amsterdam (1967)

Fleury. P. A et Worlock. J. M,  
Phys. Rev. Lett., 18, 665 (1967)  
Phys. Rev., 174, 613 (1968)

Fontana. M. D, Kress. W, Kugel. G. E, Lehner. N, Rytz. D,  
Ferroelectrics, 55, 23 (1984)

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

Fontana. M. D, Ridah. A, Kugel. G. E et Carabatos - Nedelec. C,  
J. Phys. C: Solid State Phys, 21, 5853 (1988)

Fontana. M. D, Kugel. G. E, Foussadier. L, Kress. W, Rytz. D,  
Europhys Lett., 23 (6), pp. 427-432 (1993)

Forsbergh. P. W,  
Phys. Rev., 76, 1187 (1949)

Fousek. J et Janovec. V,  
J. Appl. Phys., 40, 135 (1969)

Gehring. M. M, Chou. H, Shapiro. S. M, Hriljac. J. A, Chen. D. H, Toulouse. J, Rytz. D  
et Boatner. L. A  
Phys. Rev. B 46, 5116 (1992)

Gervais. F,  
Ferroelectrics 53, 91 (1984)

Halperin. B. I et Varma. C. M,  
Phys. Rev., B 14, 4030 (1976)

Hanske - Petitpierre. O, Stern. E. A et Yacoby. Y,  
Journal de Physique, Colloque C8, Supp n°12, 47, 675 (1986)

Hecht - Zajac,  
Optics, (1973)

- Höchli. U. T, Weibel. H. E et Boatner. L. A,  
Phys. Rev. Lett., 39, 1158 (1977)
- Höchli. U. T et Boatner. L. A,  
Phys. Rev. B 20, 266 (1979)
- Höchli. U. T, Weibel. H. E et Boatner. L. A,  
J. Phys. C : Solid State Phys. 12, L563 (1979)
- Höchli. U. T,  
Ferroelectrics, 35, 17 (1981)
- Höchli. U. T et Maglione. M,  
J. Phys. Cond. Matter, 1, 2241 (1989)
- Höchli. U. T, Knorret. K et Loidl. A,  
Adv. Phys., 39, 405 (1990)
- Imry. Y et Ma. S. K,  
Phys. Rev. Lett, 35, 1399 (1975)
- Jandl. S et Grenier. P,  
Ferroelectrics, 107, 73 (1990)
- Janovec. V,  
Ferroelectrics, 12, 43 (1976)
- Jona. F et Shirane. G,  
Ferroelectric Crystals, New-York (1962)
- Kay. H. F et Vousden. P,  
Phil. Mag., 40, 1019 (1949)
- Khatib. D,  
Thèse de l'Université de Dijon ( 1986 )
- Kind. R and Müller. K. A,  
Commun. Phys. 1, 223 (1976)
- Kleemann. W, Schäfer. F. J et Rytz. D,  
Phys. Rev. Lett., 54, 2038 (1985)
- Kleemann. W and Schremmer. H,  
Phys. Rev. B40, 7428 (1989)
- Kleemann. W,  
Int. J. Mod. Phys. B7, 2469 ( 1993 )
- Kugel. G. E, Vogt. H, Kress. W et Rytz. D,  
Phys. Rev., B 30, 985 (1984)

Kugel. G. E, Fontana. M. D et Kress. W,  
Japan J. Appl. Phys., 24, Supp24-2, pp 220-222 (1985)  
Phys. Rev. B., 35, 813 (1987)

Kugel. G. E, Mesli. H et Fontana. M. D,  
Phys. Rev., B 37, 5619 (1988)

Kurtz. S. K,  
Bell. Syst. Technical J., 45, 1209 (1966)

Laabidi. K,  
Thèse de l'Université de Metz (1992)

Lawless. W. N, Rytz. D et Höchli. U. T,  
Ferroelectrics, 38, 809 (1981)

Lawless. W. N, Arenz. R. W, Rytz. D Buffat. P. A,  
Japanese J. of Appl. Phys, 24, Suppl 24-2, pp. 263-265 (1985)

Lee. E, Chase. L. L et Boatner. L. A,  
Phys. Rev., B 31, 1438 (1985)

Lines. M. E et Glass. A. M,  
"Principles and Applications of Ferroelectrics and related Materials"  
(Clarendon Press, Oxford) (1977)

Lyons. K. B, Fleury. P. A and Rytz. D,  
Phys. Rev. Lett. 57, 2207 (1986)

Lyons. K. B, Fleury. P. A, Chou. H, Kjems. J, Shapiro. S et Rytz. D,  
Ferroelectrics, 117, 321 (1991)

Maglione. M, Höchli. U. T et Joffrin. J,  
Phys. Rev. Lett., 57, 436 (1986)

Maglione. M, Rod. S et Höchli. U. T,  
Europhys. Lett., 4(5), 631 (1987)

Merz. W. J,  
Phys. Rev., 76, 1221 (1949)  
Phys. Rev., 95, 690, (1954)

Mesli. H,  
Thèse de l'Université de Metz (1986)

Migoni. R. L, Bilz. H et Bäuerle. D,  
Phys. Rev. Lett., 37, 1155 (1976)  
in Lattice Dynamics, Paris, 650 (1977)

- Miller. R. C et Spitzer. W. G,  
Phys. Rev., 129, 885 (1963)
- Nilsen. W. G et Skinner. G,  
J. Chem., 47, 1413 (1967)  
J. Chem, 48, 2240 (1967)
- Perry. C. H et Mc Nelly. T. F,  
Phys. Rev., 154, 456 (1967)
- Perry. C. H, Hayes. R. R, Tornberg. N. E,  
in Molecular Spectroscopy of Dense Phases ( edited by Goosman. M,  
Elkomoss. S. G et Ringlisen. J ), Elsevier, Amsterdam, P267 (1976)
- Prater. R. L, Chase. L. L et Boatner. L. A,  
Phys. Rev., B 23, 221 (1981)
- Quittet. A. M et Lambert. M,  
Solid. State. Commun, 12, 1053 (1973)
- Rod. S, Borsa. F et Van der Klink. J. J,  
Phys. Rev., B 38, 2267 (1988)
- Rytz. D, Höchli. U. T et Bilz. H,  
Phys. Rev., B 22, 359 (1980)
- Rytz. D et Scheel. H. J,  
J. of Crystal Growth, 59, 468 (1982)
- Rytz. D,  
Thèse N° 475, EPF Lausanne, (1983)
- Rytz. D, Châtelain. A et Höchli. U. T,  
Phys. Rev., B 27, 6830 (1983)
- Salce. B, De Goer. A. M et Boatner. L. A,  
J. Phys. C., C6, 42, 424 (1981)
- Salce. B, Calemczuk. R, Bonjour. E, Migoni. R.L et Boatner. L. A,  
Proc. of th 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Phonon Physics, Budapest 1985 (ed.: J. Kollard, N.  
K Roo, N. Meny-hard, T. Siklos) World Scientific, Singapore, P 779 (1986)
- Samara .G.A et Morosin .B,  
Phys. Rev.B 8, 1256 (1973)
- Samara. G. A,  
Phys. Rev. Lett., 53, 298 (1984)  
Japan J. Appl. Phys., 24, supp 24-2, 80 (1985)
- Sapriel. J,  
Phys. Rev., B 12, 5128 (1975)

Shapiro. et Rytz. D,  
Ferroelectrics, 117, 321 (1991)

Shirane. G, Nathans. R et Minkiewicz. V. J,  
Phys. Rev., 157, 396 (1967)

Shirane. S. G, Danner. H, Pavlovic. A et Pepinsky. R,  
Phys. Rev., 93, 672 (1954)

Shirane. S. G, Hoshino. S. H et Suzuki. K,  
Phys. Rev., 80, 1105 (1959)

Sokoloff. J. P, Chase. L. L et Boatner. L. A,  
Phys. Rev., B 41, 2398 (1990)

Sommer. D, Kleemann. W, Lehdorff. M et Dransfeld. K,  
Solid State Comm., 72, 731, (1989)

Sommer. D, Kleemann. W et Rytz. D,  
Ferroelectrics, 106, 137 (1990)

Sommer. D, Friese. D, Kleemann. W et Rytz. D,  
Ferroelectrics, 124, 231 (1991)

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

Todd. L. T,  
Master Thesis, MIT Cambridge (1969)

Toulouse. J, Wang. X. M, Knauss. L. A et Boatner. L. A,  
Phys. Rev., B 43, 8297 (1991)

Toulouse. J, Di Antonio. P, Vugmeister. B. E, Wang. X. M et Knauss. L. A,  
Phys. Rev. Lett., 68, 232 (1992)

Triebwasser. S,  
Phys. Rev., 114, 63 (1959)

Uwe. H et Sakudo. T,  
J. Phys. Soc. Japan, 38, 183 (1975)

Uwe. H et Vogt. H,  
Ferroelectrics, 55, 87 (1984)

Uwe. H, Lyons. K. B, Carter. H. L et Fleury. P. A,  
Phys. Rev., B 33, 6436 (1986)

Vacher. R, Pelous. J, Hennion. B, Coddens. G, Courtens. E et Müller. K. A,  
Europhys. Lett., 17, 45 (1992)

Valasek. J,  
Phys. Rev., 15, 537 (1920)

Van der Klink. J. J, Rod. S et Châtelain. A,  
Phys. Rev., B 33, 2084 (1986)

Vogt. H et Uwe. H,  
Phys. Rev., B 29, 1030 (1984)

Vogt. H,  
Phys. Rev., B 41, 1184 (1990)  
J. Phys : Condens Matter, 3, 3697-3709 (1991)

Wiesendanger. J,  
J. Phys., B 23, 93 (1973)

Yacoby. Y,  
in Lattice Dynamics, Paris, 453 (1977)  
Z. Physik B 31, 275 (1978)

Yacoby. Y et Stern. E. A,  
Ferroelectrics, 125, 263 (1992)

Zheludev - Shuvalov,  
Kristallografia, 1, 681 (1956)

## Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire concerne une étude expérimentale sur le rôle des défauts dans le déclenchement des transitions de phase, que subissent les solutions solides de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) en fonction de la température. L'objectif est de comprendre les modifications induites par le niobium dans les propriétés du composé  $\text{KTaO}_3$  "pur" et le processus de transition de phase. Nous avons effectué des mesures diélectriques, optiques (diffraction et transmission de la lumière) et surtout des expériences de spectroscopie Raman sur des échantillons de KTN de différentes concentrations. Par diffusion de lumière, nous avons étudié en fonction de la température, de la concentration de niobium et de la polarisation de la lumière, à la fois le comportement du pic central, du mode "mou" (basse fréquence) et des modes "durs" (haute fréquence), et ce particulièrement au voisinage des transitions structurales mises en évidence par les autres techniques. Les résultats obtenus par les différentes méthodes sont en bonne cohérence et sont interprétés, selon un modèle phénoménologique, en terme de "clusters" polarisés (îlots ferroélectriques autour de l'impureté), en connexion avec le mécanisme des transitions de phase structurales. L'origine physique des raies Raman additionnelles et la nature des transitions de phase structurales sont discutées. Les expériences Raman réalisées sous champ électrique confirment cette interprétation.

## Mots clés :

Spectroscopie Raman. Diélectriques. Transitions de phase. Diffusion quasi-élastique. Mode mou. Amas et Domaines ferroélectriques.

## Abstract

This work concerns experimental investigations about the influence of defects on the mechanism of phase transitions in solid solutions of  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN). The aim is to understand the changes in the properties of the pure sample  $\text{KTaO}_3$  and the phase transition process which are induced by niobium doping. We have performed dielectric, optical (light diffraction and transmission) measurements and mainly Raman scattering experiments on KTN samples with different niobium concentrations. Simultaneously, the behaviour of the central peak, the soft mode (low frequency) and hard modes (high frequency) have been studied with light scattering as function of the temperature, the niobium concentration and the light polarization, specially in the vicinity of the structural phase transitions which were evidenced by other techniques. The results obtained by the various methods are in good agreement and interpreted, according to a phenomenological model, in terms of polarized clusters (ferroelectric microregions formed around the impurity), in relation with the phase transition mechanism. The physical origin of the additional Raman lines and the nature of the structural phase transitions are discussed. Raman measurements performed under applied electric field confirm this interpretation.

## Keywords :

Raman spectroscopy. Dielectric. Phase transition. quasi-elastic scattering. Soft mode. Ferroelectric microregions and domains.