



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

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

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE METZ

pour obtenir le

DOCTORAT ES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE METZ
(Option : Physique du Solide)

par

IMAD EL HARRAD

**CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE ET
SPECTROSCOPIQUE DE CERAMIQUES PEROVSKITES
PLZT : $(\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X\text{□}_{X/2})(\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$ ($X=0,01$ à $0,08$) et
PZTN : $\text{Pb}_{0,99}[(\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})_{0,97}\text{Nb}_{0,025}]\text{O}_3$ ET DE LEURS
TRANSITIONS DE PHASES.**

soutenue le 15 avril 1994 devant la commission d'examen

J. HANDEREK

A. MOCELLIN

F. BREHAT

M. GERL

J.C. WANNENMACHER

C. CARABATOS-NEDELEC

Professeur à l'Université de Katowice, rapporteur

Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, rapporteur

Professeur à l'Université de Nancy 1, examinateur

Professeur à l'Université de Nancy 1, examinateur (président)

Ingénieur à l'IRSID, examinateur

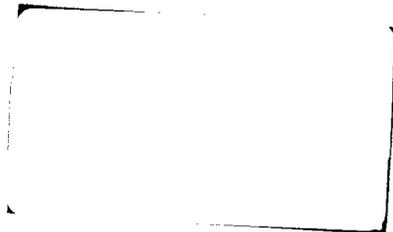
Professeur à l'Université de Metz, directeur de thèse

VB 82408

Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques

Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides

UNIVERSITE de METZ et SUPELEC



THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE METZ

pour obtenir le

DOCTORAT ES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE METZ

(Option : Physique du Solide)

par

IMAD EL HARRAD

CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE ET

SPECTROSCOPIQUE DE CERAMIQUES PEROVSKITES

PLZT : $(Pb_{1-3X/2}La_X□_{X/2})(Zr_{0,95}Ti_{0,05})O_3$ (X=0,01 à 0,08) et

PZTN : $Pb_{0,99}[(Zr_{0,95}Ti_{0,05})_{0,97}Nb_{0,025}]O_3$ ET DE LEURS

TRANSITIONS DE PHASES.

soutenu le 15 avril 1994 devant la commission d'examen

J. HANDEREK
A. MOCELLIN
F. BREHAT
M. GERL
J.C. WANNENMACHER
C. CARABATOS-NEDELEC

Professeur à l'Université de Katowice, rapporteur
Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, rapporteur
Professeur à l'Université de Nancy 1, examinateur
Professeur à l'Université de Nancy 1, examinateur (président)
Ingénieur à l'IRSID, examinateur
Professeur à l'Université de Metz, directeur de thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE TECHNOPOLE - METZ -	
N° Inv	19340575
Cote	S/M2 94/19
Loc.	Magasin
Cat	OCLC

SOMMAIRE

- Remerciements
- **Chap 1: Bibliographie et généralités sur les pérovskites à base de $PbZrO_3$ 1**
- **Chap 2: Caractérisation de céramiques solutions solides PLZT et PZTN
à l'étude 22**
- **Chap 3: Transition de phase ordre-désordre en basses températures
dans les céramiques pérovskites $(Pb_{1-3X/2}La_X\Box_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$
($X=0.01$ à 0.08) et $Pb_{0.987}[(Zr_{0.949}Ti_{0.051})_{0.974}Nb_{0.025}]O_3$ caractérisée
par spectroscopie de diffusion Raman 56**
- **Chap 4: Etude des transitions de phase structurales AFE - FE_{HT} , FE_{BT} - FE_{HT}
et FE_{HT} - PE dans les céramiques $(Pb_{1-3X/2}La_X\Box_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$
($X=0.01$ à 0.08) et $Pb_{0.987}[(Zr_{0.949}Ti_{0.051})_{0.974}Nb_{0.025}]O_3$
par spectroscopie de diffusion Raman 98**
- **Chap 5: Etude du pic central des systèmes relaxateurs:
 $(Pb_{1-3X/2}La_X\Box_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ avec $0 \leq X \leq 0.08$ 124**
- **Conclusion générale 139**
- **Annexes i**
- **Annexe I i**
- **Annexe II ii**
- **Références I**

Remerciements

Ce mémoire de thèse est pour moi l'occasion tant souhaitée et attendue, pour remercier et témoigner ma profonde reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui, par leur générosité humaine, à un moment donné de ma vie m'ont aidé, instruit et guidé dans mes premiers pas.

Tout particulièrement je dédie ce travail à ma mère pour tout son amour, sa confiance, son soutien moral et financier qu'elle m'a toujours apportée.

Merci Maman!

Merci au directeur de cette thèse, et fondateur du C.L.O.E.S, le Professeur Carabatos-Nédelec de m'avoir accueilli dans son équipe, entouré de sa patience, de sa confiance, de l'aide qu'il n'a cessé de m'accorder, de l'apport scientifique qu'il n'a cessé de me prodiguer et qui a surtout été tout au long de la durée de ce travail et restera une source d'inspiration par son ouverture sur un monde pluraliste, par sa générosité humaine, sa probité intellectuelle et son intégrité à l'égard de l'éthique scientifique.

Merci au Professeur Handerek de ces encouragements, de m'avoir fait profiter de son savoir par les discussions stimulantes et constructives qui sont le fruit d'une collaboration enrichissante et d'avoir accepté la tâche de rapporteur.

Je tiens à remercier vivement Mr A. Mocellin, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'en avoir accepté, malgré ses occupations, la tâche ingrate de rapporteur.

J'adresse mes vifs remerciements aux Mrs M. Gerl, Professeur à l'université de Nancy I, F. Bréhat, Professeur à l'Université de Nancy I et J.C. Wannemacher, Ingénieur à L'I.R.S.I.D. qui m'ont fait l'immense honneur en acceptant de faire partie du jury de cette thèse et d'examiner ce travail malgré leurs occupations.

Enfin, je remercie mes camarades du Labo pour la cohabitation souvent douce. Particulièrement K. Majidov pour son amitié, son soutien moral et les discussions enrichissantes partagées.

A toutes celles et tous ceux qui me sont chers.....

CHAPITRE 1

Bibliographie et généralités sur les pérovskites à base de $PbZrO_3$

<i>A- Introduction</i>	1
<i>B- Description de la structure pérovskite ternaire ABO_3</i>	2
<i>C- Pérovskites à valence mixte</i>	6
<i>D- Ferroélectricité et antiferroélectricité</i>	8
<i>E- Transition de phase</i>	10
<i>F- Généralité sur les modèles de transition de phase</i>	10
◆ <i>Modèle displacif</i>	10
◆ <i>Modèle ordre-désordre</i>	11
◆ <i>Paramètres d'ordre</i>	11
<i>G- Cas des céramiques à base de Pb - résultats antérieurs</i>	11
◆ <i>Composé $PbZrO_3$</i>	12
◆ <i>Diagrammes de phases</i>	12
● <i>Système binaire $PbZrO_3$-$PbTiO_3$</i>	14
● <i>Système $PZT95/5$-La_2O_3</i>	17
● <i>Système $PZT95/5$-Nb_2O_5</i>	17
◆ <i>Dilatation thermique dans les céramiques zirconates</i>	18
◆ <i>Modèles de ferroélectriques</i>	18

Chapitre 1

Bibliographie et

Généralités sur les

Pérovskites à base de PbZrO_3

A-Introduction

Dans ce mémoire de thèse est apporté une contribution à l'étude des matériaux céramiques à base de plomb (PZTN, PLZT) très riches en ions Zirconium. Soulignons, tout d'abord, que le nom "céramique" est donné à la fois à des matériaux de fabrication artisanale et à des matériaux de fabrication industrielle. Aujourd'hui, le mot céramique est retenu pour de nombreux matériaux qui nécessitent pour leur mise en forme des traitements thermiques.

Les céramiques, en général, font l'objet de nombreuses utilisations modernes. Leurs propriétés physiques de résistance thermique, chimique, et mécanique alliées à des propriétés, électriques ou même magnétiques sont intéressantes dans l'industrie; en particulier les céramiques à base de plomb, en l'occurrence les solutions solides qui font l'objet de nos travaux.

Par ailleurs, du fait de leur fabrication modérément coûteuse par rapport à bon nombre de matériaux qui nécessitent une croissance cristalline toujours délicate, leur part dans le marché de la technologie s'accroît de plus en plus.

La recherche sur les céramiques est un domaine en pleine expansion avec pour objectif la découverte de matériaux à performances encore accrues ou à propriétés nouvelles.

Pendant la dernière décennie un intérêt particulier a été porté sur le développement des matériaux ferroélectriques céramiques sous forme de films ou couches minces pour l'électronique et l'optique; en effet, les céramiques électroniques représentent le principal domaine d'application de ces matériaux. De nombreuses applications spécifiques à succès dans l'industrie micro-électronique ont permis l'élargissement de leur champ commercial devenu multidisciplinaire, accélérant les activités des physiciens, chimistes, céramistes, et ingénieurs en électronique. Comme exemples nous retenons:

- Applications en *électronique intégrée*:

- Mémoire non volatile
- Capaciteur
- Microactuateur
- Détecteur pyroélectrique
- Détecteur piézoélectrique

- Application en *optique intégrée*:

- détecteur infrarouge- Guide d'onde optique
- Mémoire optique
- Modulateur spatial de lumière
- Doubleur de fréquence pour diode Lasers.

En plus de ces applications diverses, les céramiques qui font l'objet d'une étude au niveau fondamental dans ce mémoire sont particulièrement intéressantes en *émission d'électrons* et pour *l'accélération de particules* (Gundel et al-1991).

Les matériaux céramiques pérovskites possèdent des propriétés électriques très variées. On trouve des isolants, des semi-conducteurs, des conducteurs ioniques et des conducteurs de type métallique, et même supraconducteurs à haute température. Ces propriétés sont obtenues par des modifications mineures de la structure pérovskite idéale par l'introduction d'agents dopants, ce qui peut avoir des conséquences diverses suivant la nature de l'impureté et les caractéristiques de la matrice hôte.

B- Description de la structure pérovskite ternaire ABO_3

La structure idéale, de symétrie élevée (cubique) que l'on rencontre le plus fréquemment parmi les oxydes céramiques, correspond à la formule ABO_3 dans laquelle les espèces A et B sont des cations métalliques, O étant l'oxygène (anion non métallique). Le Ba, K, Ca, Pb et les terres rares sont parmi la vingtaine d'éléments chimiques pouvant occuper les sites A. D'autre part près de cinquante éléments peuvent se placer en position B. Les composés ABO_3 constituent la famille de céramiques diélectriques.

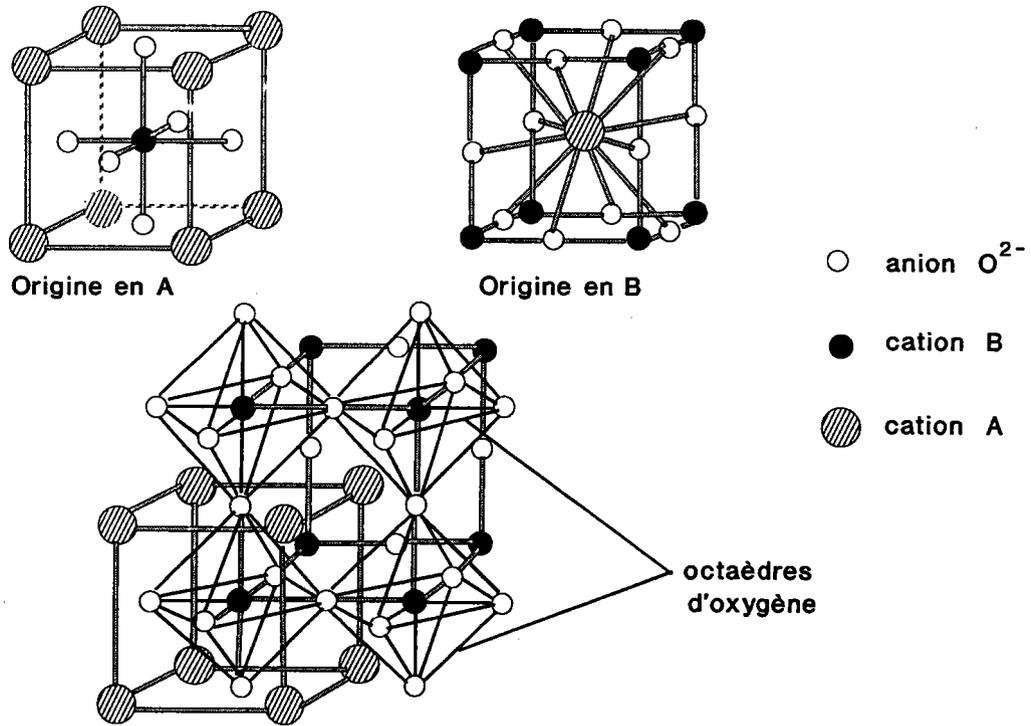


Figure-1-1: Arrangements atomiques à l'intérieur de la maille des pérovskites ABO_3 .

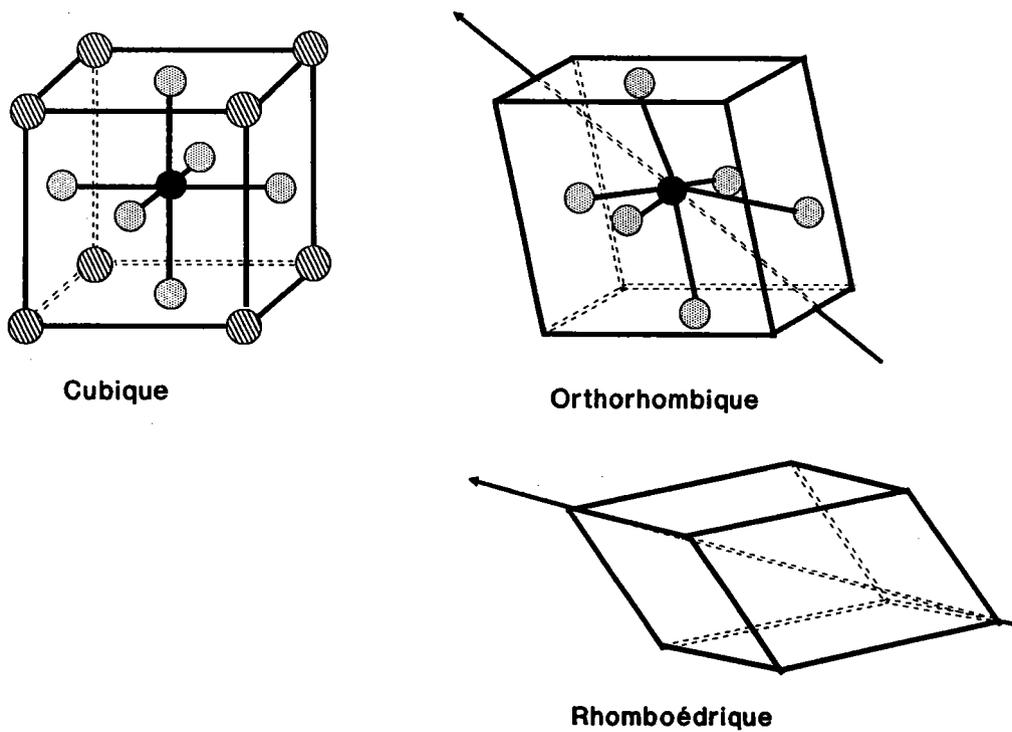


Figure-1-2:

Les distorsions de la maille présentées par rapport à la cellule élémentaires de la symétrie cubique. Les flèches indiquent la direction de l'axe polaire.

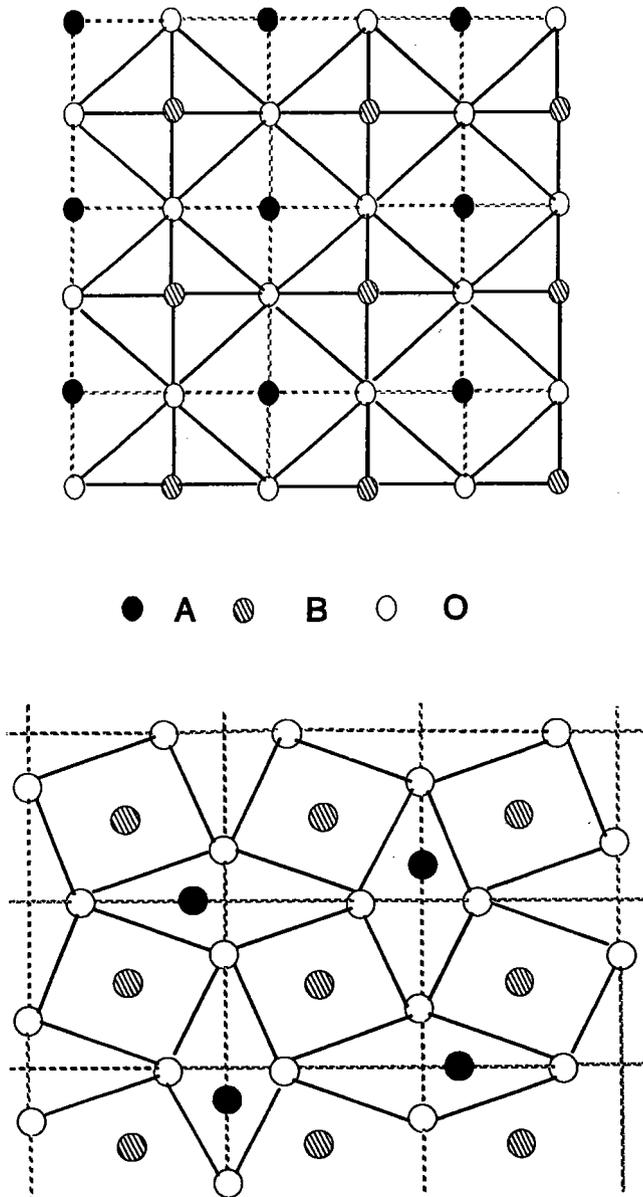


Figure-1-3:

- (a) Projection dans le plan (a, b) de la position des atomes dans une pérovskite sans distorsion.
- (b) Position des atomes dans une maille multiple avec distorsion: Structure orthorhombique.

L'arrangement atomique à l'intérieur de la maille des pérovskites ABO_3 est tel que si A est situé au sommet du cube constituant la maille élémentaire de paramètre $a \approx 4\text{Å}$, B se trouve au centre du cube et les anions O au centre des faces (figure-1-1).

L'origine de la maille peut être choisie de sorte que, les atomes B soient au sommet du cube et A au centre. La structure peut être décrite comme un squelette d'ions oxygène formant des octaèdres BO_6 joints par les sommets (fig-1-1) entre lesquelles viennent s'insérer les ions de taille moyenne et très chargés (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} etc...si A est occupé par Pb^{2+}). La coordinence des cations A avec les anions O est de 12, alors que celle des cations B n'est que de 6. D'une manière générale, les cristaux ABO_3 se distinguent par les octaèdres BO_6 qui, en étant une caractéristique commune, jouent un rôle essentiel dans les transitions ferroélectriques. En effet dans les pérovskites idéales, ces octaèdres sont alignés mais quand le cation A est trop petit par rapport aux cations B, les octaèdres tournent en se rapprochant des cations A; la symétrie des cristaux est alors réduite.

Au cours de ces transitions, les six ions d'oxygènes de l'octaèdre BO_6 peuvent être considérés comme une unité rigide. Ainsi, les distorsions que l'octaèdre subit par rapport à la forme idéale de la phase paraélectrique cubique sont faibles (les distances entre ions O demeurant inchangées, moins de 0.8% près) par comparaison avec le déplacement de l'ion B par rapport à sa position d'équilibre dans son site cubique (les ions B se déplacent de 1 à 4%).

Stabilité de la structure pérovskite:

Si l'on admet une structure purement ionique, les ions pourront être assimilés à des sphères tangentes avec:

$$R_B + R_O = \frac{a}{2} \quad \text{et} \quad R_A + R_O = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons des sphères correspondantes aux ions A, B et O respectivement.

En fait, la structure pérovskite peut exister avec une certaine distorsion de maille. Pour définir la stabilité de la structure ternaire ABO_3 , Goldschmidt a introduit le facteur de tolérance t : $R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$ avec $0.77 < t < 0.99$.

Ce facteur traduit une mesure de l'encombrement stérique. En prenant des valeurs de rayons ioniques de coordination octaédrique pour les ions B et la valeur du rayon ionique pour l'ion A de coordinence 12, le nouvel intervalle de stabilité devient $0.88 < t < 1.09$.

Il est à noter que, puisque le facteur de tolérance est établi à partir d'une structure purement ionique, la différence d'électronégativité entre anion et cation doit être importante. C'est le cas des pérovskites à base de plomb (voir tableau).

Elément	Masse atomique	Degré d'oxydation	Structure électronique	Électronégativité [♦]	Rayon ionique* (Å)	Rayon covalent [♦] (Å)
Pb	207.19	2	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	1.8	1.49	1.47
Zr	91.22	4	[Kr]4d ² 5s ²	1.4	0.72	1.45
Ti	47.9	4	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	1.5	0.60	1.32
O	16	-2	1s ² 2s ² 2p ⁴	3.5	1.4	0.73
Nb	92.9	5	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	1.6	0.64	1.34
La	138.9	3	[Xe]5d ¹ 6s ²	1.1	1.22	1.69

* Shanon et Prewitt (1969, 1970).

♦ Sargent-Welch Scientific Company.

Pour les différentes valeurs du facteur de tolérance précédemment défini, on obtient des pérovskites distordues qui possèdent une maille unique ou multiple suivant la nature des distorsions du réseau entraînant des modifications des propriétés physiques. Ce point de vue simple ne tient pas compte de l'influence sur la structure de la polarisabilité (off-centering) intrinsèque du cation B, de la possibilité de formation des liaisons dirigées des ions Pb dans les pérovskites à base du plomb.

Sur la figure-1-2 est représenté la cellule élémentaire dans les symétries cubique, rhomboédrique et orthorhombique. Sur la figure-1-3(b) sont reportés les déplacements atomiques dans le cas d'une structure orthorhombique.

C-Pérovskites à valence mixte:

Les pérovskites non stoechiométriques sont distincts par le fait que leurs formules est notablement différentes de ABO_3 par l'existence de sites non occupés. Cette non stoechiométrie concerne à la fois le réseau anionique et le réseau cationique. Indiquons pour information que les sites B comme les sites A peuvent être occupés par des ions différents ou

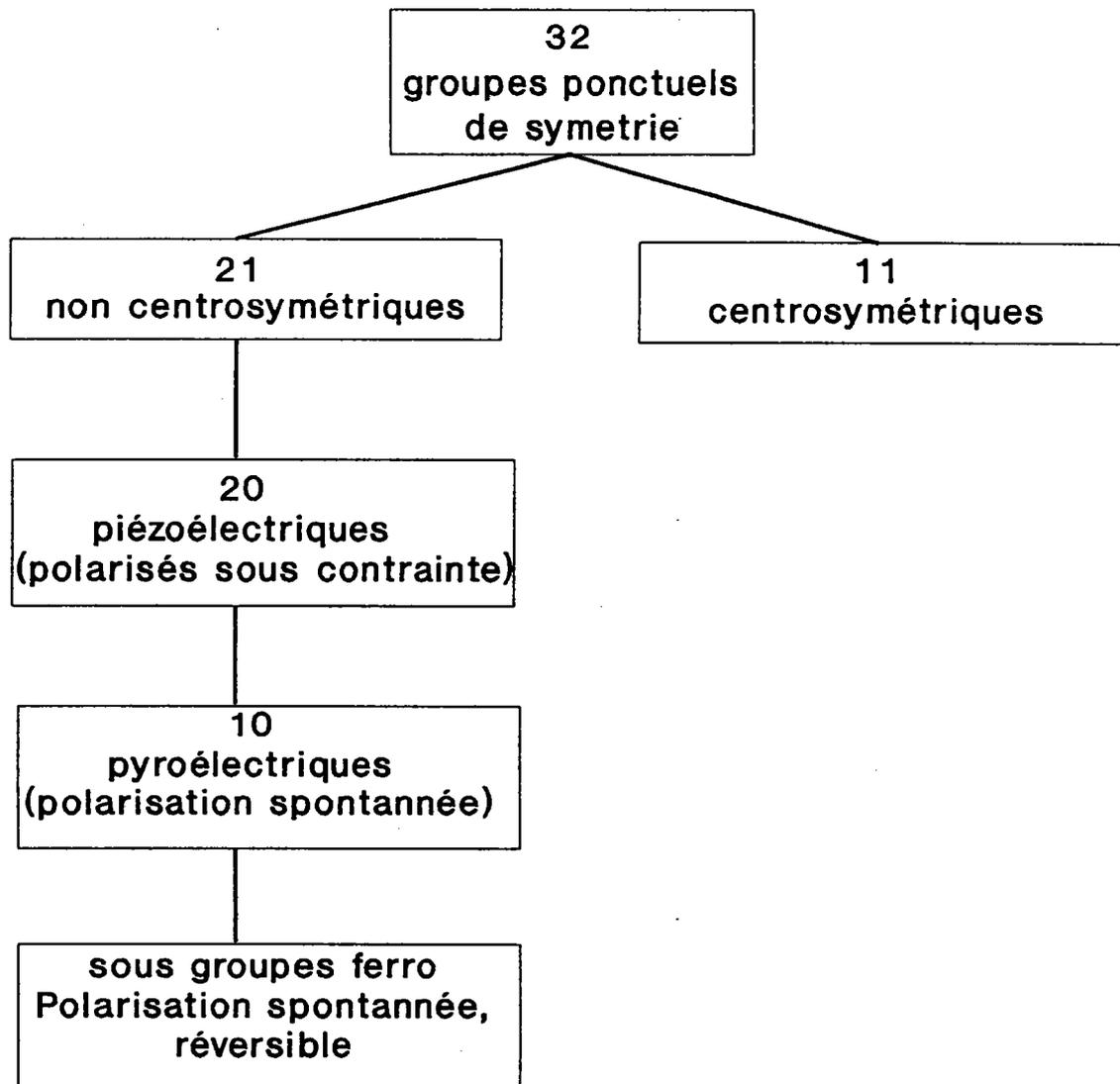


Figure-1-4

par des ions du même élément mais de charge différente (de valences différentes). Les substituants dans les sites A et B sont classés en 3 types d'impureté:

- Les accepteurs qui induisent des sites d'oxygène vacants
- Les donneurs qui produisent des sites A vacants
- Les isovalents qui ne conduisent à aucune structure lacunaire.

Pour les solutions solides à base de Plomb sous investigation, quand on remplace progressivement les cations Zr par les cations isovalents Ti dans PbZrO_3 (PZ), on crée une série homogène de composés intermédiaires entre les composés PbZrO_3 et PbTiO_3 appelée classe des $\text{Pb}(\text{Zr}_X\text{Ti}_{1-X})\text{O}_3$ ou en abrégé PZT. De même, quand on remplace les cations Pb par les cations donneurs La dans les composés PZT on crée la classe des $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}_X\text{Ti}_{1-X})\text{O}_3$ ou PLZT.

D- Ferroélectricité et antiferroélectricité

En général, les pérovskites ferroélectriques ou antiferroélectriques se rencontrent en grande majorité dans la famille des oxydes. Parmi les 32 groupes ponctuels existants, 11 sont centrosymétriques. A la suite de l'application d'un champ électrique, un tel cristal subit une déformation par un léger déplacement des charges. Ce couplage champ électrique-déformation quadratique est connu sous le nom de l'électrostriction.

D'autres cristaux non centrosymétriques peuvent, par symétrie, présenter des cas de couplage champ électrique-déformation linéaire en se déformant sous l'action d'un champ électrique, et possédant une polarisation de contrainte: c'est l'effet piézoélectrique.

On dénombre 20 groupes piézoélectriques, ceux qui ont un axe polaire unique peuvent avoir une polarisation spontanée dépendant, en général, de la température: C'est l'effet pyroélectrique. Ces considérations sont illustrées par l'organigramme de la figure-1-4.

Un matériau est dit ferroélectrique s'il possède en permanence au moins deux directions de polarisation possibles même en l'absence de champ électrique. Celui-ci appliqué peut faire basculer la polarisation spontanée entre les différentes directions, de manière reproductible.

L'état de la ferroélectricité est intimement lié au mouvement du barycentre des charges positives qui ne coïncide pas avec le barycentre des charges négatives. Cette condition est remplie pour les pérovskites lorsque le cation central B se déplace sous l'influence de l'agitation thermique. Ce mouvement de l'ion B dans l'octaèdre d'oxygènes peut constituer une description simple de la ferroélectricité dans les composés pérovskites. On comprend ainsi les liens entre un changement de structure et l'apparition d'une polarisation; Par exemple BaTiO_3 est ferroélectrique en dessous d'une certaine température (température de Curie) tandis que CaTiO_3 ne l'est pas.

Si le mouvement du cation B s'effectue de manière à ce que le centre des charges positives occupe, statistiquement, une position différente du centre géométrique de l'octaèdre d'oxygène, il se forme un dipôle permanent entre une charge positive constituée par le centre statistique des charges positives en mouvement et une charge négative constituée par le symétrique par rapport au centre de l'octaèdre. Le matériau est ferroélectrique si ces dipôles sont de même sens. Il est antiferroélectrique si ces dipôles sont deux à deux de sens opposés.

Lorsque le centre des charges positives coïncide, statistiquement, avec le centre des charges négatives, c'est à dire avec le centre de l'octaèdre, le matériau est paraélectrique.

Les directions des axes polaires sont représentées pour quelques structures distordues de ABO_3 sur la figure-1-2. En fait, dans un matériau ferroélectrique les dipôles électriques sont orientés dans la même direction à l'intérieur d'un domaine ferroélectrique séparé de ses voisins par des parois. En l'absence d'un champ électrique extérieur, la direction de polarisation de chaque domaine est orientée presque au hasard. Mais lorsqu'on applique un champ électrique, les domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ tendent à croître. Ces matériaux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis $P = f(E)$ lorsqu'on les soumet à un champ électrique. La réorientation de la polarisation et le cycle d'hystérésis sont le résultat du déplacement des parois et de la réorientation des domaines.

Un réseau antiferroélectrique (antipolaire) peut être considéré comme constitué de deux (ou plus) sous-réseaux ferroélectriques, la polarisation moyenne du composé étant nulle. Un champ électrique extérieur peut, dans ce cas, réorienter la polarisation des sous-réseaux et induire une phase ferroélectrique sur l'ensemble du cristal.

La ferroélectricité d'un matériau dépend de la température. En effet, lorsque celle-ci augmente, les moments dipolaires disparaissent ou quand le désordre qui leur est associé croît ils deviennent aléatoires au-dessus d'une température, propre à chaque matériau, appelée température de Curie caractérisant le passage dans la phase paraélectrique. Cette transition ferroélectrique-paraélectrique correspond, entre autres, à un maximum de polarisabilité c'est à dire à l'obtention d'une constante diélectrique maximale.

Il est généralement observé que les courbes $\epsilon = f(T)$ sont beaucoup plus diffuses (maxima large) dans le cas d'un matériau désordonné par rapport à un matériau ordonné ou partiellement désordonné. On assiste à un phénomène de "relaxation" avec une diminution de la constante diélectrique maximale et, corrélativement, à une augmentation de la température de Curie (T_c) avec la fréquence. De même, on observe une dispersion des pertes diélectriques en fonction de la fréquence, le maximum de la valeur des pertes diélectriques ayant lieu avant le maximum de la constante diélectrique. Ce comportement justifie l'emploi du terme "relaxor" pour qualifier ce type de composés.

Une approche au problème de l'origine de la ferroélectricité dans un matériau a été proposée par Cochran (1959-1960-1961) reliant l'apparition de la ferroélectricité à la dynamique du réseau cristallin. Cette approche donne un moyen de traitement des interactions de longue et courte portée de façon très satisfaisante.

E- Transition de phase.

Une transition de phase structurale a lieu dans un solide lorsque celui-ci adopte, du point de vue thermodynamique, la structure d'énergie libre minimale à la suite de la variation d'une grandeur physique extérieure (température, pression, contrainte, champ électrique, etc). Dans certains cas, cette transition de phase est caractérisée par un paramètre d'ordre, grandeur scalaire ou vectorielle, dont la valeur est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique. Selon que le paramètre d'ordre présente une discontinuité ou non, on parle de transition de phase de premier ordre ou de second ordre, respectivement.

F- Généralités sur les modèles de transition de phase.

On distingue actuellement les ferroélectriques de type displacif et de type ordre-désordre, certains ferroélectriques présentent un caractère mixte.

Modèle displacif :

Ce modèle, établi par Cochran (1959-1960-1961), décrit dans la limite de faibles déplacements atomiques, la phase la plus symétrique comme présentant un potentiel local $V(Q)$ faiblement anharmonique, donc la position centrale $Q=0$, à l'approche de la transition de phase, est la plus stable. Ce potentiel s'élargit à cause des interactions entre atomes provoquant ainsi une déstabilisation de la position à $Q=0$, les positions les plus stables correspondent alors à des valeurs $Q \neq 0$. La transition est décrite par la condensation d'un mode de vibration optique dit "mou", dont les vecteurs propres sont ceux du déplacement statique à la transition. Sa fréquence ω_0 résulte de la différence entre les interactions à courte portée (CP) et celles à longue portée (LP): $\mu \omega_0^2 = [\text{interactions LP}] - [\text{interactions CP}]$ où μ est une masse réduite, Cochran a montré que la dépendance en température de ω_0 s'écrit $\omega_0^2 = A(T - T_c)$; A est une constante positive.

Au fur et à mesure que les constantes de force diminuent, les déplacements atomiques induits par ce mode ralentissent et finissent par se figer quand ces deux forces sont compensées, et par conséquent la fréquence du mode optique devient théoriquement nulle, la symétrie du cristal est alors abaissée indiquant une transition de phase.

Les transitions de phase pour lesquelles le nombre d'atomes par cellule élémentaire reste inchangé sont dites "distorsives", tandis que lorsque le nombre d'atomes par maille dans la

phase la moins symétrique est un multiple entier du nombre d'unités élémentaires dans la phase la plus symétrique, les transitions sont dites "antidistorsives".

Modèle ordre-désordre:

Contrairement au cas d'une transition displacive, le potentiel local est fortement anharmonique, en forme de double puits. Lorsque l'énergie thermique ($\approx kT$) devient supérieure à la hauteur de la barrière de potentiel, les positions les plus stables sont les fonds des puits, le système transite alors à une phase plus haute température.

Le mécanisme de la transition ordre-désordre suppose l'existence de dipôles permanents tant en phase ferroélectrique qu'en phase paraélectrique. L'agitation thermique entre en compétition avec l'interaction type dipôle-dipôle et, à la température de Curie, l'alignement des dipôles disparaît et leur orientation devient désordonnée. Dans le cas d'un mécanisme displacif, les dipôles induits en phase ferroélectrique disparaissent en phase paraélectrique du fait d'un déplacement d'atomes vers une position de plus grande symétrie. Plusieurs travaux (Müller-1981, Müller et al-1982, Burns et Dacol-1982), et tout récemment Bell et al (1991) ont montré qu'en général une transition ferroélectrique présente le double aspect displacif et ordre-désordre en compétition permanente.

Paramètres d'ordre:

On distingue, généralement, les paramètres d'ordre primaires et secondaires: Le paramètre primaire représente tous éléments de symétrie perdus à la transition (par exemple la polarisation spontanée à la transition cubique-quadratique de BaTiO_3 , ou encore la rotation des octaèdres dans celle de SrTiO_3). Par contre, un paramètre d'ordre secondaire est une conséquence de l'apparition du paramètre d'ordre primaire; il est introduit par couplage avec ce dernier. Il ne détruit généralement que certains des éléments de symétrie perdus à la transition. Dans le cas des ferroélectriques (resp. antiferroélectriques) on parle de transition ferroélectrique (resp. antiferroélectrique) "propre" si la polarisation spontanée du réseau (resp. sous réseau) est un paramètre d'ordre primaire. Dans le cas contraire (transition "impropre"), la polarisation spontanée n'apparaît que de manière indirecte, par exemple le cas d'une transition paraélectrique-ferroélectrique (PE-FE) provoquée par un mode mou au bord de zone. l'apparition de la polarisation spontanée n'est que la conséquence du ramollissement de ce mode en centre de zone.

G: Cas des céramiques à base de PbZrO_3 - résultats antérieurs:

Des développements très significatifs dans l'histoire des matériaux ferroélectriques sont intervenus dès les années 1940, lorsque la ferroélectricité a été découverte dans les monocristaux et céramiques de BaTiO_3 . Un pas important vers une nouvelle ère de la

ferroélectricité a été franchi dès les années 1950 quand les composés solutions solides PZT ont été développés.

Les composés du type PZ, PZT, PZTN et PLZT qui présentent les transitions de phases FE-PE, AFE-FE, et AFE-FE ont fait rapidement l'objet de nombreuses études, tant pour leurs applications technologiques (application diélectrique, piézoélectrique et électrooptique) que dans un souci de compréhension des mécanismes mis en jeu lors de ces transitions de phases. Ceci leur a permis d'être les matériaux ferroélectriques les plus étudiés.

Le Composé $PbZrO_3$

En étudiant de près les propriétés diélectriques du composé $PbZrO_3$, qui représente par excellence le composé parent des systèmes PZT, PLZT et PZTN très riches en ion Zirconium, Shirane et al (1951) concluent que ce composé est un matériau antiferroélectrique dont ils situent le point de Curie vers 230°C . Ces auteurs ont constaté que les courbes induction-champ sont pratiquement linéaires tant que l'on applique des champs électriques inférieurs à 23 kV/cm . Mais si l'on applique un champ d'intensité supérieure à cette valeur critique, on voit apparaître d'important phénomènes d'hystérésis aux températures un peu inférieures au point de Curie.

Les propriétés électriques dans $PbZrO_3$ changent considérablement lors de la transition de phase qu'il subit. La phase stable à la température ambiante est antiferroélectrique. Des considérations thermodynamiques basées sur le champ électrique nécessaire pour produire les conditions ferroélectriques à différentes températures (De Bretteville-1954) montrent que la différence d'énergie libre entre les phases antiferroélectrique et ferroélectrique n'est que de 3 cal à 215°C et qu'elle deviendrait nulle à 238°C ; Cependant $PbZrO_3$ transite vers la phase PE, dès 230°C , ce qui signifie que la phase ferroélectrique ne se produit pas dans ce composé à moins d'être imposée par un champ électrique (Sawagushi et Kitaka-1952, Sawagushi-1953).

Néanmoins, des chercheurs (Sawagushi et al-1952) ont observé l'existence d'une petite région intermédiaire, large de 15 à 20°C , de nature ferroélectrique située entre les phases antiferroélectrique et paraélectrique. Il semble que la présence ou non de cette phase intermédiaire dans $PbZrO_3$ dépend de l'échantillon analysé (Scott et Burns-1972, Tennery-1965), c'est à dire de la quantité d'impuretés qu'il contient. Quelque que soit la méthode chimique de synthèse de ZrO_2 son degré de pureté n'est pas parfait, il contient toujours des traces très proches d'Hafnium car les propriétés chimiques et électroniques de Zr et de Hf sont identiques. Actuellement il est établi que l'introduction contrôlée de très petites quantités de certains ions tels que Ti, Nb, Ta stabilisent la phase ferroélectrique intermédiaire.

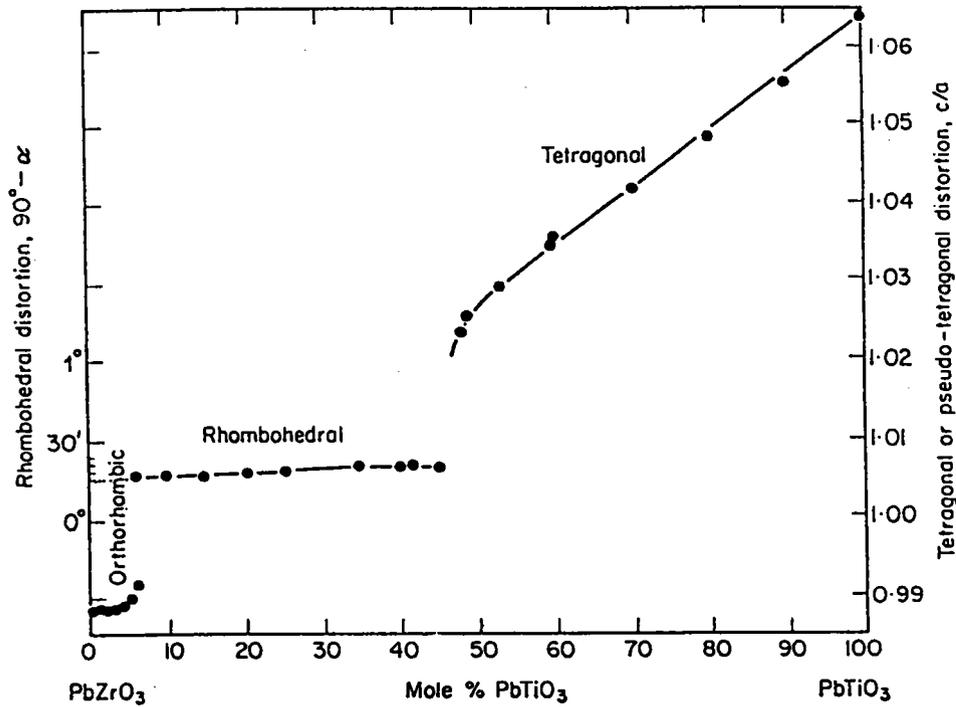
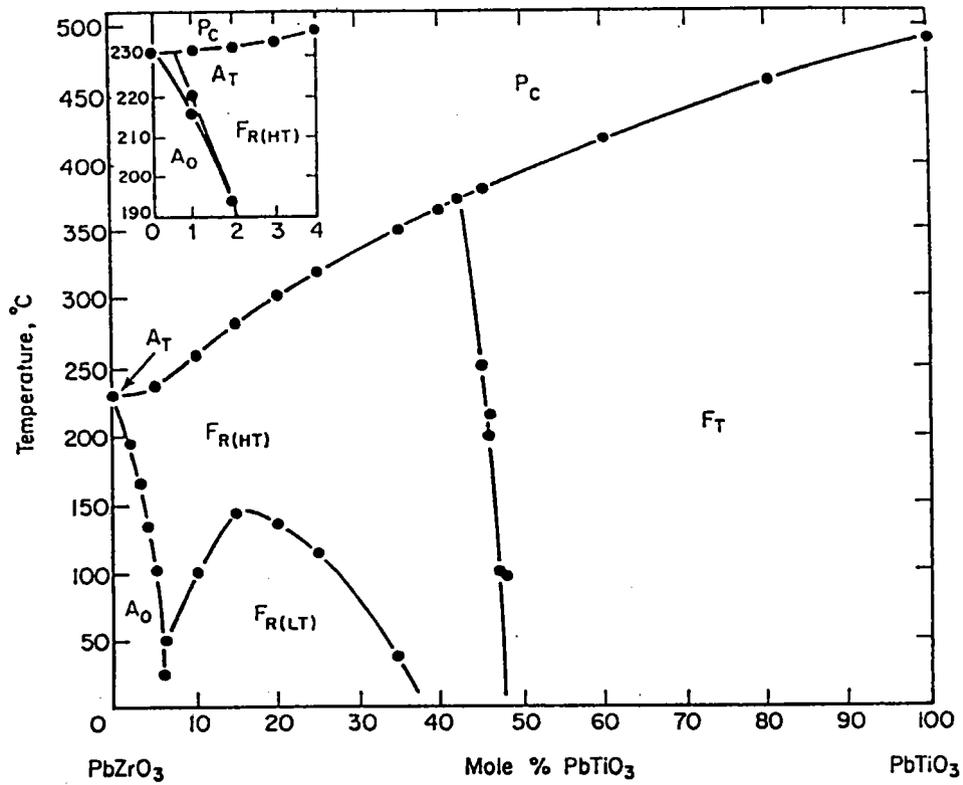


Figure-1-5:

(a) Diagramme de phase binaire du système $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [Sawagushi et Jaffe-1953].
 (b) Distorsion de la cellule unitaire à l'ambiante dans le système $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [Shirane et Suzuki-1952, Shirane-1953].

Diagrammes de phases:

Les transitions de phase dans les systèmes PZ, PZT, PZTN et PLZT sont diffuses, et ce caractère diffus varie avec la composition du système. Des études expérimentales diverses en fonction de la température et de la concentration ont permis de caractériser les différentes anomalies dues à ces transitions et de construire des diagrammes de phases.

• Système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 .

La particularité la plus marquante du composé PbZrO_3 est qu'il peut être rendu ferroélectrique dès une infime substitution isovalente d'une partie des ions Zr par des ions de Ti, en formant le système des solutions solides $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) dans lesquelles entre les phases AFE et PE prend naissance une phase intermédiaire ferroélectrique FE (Roleder et al-1989, Shirane et Takeda-1952, Sawagushi-1953). Le strontium (Sr) (Shirane et Hoshino-1954) et le Hafnium (Hf) (Shirane et Pepinsky-1953) introduisent seulement une phase antiferroélectrique, le baryum (Ba) introduit une phase ferroélectrique (Shirane et Hoshino-1954).

Dans un cas comme dans un autre, les domaines de stabilité de ces nouvelles phases intermédiaires régressent lorsque la teneur en élément de substitution diminue et disparaît complètement pour une teneur nulle.

La version courante du diagramme de phase binaire du système $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (Jaffe et al-1971) est sur la figure-1-5. Ce diagramme montre que la température de transition AFE \leftrightarrow FE est abaissée lorsque la concentration en ions Ti augmente (140°C pour 5 moles % en Ti, 40°C pour 7 moles % en Ti) alors que celle de transition de phase FE-PE augmente de 220°C à 490°C qui est la température de transition de PbTiO_3 .

Ce diagramme de phase est caractérisé par l'existence de deux "limites de phases". L'une, dite "morphotropique", sépare la phase riche en Zr et de nature ferroélectrique d'une autre phase riche en Ti ($\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$). L'étude de cette séparation est très abondante dans la littérature. Les céramiques de cette composition sont connus présenter d'excellentes propriétés piézoélectriques. La deuxième "frontière" concerne la région près du composé PbZrO_3 ($\text{Zr}/\text{Ti} = 94/6$ -93/7) limitant les phases antiferroélectrique, ferroélectrique basse température (FE_{BT}), et ferroélectrique haute température (FE_{HT}). Cette zone tricritique est jusqu'ici très peu caractérisée. Sans doute la contribution la plus instructive est celle apportée par Whatemore et al (1978) qui ont étudié la déviation $\delta\alpha$ (α est l'angle de la structure rhomboédrique) par rapport à la loi de la théorie du champ moyen. En changeant le rapport Zr/Ti autour de $\text{Zr}/\text{Ti} = 94/6$, ces auteurs ont observé un "Cross-over" entre la transition de phase premier ordre et celle du second ordre, et ont montré l'existence d'une zone tricritique au voisinage de 6% en

Ti. Ces auteurs ont interprété ce phénomène par la présence de fluctuations de la polarisation spontanée (paramètre d'ordre). La présence d'un tel point critique est confirmée par Handerek et Roleder (1982) par l'étude de l'évolution du couplage électrostrictif ($\frac{\delta T_c}{\delta E}$) qui présente un comportement critique.

Les raisons pour lesquelles la phase antiferroélectrique du système PZT perd sa stabilité près d'une teneur de 6.5-7% de Ti sont inconnues et nous n'avons trouvé aucun renseignement précis sur la manière dont s'effectue le passage de la structure rhomboédrique du composé Zr/Ti=52/48 vers la structure quadratique.

La structure des différentes phases présentes dans le diagramme a été étudiée par plusieurs auteurs (Shirane et Suzuki-1952, Sawagushi-1953). Les résultats montrent que pour de faibles teneurs en ion Ti (<6,5-7%) elle est orthorhombique (pseudo-quadratique), et pour des teneurs supérieures (> 6,5-7%) il existe des structures quadratiques ayant un rapport $\frac{c}{a} > 1$ et des structures rhomboédriques basse température appartenant au groupe de symétrie R3c et haute température appartenant au groupe R3m.

Il est bien connu, d'après des expériences thermiques, thermodynamiques et électriques (Shirane et Takeda-1952, Sawagushi-1953), qu'avec la température le système PZT-95/5 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$) subit la séquence de transition de phase AFE-FE-PE. Plus particulièrement, la transition AFE-FE est accompagnée d'un large hystérésis thermique d'environ 40°C.

Le caractère diffus de la transition de phase AFE-FE et la coexistence des phases AFE et FE dans un grand intervalle de température ont été rapportés dans bon nombre de travaux, entre autres, de microscopie électronique par transmission (Chang-1982), ainsi que de diffusion de rayons-X (Handerek et al-1985, Handerek et al-1987).

Les propriétés physiques relatives à ces transitions dans PZT-95/5 sont fortement influencées par l'incorporation contrôlée de certains ions dopants tels que Nb et La. Le rôle du dopage consiste en général à améliorer les propriétés de base dans le système PZT pour des applications spécifiques. Même avec des additifs "donneurs" Nb et La, la conductivité des PZT est de type-p.

Les matériaux PZT ainsi modifiés sont caractérisés par: La forme "carrée" du cycle d'hystérésis, une basse coercitivité, une polarisation rémanente élevée, une constante diélectrique relativement élevée, et une forte perte diélectrique.

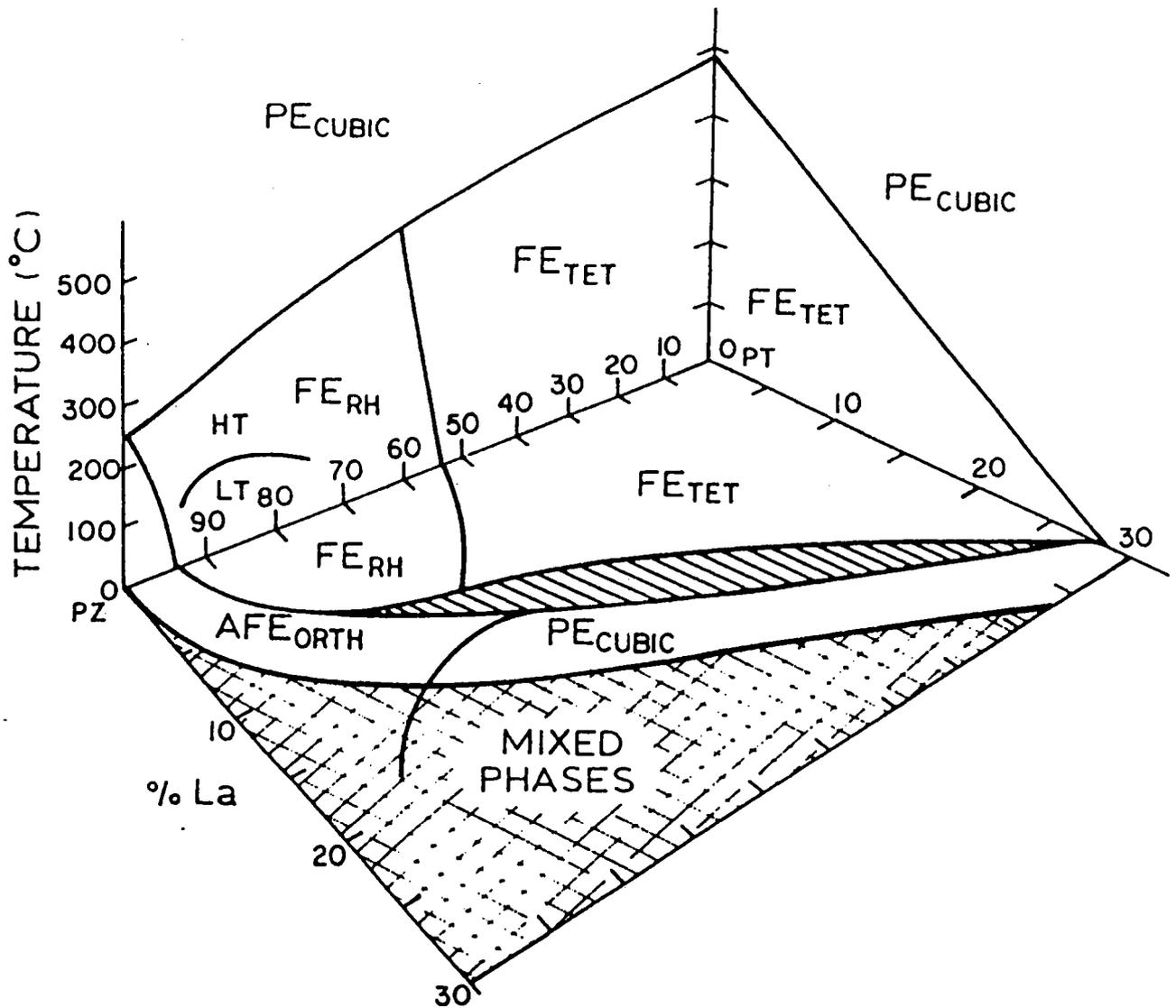


Figure-1-6:

Diagramme de phase température-composition du système PZT-La₂O₃ [Heartling-1991].

•Système PZT-La₂O₃.

Le diagramme de phase relatif à la série des PLZT de la figure-1-6 montre que le principal effet de l'introduction des ions La dans le système PZT est le maintien de l'ensemble des phases initialement présentes dans le diagramme de phases PbZrO₃-

PbTiO₃. On remarque aussi une régression de la stabilité des phases ferroélectriques (décroissance des températures de Curie) en faveur des phases antiferroélectrique et paraélectrique. Pour le système PLZT il existe une tendance latente propice à la maintenance de la phase antiferroélectrique (Ikeda et al-1964, Haertling et Land -1971).

•Système PZT-Nb₂O₅.

A l'aide des mesures de la constante diélectrique ainsi que les pertes diélectrique; Fritz et Keck (1978) ont construit le diagramme de phase pression-température (figure-1-7) pour le composé Pb_{0.987}(Zr_{0.975-X}Ti_XNb_{0.025})O₃ avec X=0.05 (PZT95/5 dopé 1% en poids de Nb₂O₅). D'après ce diagramme, le matériau céramique en question est caractérisé par une transition de phase FE-AFE sous une pression de 0.36 GPa à 23 °C. Ce diagramme de phase montre aussi qu'un cycle d'hystérésis considérable existe pour toutes les transitions de phase, excepté pour celles impliquant la phase paraélectrique.

Une caractéristique remarquable de ce composé réside dans le fait que la limite entre les quatre phases FE_{BT}, FE_{HT}, AFE_T et AFE_O est située dans l'intervalle de pression 0.3-0.4 GPa et dans l'intervalle de température 50-100 °C.

La figure-1-7 illustre la stabilité de la phase paraélectrique pour les hautes températures. Lorsque la température décroît (à basse pression), le matériau se transforme successivement dans la phase FE_{HT} puis FE_{BT}. La limite entre ces deux phases se déplace vers les hautes températures lorsque la pression ou la concentration de Ti augmente. Sous hautes pressions, les phases antiferroélectriques A_T et A_O sont stables.

A pression atmosphérique, l'ordre observé dans la séquence de transitions de phases est similaire à celui du diagramme de phases température-composition (figure-1-7). Ces deux diagrammes présentent un accord en ce qui concerne la température de transition FE_{BT}-FE_{HT} (X=0.05), mais ce n'est pas le cas pour la température de transition FE_{HT}-PE (voir tableau).

$FE_{BT} - FE_{HT}$	$FE_{HT} - PE$	Auteurs
343 K	506 K	Fritz et Keck (1978)
347 K	493 K	Dungan et al (1962)

Dilatation thermique linéaire dans les céramiques zirconates:

La dilatation thermique est une propriété universelle de tout matériau. Elle consiste en une dilatation ou contraction volumique en fonction de la température. Les coefficients de dilatation thermique peuvent varier considérablement avec la composition du système PZT. Ils peuvent dépendre fortement de la symétrie des phases présentes. La figure-1-8 illustre cette variété pour certains rapports de Zr/Ti.

Le système $PbZrO_3$ subit une transition de phase vers $230^\circ C$, température au-dessus de laquelle la forme stable est cubique. Cette transition est accompagnée d'un changement de volume important (de 0.29\AA^3 , soit environ de 0.4%) (Sawagushi-1952). Ueda et Shirane (1951) indiquent que dans la phase antiferroélectrique le coefficient de dilatation en volume vaut $26.10^{-6} C^{-1}$, en accord avec Sawagushi (1952) qui donne la valeur de $27.10^{-6} C^{-1}$.

Les importantes anomalies dilatométriques en dessous du point de Curie traduisent un changement dans la maille élémentaire. Pour les systèmes PZTN-95/5/1 et PZT-90/10 (figure-1-8), ce changement correspond à la transition de phase $FE_{LT}-FE_{HT}$, et à la transition AFE- FE_{HT} pour le système PZT-95/5.

Au-dessus de la température de Curie, les coefficients de dilatation thermique linéaire sont réguliers pour tous les composés mentionnés sur la figure-1-8, leur ordre de grandeur est $8.5-8.8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ C^{-1}$. Dans tous les cas, excepté pour $PbZrO_3$, le point de Curie est marqué par une contraction du volume au voisinage de ce point.

Modèles de ferroélectriques.

En ce qui concerne les mécanismes de transition de phase dans les différents systèmes PZT, PZTN, et PLZT, de nombreux modèles ont été proposés, par exemple, les modèles de ferroélectriques suivants: "Penferroelectric" (Meitzler et O'bryan-1973); "Quasi-ferroelectric" (Carl et Geisen-1973); " $\alpha - \beta$ transition" (Keve et Annis-1973); "AFE-FE transition"

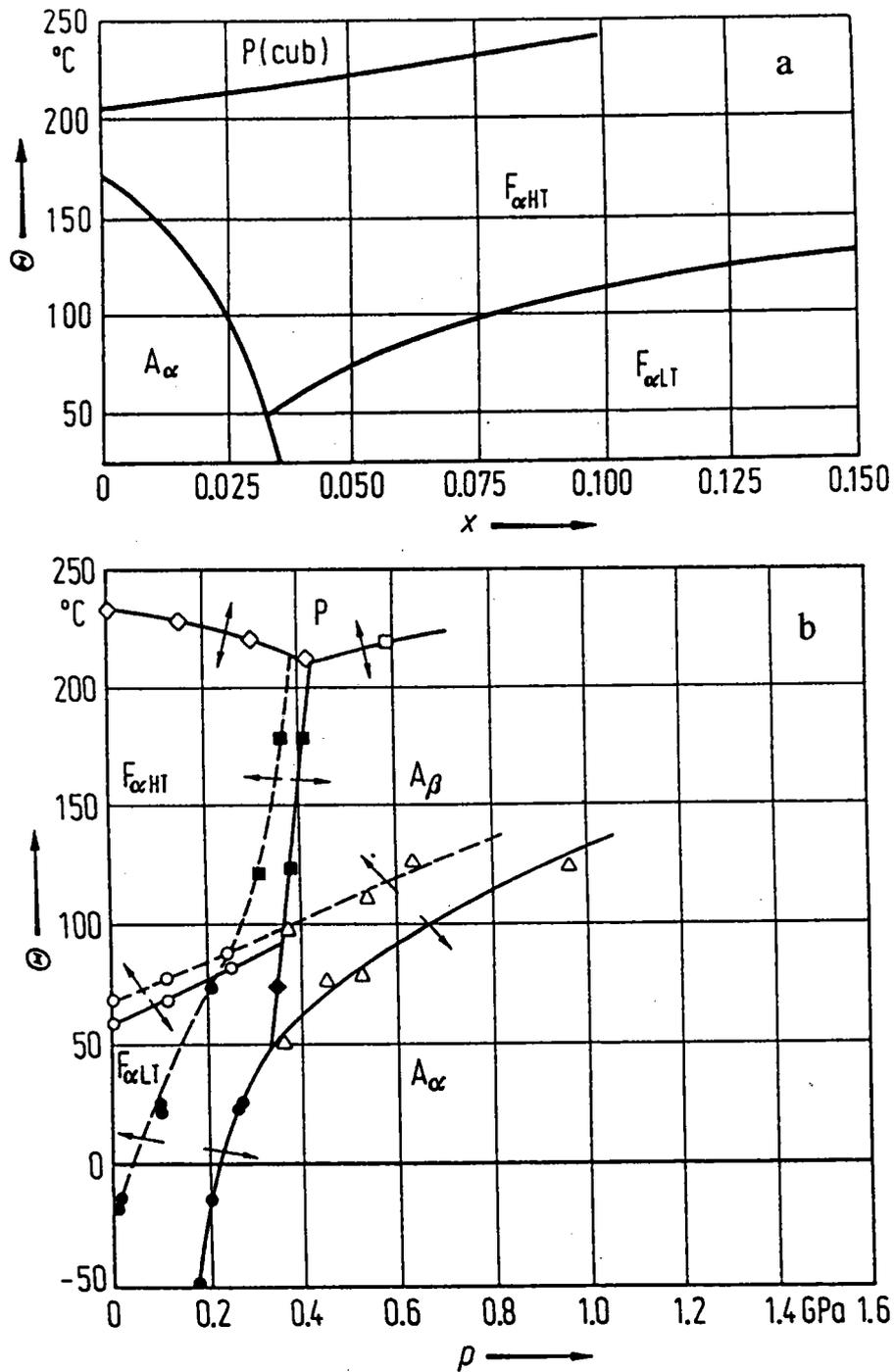


Figure-1-7:

Diagramme de phase du système PZTN.

(a) Température-composition pour $\text{Pb}_{0.987}(\text{Zr}_{0.95-x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$.

(b) Pression-température pour $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}]\text{O}_3$.

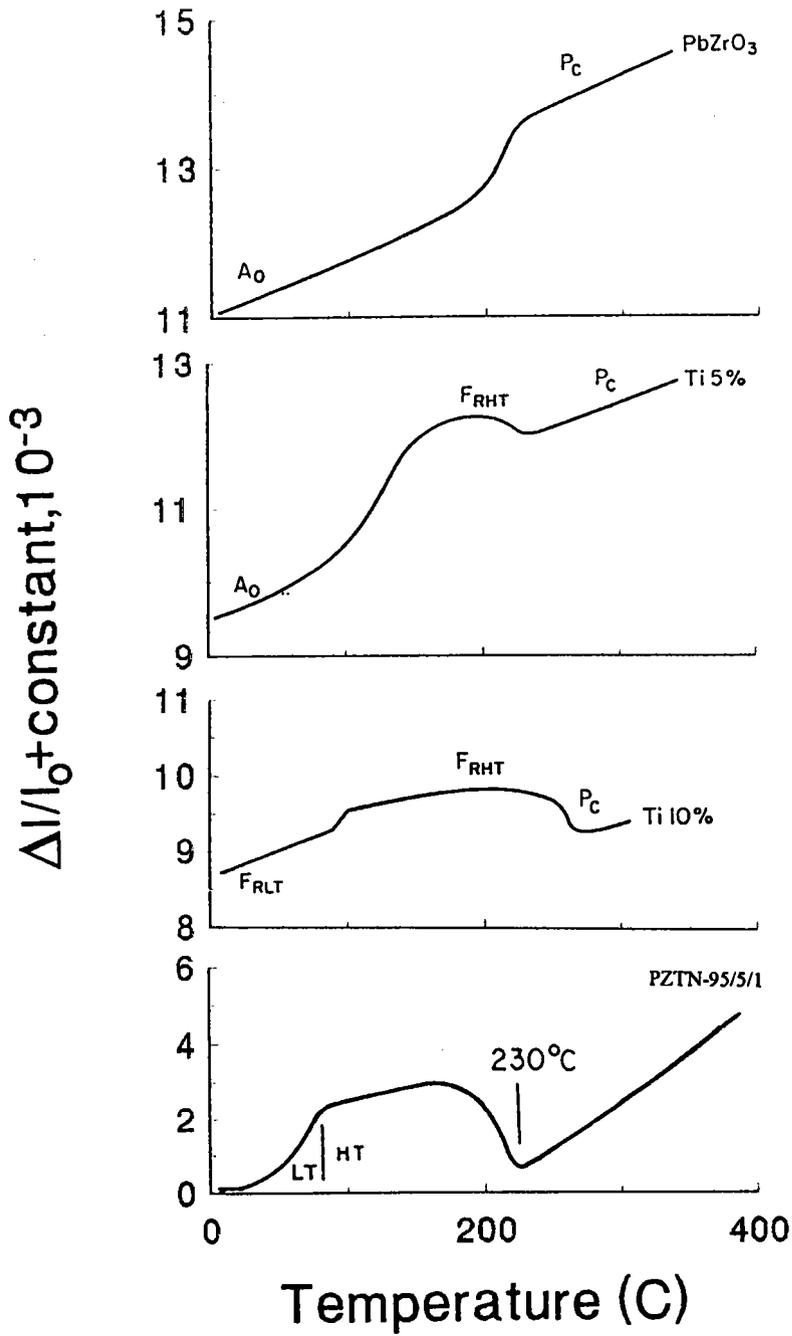


Figure-1-8:

Dilatation thermique linéaire des céramiques zirconates:

- PZT-90/10, PbZrO₃ et PZT-95/5 [Shirane et Takeda ·1952, Shirane et al-1952]
- PZTN-95/5/1 [Heartling-1991].

(Zavadsky et Istchuk -1987); "glass-like behaviour" (Burns et Dacol -1983, 1986); "quasiparaelectric-quasiferroelectric" (Yokosuka et Marutake-1986).

Cependant, on doit noter que le problème de transitions de phases à caractère diffus dans ces systèmes, c'est à dire la compréhension du mécanisme microscopique n'est pas pour autant complètement résolu.

L'existence des phases non homogènes (coexistence de phases) de natures électriques différentes suggère des idées sur la présence des microrégions (microdomaines, "cluster") spécifiques aux structures ordonnées (Fritsberg et Sternberg-1978, Burggraaf et Stenger-1978, Handerek et al-1992, 93) qui sont distribuées dans la matrice de la phase PE ou celle de la phase antiferroélectrique. Les conceptions de coexistence des phases, et les fluctuations de la composition dans les microrégions ont été développées pour expliquer le caractère diffus des transitions de phases. De telles régions ont été réellement observées par transmission en microscopie électronique et ont une taille d'environ 10^2 - 10^3 Å (Tsuzuki -1985, Randall et al-1987).

Il convient de souligner que la totalité de ces travaux et les différents modèles proposés suggèrent l'idée que ces systèmes sont typiquement des relaxateurs (la constante diélectrique varie avec la fréquence) et que le concept du mode "mou" seul ne peut expliquer le comportement de ces systèmes.

CHAPITRE 2

Caractérisation de céramiques solutions solides PLZT et PZTN à l'étude.

<i>Introduction</i>	22
<i>I- Synthèse de céramiques solution solide à base de Plomb</i>	23
1- <i>Matières premières</i>	23
2- <i>Mode opératoire</i>	23
<i>II- Caractérisation structurale</i>	25
A- <i>Etude de la microstructure</i>	25
1- <i>Introduction</i>	25
2- <i>Techniques de mesure employées</i>	25
a- <i>Microscope électronique à balayage</i>	25
● <i>Appareillage</i>	25
● <i>Traitement des échantillons pour l'observation</i>	26
● <i>Céramographie</i>	26
b- <i>Analyse par microsonde électronique</i>	29
● <i>Détermination des coefficients stoechiométriques</i>	30
● <i>Processus de conduction</i>	36
B- <i>Etude aux rayons-X et texture</i>	37
1- <i>Rayons-X</i>	37
a- <i>Points sur les travaux antérieures</i>	37
● <i>Composé de référence PbZrO₃</i>	37
● <i>Composé PZT-95/5</i>	38
b- <i>Nos résultats</i>	38
● <i>Appareillage</i>	38
● <i>Description des diffractions et discussion</i>	40
● <i>Calcul des paramètres cristallographiques</i>	42
2- <i>Etude de la texture du matériau céramique</i>	43
● <i>Principe</i>	44
● <i>Technique</i>	44
● <i>Résultat</i>	44
III- <i>Caractérisation spectroscopique vibrationnelle</i>	46
A- <i>Introduction</i>	46
B- <i>Spectres infrarouges à 10K</i>	46
● <i>Conditions expérimentales</i>	46

● <i>Résultats et discussion</i>	46
<i>C- Spectres de diffusion Raman à 10K</i>	50
● <i>Principe</i>	50
● <i>Appareillage</i>	50
● <i>Description du spectre</i>	50
● <i>Spectre sous onde polarisée</i>	52
● <i>Théorie des groupes: Décomposition en représentations irréductibles</i>	52
<i>D- Conclusions</i>	53
<i>Remerciements</i>	55

Chapitre 2

Caractérisation des Céramiques solutions Solides PLZT et PZTN à l'étude.

INTRODUCTION

La fabrication de céramiques à l'étude sera exposée brièvement car aucun des matériaux utilisés n'a été synthétisé par l'auteur de ce mémoire.

La méthode de préparation du matériau céramique a une influence considérable sur ses propriétés finales. En particulier, la porosité, la taille des grains et leur orientation sont reliés à la méthode de fabrication.

Les solutions solides à l'étude ont été préparées selon la méthode conventionnelle de synthèse dite "mixage analytique des oxydes".

I- Synthèse de céramiques pérovskites solutions solides à base du Plomb.

1-Matières premières utilisées:

Pour l'obtention de céramiques à base de plomb telles que PZT pures ou dopées en Nb ou en La, on part généralement de composés d'oxydes de PbO, ZrO₂, TiO₂, La₂O₃ et Nb₂O₅, d'une pureté de l'ordre 98.5%.

2- Mode opératoire:

Les études des propriétés diélectriques de ces matériaux céramiques, et les applications correspondantes exigent qu'ils soient dans un état de compacité élevé.

A la base de la production de céramiques solutions solides on trouve la densification du matériau par chauffage à très hautes températures. Pour réaliser cette densification il y a deux étapes principales: Compactage de poudres suivi de frittage "sintering" à haute température.

L'opération de "frittage" est la consolidation du matériau sous forme de mélange, précisément dosé, de poudres d'oxydes par utilisation prolongée et contrôlée de températures assez élevées qui, cependant, doivent être inférieures aux températures de fusion des différentes phases présentes dans le mélange.

Cette opération a pour objet, de transformer un mélange de poudres d'oxydes dont on veut maîtriser la nature chimique, la nature cristalline et la réactivité. Elle consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont réagir chimiquement essentiellement par diffusion en phase solide et former la phase recherchée.

La microstructure finale étant très sensible aux effets de la température et de la durée du frittage, l'opération est réalisée dans un four muni d'un système de régulation et qui se trouve plongé dans une atmosphère saturée en monoxyde PbO à l'état vapeur.

La réaction entre oxydes se fait en trois étapes:

- i) La synthèse de Pb(ZrTi)O₃ à une température d'environ 950°C pendant 3 heures.
- ii) Les produits de l'étape i) sont mélangés aux ajouts dopants La₂O₃ ou Nb₂O₅; le mélange est porté à une température de 1050 °C durant environ 3 heures.
- iii) La dernière étape, d'homogénéisation, consiste à chauffer jusqu'au 1260°C pendant 3 heures.

Concernant la première étape, Matsuo et Sasaki (1965) ont proposé le diagramme de la figure-2-1 qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide PbTiO₃ de

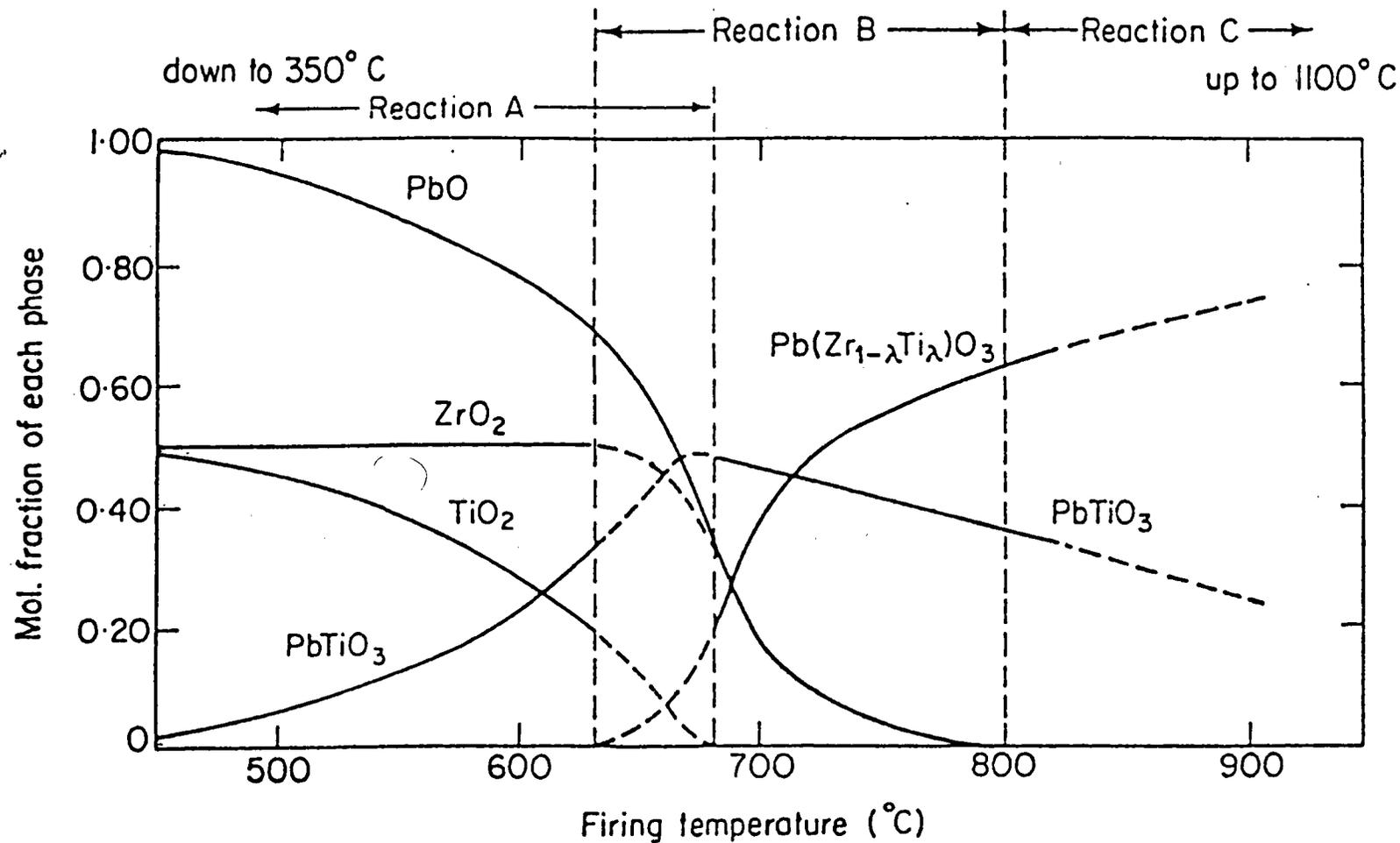


Figure-2-1:

Les phases dans le système $\text{PbO}:\text{TiO}_2 - \text{PbO}:\text{ZrO}_2$ en fonction de la température de calcination [Matsuo et Sasaki-1965, Jaffe et al-1971].

Réaction A: $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$

Réaction B: $\text{PbTiO}_3 + \text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_3$

Réaction C: $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_3 + \text{PbTiO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_3$

structure quadratique (Hiremath et al-1983) avec laquelle réagissent ensuite PbO et ZrO₂ pour former Pb(ZrTi)O₃. Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de PbO vapeur, la teneur en monoxyde de Plomb dans la solution solide Pb(ZrTi)O₃ est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire (Fushimi et Ikeda-1967). A cause de la forte volatilité de PbO aux températures supérieures à 1000°C, lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en Pb, ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence, presque toujours, de ZrO₂ libre comme nous verrons plus loin.

Par cette méthode de fabrication, le composé spécifique PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃, en abrégée PZT-95/5, a une teneur de 95% moléculaire en PbZrO₃ et 5% moléculaire en PbTiO₃. Avec des ajouts mineurs de dopants Nb₂O₅ et La₂O₃ en poids pour cent (w %) dans PZT-95/5 on forme les composés préalablement nommés PZTN-95/5/w et PLZT-w/95/5, respectivement.

Les échantillons céramiques ainsi synthétisés nous ont été fournis par le Professeur J. Handerek de l'Université de Katowice (Pologne) et ont fait l'objet d'une caractérisation microstructurale qui sera développée dans le paragraphe qui suit pour vérification, notamment, des concentrations nominales.

II- Caractérisation structurale.

A- Etude de la microstructure.

1- Introduction

Les principales caractéristiques de la microstructure sont:

- L'identification et le nombre des phases présentes, ainsi que l'ordre de grandeur de la porosité du matériau.
- La part relative de chacune des phases présentes.
- Les caractéristiques de chaque phase, incluant la taille, la forme et l'orientation des grains.
- La composition moléculaire élémentaire de chaque phase (détermination approximative de la non stoechiométrie).

Leur observation donne des informations sur la qualité de la densification du matériau.

2-Techniques de mesures employées:

a) Microscope électronique à balayage (MEB).

Appareillage.

Le microscope électronique permet d'accéder à la microstructure du matériau et permet d'éclaircir et d'apprécier les tailles les plus fines. En particulier, le microscope électronique à balayage est l'instrument utilisé pour l'étude microstructurale des céramiques pérovskites à base de plomb (PZT, PLZT, PZTN) menée dans ce mémoire.

Cette étude est mise en oeuvre à l'aide de deux instruments du type:

- "Cambridge stereoscan 250" de résolution ≈ 200 Å.
- "Jeol JSM 840" de résolution ≈ 40 Å équipé d'un analyseur en dispersion d'énergie TRACOR ("Energy Dispersive X-ray System" (EDS)) qui permet l'analyse par microsonde électronique.

Traitement des échantillons pour l'observation.

Une première série de micrographies (série A) de la figure-2-2 a été prise à l'aide du microscope "Cambridge stereoscan 250" sur des échantillons PZTN-95/5/1 traités de la façon suivante:

- Collés dans de l'Araldite AY103.
- Etuvage à 50 °C pendant 1 heure avant polissage.
- Dépôt par évaporation d'une couche de Carbone afin de réduire les effets de charges électriques lors de l'observation et leurs influences sur la qualité de l'image.

Une deuxième prise (série B) de la figure-2-3 de micrographies a été élaborée à l'aide du microscope "Jeol JSM 840" sur des échantillons PLZT, cette fois traité chimiquement puis thermiquement. Les échantillons ont:

- été attaqués au Nital (5% de HCL concentrée + 95% d'acide acétique) pendant 15-20 secondes.
- fait l'objet d'une métallisation à Carbone avant être étuvé à 60° C pendant 1/2 heure.

Céramographie:

◆ Sous "Cambridge stereoscan 250"

Les électrons étant accélérés sous une différence de potentiel de 20kV, les images obtenues montrent que pour les matériaux étuvés PZTN et PLZT ou les deux, de très petites régions représentant une seconde phase (précipité de ZrO_2) ont été détectées figure-2-2 (b, d). Ces secondes phases étant rares et dispersées, les matériaux peuvent être considérés comme monophasés (homogènes). La part de la porosité résiduelle, inévitable dans le cas de la méthode de fabrication envisagée, est estimée à 6% - 9% avec des trous de diamètre allant de 0.5 à 7 μm . Cette porosité est considérée comme à l'origine de l'opacité du matériau car les trous contribuent beaucoup à la diffusion sous illumination. Cependant, sur la figure-2-2 (c) on peut observer des régions dispersées dans lesquelles la densité du matériau est maximale d'environ 98% (taches noires sur le clichet a). L'observation des grains permet de déterminer l'ordre de grandeur de leur taille qui varie entre 1 et 10 μm . La figure-2-2 (c) montre un grain d'une taille de 10 μm isolé du fait que ses voisins ont été arrachés pendant le polissage mécanique de l'échantillon.

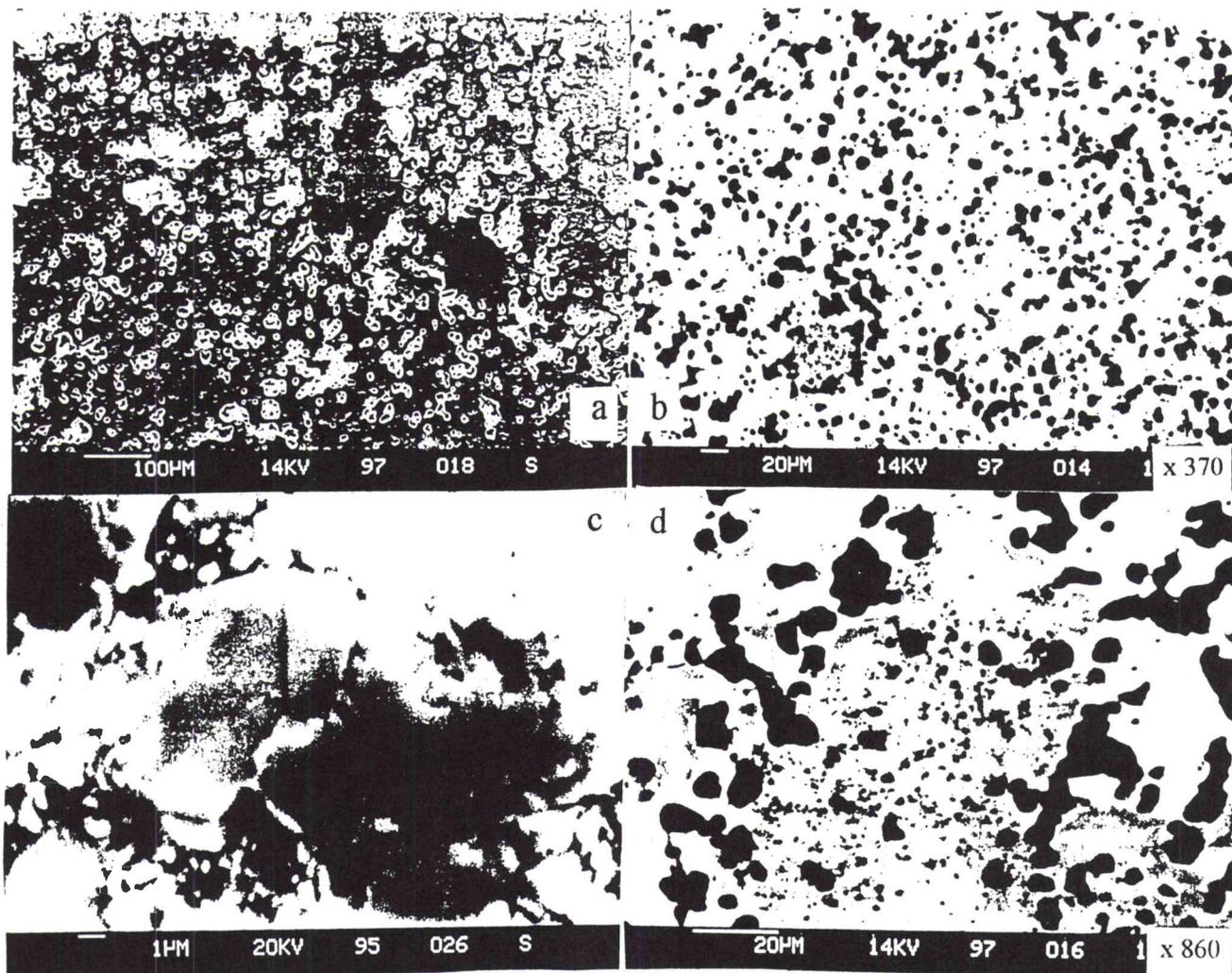


Figure-2-2:

Micrographies série A sur PZTN-95/5/1.

(a) Existence de région de densité maximale.

(b) Présence de seconde phase.

(c) Un grain isolé d'une taille d'environ $\sim 10\mu\text{m}$.

(d) Zoom sur la seconde phase du cliché (b).

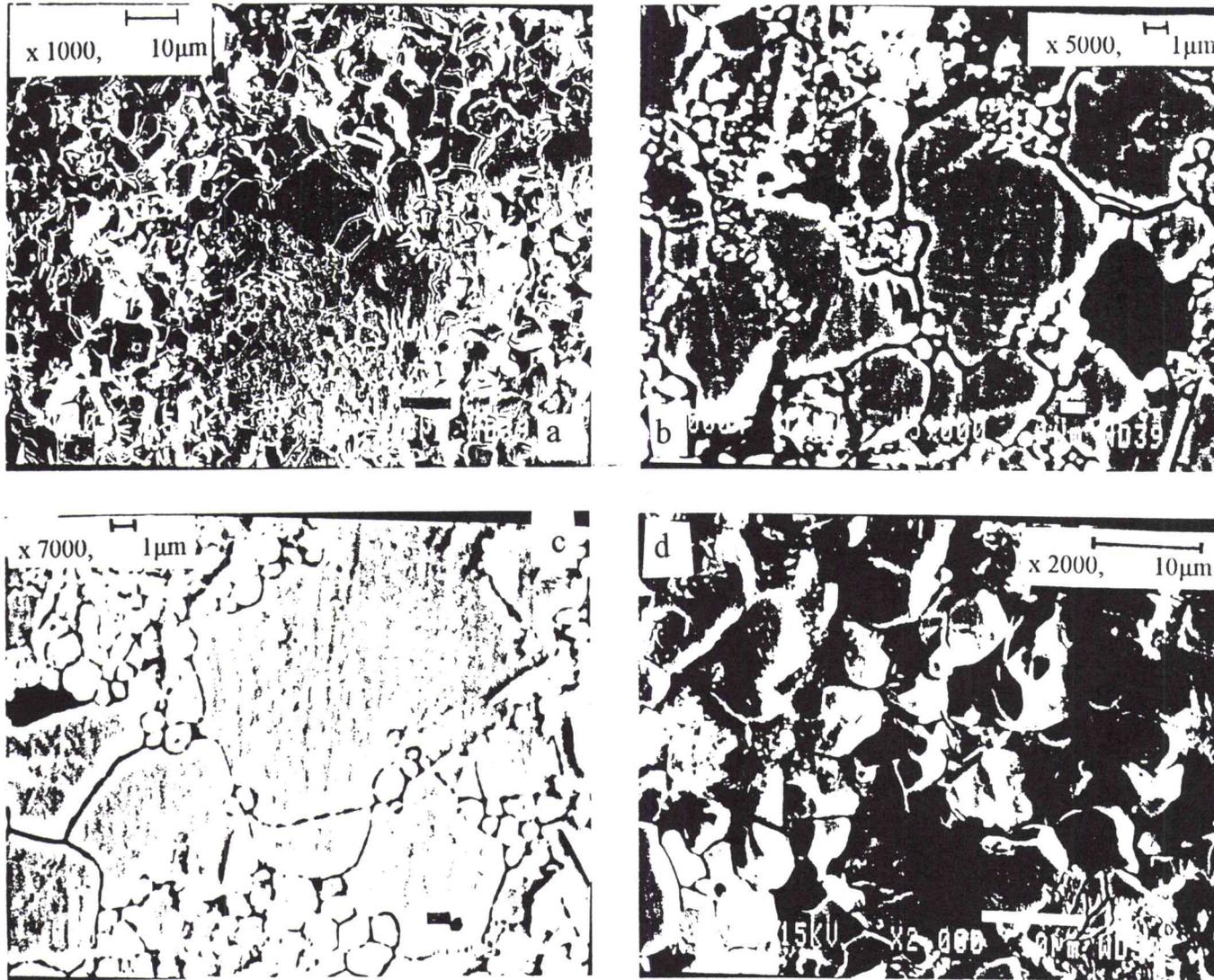


Figure-2-3:

Micrographies série B sur PLZT-w/95/5.

(a) Présence de seconde phase de ZrO_2 (x1000).

(b) (x5000), (c) Présence de grains d'une taille 1 μm (x 7000).

(d) Grains de diamètre 10 μm (x2000).

◆ Sous "Jeol JSM 840"

Avec une accélération sous 15 kV et des grossissements allant de 1000 à 7000 fois, la microstructure ressemble beaucoup à celle, typique d'un matériau polycristallin monophasé. Sur la figure-2-3 (a) on observe de très petites inclusions d'une seconde phase (précipités de ZrO_2) dans PLZT mais de nombre très inférieur que pour les échantillons PZTN. La figure-2-3 (d) montre un agrégat de grains d'une taille de l'ordre de $10\mu m$ et révèle que les grains sont généralement quasi-circulaires, avec quelques exceptions. Cependant, on observe également des grains d'une taille de $1-2\mu m$, visibles sur la figure-2-3 (c, b). En fait les petits grains n'ont pas pu terminer leur croissance qui se trouve inhibée par l'introduction des agents dopants Nb_2O_5 et La_2O_3 (Kulsar-1959).

En guise de conclusion, on peut dire que tous les échantillons observés PZTN et PLZT avec différentes concentrations de dopage présentent des précipités de ZrO_2 dispersés ici et là et en général, des grains de tailles variées centrées autour de 2 à $10\mu m$.

b) Analyse par microsonde électronique.

Pour étudier la distribution de la non-stoechiométrie et d'identifier la composition chimique élémentaire des phases, nous avons tenté de déterminer la nature et la quantité des éléments présents en analysant quantitativement un éventail de grains de différentes taille à l'aide de la microsonde électronique. Pour cela nous avons employé le microscope "Jeol JSM 840" qui possède un dispositif focalisant (ici sous 40 degrés) un faisceau intense d'électrons sur une minuscule région de l'échantillon. Les électrons de forte énergie (accélération sous 15kV) excitent les atomes et les font réémettre des rayons X de fréquences caractéristiques qui permettent de déterminer les proportions de chaque élément en mesurant la proportion de rayonnement aux différentes fréquences. Les raies-X caractéristiques mesurées sont: $Zr-L\alpha$, $Pb-M\alpha$, $Ti-K\alpha$, $La-L\alpha$, et $O-K\alpha$.

Avant tout examen, les échantillons ont été préalablement polis et traités par une solution de H_3PO_4 . Les résultats des mesures sur différents échantillons à différentes concentrations sont réunis dans le tableau I.

Seuls les mesures par focalisation sur les gros grains d'environ $10\mu m$ sont satisfaisantes alors que la focalisation sur des grains de taille petite d'environ $1\text{ à }2\mu m$, donne des valeurs très perturbées et donc moins précises.

L'analyse par microsonde confirme la présence de quelques grains rares et très riches en Zr et O, particulièrement dans les échantillons PZT-95/5 dopés Niobium où les ions Zr du précipité proviennent surtout de l'expulsion lors de la substitution dans le site B. En fait, dans tous les échantillons on a pu déceler des précipités de ZrO_2 , en partie causés par la

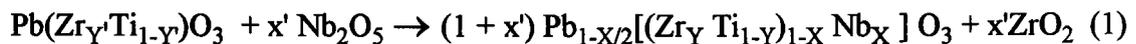
volatilisation du PbO par décomposition partielle, bien que la synthèse avait eu lieu dans une atmosphère saturée en PbO.

Il est généralement accepté que pour de faibles dopages en Lanthane dans le système PZT, l'ion La^{3+} remplace Pb^{2+} et la balance de charges (neutralité électrique) créées par cette substitution est restaurée par la génération de sites A-vacants (Henning-1970, Holman-1972, 1974) selon la formule de synthèse: $[\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X\Box_{X/2}](\text{Zr}_Y\text{Ti}_{1-Y})\text{O}_3$; Cette formule chimique moléculaire s'avère compatible avec les matériaux non transparents (Heartling-1971, 1987). En fait, la distribution réelle des vacances entre les sites A et B dépend aussi bien du rapport Zr/Ti, que de la concentration du Lanthane ajouté et des conditions de préparation de ces céramiques.

En ce qui concerne le dopage en Niobium, l'ion Zr, qui occupe le site octaédrique de la pérovskite (de coordination 6), est généralement connu préférer la coordination 8, contrairement à l'ion Nb qui préfère la coordination 6. On peut considérer que ces tendances facilitent la substitution dans le site B selon la formule: $\text{Pb}_{1-X/2}[(\text{Zr}_Y\text{Ti}_{1-Y})_{1-X}\text{Nb}_X]\text{O}_3$.

Détermination des coefficients non stoechiométriques

En considérant que tous les ions de Nb ajoutés occupent les sites B et que le produit ou la phase de précipitation est purement ZrO_2 , on a, d'après Ikeda et al (1964), la réaction chimique suivante au cours du processus de synthèse:



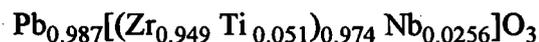
avec $X = \frac{2x'}{1+x'}$ et $Y = \frac{Y'-x'}{1-x'}$; où x' est la fraction moléculaire reliée à la quantité en poids $w\%$

du Nb ajouté par la relation: $x' = w \frac{M_{\text{PZT-95/5}}}{M_{\text{Nb}_2\text{O}_5}} = 1.22 w$

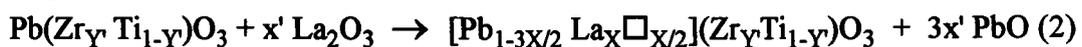
Pour $w = 1\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$ on obtient $x' = 0.013$.

Pour PZT-95/5 on a $Y' = 0.95$ et $1-Y' = 0.05$ d'où $X = 0.0256$ et $Y = 0.949$

On en déduit la formule chimique du produit obtenu après réaction:



On peut donc convertir le 1% en poids de Nb ajouté au départ en 2,56 % moléculaire à l'arrivée. Pour le cas du Lanthane, par analogie avec la réaction chimique définie dans le cas du dopage en Nb, on peut écrire la réaction suivante:



où $X = 2x'$

Afin de vérifier la validité de ce modèle de réaction on peut confronter les coefficients obtenus selon ce dernier avec ceux obtenus sur la base de la microanalyse.

Détermination des coefficients à partir du modèle de réaction:

Les masses moléculaires des matériaux sont: $M_{PZT}=324.276$ g et $M_{La_2O_3}=325.8$ g d'où

$$x' = w \frac{M_{PZT-95/5}}{M_{La_2O_3}} = 1.0566 w;$$

avec $w = 1,2,3$ et 4% en poids de La_2O_3 et $X = 2x'$ on trouve: $X_{calculée} = 2.1132 w$ (3).

Détermination à partir des résultats expérimentaux:

Par microanalyse, la teneur A_i en atomes présents dans les échantillons est donnée en pourcentage de poids dans le tableau suivant:

w		A_{Pb}	A_{Zr}	A_{Ti}	A_{La}	A_O
1%		59.92*	25.19*	0.44*	0.60*	13.86*
2%	GG	59.42*	25.18*	0.82*	0.52*	14.06*
3%	GG	57.88	25.18	0.89	0.74	14.36
	PG	58	24.86	0.88	2.1	14.15
	PG	60.18	25.59	0.15	0.3	13.78
4%	GG	59.03*	25.13*	0.79*	0.97*	14.07*
		57.46	25.01	1.25	1.92	14.37
		57.23*	24.81*	1.53*	1.94*	14.48*

GG: Gros grain d'environ $\approx 10\mu m$

PG: Petit grain d'environ $\approx 2\mu m$

Partant de l'hypothèse des proportions nominales de départ données par le fabricant, à savoir 95% en Zr et 5% en Ti et sachant que la substitution ne concerne pas le site B, tous les échantillons de PLZT-w/95/5 doivent contenir la même proportion de Zr, Ti et O. Ceci nous a permis de calculer la valeur moyenne de la teneur de ces éléments et de corriger les proportions de Pb et La. On trouve les moyennes $A_{Ti,m} = 0.85$, $A_{Zr,m} = 25.22$, $A_{O,m} = 14.25$.

En posant $\alpha_1 = A_{Zr,m} - A_{Zr}^*$

$\alpha_2 = A_{Ti,m} - A_{Ti}^*$

$\alpha_3 = A_{O,m} - A_O^*$ on a :

w	α_1	α_2	α_3	$\alpha = \alpha_1 \pm \alpha_2 \pm \alpha_3$	$A_{La, \text{Corrigé}} = A_{La}^* \pm \alpha $
1 %	-0.03	-0.41	-0.39	$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = 0.44$	0.16
2 %	-0.04	-0.03	-0.19	$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = 0.07$	0.59
3 %	-0.09	-0.15	-0.18	$\alpha = \alpha_2 + \alpha_3 = 0.33$	1.3
4 %	-0.41	-0.68	+0.23	$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 = 0.5$	1.9

* fait référence aux valeurs munies d'étoile utilisé pour le calcul des valeurs moyennes.

Tableau des concentrations corrigées:

w	$A_{Pb, \text{corrigé}}$	$A_{Zr, m}$	$A_{Ti, m}$	$A_{La, \text{corrigé}}$	$A_{O, m}$
1%	59.52	25.22	0.85	0.16	14.25
2%	58.09	25.22	0.85	0.59	14.25
3%	58.38	25.22	0.85	1.3	14.25
4%	57.78	25.22	0.85	1.9	14.25

Or $A_{Pb} = \frac{M_{Pb}}{M_{PLZT}}$, où A_{Pb} est le poids en pourcentage mesuré par microanalyse, et d'après la relation (2) on a:

$M_{PLZT} = (1-3X/2)M_{Pb} + XM_{La} + 0.95M_{Zr} + 0.05 M_{Ti} + 3M_{O}$, ce qui donne:

$$X_{\text{mes}} = \frac{1}{0.8296} \left(\frac{100}{A_{Pb}} - 1.6615 \right) \quad (2).$$

D'où le tableau suivant:

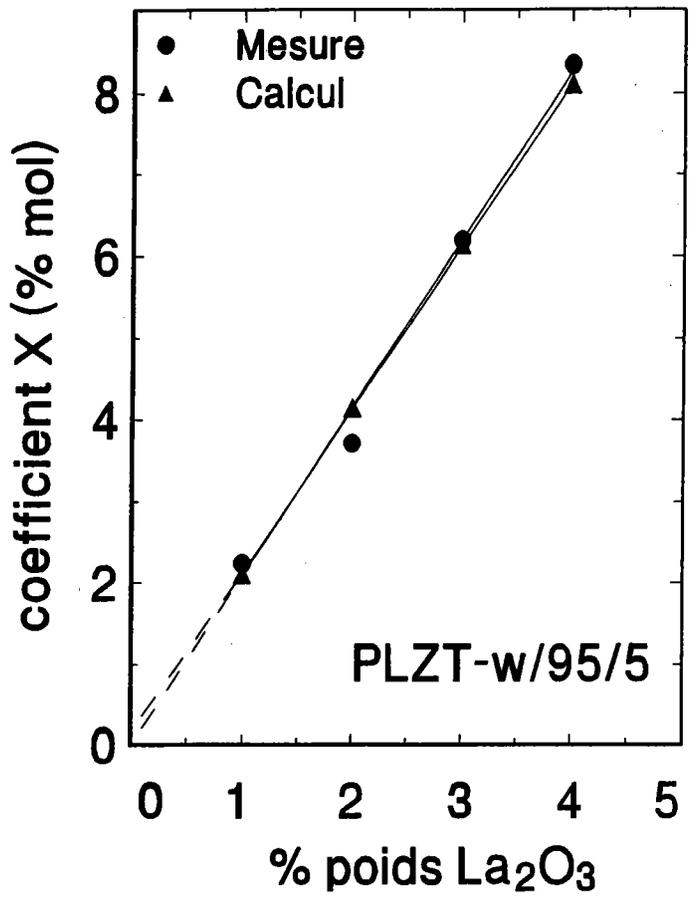


Figure-2-4:

Correspondance entre la quantité du dopant (en poids %) au départ et la stoechiométrie (X) à la fin de la réaction, et comparaison entre les coefficients théoriques et expérimentaux.

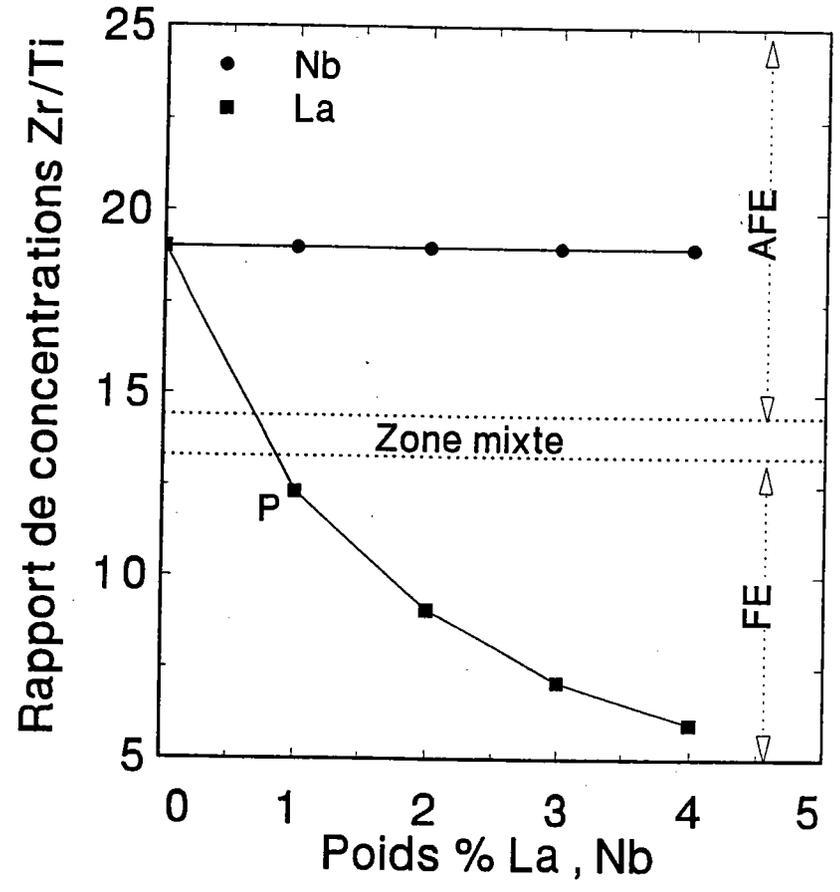


Figure-2-5:

Evolution des rapports théoriques $\left(\frac{Zr}{Ti}\right)_{Nb}$ et $\left(\frac{Zr}{Ti}\right)_{La}$ obtenus à la fin de la réaction en fonction des concentration x' ajoutées du La et du Nb.

♦ suit l'équation $f(x') = \frac{0.95 - x'}{0.05 + 2x'}$

PLZT-w/95/5 (w%)	X mesurée (mol %)	X calculée (mol %)
1	2.24	2.11
2	3.72	4.22
3	6.2	6.33
4	8.34	8.45

En remplaçant dans la formule (1) on a le tableau:

PLZT-w/95/5 (w%)	$Pb_{1-3X/2}La_X□_{X/2}(Zr_Y Ti_{1-Y})O_3$ avec X mesurée	$Pb_{1-3X/2}La_X□_{X/2}(Zr_Y Ti_{1-Y})O_3$ avec X calculée
1	$Pb_{0.966}La_{0.022}□_{0.011}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$	$Pb_{0.968}La_{0.021}□_{0.010}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$
2	$Pb_{0.944}La_{0.037}□_{0.019}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$	$Pb_{0.936}La_{0.042}□_{0.021}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$
3	$Pb_{0.907}La_{0.062}□_{0.031}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$	$Pb_{0.905}La_{0.063}□_{0.031}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$
4	$Pb_{0.875}La_{0.083}□_{0.042}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$	$Pb_{0.873}La_{0.084}□_{0.042}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$

Les deux derniers tableaux et la figure-2-4 montrent qu'il y a accord entre les valeurs de X calculées et celles mesurées. On peut donc considérer que la correspondance entre le pourcentage en poids des dopants introduits et le pourcentage moléculaire obtenus est satisfaite et que la synthèse est bien réalisée avec des cristallites de structure pérovskite de formule moléculaire chimique $[Pb_{1-3X/2}La_X□_{X/2}](Zr_YTi_{1-Y})O_3$. Il s'ensuit que lors de la fabrication de ces céramiques, l'utilisation dans les conditions expérimentales d'une atmosphère saturée en PbO n'a pas empêché complètement la déviation de la stoechiométrie vers la non stoechiométrie.

A la fin de la réaction de substitution du Zr par Nb dans le site B de la pérovskite, on voit selon le modèle de réaction (1), que le coefficient de stoechiométrie relatif au Zr passe de Y' à $Y(1-X) = Y'-x'$, par exemple pour un dopage avec 1% Nb ce coefficient passe de 0.95 à 0.925. Explicitement, le rapport de concentrations $Zr/(Ti+Nb)$ est fortement affecté par cette substitution. Au départ, ce rapport est celui de PZT-95/5 qui vaut

$$\left[\frac{\text{Zr}}{\text{Ti} + \text{Nb}} \right]_{\text{PZT-95/5}} = \frac{Y'}{1 - Y'} = 19 \quad (0\% \text{ Nb}) \quad \text{passe après réaction, à}$$

$$\left[\frac{\text{Zr}}{\text{Ti} + \text{Nb}} \right]_{\text{PZTN-95/5/x}} = \frac{Y(1 - X)}{1 - Y(1 - X)} = \frac{Y' - x'}{1 - Y' + 2x'}. \quad \text{Ce rapport vaut 12.33 pour 1\% de}$$

Nb. D'après l'équation précédente, ce rapport diminue d'avantage lorsque la concentration du Nb_2O_5 ajouté augmente. Dans sa décroissance (figure-2-5), ce rapport devient inférieure au rapport critique $12.5 \leq \left[\frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} \right]_{\text{critique}} \leq 13.3$ correspondant à la concentration limite 6.5-7%

de Ti dans le diagramme de phase (figure-1-5) à partir de laquelle il y a passage d'une phase antiferroélectrique orthorhombique à une phase ferroélectrique rhomboédrique. Ainsi, le système PZT-95/5 qui est antiferroélectrique à la température ambiante est rendu ferroélectrique à cause de 1% de Nb_2O_5 (point P sur la figure-2-5). Toutefois on peut remarquer qu'une fluctuation dans la valeur de la composition est susceptible de faire basculer le point P dans la zone critique où il y a coexistence des deux phases antiferroélectrique et ferroélectrique, ou même au-delà. Les chercheurs ayant étudié ce composé sont partagés en ce qui concerne la nature antiferroélectrique ou ferroélectrique du composé PZNT-95/5/1 à la température ambiante, certains auteurs optent pour une coexistence de ces deux phases.

Pour ce qui est du dopage en La, le comportement du rapport de concentration Zr/Ti n'est pas concerné lors de la substitution dans le site A de la pérovskite. Par conséquent, ce rapport reste constant. De plus il est confirmé que les composés PLZT-w/95/5, pour de faibles dopages en La ($w < 3\%$) à la température ambiante sont antiferroélectriques (voir plus loin).

La figure-2-4 révèle une propriété de linéarité dans l'évolution de la non-stoechiométrie de PLZT. Ce comportement induirait la linéarité de la variation de certaines propriétés physiques des céramiques en question. Par exemple, l'évolution des températures de Curie est linéaire en fonction de la concentration (voir chapitre 4).

D'autre part, les vacances créées dans le site A de la structure pérovskite vont sérieusement perturber la symétrie du réseau cristallin ayant une influence considérable sur les propriétés dynamiques vibrationnelles et relaxationnelles du matériau (voir chapitre 4 et 5) ainsi que sa conductivité que nous abordons brièvement dans le paragraphe qui suit.

Processus de conduction dans les PZT céramiques ferroélectriques :

Lorsque dans les réactions de dopage, des ions de charges positives sont substitués par d'autres ions positifs de valences supérieures comme La^{3+} pour Pb^{2+} et Nb^{5+} pour Zr^{4+} , on crée des centres donneurs.

D'après la littérature (Gerson et Jaffe-1963, Wu et al-1983), on sait que la famille des céramiques PZT présente une conductivité de type-p. En effet, à cause de la volatilisation de PbO , la synthèse donne lieu à des céramiques non-stoechiométriques avec une structure fortement marquée par l'existence de défauts (site A-vacants). De ce fait la conductivité électrique est associée à cette non-stoechiométrie. L'apparition d'une conductivité du type-p dans ces solutions solides est fréquemment expliquée par le caractère déficient en ions Pb^{2+} du site A. Elle est ainsi corrélée à la présence d'une certaine concentration de vacances dans la structure. Dans la céramique PZT-95/5, pour des températures supérieures à 400°C , une sensible augmentation de cette conductivité du type-p a été observée (Handerek et al-1988).

Si le nombre des sites A-vacants est suffisant, ces sites attirent des électrons pour compléter les couches électroniques des oxygènes environnants et agissent donc comme accepteurs causant ainsi la génération de trous dans le réseau selon $V_A \rightarrow V_A^{2-} + 2p^+$. La mobilité des trous générés est responsable de la conductivité de type-p connue des céramiques PZT.

L'incorporation dans le réseau des ions donneurs La^{3+} et Nb^{5+} peut réduire la conductivité due aux trous en accord avec la loi d'action de masse qui stipule que le produit de la concentration des électrons et celle des trous redevient constant après dopage (compensation électron-trou). On peut s'attendre à ce qu'une augmentation de la concentration des dopants donneurs produise un excès d'électrons et par conséquent aboutir à une substantielle conductivité de type-n. En réalité, selon (Jaffe et al-1971), cette conductivité atteint sa valeur intrinsèque minimale et ne montre aucune éventuelle augmentation ou diminution lorsque la concentration des éléments dopants croît. D'après Sudhama et al (1993) le dopage en La réduit la conductivité p des PZT à des niveaux acceptables d'environ $< 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Néanmoins, Gundel et al (1991) ont signalé que la présence du La dans PLZT-2/95/5 en concentration relativement importante est une source, entre autres, de génération d'électrons dans les échantillons soumis à un champ électrique lors l'opération de reversement d'orientation des domaines ferroélectriques.

Des mesures de la conductivité sur PLZT-w/52/48, effectuées par Wójcik et al (1986), permettent de calculer une énergie d'activation d'environ 1eV dans le domaine de température $20-600^\circ\text{C}$.

B- Etude aux rayons-X et texture.

1- Rayons-X.

La diffraction des rayons-X est utilisée pour déterminer la structure microscopique des matériaux à l'étude.

a) Points sur les travaux antérieurs.

Composé de référence: PbZrO₃

Le zirconate de Plomb PbZrO₃, parent des composés PZT-95/5, PZTN-95/51 et PLZT-x/95/5, possède la structure du type pérovskite. A la température ambiante la maille élémentaire était considérée quadratique et le rapport $c/a = 0.988$ (Smolenskii-1950) ou $c/a = 0.986$ (Sawagushi et al-1951, Ueda et Shirane-1951), est inférieur à 1. Selon Sawagushi (1952) le rapport c/a augmente presque linéairement de 0.9877 à 20°C à 0.9935 pour 230°C.

Cependant une surstructure due aux déplacements antiparallèles des ions Pb²⁺ dans les directions [110] perpendiculaires à l'axe c été mise en évidence. Cette surstructure est compatible avec les clichés de Debye-Sherrer obtenus par Shirane et Pepinsky (1953) et par Shirane et Hoshino (1954).

Le déplacement antiparallèle des ions Pb²⁺, plus ample que celui effectué par les ions Zr⁴⁺, (Jona et al-1957, Kupriyanov et Kogan-1991, Chang-1982), conduit à une légère déformation orthorhombique de la maille malgré le fait que le facteur de tolérance $t = 0.93$ satisfasse la condition cubique. Ueda et Shirane (1951) donnent alors pour paramètres $a = 4.15 \text{ \AA}$, $c = 4.099 \text{ \AA}$, mais signalent eux aussi l'existence d'une légère surstructure qui conduirait à prendre une maille quadruple. Sawagushi (1952) choisit une maille orthorhombique renfermant 8 molécules et ayant les axes a et b à 45° de ceux des auteurs précédents avec les relations suivantes entre les paramètres orthorhombiques et quadratiques: $a_o = a_q \sqrt{2}$, $b_o = 2a_q \sqrt{2}$, et $c_o = 2c_q$. Dans ce nouveau système, les paramètres sont:

$$a = 5.87 \text{ \AA}, b = 11,74 \text{ \AA} \text{ et } c = 8.20 \text{ \AA}.$$

Selon Sawagushi et al (1951) la structure se rattacherait au groupe D_{2h}-Pbam (holoédrie) et selon Jona et al (1957) au groupe C_{2v}-Pba2 (hémioédrie pyramidale). En réalité ces deux symétries ne sont pas différenciables aux rayons-X.

Le zirconate de plomb PbZrO₃ est antiferroélectrique et la plus grande partie du dipôle électrique serait dans le plan (a , b). Roberts (1951) a signalé que cette hémioédrie (C_{2v}) est compatible avec les propriétés piezoélectriques observées. Sawagushi donne pour paramètres de la maille pseudo-quadratique: $a = b = 4.125 \text{ \AA}$, $c = 4.101 \text{ \AA}$ et $c/a = 0.9877$.

Les valeurs les plus unanimes aujourd'hui sont celles de Jona et al (1957):

$a_0 = 5.884 \text{ \AA}$, $b_0 = 11.768 \text{ \AA}$, $c_0 = 8.22 \text{ \AA}$, Volume de maille: 565 \AA^3 , densité mesurée par rayons-X: 0.14 g/cm^3 . Ces auteurs ont étudié le remplissage de la maille par diffraction des neutrons et des rayons-X; De plus, ils indiquent qu'à la température ambiante la structure est centrosymétrique et selon eux ni les ions Pb^{2+} ni Zr^{4+} ne sont déplacés le long de la direction de l'axe $c // [001]$ par rapport à leurs positions relatives dans le réseau cubique d'origine, mais les ions Pb^{2+} vibrent d'une manière anisotrope le long de $[001]$.

Dans la phase paraélectrique, PbZrO_3 est cubique ($\text{Pm}3\text{m}$) est son paramètre a vaut 4.137 \AA à 230°C (Smolenskii et Pasyukov-1951).

Composé PZT-95/5:

Pour PZT-95/5 Shirane et al (1952) donnent les valeurs $a = 4.14 \text{ \AA}$ et $c/a = 0.9895$ dans le système pseudo-quadratique, et les paramètres orthorhombiques à la température ambiante:

$$a_0 = 5.855 \text{ \AA}, b_0 = 11.709 \text{ \AA}, \text{ et } c_0 = 8.193 \text{ \AA}$$

Dans sa phase ferroélectrique, la structure de PZT-95/5 est rhomboédrique ($\text{R}3\text{m}$) avec les paramètres $a = 4.143 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89^\circ 51'$ à la température de 200°C (Shirane et Hoshino-1952).

b) Nos résultats.

Appareillage:

Le dispositif expérimental utilisé est un diffractomètre relié à un analyseur multicanal. Il est composé d'un détecteur à localisation linéaire d'une résolution de 75 \mu m sur une plage d'angle de 60° . On se sert du rayonnement du Molybdène ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) monochromaté par une lame de quartz de distance de focalisation 510 nm . Cette petite longueur d'onde a l'avantage de permettre une visualisation d'un ensemble plus grand de raies sur une même plage angulaire, donc avec une meilleure observation des raies de surstructure caractéristiques de la phase orthorhombique de certains zirconates sous étude. Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est d'environ 2 heures.

Les échantillons sont broyés en poudre fine dans un mortier d'agate. La poudre est alors mélangée à de la poudre de Diamant d'environ d'un diamètre de grains 6 \mu m , avant d'être introduite dans des tubes de Lindemann de 1mm de diamètre. Le Diamant présente l'avantage d'avoir une structure bien connue manifestée par des rares diffractions étalons.

- La résolution du détecteur est calculée en mesurant le nombre de canaux séparant les raies (220) et (311) du Diamant (respectivement 16.333° et 19.254° en 2θ); l'erreur sur le calibrage est 0.022° .

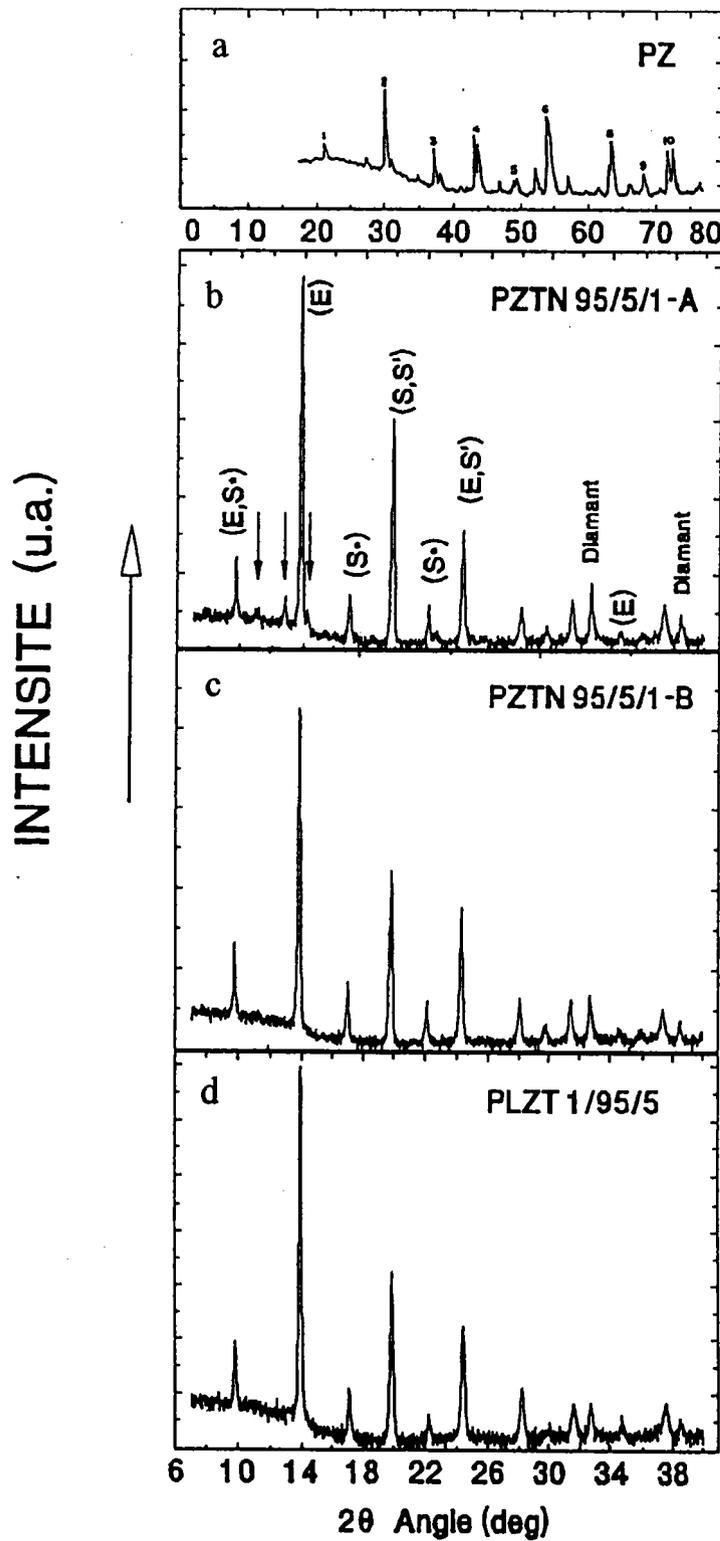


Figure-2-6:

Diffractions aux rayons-x sur les céramiques Zirconates:

(a) Jona et al (1957).

(b), (c) et (d) nos mesures.

- La position de chaque raie est déterminée par un traitement du profil de la raie (filtrage par une Gaussienne).
- A l'aide de la relation de Bragg on calcule la distance réticulaire correspondant à cet angle, l'incertitude sur les valeurs des distances réticulaires est de 0.0233 Å.
- Le diffractogramme étant donné en intensités relatives et en positions angulaires.

Description des diffractogrammes et discussion

Sur la figure-2-6 nous avons porté les diffractogrammes réalisés d'une part sur deux composés PZTN-/95/5/1 appartenant à deux lots différents (notés A et B) synthétisés séparément, d'autre part sur un composé PLZT-1/95/5. Ces diffractogrammes sont comparés à celui du composé non dopé PbZrO_3 monocristal réalisé par Jona et al (1957). Notons que pour tous les composés considérés, les diffractogrammes présentent, dans la région de faible angle de diffraction, un niveau d'intensité plus élevé par rapport au bruit de fond avec des raies présentant des dissymétries, cette situation est interprétée par Pitzius et al (1990) comme le résultat des distorsions à partir de la structure cubique. De plus nous avons observé une augmentation globale régulière de l'intensité du diffractogramme en fonction de la concentration de La dans le système PLZT-w/95/5 (w=1 à 4 %). Cette augmentation est probablement associée à une augmentation du désordre dans ces systèmes au fur et à mesure que la concentration de l'ion Lanthane ajoutée augmente.

Sur cette la figure-2-6, on voit que les diffractogrammes de PZTN et PLZT contiennent toutes les raies essentielles caractéristiques du composé "parent" PbZrO_3 dans sa phase antiferroélectrique orthorhombique. Cependant certaines raies coïncident avec celles du Diamant.

La comparaison des figures (b) et (c) correspondant à deux composés PZTN-95/5/1-A et B issus de deux lots séparés, montre une différence. Elle est caractérisée par la présence de trois raies additionnelles pour le composé noté A indiquées par des flèches. Ces raies sont aussi présentes pour le composé PbZrO_3 , mais absente dans le cas de tous les composés PLZT étudiés. Si ces "extra-raies" étaient uniquement caractéristiques de la présence d'une structure antiferroélectrique orthorhombique, il serait difficile de comprendre leur absence pour le système PLZT (composé antiferroélectrique à la température ambiante pour $x < 2\%$ du La). Nous soupçonnons que la présence ou l'absence de ces raies, a priori soit attribuée aux déplacements antiparallèles des ions Pb^{2+} , dépendant du degré de désordre structural dans ces systèmes. La variation du degré de désordre est généralement liée au processus de calcination. L'existence des raies satellites caractériserait un matériau d'une structure antiferroélectrique orthorhombique plus ordonnée et constituerait une sonde pour le rapport ordre-désordre dans la phase orthorhombique.

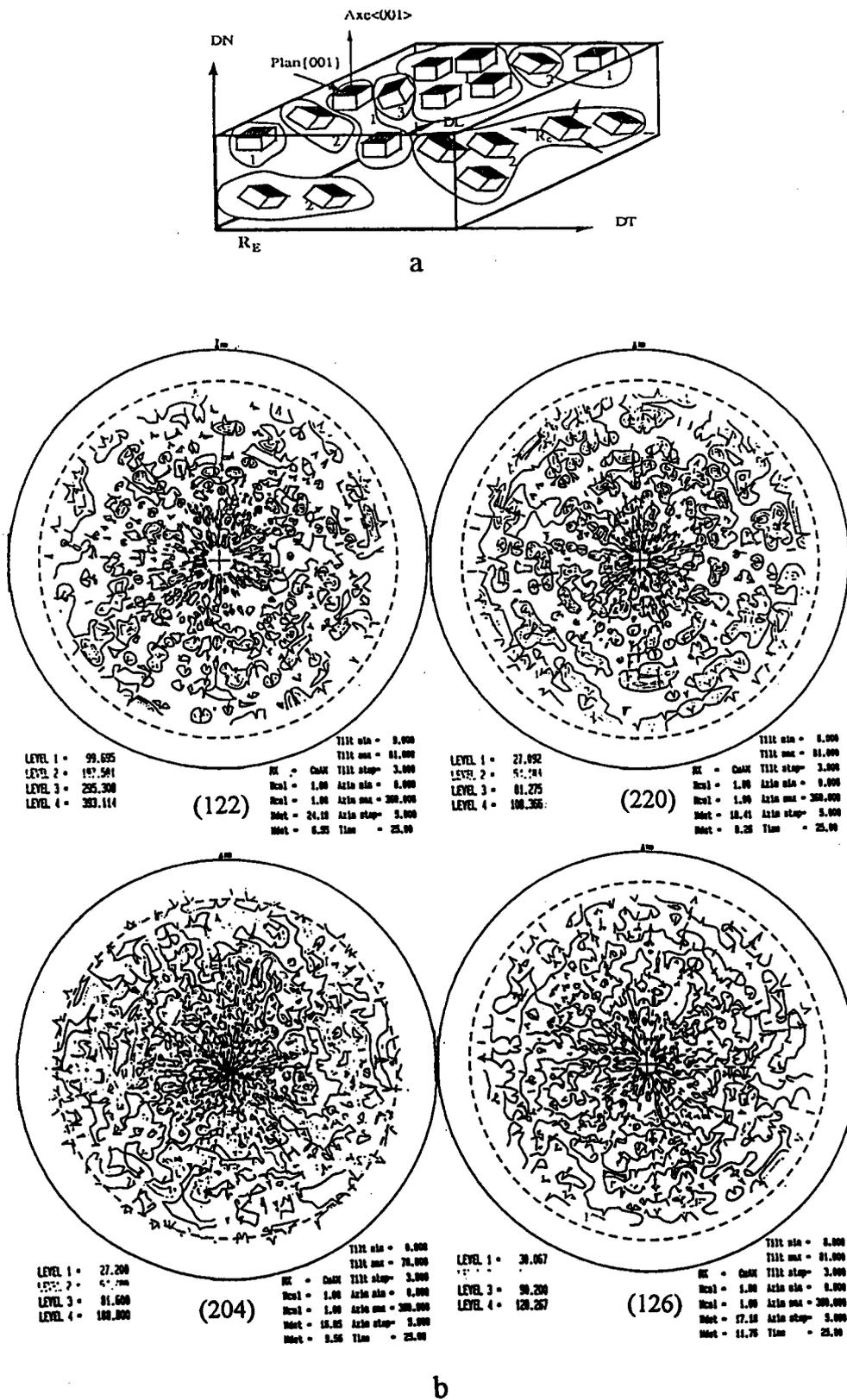


Figure-2-7: Texture.

(a) Exemples de directions privilégiées.

(b) Figure de pôles obtenues autour de quatre réflexions de Bragg.

Rappelons que la diffraction des rayons-X dans les composés pérovskites ne concerne pas les ions oxygènes car leur contribution à l'intensité est largement inférieure à la contribution massive des cations Pb^{2+} et Zr^{4+} (Chang-1983, Jona et al-1957).

Dans le tableau ci-après sont réunis les caractéristiques des diffractions pour tous les composés analysés; Elles sont comparées à celles du composé PZTN-95/5/1 étudié par diffraction d'électrons (Chang-1982) et à celle du composé PNI ($PbNb_{0.5}I_{0.5}O_3$) censé présenter, d'après Kupriyanov et al (1984) une structure cristallographique orthorhombique à la température ambiante, très similaire à celle de $PbZrO_3$. On voit qu'il y a accord concernant les distances interréticulaires d_{hkl} obtenues par rayons-X et celles obtenues par diffraction d'électrons sur PZTN-95/5/1 d'une part, et celles obtenues par rayons-X pour les systèmes PZTN, PLZT et PNI d'autre part. On en conclut que les raies observées dans tous les cas sont celles d'une structure pérovskite antiferroélectrique contenant des atomes Pb dans le site A, indépendamment de l'ion qui occupe le site B car l'intensité de ces raies est dominée par d'amples déplacements antiparallèles des ions Pb^{2+} . Il convient de souligner, une nouvelle fois, que dans les systèmes pérovskites à base du Pb, les ions Pb^{2+} effectuent de larges déplacements antiparallèles perpendiculairement à l'axe orthorhombique c, beaucoup plus grand que ceux effectués par l'ion central B. De plus, rappelons qu'il a été confirmé, par Jona et al (1957), que les ions Pb^{2+} dans $PbZrO_3$ exécutent, en plus de leurs mouvements dans le plan (a, b), des mouvements anisotropes le long de l'axe c.

Calcul des paramètres cristallographiques à la température ambiante. (PZTN-95/5/1)

La détermination des paramètres de maille nécessite l'utilisation d'un programme de moindres carrés non linéaires. A partir de la fonction $d_{hkl} = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ ce programme recherche un jeu de paramètres $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ optimum et donne la valeur de d_{hkl} calculée ainsi que la différence entre la valeur mesurée et calculée. Lorsque pour toutes les raies indexées la différence entre les valeurs observées et calculées est inférieur à un critère fixé d'avance on considère que nous disposons du jeu de paramètres convergés.

Dans le paragraphe II-A-b nous avons vu que la composition stoechiométrique théorique (calculée à partir du modèle de réaction) du composé PZTN-95/5/1 montre que celui-ci est ferroélectrique avec une structure rhomboédrique (le point P sur la figure). Mais il n'est pas impossible qu'une fluctuation dans la composition du système, répercutée sur le rapport $Zr/(Ti+Nb)$, ramène le point P dans la zone de coexistence des deux phases AFE et FE. En effet d'après Chang (1982), qui a étudié ce composé par observation TEM (microscopie électronique par transmission), les phases AFE et FE coexistent dans un même grain de céramique, toutefois avec prédominance de la phase antiferroélectrique. Cependant pour une concentration de 1.5% en poids de Nb ajouté, le composé est exclusivement ferroélectrique.

Nous avons tenté de déterminer les paramètres cristallographiques, à la température ambiante, du composé PZTN-95/5/1-A dans les deux structures orthorhombique et rhomboédrique. Pour cela nous avons considéré les raies suivantes (102), (122), (220), (210), (126), (400) et (155) indexées en orthorhombique, ces mêmes raies indexées selon la structure rhomboédrique (100), (110), (111), (210), (211), (220) et 310). Nous avons examiné le groupe C_{2v} pour la phase orthorhombique et C_{3v} pour la phase rhomboédrique, et trouvé que la méthode des moindres carrées non linéaires permet d'obtenir les paramètres de structure figurant sur les tableaux ci-dessous où ils sont comparés à ceux du composé PZT-95/5 non dopé.

Orthorhombique ($\approx 300K$)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
PZT-95/5*	5.855	11.709	8.193
PZTN-95/5/1	5.8653	11.784	8.213

Rhomboédrique	a (Å)	α
PZT-95/5 [^] (200 °C)	4.143	89° 51'
PZTN-95/5/1 (ambiante)	4.164	90° 23'

* Shirane et al (1952).

[^] Shirane et Hoshino (1952).

Les écarts types (σ) issus du calcul représentent un bon critère de comparaison concernant la qualité de l'ajustement pour les deux structures considérées. Ainsi on obtient $\sigma = 0.0055$ pour C_{2v} et $\sigma = 0.015$ pour C_{3v} qui est trois fois supérieur. On voit que si on suppose une structure purement monophasée (absence de la coexistence des phases) la structure orthorhombique antiferroélectrique C_{2v} serait un choix raisonnable. Mais, dans la perspective de phases mixtes, on peut admettre que la phase antiferroélectrique est très majoritaire en accord avec le résultat de Chang (1982).

2-Étude de la texture céramique

Pour montrer une éventuelle orientation structurale préférentielle (anisotropie) dans la structure des céramiques, une étude de texture a été nécessaire. La texture peut être due aux caractéristiques géométriques des microcristaux ou aux traitements subit par ceux-ci, lors du processus de la consolidation du matériau. En effet une répartition anisotrope des orientations

des grains peut également créer une anisotropie des propriétés physiques, la résistivité électrique, l'élasticité etc....

La figure-2-7a montre quelques exemples d'orientations possibles suivant l'endroit de la surface et de l'épaisseur d'un échantillon donné.

Principe:

La méthode de représentation des textures la plus utilisée est la figure de pôles: Elle fournit une description satisfaisante des orientations préférentielles. De plus elle est le moyen le plus direct qui permet d'exploiter les résultats des déterminations radiocristallographiques. Une figure de pôles correspondant aux plans (hkl) d'une espèce donnée du matériau est constituée par les projections stéréographiques des normales à ces plans. En pratique la répartition des pôles est indiquée par une succession de lignes de niveau qui délimitent les zones angulaires à égales densités de normales. La détermination de l'orientation cristallographique de chaque grain et son report sur la figure de pôles ne donnent la même densité de pôles que si tous les grains ont un volume équivalent, ou du moins, une répartition de volumes qui ne dépend pas de l'orientation cristallographique.

Technique utilisée:

Expérimentalement, un diffracteur équipé d'un goniomètre de texture est nécessaire pour établir une figure de pôles; Dans ce cas le détecteur étant fixé en position 2θ pour la réflexion de Bragg choisie (ici $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), seules les cristallites dont la normale au plan (hkl) bissectrice de l'angle (Ω) déterminé par le faisceau incident et la direction du détecteur peuvent diffracter. L'exploration de toutes les directions de l'espace est assurée par le mouvement de l'échantillon autour de deux axes.

Résultat:

Les figures de pôles montrées sur la figure 2-7b, obtenues pour quatre réflexions de Bragg correspondant aux plans: (122), (220), (204) et (126), montrent une discontinuité dans les courbes de niveaux enregistrées pour différentes intensités. On en conclut que bien que les grains soient individuellement anisotropes le matériau céramique est isotrope à l'échelle macroscopique par compensation. Ce paradoxe existe car les axes des microcristallites sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Il s'ensuit que les céramiques pérovskites sous l'étude ne présentent pas de texture cristallographique.

Comparison de d_{hkl} (Å) à la Température ambiante

2θ (degrés)	*PZTN-95/5/1-A	*PZTN-95/5/1-B	*PLZT-1/95/5	†PZTN-95/5/1 (électrons)	*PNI (RX)	hkl Ortho	hkl Rhom	†F _{hkl}
9.8143	4.1662	4.1653	4.1308	4.155	4.116	102	100	S*, E
10.9907	abs	3.7105	abs	abs	4.076	020		
12.8489	abs	3.1757	abs	abs	2.910	004		
13.9	2.9448	2.9418	2.9232	2.936	2.289	122	110	E
14.2846	abs	2.8579	abs	abs	2.531	123		
17.0793	2.3996	2.3962	2.3832	2.399	2.368	220	111	S*
18.8451	2.0634	2.0641	2.0589	1.959	2.058	204	200	S, S'
22.1525	1.8546	1.8523	1.8420	1.858	1.841	301	210	S*
24.323	1.69	1.69	1.6801	1.629	1.677	126	211	E, S'
28.1608	1.4636	1.4635	1.4547	abs	1.448	400	220	
					1.455	244		
31.481	1.3119	1.3117	1.3059	abs	1.302	155	310	
					1.300	326		
					1.290	440		
34.5867	1.199	-	1.191	1.199	1.184	440	320	E
37.37	1.109	1.108	-	-	1.03	408		

$E = 4(f_{Pb}^+ + f_{Pb}^- + 2f_{Zr})$: Diffraction élémentaire dans les pérovskites.

$S' = 4(f_{Pb}^+ - f_{Pb}^-)$: Diffraction due aux déplacements antiparallèles des ions Pb^{2+} dans la phase antiferroélectrique.

$S = 4(f_{Pb}^+ + f_{Pb}^- - 2f_{Zr})$: Diffraction du réseau

S*: faible diffraction inhérente aux phases Para-, ferro-, et antiferroélectrique.

* Ce travail.

† D'après Chang (1982).

* $PbNb_{0.5}In_{0.5}O_3$: D'après Kupriyanov et al (1984).

***III- CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE VIBRATIONNELLE**

A- Introduction:

Afin d'identifier et d'assigner les différents modes de vibration conformément à la théorie des groupes, nous avons effectué deux types de mesures spectroscopiques à basse température (10K) où les modes de vibration sont généralement bien résolus aussi bien en diffusion Raman qu'en réflectivité infrarouge (IR). L'étude complète par spectroscopie Raman en fonction de la température sera traitée dans les chapitres 3, 4 et 5.

B- Spectre Infrarouge basse température (10K):

La spectroscopie infrarouge donne d'importantes informations concernant les excitations élémentaires polaires dans la limite des grandes longueurs d'onde ($k \cong 0$) et s'avère être une technique complémentaire à celles de diffusion Raman et de neutrons. L'avantage que représente cette spectroscopie vient du fait qu'en plus des fréquences transverses et longitudinales elle permet d'obtenir la constante diélectrique complexe avec ses valeurs absolues, alors que les spectres Raman et la spectroscopie de neutrons ne fournissent que des valeurs de fréquences. Par ailleurs, c'est une spectroscopie vibrationnelle, elle est donc une sonde de la symétrie locale.

Conditions expérimentales:

Les mesures de réflectivité IR ont été effectuées dans un domaine spectral situé entre 10 et 800 cm^{-1} sous un angle d'incidence quasi-normal de 10° . Pour cela nous avons utilisé un spectromètre à réseaux équipé d'un bolomètre à gallium dopé au germanium (Wyncke et al 1983). Un échantillon PZTN-95/5/1 de 12 mm de diamètre et 0.45 mm d'épaisseur a été étudié en premier lieu en lumière non polarisée pour les raisons avancées dans le paragraphe II-B-2 concernant l'absence de la texture cristalline.

Résultats et discussion:

Sur la figure-2-8 est représenté le spectre de la réflectivité mesuré, et dont le profil présente 4 bandes nettement distinctes que nous nous proposons d'analyser.

Si les spectres Raman permettent d'atteindre directement les paramètres individuels des modes tels que fréquence et temps de vie, l'interprétation de spectres IR passe par une modélisation de la réponse du matériau.

* Carabatos-Nédelec et al (1992).

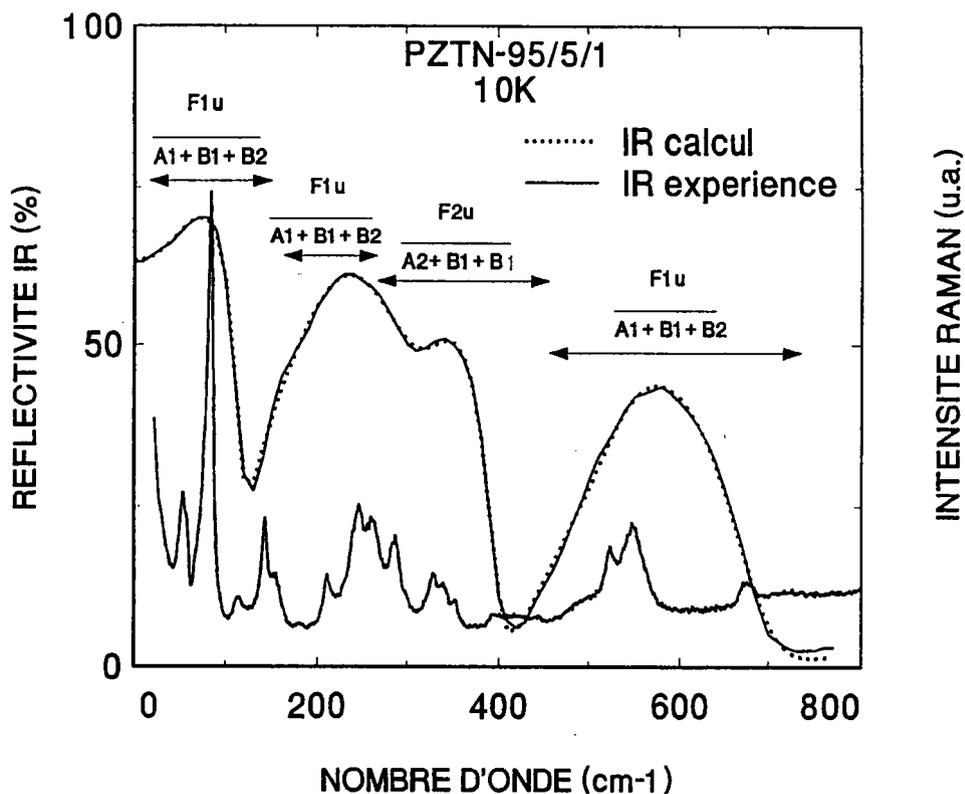


Figure-2-8:

Spectres de diffusion Raman et réflectivité infrarouge (expérimentale et calculée) sur PZTN-95/5/1 à 10K.

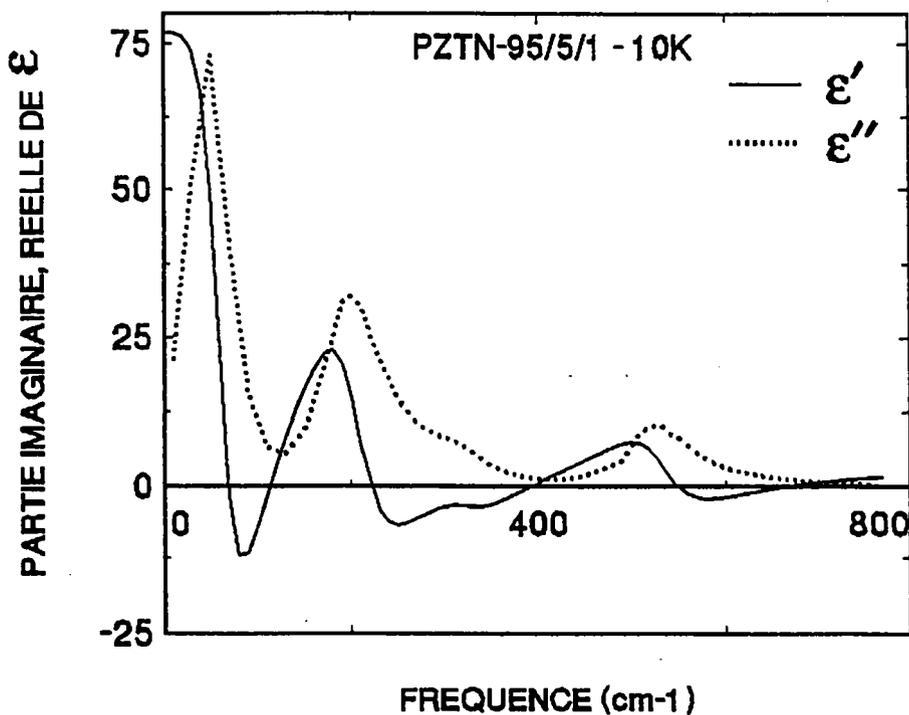


Figure-2-9:

Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique pour PZTN-95/5/1 à 10K.

◆ Analyse par inversion Kramers-Krönig:

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ont été obtenues par l'inversion Kramers-Krönig (K-K). Le coefficient de réflexion $R(\omega)$, que nous obtenons expérimentalement, est directement relié à l'indice optique complexe $N(\omega)$, par les relations de Fresnel.

$$R(\omega) = \left| \frac{N(\omega) - 1}{N(\omega) + 1} \right|^2 \quad \text{avec } N(\omega) = n(\omega) - i k(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} = \frac{1 + e^{i\theta} \sqrt{R}}{1 - e^{i\theta} \sqrt{R}}$$

n et k sont respectivement les indices de réfraction et d'extinction à la fréquence considérée, et ϵ la constante diélectrique.

Le changement de phase θ du champ électromagnétique après réflexion est donné par

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\text{Log}[R(\omega')] - \text{Log}[R(\omega)]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Connaissant $R(\omega)$ et $\theta(\omega)$ étant ainsi calculé on obtient aisément les indices de réflexion et d'extinction:

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos(\theta)}, \quad k = \frac{2\sqrt{R} \sin(\theta)}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos(\theta)}$$

on en déduit les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique

$$\begin{aligned} \text{Re}(\epsilon) &= \epsilon' = n^2 - k^2 \\ -\text{Im}(\epsilon) &= \epsilon'' = 2nk \end{aligned}$$

Ces deux dernières fonctions nous fournissent alors la structure des modes longitudinaux optiques et transverses optiques, l'amortissement d'un mode étant donné approximativement par sa largeur à mi-hauteur.

On doit souligner cependant qu'au bout de cette méthode, les parties réelle et imaginaire peuvent être obtenues de manière relativement imprécise. Cette imprécision vient du fait que le calcul de l'intégral $\theta(\omega)$ est entaché d'erreurs puisqu'il suppose de connaître tout le spectre de réflexion, de zéro à l'infini. On est alors amené à prolonger les niveaux de réflectivité par extrapolation. D'autre part, une imprécision possible sur les minima de réflexion entraîne également des erreurs (Piriou-1968).

◆ Analyse par simulation de la fonction diélectrique:

Pour ces différentes considérations, une simulation des spectres au moyen d'un modèle de la fonction diélectrique beaucoup plus fiable que l'inversion K-K a été d'une grande utilité. Cette simulation est basée sur le modèle de la forme factorisée (Gervais-1983) de la constante diélectrique (4 oscillateurs) défini par:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_j \frac{\omega_{LO,j}^2 - \omega_{LO,j}^2 + i\omega\gamma_{LO,j}}{\omega_{TO,j}^2 - \omega_{TO,j}^2 + i\omega\gamma_{TO,j}}$$

qui représente une extension de la relation de Lyddane-Sach-Teller dans laquelle les fréquences des modes transverses et longitudinaux interviennent comme pôles et zéros de la fonction diélectrique. Chaque bande de réflexion y est définie par 4 paramètres $\omega_{TO}, \gamma_{TO}, \omega_{LO}, \gamma_{LO}$. L'intérêt que suscite cette méthode tient à ce que l'amortissement soit décrit par 2 paramètres, ce qui permet un bon ajustement à tout spectre expérimental (bandes larges et asymétriques) et d'en assurer un accord optimal. Les valeurs obtenues par analyse K-K servent de guide pour le choix des valeurs initiales du modèle de la fonction diélectrique.

N°	1	2	3	4
ω_{TO} (cm ⁻¹)	66	208.5	323	530
ω_{LO} (cm ⁻¹)	119	300	400	693
γ_{TO} (cm ⁻¹)	60	85	88	78
γ_{LO} (cm ⁻¹)	26	80	25	80
$\Delta\varepsilon$	59.42	12.71	1.08	1.69
$\varepsilon_0 = 79.41$		$\varepsilon_{\infty} = 4.5$		

◆ Analyse par affinement:

La détermination des fréquences et amortissements des modes à 10K a été conduite par l'ajustement des paramètres aux données expérimentales de la réflectivité par une méthode de moindres carrées non linéaires. On trouve les paramètres qui sont regroupés dans le tableau qui suit:

N°	1	2	3	4
ω_{TO} (cm ⁻¹)	67	207	333	533
ω_{LO} (cm ⁻¹)	118	307	399	691
γ_{TO} (cm ⁻¹)	58	81	88	85
γ_{LO} (cm ⁻¹)	23	97	33	84
S_j	56	13	0.9	1.7
$\varepsilon_0 = 76.6$		$\varepsilon_{\infty} = 4.73$		

La figure-2-8 montre le spectre calculé ainsi que le spectre expérimental; nous constatons que l'accord est satisfaisant. Sur la figure-2-9 sont portées les courbes représentant les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique. On y observe que la principale contribution à la valeur de la constante diélectrique statique provient des modes basses fréquences du spectre (inférieure à 150 cm^{-1}). Plus particulièrement, d'après le tableau précédent, on remarque que l'oscillateur n°1 ayant les fréquences optiques $\omega_{\text{TO}} = 67 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{\text{LO}} = 118 \text{ cm}^{-1}$ contribue avec une part d'environ 73% à ϵ_0 alors que les autres oscillateurs réunis plus ϵ_∞ ne participent qu'avec 27%. D'après l'équation de la règle de somme $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \sum_j S_j$ il s'ensuit que la force d'oscillateur du mode n°1 fournit presque la quasi-totalité de la contribution des modes polaires à la constante diélectrique statique du réseau.

C- Spectre de diffusion Raman basse température (10K).

Principe:

Dans la diffusion de lumière type Raman les particules diffusantes sont les atomes qui interagissent avec le rayonnement par le biais de la polarisabilité électronique. La lumière diffusée par le matériau est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre; ensuite, le faisceau sortant est focalisé sur la cathode d'un photomultiplicateur dont le signal est amplifié puis mesuré par un système de comptage de photons.

Appareillage:

L'appareillage utilisé est formé d'un spectromètre double monochromateur modèle "Spex 1401" équipé d'un photomultiplicateur à comptage de photons refroidi par effet Peltier. Pour l'expérimentation à haute température, l'échantillon est mis dans un four dont la température peut être ajustée de la température ambiante à $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour les basses températures l'échantillon est placé dans un cryostat "Air Product" à circulation fermée de l'Hélium et dont la température peut varier de 10K à la température ambiante. Pour la manipulation avec le four, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel précalibré, pressé sur le côté de l'échantillon. L'incertitude sur la mesure est estimée à $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour les basses températures l'intervalle d'erreur est de $\pm 1.5 \text{ K}$. Les spectres Raman sont reproductibles sous conditions expérimentales similaires avec une incertitude de 0.5 à 1 cm^{-1} .

Description du spectre à 10K.

Dans le spectre Raman (figure-2-8) mesuré de 0 à 800 cm^{-1} et à la température de 10K, on observe de nombreux modes bien résolus dont les plus intenses sont situés à basses fréquences. Ce spectre montre d'emblée trois régions de fréquence distinctes [0 - 150 cm^{-1}],

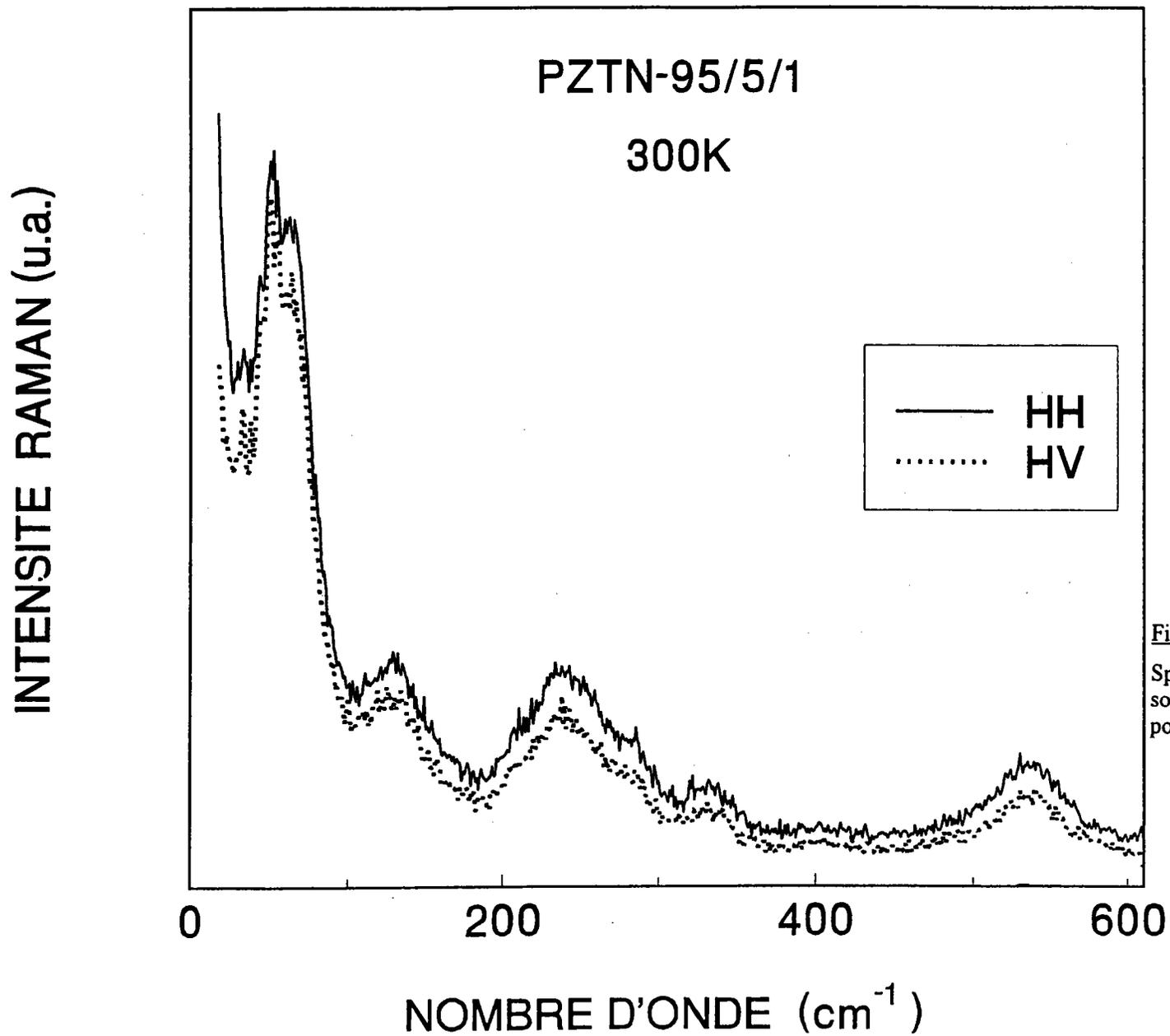


Figure-2-10:

Spectres de diffusion Raman enregistrés sous onde polarisée à la température ambiante pour le composé céramique PZT-95/5 dopé Nb.

[150-400 cm⁻¹] et [400-800 cm⁻¹]. Deux d'entre elles constituent le domaine de 0 à 400 cm⁻¹ séparées entre elles par le mode à 147 cm⁻¹ qui présente une intensité intermédiaire entre les intensités des modes < 100 cm⁻¹ et celles des modes entre 200 et 400 cm⁻¹.

Spectre sous onde polarisée:

Pour les céramiques étudiés en fonction de la lumière polarisée aucune sélection notable des modes Raman actifs n'a été observée pour les deux géométries HV-HH (figure-2-10) et la différence en intensité entre les deux spectres est faible. Les spectres obtenus sur les céramiques sous lumière non polarisée sont donc la superposition de tous les spectres correspondants à différents modes Raman actifs se propageant dans toutes les directions conformément à l'absence de texture dans ces matériaux. Par ailleurs, Burns et Scott (1970,1973) et Brya (1971) ont montré que les spectres de diffusion Raman dans les céramiques contiennent toutes les caractéristiques essentielles des spectres Raman des monocristaux.

Théorie des groupes: décomposition en représentations irréductibles

Dans un matériau pérovskite de symétrie cubique (phase paraélectrique), les modes optiques se transforment suivant les représentations irréductibles $3F_{1u} + F_{2u}$ du groupe ponctuel O_h . Le mode F_{2u} est triplement dégénéré et optiquement inactif en diffusion Raman premier ordre ainsi qu'en réflectivité infrarouge; il est appelé mode "silencieux". Les modes F_{1u} sont également triplement dégénérés et actifs seulement en spectroscopie infrarouge. Le mode F_{2u} peut devenir actif suite à des distorsions du réseau cristallin dans les plus basses symétries.

Le spectre Raman enregistré à 10K, température à laquelle la phase est de structure orthorhombique, compte seulement 20 modes au lieu de 117 modes fondamentaux prédits par le calcul en théorie des groupes effectuée par Pasto et Condrate (1973). Selon ces auteurs la décomposition en vibrations du réseau suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel orthorhombique C_{2v} est:

$$\Gamma^{C_{2v}} = 27A_1 + 31B_2 + 28A_2 + 31B_1.$$

Dans leur calcul ces auteurs ont considéré que la maille élémentaire est multiple renfermant 8 unités formulaires. La décomposition prédite via la méthode de Bhagavantam et Venkatarayudu (Fateley et al-1971) s'écrit:

$$\Gamma^{O_h} = 3F_{1u}^{IR} + F_{2u}$$

$$\Gamma^{C_{3v}} = 3A_1^{R,IR}(z;x^2,y^2,z) + 4E^{R,IR}[(x^2-y^2,xy);(yz,zx)] + A_2(R_z).$$

$$\Gamma^{C_{2v}} = 4A_1^{R,IR}(z;x^2,y^2,z^2) + 4B_1^{R,IR}(x;zx) + A_2^R(xy) + 3B_2^{R,IR}(y,yz).$$

La principale répercussion sur le passage d'une phase AFE (C_{2v}) à une phase FE (C_{3v}) réside dans la transformation de la symétrie doublement dégénérée E qui se scinde en deux

symétries monodimensionnelles B_1 et B_2 pour les fréquences issues de F_{1u} et en A_1 et B_1 pour les modes de fréquences issues de F_{2u} (Perry et al-1965, Zelenzy et al-1987).

Conclusion:

Le tableau ci-après montre l'accord entre les valeurs des modes infrarouges obtenus par Zelezny et al (1987) sur PZT-75/25 à la température ambiante et les nôtres obtenus sur PZTN-95/5/1 à 10K. Cet accord n'est pas surprenant malgré que les deux systèmes ne soient pas dans la même symétrie (rhomboédrique à la température ambiante pour PZT-75/25 et orthorhombique à 10K pour PZTN-95/5/1). En effet d'après ce tableau, on voit que les modes infrarouges dans les pérovskites à base du plomb semblent insensibles à la symétrie de la pérovskite, alors que le spectre Raman dépend beaucoup plus de cette symétrie.

En nous basant d'une part sur les résultats de Pasto et Condrate (1973) et Perry et al (1965) ainsi que sur notre propre analyse, d'autre part sur la comparaison des spectres Raman et IR à 10K, nous pouvons classer les modes vibratoires de la phase antiferroélectrique orthorhombique en correspondance avec les modes de la phase cubique:

- ◆ Les vibrations de fréquences inférieures à 150 cm^{-1} dans le spectre Raman sont assignées aux modes de réseau $\text{Pb}-(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ et correspondent à la bande de réflectivité IR centrée à 85 cm^{-1} . Cette région intéressante du spectre contient les symétries A_1 , B_1 et B_2 issues du mode F_{1u} de plus basse fréquence dans la phase cubique.

- ◆ Les modes entre 150 et 270 cm^{-1} dans le spectre Raman sont des vibrations de cisaillement $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ et correspondent à la bande du spectre IR centrée à 210 cm^{-1} . Ces symétries A_1 , B_1 et B_2 sont issues du second mode F_{1u} , triplement dégénérés dans la phase cubique.

- ◆ Dans l'intervalle $270-400\text{ cm}^{-1}$ sont identifiés les modes de torsion $(\text{Ti}, \text{Zr})-\text{O}$. Ces vibrations de symétrie B_1 , A_2 et A_1 issues du mode "silencieux" F_{2u} de la phase cubique correspondent à la bande de réflectivité centrée à 340 cm^{-1} .

- ◆ Les vibrations 490 , 524 , 547 , et 674 cm^{-1} du spectre Raman sont attribuées aux modes impliquant essentiellement des mouvements d'élongation $\text{Zr}-\text{O}$. Ces fréquences correspondent à la bande IR centrée à 590 cm^{-1} de symétrie $A_1 + B_1 + B_2$ et proviennent du troisième mode F_{1u} de plus haute fréquence dans la phase cubique.

De cette comparaison spectroscopique il apparaît que la région la plus intéressante à étudier en fonction de la température est celle de basse fréquence.

Modes Raman et Infrarouges (cm⁻¹)

PbTiO ₃		PZT-75/25		PZTN-95/5/1		PbZrO ₃			
↓		↓		↓		↓			
Quadratique		Rhomb		Ortho		Rhomb		Orthorhombique	
Raman [†] 300K	IR [❖] 300K	IR [⊙] 300K	R [⊞] 10K	IR [⊞] 10K	R [⊞] 300K	R [⊠] 10K	R [⊠] 300K	IR [‡]	
			33		35	33	35	34	
			54		44	50	44		
		63	68	67 (TO)	51	58	50		(10K) A ₁ +B ₁ +B ₂
			77		65	61	55		(300K) A ₁ +E
			84			78	67		
80 E(1TO)	115-83 [^]		114	118 (LO)					
128 E(1LO) + A ₁ (TO)	125	120	140		131	142	132		
	165		156						
215 A ₁ (1LO)	185		180						
			212	207 (TO)	209	213	207	221	(10K) A ₂ +B ₁ +B ₂
220 E(2TO)	265-220 [^]	210	246		236	241	235		(300K) A ₁ +E
			260			289	284		
290 silencieux	290	300	328	307 (LO)		337	330		
365 A ₁ (2TO)	355-400 [^]	320	338	333 (TO)	331	351	344	290	(10K) A ₁ +B ₁ +B ₂
			352		344				(300K) A ₂ +E
440 E(2LO) + A ₁ (2LO)	445	408	400	399 (LO)					
			490						
510 E(3TO)	515-530 [^]	530	524	533 (TO)		502	489	508	(10K) A ₁ +B ₁ +B ₂
			547		535	542	537		(300K) A ₁ +E
650 A ₁ (3TO)	610	700	674	680 (LO)	676				
720 E(3LO)	755								
795 A ₁ (3LO)	780								

† Burns et Scott (1970)

⊙ Zelezny et al (1987)

⊞ Nos mesures

‡ Perry et al (1965)

^ Perry (1964)

❖ Tornberg et Peercy (1970)

⊠ Roleder et al (1989)

REMERCIEMENT:

Je souhaite très vivement remercier les personnes qui m'ont fourni une aide précieuse au cours de cette étude menée dans ce chapitre:

– Mr J. Handerek, Professeur à l'Université de Katowice (Pologne) qui a fourni les échantillons, je le prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde reconnaissance.

– Mrs le Professeur J.J. Heizmann et l'Ingénieur C. Laruelle du Laboratoire de Métallurgie Physique et Chimique à l'Université de METZ pour la texture cristallographique.

– Mrs Kohler et Claude du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (NANCY I) pour la microscopie électronique à balayage.

– Mr l'Ingénieur J.C. Wannenmacher de l'Institut de Recherche sur la Sidérurgie (IRSID-LORRAINE) pour la microanalyse au microscope électronique.

– Mme M. Lelaurin et l'Ingénieur J.P Roux du Laboratoire de la Chimie du Solide Minéral (CNRS) de l'Université de NANCY I pour la diffractométrie aux rayons-X.

– Je tiens aussi à remercier Mrs les Professeurs F. Bréhat et B. Wyncke du Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie et Physique Infrarouge (NANCY I) qui ont effectué les mesures en Infrarouges et de leur aide apportée par le calcul préliminaire.

CHAPITRE 3

Transition de phase ordre-désordre en basses températures dans les céramiques pérovskites $(Pb_{1-3X/2}La_X□_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ ($X=0.01$ à 0.08) et $Pb_{0.987}[(Zr_{0.949}Ti_{0.051})_{0.974}Nb_{0.025}]O_3$ caractérisée par spectroscopie de diffusion Raman.

I- Introduction	56
II- Etude du système $(Pb_{1-3X/2}La_X□_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ avec ($X=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)	57
1- Description des spectres de diffusion Raman aux basses températures.....	57
2- Méthode d'analyse des spectres.....	60
3- Influence de la dilatation volumique et de l'anharmonicité sur l'évolution avec la température des fréquences des modes actifs en diffusion Raman.....	63
• Description de l'évolution de la fréquence avec la température	63
• Analyse et traitement de l'évolution de la fréquence	63
a) Contribution de la dilatation thermique en volume	64
b) Contribution de l'anharmonicité	65
c) Origine de l'anharmonicité	71
4- Etude de l'intensité des modes actifs	75
• Description	75
• Analyse de l'intensité et discussion	75
5- Etude de l'amortissement des modes actifs	81
• Description de l'amortissement des modes.....	81
• Analyse et traitement de l'amortissement.....	81
6- Discussion et conclusions	84
III- Etude parallèle de PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1	87
1- Introduction.....	87
2- Description des spectres	88
3- Transition de phase AFE-FE _{BT} dans le système PZTN-95/5/1	88
4- Analyse de l'intensité des modes équivalents A et A' et du mode D dans PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1	90
5- Analyse de l'amortissement du mode D dans PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1.....	90
6- Discussion et conclusions (mode D).....	93

*Chapitre 3

Transition de phase ordre-désordre en

Basses températures dans les céramiques

pérovskites $\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X\text{□}_{X/2}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ($X=1$ à 8%)

et $\text{Pb}_{0.987}[(\text{Zr}_{0.949}\text{Ti}_{0.051})_{0.974}\text{Nb}_{0.025}]\text{O}_3$

Caractérisée par spectroscopie de
Diffusion Raman.

I- Introduction.

Dans une étude en spectroscopie IR en fonction de la température, des problèmes peuvent apparaître lorsque l'un des niveaux de réflexion est mal connu, ou lorsqu'on ne peut extrapoler les courbes de réflectivité (Piriou-1968, Leveque-1977), c'est souvent le cas à basse fréquence dans des composés ayant la réputation de présenter un mode mou ferroélectrique. De plus, il semble que le spectre IR des pérovskites à base de Plomb ne dépend pas de la symétrie ponctuelle. Pour ces raisons, il nous a paru utile de suivre l'évolution du spectre Raman en fonction de la température.

Dans les composés du type PZT dopé ou non, les résultats de spectroscopie en diffusion Raman bien que relativement nombreux, restent souvent assez partiels: la région spectrale, la gamme de température ou les concentrations en différents dopants dans les composés sont trop limitées.

*El Harrad et al (1993).

Aussi nous proposons-nous d'élargir ce champ d'étude sur les céramiques à base de PZT-95/5 en explorant la région riche en ion Zr (95%) du diagramme de phase, jusqu'ici très peu étudiée en spectroscopie vibrationnelle. Cette étude sera menée sur des échantillons avec deux éléments de dopages présents en concentrations variées: le Lanthane (La: 0.5, 1, 2, 3, 4 % en poids) et le Niobium pour une seule concentration de 1% en poids pour la comparaison. Cette étude est conduite en explorant surtout la région de basse fréquence, généralement $\leq 200 \text{ cm}^{-1}$ pour les raisons expliquées à la fin du précédent chapitre.

L'évolution des spectres Raman sera suivie dans une gamme de températures allant de 10K à 875K avec les mêmes arrangements et conditions expérimentales définies dans le chapitre 2. C'est ce dont il sera question dans ce chapitre et les prochains chapitres (4-5-6).

II- Etude du système $\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X\text{□}_{X/2}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ($X=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ et 0.08).

Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous analysons les spectres Raman du composé $\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X\text{□}_{X/2}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ en fonction de la température ($T < 300\text{K}$) et de la concentration X. Ces composés seront, pour simplification, notés tout au long de ce chapitre PLZT-w/95/5 où $w=0.5, 1, 2, 3$ et 4 % en poids de La (voir chapitre 2 pour la correspondance).

1- Description des spectres de diffusion Raman aux basses températures.

Dans le système PLZT-w/95/5 (figure-3-1) le spectre Raman révèle plusieurs modes qui peuvent être analysés par comparaison avec ceux du composé parent PbZrO_3 monocristal et céramique (Roleder et al-1989) (figure-3-2). PbZrO_3 , PZT-95/5 et la série des PLZT-w/95/5 ont exactement des spectres similaires aussi bien à la température ambiante qu'à toute autre température inférieure. De plus, l'évolution des spectres en fonction de la température est remarquablement semblable. Cette comparaison montre que les structures apparaissent aux mêmes fréquences indépendamment, semble-t-il, de la présence de La dans le site A, ou du Ti dans le site B de la structure pérovskite, ceci signifierait que l'introduction de ces ions (5% de Ti et 0.5-4% de La) n'a pas d'effet sur la dynamique des vibrations relatives à la phase antiferroélectrique orthorhombique du composé PbZrO_3 . Un exemple où prévaut la situation contraire (paragraphe III) est celui par lequel la substitution se fait dans le site B du système PZT-95/5 avec des ions Nb (à partir d'une concentration seuil). Dans ce cas, la comparaison avec PZT-95/5 non dopé révèle que le spectre Raman est fondamentalement modifié. Dans le chapitre 4 nous verrons que tel n'est pas le cas aux hautes températures à partir de 73°C où les spectres des systèmes PZT-95/5 et PZT-95/5 dopé 1% Nb deviennent parfaitement ressemblants. La tendance sera inversée dans le cas de PZT-95/5 et la série PZT-95/5 dopé w% La qui deviendront radicalement différents au-delà d'une température T_{AF} qui caractérise la transition de phase antiferroélectrique-ferroélectrique (AFE-FE).

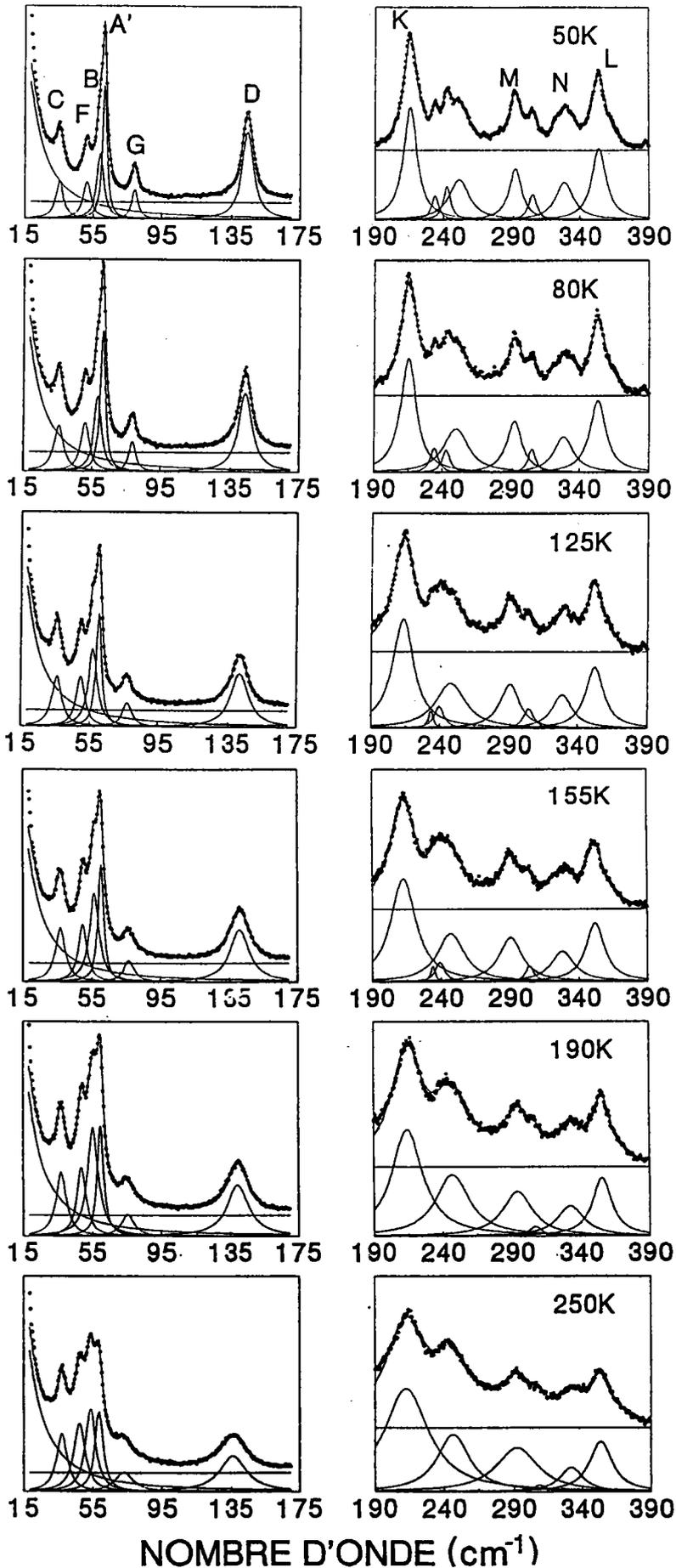


Figure-3-1:

NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

Spectres de diffusion Raman à basses températures (<300K) dans PLZT-0.5/95/5 (X=0.01) céramique.

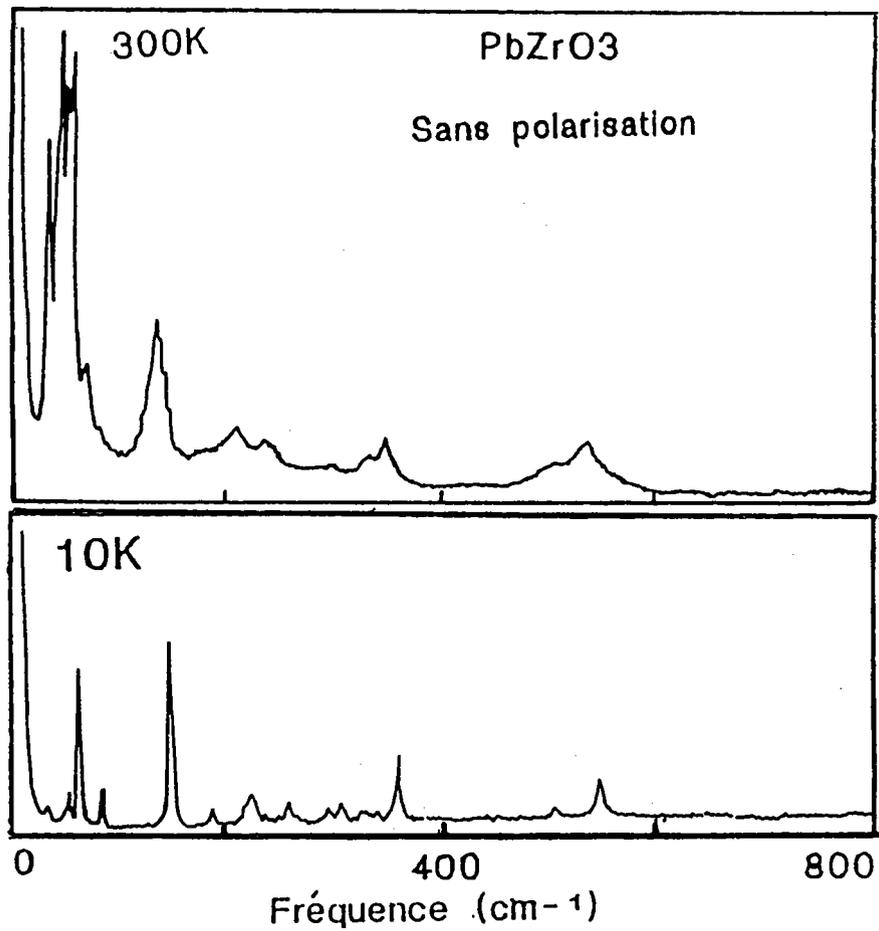


Figure-3-2:

Spectre de diffusion Raman dans PbZrO_3 [Roleder et al-1989].

La figure-3-1 représente les spectres obtenus entre 10K et la température ambiante sur le composé PLZT-0.5/95/5, pris comme prototype, dans deux régions de diffusion Stokes 0-150 cm^{-1} et 150-400 cm^{-1} . Au fur et à mesure que la température croît, les modes, au départ intenses et étroits, voient leurs intensités amoindries et deviennent de plus en plus larges. Ce comportement continu s'accroît et s'accélère dès qu'une température d'environ 130K est atteinte. Ceci est visible, notamment pour les raies notées A' et D, ainsi que pour toutes les raies de la partie 150-400 cm^{-1} du spectre.

Aucune composante centrale, plus ou moins amortie, n'est observée, du moins dans la gamme de fréquences détectable avec notre instrument.

2- Méthode d'analyse des spectres

Le théorème de fluctuation-dissipation appliqué au cas des solides, indique que pour la réponse à une excitation laser d'une fréquence donnée, l'énergie transférée à un oscillateur harmonique amorti est, à l'équilibre, proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique:

$$I(\omega) = [n(\omega) + 1] \text{Im}\chi(\omega) \quad (2-1);$$

où $n(\omega)$ est le facteur de population de Bose-Einstein, ω_j la fréquence harmonique de l'oscillateur et γ_j son amortissement.

Dans un premier temps, pour le traitement du spectre de diffusion Raman obtenu aux basses températures (<300K), nous considérons que la seule contribution qui régit le comportement dynamique du réseau cristallin est celle des phonons décrits dans l'approximation quasi-harmonique. D'une manière générale, dans le modèle de l'oscillateur harmonique amorti l'intensité Raman diffusée par un cristal est donnée par:

$$I(\omega) = \sum_j \omega [n(\omega) + 1] \frac{S_j \omega_j^2 \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (2-2)$$

Dans cette expression, si $\gamma_j \ll \omega_j$, les raies ont la forme d'une lorentzienne ayant leur maximum à $\omega = \omega_j$; où γ_j est la largeur totale à mi-hauteur et S_j la force de l'oscillateur.

Si la largeur à mi-hauteur γ_j augmente en devenant de plus en plus comparable à ω_j , le

maximum du pic apparaît à la fréquence donnée par la relation $\omega_{j,\text{max}}^2 = \omega_j^2 - \frac{\gamma_j^2}{2}$; Dans ce cas l'intensité diffusée a la forme:

$$I(\omega) = \sum_j \omega [n(\omega) + 1] \frac{S_j \omega_j^2 \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega_{j,\text{max}}^2)^2 + \gamma_j^2 \left(\omega^2 - \frac{\gamma_j^2}{4} \right)} \quad (2-3)$$

Pour les températures $T > 40\text{K}$, on peut approximer le facteur:

$$n(\omega) + 1 = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} + 1 \approx \frac{kT}{\hbar\omega}$$

Il s'ensuit que l'intensité corrigée par rapport au facteur de Stokes $n(\omega) + 1$ s'écrit:

$$I'(\omega) = \left[\frac{\hbar}{kT} \right] I(\omega) = \sum_j \frac{S_j \omega_j^2 \gamma_j}{\left(\omega_j^2 - \omega_{j,\max}^2 \right)^2 + \gamma_j^2 \left(\omega^2 - \frac{\gamma_j^2}{4} \right)} \quad (2-4)$$

Afin d'étudier l'évolution avec la température des paramètres des modes $(\omega_j, \gamma_j, S_j)$ nous avons eu recours à l'ajustement des paramètres à l'aide d'un programme de moindres carrés non linéaire de type Marquart-Levenberg. La procédure d'ajustement a été menée en assimilant les pics Raman à des fonctions Lorentzienne simples:

$$I'(\omega) = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{\omega - a_1}{a_2} \right)^2}$$

où a_0 est l'amplitude du pic, a_1 son centre et a_2 sa largeur à mi-hauteur qui jouent le rôle des paramètres du fit.

A partir des paramètres (a_0, a_1, a_2) résultants du fit, on peut remonter aux paramètres des modes dans le modèle de l'oscillateur harmonique amorti, la correspondance est assurée par l'intermédiaire des relations suivantes (voir annexe-I-).

$$\begin{aligned} \gamma_j^2 &= 2 \left[a_1 \sqrt{a_1^2 + 4 a_2^2} - a_1^2 \right] \\ \omega_{j,\max}^2 &= a_1 \sqrt{a_1^2 + 4 a_2^2} \\ \gamma_j S_j \omega_j^2 &= 4 a_0 a_1^2 a_2^2 \end{aligned}$$

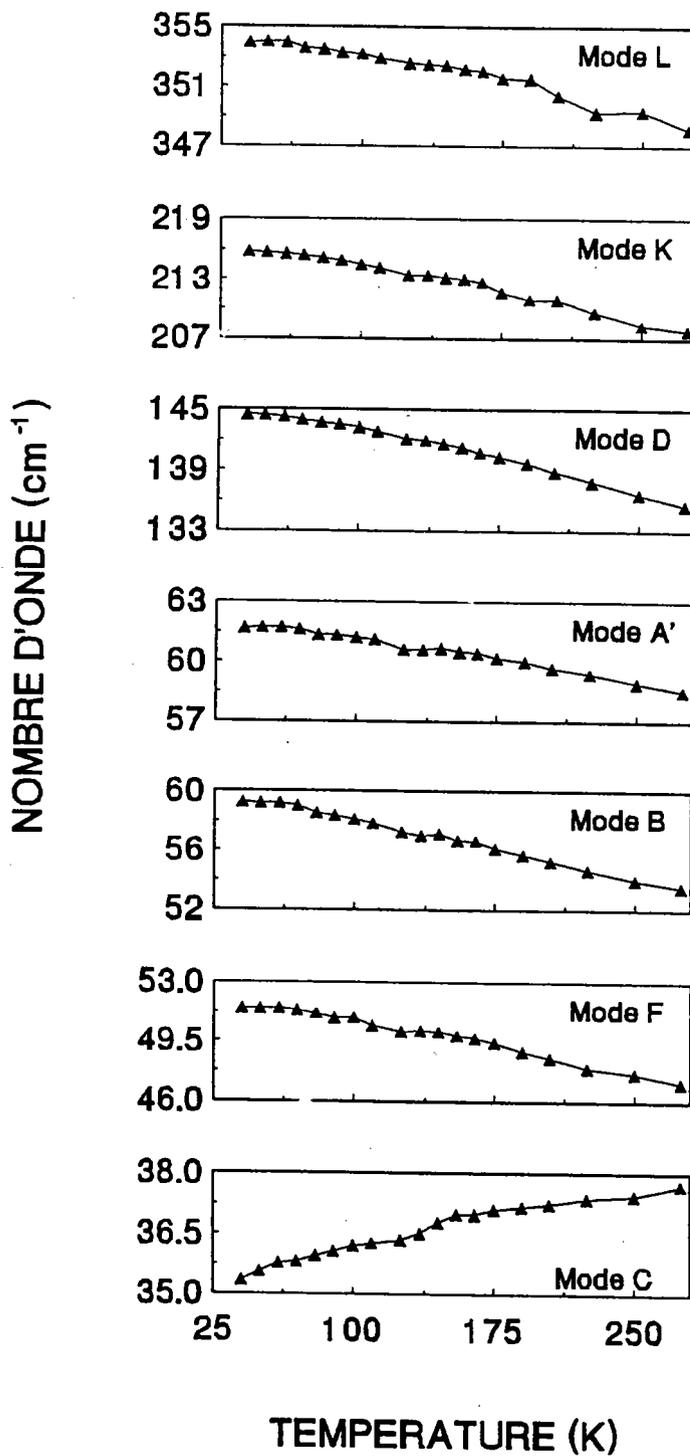


Figure-3-3:

Fréquence des modes Raman en fonction de la température pour PLZT-0.5/95/5 (les lignes sont guides pour les yeux).

3- Influence de la dilatation volumique et de l'anharmonicité sur l'évolution avec la température des fréquences des modes actifs en diffusion Raman:

Description de l'évolution de la fréquence avec la température.

La figure-3-3 montre l'évolution, avec la température croissante, de la fréquence des modes notés C, F, B, A', et D et des modes de plus hautes fréquences K et L. La fréquence de tous ces modes décroît d'environ 11% dans la gamme 10K-300K, à l'exception du mode de plus basse fréquence noté C, dont la fréquence évolue légèrement en sens inverse.

Analyse et traitement de l'évolution de la fréquence:

Le glissement en fréquence d'un mode j donné peut s'exprimer sous la forme

$$\Delta\omega_{\text{Total}} = \Delta\omega_{\text{Anharmonicité}} + \delta\omega_{\text{Dilatation}} \quad (3-1)$$

Dans cette expression $\delta\omega$ représente le glissement de fréquence dû à la dilatation volumique et $\Delta\omega_A$ est la contribution due à l'anharmonicité.

A pression constante et dans le cas d'une symétrie cubique on peut écrire que la fréquence ω_j d'un mode j dépend essentiellement du volume V et de la température T:

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad (3-2)$$

ou encore

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial T}\right)_P = -\frac{\beta}{\kappa} \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial T}\right)_V + \alpha \quad (3-3)$$

$\beta = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$ est le coefficient de dilatation en volume.

$\kappa = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T$ est le coefficient de compressibilité isotherme.

α tient compte des variations du coefficient de dilatation en fonction:

- i) Des paramètres de la maille a et c.
- ii) Des variations des coefficients de compressibilité selon ces deux directions.
- iii) Des dérivées $\frac{\partial \omega_j}{\partial a}$, $\frac{\partial \omega_j}{\partial c}$ quand le système n'est pas cubique.

Or, le coefficient de Grüneisen correspondant à la fréquence ω_j est défini par:

$$G_j = -\left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V}\right)_T \text{ on aura donc } \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial T}\right)_P = -\beta G_j + \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial T}\right)_V + \alpha \quad (3-4)$$

En intégrant les différentes contributions au glissement de fréquence par rapport à la fréquence harmonique ω_{0j} il vient:

$$(\Delta\omega_T)_P = -(\Delta\omega_P)_T + (\Delta\omega_T)_V + \alpha \quad (3-5)$$

Par identification avec (1) on a $\delta\omega_P = -(\Delta\omega_P)_T$ qui constitue la contribution due au volume pur et $(\Delta\omega_T)_V = \Delta\omega_A$ représente la contribution due à l'anharmonicité.

En ce qui concerne α' qui provient de l'intégration dans la relation (3-4) du terme α , comme nous ne disposons pas de données permettant de calculer son ordre de grandeur, on doit le négliger ou l'englober dans $(\Delta\omega_T)_P$.

On montre par ailleurs que le glissement en fréquence de la contribution de l'effet du volume seul $(\Delta\omega_P)_T$ peut s'exprimer en fonction de la fréquence harmonique $\omega_{0,j}$, du coefficient de Grüneisen $G_j(T)$ et du coefficient de dilatation volumique β suivant la relation (Jasperse et al -1966):

$$(\Delta\omega_P)_T = \omega_j(0) \left[\left(e^{-\int_0^T \beta(T) G_j(T) dT} \right) - 1 \right]$$

Ce glissement de fréquence étant défini par rapport à la fréquence harmonique $\omega_{0,j}$, on en déduit que:

$$\omega_j(T) = \omega_{0,j} + (\Delta\omega_P)_T \quad \text{ou encore} \quad \omega_j(T) = \omega_j(0) \left[e^{-\int_0^T \beta(T) G_j(T) dT} \right]$$

Généralement, on considère que le coefficient $G_j(T)$ varie très peu avec la température dans un large intervalle, dans nos calculs, nous admettons $G_j(T) = G_j$ une constante en première approximation, il s'ensuit que:

$$\omega_j(T) = \omega_j(0) \left[e^{-G_j \int_0^T \beta(T) dT} \right] \quad (3-6)$$

Dans premier temps, nous allons examiner les contributions liées d'une part à la dilatation en volume et d'autre part à l'anharmonicité.

a) Contribution de la dilatation thermique en volume:

L'utilisation de la formule (3-6) fait appel à la connaissance des coefficients de Grüneisen pour chaque mode ainsi que des coefficients $\beta(T)$. Pour les matériaux céramiques en question, nous ne disposons pas des coefficients G_j mais les coefficients $\beta(T)$ sont connus; Ils ont été mesurés entre 150K et 570K pour PZT-95/5 par Shirane et Takeda (1952).

A partir de la partie linéaire ($T < 0^\circ\text{C}$) de la courbe sur la figure-3-4 on déduit que la dilatation suit la loi :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \int_0^T \beta(T) dT = \int_0^T 3\alpha_L(T) dT = \beta_1 T + \beta_2.$$

avec $\beta_1 = 20.25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\beta_2 = 0.034 \cdot 10^{-3}$; dans la formule (3-6) on aura ainsi

$$\omega_j(T) = \omega_j(0) \left[e^{-G_j (\beta_1 T + \beta_2)} \right] \quad (3-7)$$

La méthode de calcul consiste à essayer d'expliquer d'abord, la variation de la fréquence des modes j par la seule contribution de l'effet de dilatation volumique (en négligeant pour l'instant les effets de l'anharmonicité) en utilisant les coefficients G_j et $\omega_{0,j}$ comme paramètres d'ajustement dans la formule (3-7) (figure-3-5).

Symétrie	Phase cubique				F _{1u}		F _{1u}	F _{2u}
	Phase orthorhombique				B ₁ + B ₂ + A ₁		↓	A ₁ +A ₂ +B ₁
Modes	C	F	B	A'	G	D	K	L
G _j	-8	24	25	14	21	17	8	4
ω _{0,j} (cm ⁻¹)	36	54	62	63	82	149	219	357

Ce tableau montre que les valeurs du coefficient de Grüneisen obtenues sont anormalement grandes comparées à celles des matériaux solides "classiques", généralement comprises entre 0.5 et 2.5. L'ordre de grandeur des G_j calculés ainsi indique qu'une très forte anharmonicité est associée aux modes de basses fréquences (< 150 cm⁻¹). Avec l'accroissement de la température le glissement en fréquence est trop important par rapport à la dilatation volumique. Cette contribution seule ne peut donc tenir compte de l'évolution de la fréquence, d'où la nécessité de tenir compte d'une forte contribution anharmonique Δω_A(T).

b) Contribution de l'anharmonicité:

La contribution de l'anharmonicité au glissement des fréquences peut être évaluée en retranchant la part due à la dilatation volumique du glissement de fréquence total mesuré expérimentalement selon la relation (3-1).

Il apparaît difficile de dégager ou de prévoir une loi générale de la contribution anharmonique en fonction de la température, tant en grandeur qu'en signe. Cette difficulté réside dans le fait que nous ne connaissons pas rigoureusement les coefficients de Grüneisen pour les différents modes. Dans ces conditions la détermination numérique de la véritable

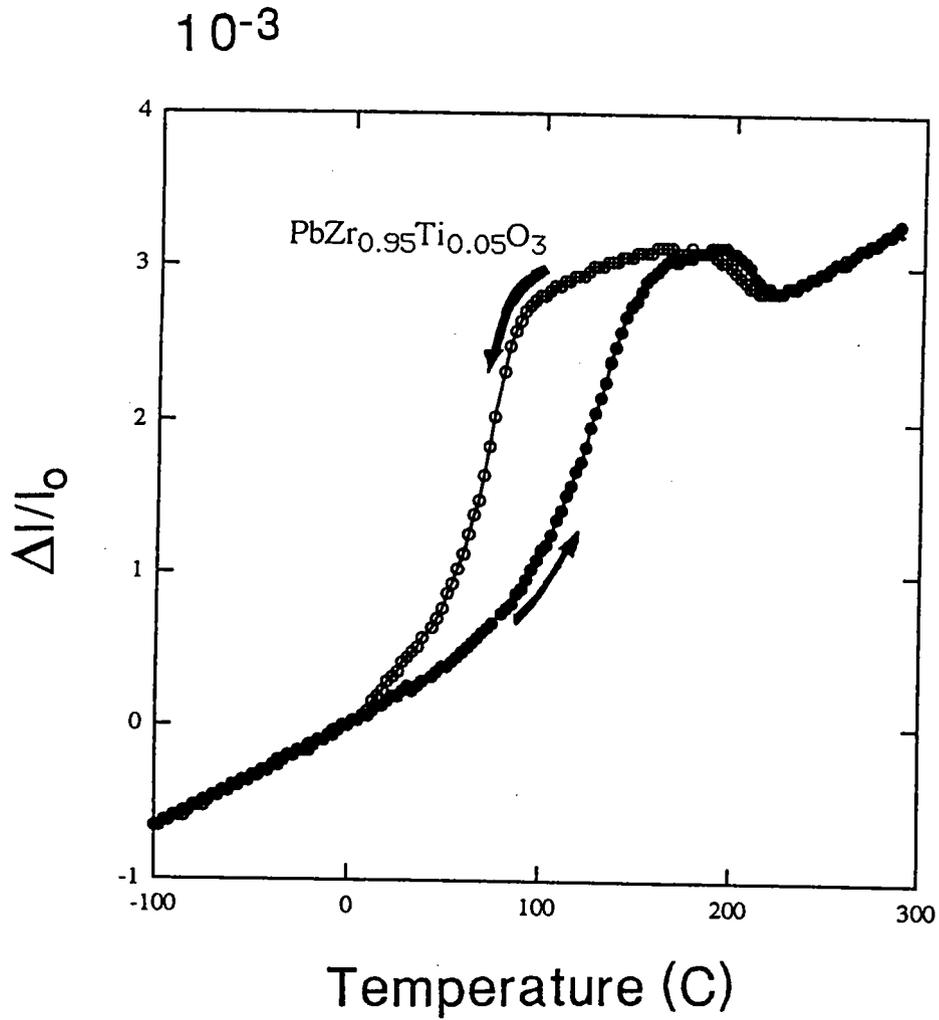


Figure-3-4:

Dilatation thermique pour le composé céramique PZT-95/5 [Shirane et Takeda-1952].

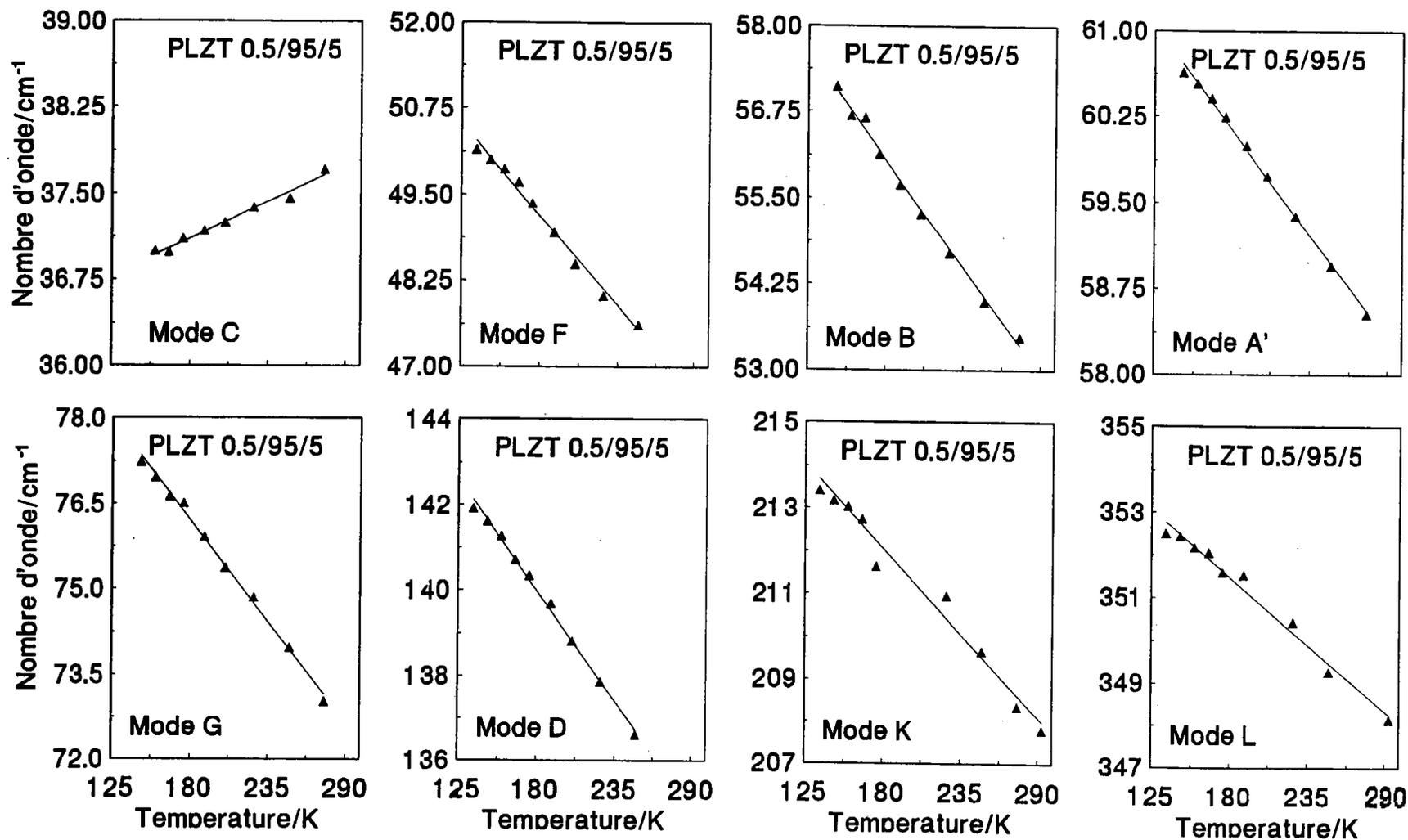


Figure-3-5:

Fréquences des modes situés à 35, 45, 50, 55, 65, 130, 205 et 307 cm^{-1} pour PLZT-0.5/95/5 (les valeurs réfèrent aux fréquences à l'ambiante) ajustées à l'aide de relation (7).

contribution due à la dilatation thermique en volume est délicate. Cependant, on peut faire une estimation de son ordre de grandeur en considérant une plage de variation "raisonnable" pour G_j entre 1 et 2 pour des matériaux "classiques". De cette façon on obtient le tableau suivant résumant les différentes contributions au glissement en fréquences dans le cas de PLZT-0.5/95/5 pour les modes A' et L :

Composé	mode	Température (K)	G_j	$\omega_{0,j}$	$\Delta\omega_{\text{Total}}$	$\delta\omega_D$	$\Delta\omega_A$
PLZT-0.5/95/5	A'	T=155	1	63.24	2.732	0.198	2.534
		T=275	1	63.24	4.704	0.351	4.353
		T=155	2	63.24	2.732	0.396	2.336
		T=275	2	63.24	4.704	0.7	4
PLZT-0.5/95/5	L	T=155	1	356.9	4.737	1.118	3.618
		T=275	1	356.9	8.2	1.982	6.218
		T=155	2	356.9	4.737	2.233	2.503
		T=275	2	356.9	8.2	3.953	4.247

D'après ce tableau, il apparaît que la contribution due à l'anharmonicité est très supérieure à celle due à la dilatation pour tous les modes à l'exception des modes L et K de la partie 150-400 cm^{-1} du spectre Raman.

De cette étude on peut dégager un certain nombre de caractéristiques propres aux modes analysés:

◆ Les fréquences des modes appartenant à l'intervalle 150-400 cm^{-1} du spectre Raman, notés L et K, présentent une évolution en fonction de la température pour laquelle les deux contributions se font sentir et peuvent être du même ordre de grandeur; c'est notamment le cas du mode L pour le coefficient de Grüneisen supposé $G_j=2$ (figure-3-6). Mais si $G_j \geq 2$ on voit que la fréquence du mode L est de plus en plus dépendante de la dilatation volumique. Ces modes sont donc beaucoup moins sensibles au phénomène de l'anharmonicité.

◆ La contribution de la dilatation volumique au glissement de fréquence est quasiment nulle pour les modes de la région de basses fréquences, et de symétrie $A_1+B_1+B_2$, notés F, B, A', G et D. L'effet de la dilatation thermique est négligeable devant l'effet de l'anharmonicité si l'on suppose que G_j appartient à une gamme de valeurs "normales" (figure-3-6).

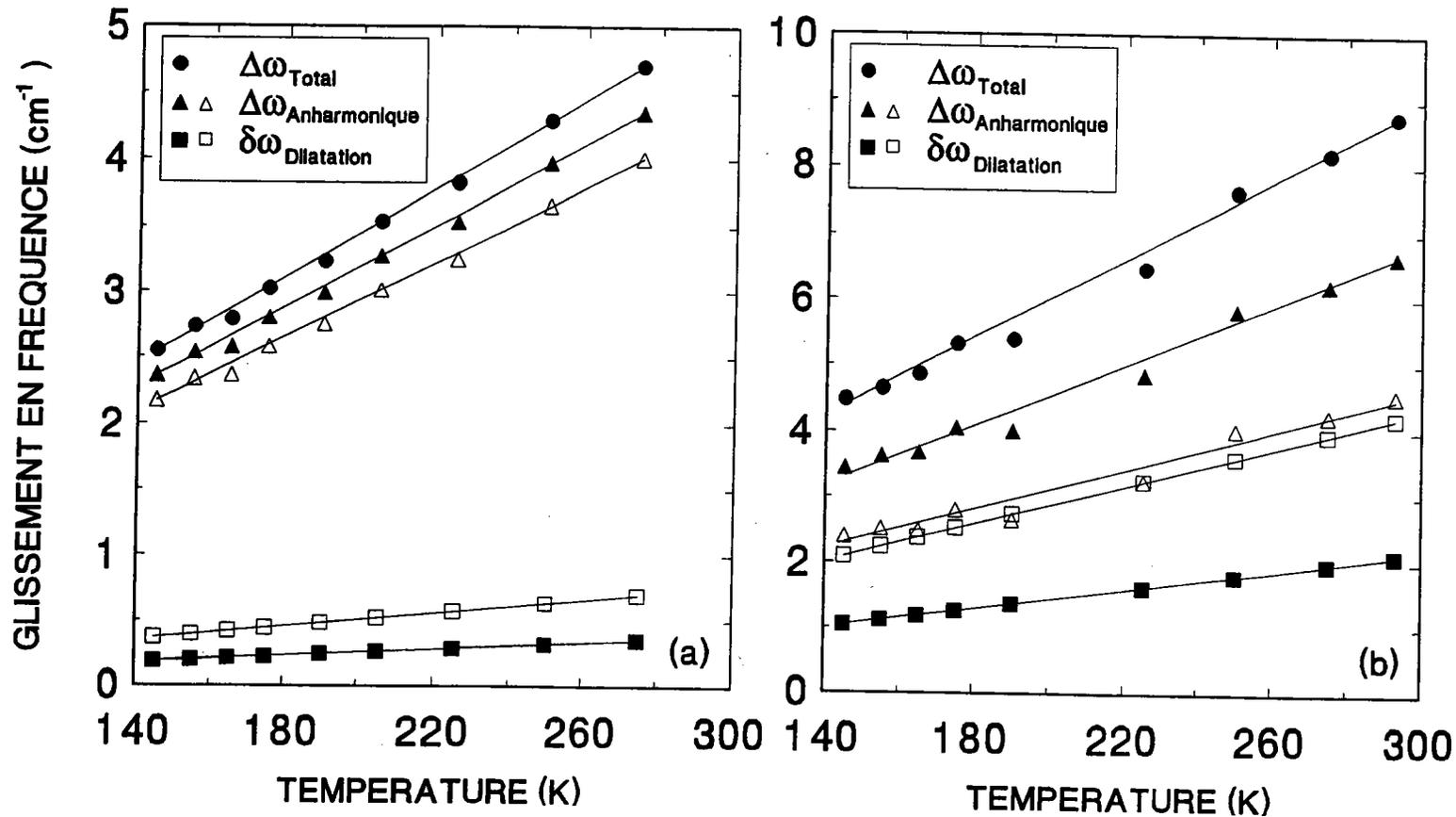


Figure-3-6:

La contribution aux glissements de fréquence de l'anharmonicité et de la dilatation thermique en volume dans le cas du mode A' (figure a) et le mode L (figure b) dans PLZT-0.5/95/5 pour les coefficients de Grüneisen pris $G_j = 1$ (les symboles pleins) et $G_j = 2$ (les symboles vides).

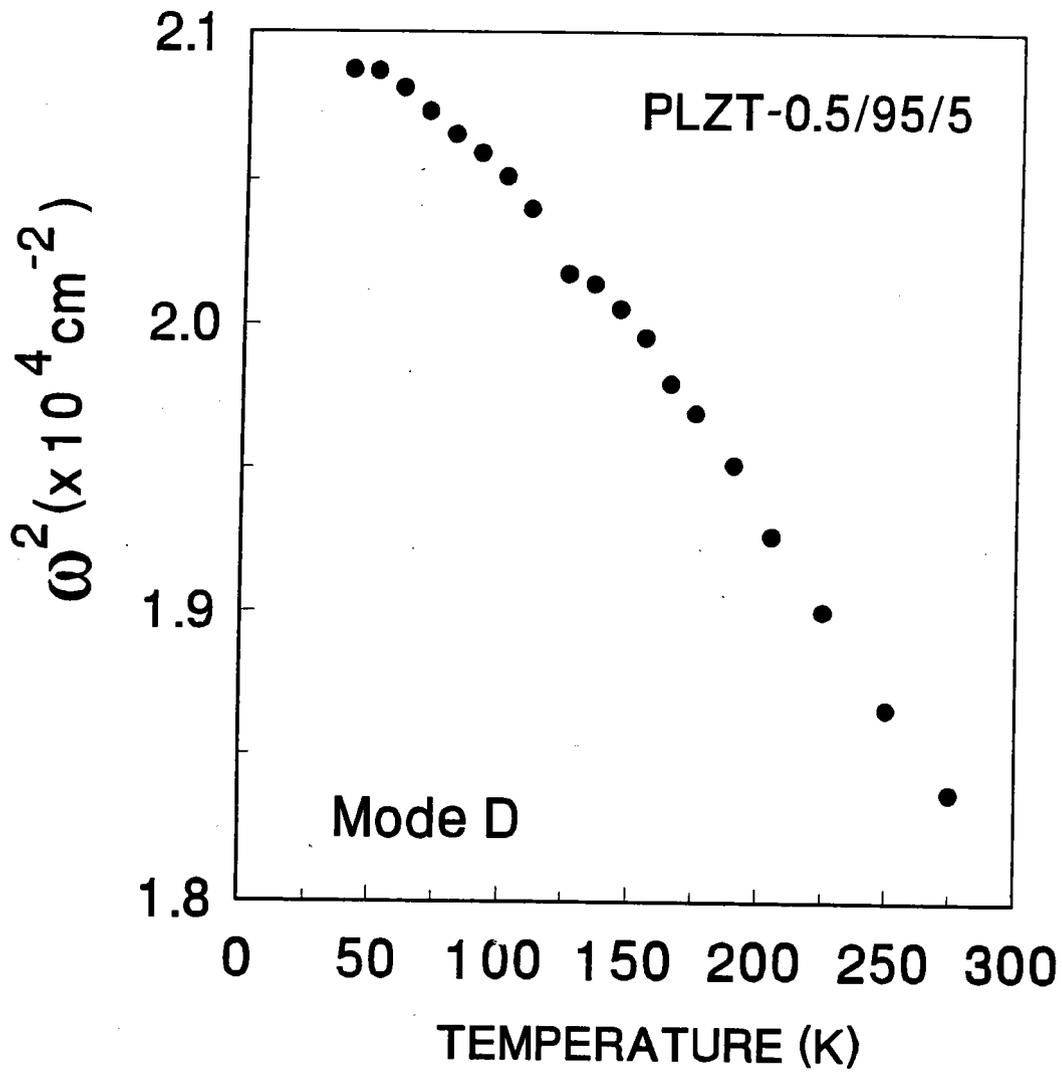


Figure-3-7:

Fréquence au carrée du mode D en fonction de la température (PLZT-0.5/95/5).

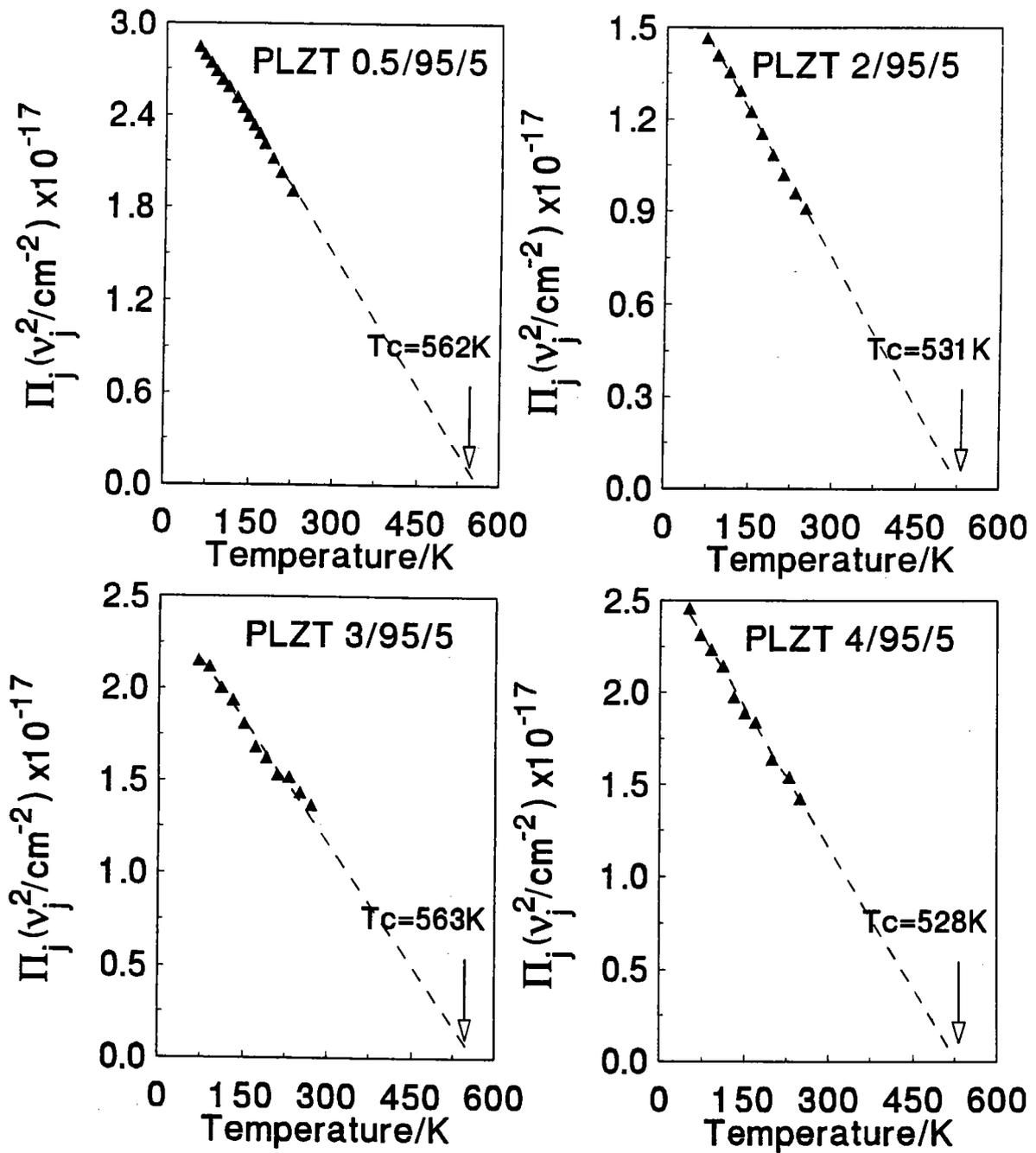


Figure-3-8:

Tracé du $\Pi_j v_j^2$ en fonction de la température, v_j représente la fréquence des modes C, F, B, A' et G pour PLZT-w/95/5 (w = 0.5, 2, 3, 4). Les flèches indiquent les valeurs de T_c extrapolées.

c) Origine de l'anharmonicité:

Les considérations ci-dessus suggèrent l'idée qu'en dehors des effets thermiques classiques, on doit expliquer le glissement par rapport à la fréquence harmonique $\omega_{o,j}$ dans le cadre de l'anharmonicité qui, tout au moins par l'une de ses origines, fait appel au concept du mode "mou".

Le mode "mou" devient instable au voisinage de T_C à cause de l'équilibre des forces attractives de longue portée et les forces répulsives de courtes portées. Dans la limite de grandes longueurs d'onde, le carré de la fréquence du mode transverse optique "mou" varie linéairement avec la température et tend vers zéro à T_C (température de Curie):

$$\omega^2 = A(T - T_C).$$

Cette relation est vérifiée dans le cas de la transition displasive dans BaTiO_3 (DiDominico et al-1968), mais elle n'est pas applicable dans le cas de nos mesures pour chaque mode pris individuellement (figure-3-7).

Néanmoins, lorsqu'on tient compte de tous les modes situés en dessous de 100 cm^{-1} , il apparaît que la relation générale, selon laquelle le produit des carrés des fréquences qui varie linéairement avec la température:

$$\prod_j \omega_j^2 = A(T - T_C);$$

est satisfaite. Cette relation, dans laquelle plus qu'un seul mode sont impliqués, est considérée comme la généralisation de l'équation (5). On peut donc admettre que cette approche de mode "mou combiné" est adoptée par les systèmes présentant un caractère double displasif et ordre-désordre.

Par extrapolation des droites $\prod_j \omega_j^2 = f(T)$, ce produit devient zéro au voisinage de la température de Curie T_C (figure-3-8). Dans le tableau suivant sont regroupées les valeurs de T_C extrapolées pour tous les composés étudiés. Ces valeurs sont comparées à celles de T_C déduites de la constante diélectrique (maximum).

PLZT-w/95/5	T_{extra} (K) [0-100 cm^{-1}]	T_{extra} (K) avec mode D	T_c^{\diamond} (K) $\epsilon_{\text{maximum}}$
0.5	562	486	491
1	570	494	488
2	531	476	483
3	562	487	
4	528		

◇ Handerek et al (1993).

L'extrapolation de $\prod_j \omega_j^2 = f(T)$ donne, pour l'ensemble des modes ayant des fréquences inférieures à 100 cm^{-1} , des valeurs de T_c nettement supérieures à celles observées expérimentalement par mesures diélectriques sur les mêmes composés. Cependant, si l'on tient compte dans $\prod_j \omega_j^2$ du mode (D) situé vers 142 cm^{-1} à 10K, les valeurs de T_c extrapolées sont en accord avec celles déduites de la constante diélectrique (figure-3-9). Par exemple dans le cas le cas du composé PLZT-0.5/95/5 la valeur de T_c extrapolée passe de 289°C à 213°C en accord avec T_c observée à 218°C . Cet accord exprime le fait que le mode D est associé, directement ou indirectement, à la transition vers la phase paraélectrique (PE) et joue probablement un rôle important, c'est ce que nous verrons dans le cadre traité par la chapitre 4.

De ce qui précède Il ressort que le comportement collectif des modes basses fréquences avec la température évoluant vers la température ambiante se trouve dicté par un mécanisme précurseur qui annonce la nature displacive du début de la transition de phase vers la phase cubique paraélectrique. Ceci explique pour la même raison, l'origine de l'anharmonicité associée à l'ensemble de ces modes.

Nous sommes en présence d'une dynamique cristalline présentant un caractère intermédiaire double entre displacif et ordre-désordre (O-D). Ce caractère intermédiaire est légèrement plus displacif dans la gamme de température comprise entre environ 130K et la température ambiante. En anticipant sur la suite de notre travail, nous indiquons que ces modes cesseront de s'amollir et leurs fréquences deviendront pratiquement constantes dans la gamme de températures entre la température ambiante et T_c , indiquant ainsi que le mécanisme ordre-désordre devient prépondérant. Ajoutons que récemment Bell et al (1991) ont observé que la transition de phase vers la phase cubique paraélectrique à T_c est ou du type exclusivement

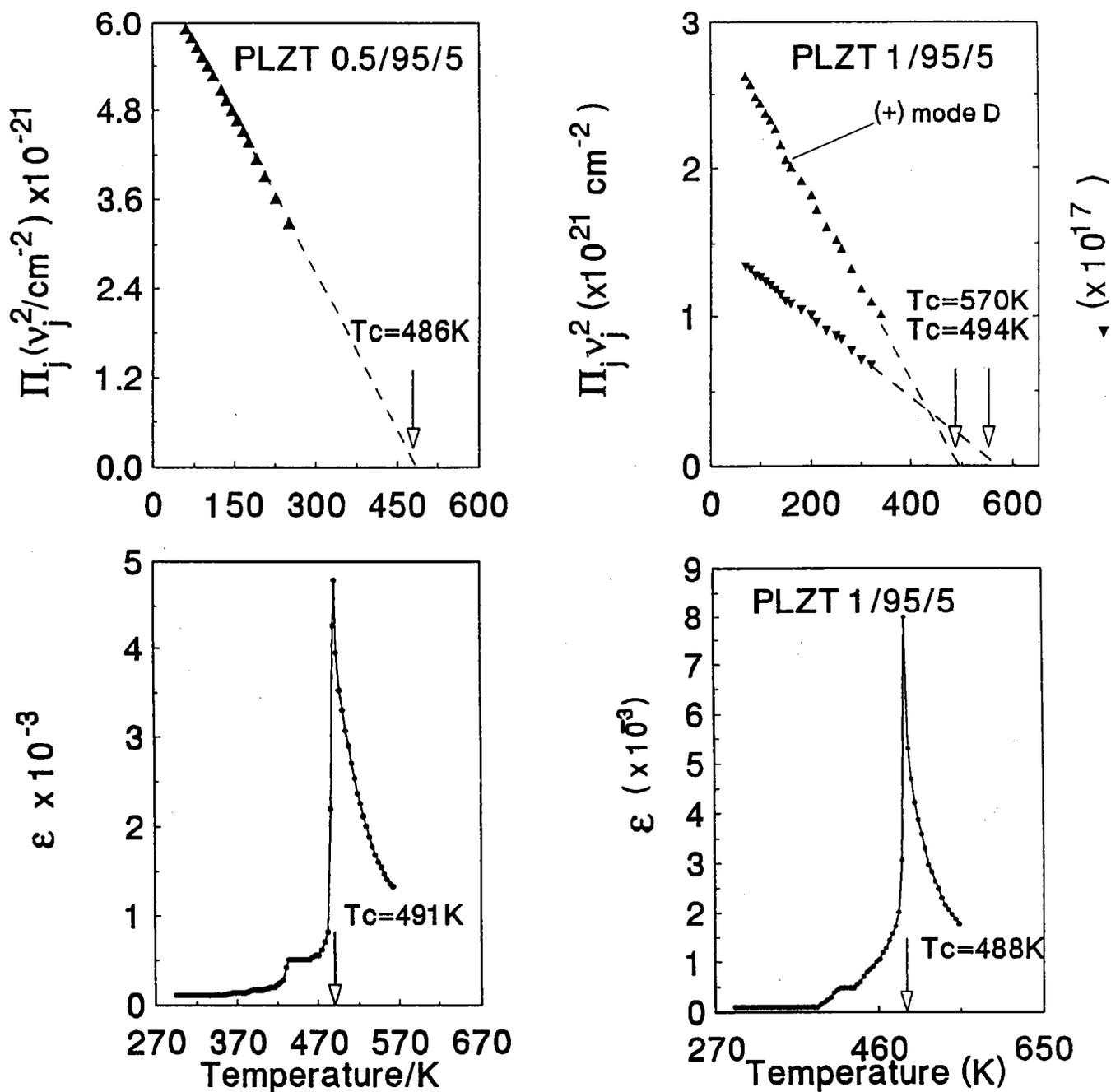


Figure-3-9:

Graphes de $\Pi_j v_j^2 = f(T)$ avec le mode D prenant partie dans le produit et de la permittivité diélectrique (1kHz) en fonction de la température pour PLZT-w/95/5 (w=0.5, 1 % La).

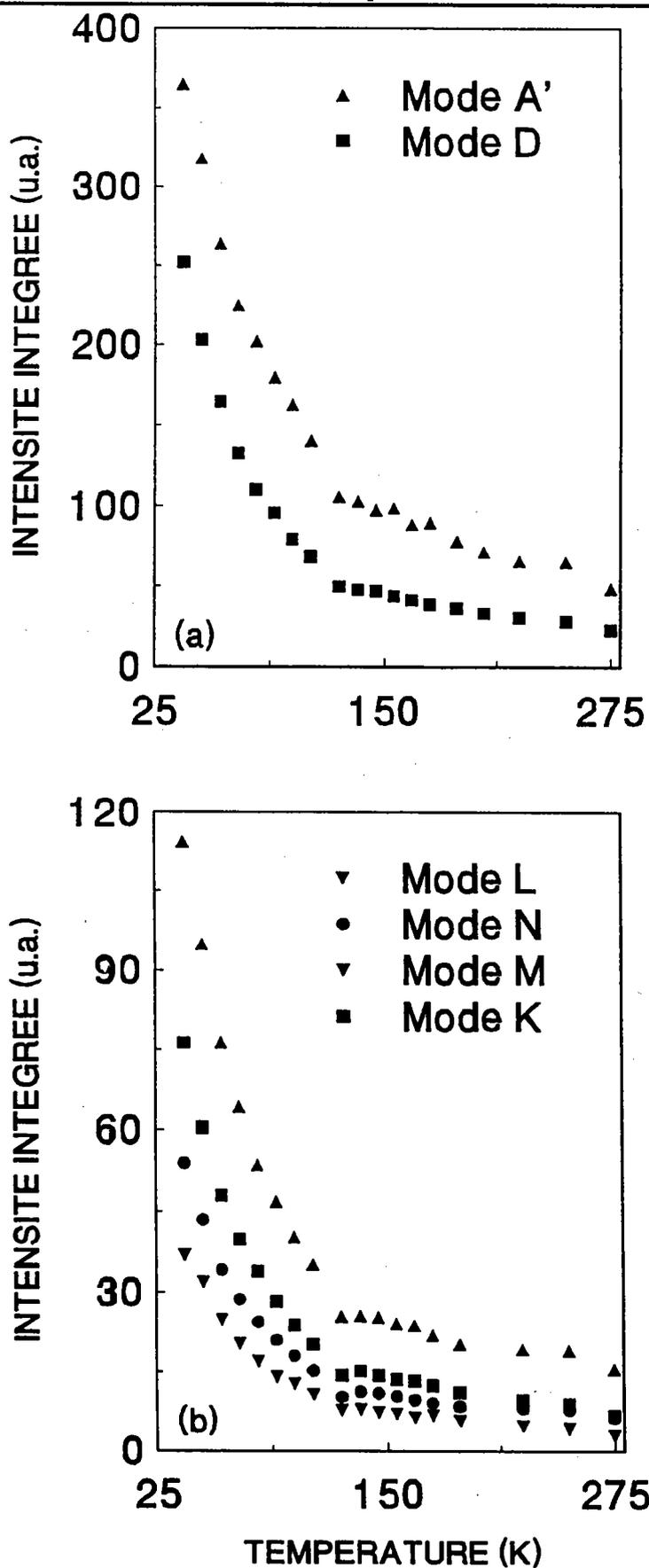


Figure-3-10:

Intensité intégrée des modes de la région (a) [0-150 cm^{-1}] et de la région (b) [150-400 cm^{-1}] du spectre de diffusion Raman dans PLZT-0.5/95/5.

ordre-désordre ou du type dual c'est à dire ordre-désordre et displacif pour les pérovskites ferroélectriques.

L'apparition à basse température d'un tel mécanisme (ordre-désordre), dont l'effet s'amorce avec l'accroissement de la température, est révélée par l'analyse des forces d'oscillateurs (intensité intégrée) associées aux différents modes, comme nous verrons dans le paragraphe qui suit.

4) Etude de l'intensité des modes actifs:

● Description

Sur les figures 3-1 et 3-10 on observe une décroissance rapide de l'intensité de tous les modes. En particulier, l'intensité associée aux modes A' et D diminue plus rapidement entre 10 et 130K. Après 130K, l'intensité continue à décroître mais légèrement. Ces modes perdent environ 80% de leurs intensités, alors que pour leurs voisins la perte est d'environ 65-70%.

Les mesures Raman effectuées sur les composés PLZT-w/95/5 en chauffant et en refroidissant montrent l'absence de phénomène d'hystérésis thermique, comme l'illustre les cas des concentrations $w = 1$ et 3% La de la figure-3-11.

● Analyse de l'intensité et discussion

L'observation de ce changement d'intensité Raman aux alentours de la température $T_0=130K$, visible pour tous les composés étudiés, indique l'existence de deux régimes de comportements différents de part et d'autre de T_0 . par conséquent cette température caractérise une transition de phase. L'absence aussi bien d'une disparition ou apparition de nouveaux modes écarte l'hypothèse d'une transition de phase structurale où le groupe ponctuel C_{2v} ne serait plus conservé. De plus, l'absence d'hystérésis thermique conforte cette idée.

Afin d'étudier la nature de cette transition, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle, l'intensité des modes, en se rapprochant de T_0 par refroidissement, croît lentement puis rapidement à partir de T_0 , probablement à cause des fluctuations et de l'augmentation du nombre de chaîne de vibrations ordonnées à l'intérieur d'une phase partiellement désordonnée ($T > T_0$). Dans ce contexte, nous rejoignons le cadre théorique traité par Dultz (1976), Dultz et al (1973) et Bruce et al (1980). Dans cette théorie la transition de phase à T_0 pourrait être attribuée aux fluctuations du paramètre d'ordre. Dultz (1976) et Dultz et al (1973) ont proposé que la forte dépendance de l'intensité en température est directement liée à celle de la longueur de corrélation suivant la relation:

$$I \propto A_j + B_j \left[1 - \frac{\arctg(q_0 \xi)}{q_0 \xi} \right] \quad (4-1);$$

où ξ est la longueur de corrélation, A_j et B_j sont des paramètres phénoménologiques indépendants de la température et q_0 un rayon qui tient compte de la sphéricité de la région autour de $\omega(q)$ dans l'espace des vecteurs d'ondes.

Nous avons analysé la variation de l'intensité du mode A' selon ce point de vue, pour tous les composés à l'étude. Nous avons ainsi calculé le paramètre d'ordre associé en utilisant l'expression de l'intensité réduite définie par:

$$I_r(T) = \frac{\omega(T)}{n(\omega, T)} A(T) \quad (4-2);$$

où $\omega(T)$ est la fréquence du mode A' , n est le facteur thermique de population et $A(T)$ représente l'amplitude de mesurée du mode A' . Cette expression a l'avantage de faire appel à l'amplitude du mode au lieu de son intensité intégrée.

Le tracé en coordonnées log-log de l'intensité réduite I_r en fonction de $(130K-T)$ (figure-3-12), montre que les points expérimentaux forment approximativement une droite. Nous avons ajusté ces données et obtenu la pente 2β , β étant le paramètre d'ordre. La forte variation de l'intensité réduite avec la température ($T < T_0$) est essentiellement due aux interactions de longue portée décrite par:

$$I_r(T) \propto (T_0 - T)^{2\beta} \quad (4-3)$$

avec $T_0 = 130K$.

Ce comportement caractéristique a été vérifié par expériences répétées en fonction de la concentration et pour différents modes. Les paramètres d'ordre calculés en fonction de la concentration en La pour le mode A' sont réunis dans le tableau suivant:

PLZT-w/95/5	0.5	1	2	3	4
β	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3

Remarquons que pour $w = 0.5, 1,$ et 3% en La, on obtient des paramètres β qui sont approximativement 0.5, c'est à dire ceux prédits par la théorie du champ moyen, tandis que

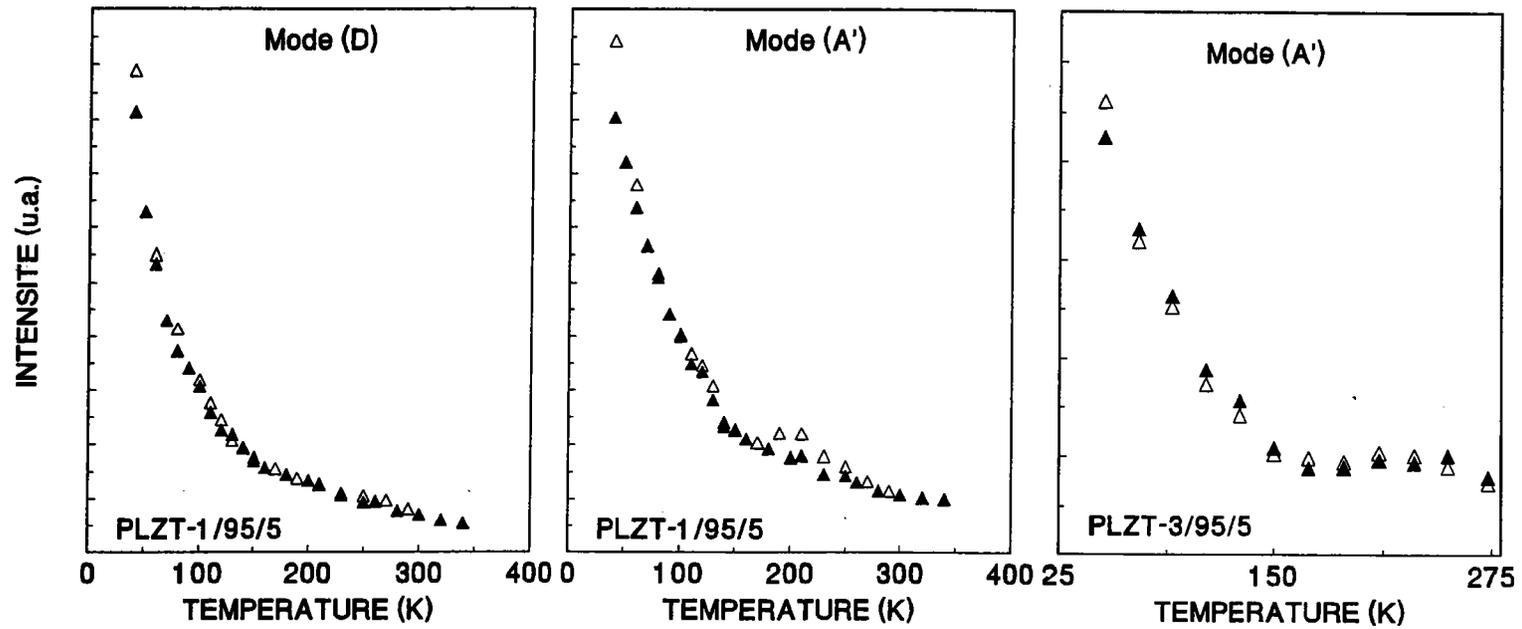


Figure-3-11:

Intensité intégrée des modes A' et D (PLZT-1/95/5) et le mode A' (PLZT-3/95/5); ▲ en chauffant et △ en refroidissant.

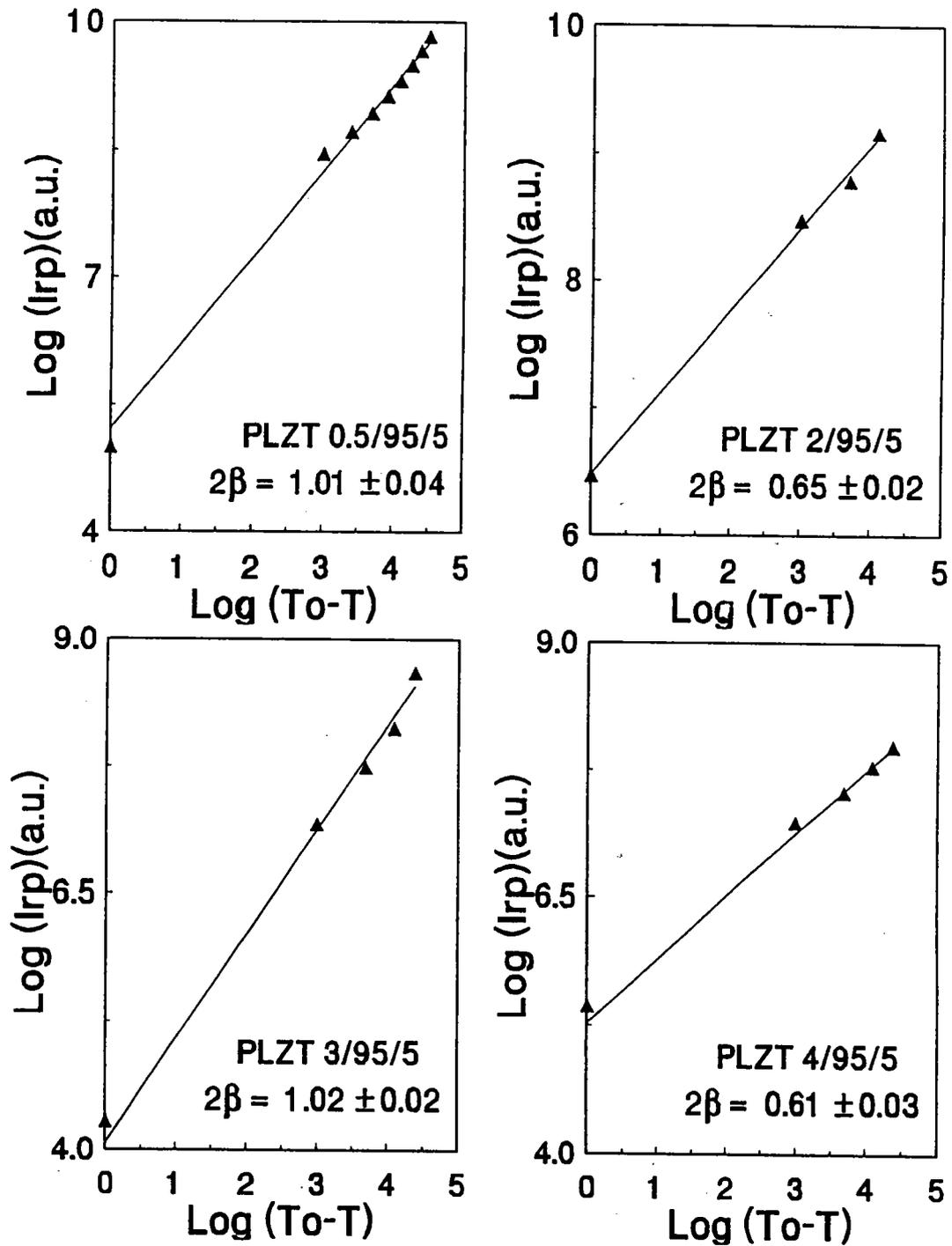


Figure-3-12:

Variation logarithmique ajustée de l'intensité réduite du mode A' dans PLZT-w/95/5 avec w = 0.5, 2, 3, et 4 % La.

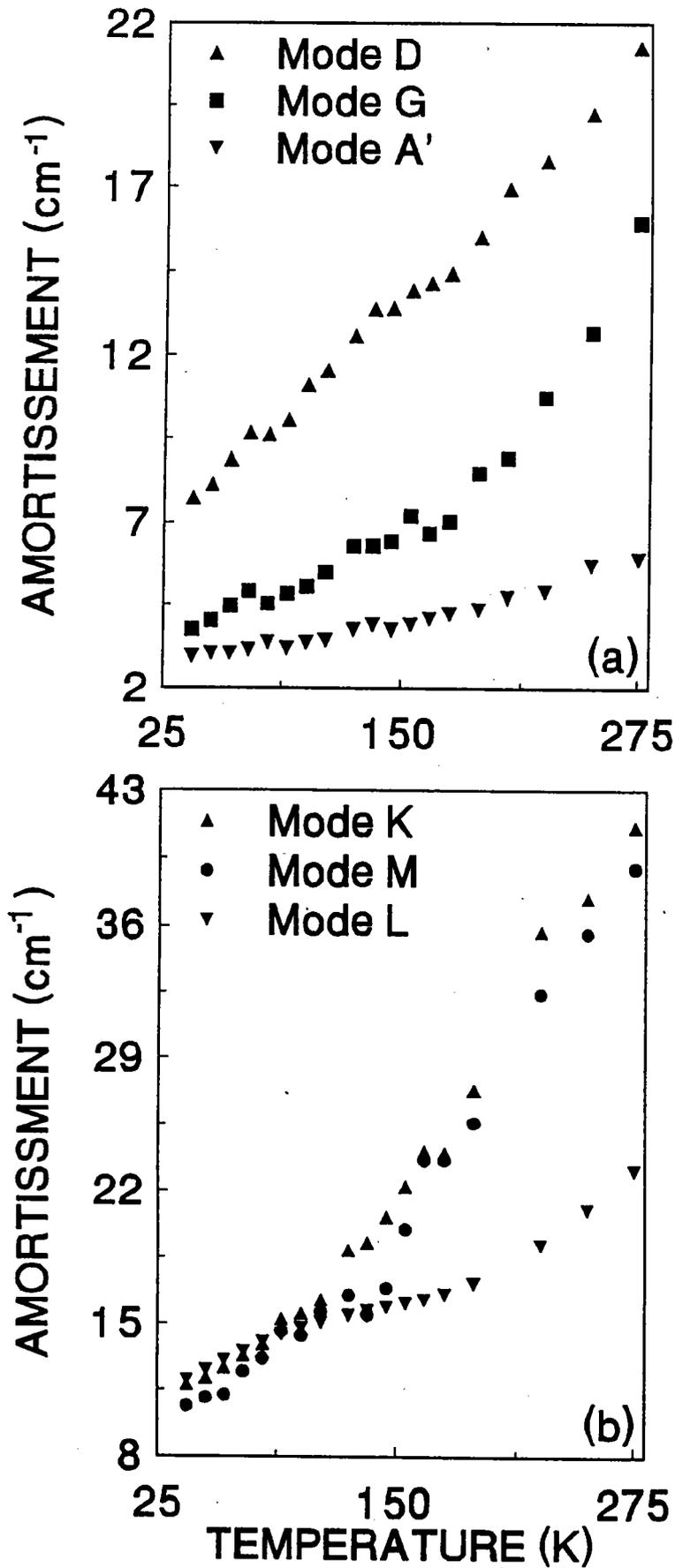


Figure-3-13:

La variation de l'amortissement des modes de région $[0-400 \text{ cm}^{-1}]$ en fonction de la température dans PLZT-0.5/95/5.

pour $w = 2$ et 4% , β est voisine de l'exposant critique tridimensionnel du modèle d'Ising. Cependant, le caractère polyphasé de nos échantillons peut se manifester en particulier par une distribution des températures de transition d'un grain à l'autre, de même qu'à l'intérieur d'un grain, si le dopage n'y est pas homogène. Une telle distribution de températures induirait des variations importantes des valeurs de β , ôtant à la distinction ci-dessus toute pertinence.

Néanmoins, si ces résultats de β sont confirmés, ils traduisent l'influence de la concentration sur l'état des fluctuations dans le régime critique lors de la transition à T_0 . Bogosova et al (1992) ont étudié le phénomène de l'ordre et du désordre local à courte portée concernant le sous réseau type-B dans les systèmes $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_3$ ($0.095 < X < 0.155$). Ils ont affirmé que dans ces systèmes existe un certain degré d'ordre local à courte portée. De plus, ils trouvent que pour des valeurs de concentration X particulières correspond un volume minimum d'homogénéité; En conséquence, l'existence d'un ordre à courte portée y serait beaucoup plus probable que pour des valeurs de X arbitraires. Cette hypothèse peut être transposée dans le cas du système $(\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X)(\text{Zr}_{1-Y}\text{Ti}_Y)\text{O}_3$. On peut ainsi supposer qu'un ordre local de courte portée, concernant les différents atomes, varie en fonction des coefficients de non stoechiométrie X et Y .

De ces points de vue, on peut envisager que les systèmes PLZT avec 2% et 4% en La (où $\beta \approx 1/3$) adoptent un régime critique d'interactions au voisinage de la transition dans lequel l'ordre à courte portée provoque de très larges fluctuations.

Sur la présence de ces larges fluctuations, Müller et Berlinger (1971) ont trouvé, d'après leurs données RPE sur SrTiO_3 et LaAlO_3 , que le paramètre d'ordre dévie d'une manière continue à partir de la dépendance classiquement prédite $\propto (T_0 - T)^{1/2}$ vers la dépendance $\propto (T_0 - T)^{1/3}$. Cette déviation a lieu dans un intervalle $\Delta T = 0.1 T_0$ dans les deux cas. En reliant leurs observations aux exposants $1/3$ similaires rencontrés dans les systèmes magnétiques (Heller et Benedek-1962) et dans les transitions de phase dans les fluides (Stanly-1971), ces auteurs ont placé les transitions de phase dans les solides sous la même "universalité" traitée dans le cadre de l'article de Kadanoff et al (1967). L'idée physique de base admise dans ce concept "universel" est qu'au voisinage de T_0 , quand les amplitudes des fluctuations deviennent très larges, le mécanisme statistique deviendrait indépendant de la nature exacte de l'interaction entre les particules. Autrement dit, tant que la longueur d'interaction est petite devant la longueur de cohérence, la forme de cette interaction n'a pas d'importance.

Conformément à ce qui a été exposé plus haut, il apparaît que le paramètre d'ordre β reflète l'état de la microhomogénéité dans le système en fonction de la concentration de La et nous renseigne qualitativement sur l'état de l'ordre et de désordre.

5) Etude de l'amortissement des modes actifs:

L'étude des largeurs à mi-hauteur des modes Raman (amortissement) est intéressante dans la mesure où, lors de l'évolution avec la température, ces largeurs peuvent être directement en rapport avec l'anharmonicité des vibrations et être très sensibles à la présence du désordre dans le système.

● Description de l'amortissement des modes.

La figure-3-13 illustre le comportement typique de la largeur à mi-hauteur des modes observés ("prototype" PLZT-0.5/95/5). Lorsque $T < T_0$, l'amortissement des différents modes, le mode D étant mis à part, augmente légèrement et d'une manière linéaire avec la température. Pour $T > T_0$ quand le mécanisme de désordre prend place, on observe un élargissement additionnel qui s'accroît avec la température d'une façon non linéaire très différente que celle quasi-linéaire dans le cas du mode D (voir le paragraphe III). La forme et l'analyse de l'amortissement en fonction de la température peut ainsi nous indiquer les modes les plus associés au désordre.

● Analyse et traitement de l'amortissement:

Au-delà de T_0 , nous considérons que la largeur à mi-hauteur varie exponentiellement de la même manière que l'inverse du temps de corrélation τ_c . Le temps de corrélation en fonction de la température est donné par:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5-1)$$

si l'on admet le modèle du double puits de potentiel. Ce temps caractérise les sauts d'une particule d'un puits à l'autre. Par conséquent, il définit le caractère aléatoire du comportement statistique de ces sauts par dessus la hauteur de la barrière de potentiel. Cette hauteur est identifiée à l'énergie d'activation E_a .

La dépendance en temps de corrélation découle du second théorème de fluctuation-dissipation si l'on assume que les forces aléatoirement localisées (dépendants du désordre dans le système) fluctuent à cause de la diffusion du type exponentiel:

$$G(\tau) = \exp\left(\frac{-|\tau|}{\tau_c}\right) \quad (5-2)$$

Les travaux aux rayons-X de Jona et al-1957, Chang-1982, Kupriyanov et Kogan-1991, ont montré la présence de très larges amplitudes dans les mouvements ioniques du Pb^{2+} près de la direction [001] de la maille orthorhombique. Ces auteurs ont entrepris l'étude par diffraction

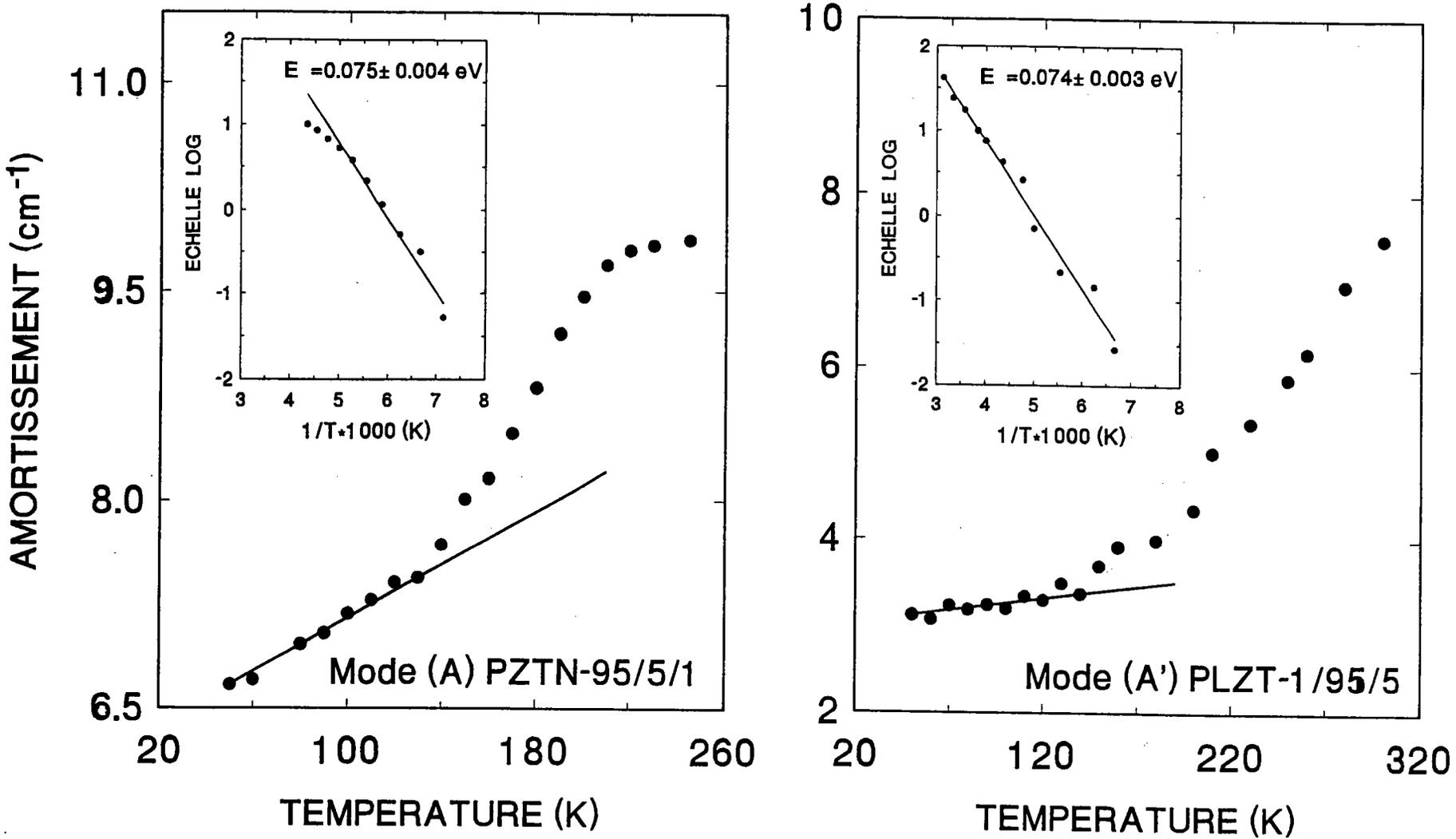


Figure-3-14:

Graphe Log de l'amortissement en fonction de l'inverse de la température ajustée dans la partie non linéaire pour les modes A (PZTN-95/5/1) et A' (PLZT-1/95/5).

aux RX et de diffusion neutronique, à la température ambiante, du remplissage de la maille pérovskite du composé antiferroélectrique orthorhombique PbZrO_3 . En supposant qu'à l'origine de l'élargissement supplémentaire des modes, à partir de T_0 , se trouve le phénomène de relaxation par les sauts aléatoires des ions Pb^{2+} entre différentes configurations, on peut prédire la dépendance en température de cet élargissement additionnel par un argument empreint à la théorie de "relaxation des résonances magnétiques" (Bloembergen et al-1948, Slichter-1963). Dans ce contexte, l'inverse du temps de relaxation, donc l'extra-élargissement, doit être proportionnel à la transformée de Fourier de la fonction temps de corrélation, évaluée à la fréquence de vibration $\omega_0 = 2\pi\nu_0$.

Pour des relaxations du type Debye avec une fonction de corrélation de la forme $\kappa \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$,

l'extra-amortissement aura la forme:

$$\Delta\Gamma_{\text{aléatoire}} = c\tau_c \left[1 + (2\pi\nu_0\tau_c)^2 \right]^{-1} \quad (5-3)$$

où c est une constante de couplage qui mesure l'interaction de la vibration de fréquence ν_0 avec les déplacements effectués par les ions Pb^{2+} dans leurs mouvements du saut par dessus de la barrière de potentiel E_a .

En général, dans le domaine considéré des fréquences et températures on peut prendre $\tau \geq 10^{-12}$ s comme ordre de grandeur. ainsi on aura $(2\pi\nu_0\tau_c)^2 \geq 10^2 \gg 1$ pour les modes observés. En remplaçant (5-1) dans (5-3) et se servant de cette approximation, il vient:

$$\Delta\Gamma_{\text{aléatoire}} \approx \Gamma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (5-4) \text{ avec } \Gamma_0 \propto \frac{\kappa c}{\tau_0 (2\pi\nu_0)^2}.$$

Afin d'évaluer la hauteur de la barrière de potentiel sous forme d'énergie d'activation, on utilise la formule (5-4) qui nécessite la soustraction de la partie linéaire de l'amortissement. Le graphe $\log(\Delta\Gamma_{\text{aléatoire}})$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$ (figure-3-14a, b) donne une ligne droite que l'on ajuste obtenant ainsi la pente E_a / k .

Le tableau suivant rassemble les valeurs de E_a calculées pour différents composés et différents modes examinés (incertitude: $0.001 \leq \Delta E_a \leq 0.003$).

Mode	A'	A	G	K	L
PLZT-0.5/95/5	0.035	-	0.05	0.032	0.037
PLZT-1/95/5	0.074	-	0.049		
PLZT-2/95/5	0.034	-			
PZTN-95/5/1	-	0.075			

L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation obtenue ~ 0.05 eV, par rapport à l'énergie thermique kT , nous permet d'esquisser la nature du mécanisme prévalant dans le comportement dynamique du système, ainsi on peut distinguer les trois cas suivants:

- i) Si $E_a \gg kT$, un mécanisme ordre-désordre est exclusivement considéré. Dans ce cas le caractère purement relaxational. A très hautes températures le spectre Raman est décrit alors par une composante centrale très amortie que nous identifierons, dans le chapitre 5, à un relaxateur et on verra que l'énergie d'activation déterminée à partir de l'amortissement du relaxateur est de 0.7 eV, soit 10 fois supérieure à kT pour $T > T_C$.
- ii) Si $E_a \ll kT$, un autre cas extrême, des transitions purement displacives du type mode "mou" sont à envisager.
- iii) Si $E_a \approx kT$, une forme intermédiaire entre ces deux cas extrêmes est considérée. Le mécanisme change progressivement de caractère avec la température allant du type displacif au type ordre-désordre.

D'après nos calculs $E_a \geq kT$, on considère que pour $T_0 < T < T_C$, la comparaison se situe dans le troisième cas de figure, c'est à dire que la phase est partiellement désordonnée, et qui est l'enceinte d'une compétition entre les mécanismes ordre-désordre et displacif. La figure-3-15 illustre sous forme simplifiée cette idée.

6-Discussion et conclusions:

Le comportement qui se dégage des résultats ci-dessus traduit l'émergence d'une phase antiferroélectrique plus ordonnée à basse température ($T < 130K$). En effet, il devient évident que l'évolution décroissante et continue de I_{rp} et celle croissante de Γ_j , quand la température croît, marque une rupture à $T_0 = 130K$. Un tel comportement de l'intensité et de l'amortissement suggère l'émergence d'un désordre antiferroélectrique caractérisé en premier lieu par la stabilisation de l'intensité après $T_0 = 130K$ à un niveau d'intensité beaucoup plus bas et en second lieu par un extra-élargissement des modes.

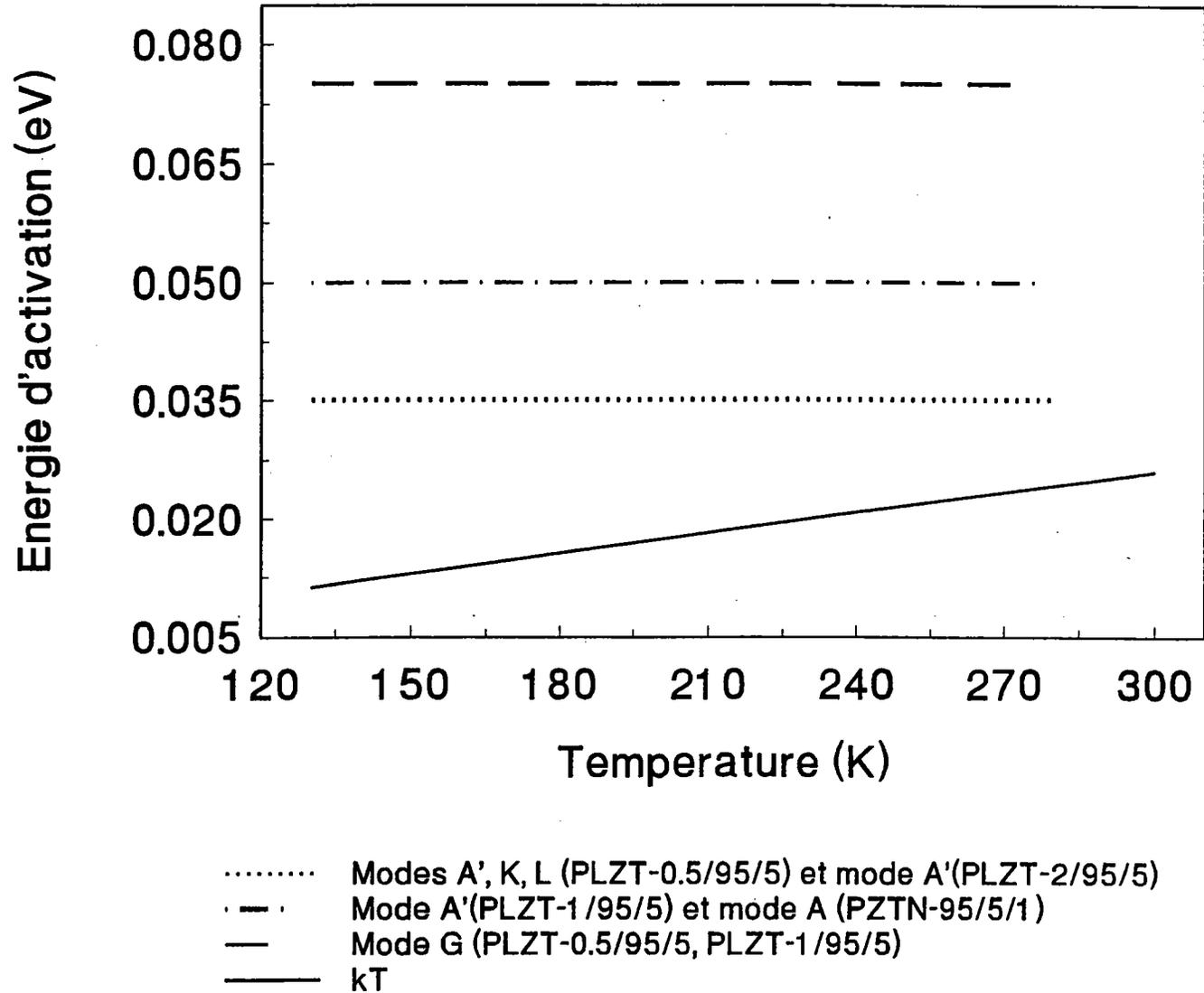


Figure-3-15:

Comparaison de l'énergie d'activation du désordre (E_a) et de l'énergie thermique (kT) dans la région de basses températures ($T < 300K$).

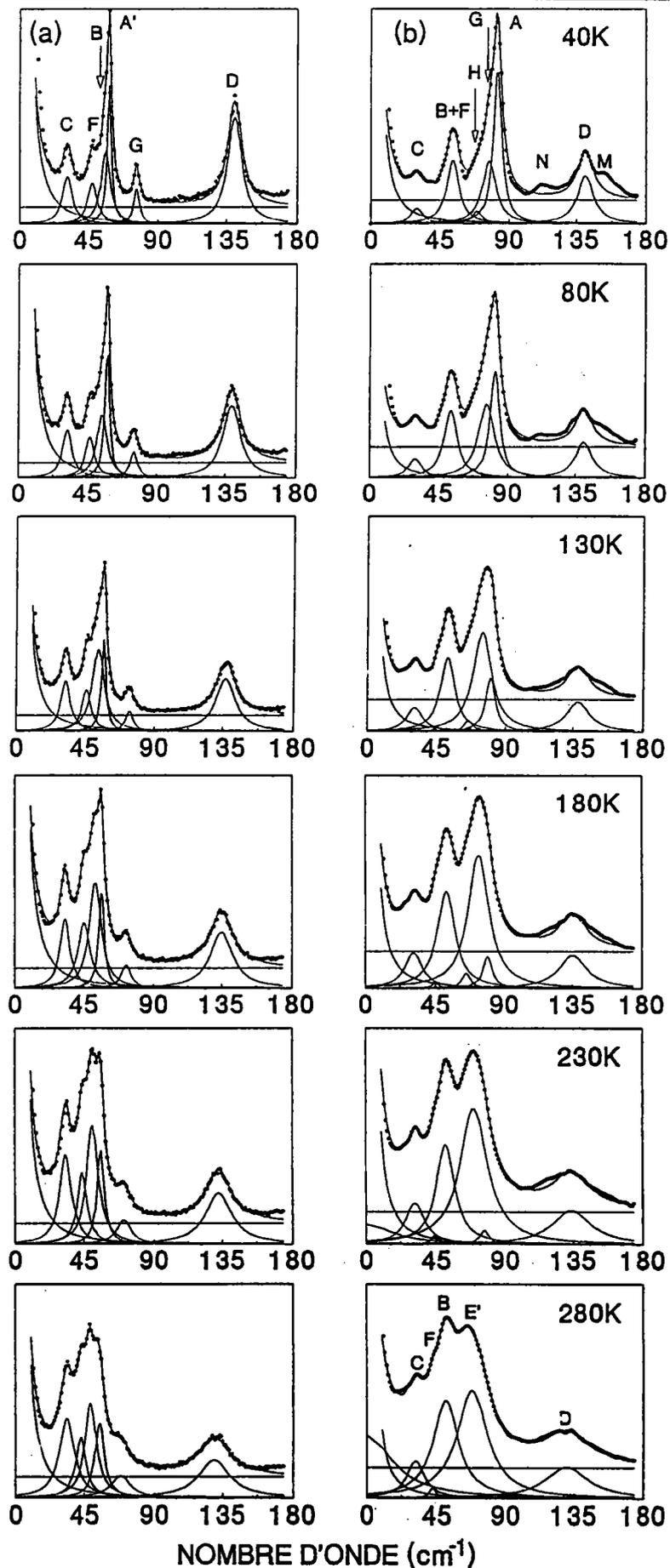


Figure-3-16:

NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

Spectre de diffusion des modes Raman basses fréquences de symétrie ($A_1+B_1+B_2$) dans les céramiques PLZT-1/95/5 (a) et PZTN-95/5/1 (b) pour $T < 300K$.

Cette interprétation est reliée aux mouvements thermiques des atomes mis en jeu dans les différents modes basses fréquences. Dans ce qui précède nous avons plus qu'une fois mentionné que ces mouvements sont dominés par les déplacements antiparallèles de très larges amplitudes des ions Pb^{2+} vis à vis de leurs environnements octaédriques formés par les ions d'oxygène (BO_6). De plus, ces mouvements s'effectuent d'une manière extrêmement anisotrope au voisinage de la direction [001] (Jona et al-1957). Nous pensons que la présence de tels déplacements est associée au processus du désordre que nous venons de mettre en évidence.

L'anisotropie dans les vibrations est très grande car la différence entre la taille de l'ion Pb^{2+} et du groupement BO_6 est grande. On doit s'attendre à ce que le degré d'anisotropie augmente fortement avec la température, lequel accroissement peut s'interpréter en considérant que le temps d'un déplacement de l'ion Pb^{2+} vers une position donnée ou celui d'une "rotation corrélée" des octaèdres d'oxygène (i.e la durée de vie dans une configuration donnée) est de plus en plus longue. Ainsi l'apparition d'une phase plus ordonnée en dessous de T_0 est corrélée au gél des déplacements intervenus dans les différents mouvements.

On peut résumer l'ensemble des résultats que nous venons d'évoquer de la façon suivante: Le changement à T_0 correspond à une transition entre une phase antiferroélectrique ordonnée (I) et une phase partiellement désordonnée (II) de même groupe ponctuel de symétrie. A la température ambiante le groupe de symétrie étant $Pba2$.

Le terme "partiellement désordonné" renvoi à la coexistence des deux mécanismes displacif et ordre-désordre.

Le changement de phase ordre-désordre à T_0 se fait sans cycle d'hystérésis thermique et d'une manière continue. La transition semble donc être du type second ordre.

III- Etude parallèle de PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1.

1- Introduction

Jusqu'ici il n'a été question que de l'analyse des spectres Raman sur la série PLZT-w/95/5. Afin de voir l'influence du type de dopage sur le spectre Raman et de mieux comprendre la dynamique vibrationnelle dans ces céramiques, nous entreprenons dans ce paragraphe l'étude comparative, aux basses températures et aux basses fréquences ($<150\text{ cm}^{-1}$), des deux composés PZT-95/5 dopés, l'un avec 1% La, l'autre avec 1% de Nb. Ce paragraphe nous servira d'introduction pour le chapitre 4 où l'étude de ces deux échantillons sera complétée par la mesure et l'analyse aux hautes températures.

2- Description des spectres

2- Description des spectres

Sur la figure-3-16 sont représentés côte à côte les spectres Raman du composé PLZT-1/95/5 (côté a) et ceux du composé PZTN-95/5/1 (côté b) en fonction de la température. La comparaison, basée sur la position des différents modes et leur évolution avec la température, permet d'observer que les spectres de ces deux systèmes, se trouvant tous deux dans la phase AFE à basse température, présentent quelques modes basses fréquences similaires. Il s'agit, notamment, des modes C, F, B, G, et D, qui apparaissent à la même fréquence dans les deux systèmes, tandis que d'autres modes différents sont présents. C'est le cas des modes A', H, N et M absents dans PLZT-1/95/5 ainsi que du mode A, absent dans PZTN-95/5/1. Toute fois, on peut noter que les modes A (PZTN) et A' (PLZT) les plus intenses sont particulièrement intéressants. Ces deux modes ont un comportement évolutif identique et sont tous deux caractéristiques de la phase antiferroélectrique (AFE). Ces aspects communs montrent que ces deux modes jouent des rôles équivalents.

3- Transition de phase AFE-FE_{BT} dans le système PZTN-95/5/1.

Sur la figure-3-17 on voit que l'intensité intégrée du mode A (PZTN) est approximativement zéro aux environs d'une température de 250K où ce mode disparaît; décrivant ainsi une transition de phase (de caractère diffus) vers une phase ferroélectrique basse température (AFE-FE_{BT}) de structure rhomboédrique (de groupe de symétrie R3c). Cette transition a déjà été signalée par Fritz et Keck (1978) qui ont étudié le même composé en fonction de la température et de la pression et construit le diagramme de phase température-pression de la figure-1-7b. D'autre part, ce composé a été étudié en réflectivité infrarouge (Hench et West-1990). La région 400-800 cm⁻¹ du spectre infrarouge met en évidence cette transition à la température 261K (figure-3-18).

Nos mesures de diffusion Raman sont illustrées sur la figure-3-18 qui montre l'évolution en fréquence des modes notés A et G. On constate que la fréquence du mode A se déplace progressivement vers celle du mode G. L'extrapolation de cette fréquence atteint la fréquence du mode G à la température de transition, voisine de 255K, pour ne former qu'un seul mode par la suite, noté E'.

Au paragraphe III-c du chapitre 2, en se fondant sur la théorie des groupes, on a montré que la transition C_{2v}-C_{3v} est accompagnée par une levée de dégénérescence du mode de symétrie E qui se scinde en deux symétries monodimensionnelles B₁ et B₂. En toute rigueur, les modes notés A et G concernés par la transition AFE-FE_{BT} devraient être assignés à la symétrie B₁+B₂ et le mode noté E' à la symétrie doublement dégénérée E.

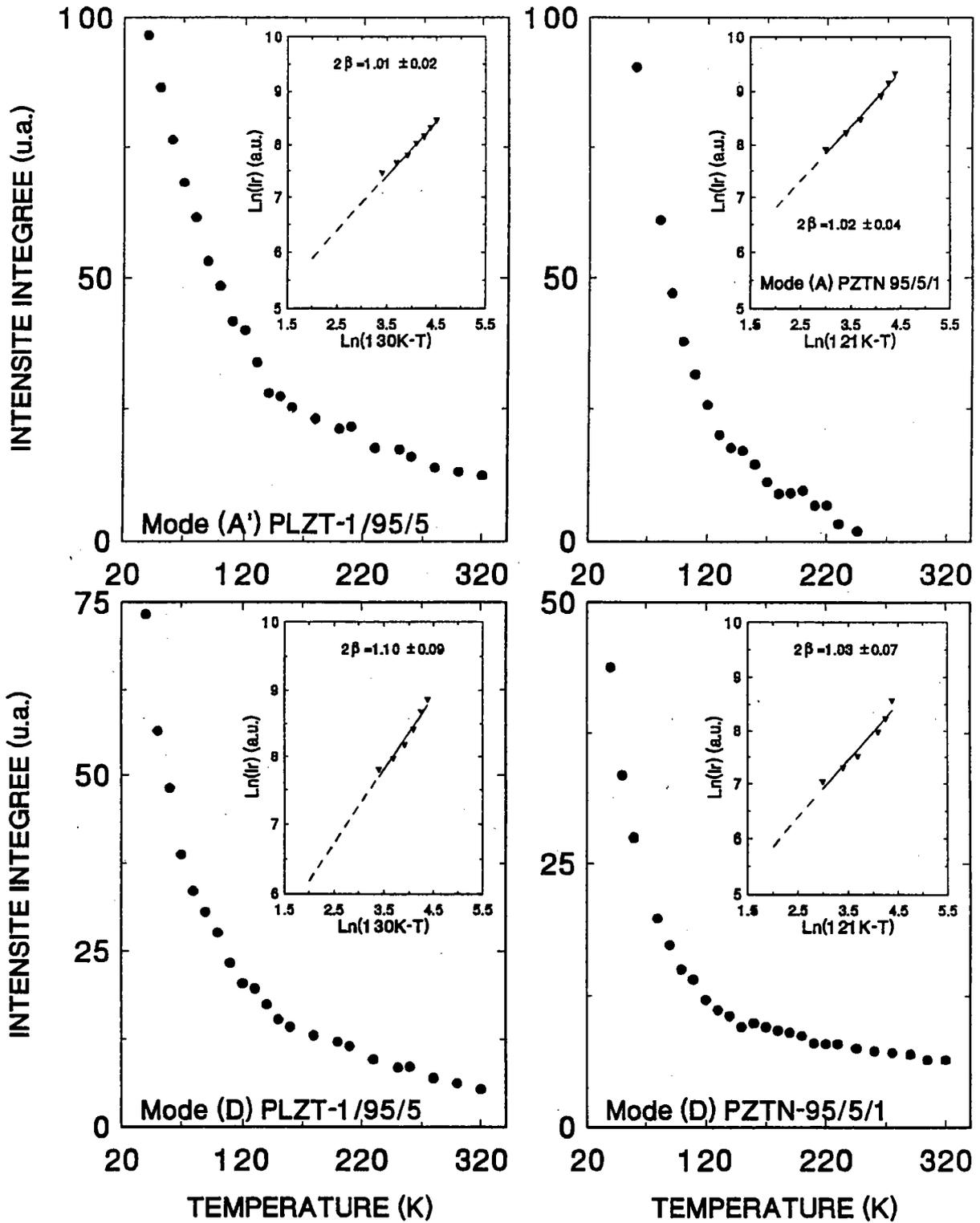


Figure-3-17:

Intensité intégrée des modes A, D (PZTN-95/5/1) et A', D (PLZT-1/95/5) en fonction de la température. Les graphes insérés présentent la variation Log-Log pour $T < T_0$.

4- Analyse de l'intensité des modes équivalents A et A' et du mode D dans PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1.

La transition de phase ordre-désordre précédemment étudiée dans PLZT-w/95/5 a aussi lieu dans PZTN-95/5/1. La figure-3-17 montre que le désordre s'installe à la température $T_0=121\text{K}$.

Les résultats de l'analyse de l'intensité des modes A, A' et D dans PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1 (figure 3-17) montrent qu'on obtient les valeurs du paramètre d'ordre prédites par la théorie du champ moyen, avec une température de transition $T_0=130\text{K}$ pour le système PLZT-1/95/5 et $T_0=121\text{K}$ pour le système PZTN-95/5/1. Le tableau suivant regroupe les valeurs d'ajustement obtenues.

Composé	mode	T_0	β
PLZT-1/95/5	A'	130K	0.505 ± 0.01
	D	130K	0.55 ± 0.045
PZTN-95/5/1	A	121K	0.51 ± 0.02
	D	121K	0.515 ± 0.035

Il est à remarquer que l'erreur sur la détermination du paramètre d'ordre est relativement supérieure pour le mode D; On peut imaginer que les modes A et A' décrivent mieux la transition ordre-désordre que ne le fait le mode D. Pour ce dernier, bien que l'allure de son intensité intégrée tienne compte de l'émergence du désordre, l'analyse en terme de fluctuation du paramètre d'ordre révèle une plus forte incertitude et suggère que ce mode est d'avantage sensible au mécanisme displacif.

5- Analyse de l'amortissement du mode D dans PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1:

Sur la figure-3-19, on a représenté l'allure de l'amortissement du mode D en fonction de la température dans les deux systèmes. Dans les deux cas, l'évolution donne un comportement quasi-linéaire, contrairement à celui des autres modes pour lesquels la présence du désordre fait apparaître un extra-élargissement pour $T > T_0$. On trouve une nouvelle fois confirmé le fait que le mode D, fortement anharmonique, correspond d'avantage au type displasif.

L'anomalie visible dans l'amortissement du mode D du PZTN-95/5/1 vers 250K (figure-3-19), est corrélée à la transition de phase AFE-FE_{BT} que subit ce composé.

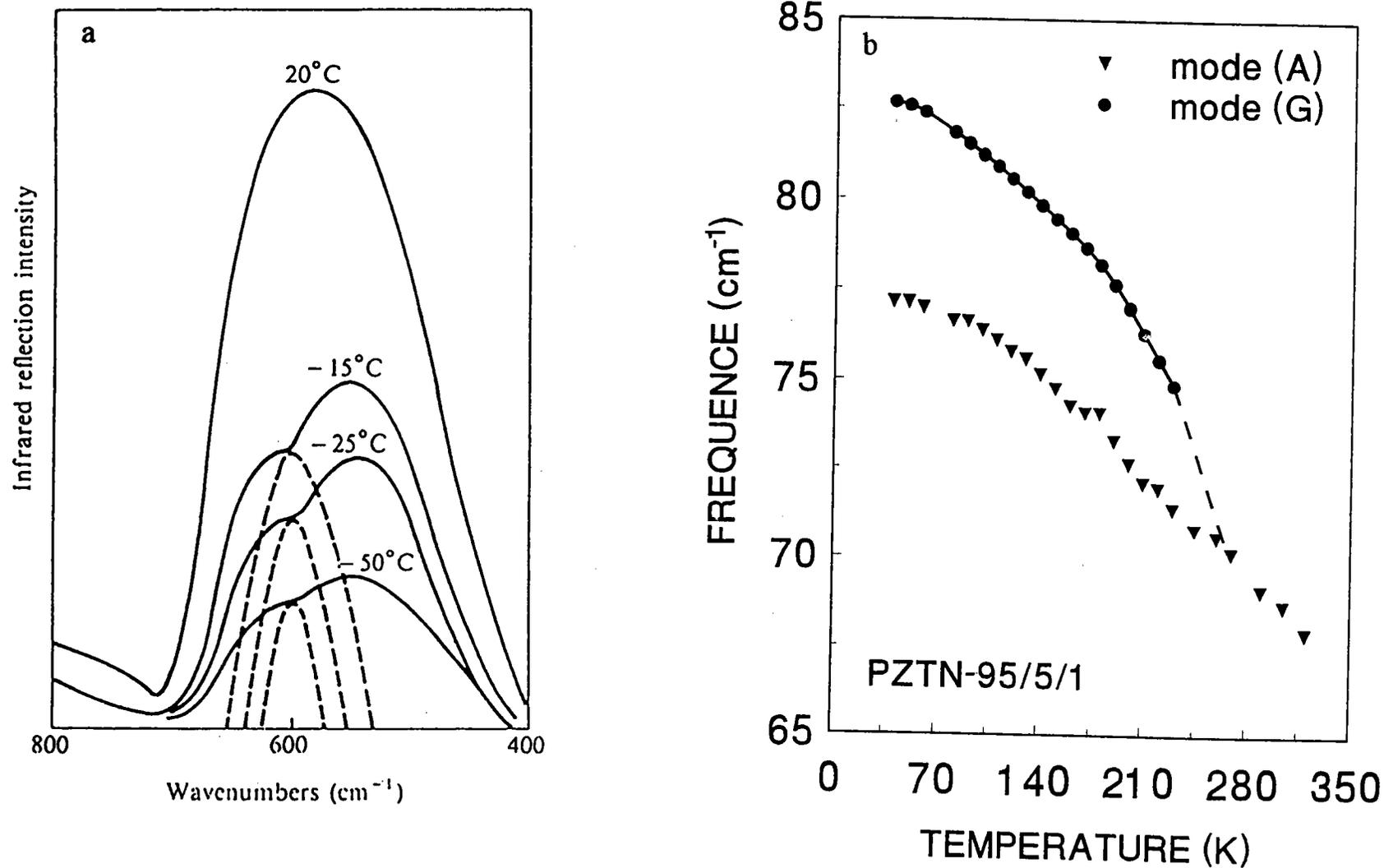


Figure-3-18:

(a) Spectres de réflectivité infrarouge à basses températures dans PZTN-95/5/1: Transition de phase AFE- FE_{BT} à $\approx 260\text{K}$ [Hench et West 1990].

(b) Evolution de la fréquence des modes A et G (PZTN-95/5/1) en fonction de la température.

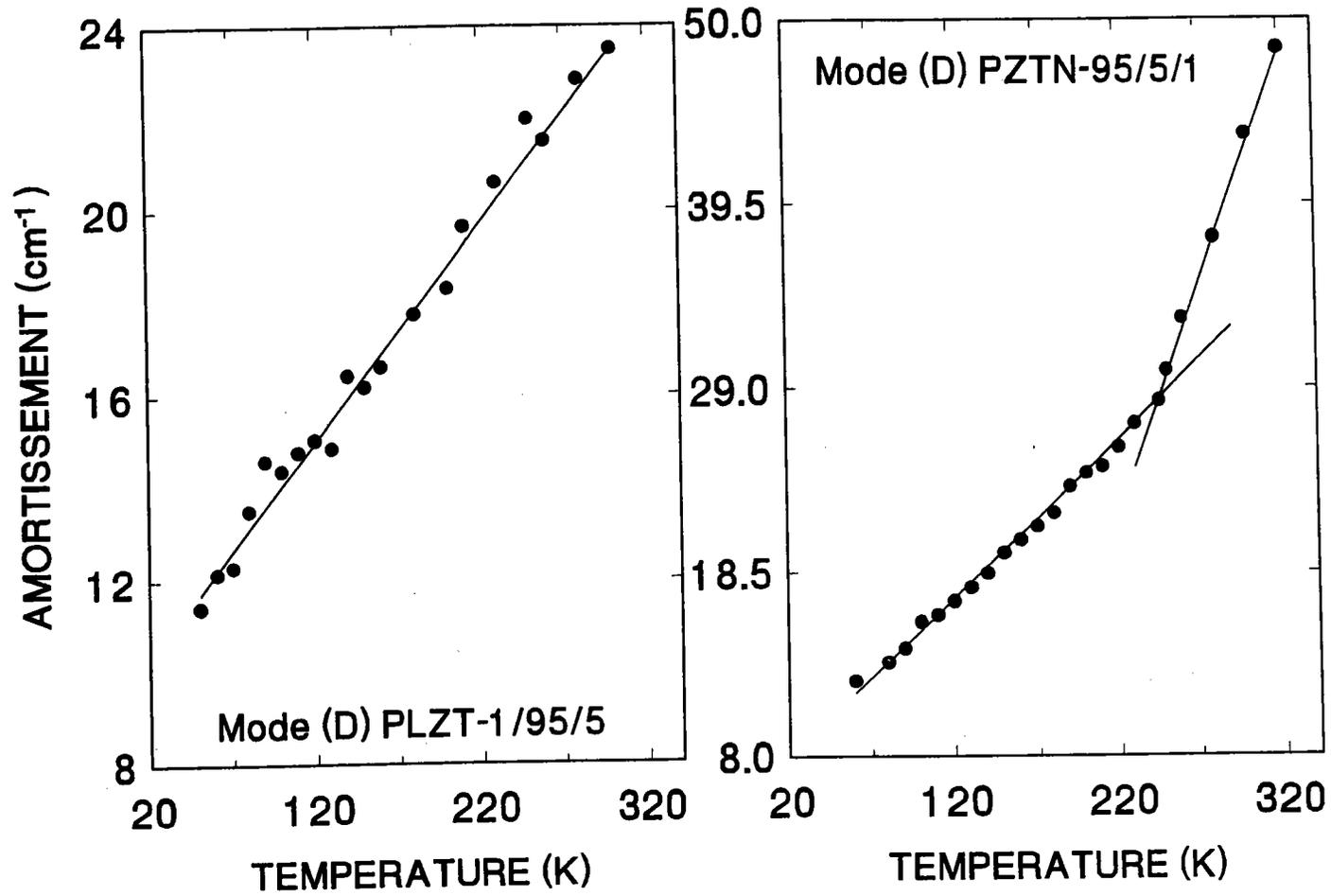


Figure-3-19:

Evolution de l'amortissement du mode D en fonction de la température dans PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1 (Les lignes droites sont guides pour les yeux).

6- Discussion et conclusions: Mode D

La position du mode noté D dans le spectre Raman (figure-3-20) fait de lui, d'une part, un mode séparé et relativement intense dans une gamme de fréquence 70-200 cm^{-1} . D'autre part, nous avons vu plus haut que lorsque ce mode est pris en considération dans le produit $\prod_j \omega_j^2$, caractérisant l'aspect displacif du comportement collectif des modes basses fréquences avec la température, il permettait d'extrapoler à T_C en très bon accord avec les mesures diélectriques. De plus, ce mode a un comportement différent en fonction de la température. Ce comportement concerne son amortissement quasi-linéaire et sa faible sensibilité au désordre qui se dégage du paramètre d'ordre associé (plus forte incertitude sur le paramètre d'ordre). Ce sont là des particularités importantes qui le distinguent des autres modes de plus hautes ou basses fréquences. Ces considérations suggèrent l'idée que la fréquence de ce mode caractérise un type particulier de vibrations impliquant les mouvements Pb—BO₆.

L'amollissement collectif des modes observés en basses fréquences produirait une instabilité structurale s'il allait réellement jusqu'à son terme (soit $\prod_j \omega_j^2 = 0$) à T_C , où il en résulterait donc un changement de symétrie en rapport avec un nouvel arrangement des octaèdres d'oxygène (phase paraélectrique). Contrairement à cette prévision, dans le chapitre qui suivra nous verrons en détail que l'ensemble de ces modes disparaît avant d'atteindre la température de Curie. Signalons par avance que cette disparition a lieu à l'approche d'une phase intermédiaire de nature ferroélectrique qui prend naissance entre la phase antiferroélectrique (où l'amollissement collectif des modes $<150 \text{ cm}^{-1}$ est observé) et phase paraélectrique. Cette nouvelle phase intermédiaire est caractérisée entre autres par l'apparition d'un pic central.

Le mode D de la série des PLZT-w/95/5 étudiée, disparaissant à la transition AFE-FE (T_{AF}), donne lieu à un autre mode situé vers 100 cm^{-1} (voir chapitre 4). Ce nouveau mode implique probablement le même type de vibration que le mode D.

Sur la figure-3-21 nous reportons la courbe $\log(\omega_D^2 - \omega_{AF}^2)$ en fonction de $\log(T_{AF} - T)$, où ω_D est la fréquence du mode D et où $\omega_{AF} = \omega_D(T_{AF})$ est la fréquence du mode D estimée juste avant la transition et T_{AF} la température de transition AFE-FE. On obtient une droite que l'on ajuste, obtenant ainsi sa pente 2β . Le paramètre β (dont les valeurs sont données dans le tableau qui suit) caractérise la transition AFE-FE. On peut considérer que le mode D varie, depuis 10K à T_{AF} , comme $\omega_{AF}^2 - \omega_{AF}^2 \propto |T - T_{AF}|^{2\beta}$. Les températures T_{AF} étant celles expérimentalement observées (chapitre 4).

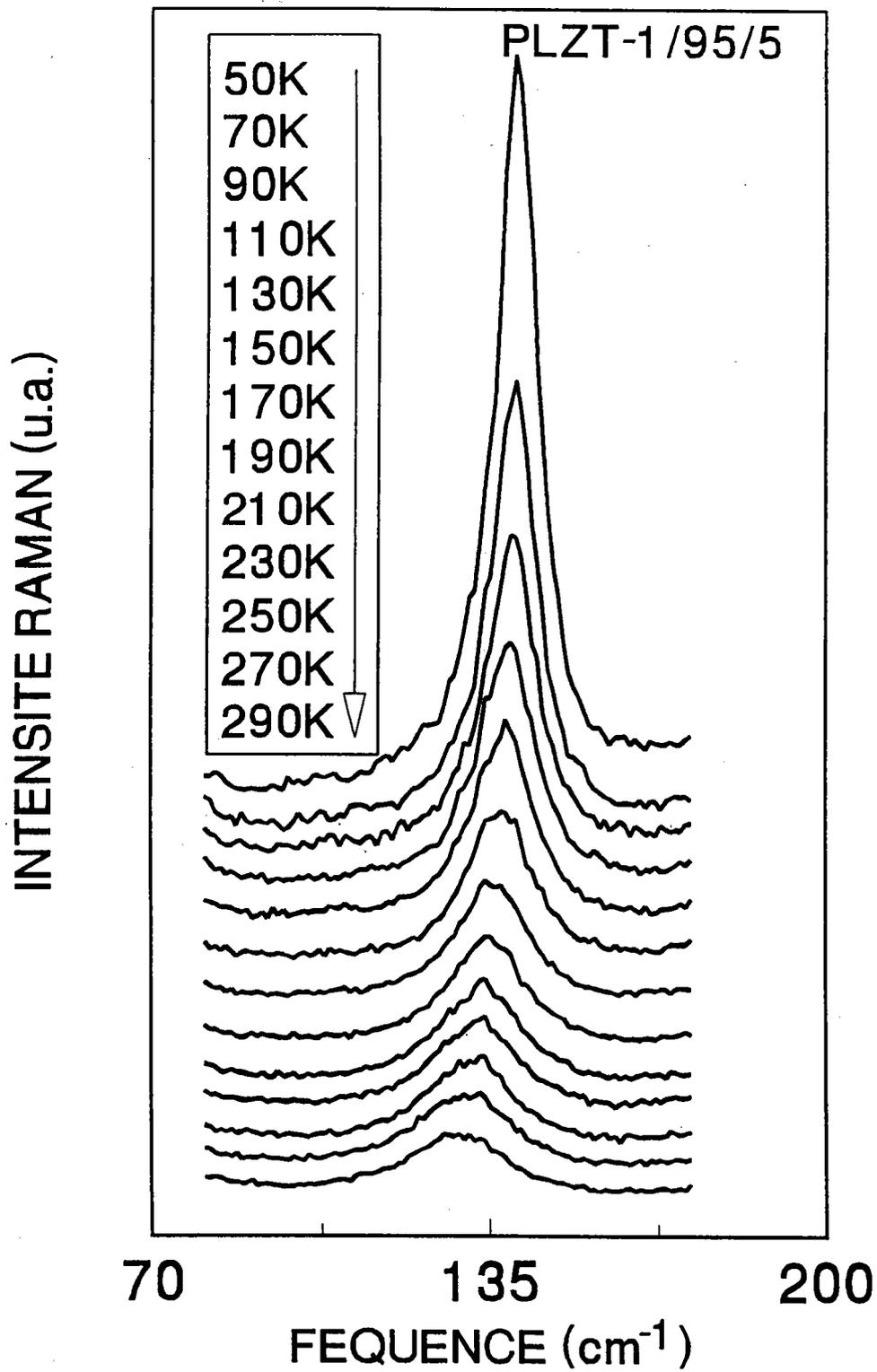


Figure-3-20:

Partie [70-200 cm^{-1}] du spectre en fonction de la température pour PLZT-1/95/5.

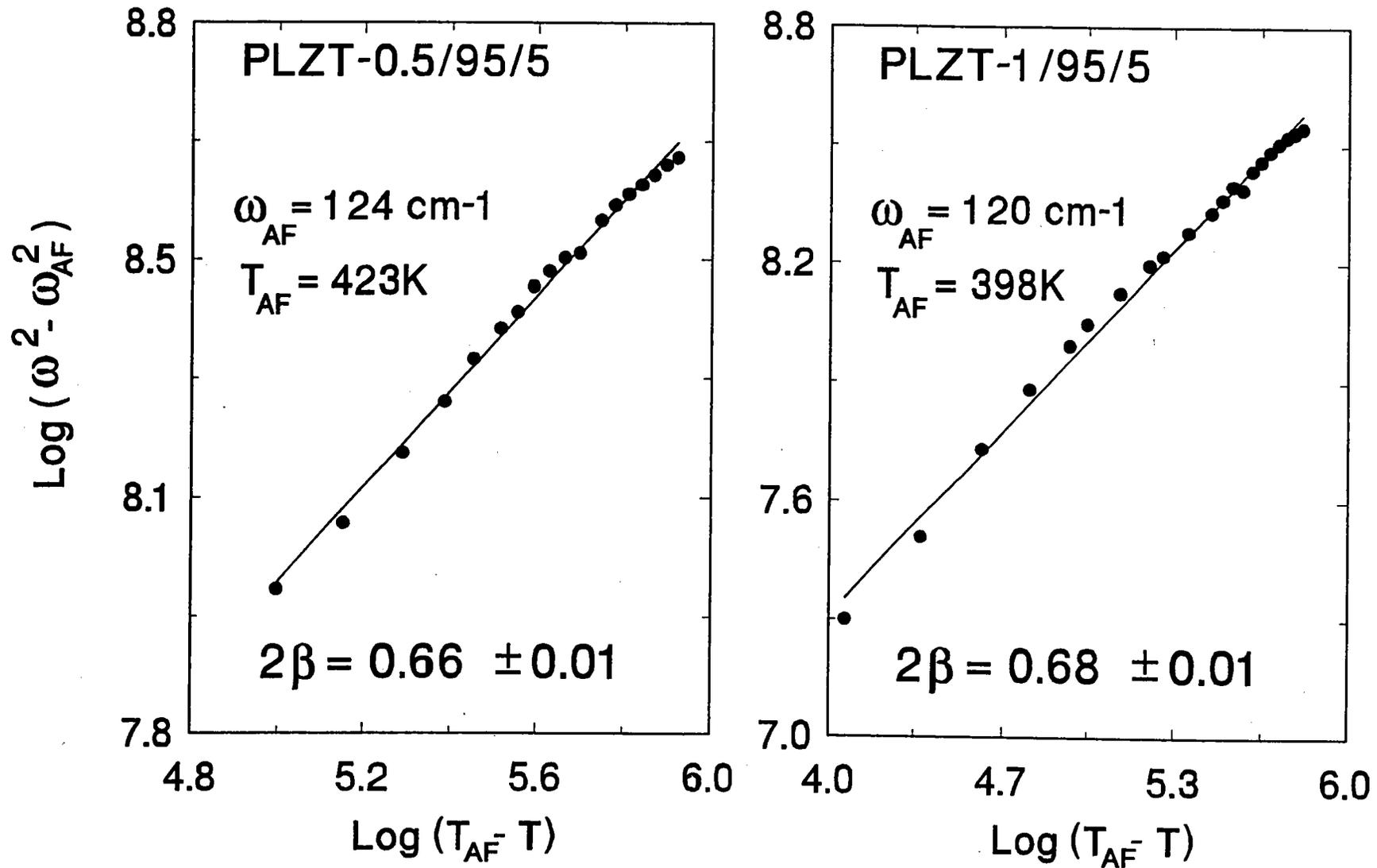


Figure-3-21:

Variation logarithmique de carrée du mode D en fonction de la température (T_{AF}) dans PLZT-w/95/5 (w = 0.5, 1 %). L'allure étant ajustée à une droite de pente 2β .

Composé	β	ω_{AF} (cm ⁻¹)	T _{AF} (K)
PLZT-0.5/95/5	0.33 ± 0.05	124	423
PLZT-1/95/5	0.34 ± 0.05	120	398

La valeur de β traduit le rôle des forces de courtes portées et montre que le phonon D est fortement soumis à l'action du champ produit par les autres phonons du réseau.

Dans les pérovskites considérées, les octaèdres BO₆ sont réguliers et leur angle de rotation dépend a priori de l'empilement autour des ions A, par conséquent de la taille de ces ions. Selon Megaw (1975), en général, les déplacements des ions du site A augmentent lorsque leur taille diminue, comme conséquence l'angle de rotation des octaèdres BO₆ augmente. Pour la symétrie orthorhombique cet auteur a montré que les déplacements de A sont possibles même en absence des déplacements des ions B. Dans le cas du système PLZT, l'ion Pb²⁺ ($r_0=1.49$ Å) est remplacé par l'ion La³⁺ de taille inférieure ($r_0=1.22$ Å) avec l'existence de vacances dans le site du plomb ceci explique la présence des mouvements de rotation des octaèdres BO₆.

D'après Dorner (1981), certains systèmes conduisant à une transformation de phase à caractère displacif et ordre-désordre, forment un groupe spécial. Dans ces systèmes les octaèdres d'oxygènes peuvent passer continuellement d'une orientation ordonnée à une autre orientation ordonnée. Dans ce cas on parle du mode "mou de libration", il s'agit de librations au sens de rotations corrélées.

Un modèle ordre-désordre décrivant les transitions de phases dues aux rotations des octaèdres BO₆ dans la structure pérovskite, a déjà été proposé par Rousseau (1979). Dans ce modèle, les distorsions cristallines et l'apparition d'un pic central sont causés par les défauts intrinsèques dus au désordre associé à la rotation des octaèdres rigides BO₆.

Les mouvements atomiques concernés dans le mode noté D sont probablement des mouvements rotatoires effectués par des octaèdres d'oxygènes autour de l'axe c (direction [001]) de la phase AFE orthorhombique. A la transition (T_{AF}) cet axe change d'orientation et le mode D cède la place au mode situé à 100 cm⁻¹ dans la phase ferroélectrique rhomboédrique (chapitre 4).

Le rôle des atomes de dopage La et Nb dans le mécanisme de vibrations de ces systèmes sera exposé, en corrélation avec les séquences de transition de phases, dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE 4

Etude par spectroscopie Raman des transitions de phase structurales

AFE- FE_{HT} , FE_{BT} - FE_{HT} et FE_{HT} -PE dans les céramiques

$(Pb_{1-3X/2}La_X\Box_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ ($X=0.01$ à 0.08) et

$Pb_{0.987}[(Zr_{0.949}Ti_{0.051})_{0.974}Nb_{0.025}]O_3$

A) Introduction	98
B) Composé $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ (PZT-95/5).....	100
C) Composé $Pb_{0.987}[(Zr_{0.949}Ti_{0.051})_{0.974}Nb_{0.025}]O_3$ (PZTN-95/5/1).....	103
D) Composé $(Pb_{0.97}La_{0.02}\Box_{0.01})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ (PLZT-1/95/5)	105
◆ Nouvelle phase intermédiaire dans PZT-95/5 dopé 1% en poids de Lanthane	105
E) Discussion et conclusions.....	108
◆ Influence des éléments dopants (Nb et La) sur la dynamique vibrationnelle du PZT-95/5.....	108
a) Effet de l'introduction du Nb (PZTN-95/5/1).....	112
• Transition FE_{BT} - FE_{HT}	112
• Transition AFE (PZT-95/5) \rightarrow FE_{BT}	113
• Transition AFE- FE_{BT}	113
• Transition FE_{HT} -PE.....	113
• Conclusion.....	115
b) Effet de l'introduction du La (PLZT-1/95/5).....	116
• Transition AFE- FE'_{HT}	116
• Transition FE' -PE.....	116
• Conclusion.....	116
F- Etude des transitions de phase en fonction de la stoechiométrie dans la série PLZT et diagramme de phase température-composition.....	119
◆ Transition AFE- FE'_{HT} en fonction de la concentration X.....	119
◆ Transition FE'_{HT} -PE en fonction de la concentration X.....	121
◆ Diagramme de phase température-composition.....	121

Chapitre 4

Etude par Spectroscopie Raman des

Transitions de phase structurales

AFE- FE_{HT} , FE_{BT} - FE_{HT} et FE_{HT} -PE dans les Céramiques

$(Pb_{1-3X/2}La_X\Box_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ ($X=1$ à 8%) et

$Pb_{0.987}[(Zr_{0.949}Ti_{0.051})_{0.974}Nb_{0.025}]O_3$.

A) Introduction

La troisième partie du chapitre précédent, que nous avons consacré à l'étude parallèle des composés PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1 aux basses températures, nous a permis de déceler, au point de vue spectrale, quelques différences et quelques analogies. Afin de mieux comprendre l'influence des ions Nb et La, dans ce chapitre nous poursuivons la comparaison par l'étude du spectre Raman aux hautes températures ($T > 300K$), en prenant comme référence les spectres du système PZT-95/5 non dopé.

Avant de passer à cette étude, il convient de signaler les résultats obtenus par Handerek et al-1993, 1992 qui ont étudié la série des composés PLZT-w/95/5 par des mesures diélectriques, pyroélectriques et du courant de dépolarisation thermiquement stimulée (CDTS) autour des points de transition de phase.

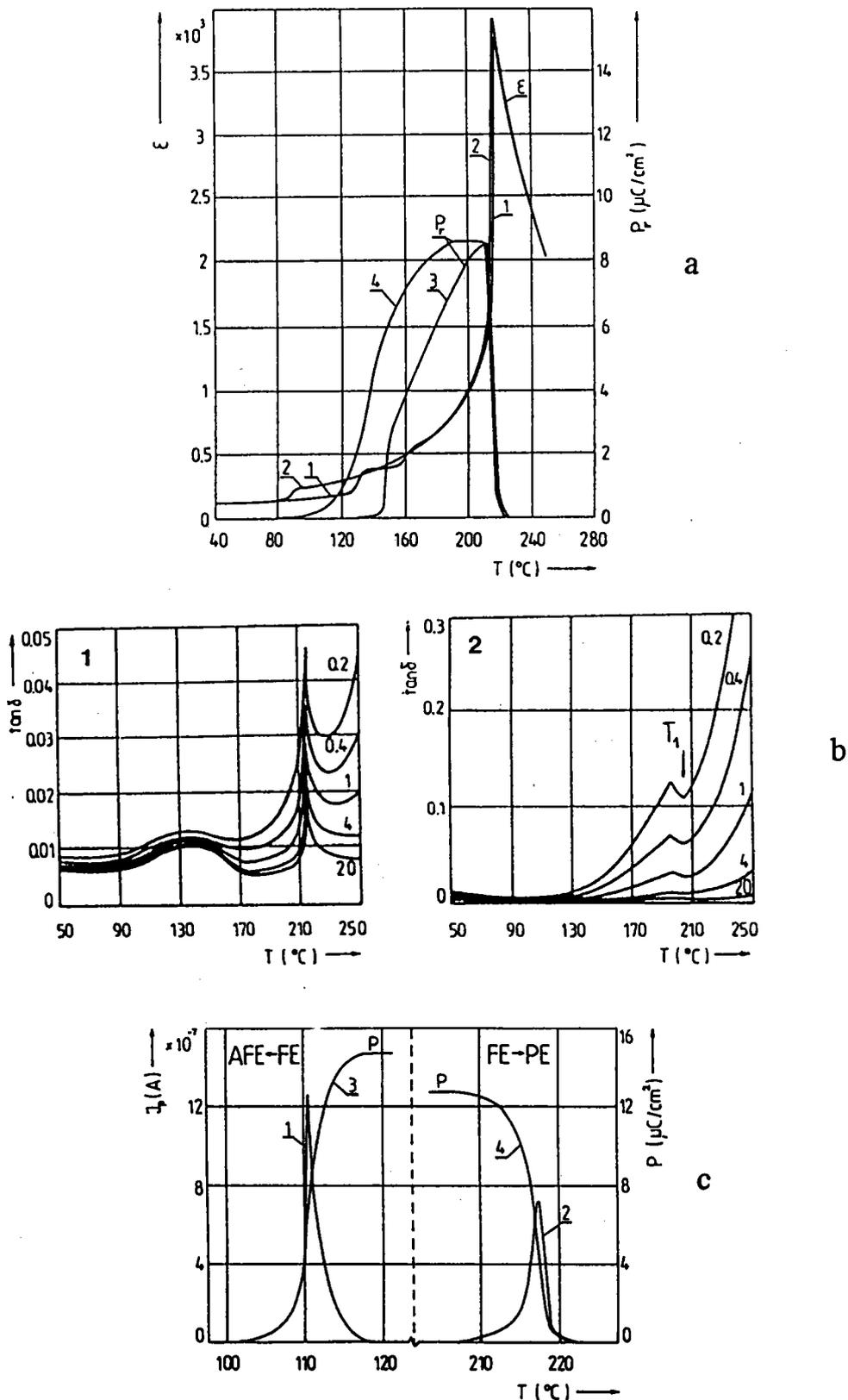


Figure-4-1:

- (a) Permittivité (1kHz) et polarisation rémanente en fonction de la température, au chauffage (courbes 1 et 3) et au refroidissement (courbes 2 et 4) pour PLZT-1/95/5.
- (b) Facteur de dissipation diélectrique en fonction de la température mesuré aux fréquences 0.1-20 kHz pour PLZT-0.5/95/5 (1) et PLZT-3/95/5 (2).
- (c) Courant pyroélectrique au voisinage des transitions AFE-FE et FE-PE (courbe 1 et 2) et la polarisation (courbes 3 et 4) pour PLZT-0.5/95/5.

La figure-4-1a montre un exemple de courbes de $\epsilon(T)$ et $P_r(T)$ obtenue par ces mesures effectuées sur les composées PLZT, au chauffage et au refroidissement, pour PLZT-1/95/5 ($X=0.02$). Au voisinage de la température de transition AFE-FE, on observe distinctement, une anomalie pour $\epsilon(T)$ présentant une large hystérésis thermique. Le maximum aigu pour $\epsilon(T)$ indique la transition FE-PE qui présente une faible hystérésis thermique. La polarisation rémanente, en fonction de la température, est aussi reportée sur la figure-4-1a; On observe un "hysteresis loop" caractéristique des ferroélectriques relaxateurs.

Sur la figure-4-1b on voit que les courbes $\text{tg } \delta(T)$ présentent une forte dépendance en fréquence dans la phase transitoire de nature ferroélectrique. Dans le cas du PLZT-0.5/95/5, les maxima locaux de $\text{tg } \delta(T)$ correspondent à la température de transition FE-PE, alors que dans le cas du PLZT-3/95/5 ces maxima apparaissent aux plus basses températures. Dans la région ferroélectrique, on remarque que les valeurs de $\text{tg } \delta(T)$ dépendent de la concentration du Lanthane, $\text{tg } \delta(T)$ augmente avec la teneur en ions La.

La figure-4-1c représente le comportement avec la température, pour PLZT-0.5/95/5, du courant pyroélectrique et de la polarisation calculée par intégration du courant en fonction du temps. Ces courbes montrent des anomalies au voisinage des températures de transition AFE-FE et FE-PE.

Contrairement au cas des basses températures (chapitre 3), dans l'exploitation des spectres de diffusion Raman enregistrés pour des températures supérieures à la température l'ambiante, il est pratiquement impossible d'obtenir un ajustement aux données expérimentales dans la gamme des basses fréquences, en tenant compte seulement de la présence des modes de réseau. Il apparaît nécessaire d'introduire une composante centrée à $\omega = 0$ qui rend compte des phénomènes de relaxations, l'étude du pic central fera l'objet du chapitre 5.

B) Composé $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (PZT-95/5).

La figure-4-2 montre quatre spectres de diffusion Raman enregistrés à différentes températures pour le composé PZT-95/5. Les spectres à 10K et à la température ambiante sont identiques à ceux présentés par le système PbZrO_3 (figure-3-2) et la série PLZT-w/95/5 (figure-3-1) aux mêmes températures. Cette figure montre deux changements spectraux entre 10K et 500K. Il s'agit des deux transitions de phase structurales connues pour ce système, la transition vers une phase intermédiaire ferroélectrique de structure rhomboédrique $R3m$ (AFE- FE_{HT}) et la transition vers la phase paraélectrique de structure cubique $\text{Pm}3m$ (FE_{HT} -PE). On voit que le spectre à 428K présente un nouveau mode noté E corrélé à la disparition des modes A' et G, alors que les modes notés C, F et B devenant très larges forment deux bandes centrées sur 36 cm^{-1} et 50 cm^{-1} .

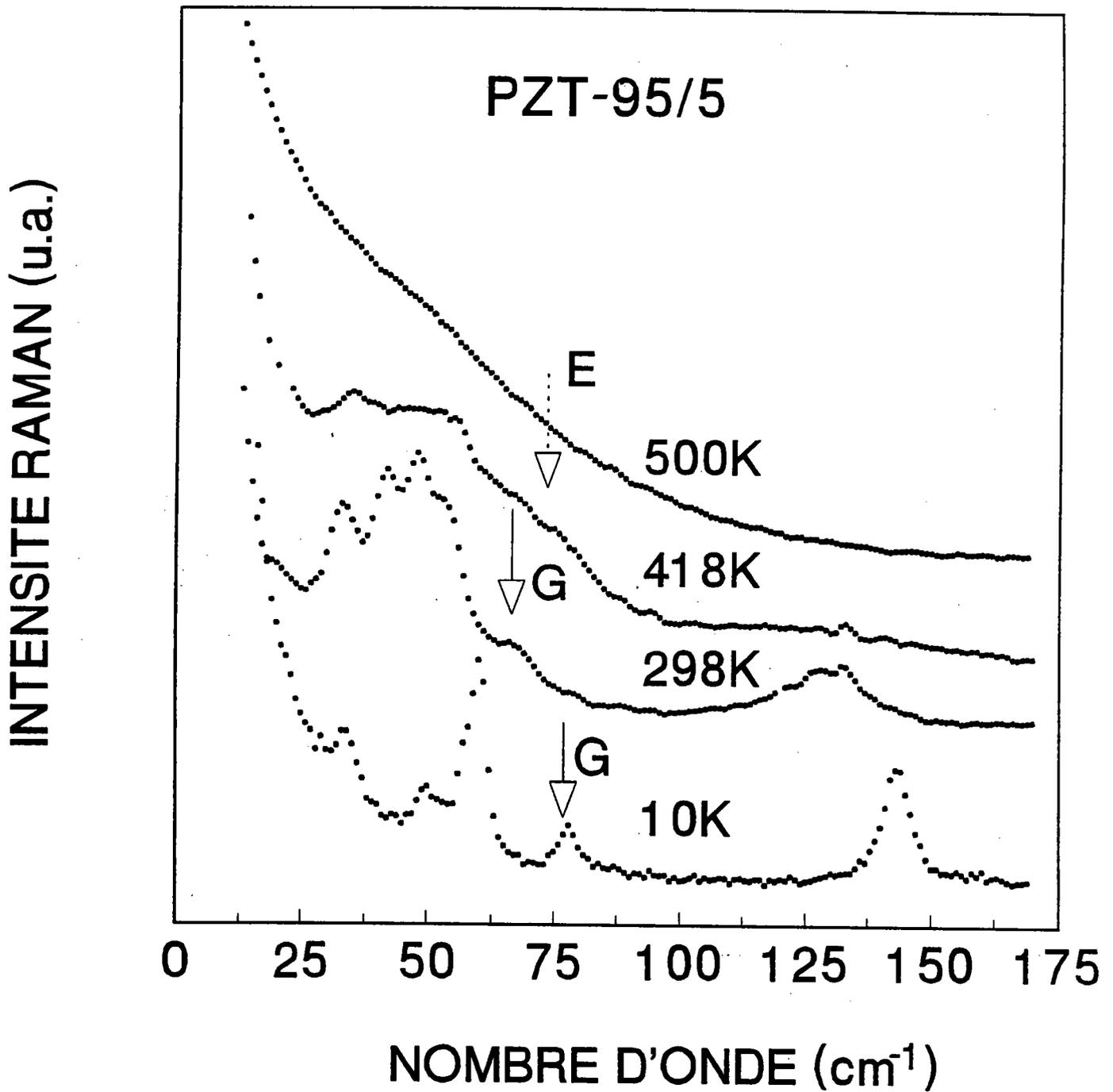


Figure-4-2:

Spectres de diffusion Raman aux basses fréquences dans les phases anti- (10K et 298K), ferro- (418K) et paraélectrique (500K) du composé non dopé PZT-95/5.

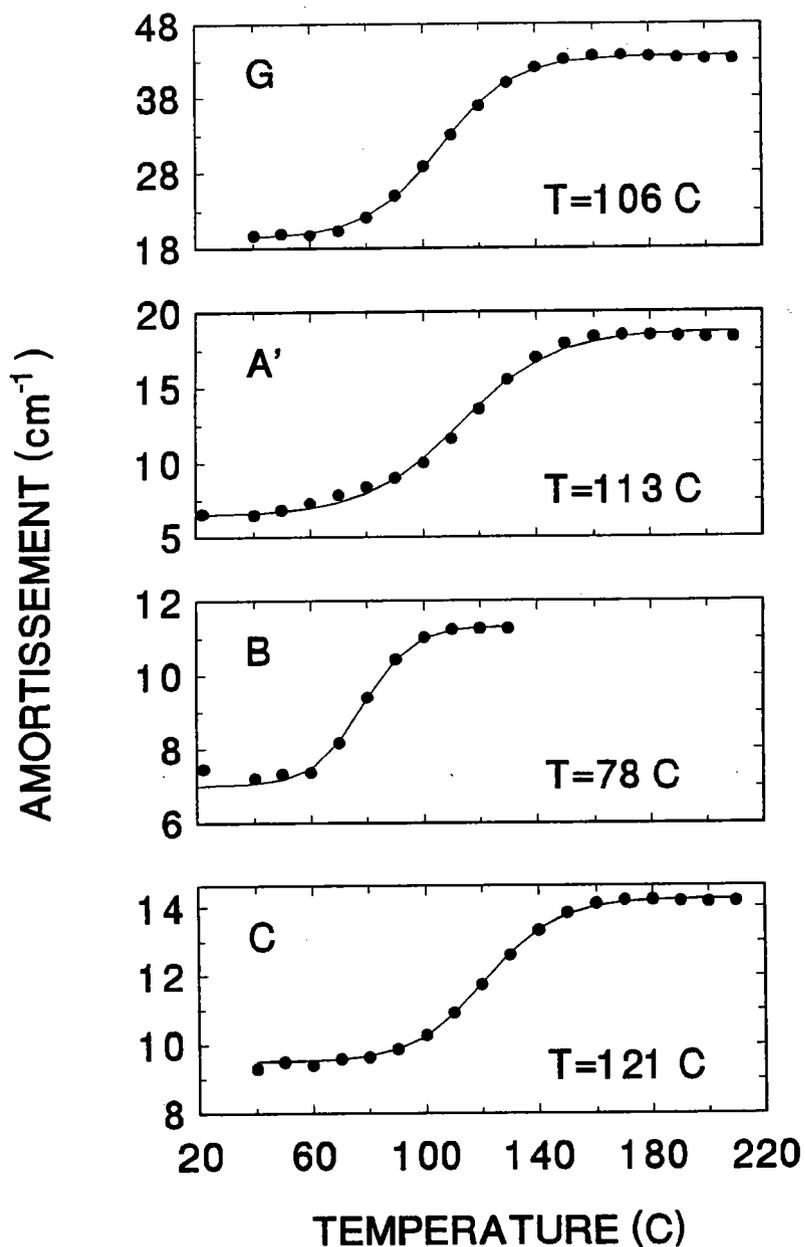
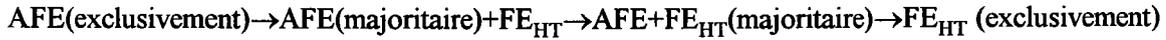


Figure-4-3:

Amortissement des modes basses fréquences ($<100 \text{ cm}^{-1}$) en fonction de la température ajusté à l'aide d'une Sigmoïde dans le cas du composé PZT-95/5.

Il est difficile de déterminer une seule température de transition $T_{\text{AFE-FE}}$ car la transition étant très diffuse, elle s'étale sur 80°C comme le montre la figure représentant la dilatation thermique de ce composé (figure-3-4). En réalité, la transition AFE- FE_{HT} se fait graduellement par étape, ainsi la séquence de transitions est:

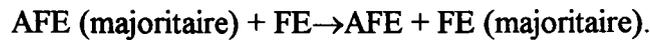


En nous appuyant sur le fait que les modes Raman dans ces systèmes sont toujours plus larges dans la phase FE_{HT} nous pouvons suivre la progression de cet élargissement des modes. Pour cela on ajuste l'évolution de l'amortissement des différents modes avec la température à l'aide d'une Sigmoïde:

$$\gamma_0 \left[1 + \exp \left(-\frac{T - T_1}{T_2} \right) \right]^{-1}$$

où T_1 est le centre de la zone de transition intermédiaire et T_2 sa largeur.

Sur la figure-4-3 sont reportés les amortissements des modes A', B, C et G. On voit que l'ajustement pour le mode B donne une température $T_1 = 80^\circ\text{C}$ qui traduit le passage vers la phase mixte dans laquelle la structure orthorhombique serait dominante: AFE (exclusivement) \rightarrow AFE (majoritaire) + FE, tandis que l'ajustement pour les modes G, A', et C donne les températures de 106°C, 113°C et 121°C, respectivement, indiquant le passage progressif vers la phase dans laquelle la structure rhomboédrique est majoritaire:



La disparition des modes G et A', à une température d'environ 155-160°C indique le passage AFE + FE (majoritaire) \rightarrow FE (exclusivement).

Pour $T > 180^\circ\text{C}$, le spectre Raman devient un ensemble de bandes très larges et chevauchées, il n'est plus possible d'évaluer correctement les paramètres des modes. La transition de phase FE-PE étant moins diffuse, les spectres indiquent un changement de structure à une température de 220-225°C.

C) Composé $\text{Pb}_{0.987}[(\text{Zr}_{0.949}\text{Ti}_{0.051})_{0.974}\text{Nb}_{0.025}]\text{O}_3$ (PZTN-95/5/1).

Le système PZTN-95/5/1 est sans doute la céramique pérovskite dopé la plus étudié de la partie riche en Zirconium du diagramme de phase. Plusieurs auteurs ont caractérisé les différentes transitions de phase dans ce système par l'utilisation de divers moyens expérimentaux (voir chapitre 1).

La succession des spectres Raman de la figure-4-4 montre deux des trois transitions de phase connues de la littérature: La transition AFE- FE_{BT} (-18°C) traitée au chapitre 3, FE_{BT} - FE_{HT} (73°C) et FE_{HT} -PE ($\approx 220^\circ\text{C}$). Le tableau ci-dessous regroupe les températures de

transition observées dans différentes expérimentations qui sont comparées aux températures découlant de nos mesures Raman.

AFE-FE _{BT}	FE _{BT} -FE _{HT}	FE _{HT} -PE	Auteurs
-	347K	494K	◇ Dungan et al (1962)
-	343K	488K	* Wentz et Kennedy (1964)
255K	341K	504K	* Frits et check (1978)
260K	-	-	^ Hench et West (1990)
255K	346K	490K	Présent travail

* Mesures élastiques, piezoélectriques, thermoélastiques et coefficients pyroélectriques.

◇ Dilatation thermique, coefficient pyroélectrique.

* Constante diélectrique et pertes diélectriques.

^ Réflectivité infrarouge.

A notre connaissance, c'est pour la première fois que la transition FE_{BT}-FE_{HT} (73°C) est décelée spectroscopiquement, de même que la transition AFE_{ordre}-AFE_{désordre} abordée au chapitre 3.

Sur la figure-4-4, on voit au chauffage, la disparition du mode noté E' situé à 62 cm⁻¹ (55°C) et l'apparition du mode E situé à 68 cm⁻¹ (73°C).

L'évolution de l'intensité intégrée des modes de basses fréquences est illustrée sur la figure 4-5a. On observe que la principale caractéristique est la diminution rapide de l'intensité intégrée du mode E' qui cède ensuite la place au mode E, existant aussi pour PZT-95/5 non dopé (fig 4-1). Ce mode E est donc caractéristique de la phase ferroélectrique haute température (FE_{HT}). Comme pour PZT-95/5 et PLZT-1/95/5, les modes C, F et B sont présents dans toutes les phases. La figure-4-5b montre l'anomalie qui caractérise la transition FE_{BT}-FE_{HT}. Les mesures sont obtenues pour le composé PZTN-95/5/1 par différentes méthodes indiquées sur le tableau de même que les auteurs. Au chapitre 2 (paragraphe A-2-6), nous avons vu que l'introduction du Nb dans PZT-95/5 déplace le rapport $\left(\frac{Zr}{Ti}\right)_{Nb}$ du système PbZrO₃-PbTiO₃ qui devient

inférieur au rapport critique $12.5 \leq \left(\frac{Zr}{Ti}\right)_{Critique} \leq 13.3$ et qu'il en résulte la transformation de

phase AFE → FE_{BT} à la température ambiante. Tout se passe donc comme si on ajoutait plus de Ti à la place de Zr dans PZT-95/5, ce qui est confirmé par la comparaison de nos spectres Raman pour PZTN-95/5/1 (figure-3-16(b), figure-4-4) avec ceux obtenus pour PZT-90/10 (figure-4-4) par Bäuerle et Pinczuk (1971), Bäuerle et al (1977). Il à remarquer que ces deux systèmes ont le même spectre Raman (symétrie identique) à toute température; Ils subissent

donc la même séquence de transitions de phases, bien que l'un ne contienne pas du Nb mais plus de Ti que l'autre.

Dans leur article Bäuerle et Pinczuk (1971) mentionnent l'existence du mode mou de symétrie E(TO) (la flèche indiquée A sur la figure 4-4) supposé directement responsable de la transition FE_{HT}-PE. Indiquons dès maintenant que l'existence d'un pic central (relaxateur), résultant du désordre déjà amorcé depuis les basses températures (chapitre 3), écarte l'hypothèse du mode mou comme responsable seul de la transition (voir chapitre 5). Les conclusions de ces auteurs, tirées à partir de l'analyse des spectres de diffusion Raman du PZT/90/10, concernant le mode mou, étaient logiques, car dans leur spectre il n'y a aucun mode situé entre les raies A et A' à la température 90K (figure 4-4), or l'ajustement au spectre mesuré rend indispensable l'existence du mode noté G sur nos spectres aux basses températures. En fait, les flèches (à droite) sur les spectres 210K et 300K (fig 4-4) concernent le mode G omis. C'est probablement pour cette raison que ces auteurs n'ont pas détecté l'existence de la transition de phase AFE-FE_{BT} (voir tableau) corrélée à la disparition des modes A et G donnant lieu, par transformation de symétrie, au mode E' de symétrie E(TO) pour T>250K.

D) Composé $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\square_{0.01}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (PLZT-1/95/5).

La figure-4-6 illustre quelques spectres Raman enregistré à T>300K. En chauffant, les raies bien résolues à la température ambiante s'élargissent progressivement et pour T>180°C l'évaluation des paramètres des modes devient impossible.

• Nouvelle phase intermédiaire dans PZT-95/5 dopé 1% en poids de Lanthane.

Sur la figure-4-6 on observe un changement important du profil spectral aux environs 125°C, ce changement est caractérisé par la disparition des modes D, A' et G, mais les modes C, F et B subsistent en se regroupant dans une bande relativement large. De plus le spectre à 125°C montre l'apparition de deux modes intenses nouveaux notés X (25cm⁻¹) et Y (96 cm⁻¹), absents dans la phase intermédiaire du PZT-95/5, ainsi qu'une bande de faible intensité centrée sur 52 cm⁻¹ notée E". En réalité les modes A' et G, en rapport avec la symétrie, fusionnent pour donner naissance au mode E".

Ce changement spectral traduit la transition vers une nouvelle phase intermédiaire, différente de celle apparue dans PZT-95/5 non dopé. Cette nouvelle phase serait de nature ferroélectrique (FE'_{HT}) (Handerek et al-1993).

Sur la figure-4-7, nous avons porté les intensités intégrées en fonction de la température pour tous les modes basses fréquences, ainsi que l'évolution des valeurs du thermocourant avec la température obtenues sur le même échantillon. L'anomalie traduite par le pic du thermocourant et les discontinuités de l'intensité intégrée sont représentatives de la transition

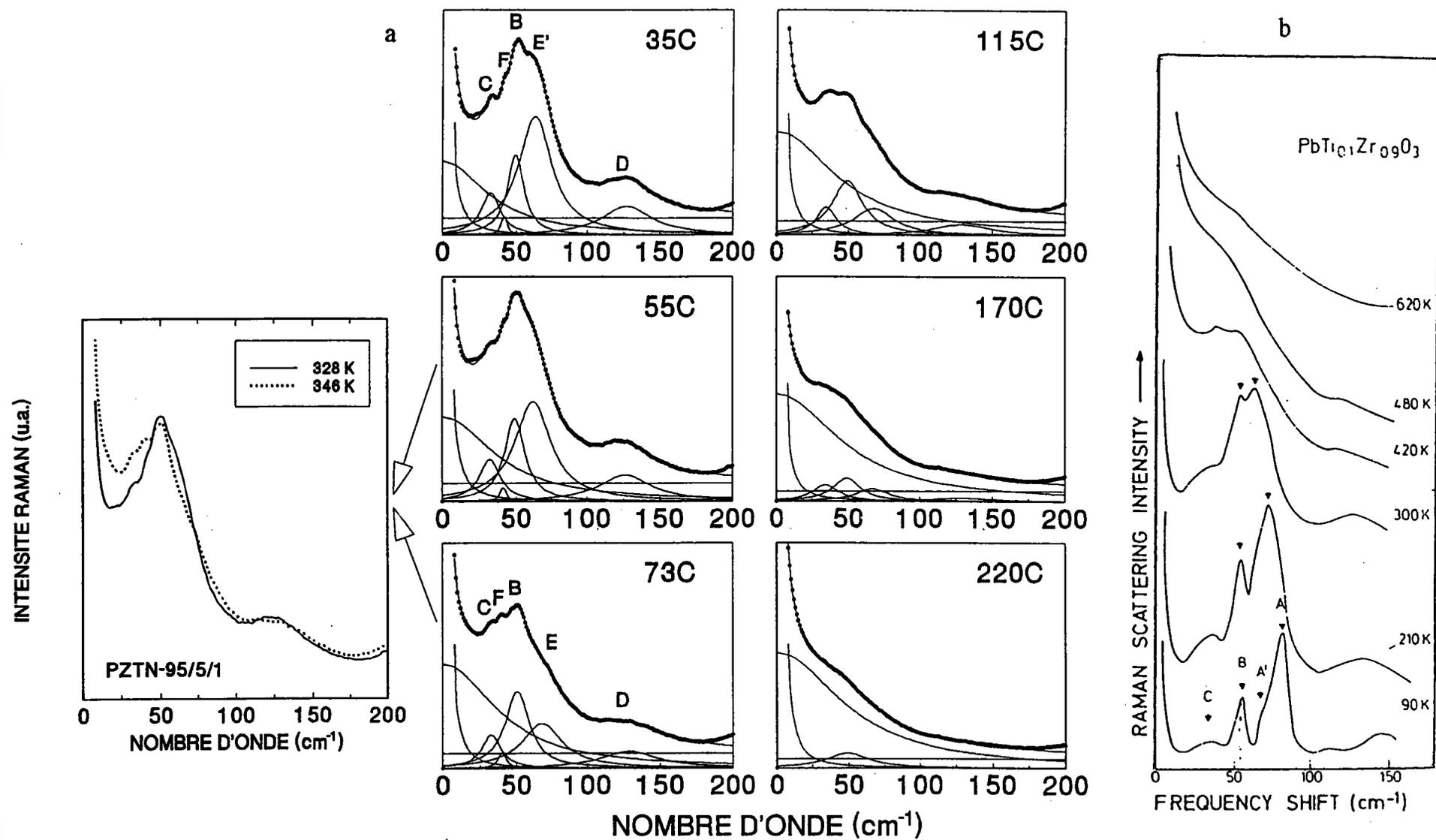


Figure-4-4:

Evolution en fonction de la température ($T > 25^\circ$) du spectre de diffusion Raman ajusté pour (a) PZTN-95/5/1 et (b) PZT-90/10 [Bäuerle et Pinscuk-1971].

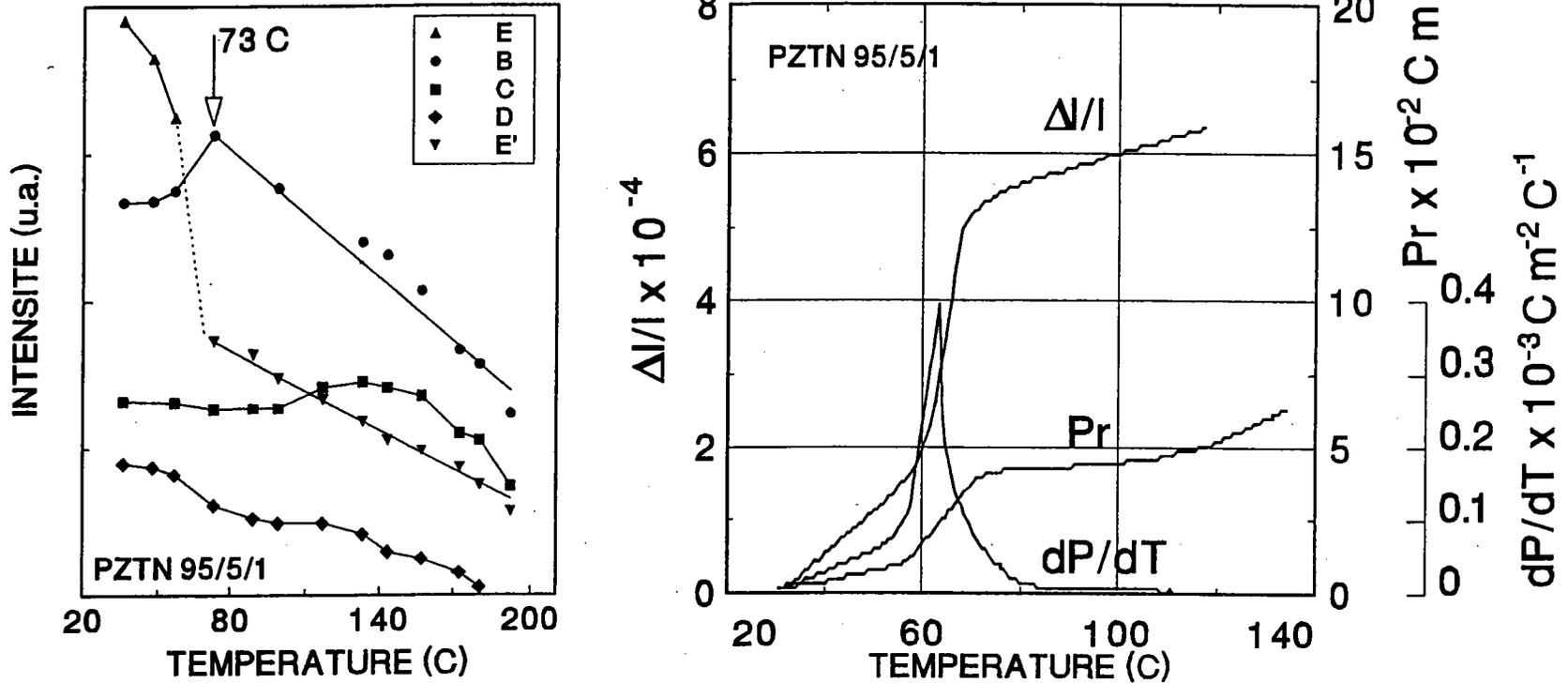


Figure-4-5:

(a) Evolution de l'intensité intégrée avec la température des modes ($< 150 \text{ cm}^{-1}$) pour PZTN-95/5/1 (Les lignes sont guides pour les yeux).

(b) Dilatation thermique, polarisation rémanente et coefficient pyroélectrique an fonction de la température pour PZTN-95/5/1 [Dungan et al-1962].

de phase AFE-FE'_{HT}.

L'apparition de la bande X de faible intensité (symbole □) dans la phase antiferroélectrique dès la température de 80°C (figure 4-7) et dont l'intensité augmente légèrement puis brutalement à la température de transition 125 °C montre le caractère diffus de cette transition comme pour le composé PZT-95/5.

La figure-4-8 illustre l'évolution de la fréquence et de l'amortissement de quelques modes en fonction de la température.

Il a déjà été question de la transition de phase AFE-FE'_{HT} dans le chapitre 3 à l'occasion de l'étude en basses températures du mode rotatoire D, nous avons obtenu la relation $\omega_D^2 - \omega_{AF}^2 \propto |T - T_{AF}|^{2\beta}$ avec $\beta \cong 0.33$ ce qui montre que cette transition implique surtout les interactions de courte portée.

Remarque: Tous les changements observés dans l'évolution avec la température des spectres de diffusion Raman durant le chauffage sont aussi observables au refroidissement, mais avec des hystérésis thermiques plus ou moins larges selon le type de la transition rencontrée et de la concentration de l'agent dopant.

E) Discussions et conclusions

Dans ce qui précède nous remarquons que les modes notés B, C et F sont présents dans les spectres de diffusion Raman des systèmes PbZrO₃, PZT-95/5, PZT90/10, PZTN-95/5/1 et la série des PLZT-w/95/5 dans toute les phases, la phase paraélectrique exceptée. L'activation systématique de ces modes suggère qu'ils ne sont pas des modes d'impureté du au dopage. Nous pouvons considérer que les modes B, C, et F sont des modes acoustiques qui deviennent actifs en diffusion Raman à cause du désordre existant dans ces systèmes.

Influence des éléments dopants (Nb et La) sur la dynamique vibrationnelle de PZT-95/5.

Selon De Bretteville et al (1954), dans PbZrO₃ la différence d'énergies libres des phases antiferroélectrique et ferroélectrique est faible. Ces auteurs se fondent sur des considérations thermodynamiques de champ électrique nécessaire pour produire les conditions ferroélectriques.

Par ailleurs, Benguigui et Hervet (1969), Benguigui (1971) ont montré que 0.5% en poids de Nb dans PbZrO₃ modifie fortement l'énergie libre de la phase antiferroélectrique stable et conduit à l'apparition d'une phase intermédiaire ferroélectrique aux hautes températures mais

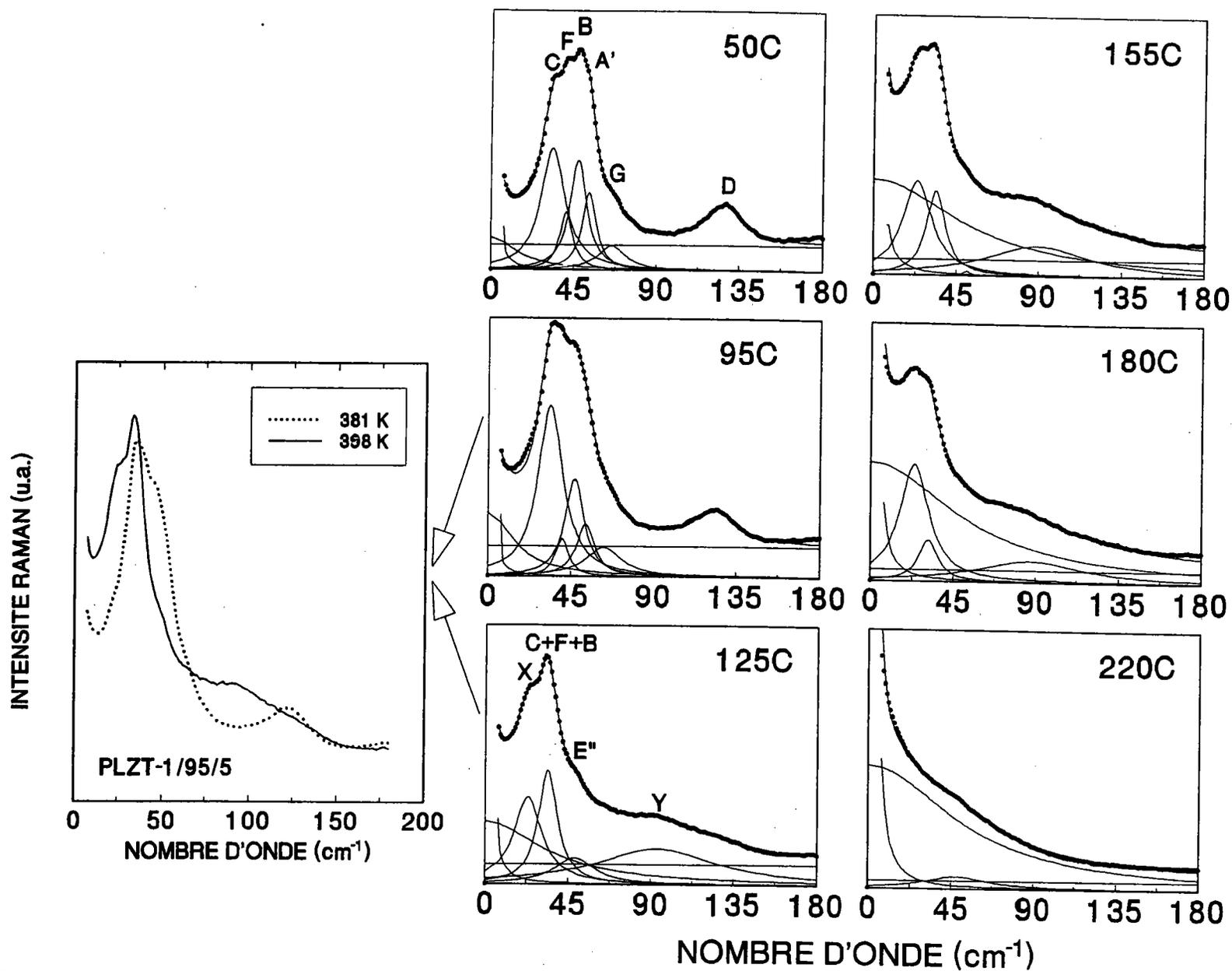


Figure-4-6:

Evolution en fonction de la température ($T > 25^{\circ}\text{C}$) du spectre Raman ajusté pour PLZT-1/95/5.

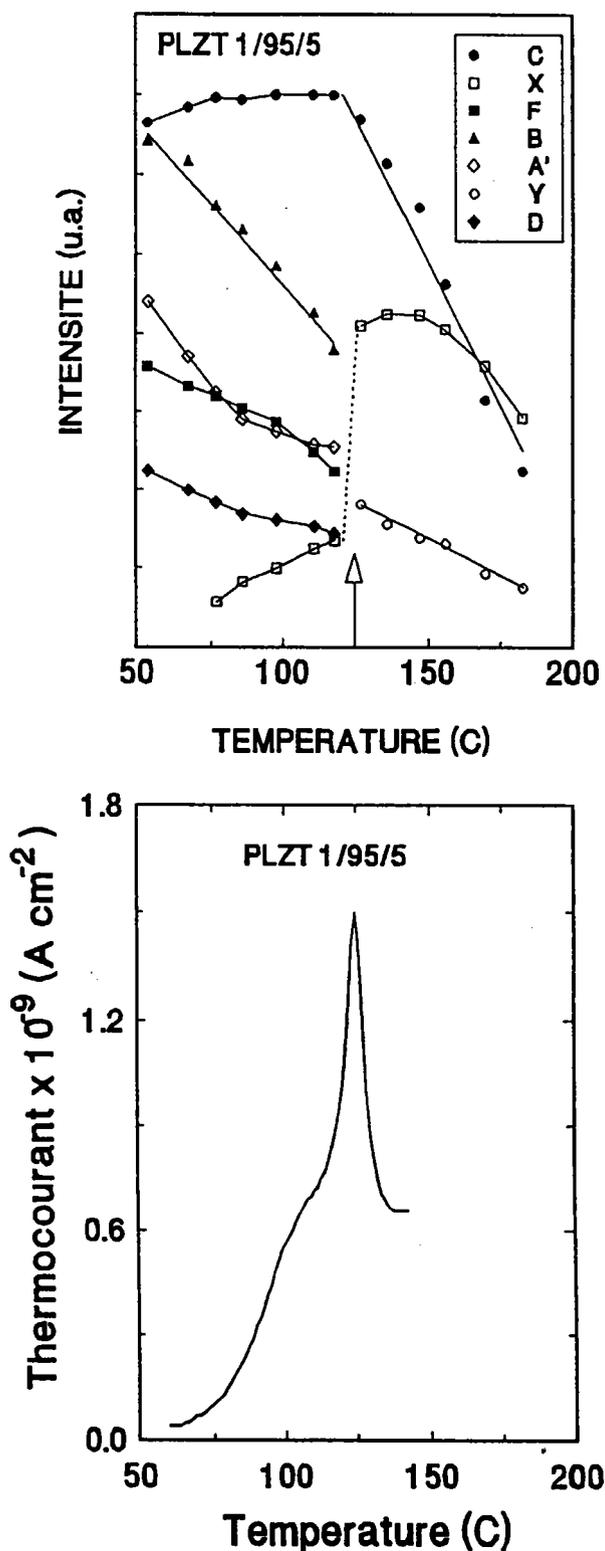


Figure-4-7:

Intensité intégrée en fonction de la température des modes basses fréquences ($<150 \text{ cm}^{-1}$) pour la composé (les lignes sont guides pour les yeux) et l'évolution avec la température au voisinage de la transition AFE-FE' du thermocourant [Handerek et al-1993] pour PLZT-1/95/5.

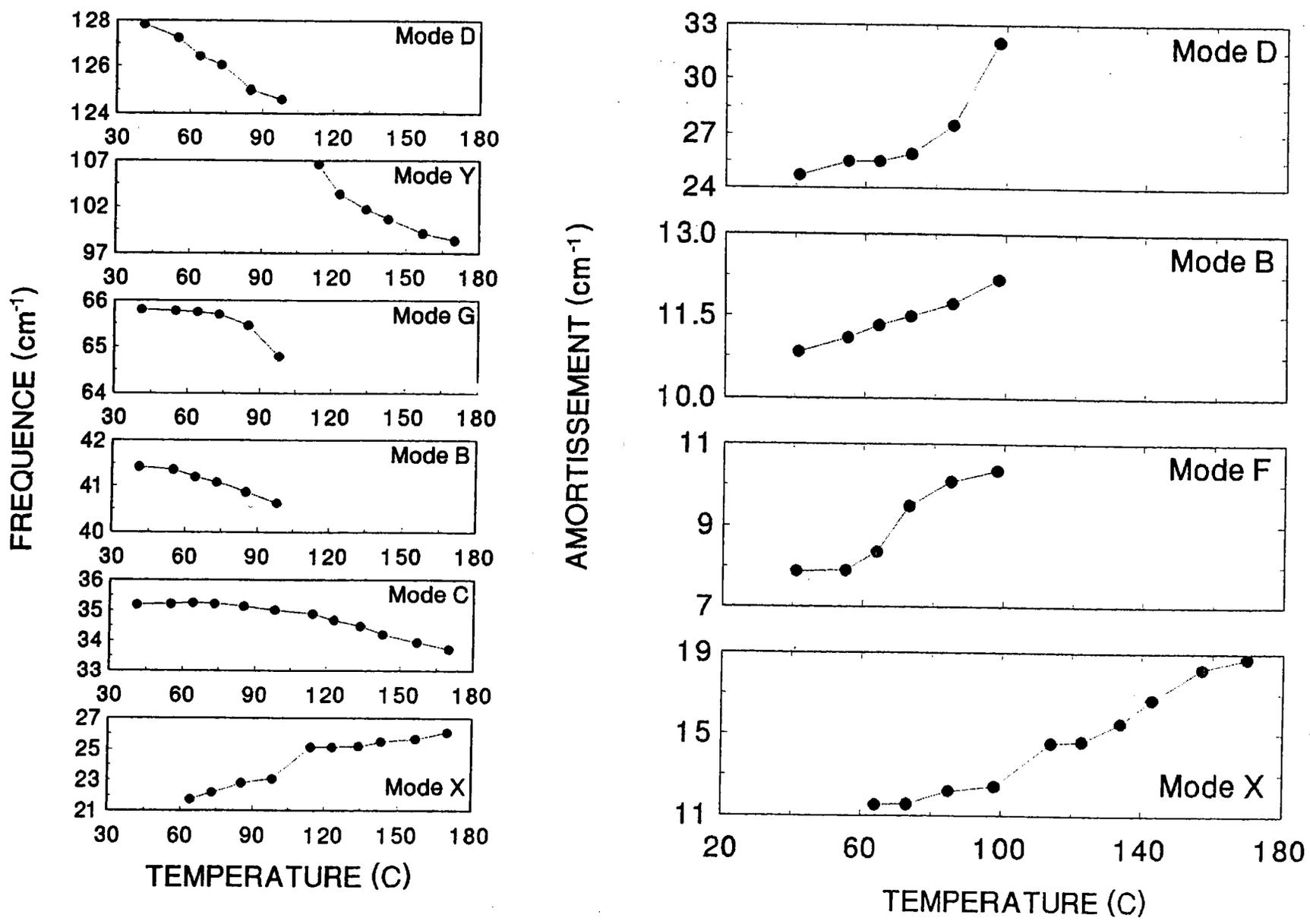


Figure-4-8:

Fréquences et amortissement en fonction de la température ($T > 25^{\circ}\text{C}$) pour PLZT-1/95/5.

sans induire une transition de phase de composition à la température ambiante car la quantité de Nb introduite reste inférieure au seuil.

L'introduction de Ti dans PbZrO_3 induit naturellement une phase intermédiaire ferroélectrique entre les deux phases AFE et PE. L'étendue de cette phase intermédiaire augmente avec la concentration de Ti. Pour PZT-95/5 cette phase apparaît nettement à partir d'environ 150°C , mais elle commence à s'installer dès 80°C où elle coexiste avec la phase antiferroélectrique. L'interaction entre les deux phases en coexistence réduit la différence d'énergie libre. Cet état de choses pour le composé PZT-95/5 est accentué près de la concentration 6.5% de Ti du diagramme de phase, ainsi que par les fluctuations de la composition. En conséquence, la phase antiferroélectrique du système PZT-95/5 est une phase métastable sur une certaine gamme de température.

a) Effet de l'introduction du Nb (PZTN-95/5/1).

Il a été suggéré (Benguigui-1968) que le dopage avec des substituants pentavalents (Nb, Ta) dans la partie riche en Zr du système PZT 100-X/X (X en %) fait augmenter l'étendue de la phase ferroélectrique. D'autre part au chapitre 2 nous avons vu que l'introduction de 1% en poids de Nb dans PZT-95/5 induit théoriquement une transition de phase du type AFE-FE à la température ambiante. Dans nos mesures Raman, ceci se traduit par une modification du spectre de ce composé PZT-95/5. Ainsi, l'apparition de la phase ferroélectrique basse température (FE_{BT}) est visible sur le spectre du composé PZTN-95/5/1 à la température ambiante (figure-4-4).

Par ailleurs, les spectres Raman des systèmes PZT-90/10 (Bäuerle et Pinszuk-1971) et PZTN-95/5/1 étant isomorphes, on conclut que l'addition d'une quantité seuil de Nb (ou de Ti) modifie considérablement l'énergie libre de la phase AFE métastable du composé PZT-95/5 et très peu celle de la phase FE, puisque le spectre Raman du PZTN-95/5/1 (comme du PZT-90/10) dans la phase ferroélectrique haute température (FE_{HT}) reste identique à celui du PZT-95/5 non dopé.

Le principal effet de la substitution dans le site B du composé PZT-95/5 est le changement de la séquence des transitions de phases avec la température: On passe de la séquence AFE- FE_{HT} -PE pour PZT-95/5 à AFE- FE_{BT} - FE_{HT} -PE pour PZTN-95/5/1 (PZT-90/10).

• Transition FE_{BT} - FE_{HT}

Pour le composé PZT-90/10 la phase ferroélectrique de structure rhomboédrique existe actuellement sous deux symétries différentes (Michel et al-1969, Clarke et Glazer-1974, Glazer et al-1978, Haun et al-1985): A haute température la symétrie est $R3m$ (C_{3v}^5) et à plus basse

température la symétrie devient R3c (C_{3v}^6) par doublement de la maille élémentaire à la température de transition de 90-100°C.

Selon Clarke et Glazer (1974), la structure de la phase rhomboédrique basse température (FE_{BT}) consiste, en plus des déplacements atomiques le long de [111], à des rotations des octaèdres d'oxygène autour de [111]. Dans la phase FE_{HT} la polarisation spontanée P_s est proportionnelle aux déplacements des cations Pb, Zr et Ti (Abrahams et al-1968).

Comme pour PZT-90/10, le système dopé PZTN-95/5/1 est sensible à cette transition de phase et le spectre Raman met en évidence ce changement par la disparition du mode noté E ($q \approx 0$, E(TO)) de la phase FE_{HT} qui passe au bord de zone dans la phase FE_{BT} et l'apparition du mode noté E' initialement au bord de zone dans la symétrie R3m.

• **Transition AFE (PZT-95/5) \rightarrow FE_{BT}**

Nous avons vu que pour PZT-95/5 non dopé sous l'effet de la température la transition de phase AFE- FE_{HT} concerne les modes A' et G qui se transforment par changement de symétrie en un mode noté E. Notons que ce même mode apparaît dans la phase FE_{HT} du PZTN-95/5/1. Dans la transition induite par le dopage à la température ambiante AFE (PZT-95/5) \rightarrow FE_{BT} (PZTN-95/5/1), la disparition des modes A' et G est aussi liée au mode E, mais celui-ci étant au bord de zone il est inactif alors que le mode E' initialement au bord de zone dans la phase AFE (PZT-95/5) devient actif. l'effet de la température la transition FE_{BT} - FE_{HT} du PZTN-95/5/1 permettra de réactiver le mode E au centre de zone par doublement de la maille. Sous l'effet de la substitution la transition AFE (PZT-95/5) \rightarrow FE_{BT} (PZTN-95/5/1) a lieu avec doublement de la maille élémentaire de la phase AFE orthorhombique du PZT-95/5.

• **Transition AFE- FE_{BT}**

Cette transition, qui a lieu à $\approx 250K$, est traitée dans le chapitre 3. D'après le spectre Raman à 50K (fig-3-1), la symétrie de la phase AFE rencontrée à basses températures n'est plus $Pba2$ (C_{2v}^8) qui est celle du système PZT-95/5 non dopé. Le mode A, qui est absent dans la phase AFE (PZT-95/5), trouve en fait son origine dans le mode E' FE_{BT} .

Lors de la transition AFE- FE_{BT} la symétrie étant réduite à partir d'une maille élémentaire double (FE_{BT}), la maille élémentaire de la nouvelle phase AFE orthorhombique contient donc plus d'atomes par maille que celle du PZT-95/5 ou PLZT-1/95/5.

• **Transition FE_{HT} -PE**

La température de cette transition (218°C) est abaissée par rapport à celle du PZT-95/5 non dopé (225°C) sous l'effet de l'incorporation des ions Nb.

Pour PZT-90/10 qui est isomorphe à PZTN-95/5/1, Clarke et Glazer (1974) ont effectué la mesure (aux rayons-X) du paramètre a de la maille élémentaire en fonction de la température (figure-5-9). Cette figure montre une discontinuité dans la variation de a indiquant la transition FE-PE qui d'après ces auteurs est de type second-ordre.

Il est intéressant de noter la ressemblance entre ce comportement et celui de la dilatation thermique linéaire (figure-1-8) mesurée par Shirane et al (1952).

• Conclusion

Le changement de la structure et l'apparition d'une polarisation spontanée (figure-4-10) dans la phase ferroélectrique rhomboédrique FE_{BT} à la température ambiante peuvent être corrélés, dans le cadre d'un modèle de ferroélectricité simple, aux mouvements de l'atome central B dans sa cage octaédrique. Il a été suggéré par Bäuerle et al (1977) que la phase FE rhomboédrique des composés PZT 100-X/X ($7\% < X < 48\%$) et isomorphe à celle de $BaTiO_3$.

Pour expliquer la ferroélectricité de $BaTiO_3$, longtemps considéré comme le prototype des pérovskites ferroélectriques, de nombreux calculs ayant pour point de départ la relation de Clausius-Mossotti ont été faits. Celui qui a rencontré le plus de succès est le calcul de Slater, qui a montré que dans la valeur de la polarisation spontanée P_s il y avait deux contributions importantes:

- i) Une contribution due à Ti^{4+} qu'il chiffrait à 37%, dont 31% attribués à la polarisation ionique (déplacement de Ti) et 6% attribués à la polarisabilité électronique du Ti.
- ii) Une contribution due à la polarisabilité électronique des atomes d'oxygène de 63%.

Dans la logique du modèle de Slater, le remplacement du Zr par une quantité seuil de Ti dans $PbZrO_3$. (un ion de même degré de valence, mais de masse et de rayon ionique inférieurs) augmente la mobilité de celui-ci au centre de la cage octaédrique et donc sa polarisabilité ionique. Dès la substitution, dans PZT-95/5, du Zr par des ions Nb (1% probablement légèrement supérieure à la valeur seuil) de masse sensiblement égale à celle de Zr, de rayon ionique inférieur et de valence supérieure (voir tableau qui suit), une phase ferroélectrique prend naissance dès la température ambiante. D'après nos études, le Nb (PZTN/95/5/1) et le Ti (PZT90/10) produisent le même effet sur le spectre de diffusion Raman de PZT95/5 non dopé à la température ambiante. Nous concluons que la modification de la masse et de la valence de l'atome central B ne peut être rendue responsable de ce changement de phase. Le seul paramètre auquel nous pouvons corréler l'apparition de la polarisation spontanée est le facteur géométrique (rayon ionique) qu'il est possible de considérer comme critère permettant de prévoir l'apparition ou non d'une phase ferroélectrique dans ces systèmes.

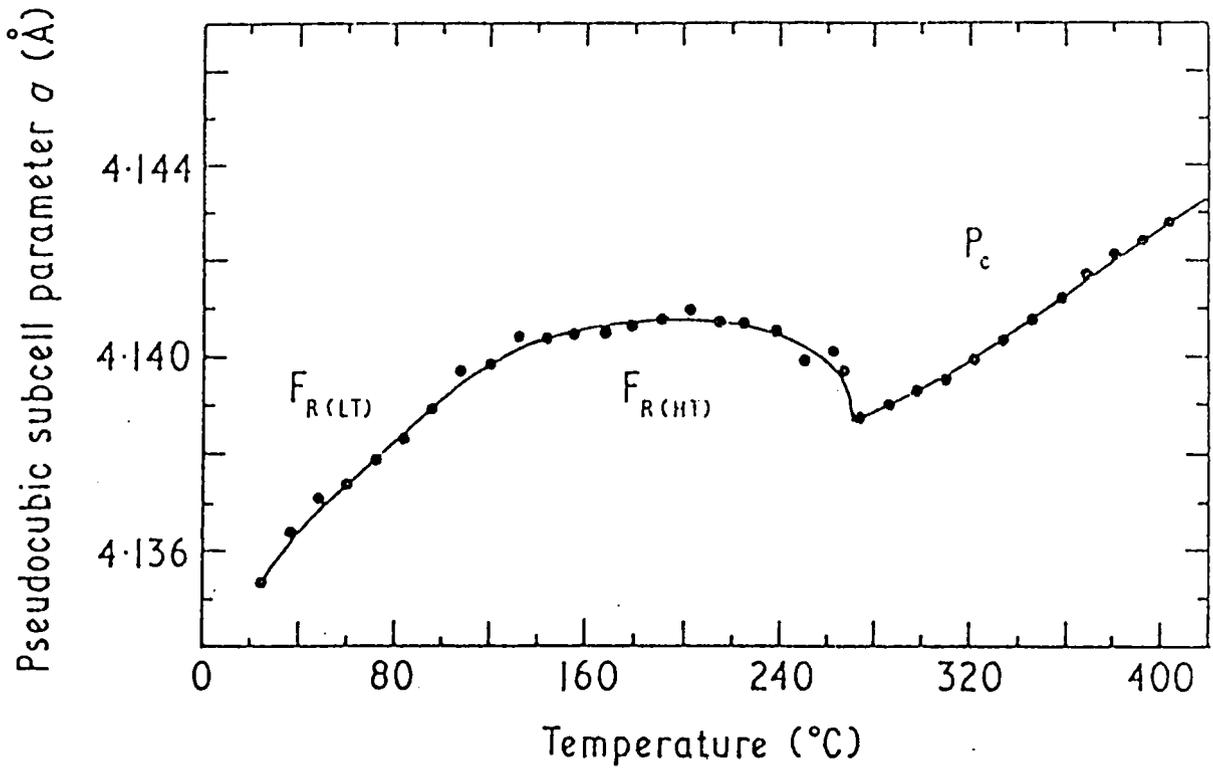


Figure-4-9:

Paramètre de la maille élémentaire a mesuré en fonction de la température pour PZT-90/10 [Clarke et Glazer-1974].

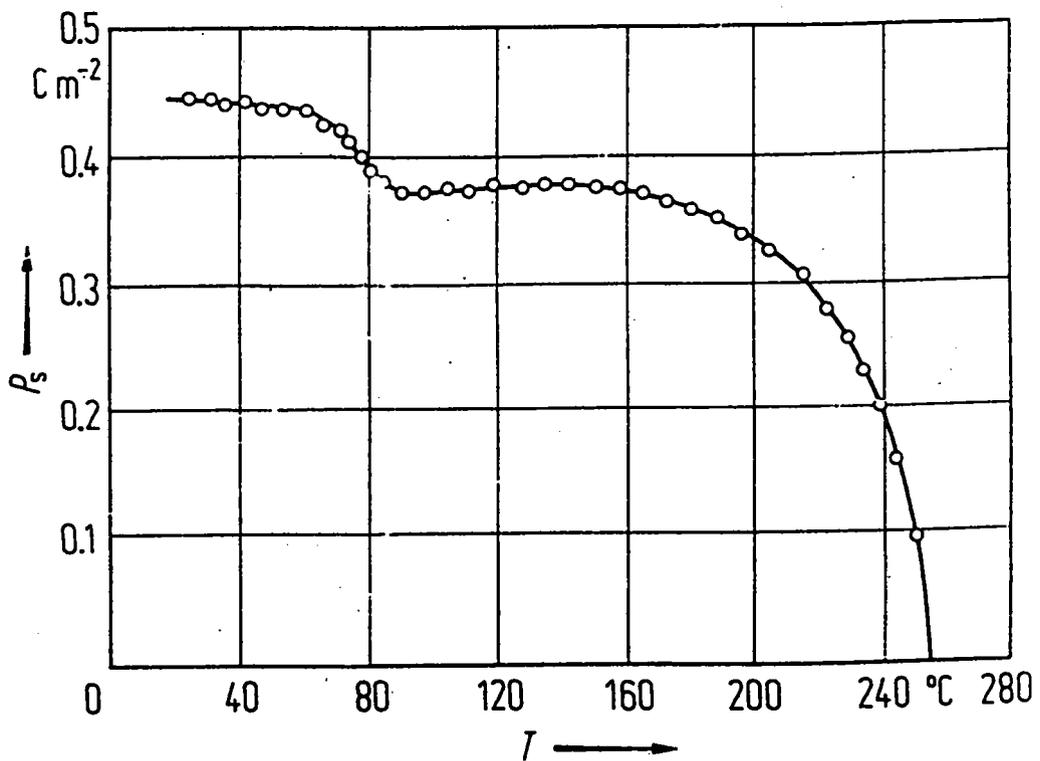


Figure-4-10:

Polarisation spontanée mesurée en fonction de la température pour le système PZT-91/9 [Clarke et Whatmore-1976].

Ion	Masse (g)	❖ Rayon (Å)
Zr ⁴⁺	91.22	0.72
Ti ⁴⁺	47.9	0.6
Nb ⁵⁺	92.9	0.64

❖ Shanon et Prewitt (1969-1970).

b) Effet de l'introduction du La (PLZT1/95/5).

Il importe de bien marquer la différence entre la substitution par les ions Nb dans le site B et celle par des ions La dans le site A. Contrairement au dopage par le Nb, la présence des ions La ne modifie pas le spectre de diffusion Raman dans la phase antiferroélectrique métastable du composé PZT-95/5.

• **Transition AFE-FE'_{HT}**

L'une des transitions de phase remarquables pour le composé PLZT-1/95/5 est celle que subit ce système à 125°C. Nous avons vu au paragraphe précédent que les ions Nb, en modifiant l'énergie libre de la phase AFE métastable du PZT-95/5 conduisent à un changement de phase à la température ambiante. Inversement, il semble que les ions La agissent sur l'énergie libre de la phase FE intermédiaire métastable du composé PZT-95/5 en modifiant le caractère de cette phase et en la transformant en une nouvelle phase intermédiaire à 125 °C.

• **Transition FE'_{HT}-PE**

Le spectre Raman typique de la phase paraélectrique apparaît dès la température 220 °C. Cette température, sous l'effet du La, est inférieure à celle du système non dopé PZT-95/5 pour la même transition (T_c=225-230 °C).

• **Conclusion**

D'après Cochran (1961), nous savons que dans les structures pérovskites les transitions de phases sont interprétées en terme d'instabilité de certains modes normaux de vibration. Par exemple la transition vers l'état ferroélectrique (FE) de BaTiO₃ est corrélée, théoriquement et expérimentalement (Yamada et al-1969) à l'existence au centre de zone d'un mode transverse optique mou dont la fréquence dépend de la température. La dépendance en température de la constante diélectrique statique dans la phase PE suit la loi de Curie $\epsilon = C (T - T_c)^{-1}$, et selon la relation de Lyddane-Sach-Teller, elle est associée au mode mou ferroélectrique de fréquence

$$\omega_f^2(q \approx 0) = K (T - T_c) = \frac{A}{\epsilon(T)}$$

Pour la transition vers une phase antiferroélectrique (PE-AFE), Cochran (1961) a suggéré que l'instabilité soit associée à un autre mode mou dont la longueur d'onde avoisine la valeur du paramètre de la maille (bord de zone). En fonction de la température, la fréquence de ce mode responsable de la transition PE-AFE est $\omega_{AF}^2 (q \neq 0) \propto K' (T - T_{AF})$ où T_{AF} est la température de transition antiferroélectrique, K' est une constante. Des justifications expérimentales de cette dépendance en température proviennent de la mesure du mode mou bord de zone (Γ_{25}) par diffusion inélastique des neutrons effectuée sur SrTiO_3 , KMnF_3 et LaAlO_3 (Shirane et Yamada-1969, Minkiewicz et Shirane-1968).

Pour le composé PbZrO_3 , qui subit directement la transition de phase PE-AFE sous l'effet de la température (sans phase intermédiaire ou imperceptible), Samara (1970) a proposé que cette transition est due à deux modes basses fréquences:

- i) Le mode $q \neq 0$ appelé "mode antiferroélectrique" responsable de la transition PE-AFE à Γ_{AF} .
- ii) Le mode $q \approx 0$ transverse optique appelé "mode ferroélectrique" responsable de l'anomalie de la constante diélectrique à T_C .

Cet auteur ajoute qu'au refroidissement, la fréquence de ces deux modes diminue, et l'instabilité causée par le mode antiferroélectrique intervient juste après que celle due au mode ferroélectrique ait été atteinte.

Par ailleurs, Mani et Shringi (1971) ont proposé qu'un mode acoustique longitudinal (LA) de bord de zone [110] est responsable de l'instabilité lors de la transition PE-AFE dans PbZrO_3 . Selon eux ce mode n'est pas actif en Raman dans la phase antiferroélectrique. Ces auteurs ont fait une estimation de la fréquence de ce mode LA en considérant les vibrations longitudinales de la chaîne formée par les ions Pb et Zr dans le plan (110) de la structure (ZrO_3), ils ont trouvé $\omega_{LA} = 24 \text{ cm}^{-1}$.

En étudiant le composé PbZrO_3 par diffusion Raman, Pasto et Condrate (1973) ont tenté d'identifier ces modes "antiferroélectrique" et "ferroélectrique". Ils ont conclu qu'aucun de ces deux modes ne laisse de trace dans la phase antiferroélectrique orthorhombique de PbZrO_3 . Concernant les températures T_{AF} et T_C dans PbZrO_3 , Hikada et Oka (1990) ont suggéré qu'elles sont confondues ou très proches.

Nos mesures Raman sur PLZT-1/95/5 nous permettent d'obtenir plus d'informations et d'identifier ces modes "AFE" et "FE". Nous savons que la présence des ions La est une circonstance bénéfique pour l'observation expérimentale des deux modes "AFE" et "FE".

Notons tout d'abord que le mode X caractéristique de la nouvelle phase intermédiaire (PLZT-1/95/5) apparaît à la fréquence 25 cm^{-1} , proche de celle estimée par Mani et Shringi (1971). Par conséquent nous identifions le mode X comme un mode longitudinal acoustique de bord de zone qui serait donc le mode "AFE" responsable de l'instabilité antiferroélectrique à T_{AF} .

Au chapitre 3, nous avons signalé que le mode D, présent dans la phase antiferroélectrique permettait, dans le cadre du concept displasif malgré l'existence d'une phase intermédiaire à haute température, d'extrapoler à T_C en accord avec le maximum de la constante diélectrique. Rappelons que ce mode reste présent dans la phase ferroélectrique intermédiaire du PZT-95/5, tandis qu'il est absent dans la nouvelle phase ferroélectrique intermédiaire du PLZT-1/95/5. Son "descendant" dans cette phase, le mode Y, pourrait jouer le même rôle vis à vis de T_C . On est tenté de considérer le mode Y comme le mode transverse optique ($q = 0$) "FE" qui serait le mode polaire responsable de l'anomalie de la constante diélectrique.

Il serait intéressant de savoir par quel mécanisme dynamique sont corrélés les modes D, X et Y et pourquoi les modes X et Y sont absents dans la phase intermédiaire du composé PZT-95/5 ? Autrement dit, quelle est l'influence des ions La sur les conditions qui provoquent l'instabilité au bord de zone et la transition de phase à T_{AF} ?

Une tentative d'explication fait appel à deux raisons:

La première est que la présence du La induit l'existence de sites A vacants, ce qui perturbe la symétrie d'une manière particulière additionnelle. Les règles de sélection Raman au centre de zone n'étant plus respectées, de nouveaux couplages entre modes peuvent être observés. De ce point de vue, selon Axe et al (1970) et Scott (1971) de forts couplages anharmoniques entre les modes optiques et acoustiques peuvent exister dans certaines pérovskites. De plus, Axe et al (1970) ont suggéré que de tels couplages peuvent conduire à l'instabilité d'un mode ($q \neq 0$) provoquant ainsi une transition antiferroélectrique. En remarquant que $\omega_X + \omega_Y \approx \omega_D$ nous n'excluons pas que la possibilité d'un tel couplage puisse concerner les modes D, X et Y. Deuxièmement, il semble que la température T_{AF} à laquelle a lieu l'instabilité au bord de zone lors de la transition vers une phase antiferroélectrique, est liée à la masse de l'ion de substitution dans les sites A et B de la structure pérovskite.

D'après les auteurs cités plus haut et selon Hikada et Oka (1990) on sait que $T_{AF} \geq T_C$. Le remplacement dans le site B du ^{90}Zr par son isotope plus lourd ^{94}Zr dans PbZrO_3 conduit à une diminution de T_{AF} de 4 °C (figure-4-11a). Par ailleurs, l'extrapolation rapportée à la masse de l'atome Hf, qui est environ deux fois plus lourd que l'atome Zr, ramène T_{AF} de 235 °C pour PbZrO_3 à ≈ 168 °C pour PbHfO_3 qui représente la température expérimentale de transition vers une phase identifiée antiferroélectrique que subit ce composé (Samara-1970).

D'une manière empirique, il apparaît que lors de la substitution dans le site A, la température T_{AF} varie dans le même sens que la masse de l'ion substituant. Ceci est illustré dans le cas du BaTiO_3 , où l'on a observé l'abaissement de la température de transition cubique-quadratique (figure-4-11b) comme pour d'autres pérovskites (figure-4-11c).

Qualitativement on peut supposer que la substitution de l'ion Pb (de masse 207,19 g) par l'ion La (de masse 138.g) conduit à la séparation des deux températures T_{AF} et T_C coïncidant dans les systèmes $PbZrO_3$ et PZT-95/5 en abaissant la température T_{AF} . On remarque que la différence entre ces deux températures d'environ 90°C est trop importante pour qu'elle soit causée par une quantité infime du La ajouté dans PZT-95/5 (1%). Nous pensons que la phase ferroélectrique intermédiaire métastable initialement présente dans PZT-95/5 non dopé est un état précurseur.

L'organigramme de la figure-4-12 regroupe les différentes transitions, les modes concernés et la symétrie des structures présentes en fonction de la température et de la composition. La principale conclusion est l'existence d'un rôle symétrique joué par les éléments de dopage Nb et La vis à vis des deux phases AFE et FE métastables du composé non dopé PZT-95/5. On voit que l'élément Nb influe sur la phase AFE tandis que l'élément La agit sur la phase FE.

F) Etude des transitions de phase en fonction de la concentration X dans la série PLZT et diagramme de phase.

L'étude des transitions de phases AFE- FE'_{HT} et FE'_{HT} -PE observées pour le composé $X=0.02$ (PLZT-1/95/5) est valable pour les composés dont la concentration stoechiométrique du La est $0.01 \leq X \leq 0.08$.

• Transition AFE- FE'_{HT} en fonction de la concentration X.

La figure-4-13 montre les spectres de diffusion Raman enregistrés aux basses fréquences à la température 150°C pour différentes concentrations de La de la série PLZT étudié. La présence du mode à 25 cm^{-1} pour les concentrations $X \geq 0.02$ indiquent que le système se trouve dans la phase intermédiaire ferroélectrique FE'_{HT} . Notons que la fréquence de ce mode ne varie pratiquement pas avec la concentration X. Pour $X=0.01$, le spectre enregistré, juste avant la transition, montre le mode à 25 cm^{-1} caractéristique de la phase ferroélectrique est de faible intensité ainsi que les modes situés entre 40 et 60 cm^{-1} qui sont caractéristiques de la phase antiferroélectrique. La coexistence des ces modes à cette température montre le caractère diffus de la transition AFE- FE'_{HT} . Nos spectres Raman montrent que ce caractère diffus augmente avec la teneur en La visible aussi pour la constante diélectrique (figure-5-2b) pour les composés $X=0.06$ et $X=0.08$. A cause du caractère diffus accentué il est difficile de déterminer avec précision la température de transition T_{AF} pour ces composés ($X=0.06$ et 0.08).

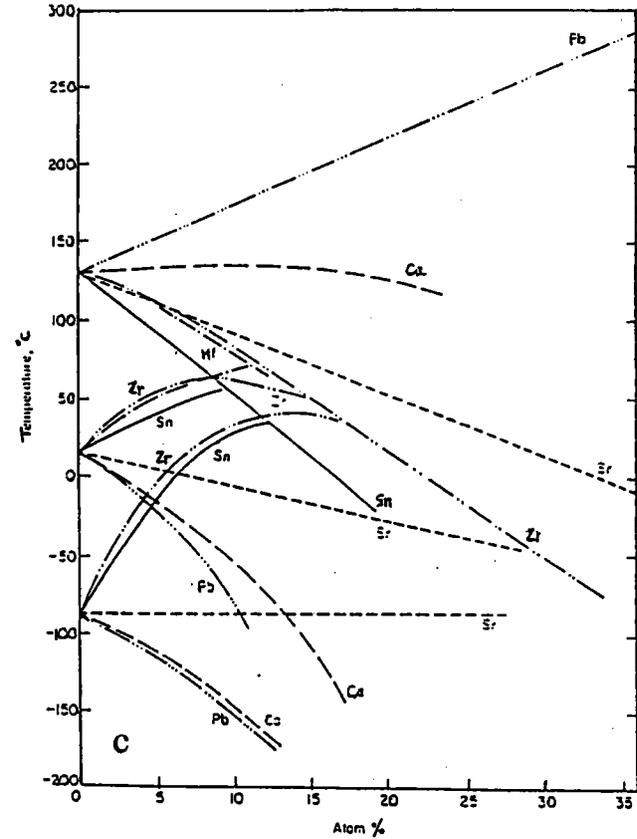
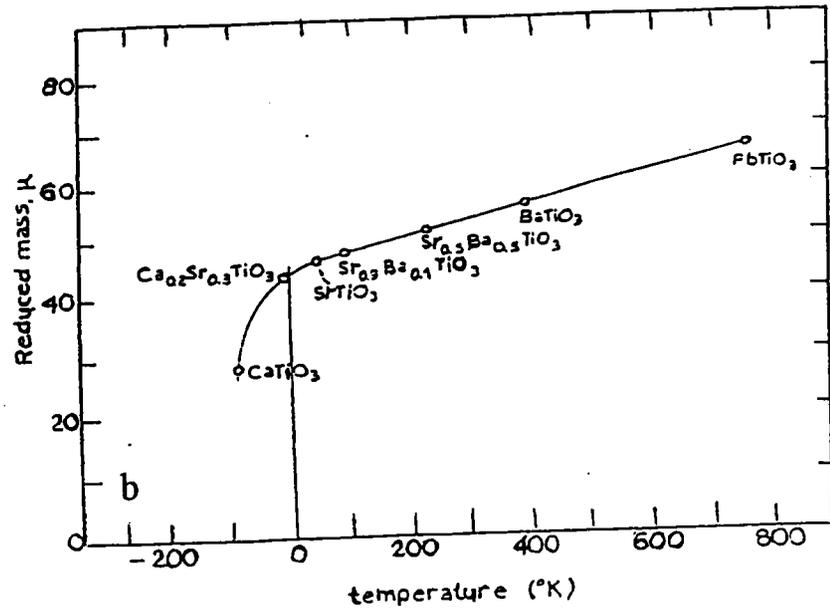
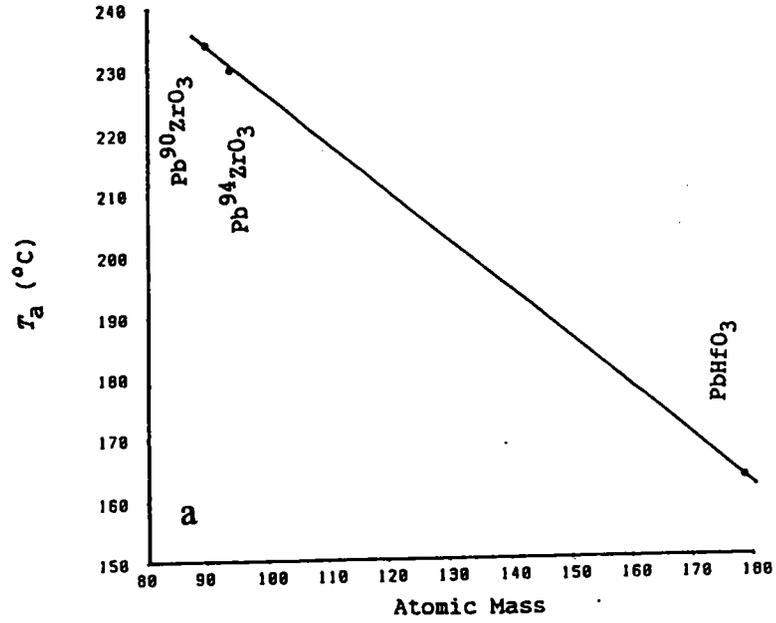


Figure-4-11:

Evolution de la température de transition vers la phase paraélectrique en fonction de la masse et la concentration des ions de substitution dans certains oxydes pérovskites:

- (a) $PbZrO_3$ [Hikada et Oka-1990].
- (b) Titanates [Londolt et Börnstein-1975].
- (c) $BaTiO_3$ [Londolt et Börnstein-1975].

La figure-4-13 suggère que la température T_{AF} de transition AFE- FE'_{HT} diminue lorsque la concentration X augmente, il est clair que la substitution des ions Pb par les ions La va déplacer l'équilibre des forces influant sur l'instabilité antiferroélectrique en accord avec l'analyse présentée dans le paragraphe précédent.

L'évolution de cette température de transition T_{AF} suit une loi linéaire en fonction de la concentration en La: $T_{AF} = T_{AF}(0) - aX$ avec $a = 1786$ °C/mol et $T_{AF}(0) = 177$ °C. On remarque que cette température est supérieure à celle du PZT-95/5 ($T_{AF} = 160$ °C) pour la même transition.

• Transition FE'_{HT} -PE en fonction de la concentration X .

Pour cette transition les deux facteurs affectés par la variation de la concentration X sont: La température de curie T_c et la valeur de la constante diélectrique à T_c . En effet, T_c diminue avec la concentration X selon la loi $T_c = T_c(0) - aX$ avec $T_c(0) = 225$ °C et $a = 491$ °C/mol.

Le maximum de la constante diélectrique diminue lorsque X augmente (figure-5-2b). On constate d'après nos spectres que pour $X = 0.06$ et $X = 0.08$ les modes sont très larges dans la phase ferroélectrique et la transition vers la phase paraélectrique est très diffuse.

• Diagramme de phase température-concentration.

D'après l'étude en diffusion Raman des composés PLZT et à l'aide des mesures diélectriques nous proposons le diagramme de phase température-concentration de la figure-4-14.

Nous constatons l'existence d'une valeur critique de la concentration en lanthane ($X \approx 0.05$) à partir de laquelle les phases sont mixtes et les transitions de phase AFE-FE et PE-FE sont de plus en plus diffuses.

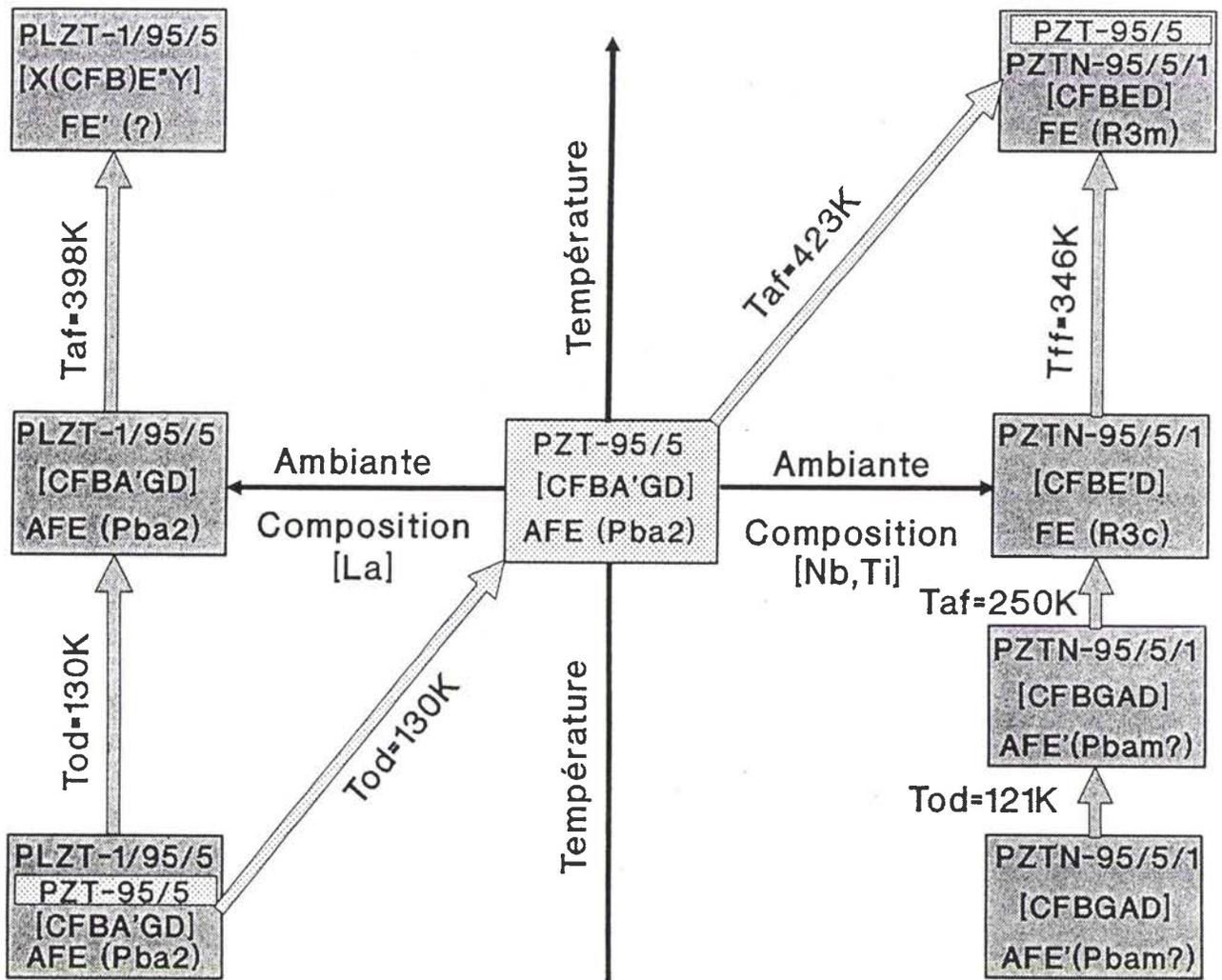


Figure-4-12:

Résumé sous forme d'organigramme sur le comportement en fonction de la température et de la concentration en Nb et en La du système PZT-95/5 étudié dans les chapitres 3 et 4.

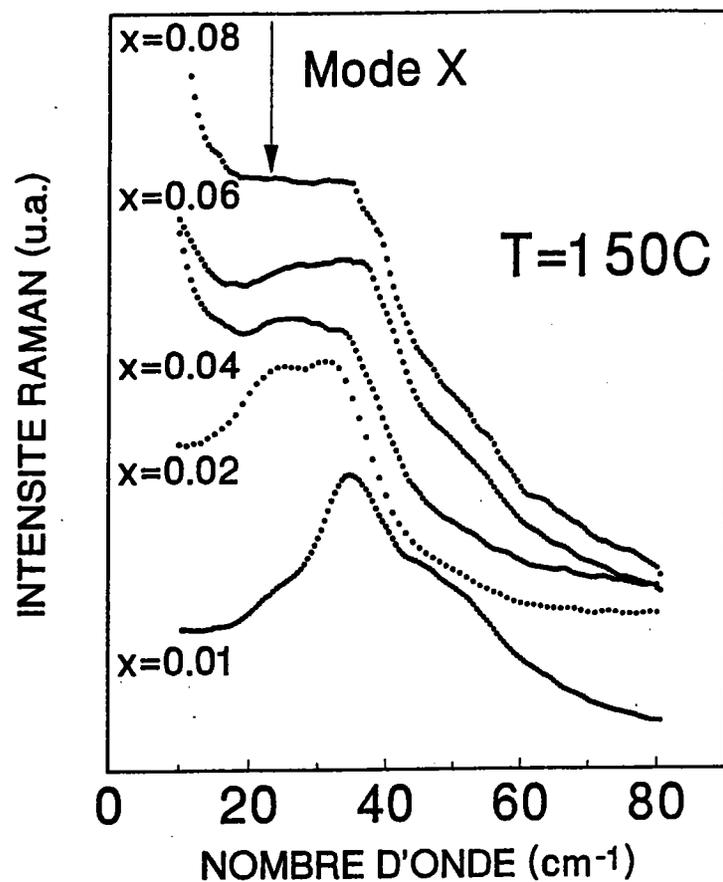


Figure-4-13:

Spectre de diffusion Raman enregistré à 150°C en fonction de la concentration en La dans le système $(Pb_{1-3X/2}La_X□_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$.

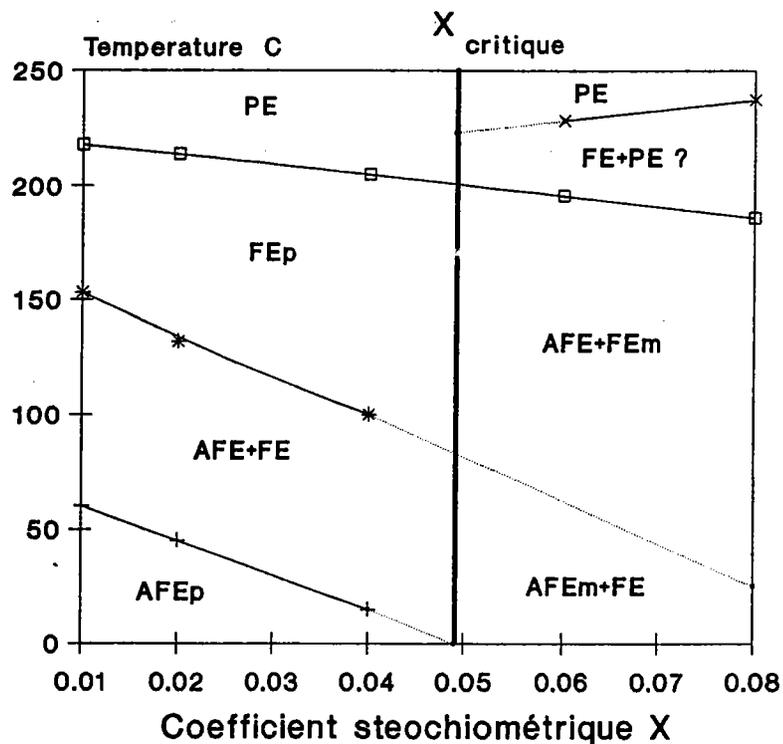
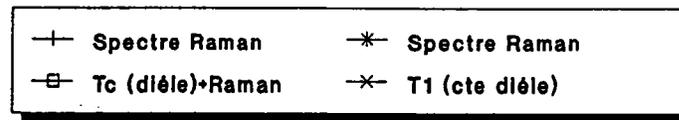


Figure-4-14:

Diagramme de phase température-concentration pour le système $(Pb_{1-3X/2}La_X□_{X/2})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$.
 - T_1 et T_c sont déduites de la figure-5-2b (chapitre 5).
 - Les indices p et m désignent la phase pure et majoritaire.

CHAPITRE 5

Etude du pic central des systèmes ferroélectriques relaxateurs:

$(\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X\text{□}_{X/2})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ avec $0 \leq X \leq 0.08$.

- *Introduction* 124
- *Traitement et analyse de la composante centrale*..... 125
- *Résultats et discussions* 127
- *Lien entre la polarisation spontanée et l'intensité diffusée par les relaxations*..... 130
- *Lien entre la constante diélectrique et l'intensité diffusée par les relaxations* 132
- *Comportement du pic central aux très hautes températures ($T > T_c$)*..... 132
- *Conclusions*..... 135

Chapitre 5

Etude du pic central des systèmes ferroélectriques

Relaxateurs $(\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X\text{□}_{X/2})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$

Avec $0 \leq X \leq 8\%$.

Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons comportement et les anomalies observées dans l'évolution de la constante diélectrique avec la température des composés solution solide céramiques $(\text{Pb}_{1-3X/2}\text{La}_X\text{□}_{X/2})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ avec $0 \leq X \leq 8\%$ en nous servant de la diffusion Raman en basses fréquences par rapport aux résultats de CDTS (courant de dépolarisation thermiquement stimulé) et aux mesures diélectriques effectuées par Handerek et al (1993) sur les mêmes systèmes (chapitre 4).

D'après le principe de la diffusion Raman, la lumière est diffusée par la fluctuation de la polarisabilité diélectrique. Les fluctuations de certaines quantités physiques sont couplées aux fluctuations diélectriques. Ce couplage augmente les fluctuations de ces quantités physiques, ce qui fait de la technique Raman un moyen important pour l'étude des phénomènes de relaxations causées par ces fluctuations.

Les pérovskites céramiques étudiés par Handerek et al (1993) ont permis de conclure que les transitions de phases AFE-FE et FE-PE sont de caractère diffus et que ces systèmes adoptent un comportement de "relaxateur" avec la température. Ces deux caractéristiques dépendent fortement du degré statistique d'occupation des sites A par les ions La.

Le remplacement d'un ion Pb^{2+} par deux ions La^{3+} et la création d'une vacance perturbe fortement la structure du réseau cristallin, les défauts créés se couplent avec les moments dipolaires locaux ce qui peut conduire à l'apparition des relaxations.

D'après Megaw et Darlington (1975), des cellules élémentaires avec des octaèdres d'oxygène étirés, tournés, endommagés existent à proximité les uns des autres dans ces systèmes. Ces cellules se trouvent donc relativement faiblement reliées entre elles et les forces qui assurent la cohésion de la structure sont principalement de courtes portées.

Traitement et analyse de la composante centrale.

Dans le traitement du spectre Raman ($T > 300K$) de basse fréquence nous considérons que dans le comportement dynamique du réseau cristallin il y a deux contributions dues aux:

- i) Phonons basses fréquences qui sont en relation avec les transitions des phases structurales, excepté la transition FE-PE (Chap3 et 4).
- ii) Relaxations en plus basses fréquences (pic central).

Le pic central a été découvert par Riste et al (1971) grâce à la diffusion inélastique des neutrons dans le système $SrTiO_3$. Le pic central est principalement caractérisé par l'apparition d'une intensité diffusée centrée sur $\omega = 0$. L'existence d'un tel pic implique la présence de fluctuations pour les fréquences inférieures à celles caractéristiques des phonons.

Au chapitre 3, nous avons vu que, comme réponse à l'excitation due au laser, la distribution de l'intensité d'un mode ω_0 suit la forme:

$$I(\omega) \propto [n(\omega) + 1] \frac{\omega \Gamma_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_0^2} \quad (5-1)$$

Pour des températures suffisamment élevées on a

$$I(\omega) \propto kT \frac{\Gamma_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_0^2} \quad (5-2).$$

Dans cette expression si $\Gamma_0 \geq \sqrt{2} \omega_0$, le profil de la lorentzienne devient celui d'un oscillateur suramorti; dans la limite $\Gamma_0 \gg \omega_0$, ce profil n'est plus différentiable du pic qui apparaît dans les processus de relaxation de type Debye avec le temps de relaxation τ_r .

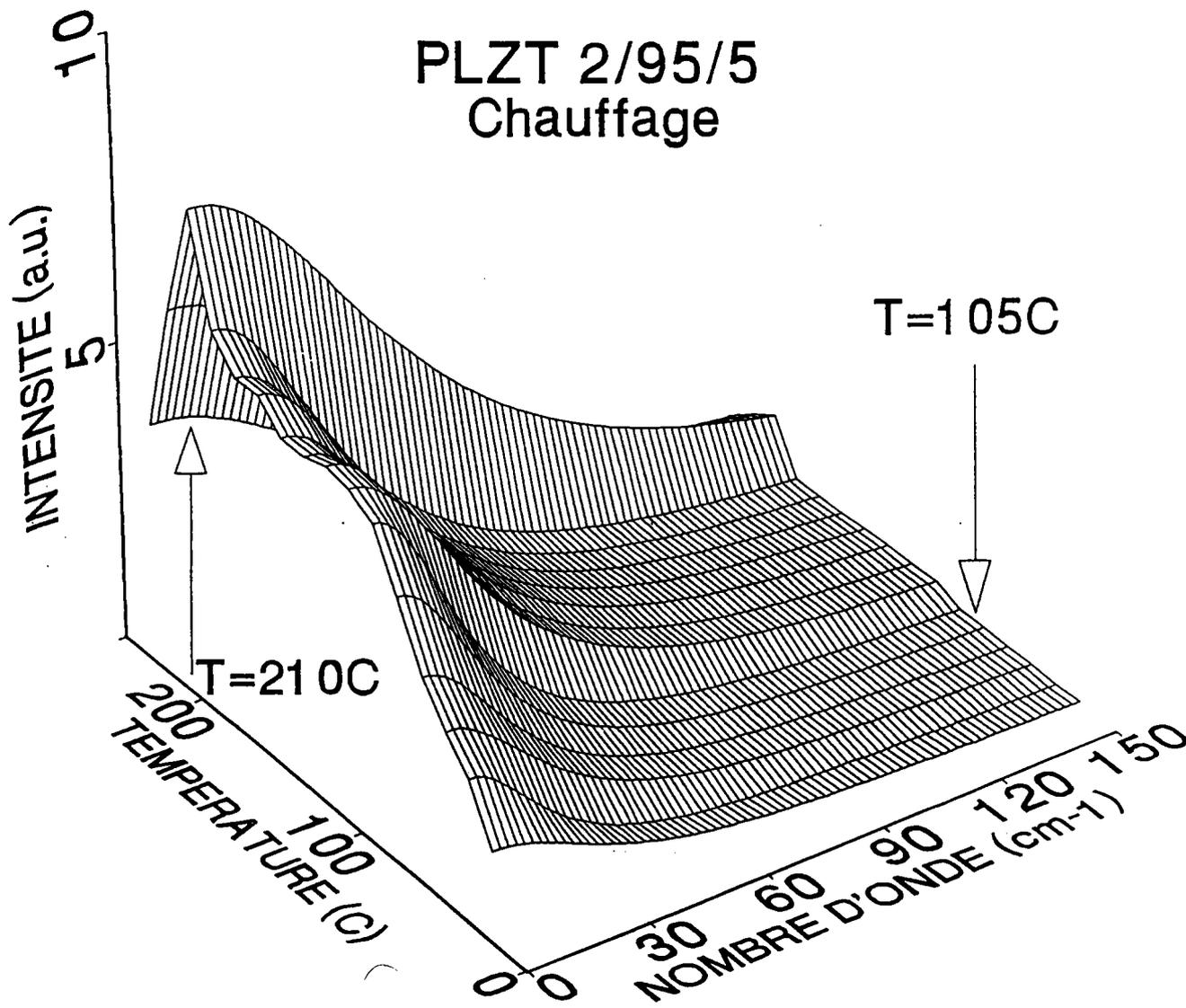


Figure-5-1:

Distribution spectrale en fonction de la température du pic central pour le composé PLZT-2/95/5. Les flèches indiquent les températures de transition AFE-FE' (105 °C) et FE-PE (210 °C).

Dans la limite $\Gamma_0 \gg \omega_0$, $\omega < \Gamma_0$, à partir de l'équation (2) on a $I(\omega) \propto kT \frac{\Gamma_0}{\omega_0^4 + \omega^2 \Gamma_0^2}$.

Dans ce cas la distribution de l'intensité pour le pic central observé en diffusion Raman peut être décrite par:

$$I(\omega) \propto \frac{kT}{\omega_0^2} \frac{\tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \quad (5-3)$$

avec $\tau_r = \frac{1}{\Gamma_r} = \frac{\Gamma_0}{\omega_0^2}$.

Or, à l'aide de la formule de la susceptibilité diélectrique on peut calculer l'intensité totale du pic central à $\omega = 0$:

$$I(0) = kT \text{Im}[\chi(0)] = \frac{kT}{\omega_0^2} \quad (5-4).$$

En posant $S_r \propto I(0) = \frac{kT}{\omega_0^2}$ où S_r est la force du relaxateur, il découle de la relation (5-3) que

$$I(\omega) \propto S_r \frac{\Gamma_r}{\omega^2 + \Gamma_r^2} \quad (5-5)$$

Pour l'ajustement du pic central les quantités S_r et Γ_r de la relation (5-5) sont utilisées comme paramètres.

Résultats et discussions

Sur la figure-4-3 (chapitre 4) qui illustre les spectres de diffusion pour PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1, on voit que dans la phase FE intermédiaire l'intensité du spectre est dominée une composante centrale très amortie.

La figure 5-1 montre l'évolution de la distribution spectrale de cette composante centrale en fonction de la température pour le composé X= 0.04 (PLZT-2/95/5) .

Sur la figure 5-2(a) et (b) sont reportés en fonction de la température, l'intensité du relaxateur S_r pour les composés PZT-95/5, PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1. L'allure de $S_r = f(T)$ dans le cas de PZT-95/5 et PLZT-1/95/5 (figure-5-2(a)) indique les deux anomalies ($T > 300K$) correspondant aux transitions de phase AFE-FE et FE-PE, déjà étudiées aux chapitres 3 et 4. Ces anomalies sont observées pour tous les composés PLZT étudiés.

Dans le cas du système PZTN-95/5/1 l'allure de S_r en fonction de la température met en évidence uniquement la transition FE-PE. En effet ce paramètre n'est pas très sensible à la transition entre les deux phases ferroélectriques FE_{BT} et FE_{HT} .

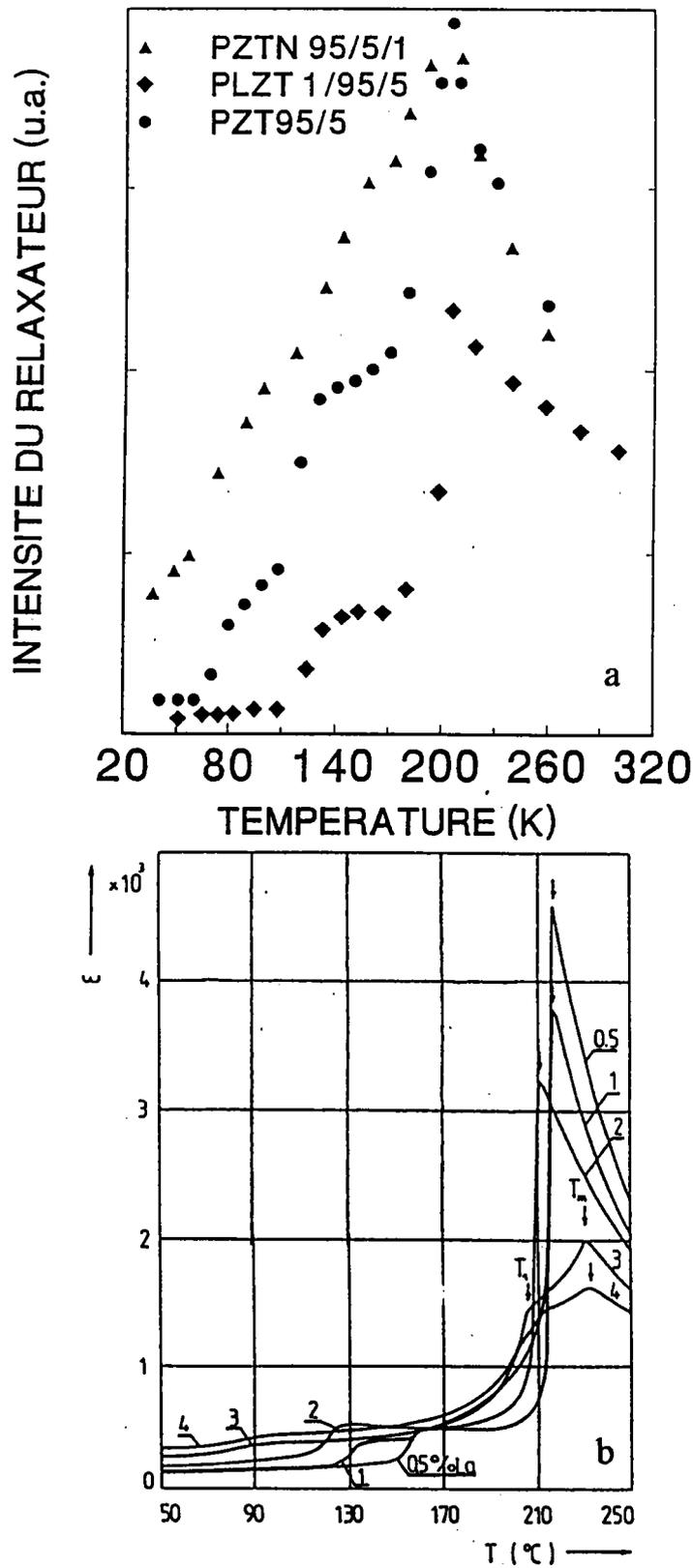


Figure-5-2:

- (a) Evolution avec la température de l'intensité du relaxateur pour le composé PZT-95/5 dopé (La et Nb) ainsi que celui non dopé.
- (b) Constante diélectrique (1kHz) en fonction de la température (chauffage) pour les composés PLZT [Handerek et al-1993].

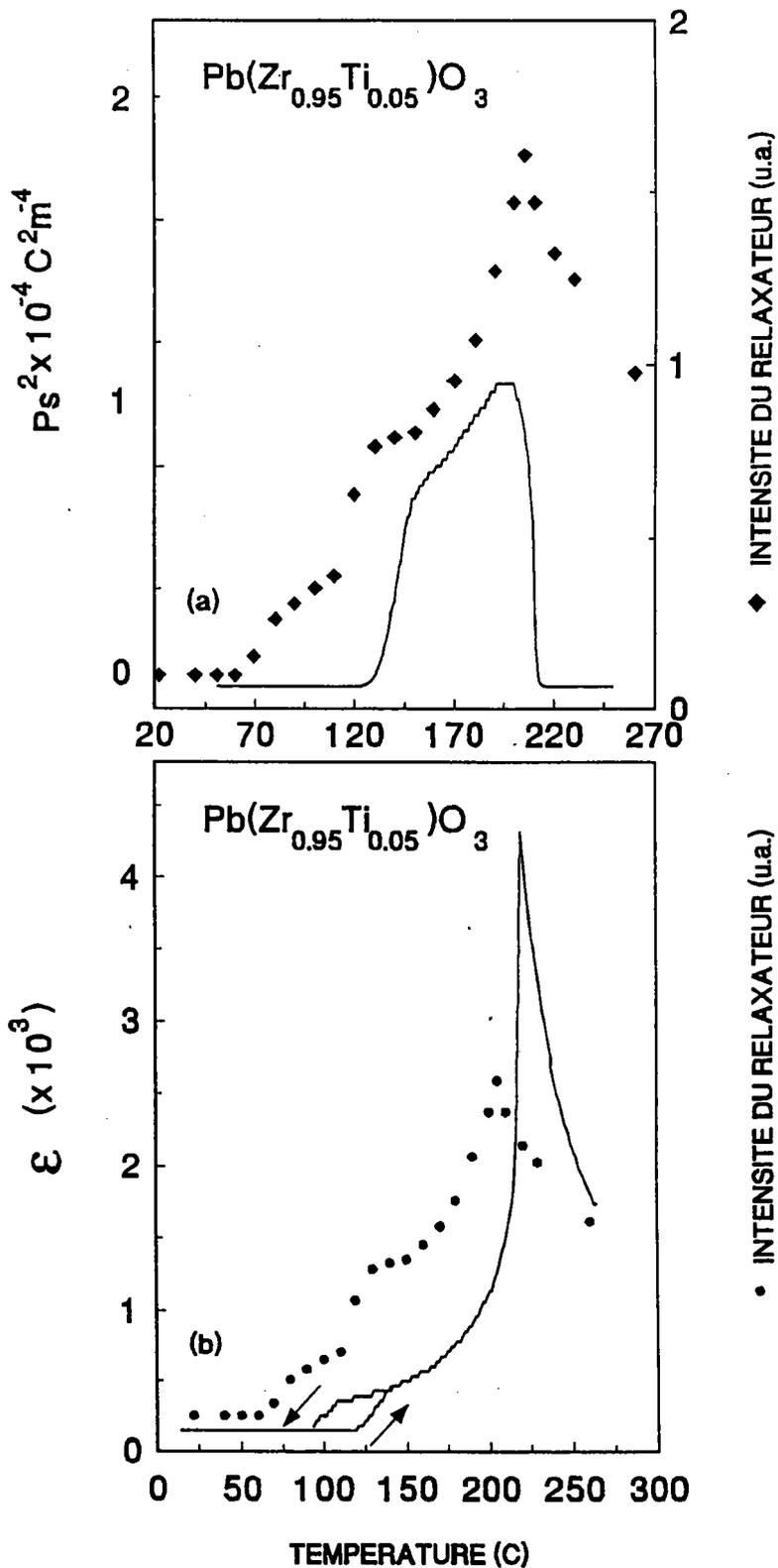


Figure-5-3:

Evolution avec la température de l'intensité du relaxateur (Raman) du composé non dopé PZT-95/5 comparée avec le comportement de la polarisation spontanée (a) [Shirane et Takeda-1952] et celui de la constante diélectrique (b) [Sawagushi-1953].

On remarque que l'allure de S_T en fonction de la température est similaire à celle de la constante diélectrique ϵ (figure-5-2b) mesurée sur les mêmes composés de la série PLZT considérée.

D'autre part, sur la figure 5-3, on observe que les variations de S_T , P_S et de ϵ en fonction de la température, pour le composé PZT-95/5, présentent les mêmes sens de variation. Ces quantités ont un maximum à une température voisine de 210°C.

D'après l'article d'Handerek et al (1993), à l'issu des mesures diélectriques et de CDTS le caractère diffus des transitions de phases observées, qui augmente avec la concentration X , est expliqué en terme de fluctuations de la composition et particulièrement de la polarisation spontanée. Pour nos mesures en diffusion Raman, ce caractère diffus semble résulter de la large dispersion du pic central qui bloque l'amollissement des modes basses fréquences. Ainsi, la plus grande partie de la réponse diélectrique du matériau dans la phase ferroélectrique intermédiaire, particulièrement au voisinage de T_c , au moment où les domaines ferroélectriques sont relativement libres, est contenue dans la composante centrale.

Lien entre la polarisation spontanée et l'intensité diffusée par les relaxations.

Pour les instabilités intrinsèques avancées par Megaw et Darlington (1975), d'autres auteurs (Lurio et Burns-1974) ont étudié aux basses fréquences le composé ceramique PLZT-X/65/36 utilisant la réflectivité infrarouge et ont tenté d'identifier le "troisième mode" transverse optique présumé responsable de la variation de la constante diélectrique avec la température. Pour cela, ils ont ajusté leurs spectres infrarouges avec 6 oscillateurs amortis, et trouvé que la fréquence ω_0 du "troisième mode" peut être très basse ($\approx 15 \text{ cm}^{-1}$), mais leur ajustement ne montre aucune variation de ω_0 avec la température. Ils ont conclut que le mode mou responsable de la variation de la constante diélectrique n'est pas en fait observable.

Pour ces systèmes, si on suppose qu'on doit traiter le problème des très basses fréquences en terme de mode suramorti (mode mou) comme le préconise l'article de Lurio et Burns (1974), on remarque que la présence d'un tel oscillateur suramorti conduit à une distribution spectrale identique à celle induite par les relaxations de Debye. Ainsi, cette distribution spectrale ne peut être distinguée d'un pic central dans un système réputé partiellement désordonné.

Dans le concept du mode suramorti, la relation (5-4) a été modifiée par DiDominico et al (1968). Ces auteurs ont proposé dans ce cas que le profil du spectre Raman est la mesure de la densité spectrale due aux fluctuations de la polarisation spontanée. Par conséquent l'intensité intégrée totale est proportionnelle à la moyenne au carré des fluctuations de la polarisation spontanée (voir annexe II):

$$I_{\text{Totale}} \propto \frac{kT}{\omega_0^2} P_S^2 \quad (5-7).$$

Toujours dans le cadre du concept du mode mou, d'après Wemple et DiDominico (1965, 1971), les fluctuations de la constante diélectrique optique, qui induisent le spectre Raman, peuvent être décrites comme provenant des fluctuations de l'énergie des points critiques situés entre bandes. Ces points critiques étant modulés par les fluctuations de la polarisation du réseau. Dans ce cas de figure, les fluctuations de la constante diélectrique sont dues à l'interaction entre l'amplitude microscopique de la polarisation spontanée et de l'énergie de la structure électronique des bandes, ce qui conduit à une relation entre les fluctuations du tenseur diélectrique et les fluctuations de la polarisation spontanée. L'intensité de diffusion Raman totale mesurée est:

$$I_{\text{Totale}} \propto \frac{kT}{V} P_S^2 \epsilon_m^S$$

où $\epsilon_m^S (\propto \frac{1}{\omega_m^2})$ via la relation de Lyddane-Sach-Teller (LST)) est la constante diélectrique statique du mode suramorti et V le volume des fluctuations de la polarisation.

Dans ces considérations, en traitant le spectre Raman aux très basses fréquences de ces systèmes partiellement désordonnés non pas comme dû à l'amollissement des modes mais comme un pic central dû aux relaxations de type Debye, nous pouvons écrire l'équation (5-5) sous la forme:

$$I(\omega) = I_{\text{relax}} \propto kT \epsilon_m^S P_S^2 \frac{\tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \quad (5-8).$$

Cette formule montre que la composante centrale stimulée thermiquement est proportionnelle aux fluctuations de la polarisation du réseau et le terme $\frac{\tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2}$ décrit la distribution de l'intensité du pic central sous forme purement relaxationnelle.

La quantité $S_{\text{relax}} \propto kT \epsilon_m^S P_S^2$ qui représente l'amplitude du pic central est indépendante de l'amortissement. La constante diélectrique statique ϵ_m^S , due aux modes de vibrations basses fréquences, peut être considérée ici comme un terme de "couplage" entre ces modes et le pic central. La contribution des modes de vibration est limitée (fréquences des vibrations sont approximativement constantes pour $T > 300\text{K}$) de sorte que les caractéristiques dynamiques de la transition vers la phase cubique (PE) sont dominées par le pic central.

Lien entre la constante diélectrique et l'intensité diffusée par les relaxations.

Il est connu qu'à très basses fréquences, la fonction réponse diélectrique du matériau dépend de l'existence des domaines ferroélectriques, des résonances piézo-électriques, de la présence d'impuretés ou de défauts et qu'elle est très sensible à la contribution des modes polaires de vibrations.

Burns et Scott (1973) ont observé que pour certaines pérovskites comme BaTiO_3 , LiNbO_3 , PbTiO_3 , LiTaO_3 et la série des PLZT, le rapport entre la valeur de la constante diélectrique statique ϵ_c mesurée à l'aide des techniques de capacitance et ϵ_m calculée à partir du spectre Raman (mode mou) grâce à la relation de LST dépasse l'unité et diverge au voisinage de T_c : $\epsilon_c/\epsilon_m \geq 1$, ce qui indique que la relation de LST est inadéquate pour la description du comportement et la grandeur de la constante diélectrique statique dans ces systèmes. Pour expliquer ce désaccord, à côté des contributions électroniques et ioniques à la constante diélectrique, une contribution importante due au mécanisme de relaxations intrinsèques doit être prise en compte, c'est ce que nous identifions comme I_{relax} .

Dans ce cas, on peut écrire la constante diélectrique capacitive: $\epsilon_c \approx \epsilon_\infty + \epsilon_m + I_{\text{relax}}$, dans la phase FE intermédiaire, I_{relax} est l'intensité du pic central correspondant aux fluctuations de la polarisation spontanée qui apparaît dans cette phase. Ces fluctuations se gèlent progressivement lorsque la phase FE cède progressivement la place à la phase AFE et disparaissent à la température de transition FE-AFE. Ce gèl est directement mis en évidence par la diminution progressive de la valeur de la constante diélectrique. La variation de la constante diélectrique est corrélée avec la variation de l'intensité du pic central. La force du relaxateur (ici en unité arbitraire car en diffusion Raman l'intensité n'est pas absolue) rend donc compte de l'origine des fortes valeurs expérimentales de la constante diélectrique (la contribution des modes est dominée car le mécanisme du désordre l'emporte sur le mécanisme displacif).

Comportement du pic central aux très hautes températures ($T > T_c$).

Afin d'observer le comportement du pic central au-delà de la transition vers la phase cubique paraélectrique à la température T_c , nous avons étendu nos mesures de diffusion Raman jusqu'à 600°C .

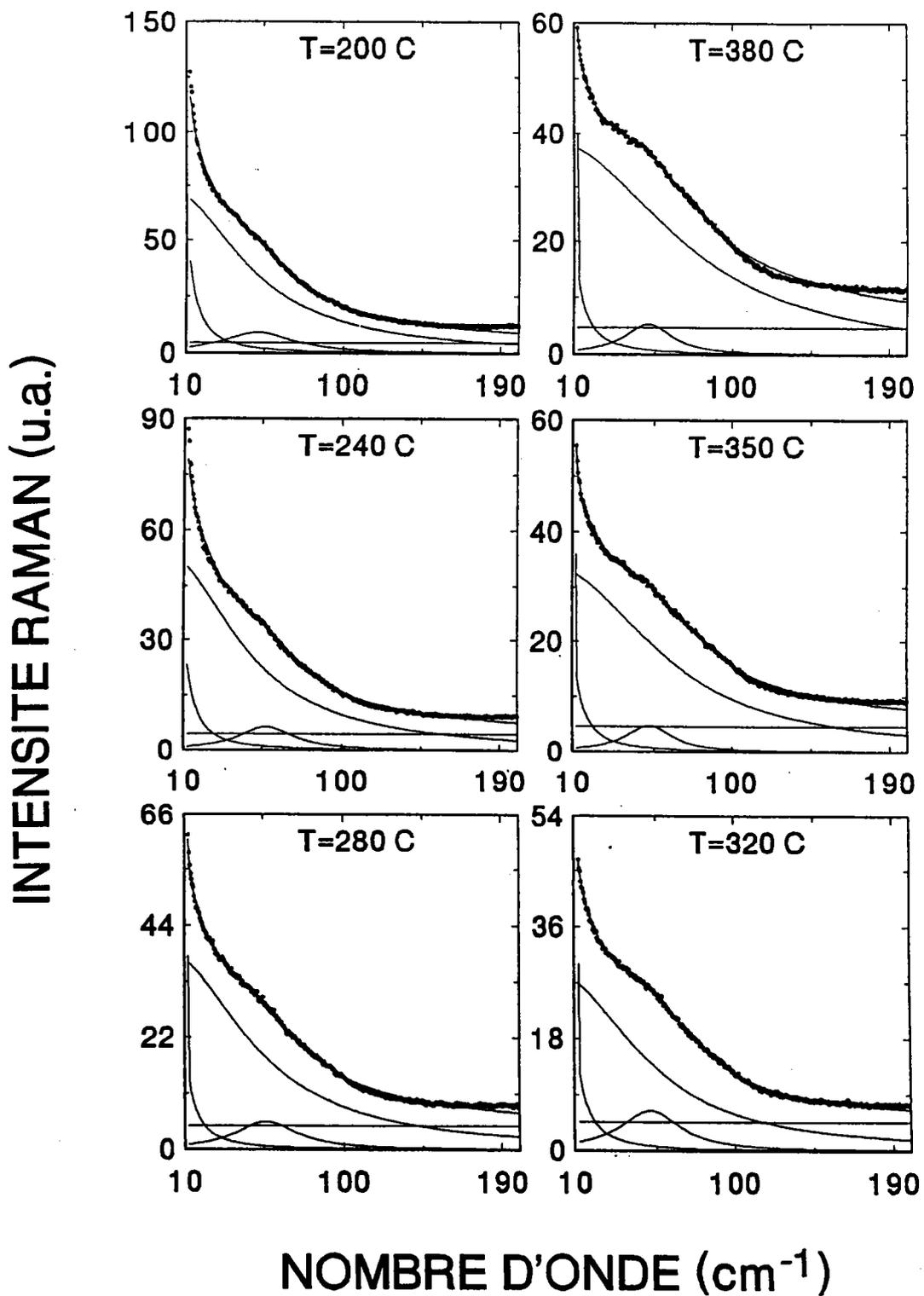


Figure-5-4:

Evolution des spectres Raman du composé PLZT-3/95/5 enregistrés pour $T > T_c$.
Les spectres sont ajustés à l'aide de la relation 5-5.

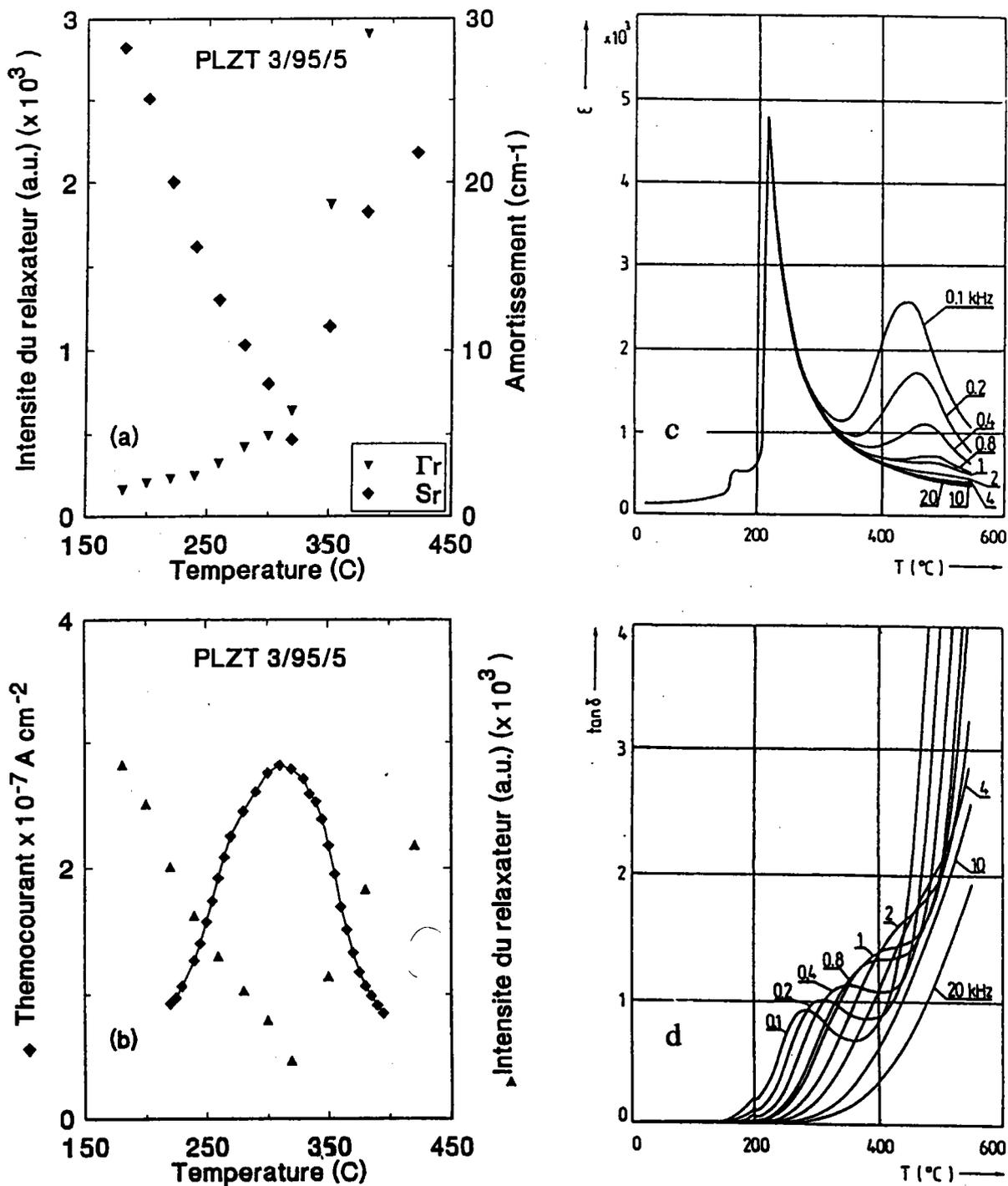


Figure-5-5:

Comportement du pic central aux températures $T > T_c$ pour le composé PLZT-3/95/5.

(a) Force du relaxateur et son amortissement an fonction de la température.

(b) Intensité du relaxateur comparée au thermocourant.

(c) Constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence [Handerek et al-1993].

(d) Pertes diélectriques en fonction de la température et de la fréquence [handerek et al-1993].

La figure-5-4 montre le profil typique du spectre Raman en fonction de la température ($T > T_c$) de ces systèmes, illustré par le cas du composé PLZT-3/95/5 ($X=0.06$).

Les spectres sont ajustés en considérant un pic central à l'aide de la relation (5-5) et une bande de faible intensité centrée sur 45 cm^{-1} , la présence d'une telle bande est reliée à l'absence de l'invariance translationnelle et à l'accentuation, par la température, du désordre dynamique causé par les mouvements des défauts, par les mouvements statistiques des ions Pb^{2+} ainsi que par les rotations des octaèdres BO_6 . L'évolution en fonction de la température des paramètres d'ajustement est portée sur la figure-5-5a, on voit que les fonctions $S_r(T)$ et $\Gamma_r(T)$ présentent une singularité à $315 \text{ }^\circ\text{C}$. Le minimum observé pour S_r coïncide avec le maximum du pic résultant des mesures CDTs (figure-5-5b) ainsi qu'avec les anomalies présentées par les courbes de la constante et les pertes diélectriques $\text{tg}\delta(T)$ quand celles ci varient avec la fréquence $\leq 0.2 \text{ kHz}$ (figure-5-5c et d). Le thermocourant et le facteur de dissipation $\text{tg}\delta(T)$ observé permet de mettre en évidence un processus d'activation de l'énergie. Par exemple, dans le cas du composé PLZT-3/95/5 ($x=0.06$), les énergies d'activation déterminées (Handerek et al-1993) à partir de ces mesures expérimentales sont très voisines: 0.6 eV (CDTS) et 0.65 eV ($\text{tg}\delta(T)$). Cependant, une valeur d'énergie d'activation de $0.71 \pm 0.02 \text{ eV}$ est calculée à partir de l'amortissement du pic central par ajustement de la droite $\ln(\Gamma_{\text{relax}}) = f(1/T)$ (figure-5-6). Cette valeur, environ 10 fois supérieure à celle obtenue aux basses températures $130\text{K} < T < 300\text{K}$ (chapitre 3), indique l'importance du désordre dans la dynamique du système aux hautes températures, désordre qui s'amorce déjà depuis les basses températures.

Conclusions.

La figure-5-2 montre que la polarisation spontanée pour PZT-95/5 est pratiquement nulle lorsque $T > T_c$. Or d'après la relation (5-8) l'intensité étant directement proportionnelle à la polarisation spontanée, on devrait s'attendre à ce que cette intensité chute brutalement vers zéro lorsque $T > T_c$. Sur la même figure est représenté l'intensité du relaxateur qui montre que celle ci garde des valeurs bien au-dessus de zéro. En réalité, d'après Cross (1987) les fluctuations de la polarisation qui apparaissent dans la phase FE deviennent aléatoires lorsque $T > T_c$ par conséquent $P_s = 0$, mais $P_s^2 \neq 0$. Des valeurs substantielles persistent dans la phase paraélectrique à cause des contraintes thermiques et électrostrictives. Ainsi cet auteur a calculé $\sqrt{P^2}$ à partir des données de contraintes thermiques et électrostrictives obtenue sur la céramique désordonnée $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Il a comparé ce résultat avec la polarisation obtenue par mesures pyroélectriques ce qui est illustré par la figure-5-7). Cet état de choses confirme le fait que l'intensité des relaxations n'est pas nulle dès que la phase FE disparue ($P_s = 0$ pour $T > T_c$) et implique l'existence de dipôles permanents dans la phase PE.

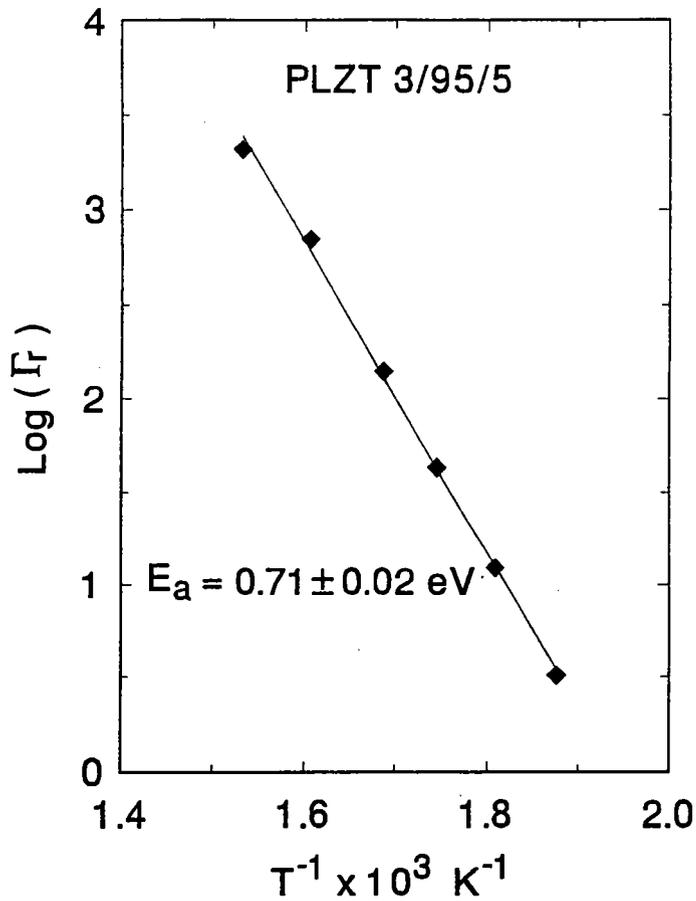


Figure-5-6:

Ajustement de la variation Logarithmique de l'amortissement du pic central en fonction de l'inverse de la température pour PLZT-3/95/5.

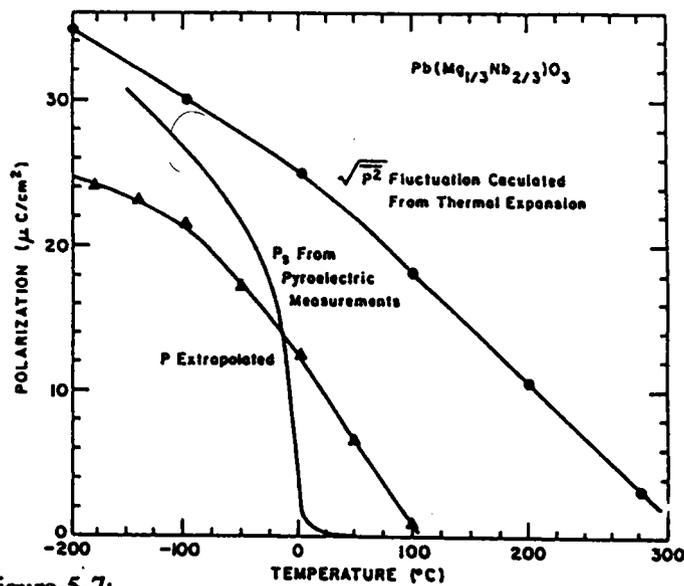


Figure-5-7:

Calculated values of RMS polarization $\sqrt{P^2}$ derived from thermal strain data compared to hysteresis and pyroelectric measurements of P_3 in ceramic PMN.

Sur la présence de tels dipôles Handerek et al (1993) ont proposé un modèle relatif aux systèmes PLZT à l'étude. Ce modèle suppose qu'en plus des fluctuations de la polarisation, le caractère diffus des transitions des phases est aussi causé par un processus d'écrantage de cette polarisation spontanée par des charges d'électrons et des charges d'espace dues aux mouvements des ions. Le modèle suggère que la disparition de la polarisation spontanée au voisinage des transitions de phase (AFE-FE et FE-PE) est associée avec des domaines ferroélectriques formés selon deux voies possibles (figure-5-8):

- Par formation de domaines "jumeaux".
- Par écrantage des domaines ferroélectriques par des charges d'espace conduisant à l'apparition d'une polarisation locale due aux concentrations (P_c).

Nous pensons, d'après nos résultats en diffusion Raman, que le processus d'écrantage joue un rôle important dans les propriétés de relaxations des céramiques à l'étude, dans la mesure où la dispersion diélectrique observée pour $T > T_c$ (figure-5-6) peut être expliquée en termes de relaxations des régions polaires isolées, c'est à dire des régions ayant une polarisation spontanée entourée par une phase non polaire. En effet, lorsque $T > T_c$ une distribution de charges d'espace apparaît dans la phase paraélectrique par formation des régions micropolaires thermiquement instables. Les moments dipolaires dans ces microrégions changent avec la température à cause des mouvements thermiques des défauts ioniques liés aux sites vacants et à la génération thermique des électrons qui contribuent au processus d'écrantage. Ceci est corrélé à la diminution progressive de l'intensité du relaxateur dans la gamme de températures $T_c < T < 315^\circ\text{C}$.

Pour $T > 315^\circ\text{C}$ la disparition de ces dipôles cède le relais aux dipôles liés à la polarisation locale de concentration. L'augmentation de l'intensité du relaxateur est due à l'apparition de cette polarisation de concentration et à ses fluctuations; selon l'équation (5-8) l'intensité deviendrait:

$$I_{\text{relax}} \propto P_c^2 \frac{\tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \text{ pour } T > 315^\circ\text{C}.$$

En conclusion, il apparaît que les études antérieures dans le cadre du concept du mode mou nous ont permis de passer via la relation que nous avons déduit (5-8), d'une description dans laquelle le paramètre d'ordre (polarisation spontanée) est une propriété macroscopique des matériaux, à une description microscopique dans laquelle ce paramètre d'ordre est lié aux déplacements ioniques et ceux des défauts.

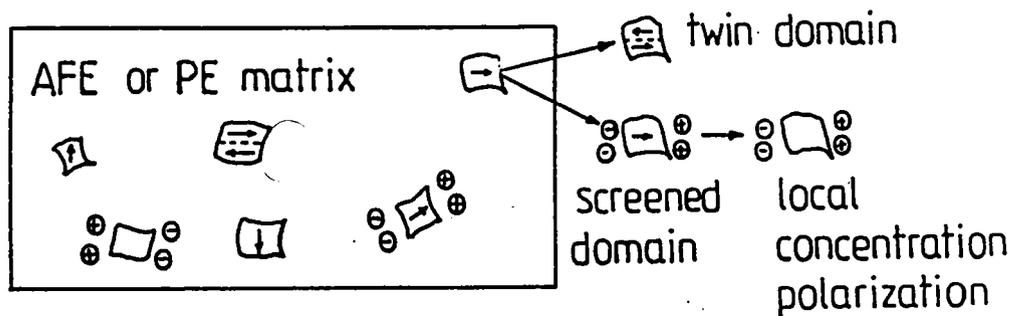
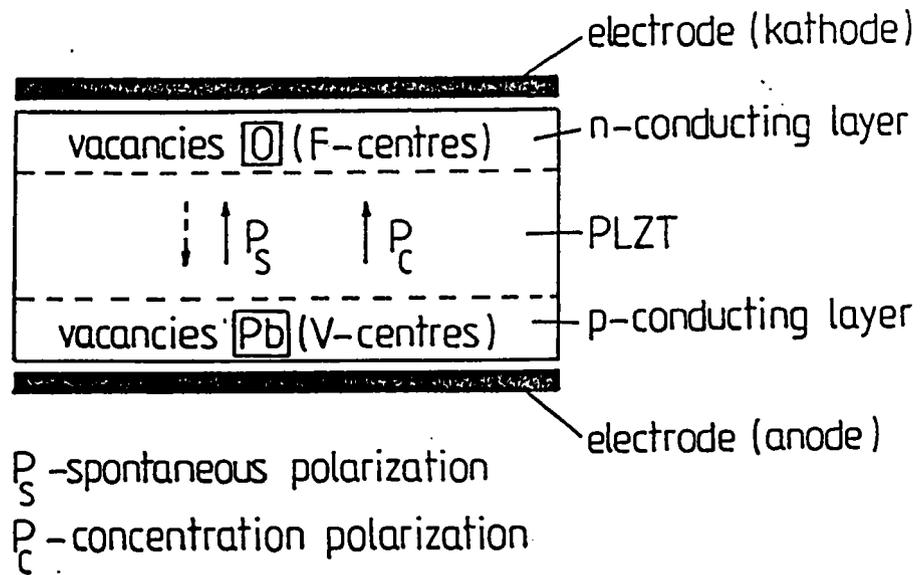


Figure-5-8:

Illustration des deux voies possibles pour la minimalisation de l'énergie de dépolarisation des domaines ferroélectriques dans les matrices antiferroélectrique et paraélectrique. [Handerek et al-1993].

L'étude de composition du système $\text{Pb}_{0.987}[(\text{Zr}_{0.949}\text{Ti}_{0.051})_{0.974}\text{Nb}_{0.025}]\text{O}_3$ montre que la substitution par dopage dans le site B de la pérovskite affecte le rapport Zr/Ti du système $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Le déplacement de ce rapport, en dessous d'une certaine valeur critique, engendre une transition de phase vers la phase ferroélectrique basse température (FE_{BT}).

D'après l'étude menée dans le chapitre 2, il semble qu'en général, les spectres infrarouges et les diffractogrammes de rayons-X sur les composés à base de Pb ne dépendent pas de la symétrie ponctuelle, mais traduisent uniquement la structure pérovskite PbBO_3 . Cependant, le spectre de diffusion Raman tient compte de cette symétrie ponctuelle. Il apparaît que la région spectrale située en basses fréquences présente un grand intérêt. En effet, dans cette région les modes de vibration des pérovskites sont le résultat des déplacements des ions de la maille, en particulier des rotations effectuées par les octaèdres d'oxygènes, et sont donc caractéristiques de la composition et de la symétrie cristalline du matériau. Dans cette gamme de fréquence se situent les phénomènes prétransitionnels observés tels que des amollissements des modes aux basses températures et l'apparition d'une composante relaxionnelle aux hautes températures.

De nombreux travaux ont porté sur le caractère ordre-désordre de la transition vers la phase paraélectrique des systèmes ferroélectriques pérovskites à base de Plomb. Au chapitre 3 nous avons mis en évidence et caractérisé pour la première fois, le début d'un tel désordre qui s'accroît avec la température dès la température de transition de type ordre-désordre ($T_0=130\text{K}$ pour PLZT, $T_0=121\text{K}$ pour PZTN). Dans le comportement dynamique de ces matériaux, de T_0 à T_c on assiste à une compétition entre les deux mécanismes displacif et ordre-désordre, ces systèmes étant dans une phase partiellement désordonnée (ou partiellement ordonnée). Il apparaît que l'état de la microhomogénéité du système influe considérablement sur l'état des fluctuations dans le régime critique d'interactions au voisinage des transitions de phase. En effet, en fonction de la stoechiométrie X et pour une température de $T_0=130\text{K}$, nous avons observé que le régime d'interactions relatif au cadre universel du "champ moyen" dévie vers celui relatif à l'universalité du modèle tridimensionnel d'Ising.

La confrontation des analyses et des interprétations des spectres de diffusion Raman sur les composés PZT-95/5 non dopé, PLZT-1/95/5 et PZTN-95/5/1, nous a permis de présenter deux catégories d'informations:

- Informations spectroscopiques relativement aux différentes phases (différentes symétries) à partir desquelles on obtient l'identification et l'assignation des modes de vibrations.
- Informations sur des modes qui sont absents dans l'une ou l'autre phase; Elles donnent des renseignements sur les corrélations entre les transitions de phase et la distribution des ions A et B de la pérovskite, en fonction de la nature de l'élément dopant (masse, et rayon

ionique) et de sa concentration dans le système. Ainsi nous avons conclu que les ions Nb (Ti) concernent la phase antiferroélectrique métastable du composé PZT-95/5 en induisant une phase ferroélectrique basse température (FE_{BT}) tandis que les ions La concernent la phase ferroélectrique intermédiaire métastable de ce composé en la transformant en une nouvelle phase intermédiaire ferroélectrique.

La double transition que subit le système PZT-95/5 dopé à 1% de Nb, sous l'influence de la substitution, puis de la température est équivalente de point de vue spectroscopique à la simple transition que subit le système PZT-95/5 non dopé sous l'effet de la température. Grâce à cette équivalence nous avons une confirmation du doublement de la maille élémentaire résultant de la transition FE_{BT} - FE_{HT} , dont l'authenticité était restée sujette à question.

Dans le système PLZT, nous avons identifié, pour la première fois, les modes de vibration dits "mode antiferroélectrique" et "mode ferroélectrique" prédits par la théorie de Cochran. Ces modes ont été corrélés par certains auteurs, respectivement, à la transition AFE-PE et au comportement de la constante diélectrique.

La phase ferroélectrique intermédiaire dans ces systèmes est caractérisée par l'apparition de la polarisation spontanée. Au chapitre 5 nous avons tenté de relier le comportement de la constante diélectrique, dans cette phase, aux fluctuations de cette polarisation spontanée. Aux très hautes températures ($T > T_C$) nous avons corrélié les données Raman au modèle relatif à la dépolarisation des domaines ferroélectriques et au processus d'écrantage de ces domaines par des charges d'espace et d'électrons, ainsi qu'aux fluctuations de la polarisation de concentration qu'elles en résultent.

En résumé, les principales contributions apportées par le présent travail sont :

◆ **La caractérisation d'une transition ordre-désordre à basse température pour le composé PZT-95/5 dopé ou non pour la première fois. Cette transition est liée à la longueur de chaîne de corrélation des vibrations des ions plomb autour de leur position d'équilibre. Ce processus est activé thermiquement, son énergie d'activation de 0.05 eV étant de l'ordre d'énergie thermique kT .**

◆ **La preuve que la présence des ions Nb se manifeste en affectant la phase antiferroélectrique initiale du matériau. Malgré la différence de valence et la différence de masse, son rôle est analogue à celui d'une augmentation de la teneur en ions Ti du fait que ces deux ions ont des rayons ioniques voisins.**

♦ La preuve que la présence des ions La, qui se manifeste à plus hautes températures dans la phase ferroélectrique, est plus complexe. Cette phase est caractérisée par l'apparition de deux modes observés pour la première fois.

♦ L'étude du PLZT en fonction de la température et de la concentration en ions La, sur la base de la spectroscopie Raman et des mesures diélectriques, a permis de compléter le diagramme de phase de ce système.

♦ La preuve que dans la phase ferroélectrique le paramètre d'ordre est la polarisation spontanée, dont les fluctuations sont responsables des relaxations diélectriques traduites par l'apparition et l'évolution d'un pic central. Pour les températures au-dessus du point de Curie le processus des relaxations est thermiquement activé, l'énergie d'activation est de 0.7 eV.

ANNEXE-I-

Dans les solides, les phonons sont bien décrits dans l'approximation quasi-harmonique. D'une manière générale, l'intensité Raman diffusée par un cristal est donnée par:

$$I(\omega) = [n(\omega) + 1] \text{Im}\chi(\omega)$$

où $n(\omega)$ est le facteur de population de phonons de Bose-Einstein et $\chi(\omega) \propto [\omega^2 - \omega_0^2 - i\gamma_0\omega]^{-1}$ la réponse globale du cristal.

Dans le but d'étudier l'évolution en température de l'intensité Raman diffusée, on utilise la fonction réponse (modèle de l'oscillateur amorti) donnée par K.A Müller (1981):

$$\frac{S_j v_j^2 \gamma_j}{(v_j^2 - v^2)^2 + \gamma_j^2 v^2} = \frac{S_j v_j^2 \gamma_j}{(v_j^2 - v_{j,\max}^2)^2 + \gamma_j^2 \left(v_j^2 - \frac{\gamma_j^2}{4} \right)}$$

avec $v_{j,\max}^2 = v_j^2 - \frac{\gamma_j^2}{2}$

où $-S_j$ intensité (force de l'oscillateur).

$-\gamma_j$ amortissement.

$-v_j$ fréquence quasi-harmonique.

Qu'on écrit sous la forme $\frac{a_0^O}{1 + \left(\frac{x^2 - (a_1^O)^2}{(a_2^O)^2} \right)^2}$ (1) O signifie oscillateur

avec les relations suivantes:

$$a_0^O = \frac{S_j \gamma_j^2}{\gamma_j \left(v_j^2 - \frac{\gamma_j^2}{4} \right)}; \quad (a_1^O)^2 = v_{j,\max}^2; \quad (a_2^O)^2 = \gamma_j \sqrt{v_j^2 - \frac{\gamma_j^2}{4}}$$

Le programme du fit utilisé est "moindres carrés non linéaire" type Marquart-Levenberg, la procédure d'ajustement est réalisée en assimilant les pics Raman à des fonctions de Lorentz:

$$\frac{a_0^L}{1 + \left(\frac{X - a_1^L}{a_2^L} \right)^2}$$
 (2) L signifie Lorentzienne

où a_0 est l'amplitude du pic, a_1 son centre et a_2 sa largeur à mi hauteur.

En comparant le profil des fonctions (1) et (2) on a:

$$1) a_o^L = a_o^O = \frac{S_j \gamma_j^2}{\gamma_j \left(v_j^2 - \frac{\gamma_j^2}{4} \right)}$$

$$2) a_1^L = a_1^O = v_{j,\max}$$

$$3) \text{Même largeur à mi hauteur : } \Delta x_{1/2}^L = \Delta x_{1/2}^O$$

$$\frac{a_o^L}{1 + \left(\frac{x - a_1^L}{a_2^L} \right)^2} = \frac{a_o^L}{2} \quad \Rightarrow \quad x^L = \pm a_2^L + a_1^L$$

$$\frac{a_o^O}{1 + \left(\frac{x^2 - (a_1^O)^2}{(a_2^O)^2} \right)^2} = \frac{a_o^O}{2} \quad \Rightarrow \quad x^O = \left(\pm (a_2^O)^2 + (a_1^O)^2 \right)^{1/2}$$

$$x^L = \pm a_2^L + a_1^L \quad \text{et} \quad x^O = a_1^O \pm \frac{(a_2^O)^2}{2a_1^O} \quad \text{si} \quad a_2^O \ll a_1^O$$

$$\Delta x_{1/2}^L = \Delta x_{1/2}^O \quad \Rightarrow \quad x^L = x^O \quad \Rightarrow \quad (a_2^O)^2 = 2a_1^L a_2^L$$

D'où les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \gamma_j^2 &= 2 \left[a_1^L \sqrt{(a_1^L)^2 + 4(a_2^L)^2} - (a_1^L)^2 \right] \\ v_j^2 &= a_1^L \sqrt{(a_1^L)^2 + 4(a_2^L)^2} \\ \gamma_j v_j^2 S_j &= 4 a_o^L (a_1^L)^2 (a_2^L)^2 \end{aligned}$$

A partir des paramètres résultats du fit en Lorentzienne on peut par correspondance obtenir les paramètres des modes dans le modèle de l'oscillateur harmonique amorti.

ANNEXE-II-

Diffusion Raman due aux fluctuations de la polarisation du réseau*

Dans la limite classique où $h\omega_0 \ll kT$, la diffusion Raman du premier ordre d'un mode transverse optique pour les ferroélectriques peut être décrite en termes de fluctuations de la polarisation spontanée du réseau cristallin.

La polarisation optique spontanée $m(t)$ générée dans le cristal par une excitation laser est représentée par

$$m(t) \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q(t) E_1 \cos \omega_1 t \quad (1)$$

où $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ est la variation, au voisinage de la température d'équilibre, de la polarisabilité électronique par rapport à la coordonnée normale q . E_1 et ω_1 sont, respectivement l'amplitude du champ du laser et sa fréquence.

Il est commode de supposer que la valeur instantanée de la coordonnée $q(t)$ du mode transverse optique normale est proportionnelle à la fluctuation de la polarisation du réseau $p(t)$ quand

$$p(t) = \frac{e^* q(t)}{v}$$

où e^* est une charge effective et v le volume de la cellule élémentaire.

On peut calculer l'intensité Raman diffusée par unité de fréquence $\frac{dI_d}{d\omega}$ en prenant la transformée de Fourier de l'équation (1), on obtient

$$\frac{dI_d}{d\omega} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2 \langle P^2(\omega_0) \rangle \quad (2)$$

où ω_0 est la fréquence du mode normal, $\langle P^2(\omega_0) \rangle$ représente la densité spectrale due aux fluctuations de la polarisation du réseau et $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \propto P_s$, P_s étant la polarisation spontanée.

Pour l'équilibre thermodynamique à la température T , le théorème de Nyquist implique que la densité spectrale due aux fluctuations du courant de polarisation s'écrit:

$$\langle I^2(\omega) \rangle = 4kT \Re G(\omega) \quad (3)$$

avec $G(\omega) = i\omega \epsilon(\omega) \frac{A}{l}$, la conductivité complexe à la fréquence ω et $\epsilon(\omega)$ est la constante diélectrique complexe, A et l sont, respectivement, l'aire de la section efficace, et la longueur du cristal.

En notant que:

$$\langle I^2(\omega) \rangle = \omega^2 A^2 \langle P^2(\omega) \rangle \quad (4)$$

avec $V=Al$ le volume, en substituant l'équation (4) dans l'équation (3) il vient

$$\langle P^2(\omega) \rangle = \frac{4kT}{V} \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega} \quad (5).$$

En combinant l'équation (5) avec la relation (2) on obtient

$$\frac{dI_d}{d\omega} \propto kT P_S^2 \left(\frac{\epsilon''(\omega_0)}{\omega_0} \right) \quad (6).$$

En utilisant l'intégrale d'inversion Kramers-Krönig $\epsilon'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$ dans l'équation

(6) on obtient l'intensité intégrée de diffusion Raman totale:

$$I_d(\omega) \propto \frac{kT}{\omega_0^2} P_S^2$$

* Extrait de l'article par DiDominico et Wemple (1968).

- Axe J.D., Harada J., et Shirane G.,
Phys.Rev. B, **1**[3], p 1227 (1970).
- Abrahams S.C, Kurtz S.K et Jamieson P.B.,
Phys.Rev., **172**, p 551 (1968).
- Barrett H.M.,
J.App.Phys., **33**, p1606 (1962).
- Bäuerle D., et Pinczuk A.,
Solid State Comm., **19**, p1169 (1971).
- Bäuerle D., Holzapfel W.B., Pinczuk A., et Yacoby Y.,
Phys.Stat.Sol. (b), **83**, p 99 (1977).
- Bell M.I., Kim K.H., et Elam W.T.,
Ferroelectrics, **120**, p103 (1991).
- Benguigui L.,
Compt.Rend., **267**, p 928 (1968).
- Benguigui L. et Hervet H.,
Can.J.Phys., **47**, p 2439 (1969).
- Benguigui L.,
J.Solid.State.Chemistry, **3** p 381 (1971).
- Berlincourt D., Krueger H.A., et Jaffe B.,
J.Phys.Chem.Solids., **25**, p 659 (1964).
- Bleombergen, Purcell, et Pound,
Phys.Rev., **73**, p 679 (1948).
- Bogosova Y.A., Kupriyanov M., et Konstantinov G.,
Ferroelectrics, **126**, p 16 (1992).
- Brya W.J.,
Phys.Rev.Letters., **26** [18], p 1114 (1971).
- Burggraaf A.J., et Stenger C.G.F.,
Ferroelectrics, **20**, p 185 (1978).
- Burns G. et Dacol F.H.,
Phys.Rev., **28** [5], p 2527 (1983).
- Burns G., et Dacol F.H.,
Solid State Comm., **42**, p 9 (1982).
- Burns G., et Dacol F.H.,
Solid State Comm., **58** [9], p 657 (1986).
- Burns G., et Scott B.A.,
Phys.Rev.Letters., **25**, p 1191 (1970).

Burns G., et Scott B.A.,
Phys.Rev.Letters., 25, p 167 (1970).

Burns G., et Scott B.A.,
Solid State Comm, 13, p 417 (1973).

Bruce A.D., Taylor W., et Murray A.F.,
J.Phys.C: Solid State Phys., 13, p 483 (1980).

Carl. K. et Geisen. K.,
Proc.IEEE, 61 [7], p 967 (1973).

Carabatos-Nédelec C., El-Harrad I., Handerek J., Bréhat F., et Wyncke B.,
Ferroelectrics, 125, p 483 (1992).

Chang Y.J.,
Aplied Physics A, 29, p 237 (1982).

Clarke R. et Glaser A.M.,
J. Phys.C: Solid.Stat.Comm., 19, p1169 (1971).

Clarke R., Glazer A.M., Ainger F.M, Appleby D., Poole N.J. et Porter S.G.,
Ferroelectrics, 11, p 359 (1976).

Clarke R. et Whatmore R.W.,
J. Cryst. Growth., 33, p525 (1976).

Cochran W.,
Adv.Phys., 10, p 401 (1961).

Cochran W.,
Adv.Phys., 9, p 387 (1960).

Cochran W.,
Phys.Rev.Letters., 3, p 412 (1959).

Cross L.E.,
Ferroelectrics, 76, p 241 (1987).

De Bretteville A.,
Phys.Rev., 94, p 1125 (1954).

Devonshire A.F.,
Phil.Mag., 40, p 1040 (1971).

DiDomenico M., Jr., Wemple S.H., Porto S.P.S., et Bauman R.P.,
Phys.Rev., 174, p 522 (1968).

DiDominico M. et Wemple S.H., "*Light scattering in solids*",
édit Balkanski, Flammarion, Paris 1971.

Dorner B., "*Structural Phase Transitions I*",
Topics in Current Physics, pp 93-130, édit. par Müller K.A., et Thomas H.,
Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981.

- Dultz W.,
J.Chem.Phys., **65** [7], p 2812 (1976).
- Dultz W. et Ihlefeld H.,
J.Chem.Phys., **58**[8], p 3365 (1973).
- Dungan R.H., Barnett H.M., et Stark A.H.,
J.Am.Ceram.Soc., **45**, p 382 (1962).
- El-Harrad I., Carabatos-Nédelec C., Handerek J., Ujma Z, et Dmytrow D.
Journal of Raman spectroscopy, sous presse (1993).
- Fateley W.G., McDevitt N., et Bentley F.F.,
Applied Spectro., **25** [2], p (1971).
- Fritsberg V.J. et Sternberg A.R.,
Ferroelectric Phase Transitions, Latvian State Univers., Riga, p 43 (1978)
- Fritz I.J. et Keck J.D.,
J.Phys.Chem.Solids, **39**, p 1163 (1978).
- Fushimi S., et Takeda T.,
J.Am.Ceram.Soc., **50**, P 129 (1967).
- Gerson R., et Jaffe H.,
J.Phys.Chem.Solids, **24**, p 979 (1963).
- Gervais F., " *Infrared and Millimeter Waves* ", Vol VIII,
édit. par K.J. Button, New York: Academic Press, Chap 7 (1983).
- Glazer A.M.,
Acta Cryst. B, **28**, p 3324 (1972).
- Glazer A.M., Mabud S.A. et Clarke R.,
Acta Cryst., **B34**, p1060 (1978).
- Gundel H., Handerek J., et Riege H.,
J.Appl.Phys., **69**[2], p 975 (1991).
- Haertling G.H. et Land C.E.,
J.Am.Ceram.Soc., **54**, p 1 (1971).
- Haertling G.H., " *Piezoelectric and Electrooptic Ceramics* ",
Ceramic Materials for Electronic, édit. par R.C. Buchanan,
New York, Basel, Hong Kong (1991).
- Haertling G.H.,
Ferroelectrics., **75**, p 25 (1987).
- Halemane T.R., Haun H.J., Cross L.E., et Newnham R.E.,
Ferroelectrics, **62**, p 149 (1985).
- Handerek J. et al,
Ferroelectrics, **81**, p 253 (1988).

Handerek J. et Roleder K.,
Ferroelectrics, (1987).

Handerek J., Ujma Z., Carabatos-Nédelec C., Dmytrow D. et El-Harrad I.,
Proceeding ISAF 92.

Handerek J., Ujma Z., Carabatos-Nédelec C., Kugel G.E., Dmytrow D. et El-Harrad I.,
J.Appl.Phys., 73, p 1 (1993).

Handerek J.Kwapulinski J, Pavowelszyk M, et Ujma Z,
Phase Transition, 6, p 35 (1985).

Handerek J.Kwapulinski J, Ujma Z, et Roleder K,
EMF6 Conference (1988).

Haun H.J., Halemane T.R., Newnham R.E., et Cross L.E.,
Japan.J.Appl.Phys., 24, p 209 (1985).

Heller P. et Benedek G.B,
Phys.Rev.Letters, 8, p 428 (1962).

Hench L.L. et West J.K. "*Principles of electronic Ceramics*",
édit par John Wiley and Sons, New York, 1990.

Hennings D. et Hardtl K.H.,
Phys.Stat.Soli., A3, p 465 (1970).

Hikada T. et Oka K.,
Ferroelectrics, 108, p 171 (1990).

Hiremath B.V., Kingon A.I., et Biggers J.V.,
J.Am.Ceram.Soc., 66 [11], p 790 (1983).

Holman R.L.,
PhD thesis, Univ. of. Calif. Berklay, 1972 (LBL-880).

Holman. R.L.,
J.Vac.Soc.Technol., 11, p 434 (1974).

Ikeda T.,
Japan.J.Appl.Phys., 3, p 493 (1964).

Ikeda T., Tanaka Y., Ayakawa T. et Noake H.,
Japan. J.Appl.Phys., 3, p 10 (1964).

Jaffe B., Cook W.R., Jr., et Jaffe H., "*Piezoelectric Ceramics*",
Academic Press New York, 1971.

Jasperse J.R., Kahana, Plendl J.N., et Mitra S.S.,
Phys. Rev., 144, p 526 (1966).

Jona F., Shirane G., Mazzi F., et Pepinsky R.,
Phys.Rev., 105 [3], p 849 (1957).

- Kadanoff L.P., Gotze W., Hamblen D., Hecht R., Lewis E.A.S., Palcciavskas V.V., Rayl M., Asprus D., et Kane J.,
Rev.Mod.Phys., **39**, p 395 (1967).
- Keve E.T., et Anis A.D.,
Ferroelectrics, **5**, p 77 (1973).
- Kulsar F.,
J.Am.Ceram.Soc., **42**, p 7 (1959).
- Kupriyanov M. et Kogan V.,
Ferroelectrics, **124**, p 213 (1991).
- Kupriyanov M.F., Turik A.V., Kogan V.A., Zaitsev S.M. et Zhestkov V.F.,
Sov.Phys.Crystallogr., **29** [4], p 470 (1984).
- Kupriyanov M.F., Turik A.V., Zaitsev S.M. et Fesnko E.G.,
Phase Transitions, **4**, p 65 (1983).
- Landolt-Börnstein, "*Ferro- and Antiferroelectric substances*",
groupe III, volume 9, édit K.H Hellwege et A.M Hellewege, NY 1975.
- Leveque G.,
J.Phys., **C10**, p 4877 (1977).
- Lurio A. et Burns G.,
J.Appl. Phys., **45** [5], p 1986 (1974).
- Mani K.K., et Shringi S.N.,
Phys.Stat. Sol. (b), **44**, p K49 (1971).
- Matsuo Y., et Sasaki H.,
J.Am.Ceram.Soc., **48** [6], p 289 (1965).
- Megaw H.,
Acta Cryst., **A24**, p 583 (1968).
- Megaw H., et Darlington C.N.W.,
Acta Cryst., **A31**, p 161 (1975).
- Megaw H.D.,
Proc.Phys. Soc., **58**, p133 (1946).
- Meitzler A.H., et O'Bryan H.M.,
IEEE, **61** [7], p 959 (1973).
- Michel C., Moreau J.M., Achenbach G.D., Gerson R., et Janes W.J.,
Solid.State.Comm., **7**, p 865 (1969).
- Minkiewicz V.J., et Shirane G.,
Bull. Am.Phys.Soc, **13**, p 1376 (1968).
- Moreau J.M., Michel C., et Janes W.J.,
Acta Cryst., **B26**, p 1425 (1970).

Müller K.A., "*Nonlinear Phenomena at phase Transition and Instabilities*",
édit. par Riste T., Plenum Press, New York, 1981.

Müller K.A., Luspín Y., Servoin J.L., et Gervais F.,
J.Phys. - lettres, **43**, L-542 (1982).

Pasto A.E., et Condrate R.A., Sr.,
J.Am.Ceram.Soc., **56** [8], p 436 (1973).

Perry C.H.,
J.Appl.Phys.Suppl, **4**, p 564 (1964).

Perry C.H., McCarthy D.J., et Rupprecht G.,
Phys.Rev., **138** [5A], p 1537 (1965).

Piriou B.,
Thèse de Doctorat d'état, Université de Paris, 1968.

Pitzius et al,
Ferroélectrics, **106**, p155 (1990).

Randall C., Barber D., Whatmore W. et Groves P.,
Ferroelectrics, **76**, p 311 (1987).

Riste T., Samuelsen E.J., Otnes K. et Feder J.,
Solid State Comm., **9**, p 1455 (1971).

Roberts S.,
Phys.Rev., **83**, p 1078 (1951).

Roleder K., Kugel G.E., Fontana M.D., Handerek J., Lahlou S. et Carabatos-Nédelec C.,
J.Phys: Condens.Matter., **1**, p 2257 (1989).

Rousseau M.,
J.Phys.-lettres, **40**, p L439 (1979).

Samara G.A.,
Phys. Rev. B, **1** [9], p 3777 (1970).

Sawagushi E. et Jaffe B.,
J.Phys.Soc.Japan., **8**, p 615 (1953).

Sawagushi E. et Kitaka T.,
J.Phys.Soc.Japan., **7**, p 336 (1952).

Sawagushi E.,
J.Phys.Soc.Japan., **7**, p 110 (1952).

Sawagushi E.,
J.Phys.Soc.Japan., **8**, p 615 (1953).

Sawagushi E., Maniwa, et Hoshino S.,
Phys.Rev., **83**, p 1078 (1951).

- Sawagushi E., Shiozaki Y., Fujishita H. et Tanaka M.,
J.Phys.Soc.Japan., **49** (supp B), p 191 (1980).
- Scott J.F., "*Light scattering in solids*",
édit Balkanski, Flammarion, Chap 15, p 115, Paris 1971.
- Shannon R.D., et Prewitt C.T.,
Acta Cryst., **B25**, p 925 (1969).
- Shannon R.D., et Prewitt C.T.,
Acta Cryst., **B26**, p 1046 (1970).
- Shirane G. et Takeda A.,
J.Phys.Soc.Japan., **7**[1], p 5 (1952) .
- Shirane G., et Hoshino S.,
Acta Cryst., **7**, p 203 (1954).
- Shirane G., et Yamada Y.,
Phys.Rev., **177**, p 858 (1969).
- Shirane G., et Pepinsky,
Phys.Rev., **91**, p 912 (1953) .
- Shirane G., Sawagushi E., et Takagi,
Phys.Rev., **84**, p 476 (1951).
- Shirane G., Suzuki K., et Takeda A.,
J.Phys.Soc.Japan., **7**[1], p 12 (1952) .
- Shirane G., et Suzuki K.,
J.Phys.Soc.Jpn., **7**, p 333 (1952).
- Slichter C.P., "*Principles of Magnetic Resonance*", chap 5,
Harper and Row, New York, 1963.
- Smonlenskii G.A., et Pasyukov V.,
Doklady.Akad.Nauk.SSSR, **79**, p 451 (1951).
- Smonlenskii G.A.,
Zhur.Tekh.Fiz., **20**, p 137 (1950).
- Srivastava G.P., "*The physics of phonons*",
édit. par A. Hilger, chap 4, p114, New York 1990.
- Sudhama C., Kim J., Lee L., Chikarmane V., Shepherd W., et Myers E.D.,
J.Vac.Sci.Technol. B, **11**, p 4 (1993).
- Tennery V.J.,
Journal of the electrochemical society, **112** [11], p 1117 (1965).
- Tornberg N.E, et Percy C.H.,
J.Chem.Phys, **53**, p 2946 (1970).

- Tsuzuki K.,
Japan.J.Appl.Phys., **24** (Suppl.), p 126 (1985).
- Ueda R. et Shirane G.,
J.Phys.Soc.Japan., **6**, p 209 (1951).
- Wemple S.H., et DiDomenico M., Jr., "*Fluctuation phenomena in solids*",
R.E Burgess édit. par Academic Press, New York, 1965.
- Wentz J.L. et Kennedy L.Z.,
J.Appl.Phys., **35**(6), p 1767 (1964).
- Whatmore R.W., Clarke R., et Glaser A.M.,
J.Phys.C: Solid state Physics.,**11**, p 3089, (1978).
- Wójcik K., Blaszcak j., et Handerek J.,
Ferroelectrics, **70**, p 39 (1986).
- Wu L. et al,
Ferroelectrics, **81**, p 253 (1988).
- Wyncke B., Strimer P., El Sherif M., Bréhat F. et Jacquot C.,
Revue. Phys.Appl. **18**, p355 (1983).
- Yamada Y., Shirane G., et Linz A.,
Phys.Rev., **177**, p 848 (1969).
- Yokosuka M., et Marutake M.,
Japan.J.Appl.Phys., **25**, p 981 (1986).
- Zavadsky E.A. et Istchuk V.M., "*Metastable States in Ferroelectrics*",
Naukova Dumka, Kiev, p 255, 1987.
- Zelezny V., Simon P., Gervais F., et Kala T.,
Mat.Res.Bull., **22**, p 1695 (1987).