



Etude des anomalies paraelectriques quantiques de perovskites derivees de KTaO_3

Emmanuel Farhi

► To cite this version:

Emmanuel Farhi. Etude des anomalies paraelectriques quantiques de perovskites derivees de KTaO_3 . Matière Condensée [cond-mat]. Migration - université en cours d'affectation, 1998. Français. NNT : . tel-00003038v1

HAL Id: tel-00003038

<https://theses.hal.science/tel-00003038v1>

Submitted on 20 Jun 2003 (v1), last revised 20 Oct 2003 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

– SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC –

THESE

présentée à l'Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

Spécialité: Milieux Denses et Matériaux
Formation Doctorale: Polymères, Interfaces, Etats Amorphes
Ecole Doctorale: Matière Condensée

**Etude des anomalies paraélectriques quantiques
de perovskites dérivées de KTaO_3**

par Emmanuel FARHI

Soutenue le 14 Décembre 1998 devant le Jury composé de :

MM.

H. Beck	Professeur, Université de Neuchâtel	Président-Rapporteur
E. Courtens	Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse
R. Currat	Directeur de Recherche, ILL, Grenoble	Rapporteur
B. Salce	Ingénieur CEA, CENG, Grenoble	Examineur
A.K. Tagantsev	Professeur, EPFL, Lausanne	Examineur

Et voilà, une aventure de trois ans, sous le soleil de Montpellier, prend fin. Mais le travail présenté dans ce manuscrit n'aurait certainement pas été possible sans l'aide matérielle ou morale de nombreuses personnes. C'est dans cet esprit que je leur rends hommage ici...

Tout d'abord, il faut remercier chaleureusement Eric Courtens. N'est-ce pas toi qui m'as proposé ce sujet captivant ? Ajouté à la région Montpelliéraine, il était difficile de résister ! Certes, les débuts ont été mouvementés, mais bien vite, avec la collaboration de Sacha Tagantsev sous ton impulsion, un projet de recherche constructif s'est dessiné, bien équilibré entre expériences et théories. Toujours disponible lorsque j'avais besoin de tes conseils avisés, tu m'as calmement accompagné en suivant mes espoirs (nombreux) et mes déceptions (inévitables). Trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

L'histoire du Laboratoire des Verres est indéniablement liée à René Vacher, son directeur et 'copain' d'Éric. C'est lui le Grand Manitou, qui rend les recherches poursuivies au Laboratoire possibles, en moyens et en compétences. Et en plus, il a royalement donné son ancien bureau aux thésards !

Sacha, il est indubitable que sans ta participation enthousiaste et chaleureuse, les aspects 'théoriques' de ma thèse ne seraient pas aussi étoffés. Je crois que nous avons fait du bon boulot, ponctué de 'c'est magnifique !' (à prononcer *à la russe*). Un grand merci ! Et plein de choses à faire encore !

C'est à Roland Currat que je dois toutes les données expérimentales présentées dans le troisième chapitre, c'est-à-dire la base de l'approche théorique. Je te remercie vivement pour m'avoir initié aux nombreux pièges et subtilités que cachent les spectromètres 'trois-axes', ainsi que pour les souvenirs de 'bonnes' bières. C'est un grand plaisir de travailler avec toi. Merci aussi d'avoir bien voulu être rapporteur pour ce travail.

Il faut bien sur te remercier, Hans, pour ta contribution à la fois auguste et décontractée, en tant que Président du Jury et Rapporteur. C'est un grand honneur d'avoir eu un des 'spécialistes' du second son pour juger les résultats de ma thèse !

C'est à l'occasion de ma soutenance que Bernard Salce s'est replongé, bien volontiers je pense, et je t'en remercie, dans l'étude de ces matériaux étranges que sont les paraélectriques quantiques. Et merci également pour nous avoir confié le

meilleur échantillon pur que j'ai pu étudier en spectroscopie Brillouin. Maintenant taillé avec de multiples facettes aux reflets colorés, il pourrait faire une belle bague.

Si Bernard Hehlen n'avait pas aiguisé ma curiosité lorsque je visitais le LDV (à l'époque LSMV) en 1995, je n'y serais peut-être pas venu. Les 'bobosses' du titanate de strontium (et du tantalate de potassium), ont été exhumées des profondeurs de l'inconnu par tes soins, sans compter l'incroyable défrichage neutronique (pas de panique). D'ailleurs, tu m'as pris par la main pour ne pas avoir peur lors de mes premiers contacts avec les neutrons et le Sandercock (snif). Avec toi tout est possible : se coiffer le matin à l'aide d'une prise de courant, sauter par mégarde de la tour Eiffel en faisant ses lacets, etc. Tu devais faire partie du jury, mais justement, ce jour-là, tu rencontrais un Pterodactyle en allant acheter du pain. Pas de chance.

Et j'aurais également aimé compter Rémi Jullien dans le jury, tant pour ses qualités scientifiques qu'humaines. Tes hautes responsabilités t'ayant appelé ailleurs ce jour là, je veux ici te remercier, entre autres, pour tes conseils avisés lors de la mise au point des nombreux programmes de calcul et de traitement de données.

C'est bien connu, pour faire des expériences, il faut des échantillons. Je remercie donc ici L.A. Boatner et S. Kapphan pour avoir synthétisé les jolis cristaux que j'ai utilisés. Bernard Delettre les a ensuite transformé en bijoux, par son art de la taille et du polissage, tel un Compagnon Verrier du Moyen-Âge. Il faut aussi remercier chaudement Rémy Vialla, l'Ingénieur du labo, qui m'a soutenu lorsque je tentai furieusement de 'dompter' le Sandercock (Hue!). Et n'oublions pas non plus Guy Larman et André Barthe, qui ont réalisé toutes les pièces dont j'ai eu besoin pour mes expériences, et m'ont incité chaque jour à amener un gâteau à vélo. Merci à A.P. Boyer, B. Mongellaz, H. Phan Duc et J-P. Reboul qui m'ont fourni les liquides cryogéniques à l'UM2, ainsi qu'à Georges Lelogeais, le technicien du froid du labo, et Alain Brochier, technicien d'IN14 à l'ILL. Je voudrais aussi remercier Philippe Boutrouille, l'hyper-technicien de 4F2, et Bernard Hennion, responsable de 4F2 au LLB, même si les études réalisées là-bas n'apparaissent pas dans ce manuscrit. Je suis aussi reconnaissant envers J.C. Rivoal pour avoir développé mon goût de la recherche, et envers J. Bauche, grâce auquel j'ai pu venir à Montpellier après mon DEA.

Ça commence à faire pas mal de remerciements, mais ce n'est pas fini !

J'ai débuté (et fini) cette thèse en même temps que Didier Caprion (*le didou*, merci pour les heures au CNUSC) et David Cavaillé (vive le poulpe Sètois!). À ce moment Magali Benoit ("Luke, je suis ton père. Non!"), puis Romain Thouy (rien à voir avec le Christ de Monfavet) finissait les leurs. Entre temps Evelyne Rat (dite l'araignée, avec sac et chaussures en peau de Schtroumpf), puis Catherine Clementin (la Flamande, avec sac en peau de Casimir) et Ludovic Arzel (vive la brandade de morue Nimoise!) s'engageaient dans ce 'parcours initiatique' qu'est la thèse. Pensons aux nombreux cafés préparés par Maurice Boissier (président du GACC), dégustés au milieu du couloir, parfois dans de grandes discussions avec Claire Levelut (non, tu n'es pas petite, à la fin!) ou Jean-Pierre Bonnet (toujours un peu rebelle)!

Enfin, je voudrais remercier mes parents Robert et Pierrette ("You open the wallet and ... Pôpa!!"), mes grands parents, oncles, cousins *i tutti quanti*, mon 'grand' frère Laurent, mes copains et copines Florence et Jérôme, FX, Corinne, Céline, Olivier, Sabine, Denis, Andrew, Claudia et tous ceux que j'oublie et qui auraient aimé voir leur nom ici, notamment les parents de Galilée sans lesquels vous ne liriez pas ce manuscrit.



The Vikings, of course, knew the importance of stretching before an attack.

Table des matières

Introduction	11
I Transition ferroélectrique et paraélectricité quantique	15
I.1 Stabilité d'un système. Transition de phase. Phonons	16
I.2 Ferroélectricité : une introduction	18
I.3 Le modèle des couches et de la polarisabilité	22
I.4 Paraélectricité quantique	24
I.4.1 La formule de Barrett	25
I.4.2 Origine des effets quantiques	26
I.4.3 Modèles quantiques et calculs <i>ab-initio</i>	26
I.5 Anomalies dans le régime paraélectrique quantique de KTaO_3	28
I.5.1 Un bref historique	29
I.5.2 Spectroscopies	30
I.5.3 Mesures diverses. Ferroélectricité sous pression	34
I.5.4 Les échantillons dopés	35
I.6 Pourquoi cette étude	40
II Spectroscopie Brillouin du KTaO_3 et du $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$	43
II.1 Diffusion de la lumière	44
II.2 Phonons acoustiques en diffusion Brillouin, constantes élastiques et photo-élastiques	48

II.3	Configuration expérimentale	50
II.3.1	Le spectromètre Sandercock	50
II.3.2	Conditions expérimentales et résolution	53
II.3.3	Les échantillons utilisés	56
II.4	Analyse des spectres Brillouin	58
II.4.1	Aspect général des spectres Brillouin. Les différentes contri- butions	59
II.4.2	Ajustements de spectres. Couplage pic central-phonons.	61
II.5	Phonons acoustiques dans KTaO_3 et $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$	65
II.5.1	Largeurs et fréquences des modes acoustiques dans le cristal pur	65
II.5.2	Largeurs et fréquences des modes acoustiques dans le cristal dopé	67
II.5.3	Intensités des modes acoustiques	68
II.6	Pic central large et doublets dans KTaO_3 et $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$	77
II.7	Synthèse	87
III	Diffusion inélastique de neutrons dans KTaO_3	93
III.1	La technique	94
III.2	Le spectromètre 3-axes	96
III.3	Acquisition et traitement des données neutron	98
III.4	Le mode ferroélectrique	102
III.5	Les courbes de dispersion basse énergie	103
III.6	L'anisotropie des nappes de dispersion	108
III.7	L'amortissement des modes	109
III.8	L'intensité des modes	110
III.9	Les nappes de phonons. Paramétrisation de Vaks	112
III.9.1	Le choix de la paramétrisation	113
III.9.2	La paramétrisation harmonique anisotrope de Vaks	114

III.9.3	Le mode critique dans les perovskites. Hamiltonien en symétrie cubique pour les modes de basse fréquence	117
III.9.4	La détermination des paramètres de Vaks	119
III.10	Synthèse	124
IV	Processus d'interactions entre phonons évalués par calcul numérique	127
IV.1	Amortissement des phonons. Cristal anharmonique	128
IV.1.1	Interactions multiphonons	129
IV.1.2	Méthode de calcul. Domaine de validité	133
IV.1.3	Diffusion par les défauts cristallins	135
IV.1.4	Résultats numériques	136
IV.2	Le second son	143
IV.2.1	De quoi s'agit-il?	143
IV.2.2	Le principe du calcul	145
IV.2.3	Calcul de la vitesse du second son	147
IV.2.4	L'anisotropie en intensité du second son	150
IV.2.5	Pourquoi le doublet (DB) n'est pas nécessairement associable au second son	153
IV.3	Diffusion de lumière par différence de deux phonons	154
IV.3.1	Diffusion Brillouin à un et deux phonons	155
IV.3.2	Fluctuations de densité de phonons	158
IV.3.3	Spectre de diffusion Brillouin	161
IV.3.4	Calcul numérique des spectres de diffusion au second ordre . .	163
IV.3.5	Validité du calcul...	170
IV.4	Synthèse	172
Conclusion		173

Annexes	177
A.1 Notations, constantes et paramètres	177
A.2 Fonctions utilisées	178
A.2.1 Lorentzienne	179
A.2.2 Oscillateur harmonique amorti (DHO) ou Fonction de Green .	179
A.3 Courbes 'Brillouin' complémentaires (KTaO_3 dopé Na)	179
Bibliographie	185
Figures et Tables	196
Index	205

Introduction

Tonight we'll dance outside along the sea shore
A quarter moon will paint our shadows on the cold sand
You ask me how can we dance?
Well there is no reason at all.

Mercedes, J. Arthur, RealWorld (1996).

C'est au 17^e siècle que Elie Seignette (1632-1698), pharmacien à La Rochelle, synthétise, pour son frère médecin à Montpellier, un 'sel polychreste' purgatif à partir de tartrate de soude [1]. Ce 'sel de Rochelle' a ensuite été largement étudié. Il est transparent, cristallin, soluble dans l'eau, réagit à la chaleur (pyroélectricité, D. Brewster, 1824), aux forces (piezoélectricité, P. Curie, 1880), et est très sensible aux champs électriques (diélectriques, F. Pockels, 1893). La conjugaison de ces propriétés font qu'on lui attribue un comportement 'erratique' jusqu'en 1920, bien qu'il soit alors déjà utilisé pour ses propriétés piezoélectriques (sonar, briquets,...). Par analogie avec les matériaux ferromagnétiques, P. Debye et E. Schrödinger spéculent en 1912 que des solides peuvent présenter une polarisation diélectrique permanente en dessous d'une température critique, ce qui implique entre autres des comportements en boucles d'hystérésis. Il faut attendre 1920 pour que J. Valasek mette expérimentalement en évidence les propriétés ferroélectriques du sel de Rochelle. Depuis, de nombreux matériaux ferroélectriques ont été découverts, dont les plus étudiés, encore aujourd'hui, sont par exemple KH_2PO_4 (KDP), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, et BaTiO_3 . Ce sont des cristaux. Les applications des matériaux ferroélectriques, qui incluent les matériaux piezoélectriques et pyroélectriques, concernent de nombreux appareils

mettant en jeu des forces et pressions, températures, ou tensions électriques. Vous et moi les utilisons tous les jours (ou presque).



FIG. 0.1 – Boîte de ‘sels polychrestes’ qu’utilisait Mme Seignette lorsqu’elle se sentait défaillir [1].

Les propriétés de ces matériaux changent avec la température, et de façon générale avec l’application de contraintes extérieures. Il a ainsi été possible de construire des diagrammes de phase décrivant leurs différents états. L’étude théorique des transitions de phases et des propriétés dynamiques et thermodynamiques des cristaux se place dans le cadre de la physique du solide, qui a été développée à partir du début du siècle.

Le tantalate de potassium KTaO_3 a une structure cristalline perovskite (de formule générale ABX_3 , par exemple BaTiO_3). Comme le titanate de strontium SrTiO_3 , de même structure, il *devrait* devenir ferroélectrique en dessous d’une certaine température, c’est à dire qu’il présente, à basse température, tous les signes précurseurs d’une transition ferroélectrique, mais que celle-ci ne survient pas. Il reste paraélectrique. Ces deux cristaux ont cependant été largement étudiés, et ont contribué, avec BaTiO_3 , à l’élaboration des modèles théoriques actuels décrivant la

ferroélectricité dans les perovskites. Classiquement, la ferroélectricité de ces composés est décrite par le déplacement des atomes lourds par rapport au reste de la maille cristalline. Ce déplacement est relié à un mode de vibration particulier, appelé mode ferroélectrique [7]. Schématiquement, l'énergie associée à ce mode décroît jusqu'à s'annuler à la transition. A ce moment, toutes les mailles du cristal peuvent se polariser dans le même sens (ou en domaines alternés), car cela ne requiert plus d'énergie. Lorsque le mode ferroélectrique est d'énergie faible, juste avant la transition, on dit qu'il devient 'mou'.

Dans KTaO_3 et SrTiO_3 , l'énergie du mode mou ferroélectrique ne s'annule jamais. On considère habituellement, bien que cette interprétation soit discutable, que ce comportement est attribué à des fluctuations d'origine quantique, qui 'agitent' les cristaux, et empêchent l'instauration de la phase ferroélectrique, nécessitant l'organisation des dipôles en amas macroscopiques électriquement polarisés. Ces matériaux ont donc reçu le nom de 'paraélectriques quantiques'. L'application d'une pression uniaxiale ou le dopage favorisent cependant la transition ferroélectrique. L'ensemble des mesures expérimentales les concernant présente un grand nombre d'anomalies 'légères' à basse température, sans pour autant que chacune d'entre elles puisse être attribuée à une quelconque transition de phase. En 1991, Müller, Berlinger et Tosatti [63] attribuent une de ces anomalies dans SrTiO_3 , observée par résonance paramagnétique électronique (RPE), à une possible 'transition vers un *nouvel état quantique*', alors comparé à la superfluidité de l'hélium. L'intérêt pour ces matériaux est ainsi relancé.

Pendant la préparation de son Doctorat, B. Hehlen étudie des cristaux paraélectriques quantiques par spectroscopie inélastique de neutrons, et par spectroscopie Brillouin. Il complète les mesures de Axe *et al.* [77] (1970), quant à l'existence d'un couplage marqué apparaissant entre le mode mou et les modes de vibration transverses acoustiques à basse température dans SrTiO_3 . Mais surtout, il met en évidence, dans SrTiO_3 et KTaO_3 , une nouvelle excitation, qui n'est pas une vibration 'normale' de la maille cristalline, se propageant avec une vitesse d'environ 1100 m/s et des vecteurs d'onde faibles (centre de la zone de Brillouin) en dessous d'environ 40 K. De plus, ce 'doublet' Brillouin s'ajoute, sur les spectres, à un pic central large dont l'origine n'est pas clairement établie, et qui est présent sur un grand domaine de températures [97]. L'examen des résultats amène finalement B. Hehlen à attribuer

qualitativement le doublet au *second son*, la propagation ondulatoire de la chaleur, dont Gurevich et Tagantsev [183] (1988) avaient prédit la possibilité d'observation dans ces cristaux.

C'est donc dans cette atmosphère propre à la sensation d'avoir approché la découverte capitale, que j'ai débuté mon travail de thèse avec B. Hehlen et E. Courtens. Des mots compliqués et mystérieux : une ferroélectricité inachevée ? une nouvelle phase quantique ? du second son ? et ce pic central étrange... L'inconnu semblait prometteur, et plein de surprises.

La première partie de ce manuscrit a pour but de présenter succinctement la ferroélectricité et de rappeler au lecteur les bases théoriques qui lui seront parfois nécessaires durant la suite de cette étude. Puis le cas particulier des paraélectriques quantiques sera abordé, avec un aperçu des théories spécifiques à ces matériaux, et une revue des principaux résultats expérimentaux centrée sur KTaO_3 (et dans une moindre mesure ses dérivés dopés et SrTiO_3). Enfin, ayant fait le point sur l'état des connaissances concernant l'objet de notre étude, nous détaillerons la démarche expérimentale et théorique que nous avons adoptée (section I.6). La partie expérimentale de notre étude a permis de caractériser, par spectroscopie Brillouin (chapitre II) ou neutronique (chapitre III), les anomalies dont nous avons déjà succinctement parlé. Une paramétrisation des modes de vibrations de KTaO_3 à basse température (section III.9) constitue la base de l'étude théorique exposée dans le dernier chapitre (spécialement IV.3). Nous y analysons quantitativement différents processus pouvant se produire dans les cristaux étudiés, et discutons de leur éventuelle pertinence à rendre compte des observations expérimentales. L'accent sera en particulier mis sur les interactions multiphonons électrostrictives, le second son et la diffusion Brillouin d'ordre deux.

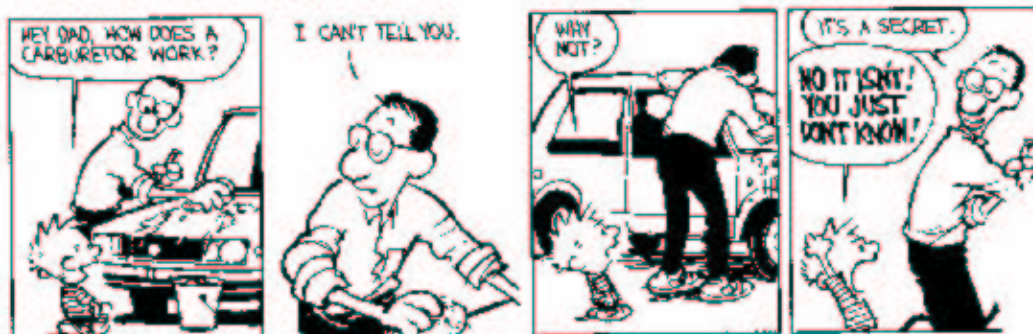
Chapitre I

Transition ferroélectrique et paraélectricité quantique

Je n'écris pas pour une petite élite dont je n'ai cure, ni pour cette entité platonique qu'on surnomme la Masse. Je ne crois pas à ces deux abstractions, chères au démagogue.

J'écris pour moi, pour mes amis et pour adoucir le cours du temps.

Le livre de sable, J.L. Borges (1975).



Chapitre I. Transition ferroélectrique et paraélectricité quantique

Après quelques rappels succincts [2–5], nous présenterons dans un premier temps le phénomène de ferroélectricité dans les matériaux diélectriques [6], ainsi que quelques modèles théoriques décrivant généralement ce comportement. Puis, nous exposerons les particularités des paraélectriques quantiques, tant sur le plan théorique qu'expérimental. Ainsi, le lecteur avisé pourra directement se reporter, s'il le souhaite, à la section I.4, page 24.

I.1 Stabilité d'un système. Transition de phase. Phonons

Considérons un système physique quelconque, par exemple un solide cristallin. On dit que ce solide est dans un état stable si, lorsqu'on perturbe faiblement le système à partir d'un état d'équilibre initial, celui-ci retourne à cet état initial lorsque la perturbation a cessé. Le cristal peut être caractérisé thermodynamiquement par son entropie S , son énergie libre F , son enthalpie libre G et son énergie interne U . L'application du second principe de la thermodynamique entre l'état stable et l'état perturbé conduit au critère de stabilité de Gibbs-Duhem, dans les cas simples :

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \leq 0, \quad (\text{I.1})$$

où p , V et T sont la pression, le volume et la température, respectivement, et $\Delta G \equiv G_{stable} - G_{perturbe}$. Lorsque le système physique soumis à une perturbation devient instable, il peut changer d'état physique afin de satisfaire à nouveau au critère de stabilité. On dit alors qu'il y a *transition de phase*. Dans de nombreux cas cela se traduit par un changement de symétrie du cristal et la variation de certaines grandeurs thermodynamiques. De plus, on peut dire qu'une transition de phase observée lors de l'abaissement de la température va se traduire généralement par un accroissement de l'ordre du système. Afin de caractériser une transition, on lui associe une grandeur thermodynamique, le paramètre d'ordre, qui passe d'une valeur nulle à une valeur non nulle lors de la transition. L'étude des changements de phase

a conduit à une classification en deux catégories :

- *les transitions du premier ordre* sont celles pour lesquelles les potentiels thermodynamiques sont continus à la transition, tandis que certaines de leurs dérivées premières par rapport à des variables d'état de ces potentiels sont discontinues. Les transitions avec chaleur latente font partie de cette catégorie.
- *les transitions du second ordre* sont celles pour lesquelles les potentiels thermodynamiques et leurs dérivées premières sont continus, mais certaines de leurs dérivées secondes s'annulent ou tendent vers l'infini. Le passage d'une phase à l'autre se fait de façon continue. La chaleur latente L d'une telle transition est nulle.

Une transition de phase modifie habituellement les grandeurs thermodynamiques et peut souvent être associée à des anomalies vibrationnelles, notamment la *condensation* d'un mode de vibration dit *critique* comme l'a montré Cochran [7] pour les ferroélectriques. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Enfin, nous rappelons quelques notions élémentaires concernant les phonons. Un phonon caractérise une vibration cristalline, c'est-à-dire une onde se propageant avec une certaine vitesse, une énergie, une polarisation et une direction. Dans un cristal dont la maille comporte n atomes, peuvent exister $3n$ branches de modes *propres*, *i.e.* que toute vibration peut être décomposée sur cette base propre, pour un vecteur d'onde $\vec{q}$ donné. Parmi ces modes on distingue trois branches dites *acoustiques*, ayant une énergie nulle lorsque $\vec{q} = 0$, et $3n - 3$ branches *optiques*, ayant, en général, une énergie plus élevée. La polarisation du mode caractérise la direction du déplacement des atomes au passage de l'onde. En particulier, elle peut être transverse ou longitudinale par rapport à $\vec{q}$. L'étude des phonons se fera essentiellement dans l'espace réciproque, transformée de Fourier spatiale de l'espace réel, particulièrement bien adapté à l'étude des phénomènes périodiques. On parlera donc d'espace réciproque, et à chacun de ses points $\vec{q}$ correspondront des ondes, les quasi-particules phonons, se propageant avec le vecteur d'onde $\vec{q}$. Le réseau réciproque est divisé en zones de Brillouin, et nous nous intéresserons essentiellement à la première de ces zones, où se produisent les interactions normales. Dans le cas d'un réseau cubique simple de côté a , elle est aussi cubique, et s'étend entre $q = -a^*/2$ et $q = +a^*/2$, avec

$a^* = 2\pi/a$. On utilisera ultérieurement la notion de vecteur d'onde réduit, défini par $\xi = q.a/(2\pi)$ exprimé en unité de réseau réduit (*reduced lattice unit* ou 'rlu'). Habituellement, on nomme les points [000], [100], [110] et [111] de la zone de Brillouin respectivement Γ , X, M et R en symétrie cubique. Les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ seront aussi dénommées C_4 , C_2 et C_3 respectivement, d'après leurs axes de symétrie associés.

I.2 Ferroélectricité : une introduction

Les transitions ferroélectrique/paraélectrique peuvent être du premier ou du second ordre. On considère généralement que dans la phase ordonnée basse température¹ apparaît une polarisation électrique permanente en l'absence de champ électrique. Bien que la définition exacte de la polarisation soit plus subtile, comme nous le verrons ci-dessous, on définit habituellement la polarisation comme étant reliée à la différence de position entre le centre de gravité des charges positives et négatives. La direction de polarisation est sensible au champ électrique. De plus l'apparition de cette polarisation ne peut se faire qu'avec une maille cristalline non-centrosymétrique.

Tous les cristaux ferroélectriques sont aussi piezoélectriques : une contrainte mécanique appliquée au cristal change sa polarisation électrique, et réciproquement un champ électrique appliqué au cristal provoque une déformation. Mais il existe des cristaux piezoélectriques non ferroélectriques, comme le quartz- α . Les céramiques PZT, de formule $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, ou le niobate de lithium LiNbO_3 , sont des piezoélectriques courants de la famille des perovskites, de formule ABO_3 (figure I.1). Les matériaux piezoélectriques peuvent être utilisés comme capteurs de contrainte, comme générateurs ou détecteurs d'ultra-sons.

Enfin, lorsque le moment dipolaire ferroélectrique est sensible à la température, mais que la polarisation ne peut être renversée, le cristal est dit pyroélectrique. Les céramiques PLZT, qui sont des PZT dopées au lanthane, et le LiNbO_3 en sont des exemples.

1. sauf dans le cas des transitions *inverses* ou *ré-entrantes* pour lesquelles la phase basse température est moins ordonnée que la phase haute température. Nous appellerons dorénavant 'phase basse température' la phase ordonnée.

Une transformation de phase n'est pas un phénomène abrupt. L'expérience montre qu'il existe souvent des germes précurseurs de la phase basse température au sein de la phase haute température. Ces germes sont localement dans un état d'équilibre métastable. Ils correspondent à des fluctuations ferroélectriques dans une matrice paraélectrique. A l'approche de la transition, lorsque la température diminue, la taille de ces amas, *i.e.* la longueur de corrélation ξ , croît jusqu'à gagner l'ensemble du cristal pour la température de transition T_c dite de Curie-Weiss.

Il existe en fait deux types de transitions ferroélectriques :

- *La transformation ordre-désordre* se produit lorsque le potentiel cristallin, dont les minima définissent les positions stables pour les atomes dans le réseau, est peu modifié lors du changement de phase. Il existe alors des sites bien séparés par des barrières de potentiel ΔE élevées par rapport à l'énergie thermique $k_B T_c$. Dans la phase paraélectrique désordonnée, les atomes se trouvent répartis sur ces sites de façon équiprobable et la polarisation est nulle globalement, tandis qu'à basse température, une partie des atomes adopte le même type de site par un phénomène coopératif, ce qui crée un moment dipolaire ferroélectrique. La dynamique d'un tel système sera caractérisée par une constante de temps courte correspondant aux vibrations des atomes autour de leur site, et une constante de temps longue correspondant aux sauts de relaxation entre sites, *i.e.* à la durée de vie des amas polarisés.
- *La transformation displacive* a lieu lorsque le potentiel cristallin collectif est fortement modifié à la transition. La position des sites atomiques stables est donc déplacée. Dans la phase paraélectrique, il n'existe qu'une seule position stable symétrique, la polarisation est nulle. La dynamique vibrationnelle sera essentiellement caractérisée par la vibration intra-site. Dans la phase ferroélectrique, la barrière de potentiel ΔE séparant les sites stables est faible comparée à $k_B T_c$. Le système sera caractérisé par deux constantes de temps comparables correspondant soit aux sauts entre sites, soit aux vibrations atomiques au sein d'un même site.

La classification effective des différents ferroélectriques par ces deux catégories n'est pas toujours évidente, car en pratique toute transition displacive devient ordre-

désordre suffisamment près de la transition [9]. Ainsi, la plupart des perovskites (figure I.1), telles que BaTiO_3 , ont des comportements mixtes.

Dans le schéma classique de transition pour ces matériaux, présenté par Comes [10], l'ion central B se déplace le long des axes $\langle 111 \rangle$ du pseudo-cube. Lorsque l'on abaisse la température, la maille a successivement 8 positions d'équilibre (phase cubique), puis 4 (phase quadratique), puis 2 (phase orthorombique), avant d'atteindre l'ordre parfait dans la phase rhomboédrique à basse température.

Nous nous intéresserons dorénavant à de tels matériaux.

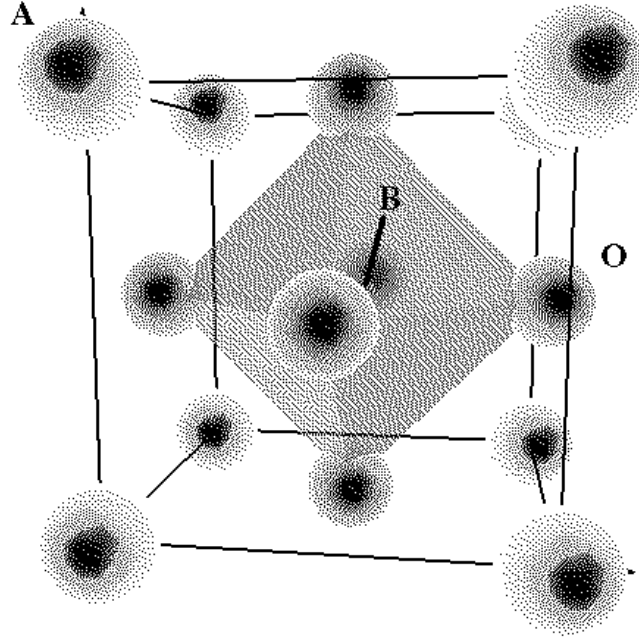


FIG. I.1 – *Représentation schématique de la structure perovskite ABO_3 cubique : l'ion central B est entouré d'une cage octaédrale d'oxygènes. Les ions A sont placés aux coins du cube.*

Enfin, certains matériaux, comme $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, présentent des transitions ferroélectriques pour lesquelles le véritable paramètre d'ordre n'est pas la polarisation. On parlera alors de ferroélectriques impropres.

Quelques définitions

Avant d'exposer quelques modèles permettant de décrire les matériaux ferroélectriques, nous nous proposons d'expliciter quelques notions propres aux matériaux diélectriques.

Soit un atome d'une maille cristalline de volume v soumis à un champ électrique local $\vec{E}^{loc}$. Dans le cadre d'une description simple (voir ci-dessous), le moment dipolaire p induit par ce champ est $\vec{p} = \alpha \vec{E}^{loc}$ où α est la polarisabilité de la maille. Macroscopiquement, on définit la polarisation $\vec{P} = \chi \vec{E}$, où $\vec{E}$ est le champ électrique macroscopique et χ est la susceptibilité diélectrique, *i.e.* la fonction de réponse. La densité de charge associée, qui correspond à une dissymétrie locale de charge électrique, est $\rho = -\text{div } \vec{P}$. La constante diélectrique est $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$. On relie la polarisation $\vec{P}$ aux grandeurs microscopiques en la définissant comme la densité volumique de moment dipolaire induit par le déplacement des charges sur une maille élémentaire du cristal :

$$\vec{P} = \vec{p}/v. \quad (\text{I.2})$$

Comme l'ont remarqué Tagantsev, Resta et Vanderbilt [11–13], ces définitions ne sont pas rigoureuses et conduisent à des difficultés lors des calculs numériques (voir section I.4.3). En particulier elles dépendent du choix du volume v , de la discrétisation spatiale et des fonctions d'ondes utilisées pour décrire le système.

Considérons maintenant une surface d'orientation $\vec{n}$. D'après le théorème de Gauss, il apparaît sur cette surface une charge :

$$\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}. \quad (\text{I.3})$$

Cette relation est utilisée lors de la mesure d'une constante diélectrique à travers les charges de surface induites. Cette nouvelle définition à partir de la charge superficielle totale autour d'un domaine peut être exprimée en termes quantiques, et permet le calcul des propriétés diélectriques des solides par des méthodes *ab initio* [14, 15].

Les modèles de base

Le modèle de Landau [16, 17] a initialement été développé pour les transitions du second ordre, mais peut être étendu également aux transitions du premier ordre. Il

s'applique particulièrement bien aux transitions ferroélectriques. L'idée est d'écrire le potentiel thermodynamique de Gibbs en puissances d'un paramètre d'ordre P conjugué d'un champ E . La recherche des états d'équilibre pour les cas simples [18] conduit à des expressions linéaires en température autour de la température de transition T_c pour l'inverse des susceptibilités (loi de Curie-Weiss pour la constante diélectrique dans les ferroélectriques). Un hystérésis thermique et une chaleur latente non nulle sont aussi prédit pour les transitions du premier ordre.

La théorie du champ moyen, ou méthode de Weiss, est souvent utilisée comme point de départ pour des modèles plus complexes. Elle est issue de l'étude des systèmes ferromagnétiques à spins (Weiss, Ising), mais peut être transposée aux matériaux ferroélectriques [28, 42]. Tout comme le modèle de Landau, un développement limité des grandeurs thermodynamiques est utilisé pour évaluer les susceptibilités et le spectre des excitations [25–27].

Ces modèles, ne tenant pas compte des fluctuations et de la présence d'amas, cessent d'être valable au voisinage immédiat de la transition. Cependant ils conviennent généralement à l'étude de perovskites ferroélectriques, et en particulier BaTiO_3 . D'autres modèles spécifiques aux cas des ferroélectriques ont aussi été proposés [19–23, 43]. Ceux-ci sont en général basés sur des développements limités phénoménologiques de différents potentiels thermodynamiques.

I.3 Le modèle des couches et de la polarisabilité

Une théorie électrostatique classique permet d'introduire quelques formules essentielles pour l'étude des ferroélectriques.

Le modèle des couches (*shell model*) revient à considérer que les atomes d'un cristal en vibration sont modélisés par une couche électronique reliée au noyau par des ressorts. On écrit alors simplement les équations du mouvement pour la couche externe et le noyau en tenant compte des forces électrostatiques, sous la forme d'un champ électrique effectif local, et des couplages isotropes linéaires couche-noyau local et couche-couche entre premiers voisins sous la forme de constantes de rappel [7, 8].

On définit pour ce matériau les constantes diélectrique statique ϵ_0 , à fréquence nulle, et à haute fréquence ϵ_∞ (comparée à la fréquence des phonons optiques), qui

I.3. Le modèle des couches et de la polarisabilité

vérifient pour la polarisation totale P induite et le champ électrique E :

$$\epsilon_0 = 4\pi \lim_{E \rightarrow 0} (P/E). \quad (\text{I.4})$$

La résolution des équations classiques du mouvement conduit à la relation de Clausius-Mosotti² :

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi\alpha}{3v}, \quad (\text{I.5})$$

qui fait apparaître la polarisabilité α , reliant le moment dipolaire local avec le champ local, et le volume v de la maille élémentaire. Dans le cas isotrope (ou sur un axe de haute symétrie), on peut calculer l'énergie des modes de vibration principaux associés aux mouvements des atomes du réseau, qui sont des modes optiques transverse (TO) ou longitudinaux (LO) [7] :

$$\begin{aligned} \mu\Omega_{TO}^2 &= S^* - \frac{4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z^*e)^2}{9v}, \\ \mu\Omega_{LO}^2 &= S^* + \frac{8\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z^*e)^2}{9v\epsilon_\infty}, \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

avec S^* la constante effective de force de rappel couche-couche, Z^*e la charge ionique effective (ou dynamique) de Szigeti, et μ est la masse réduite. La relation de Lyddane-Sachs-Teller s'en déduit [8] :

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\Omega_{LO}^2}{\Omega_{TO}^2}. \quad (\text{I.7})$$

C'est la compensation des forces de courte portée S^* par l'interaction Coulombienne à longue portée (le terme en Z^*) qui provoque la décroissance en énergie du mode critique ferroélectrique mou ω_{TO} et la divergence de la constante diélectrique ϵ au voisinage de la transition. Dans une perovskite ce mode correspond au déplacement sur un axe de haute symétrie des atomes d'oxygène, constituant une 'cage' octaédrale, en opposition avec le reste de la maille.

Le modèle de Migoni

Différentes variantes de ce modèle permettent de tenir compte d'interactions plus complexes et de calculer des courbes de dispersion pour les phonons [7, 30]. En particulier le modèle de polarisabilité de Migoni et Bilz [31–33], permet de rendre

2. Cette relation s'applique bien à NaCl par exemple, mais n'est pas rigoureuse pour BaTiO₃.

compte des courbes de dispersion dans les directions de hautes symétrie pour les perovskites telles que KTaO_3 et SrTiO_3 .

Il part du modèle classique des couches, mais considère que la polarisabilité des oxygènes de la perovskite ABO_3 est anisotrope suivant les directions O-A et O-B. Une contribution anharmonique d'ordre 4, pour des raisons de symétrie, est de plus ajoutée aux constantes de couplage de type ressort liant les déplacements atomiques. L'ensemble est traité par les équations du mouvement, et les courbes de dispersion sont obtenues par une méthode itérative, avec ajout d'une contribution 'quantique' en cotangente hyperbolique. Le modèle comporte 15 paramètres, qui sont déterminés à partir des courbes de dispersion expérimentales obtenues selon les directions principales du cristal en spectroscopie neutronique. Ce jeu de paramètres permet alors de calculer la dépendance en température des courbes de dispersion selon les axes de haute symétrie, et en particulier la fréquence du mode mou ferroélectrique au centre de la zone de Brillouin. Les spectres Raman et l'évolution en température de la chaleur spécifique peuvent aussi être calculés.

Bien que relativement complexe, ce modèle a été appliqué avec succès à de nombreuses perovskites ferroélectriques, et en particulier à SrTiO_3 et KTaO_3 [34], qui sont des paraélectriques quantiques.

I.4 Paraélectricité quantique

Il se trouve que les perovskites KTaO_3 et SrTiO_3 sont deux cristaux montrant à haute température tous les signes annonciateurs d'une transition de phase ferroélectrique, mais que la condensation du mode critique ne se produit pas. En effet, la fréquence carrée du mode ferroélectrique diminue linéairement avec la température en même temps que ϵ^{-1} , puis semble changer de régime pour finalement devenir indépendante de T à très basse température. On pourra pour fixer les idées se reporter à la figure III.6, page 102. La phase ferroélectrique n'est jamais atteinte, et le cristal reste dans un état paraélectrique. Le changement de régime semble se produire vers³ $T_c = 13$ K dans KTaO_3 , et vers $T_c = 37$ K dans SrTiO_3 . On considère en général que ce comportement est dû aux fluctuations quantiques de point zéro [41,

3. température extrapolée

35, 36]. Un tel matériau est appelé *ferroélectrique naissant* (*incipient ferroelectric*) ou *paraélectrique quantique* [36]. Un grand nombre d'anomalies de comportement de grandeurs physiques en dessous de T_c ont pu être observées, ce qui a motivé des études théoriques visant à cerner la nature des processus quantiques.

I.4.1 La formule de Barrett

A très basse température, on ne peut plus négliger les fluctuations d'origine quantique, ce qui a incité Barrett [26] à reprendre le modèle initial du champ moyen de Slater [25] dans un cadre quantique, et à démontrer la formule, dite de Barrett, pour la partie réelle de la susceptibilité :

$$\chi(T) = \frac{C}{(T_s) \coth(T_s/T) - T_c}, \quad (\text{I.8})$$

où C est la constante de Curie-Weiss, $T_c \sim 13K$ dans KTaO_3 est la température de transition extrapolée à partir du régime haute température, et $T_s \sim 27K$ correspond à la température de passage du régime classique au régime quantique, *i.e.* elle mesure l'amplitude des fluctuations quantiques [37]. Cette formule a été justifiée plus rigoureusement par Salje et Thomas [17, 38, 39], qui introduisent également une température quantique effective :

$$T^Q = T_s \coth \frac{T_s}{T}. \quad (\text{I.9})$$

Mais dans le cadre des théories de renormalisation, il est aussi possible d'écrire la relation :

$$\chi(T) = \frac{C}{(T - T_c)^\gamma}, \quad (\text{I.10})$$

pour laquelle il a été montré [40–42] que $\gamma \rightarrow 2$ dans le cas purement quantique basse température. Pour des températures comparables à T_c , un exposant $\gamma \sim 4/3$ est habituellement utilisé dans les théories de modes couplés [43]. Les deux lois (I.8) et (I.10) se ramènent à la classique loi de Curie-Weiss avec $\gamma \rightarrow 1$ à haute température. Récemment, Dec et Kleemann [44] ont proposé d'unifier ces deux lois à travers une loi de Curie-Weiss quantique généralisée :

$$\chi(T) = \frac{C}{(T^Q - T_c^Q)^\gamma}, \quad (\text{I.11})$$

où T_c^Q est la température quantique obtenue pour T_c par la définition (I.9). Cependant, cette formule n'a pas encore reçu de justification théorique.

I.4.2 Origine des effets quantiques

Imaginons un cristal s'approchant d'une transition de phase ferroélectrique. Tandis que la température décroît, l'ordre cristallin local a tendance à s'accroître. Lorsque l'amplitude des mouvements classiques de vibration $(\Delta z)_{class}$ associée au mode ferroélectrique est très faible, ce qui se produira à basse température, elle peut être comparable au mouvement quantique intrinsèque des atomes, c'est à dire à leur incertitude de position $(\Delta z)_{quant}$. Dans le cas des perovskites ABO_3 , l'ion central B peut être attiré par chacun des 6 atomes d'oxygène de la cage octaédrique. D'après Martoňák et Tosatti [45], l'incertitude quantique de position associée au niveau zéro d'énergie pour B provient de l'effet tunnel entre chacune de ces 6 positions privilégiées. Ce désordre quantique tendra à supprimer l'ordre ferroélectrique local à basse température. Dans le cas extrême, la taille des domaines ferroélectriques, donc la constante diélectrique, sature tandis que la fréquence du mode mou se stabilise à une valeur minimale Ω_0 indépendante de la température. Le cristal se trouve alors dans un état 'stoppé' près de la transition ferroélectrique, ce qui accentue les effets de fluctuations, d'anisotropie et d'anharmonicité.

I.4.3 Modèles quantiques et calculs *ab-initio*

Les modèles dont nous avons parlé jusqu'à présent, et en particulier celui de la polarisabilité (section I.3, et [34]), bien qu'intégrant des fluctuations quantiques, sont basés sur des approches phénoménologiques, et ne rendent pas entièrement compte des caractéristiques singulières des paraélectriques quantiques (voir section I.5). Citons cependant l'approche théorique de Salje et Thomas [17, 38, 39] dont nous avons déjà parlé, qui reste dans le cadre d'une théorie de Landau, où le paramètre d'ordre est limité par des fluctuations quantiques, à une température basse relativement proche de la transition. Un lien explicite est fait entre la température T_s de saturation quantique et la fréquence d'un mode d'excitation local⁴, proche de celle du mode critique : $k_B T_s \sim \hbar \Omega_0 / 4$.

Des théories pour les systèmes quantiques ont aussi été proposées [41, 42, 46] dans le cadre de modèles d'Ising à pseudo-spin [47, 48], notamment pour les systèmes

4. fréquence d'Einstein pour de faibles oscillations en l'absence d'interaction (harmonique).

à liaisons H tels que le KDP. En particulier, ce n'est que récemment que l'origine et la nature physique des fluctuations quantiques a été abordée dans les paraélectriques quantiques par Martoňák et Tosatti [45, 49]. L'effet tunnel mentionné ci-dessus est modélisé sous la forme d'un dipôle quantique à 4 états (*four-state clock model*) dans SrTiO_3 quadratique avec un Hamiltonien pseudo-spin comprenant des termes de couplage dipolaire et quadrupolaire, dans l'approximation du champ moyen. Au changement de régime pour $T \sim T_c$, les calculs montrent que la polarisation suit une évolution lente, tandis que la susceptibilité diélectrique du troisième ordre $\chi^{(3)}$ peut brusquement changer de signe [50].

Enfin, des développements théoriques récents interprètent les anomalies observées en termes de paires de phonons [51], un couplage electron-phonon [52] ou bipolaron-phonon [53].

Globalement, comme nous le verrons à la section (I.5), les mesures expérimentales indiquent un changement de régime classique-quantique progressif, qui est bien prédit par les modèles précédents, tandis que certaines grandeurs physiques montrent des comportements brusques. Le lien direct entre les grandeurs mesurées et les paramètres quantiques des modèles reste à éclaircir.

En parallèle aux modélisations faites par dynamique moléculaire (voir par exemple [34]), il a fallu attendre le développement des méthodes numériques pour aborder l'étude des transitions de phase ferroélectriques *ab initio*. La plupart de ces simulations sont effectuées pour les cristaux ferroélectriques types BaTiO_3 , KNbO_3 , SrTiO_3 et KTaO_3 [54]. Les états fondamentaux et les paramètres de maille ont pu être calculés, bien qu'en général ces derniers soient sous-évalués. Cela a été attribué à une limitation intrinsèque de la théorie de la fonctionnelle densité de Kohn-Sham dans l'approximation de la densité locale, qui est habituellement utilisée [55]. Ainsi, les grandeurs électriques et thermodynamiques, très sensibles à la structure du cristal, ne sont pas correctement estimées. Ce problème peut être compensé par l'application d'une pression négative, ou l'utilisation de l'approximation de densité pondérée [56]. Le calcul de la polarisation électrique a pu être mené correctement si la polarisation P est exprimée en tant que phase⁵ de Berry [14, 15], reliée aux charges de surfaces. Les premières évaluations de charges effectives Z^* ([57] à comparer avec

5. au sens d'argument de l'exponentielle complexe

[58]) ont confirmé le rôle essentiel des forces de Coulomb à longue portée lors des transitions ferroélectriques. Bien que les méthodes numériques soient en constante évolution, il est déjà possible d'évaluer, par l'intermédiaire d'Hamiltoniens effectifs, les propriétés vibrationnelles [59, 60, 62], les séquences de transitions de phase [61] ainsi que les principales constantes électriques [60] et thermodynamiques. Notons que les potentiels cristallins calculés pour SrTiO_3 et KTaO_3 sont anharmoniques, sans minimum excentré.

Ces simulations prédisent en particulier dans SrTiO_3 que les fluctuations quantiques suppriment l'instabilité ferroélectrique en dessous de 40 K, et réduisent la température de transition antiferrodistorsive de 130 K à ~ 110 K où elle est effectivement observée. De plus l'anisotropie de la polarisabilité des oxygènes est confirmée par celle des charges effectives [57, 60]. Enfin, les paraélectriques semblent suivre un comportement displacif, devenant ordre-désordre en dessous de T_c [49].

I.5 Anomalies dans le régime paraélectrique quantique de KTaO_3

Nous présentons dans cette section un aperçu des mesures expérimentales réalisées antérieurement dans SrTiO_3 , KTaO_3 , et ses dérivés dopés. L'étude du titanate de strontium est compliquée par une transition structurale antiferrodistorsive se produisant à 105 K environ. Elle correspond à la rotation alternée des cages octaédriques d'oxygènes, tandis que la structure des mailles passe du groupe cubique $Pm3m$ au groupe quadratique $I4/mcm$. L'orientation de l'axe c des mailles pourra se faire lors du passage de la transition structurale sous champ, sous pression uniaxiale ou par polissage fin. Le passage de cette transition devra se faire très lentement afin de minimiser le nombre de domaines antiphases. Dans le cas contraire, le cristal sera polydomaine, ce qui complique l'interprétation des expériences. Notons que jusqu'à présent relativement peu d'études concernent des domaines orientés dans SrTiO_3 . Le tantalate de potassium reste lui dans la phase cubique $Pm3m$ jusqu'à très basse température. C'est pour cette raison que notre travail a essentiellement concerné les cristaux de KTaO_3 et ses dérivés dopés au sodium. Nous centrerons donc préférentiellement cette présentation autour de ce cristal.

I.5.1 Un bref historique

Le tantalate de potassium et le titanate de strontium font partie des perovskites typiques, comme le titanate de barium, qui ont permis l'élaboration des principaux modèles théoriques décrivant la ferroélectricité. Ainsi, la littérature expérimentale associée est très fournie. L'invocation de fluctuations quantiques a permis de rendre compte de la plupart des mesures physiques [36]. Cependant, un certain nombre d'anomalies, en général peu marquées, restaient incomprises à basse température.

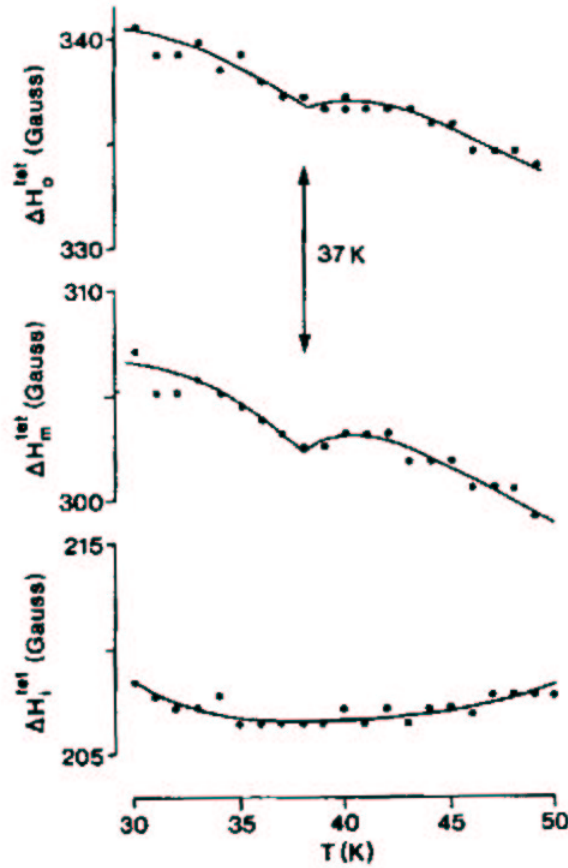


FIG. I.2 – Paramètres de structure fine RPE de $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}^{3+}$ dans la phase quadratique, pour un champ $H \parallel [11\bar{2}]$. Les anomalies sur ΔH sont associées dans la référence [63] à une dynamique 'quantique' de domaines.

En 1991, Müller [63] présente des résultats RPE du Fe^{3+} substitué au Ti dans SrTiO_3 , mettant en évidence des anomalies de comportement vers $T_c = 37 \text{ K}$ pour

les paramètres de structure fine de l'Hamiltonien de spin. En les rapprochant des mesures concernant l'angle de rotation ϕ des octaèdres d'oxygènes [64], qui présentent un faible changement de régime en dessous de 37 K, et à l'absence apparente de brisure de symétrie cristalline, l'hypothèse d'une possible transition de phase sans brisure de symétrie (*état de Müller*) émerge. Müller *et al.* spéculent qu'il pourrait s'agir d'un nouvel effet quantique cohérent.

I.5.2 Spectroscopies

En dépit de plusieurs tentatives, aucun changement de structure n'a pu être mis en évidence jusqu'ici dans SrTiO_3 autour de 37 K. La dilatation thermique et les paramètres de maille [65–67] ne montrent aucune anomalie nette, à part une saturation en dessous de T_c . Il en va de même dans KTaO_3 . Par contre un grand nombre d'anomalies souvent attribuées à un désordre local ont été observées par RMN [69, 70], EXAFS [68], RPE [63, 64, 71–73], diffusion X [65, 66, 74]. Ce désordre est souvent interprété en termes de lacunes d'oxygènes et d'impuretés $\text{Cr}^+(\text{K}^+)$, $\text{Cr}^{5+}(\text{Ta}^{5+})$, $\text{Gd}^{3+}(\text{K}^+)$, $\text{Fe}^+(\text{K}^+)$, $\text{Fe}^{3+}(\text{K}^+)$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{Ta}^{5+})$ provoquant des brisures de symétrie locales favorisant l'apparition d'amas polarisés dans KTaO_3 à basse température.

Une autre façon de mettre en évidence une éventuelle transition est d'analyser les propriétés dynamiques des cristaux, et de chercher des modes critiques. Les mesures en spectroscopie neutronique fournissent les branches de dispersion. Celles-ci ont été mesurées à basse température dans KTaO_3 [32, 75–78] et dans SrTiO_3 [79–83] sur les axes cristallins de haute symétrie. La saturation du mode ferroélectrique (TO) en dessous de T_c est bien observée, tandis qu'un couplage devient visible avec le mode TA dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Ce couplage apparaît sous la forme d'une dépression sur la branche acoustique, ce qui pourrait produire une condensation vers une phase incommensurable [77], mais rien de tel n'a encore été observé. Dans SrTiO_3 , un dédoublement du mode TA est observé en dessous de 40 K [81], dû peut-être à des effets d'interférence avec le mode optique, ou à des effets de résolution ('contamination' par un autre mode acoustique, par exemple, ou par une autre partie de la même branche). Enfin, la comparaison des branches de dispersion selon les différentes directions laisse présager une forte anisotropie des nappes de

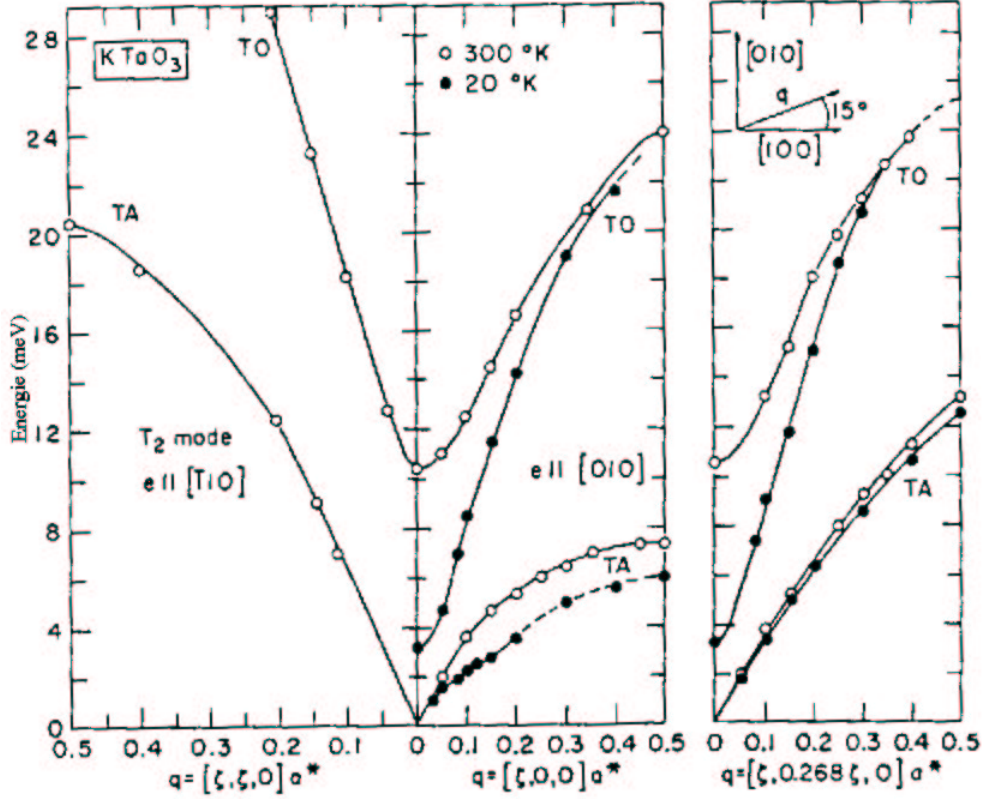


FIG. I.3 – Courbes de dispersion des phonons [78] transverses TA et TO dans KTaO_3 à 300 K (○) et à 20 K (●) pour des propagations le long de $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et à 15° hors axe de $\langle 100 \rangle$.

phonons (figure I.3).

L'étude du mode ferroélectrique a aussi été menée par spectroscopie Raman [84–94]. La diffusion Raman au premier ordre n'est pas observée, comme prédit par les règles de sélection pour les mailles centrosymétriques telles que SrTiO_3 et KTaO_3 cubiques, mais devient active en présence de défauts, d'un champ électrique ou du champ induit par laser en hyper-Raman. La fréquence carrée du mode mou, ainsi que sa largeur décroissent quasi-linéairement avec la température, puis saturent en dessous de T_c . Des mesures infrarouges [95, 96] indiquent dans KTaO_3 que les ions Ta^{3+} proches d'une lacune d'oxygène engendrent des amas ferroélectriques qui provoquent un amortissement critique du mode ferroélectrique, dû aux perturbations le long des

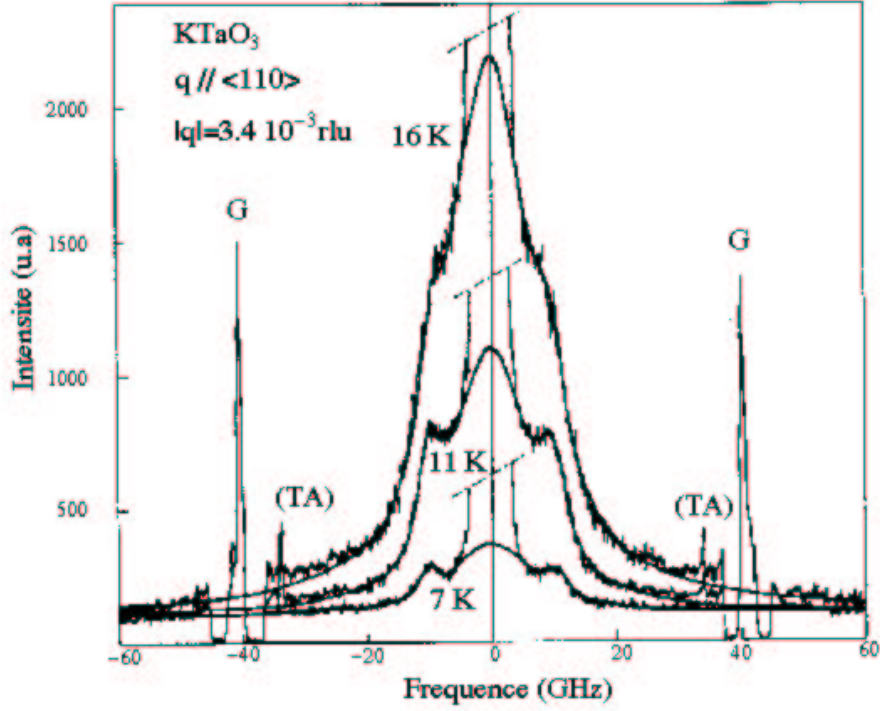


FIG. I.4 – Spectre Brillouin hyper-fréquence obtenu en rétrodiffusion dans KTaO_3 [82] pour les phonons se propageant selon $\langle 110 \rangle$, montrant les modes TA 'interdits' et le doublet surmontant le pic central large quasi-élastique. Les 'G' font partie de la fonction d'appareil et ne contiennent pas d'information physique.

chaines O-Ta-O. Enfin, le spectre acoustique hyper-fréquence obtenu en spectroscopie Brillouin [82, 83, 97–100] fait apparaître, en plus des phonons acoustiques et du pic Rayleigh de fluctuation d'entropie, un pic central large anormalement intense [101], et un doublet à basse température (figures I.4 et I.5). L'origine de ce doublet peut être associée soit au second son, la propagation ondulatoire de la chaleur, à des solitons de parois de domaines, ou à des processus multiphonons [82, 83, 97, 98, 103]. Les phonons transverses sont aussi observés en rétrodiffusion, ce qui contredit les règles de sélection [102]. Les vitesses acoustiques, et donc les constantes élastiques C_{ij} , ainsi que les largeurs des phonons semblent présenter des anomalies pour $T \sim T_c$ et peuvent être comparées à des mesures ultrasoniques [104–106]. D'autres mesures de propriétés élastiques ont été faites dans SrTiO_3 monodomaine par résonance mécanique [107, 108]

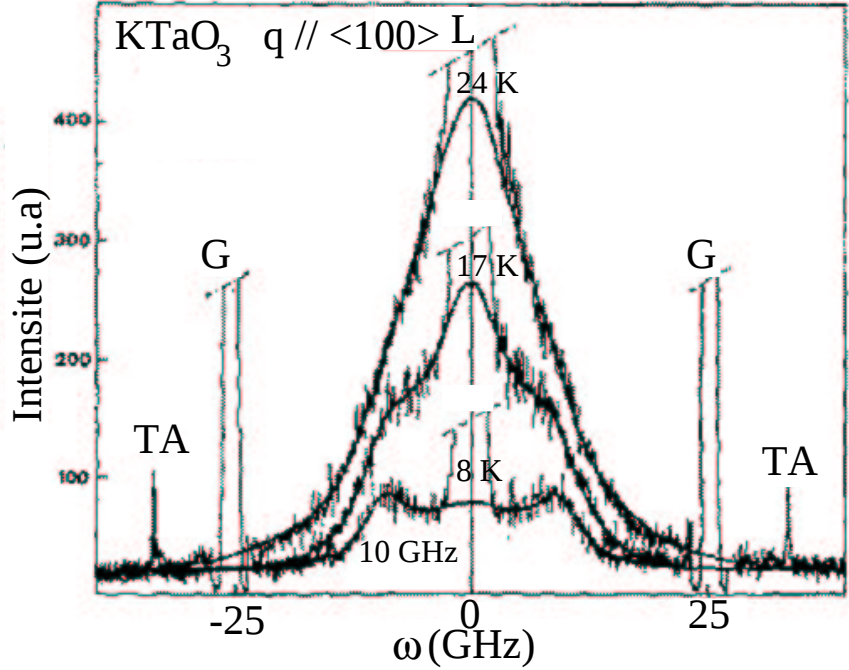


FIG. I.5 – Spectre Brillouin hyper-fréquence obtenu en rétrodiffusion dans KTaO_3 [82] pour les phonons se propageant selon $\langle 100 \rangle$, montrant les modes TA 'interdits' et le doublet surmontant le pic central large quasi-élastique. Les 'G' font partie de la fonction d'appareil et ne contiennent pas d'information physique.

Les spectres de diffusion de lumière permettent d'estimer la taille moyenne des amas ferroélectriques [69, 82, 91] et indiquent des amas en croissance en dessous de T_c , jusqu'à des volumes incluant une centaine de mailles. Les mesures RMN [70] indiquent une dynamique lente pour ces amas ($\tau > 10^{-7} s$), autour de distorsions sur des lacunes d'oxygène ou des impuretés brisant la symétrie cubique.

La caractérisation des propriétés dynamiques de ces amas peut se faire par spectroscopie diélectrique. La constante diélectrique statique suit une loi de Curie-Weiss au dessus de T_s (figure I.6), puis s'écarte de cette loi pour saturer à une valeur élevée en dessous de T_c , typiquement 4000 dans KTaO_3 [36, 37, 109, 110] et 25000 dans SrTiO_3 [111, 112]. La mesure des pertes associées montre, simultanément à une anomalie RMN du Ta^{181} [70], un pic marqué à 42 K dans KTaO_3 [109, 110] qui diminue avec la concentration en impuretés. Dans SrTiO_3 polydomaine, une perte analogue est observée à 10 K, probablement due à la diffusion sur les parois de domaines

[108, 111]. La dispersion de ϵ'' semble indiquer une dynamique de type verre de spin, ce qui est confirmé par le net accroissement de la polarisation thermorémanente en dessous de 47 K, correspondant à une relaxation sous champ des domaines créés à la transition structurale [112]. Dans cette même étude, la susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$ présente un minimum marqué à 37 K dans SrTiO_3 comme prédit par le modèle de Martoňák et Tosatti [50]. Les mesures sous champ sont cependant à considérer avec circonspection, surtout dans le cas de cristaux polydomaines, car elles induisent des effets de charges qui peuvent modifier les caractéristiques des matériaux [113].

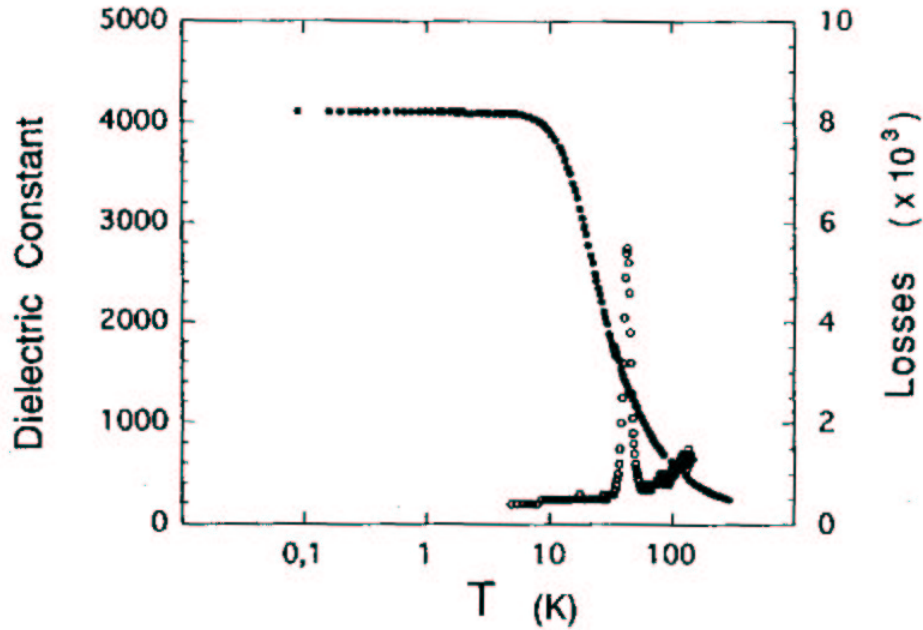


FIG. I.6 – Constante diélectrique réelle (●) et pertes (○, $f_m = 1 \text{ kHz}$) dans KTaO_3 ultra-pur [109].

I.5.3 Mesures diverses. Ferroélectricité sous pression

La conductivité thermique [114], qui présente une inflexion à 8 K dans KTaO_3 [109, 110] semble indiquer un accroissement du libre parcours moyen des phonons à cette température, ce qui pourrait être associé à des processus entre phonons acoustiques et optiques mous. Cet effet diminue avec la concentration en impuretés. La chaleur spécifique [115–118] ne présente aucune anomalie dans les échantillons

'suffisamment' purs [109]. La diffusion de chaleur à 4.2 K est intégralement attribuée à des phonons acoustiques.

De façon anecdotique, l'observation directe à haute température [119] de surfaces de SrTiO_3 (100) et (110) polies fait apparaître des structures statiques de côté environ 200 Å, ayant des pseudo-périodicités de 4 à 6 mailles sur les axes $\langle 110 \rangle$, tandis que la direction $\langle 100 \rangle$ semble mieux ordonnée. De nombreuses lacunes d'oxygène sont aussi visibles en surface.

Lorsque l'on applique une pression uniaxiale sur le cristal, une transition ferroélectrique est induite dans KTaO_3 à partir d'une contrainte $\sigma_c = 5.25$ kbar à 2 K [22, 120] et dans SrTiO_3 à 2 K pour $\sigma_c = 1.4$ et 5.4 kbar si la pression est appliquée suivant les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ respectivement [23, 121]. La polarisation apparaît perpendiculairement à la contrainte, et sur un axe a ou b de la maille pseudo-cubique dans SrTiO_3 . La fréquence carrée du mode ferroélectrique condense linéairement avec la pression, ce qui permet la détermination des paramètres intervenant dans le développement limité phénoménologique de l'énergie libre du cristal [23].

I.5.4 Les échantillons dopés

Bien que notre travail ne soit pas centré sur l'étude des échantillons dopés, nous présentons ici quelques éléments concernant les cristaux de KTaO_3 dopés au sodium, lithium ou niobium, afin de mieux cerner l'influence des impuretés, inévitables même dans les cristaux considérés comme ultra-purs, que nous avons utilisé. Ces considérations nous seront également utiles pour interpréter quelques mesures réalisées dans le cadre de ce travail sur des échantillons dopés au sodium.

Lorsque les cristaux de KTaO_3 sont volontairement dopés avec du sodium, du niobium ou du lithium, une transition ferroélectrique est induite à partir d'une concentration critique dépendant du dopant [123]. Au dessus de cette concentration, le régime 'quantique' disparaît progressivement tandis qu'une température de transition ferroélectrique peut être mesurée [37, 131]. Dans tous les cas, on note un ramollissement des modes de vibration optiques ou acoustiques, mais aucune condensation marquée [86, 126, 127], conformément au modèle de Landau en présence d'impuretés isolées, développé par Levanyuk [128].

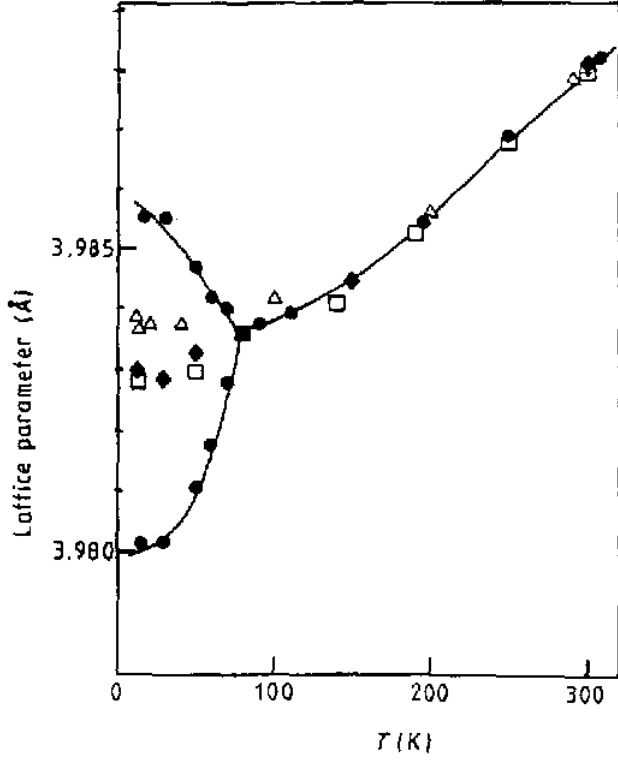


FIG. I.7 – Paramètre de maille [65] dans KTaO_3 pur ($\square$), KTaO_3 :1.7% Nb ($\triangle$), KTaO_3 :1.6% Li ($\blacklozenge$) et KTaO_3 :5% Li ($\bullet$), qui présente une transition structurale vers 70 K.

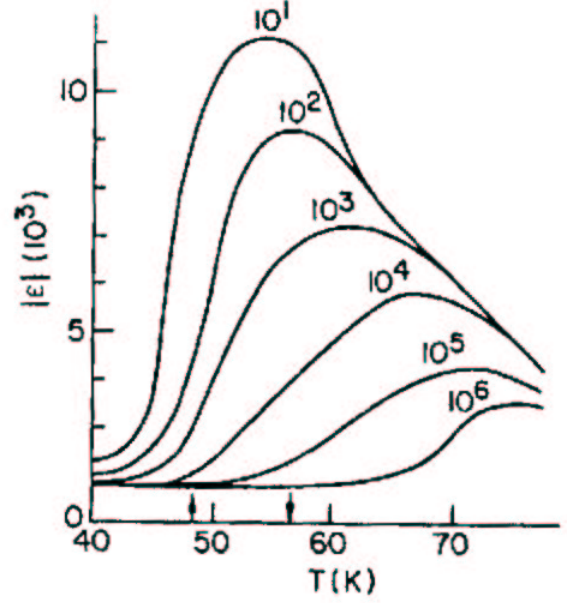


FIG. I.8 – Réponse diélectrique du verre dipolaire KTaO_3 :2.6% Li en fonction de la température. Les nombres indiquent les fréquences d'excitation (en Hz) [123].

Dopage au niobium

Les cristaux de type $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) transitent vers une phase ferroélectrique lorsque $x > x_{\text{Nb}} \sim 0.8 \text{ \% at.}$ La température de transition, donnée par exemple par le maximum de la permittivité ou le taux de dépolarisation, varie alors comme $(x - x_{\text{Nb}})^{1/2}$, ce qui est typique des ferroélectriques quantiques [40, 41, 122]. Jusqu'à $x = x_{\text{Nb},F} \sim 0.05 \text{ \% at.}$ le cristal semble suivre un comportement de type verre dipolaire. Les défauts peu mobiles induisent un ordre à courte distance et provoquent un ramollissement des branches de dispersion [86, 127]. Au delà, pour les 'forts' dopages, la variation de T_c avec x est linéaire, les modes acoustiques se dédoublent et la maille adopte une symétrie faiblement quadratique puis rhomboédrique. La série classique de symétries cristallines pour les

perovskites est donc vérifiée [10]. Les dipôles induits se réorientent et établissent un ordre à longue distance. Les impuretés Nb sont placées dans un potentiel à 8 minima excentrés (déplacement inférieur à $0.15 \text{ \AA}$) et peu marqués, la hauteur des barrières énergétiques étant faible, estimée à 100 K [72]. En faible concentration, chaque ion Nb polarise environ 100 mailles cristallines par déplacement des ions Ta voisins de l'ordre de $0.04 \text{ \AA}$ sur les axes $\langle 111 \rangle$ en dessous de 40 K [70]. D'après Sommer et Kleemann [129–131], la dynamique de ce système est régie à la fois par la relaxation de chaque domaine polarisé, et par l'interaction entre ions Nb, responsable du comportement vitreux à basse concentration en dopant. Lyons *et al.* ont observé pour un dopage de 0.9 % un pic central large en dessous de 14 K. Sa largeur, typiquement 10-20 GHz, ne suit pas une loi d'Arrhenius, mais plutôt une loi de Vogel-Fulcher, décrivant empiriquement une distribution de relaxations, comme dans un verre par exemple [132, 133]. Samara [134] a montré que l'application d'une pression hydrostatique diminue la hauteur de la barrière de potentiel et la température de transition où apparaît une polarisation spontanée. A haute pression, l'ion Nb peut se déplacer librement entre les minima, et du fait de sa délocalisation, la transition disparaît, bien qu'une distribution de temps de réponse diélectriques subsiste, suggérant toujours des amas relaxants.

Dopage au lithium

Dans le cas de $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ (KLT), le dopant Li, de taille plus petite que le potassium, vient se placer en position décentrée dans un potentiel à 6 minima marqués (hauteur $\sim 700 \text{ K}$), le long des axes $\langle 100 \rangle$ [135] avec un décentrage typique de $1 \text{ \AA}$ [70]. Les concentrations critiques correspondant au comportement de type verre dipolaire ('*domain state*') [136] et transition structurale ferroélectrique quadratique sont respectivement de $x_{Li} \sim 1.6 \text{ \% at.}$ et $x_{Li,F} \sim 5 \text{ \% at.}$ Les évaluations de tailles de domaines montrent que l'on identifie des régions contraintes dont la taille va jusqu'à $3000 \text{ \AA}$, séparés par des parois de domaines correspondant à une rotation des dipôles Li de 90° et des interactions quadrupolaires. Ces régions peuvent contenir des amas polarisés de taille environ $100 \text{ \AA}$, séparés par des parois de domaines à 180° [65, 137] et des interactions dipolaires. Le comportement vitreux est beaucoup plus marqué que lors du dopage par du niobium [138]. A haute température, les domaines non

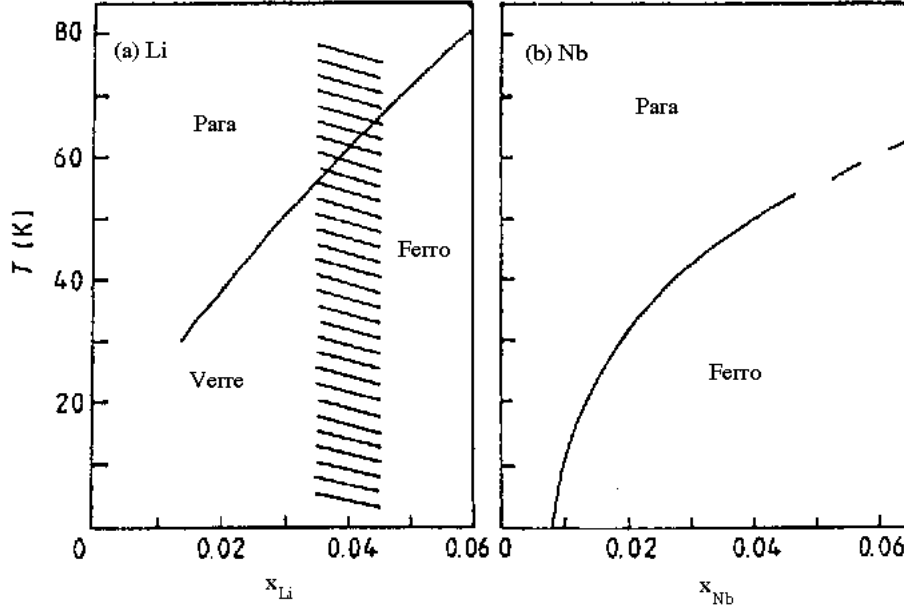


FIG. I.9 – Diagrammes de phase pour $KTaO_3:Li$ (a) et $KTaO_3:Nb$ (b) d'après Andrews [65].

polarisés de grande taille semblent subsister [139], tandis qu'à basse température, une transition ferroélectrique de type ordre-désordre avec dédoublement des phonons acoustiques peut être observée dans le verre dipolaire [125, 126]. Dans cet état, les dipôles figés, du fait de la barrière énergétique élevée, tendent à détruire l'ordre à longue distance [72, 140].

Dopage au sodium

Enfin, dans $K_{1-x}Na_xTaO_3$ (KNT), l'ion sodium suit le même comportement que Li, mais avec un déplacement beaucoup plus faible de ~ 0.04 Å [141]. Il s'en suit qu'il n'y a pas de verre dipolaire. La barrière de potentiel séparant les 6 sites excentrés est évaluée à ~ 200 K [123] et la concentration critique déterminant l'apparition d'une polarisation macroscopique est $x_{Na} \sim 12$ % at. La taille des domaines polarisés passe de 300 Å au dessus de T_c , à 1500 Å dans l'état ferroélectrique [142]. D'après Doussineau *et al.* [143], en dessous de 10 K, la dynamique relaxationnelle ferait place à une dynamique résonante par effet tunnel des ions Na entre les barrières

de potentiel. Seuls quelques pourcents des ions Na contribueraient à cet effet, et vu l'amplitude réduite des déplacements, l'impureté serait délocalisée quantiquement sur les 6 minima. On retrouve donc le modèle de Martoňák [49]. Le désordre induit une frustration de la transition ferroélectrique, avec des amas prétransitionnels, et l'apparition d'un pic central large [141].

Effet des impuretés dans KTaO_3

Ainsi, KTaO_3 pur est un cristal proche d'une transition ferroélectrique. De fait, la nucléation d'amas ferroélectriques est très probable, mais leur croissance reste limitée par les fluctuations quantiques de point zéro à basse température. L'existence d'amas polarisés plus petits est aussi possible à plus haute température. La dynamique du cristal sera du type faiblement ordre-désordre à basse température, avec des minima de potentiel cristallin peu marqués et très proches spatialement. La présence de défauts de stœchiométrie, ajoutée à celle inévitable d'impuretés, même en très faible concentration, induit des perturbations dans ce cristal fluctuant ferroélectriquement, bien que la symétrie cristalline ne soit pratiquement pas affectée. De ce point de vue, ces défauts seront de type B3 (ou B1), dans la classification de Halperin et Varma [144]. Chaque défaut excentré dans cette matrice très polarisable induit un petit amas ordonné typiquement de ~ 100 mailles. L'impureté placée dans le potentiel cristallin peut être caractérisée par une fréquence propre ω_X de vibration dans des sites excentrés de $\overline{\Delta z}$, séparés par des barrières de potentiel ΔE . Si ω_X est plus grand que la fréquence du mode mou dans le cristal pur, la dynamique sera peu affectée par l'impureté. Des domaines polarisés apparaîtront collectivement par couplage avec le mode mou. Dans le cas contraire, l'impureté tendra à se geler aléatoirement sur un site excentré, mais pourra être délocalisée par effet tunnel, si $\overline{\Delta z}$ est suffisamment petit (cas du dopage Na). Le désordre induit tendra à supprimer l'ordre ferroélectrique naissant [145]. Les interactions entre défauts peuvent être dipolaires en faibles concentrations, ce qui engendre des amas de taille relativement petite (typiquement $100 \text{ \AA}$) séparés par des parois de domaines antiparallèles, ou quadrupolaires à forte concentration, donnant des amas de taille importante (typiquement $1000 \text{ \AA}$), séparés par des parois à 90° . La relaxation lente des petits domaines explique le comportement de type verre dipolaire. La largeur du

pic central associée à la distribution de relaxations vitreuses est directement reliée à la longueur de corrélation donc à la constante diélectrique pour les domaines ferroélectriques [144], ou à la fréquence propre des défauts ω_X . On peut schématiquement classer les différents matériaux de la famille $KTaO_3$ comme suit :

- $KTaO_3$: paraélectricité quantique
- $K_{1-x}Na_xTaO_3$: verre dipolaire/quadrupolaire quantique ($x < x_{Na}$), ferroélectrique à forte concentration $x > x_{Na}$).
- $K_{1-x}Li_xTaO_3$: verre dipolaire/quadrupolaire ($x < x_{Li}$), dynamique de domaines ($x_{Li} < x < x_{Li,F}$), ferroélectrique à forte concentration ($x > x_{Li,F}$).
- $KTa_{1-x}Nb_xO_3$: ferroélectrique à tendance verre dipolaire à basse concentration ($x_{Nb} < x < x_{Nb,F}$).

Le déplacement des impuretés se fait selon les axes $\langle 100 \rangle$ de la maille dans les deux premiers cas, et selon $\langle 111 \rangle$ pour le dopage Nb (cas classique, comme dans $BaTiO_3$ [10]). La compréhension du comportement de $KTaO_3$ sera donc probablement éclairée par l'étude de $K_{1-x}Na_xTaO_3$ à faible dopage. Globalement, la présence d'amas dynamiques de polarisation de taille limitée par le désordre quantique ou de défauts, tend à suggérer des comportements ferroélectriques et vitreux simultanément sur une large gamme de température.

I.6 Pourquoi cette étude

La littérature montre donc que $SrTiO_3$ et $KTaO_3$ présentent tous deux de nombreuses anomalies, en particulier en diffusion de la lumière un pic central large [97] et un doublet supplémentaire basse température, ce dernier pouvant être interprété par du second son haute fréquence ou bien de la diffusion par différence de deux phonons [98]. En diffusion neutronique, des formes de raies anormales ont été observées sur les branches transverses acoustiques, et dans le titanate de strontium, un mode 'anormal' supplémentaire semble présent à basse température [83].

En pratique, le changement de structure cubique $\rightarrow$ quadratique intervenant à $T_c \sim 105$ K rend l'étude de cristaux de $SrTiO_3$ plus délicate. Expérimentalement,

I.6. Pourquoi cette étude

l'orientation des domaines formés à la transition nécessite quelques précautions (voir section I.5), et la structure quadratique complique la formulation des modèles théoriques.

Pour ces raisons, nous avons choisi de focaliser cette étude sur le tantalate de potassium et ses dérivés dopés au sodium. La structure cristalline reste cubique jusqu'aux très basses températures et pour les faibles dopages. Afin d'éclaircir quelques unes des anomalies exposées ci-dessus, nous avons mené des mesures de spectroscopie Brillouin et neutronique, suivies d'une modélisation de processus d'interaction entre phonon.

Dans le chapitre II, nous présentons des résultats originaux obtenus par diffusion Brillouin. Les phonons acoustiques longitudinaux et transverses ont été mesurés en fonction de la température, suivant les trois axes de plus haute symétrie C_2 , C_3 et C_4 dans KTaO_3 pur. Nous montrons en particulier un couplage anormalement intense entre ces phonons et le pic quasi-élastique large selon les directions de propagation $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. De plus, le phonon longitudinal acoustique peut disparaître complètement en intensité autour de 100 K. La largeur du pic central quasi-élastique décroît régulièrement avec la température, puis ré-augmente en dessous de environ 30 K. La présence du doublet mis en évidence par Hehlen *et al.* [98] est confirmée selon les directions de propagation $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, mais cette excitation n'est pas visible selon $\langle 111 \rangle$. En ce qui concerne les échantillons dopés, nous avons pu observer la disparition progressive du doublet selon la direction de propagation $\langle 100 \rangle$ lorsque la concentration en ion sodium augmente, tandis qu'une transition ferroélectrique est observée. Les constantes élastiques et photo-élastiques sont aussi évaluées. La nature des différentes contributions 'anormales' aux spectres Brillouin est abordée ici qualitativement dans un premier temps.

Les expériences de diffusion neutronique selon les trois axes de plus haute symétrie, ainsi qu'en dehors de ces axes, permettent de dresser, au chapitre III, une carte énergétique des 5 modes de vibration de plus basse énergie dans KTaO_3 pur. Des ajustements de spectres expérimentaux tenant compte d'une dispersion anisotrope avec une fonction d'appareil à 4 dimensions rendent compte des formes de raies dissymétriques. Les nappes apparaissent très anisotropes, et les modes transverses optiques et acoustiques sont déformés par un couplage devenant visible à

basse température [77]. En utilisant le modèle harmonique anisotrope de Vaks [21, 169], une paramétrisation des cinq modes de vibration les plus bas en énergie est obtenue sur la partie centrale de la zone de Brillouin à basse température.

Cette modélisation des phonons est utilisée, dans le chapitre IV comme base de calcul afin d'évaluer la part que peuvent jouer différentes interactions entre modes dans le spectre vibrationnel basse température pour un cristal pur de KTaO_3 . En particulier, nous avons pu estimer, par une approche thermodynamique, la vitesse du second son, dans le cas où celui-ci existerait dans KTaO_3 , ainsi que son anisotropie en intensité. Le cas des processus de diffusion par les fluctuations de densité de phonons est aussi particulièrement étudié, et nous avons calculé le spectre associé, pour la contribution due aux termes de différence de deux phonons, en diffusion Brillouin entre 10 et 80 K, pour des propagations selon les axes de plus haute symétrie. Le calcul des amortissements des phonons par processus du troisième ordre est aussi effectué dans toute la zone de Brillouin, en dessous de 80 K. Nous montrons enfin comment ces calculs numériques permettent une meilleure compréhension de nos résultats expérimentaux. En particulier, les processus de diffusion par différence de deux phonons semblent mieux rendre compte, par opposition au second son, des observations expérimentales.

L'annexe en fin de manuscrit rassemble les principales constantes physiques et fonctions utilisées lors de cette étude, ainsi que quelques résultats complémentaires.

Chapitre II

Spectroscopie Brillouin du KTaO_3 et du $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$

Il est vrai qu'il s'intéresse à tout. Je l'ai vu ramasser une pierre et l'examiner avec une attention extraordinaire, la tourner et la retourner entre ses mains, et enfin la mettre dans sa poche comme un objet précieux. Oui, tout le captive. Serait-il fou? Un fou bien enviable! Un homme pour qui une simple pierre a une pareille valeur doit être entouré de trésors quel que soit le lieu où il se trouve.

Le nain, P. Lagerkvist (1944).



Chapitre II. Spectroscopie Brillouin du KTaO_3 et du $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude des cristaux de KTaO_3 purs et dopés au sodium par la technique de diffusion Brillouin, qui permet d'observer les processus ayant lieu au voisinage du centre de la zone de Brillouin (faibles vecteurs d'onde), à basse énergie comparée à la diffusion neutronique. Les composantes principales mises en évidence sont les phonons acoustiques transverses et longitudinaux, un pic central large quasi-élastique lorentzien¹, ainsi que des contributions supplémentaires, incluant entre autre le doublet initialement mis en évidence par Hehlen [98]. Nous présentons également quelques mesures effectuées sur des échantillons dopés au sodium, permettant d'étudier l'évolution des composantes centrales (pic quasi-élastique et doublet) avec le taux de dopage.

II.1 Diffusion de la lumière

La diffusion de lumière consiste à envoyer un rayonnement lumineux, habituellement issu d'un laser, sur un matériau, et à collecter la lumière diffusée [146, 147]. Nous exposons ici les principales relations utiles lors de l'exploitation et l'interprétation des spectres de diffusion de la lumière.

Considérons un cristal diélectrique non magnétique, non conducteur, n'absorbant pas la lumière. On illumine ce matériau par un rayonnement monochromatique caractérisé par un champ $\vec{E}_i$, de longueur d'onde λ_L , de polarisation $\vec{d}_i$. Le vecteur d'onde $\vec{k}_i$ de la lumière incidente est de norme $|\vec{k}_i| = 2\pi n(\lambda_L)/\lambda_L$, où n est l'indice optique du matériau².

Une partie de la lumière est diffusée par les fluctuations d'indice δn et de constante diélectrique $\delta\epsilon$ d'origine thermique dans un volume $\mathcal{V}$. En particulier, on voit le faisceau à travers l'échantillon. La composante de polarisation $\vec{d}_f$ du champ électrique $\vec{E}_f$ se propageant avec le vecteur d'onde $\vec{k}_f$ et de pulsation ω_f , en un point

1. dit de Lyons et Fleury [97].

2. pour les fréquences optiques, $n = \sqrt{\epsilon}$ et $\delta\epsilon = 2n\delta n$.

II.1. Diffusion de la lumière

$\vec{R}$ du matériau est [149, 150] :

$$\vec{E}_f(\vec{R}, t) = \frac{|\vec{E}_i|}{4\pi R\epsilon} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{R}} \int_V d^3r e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega_i t)} [\vec{d}_f \cdot [\vec{k}_f \times (\vec{k}_f \times (\overline{\overline{\delta\epsilon}}(\vec{r}, t) \cdot \vec{d}_i))]], \quad (\text{II.1})$$

où $\overline{\overline{\delta\epsilon}}$ est le tenseur de fluctuation de la constante diélectrique, et l'on définit le vecteur de diffusion $\vec{q}$ satisfaisant aux règles de conservation mettant en jeu des processus du premier ordre :

$$\begin{aligned} \vec{q} &= \vec{k}_f - \vec{k}_i, \\ \omega &= \omega_f - \omega_i. \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Le spectre du champ diffusé est la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation du champ diffusé :

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{I_i |\vec{k}_f|^4}{R^2} \int_{-\infty}^{\infty} d_{i\alpha} d_{f\beta} < \delta\epsilon_{\alpha\beta}^*(-\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{\gamma\delta}(\vec{q}, t) > d_{i\gamma} d_{f\delta} e^{i\omega t} dt, \quad (\text{II.3})$$

sous le flux incident I_i . Les indices grecs désignent ici les composantes cartésiennes des polarisations $\vec{d}_{i,f}$ de la lumière et du tenseur diélectrique. Dans le cas de la diffusion de la lumière, la longueur d'onde de la lumière λ_L est très grande par rapport à la distance inter-atomique moyenne du cristal, et l'énergie ω reçue du cristal est très petite devant ω_i . Alors, $|\vec{k}_i| \sim |\vec{k}_f|$ et le triangle d'adaptation de phase correspondant aux relations II.2 est quasi-isocèle. On peut donc écrire, si $\theta = \widehat{(\vec{k}_i, \vec{k}_f)}$ est l'angle de diffusion :

$$|\vec{q}| = q_\theta^{Brill} = \frac{4\pi n(\lambda_L)}{\lambda_L} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (\text{II.4})$$

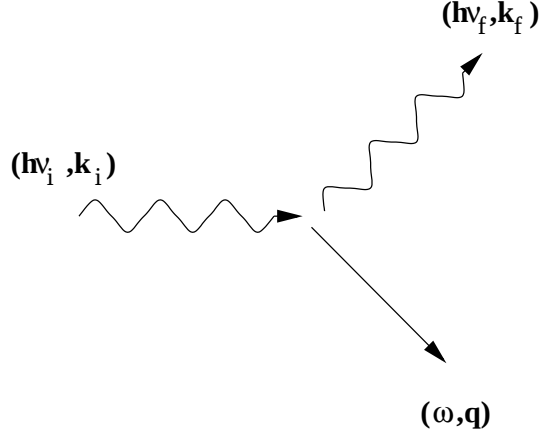
qui est une relation de Bragg pour des ondes lumineuses diffractées sur des plans équidistants de $d = 2\pi/|\vec{q}|$.

Passons en revue les contributions principales apparaissant habituellement sur un spectre de diffusion de la lumière.

Thermodynamiquement, on peut caractériser le cristal par les deux variables indépendantes déformation u et entropie³ S , qui induisent des fluctuations de la constante diélectrique :

$$\delta\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial u_{ij}} \right)_S \delta u_{ij} + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial S} \right)_u \delta S. \quad (\text{II.5})$$

3. que l'on ne confondra pas, malgré la notation commune, au facteur de structure dynamique $S(\vec{q}, \omega)$ décrivant le spectre diffusé


 FIG. II.1 – *Un exemple de processus de diffusion Brillouin (Stokes).*

La déformation à entropie constante est associée aux ondes acoustiques (phonons). Elle produit dans le spectre $S(\vec{q}, \omega)$, pour chaque excitation j , deux contributions *Brillouin* symétriques anti-Stokes ($\omega_j > 0$, annihilation de phonon) et Stokes ($\omega_j < 0$, création de phonon) aux énergies $\omega_j = \omega_f - \omega_i$, qui correspondront à un décalage de l'ordre du cm^{-1} dans la partie visible du spectre, et de largeur (en particulier dans les liquides) :

$$\Gamma_B \sim K|\vec{q}|^2, \quad (\text{II.6})$$

où le coefficient de proportionnalité K dépend en général de la conductivité thermique λ_T , des capacités calorifiques à pression et volume constant C_P et C_V , des processus d'interaction phonon-phonon, des impuretés, des processus Umklapp, etc. [151]. Cette relation est valable dans le cas de très faibles vecteurs d'onde $\vec{q}$ (domaine Brillouin). Au delà, pour les vecteurs d'ondes relativement faibles, notons que l'amortissement des phonons, d'après la loi de Landau-Rumer [152], est linéaire en q . En première approximation, ces différentes contributions s'ajoutent en fréquence. Le doublet Brillouin peut être interprété en termes de diffraction par des ondes de densité se propageant à la vitesse $\omega/|\vec{q}|$, et subissant un décalage spectral par effet Doppler. Par extension, on appellera *spectre Brillouin*, un spectre de diffusion de la lumière dans une gamme d'énergie faisant apparaître les phonons acoustiques.

L'autre contribution, correspondant à une variation d'entropie à pression constante, est reliée à la diffusion de la chaleur. Dans la plupart des cas, elle se manifeste sous

II.1. Diffusion de la lumière

la forme d'un pic *Rayleigh* lorentzien quasi-élastique centré autour de la fréquence excitatrice ω_i , de largeur :

$$\Gamma_{RL} = D_T |\vec{q}|^2 \text{ où } D_T = \frac{\lambda_T}{\rho C_P}, \quad (\text{II.7})$$

qui est habituellement très petite et confondue, si l'on utilise un interféromètre de Fabry-Pérot standard, avec la 'raie laser' issue des fluctuations spatiales non temporelles de ϵ (diffusion élastique pour $\omega = 0$).

Le rapport de Landau-Placzek est celui des intensités intégrées pour les contributions Rayleigh I_{RL} et Brillouin I_B (Stokes et anti-Stokes), et l'on montre que, pour les liquides :

$$R_{LP} = \frac{I_{RL}}{I_B} = \frac{C_P}{C_V} - 1. \quad (\text{II.8})$$

Cette relation est obtenue dans l'approximation

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_V T \ll \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial V} \right)_T V, \quad (\text{II.9})$$

qui n'est pas satisfaite dans les solides [153] (voir sections II.6, IV.2.4 et IV.3.3). Lorsque le cristal est pur, à basse température, les fluctuations de température peuvent conserver la quantité de mouvement du bain de phonons. Elles deviennent alors propagatives plutôt que diffusives, et le pic de Rayleigh se sépare en un doublet à une fréquence non nulle. Il s'agit du *second son*, la propagation ondulatoire de la chaleur [147, 148]. Nous reviendrons en détails sur ces deux contributions au chapitre IV.

A l'approche d'une transition de phase, il peut s'ajouter au spectre un pic quasi-élastique de fluctuations critiques dont la largeur diminue lorsque $T \rightarrow T_c$, et dont l'intensité diverge. Notamment, dans le cas d'une transition ferroélectrique, on observera une contribution se condensant à $T = T_c$, correspondant aux fluctuations de domaines ferroélectriques de longueur de corrélation $\xi \rightarrow \infty$. Ces contributions quasi-élastiques apparaissent 'au centre' sur les spectres Brillouin (centrées sur la raie laser).

Enfin, il existe une contribution *Raman* au spectre de diffusion, due à la modulation de la polarisabilité α par les vibrations du mode ferroélectrique. Tout comme la diffusion Brillouin, elle sera présente sur le spectre de diffusion de la lumière sous la forme de deux raies symétriques Stokes et anti-Stokes pour les modes optiques.

Le rapport d'intensité $I_S/I_{AS} = e^{\hbar|\omega|/k_B T}$ entre ces raies est dû au peuplement des excitations observées, qui est le facteur de Bose pour les phonons. Dans KTaO_3 et SrTiO_3 paraélectriques, les raies Raman sont interdites par les règles de sélection car la maille est centrosymétriques, et les atomes, dans les cristaux purs, sont sur des centres d'inversion. Elles deviennent visibles lorsqu'un champ électrique est appliqué au cristal [85].

II.2 Phonons acoustiques en diffusion Brillouin, constantes élastiques et photo-élastiques

Dans le cas des vibrations acoustiques de faible amplitude correspondant en première approximation à une onde plane de déplacement $u(\vec{r}, t) = \vec{u}^0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}$, le tenseur des déformations ('*strain*') est défini par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (\text{II.10})$$

et la fluctuation de la constante diélectrique s'en déduit par le tenseur photo-élastique p_{ijkl} [102] :

$$\delta \varepsilon_{ij} = p_{ijkl} \varepsilon_{kl}. \quad (\text{II.11})$$

L'intensité diffusée donnée par II.3 s'exprime alors selon :

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{I_i |\vec{k}_f|^4}{R^2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle |d_{i\alpha} d_{f\beta} p_{\alpha\beta\gamma\delta} u_\gamma^0 q_\delta|^2 \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (\text{II.12})$$

D'autre part, on peut relier le tenseur des déformations à celui des contraintes ('*stress*') σ_{ij} , qui donne la force exercée, dans la direction j , sur la face i d'un cube élémentaire, par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}. \quad (\text{II.13})$$

Cette relation, utilisée dans l'équation du mouvement du volume cubique élémentaire, conduit à l'équation de propagation :

$$\rho \ddot{u}_i = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l}, \quad (\text{II.14})$$

dont les solutions pour les ondes planes sinusoïdales u sont données par les zéros du déterminant séculaire :

$$|\gamma\delta_{ij} - C_{ijkl}q_kq_l| = 0, \quad (\text{II.15})$$

où l'on a posé $\gamma = \rho v^2$, si $v = (\frac{d\omega}{dq})_{q \rightarrow 0}$ est la vitesse de propagation des ondes acoustiques. Pour chaque direction de propagation $\vec{q}$, on trouve 3 modes propres ayant chacun une constante élastique effective γ_i , associée à une vitesse $v_i = \sqrt{\gamma_i/\rho}$, une fréquence de vibration $\omega_i = v_i|\vec{q}|$, et une direction de vibration (vecteur propre, polarisation du mode) $\vec{e}_i$. Sur les axes principaux d'un cristal, l'un de ces modes a une polarisation longitudinale L , colinéaire à $\vec{q}$, tandis que les deux autres T_1 et T_2 sont perpendiculaires à la propagation. Une base propre locale (T_1, T_2, L) peut être définie en tout point du réseau réciproque.

$\vec{q}$ prop.	$\vec{e}$ pol.	Type	ω (GHz)	$\gamma = \rho(\omega/q)^2$	intensité (β_{22})
$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	LA	70.9	C_{11}	p_{12}^2/C_{11}
$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	TA _{1,2}	33.6	C_{44}	0
$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	LA	64.9	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44}$	$\frac{1}{4\gamma}(p_{11} - 2p_{44} + p_{12})^2$
$\langle 110 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	TA ₁	(33.6)	C_{44}	0
$\langle 110 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	TA ₂	(43.9)	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	0
$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	LA	63.2	$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$	$\frac{1}{9\gamma}(p_{11} + 2p_{12} - 2p_{44})^2$
$\langle 111 \rangle$	$\perp \langle 111 \rangle$	TA _{1,2}	41.8	$\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$	$\frac{1}{18\gamma}(p_{12} + 2p_{44} - p_{11})^2$

TAB. II.1 – *Modes acoustiques observés en symétrie cubique. Rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) d'après [102]. Les fréquences sont celles mesurées à 10 K dans $KTaO_3$ pour $q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu. Voir le texte pour les intensités β_{22} .*

Les deux tenseurs p_{ijkl} et C_{ijkl} ont la symétrie du groupe ponctuel. Les règles de sélection sont imposées par la géométrie de diffusion⁴, la polarisation des modes, de la lumière incidente et diffusée. Le tableau II.1 présente les valeurs de γ_i , $\vec{e}_i$ et de l'intensité diffusée⁵ β pour les différents modes observables en symétrie cubique

4. i.e. l'angle θ et le plan de diffusion.

5. cette intensité est définie par rapport à celle du benzène ou du toluène, et a la forme $\beta \equiv p^2/\gamma$, ou p et γ sont respectivement les constantes photoélastiques et élastiques apparentes pour le mode et la géométrie utilisée.

en rétrodiffusion Brillouin ($\theta = 180^\circ$) dans la configuration expérimentale décrite ci-dessous. Dans la plupart des cas, en symétrie cubique (groupe C_1 dans la référence [102], $p_{12} = p_{13}$, $\beta_{11} = \beta_{22}$), l'intensité ne dépend pas de l'orientation de la polarisation du faisceau laser incident par rapport au cristal. Pour les phonons LA $\langle 110 \rangle$ et $\text{TA}_{1,2} \langle 111 \rangle$, les expériences permettant leur mesure ont été réalisées avec des cristaux permettant l'étude des trois axes (axe vertical $\langle 1\bar{1}0 \rangle$), et l'intensité correspondante est β_{22} . Les indices pour les tenseurs élastiques et photo-élastiques sont donnés en notation de Voigt⁶. Soulignons que la diffusion par les phonons transverses acoustiques est donc normalement interdite sur les axes C_2 et C_4 .

II.3 Configuration expérimentale

Les expériences de diffusion Brillouin ont été réalisées sur un interféromètre Sandercock tandem 6 passages au Laboratoire des Verres, avec l'aide de B. Hehlen et de R. Vialla pour les premières expériences.

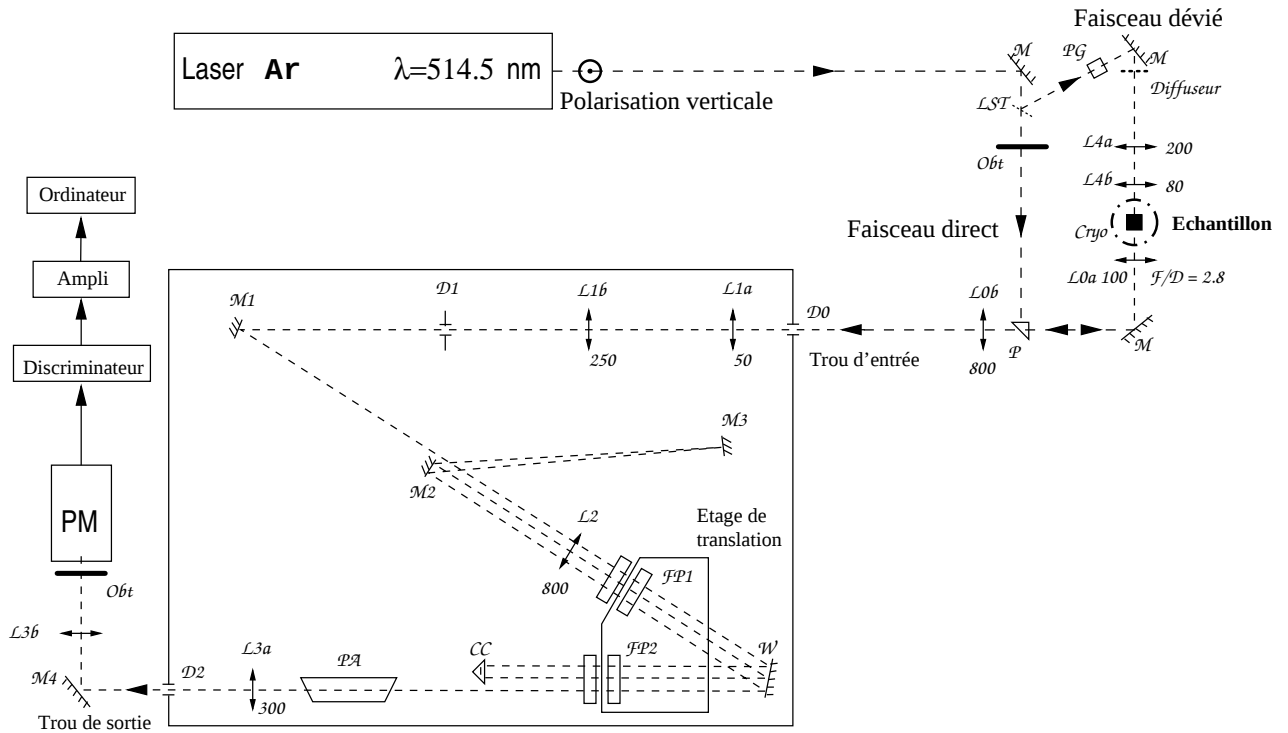
II.3.1 Le spectromètre Sandercock

Afin de bien comprendre le fonctionnement de l'interféromètre Brillouin utilisé, nous allons suivre le trajet de la lumière à travers le montage présenté sur la figure II.2.

Un faisceau monochromatique ($\lambda_L = 514.5$ nm, finesse de raie typique $\delta\nu_L \sim 10$ MHz sur de longues durées), monomode TEM_{00} de faible divergence ($\theta_L = 0.5$ mrad) est formé par un laser Argon, avec une taille typique de diamètre $w_0 = 1.2$ mm au point focal à 140 cm de la source. On prélève une petite partie de l'énergie (environ 20 %) par une lame semi-transparente. Le faisceau principal est focalisé *via* un objectif Leitz (noté $L\theta a$ sur le schéma) de grande ouverture ($F/D = 2.8$) sur l'échantillon placé dans un cryostat à convection refroidi par He^4 liquide (4.2 K) et N_2 liquide (77 K). La partie déviée du faisceau est aussi focalisée 'par l'arrière' (de l'autre côté du faisceau principal), après perte de cohérence spatiale sur un diffuseur (papier calque). Son rôle sera présenté ci-dessous. La perte de cohérence évite les interférences optiques pouvant se produire avec le faisceau principal. Le diamètre

6. $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$ et $23 \rightarrow 4$

II.3. Configuration expérimentale



Chaîne d'acquisition

Spectromètre Sandercock

Illumination et collection

Symboles :	<i>CC</i>	Coin de cube
	<i>Cryo</i>	Cryostat
	<i>D</i>	Diaphragme
	<i>F1</i>	Interféromètre Pérot-Fabry Plan
	<i>L</i>	Lentilles (par doublets a,b)
	<i>LST</i>	Lame semi-transparente

<i>M</i>	Miroir
<i>Obt</i>	Obturbateur
<i>P</i>	Prisme
<i>PA</i>	Prisme disperseur d'Amicci
<i>PG</i>	Prisme atténuateur de Glan
<i>PM</i>	Photomultiplicateur
<i>W</i>	Miroir interne aux FPP



FIG. II.2 – Spectromètre utilisé en rétrodiffusion Brillouin. On reconnaît sur la photo le boîtier Sandercock (en blanc), le cryostat He-liq. (à droite) et une partie de l'électronique d'acquisition et de contrôle en haut.

du faisceau laser d'illumination focalisé est d'environ $40\mu\text{m}$. La lumière diffusée par l'échantillon du fait des processus physiques s'y produisant (voir section II.1) dans tout l'espace est en partie collectée par le même⁷ objectif Leitz (rétrodiffusion, $\theta = 180^\circ$, angle total de collection 30°), puis focalisée par la lentille d'entrée (notée $L0b$), qui est un achromat traité anti-reflets de $\phi 7\text{ cm}$, sur le trou d'entrée du spectromètre Sandercock. A l'intérieur du doublet afocal $L0(a,b)$, le faisceau est parallèle, de diamètre 4.5 cm . Il est possible d'y placer un analyseur (pour étudier la polarisation des processus) ou un diaphragme (filtrage spatial).

Dans le spectromètre, la lumière diffusée collectée est filtrée spatialement par deux diaphragmes et un doublet afocal réalise une adaptation d'impédance entre l'angle d'acceptance du spectromètre, de $1/16\text{ rad}$ en entrée, et le faisceau incident. Un jeu de trois miroirs et un coin de cube permettent de faire passer la lumière 3 fois à travers deux interféromètres Fabry-Pérot plans (FPP) en tandem, dont les épaisseurs sont légèrement différentes. La transmission d'un FPP, de pouvoir réflecteur R , d'épaisseur e , est donnée par la fonction d'Airy :

$$I_t(e) = \frac{I_{max}}{1 + M \sin^2(\Phi/2)} \text{ avec } M = \frac{4R}{(1-R)^2} \text{ et } \Phi = \frac{4\pi e}{\lambda_L}, \quad (\text{II.16})$$

en incidence normale. On caractérise la qualité du FPP par sa finesse $\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{M}}{2}$ pour la partie due à la réflexion, qui dépend de la qualité des lames formant le FPP. Ces lames sont planes à mieux que $\lambda_L/100$. En faisant varier légèrement l'épaisseur, on fait apparaître des pics de transmission pour des *ordres* séparés par l'*intervalle spectral libre* (ISL) $\Delta\nu = \frac{c}{2e}$ où c est la vitesse de la lumière. Un seul interféromètre ne possède pas un contraste⁸ suffisant pour observer une excitation Brillouin faible (notamment à basse température) car le signal est masqué par les ailes de la raie élastique.

L'originalité du spectromètre Sandercock [154] est d'utiliser deux FPP de grande qualité (ici $R = 0.95$ et 0.97) en six passages (trois aller-retours). Les épaisseurs e_1 et e_2 des deux interféromètres plans sont telles que $e_1 = 0.95e_2$, cette relation étant imposée par la translation d'un plateau le long de l'axe du FP2, qui fait un angle de 18° avec celui du FP1. On règle l'écart et l'orientation des Pérot-Fabry de telle sorte qu'ils soient passants pour la raie laser. Par contre, les ISL

7. il y a donc autofocalisation

8. rapport entre le maximum et le minimum de transmission.

II.3. Configuration expérimentale

n'étant pas égaux, les ordres immédiatement supérieurs et inférieurs de cette raie intense ne coïncident pas pour la fonction de transmission totale :

$$I_t = (I_{t1} \cdot I_{t2})^3 \quad (\text{II.17})$$

et apparaissent sous la forme de deux petits pics 'fantômes' décalés (*ghosts*). Le balayage fréquentiel du spectromètre est obtenu par modulation de l'épaisseur e_2 , sur une gamme pouvant aller théoriquement jusqu'à l'intervalle spectral libre apparent d'environ 20 ISL_1 , où les deux fonctions de transfert I_{t1} et I_{t2} se recouvrent à nouveau. En pratique on se limite aux premiers *ghosts*. Afin d'éviter d'éblouir le photo-multiplicateur⁹ placé en sortie de spectromètre, le faisceau principal est coupé, par l'obturateur principal, pour les fréquences passantes correspondant au laser ou à ses *ghosts*. A ce moment, un boîtier électronique de régulation asservit les céramiques piézoélectriques, contrôlant l'orientation et l'écart relatif des FPP, afin de maximiser le pic élastique laser issu du faisceau dévié atténué.

Les avantages d'un tel montage sont donc tout d'abord d'obtenir un contraste exceptionnellement élevé. En effet, si C_1 est le contraste d'un seul FPP, la relation II.17 montre que l'on dispose d'un contraste effectif $C \sim C_1^6$. En pratique, pour $C_1 \gtrsim 100$, on peut certifier $C > 10^{10}$. Le fait d'élever apparemment à la puissance 6 une fonction d'Airy affine la fonction d'appareil et la rend plus abrupte. De plus, le montage en tandem à épaisseurs différentes permet d'éviter le recouvrement des ordres, car la fonction d'appareil effective n'est plus un peigne d'Airy¹⁰, mais pratiquement un pic unique. Par contre, la luminosité du montage tend à être amoindrie, ce qui est compensé par l'emploi du dispositif afocal formé par la lentille $L2$ et le coin de cube CC , et la réflectivité R relativement faible des lames par rapport aux montages classiques. De plus on utilise un photo-multiplicateur de bonne qualité ITT FW-130.

II.3.2 Conditions expérimentales et résolution

Nous avons essentiellement travaillé avec des épaisseurs de 3 mm ou 6 mm, qui correspondent à des ISL de 50 et 25 GHz respectivement. Les demi-largeurs $\Delta\omega$ de

9. qui dispose d'un obturateur de sécurité indiqué sur le schéma.

10. cas des FPP simples

la fonction d'appareil expérimentale (pic élastique) sont typiquement de 250 MHz et 200 MHz pour ces deux épaisseurs. Elles dépendent de la taille des trous d'entrée $D0$ et de sortie $D2$, ainsi que de l'angle maximal de collection (environ 30° dans la configuration utilisée). Cette dernière contribution est obtenue en différentiant la relation II.4 autour de $\theta = 180^\circ$, avec la relation de dispersion $\omega = vq$ pour les modes acoustiques de vitesse v .

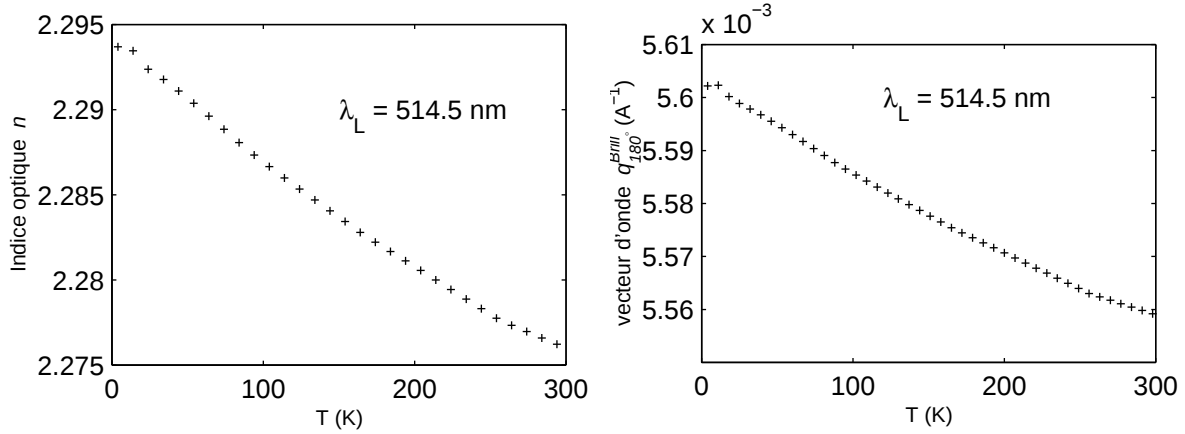


FIG. II.3 – Dépendance en température de l'indice optique n [190] et du vecteur d'onde Brillouin $|\vec{q}|$ en rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) dans KTaO_3 .

Le vecteur d'onde en rétrodiffusion Brillouin est calculé à partir des valeurs de l'indice optique n et de la relation II.4. Dans KTaO_3 , l'indice évolue significativement à basse température, mais ne présente pratiquement pas de biréfringence¹¹ [190]. Les figures II.3 donnent la variation thermique de n , et du vecteur d'onde consécutif $q_{\theta=180^\circ}^{Brill}$.

Autour de 10 K, nous avons utilisé $n = 2.29(4) \pm 0.01$, valeur en accord avec celle donnée dans [97], et $q_{\theta=180^\circ}^{Brill} = (5.60(3) \pm 0.025) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Étant donné l'angle total de collection de $2\theta_{ext} = 30^\circ$ au niveau de l'objectif Leitz, on peut évaluer par la loi de Descartes-Snell $n \sin \theta = \sin \theta_{ext}$, le demi-angle total de collection à l'intérieur de l'échantillon, et l'on trouve 6.5° . La taille maximale de la fonction d'appareil en vecteur d'onde dans l'espace réciproque, par analogie à celle utilisée en diffusion

11. Une faible biréfringence peut être produite par des tensions internes. Le cristal parfait est cubique et donc isotrope.

II.3. Configuration expérimentale

inélastique de neutrons, peut alors être estimée par son rayon d'après la relation II.4, et on trouve $\Delta q = 1.6 \cdot 10^{-3} q \sim 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$. Ainsi, comme nous le verrons au chapitre suivant, la spectroscopie Brillouin offre une bien meilleure résolution expérimentale, à la fois en énergie et en vecteur d'onde, que la spectroscopie neutronique '3-axes'. Enfin, l'angle de collection induit aussi un élargissement en fréquence, de l'ordre de $\Delta \omega = 1.6 \cdot 10^{-3} \omega$, qui limitera la résolution dans la détermination des fréquences, et surtout des largeurs de modes.

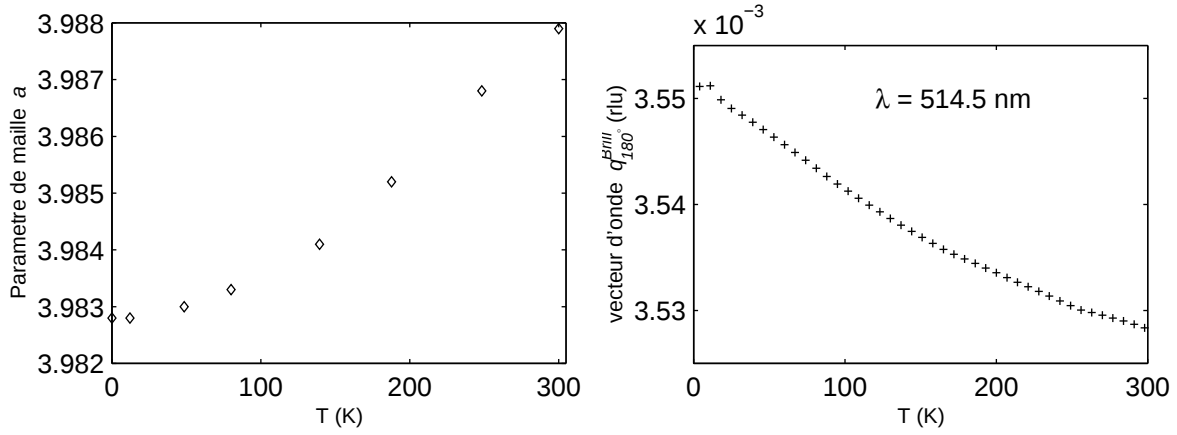


FIG. II.4 – *Dépendance en température du paramètre de maille a (Ref. [65] et Fig. I.7) et du vecteur d'onde Brillouin réduit $|\vec{q}|$ en rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) dans $KTaO_3$.*

La variation thermique du paramètre de maille dans $KTaO_3$ permet de calculer précisément la norme du vecteur d'onde réduit $\xi = q.a/(2\pi)$, comme le montre les figures II.4. A 10 K, nous avons utilisé $a = 3.9827 \text{ \AA}$ et $q_{\theta=180^\circ}^{Brill} = (3.55(2) \pm 0.015) \cdot 10^{-3} \text{ rlu}$. Ce vecteur d'onde est donc effectivement très faible comparé à la valeur 0.5 au bord de la zone de Brillouin cubique. Le rayon réduit de l'ellipsoïde de résolution est $\Delta q \sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ rlu}$.

L'intensité laser focalisée sur l'échantillon était typiquement de 100 mW continu. Cette puissance était suffisamment faible pour éviter un réchauffement trop important de l'échantillon par absorption [82].

L'acquisition des spectres est effectuée par une carte multicanal Canberra MCA S100 installée sur un ordinateur type PC. La gamme de température étudiée va en général de l'ambiante (300 K) jusqu'à environ 7 K sur l'échantillon. La régulation

thermique est assurée par un contrôleur Lakeshore DRC-82 C utilisant deux sondes silicium sur le cryostat et l'échantillon. Une interface AT-GPIB 488.1 National Instruments reliée à l'ordinateur permet la commande et la mesure automatisée des températures (cryostat et échantillon). L'écart moyen entre les deux sondes est d'environ 2-3 K, et la stabilité thermique de l'échantillon est assurée à mieux que 0.2 K.

Les spectres sont accumulés sur 1024 canaux, centrés autour de la raie laser de régulation. Cette dernière, ainsi que les premiers ghosts Stokes et anti-Stokes, sont atténués. L'ensemble représente la fonction d'appareil, qui peut être approximée par la raie laser seule, et ne contient pas d'information physique exploitable. La durée typique d'acquisition pour un spectre varie de 10 minutes à la température ambiante, jusqu'à 2-3 heures à 10 K.

II.3.3 Les échantillons utilisés

Le tableau II.2 résume les informations relatives aux monocristaux utilisés lors des expériences de spectroscopie Brillouin. La plupart ont été synthétisés par L.A. Boatner, ORNL (TN) et produits par la méthode des flux [156] ou de nucléation spontanée (SN) en solution [155] améliorée (SN/M), ce qui assure une ultra haute pureté (UHP) cristalline et des échantillons parfaitement transparents. L'observation visuelle en lumière polarisée révèle la présence de contraintes internes, empêchant une analyse fine de la polarisation de la lumière diffusée. Les échantillons purs ont été orientés par diffraction X en surface, taillés, et polis pour études optiques. Les échantillons dopés fournis par L.A. Boatner étaient taillés selon les axes $\langle 100 \rangle$.

Voyons quelques détails techniques concernant la préparation de ces échantillons :

- L'échantillon UP-1 a déjà été étudié par B. Salce et collaborateurs pour les propriétés thermiques [109], et par H. Vogt en spectroscopie hyper-Raman [93] sous le label 'N° 3'. Il provient de la même cristallisation que les échantillons 'UP-(2)' et 'UHP-(3)' des références [109] et [110] respectivement, caractérisés entre autre par spectroscopie diélectrique.
- L'échantillon UP-2 a été traité anti-reflets par dépôt sous vide d'une couche quart d'onde d'oxyde de silice SiO_x , $x < 2$.

II.3. Configuration expérimentale

N°	Matériau	Dopage	Fabrication	Mesures
UP-1	KTaO ₃	UHP	SN/M (a) ^a	<100>, <110> et <111>
UP-2	KTaO ₃	UHP	SN/M (b) ^b	<100>, <110> et <111>
P-Ox	KTaO ₃	pur Oxydé	Flux (c) ^c	<100>
Na0.7	K _{1-x} Na _x TaO ₃	Na: 1.8 %	Flux (d) ^d	<100> (0.7 % nominal)
Na1.4	K _{1-x} Na _x TaO ₃	Na: 3.6 %	Flux (d)	<100> (1.4 % nominal)
Na2.8	K _{1-x} Na _x TaO ₃	Na: 7.2 %	Flux (d)	<100> (2.8 % nominal)
Na4.1	K _{1-x} Na _x TaO ₃	Na: 10.5 %	Flux (d)	<100> (4.1 % nominal)
Na5.5	K _{1-x} Na _x TaO ₃	Na: 14.1 %	Flux (d)	<100> (5.5 % nominal)
Na11	K _{1-x} Na _x TaO ₃	Na: 28.2 %	Flux (d)	<100> (11 % nominal)

TAB. II.2 – *Échantillons de KTaO₃ purs et dopés au sodium utilisés durant les expériences de diffusion Brillouin.*

^a Ségrégation en solution par L.A. Boatner, utilisé par B. Salce et H. Vogt.

^b Ségrégation en solution par L.A. Boatner.

^c Fabriqué et oxydé par S. Kapphan.

^d Méthode classique par L.A. Boatner. Échantillon 0.7 % nominal utilisé par B. Hehlen [82]..

- L'échantillon P-Ox à été préparé et oxydé pendant 48 h à 1000 °C sous une pression d'O₂ de 17 bar, par S. Kapphan, Université d'Osnabrück.
- Les échantillons dopés au sodium ont été fabriqués par la méthode classique des flux en solution [122, 156]. Le taux de dopage est le taux réel estimé dans le cristal d'après les courbes d'étalonnage données par Rytz [156] (le taux nominal de la solution lors de la croissance est aussi indiqué). Il sera précisé pour les fortes concentrations d'après les températures de transition ferroélectriques mesurées [37]. L'inhomogénéité du dopage est inférieure à 5 % [122]. Rytz [156] a évalué le nombre de dislocations dans les échantillons dérivés de KTaO₃ à environ 2500 cm⁻². Nous appellerons *échantillons non dopés* les cristaux purs ou oxydés, *échantillons peu dopés* ceux ayant des taux de dopages en sodium inférieurs à 11 %, et *échantillons fortement dopés* ceux ayant des taux de dopages en sodium supérieurs à 11 %. Les concentrations indiquées par la suite sont les concentrations réelles estimées.

Chaque échantillon a en général été utilisé lors de plusieurs expériences indé-

pendantes durant lesquelles la température était contrôlée par ordinateur pour des séries de spectres effectuées en partant des plus basses températures. Les effets d'hystérésis ont ainsi été minimisés. Dans l'ensemble, les mesures présentent une bonne continuité pour chaque expérience. La multiplicité des expériences (350 spectres) permet d'éviter les artefacts expérimentaux, d'assurer la reproductibilité des mesures, et d'apprécier la fiabilité de l'instrument.

II.4 Analyse des spectres Brillouin

L'exploitation des données expérimentales requiert quelques opérations systématiques. Tout d'abord, les spectres bruts présentent une dissymétrie d'intensité bien visible sur les extrémités, proches de la ligne de base du spectre (bruit). Ceci a été attribué à un artefact expérimental non corrélé aux manipulations (aléatoire), facilement corrigeable par équilibrage des deux parties Stokes et anti-Stokes en utilisant une interpolation d'ordre 2 des lignes de bases gauches et droites, centrée sur la raie laser. L'origine de cet artefact est probablement due à un problème de régulation des céramiques piezoélectriques contrôlant l'orientation des FPP et leur épaisseur. Cette opération fait apparaître un fond très large (80-100 GHz de demi largeur), peu intense, qui ne devient significatif sur les spectres qu'à basse température où les temps de comptage sont grands, et les composantes Brillouin faibles. Ce fond peut être approximé dans la plupart des cas par un bruit de fond blanc¹². Nous reviendrons sur cet effet ultérieurement.

La fonction d'appareil extraite au centre du spectre est normalisée (sur son intégrale) et centrée afin d'être exploitable pour des convolutions de signaux sans décalages. Ces deux opérations sont effectuées automatiquement pour chaque spectre par l'application *SSym* [157] pour Matlab®.

La conversion de l'échelle en canaux expérimentaux à celle en fréquences est faite en ajustant la raie centrale et les deux premiers ghosts à l'expression II.17 de la fonction d'appareil. Connaissant l'épaisseur e_2 , et donc l'ISL théorique, d'après une jauge mécanique calibrée, une interpolation d'ordre deux est réalisée. L'application *MFit* [158] pour Matlab® est utilisée pour ces deux opérations. Les spectres d'un

12. constant en fréquence.

II.4. Analyse des spectres Brillouin

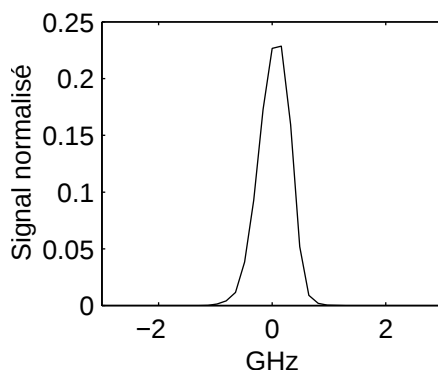


FIG. II.5 – *Fonction d'appareil typique extraite d'un spectre Brillouin en rétrodiffusion (épaisseur des FPP $e = 3$ mm).*

échantillon de PMMA calibré donnent après ce traitement les fréquences attendues pour les raies Brillouin LA, avec une erreur n'excédant pas 100 MHz en moyenne.

II.4.1 Aspect général des spectres Brillouin. Les différentes contributions

Des spectres Brillouin typiques sont présentés, après équilibrage et conversion en fréquence, sur les figures II.6 et II.30 (on se reportera également à la figure I.5, page 33). On y remarque différentes contributions, dont le contenu physique sera abordé en détail ultérieurement :

- La fonction d'appareil, constituée de la raie laser centrale et des premiers ghosts Stokes (à gauche) et anti-Stokes (à droite).
- Les phonons acoustiques longitudinaux **LA** (permis), et transverses **TA**, normalement interdits, sauf sur $\langle 111 \rangle$, sous forme de 'traces' dans la plupart des cas (voir table II.1, page 49). Les phonons TA selon $\langle 100 \rangle$ deviennent visibles dans les échantillons dopés. Selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, on observe dans les échantillons purs une extinction des modes LA et TA autour de 100 K.
- Le pic central (**PC**) quasi-élastique large de Fleury et Lyons, très intense à 'haute' température ($T \gtrsim 30$ K).

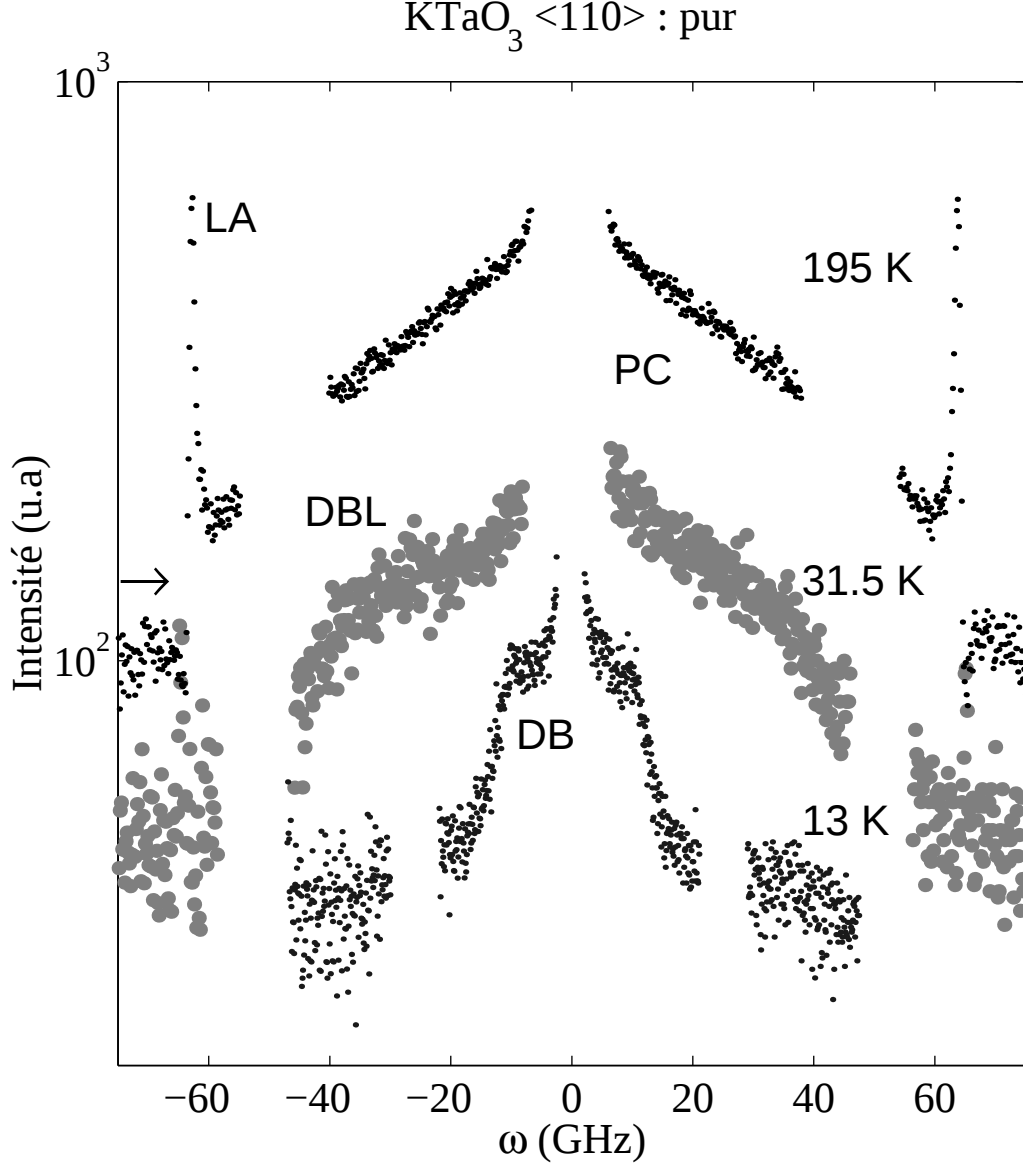


FIG. II.6 – Exemples de spectres Brillouin dans KTaO_3 pur montrant les différentes composantes observées suivant la température. Rétrodiffusion sur l'axe $<110>$. Signal ('•'), fonction d'appareil (zones vides, correspondant à la raie laser au centre, et aux premiers ghosts à droite et à gauche). On notera la disparition à basse température du pic central large, couplé aux phonons LA (flèche). Les spectres sont décalés en intensité.

II.4. Analyse des spectres Brillouin

- Un *couplage* entre le PC et les phonons, qui se traduit par une forme de raie résonante bien marquée, peut apparaître, spécialement au dessus de ~ 100 K, excepté dans la direction $\langle 100 \rangle$ pour les échantillons purs. Un effet de résonance ou d'extinction des phonons est aussi visible, en particulier dans les échantillons dopés à plus de ~ 3 % de sodium.
- Un renflement, que nous appellerons 'doublet large' (**DBL**), s'ajoute au pic central large autour de 30-40 GHz, pour des températures typiquement entre environ 30 et 130 K, sauf dans la direction $\langle 100 \rangle$. Le pic central large lorentzien ne peut pas rendre compte seul de la forme de ces spectres.
- Un doublet (**DB**) autour de 10 GHz en dessous de ~ 25 K, sauf dans la direction $\langle 111 \rangle$ et les échantillons dopés à plus de ~ 3 % de sodium.

Lors de certaines expériences avec les échantillons taillés pour la rétrodiffusion sur les 3 axes $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, des phonons issus de réflexions parasites sur les faces du cristal peuvent parfois se superposer au spectre. Leur fréquence étant généralement différente des autres phonons, et leur intensité relativement faible, ils peuvent être écartés lors du traitement de données. Le traitement anti-reflet minimise ces effets.

II.4.2 Ajustements de spectres. Couplage pic central-phonons.

Dans les cas simples, le pic central large (PC) s'ajuste parfaitement avec une lorentzienne, et les phonons (TA et LA) sont pris en compte sous forme d'oscillateurs harmoniques amortis de faibles largeurs (eq. A.1 et A.3). Les doublets (DB et DBL) additionnels éventuels sont aussi modélisés par des oscillateurs harmoniques amortis, plus larges¹³.

Cependant, cette approche à l'aide de contributions indépendantes ne peut pas rendre compte du couplage fortement asymétrique observé dans de nombreux cas entre le pic central et les phonons acoustiques. Barker et Hopfield [159] ont utilisé avec succès un modèle d'oscillateurs couplés par un ressort pour interpréter la forme

¹³. nous verrons au chapitre IV que cette forme de raie s'applique au second son, mais pas au spectre de diffusion par différence de deux phonons, a priori plus complexe.

de spectres IR dans KTaO_3 à température ambiante. Ce type de théorie a été depuis largement utilisé, notamment par Reese *et al.* dans KDP [160] et Lee *et al.* dans $\text{KTaO}_3\text{:Nb}$ [133]. Un tel couplage se traduit en particulier par une dissymétrisation de la forme de raie, un élargissement et un décalage apparent en fréquence. Des effets d'interférence peuvent être responsables de l'extinction apparente d'un mode. Le fait de prendre en compte la largeur intrinsèque des phonons et la convolution par la fonction d'appareil du spectromètre rend impossible l'annulation de l'intensité pour les interférences destructives, argument qui avait suscité le choix d'un couplage phonon-doublet plutôt qu'un couplage phonon-pic central dans l'analyse de B. Hehlen [82, 98]. Notre démarche permet d'ajuster tous les spectres présentant visiblement des phonons asymétriques, par le même type de fonction. Notons que le couplage classique entre un système de pseudo-spin et des phonons [48] ne convient pas.

Soit un matériau dans lequel existe des processus vibrationnels caractérisés par leurs fonctions de réponse (susceptibilités) χ_i . Ces processus peuvent se coupler entre eux sous la forme de susceptibilités croisées χ_{ij} , et la réponse du matériau sera caractérisée par la susceptibilité totale :

$$\chi(\omega) = \sum_{i,j} p_i p_j \chi_{ij}(\omega), \quad (\text{II.18})$$

où les coefficients p_i expriment le couplage existant entre le processus i et une onde incidente, la lumière par exemple. Si i désigne un mode de vibration acoustique, p_i est un terme du tenseur photo-élastique (de Pockels ou Brillouin), et s'il désigne un mode optique, ce sera un terme du tenseur Raman. Dans le cas de matériaux faiblement anharmoniques, l'emploi de modes normaux permet de découpler ces réponses, et l'on a $\chi_{ij} = \delta_{ij}\chi_i$. Le spectre de vibration de $\chi(\omega)$ s'obtient par le théorème de fluctuation-dissipation :

$$S(\omega) = \frac{\hbar}{\pi} n(\omega) \text{Im}\chi(\omega), \quad (\text{II.19})$$

où $n(w)$ est le facteur de population, égal au facteur de Bose $N(w) = 1/(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$ dans le cas anti-Stokes ($\omega > 0$, annihilation de phonons), et à $N(|w|) + 1$ dans le cas Stokes ($\omega < 0$, création de phonons).

A l'approche d'une transition de phase, ou pour des matériaux fortement anharmoniques, ce couplage ne peut pas être négligé. Barker *et al.* modélisent ce cou-

II.4. Analyse des spectres Brillouin

plage entre oscillateurs par un ressort, de constante de rappel A_{ij} . On montre alors [82, cf Annexe A-3] que l'expression II.18 devient :

$$\chi(\omega) = (\cdots p_i p_j \cdots) \begin{pmatrix} \ddots & & & \\ & \chi_i^{-1} & -A_{ij} & \\ & -A_{ij} & \chi_j^{-1} & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \vdots \\ p_i \\ p_j \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (\text{II.20})$$

Dans notre cas, les spectres présentent un couplage entre 1 ou 2 phonons (oscillateurs harmoniques amortis, χ_0 et χ_1) et un pic central large (χ_2), proche d'une lorentzienne. Les matrices de couplages pour un et deux phonons dans l'expression précédente seront donc :

$$\begin{pmatrix} \chi_1^{-1} & -A_{12} \\ -A_{12} & \chi_2^{-1} \end{pmatrix}^{-1} \text{ et } \begin{pmatrix} \chi_0^{-1} & 0 & -A_{02} \\ 0 & \chi_1^{-1} & -A_{12} \\ -A_{02} & -A_{12} & \chi_2^{-1} \end{pmatrix}^{-1}, \quad (\text{II.21})$$

où l'on ne prend en compte que les couplages entre le pic central et des phonons acoustiques indépendants. Le fait d'effectuer le changement de paramètres :

$$\chi_i \leftarrow p_i^2 \chi_i \text{ et } A_{ij} \leftarrow \frac{A_{ij}}{p_i p_j} \quad (\text{II.22})$$

revient à prendre $p_i = 1$ dans les expressions précédentes. Notons que, selon Barker *et al.* [159], on peut toujours se ramener, par une transformation unitaires des matrices II.21, à des constantes de couplage A réelles dans le cas où l'on considère un seul phonon couplé. Dans le cas de la matrice 3x3, étant donné que le couplage phonon-phonon est supposé nul, nous poserons¹⁴ également A réel par extension [160]. Dans la phase paraélectrique du KDP, le couplage est de nature piezoélectrique. Ici, les mailles de KTaO_3 et SrTiO_3 étant centrosymétriques, ce tenseur est nul, et l'origine du couplage est autre.

Les expressions utilisées, avec les intensités¹⁵ I_i , fréquences ω_i et demi-largeurs Γ_i sont finalement :

$$\chi_{0,1}^{-1}(\omega) = \frac{\omega_{0,1}^2 - 2i\Gamma_{0,1}\omega - \omega^2}{\omega_{0,1}^2} \text{ et } \chi_2^{-1}(\omega) = \frac{\omega - i\Gamma_2}{\Gamma_2}. \quad (\text{II.23})$$

14. arbitrairement

15. tenant compte du couplage avec la lumière p_i par la relation II.22.

Pour la diffusion sur l'axe $\langle 100 \rangle$ dans les échantillons purs, aucune distorsion significative de raie n'est observée sur les phonons LA, et les phonons TA observés sont très faibles en intensité. C'est aussi le cas sur l'axe de propagation $\langle 110 \rangle$, mais un couplage net est visible entre le pic central et les phonons LA. Nous utilisons alors l'expression :

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_1^{-1} + \chi_2^{-1} + 2A_{12}}{\chi_1^{-1}\chi_2^{-1} - A_{12}^2}. \quad (\text{II.24})$$

Enfin, sur l'axe $\langle 111 \rangle$ dans l'échantillon pur et sur l'axe $\langle 100 \rangle$ dans les échantillons suffisamment dopés au sodium, les phonons LA et TA, bien visibles, sont tous deux couplés avec le pic central, et l'expression complète de la susceptibilité est :

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_0^{-1}\chi_1^{-1} + \chi_1^{-1}\chi_2^{-1} + \chi_2^{-1}\chi_0^{-1} - 2A_{02}\chi_1^{-1} - 2A_{12}\chi_0^{-1} + 2A_{02}A_{12} - A_{02}A_{12}}{\chi_0^{-1}\chi_1^{-1}\chi_2^{-1} - A_{02}^2\chi_1^{-1} - A_{12}^2\chi_0^{-1}}. \quad (\text{II.25})$$

Le spectre associé est

$$S_c(\omega) = \frac{\hbar n(\omega)}{\pi} \text{Im}\chi(\omega) \quad (\text{II.26})$$

où $n \sim k_B T / \hbar \omega$ est le facteur de Bose. Notons que B. Hehlen [82] a observé un couplage similaire phonon-pic central dans SrTiO_3 en diffusion Brillouin, et Fleury dans BaTiO_3 ferroélectrique [161].

Lorsque le paramètre de couplage A est nul, les pics correspondant aux phonons sont symétriques, mais pour $A \neq 0$, une dissymétrie et un décalage apparaissent, et la forme du pic change avec le signe du couplage.

Les doublets additionnels seront ajustés phénoménologiquement par une expression du type :

$$S_{DB}(\omega) = \frac{k_B T}{\pi} \frac{I_{DB} \Gamma_{DB} \omega_{DB}^2}{(\omega_{DB}^2 - \omega^2)^2 + (\omega \Gamma_{DB})^2}, \quad (\text{II.27})$$

qui est ajoutée à S_c .

L'ajustement des spectres expérimentaux est fait en convoluant une expression théorique multiparamètres supposée, $S(\omega)$, par la fonction d'appareil expérimentale, et par la méthode des moindres carrés utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg (gradient adaptatif)¹⁶, au moyen de l'application graphique *MFit* [158] pour Matlab®.

16. et de Nelder-Mead (simplex) dans les cas 'difficiles' où le jeu de paramètres initial est très éloigné du point de convergence.

Les coefficient de régression r^2 , quantifiant la qualité des ajustements, sont toujours supérieurs à 0.9.

Enfin, des guides pour les yeux ont été ajoutés sur la plupart des courbes afin de souligner les comportements des grandeurs physiques en fonction de la température. Ces courbes sont calculées par lissage polynomial.

II.5 Phonons acoustiques dans KTaO_3 et $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$

Les figures II.8 à II.19 présentent les mesures d'intensités, fréquences et demi-largeurs des phonons acoustiques, observés en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de la température, pour des propagations selon les axes de plus haute symétrie, dans des échantillons de KTaO_3 purs, oxydés ou dopés au sodium. Dans ce dernier cas, nous indiquons les concentrations réelles estimées en ion sodium. Ces courbes sont à compléter par les mesures de B. Hehlen effectuées en diffusion Brillouin dans KTaO_3 pur [82, cf. page 80].

Les phonons se propageant selon les axes C_2 ou C_3 sont couplés avec le pic central large (PC). Les fréquences, largeurs et intensités présentées sont relatives aux modes 'nus', tenant compte du couplage lors des ajustements. Le couplage est aussi pris en compte dans le cas des échantillons dopés, mais n'est pas visible sur les spectres selon $\langle 100 \rangle$ dans le cristal pur ou oxydé.

II.5.1 Largeurs et fréquences des modes acoustiques dans le cristal pur

Les modes acoustiques transverses se propageant selon les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ dans les échantillons non dopés étaient trop faibles en intensité pour assurer une détermination raisonnable de leurs fréquences, largeurs et intensités. De plus, il faut noter que, dans la plupart des cas, une rotation de quelques degrés de l'échantillon, correspondant à un angle réel 2.3 fois plus faible dans le cristal, est nécessaire pour éviter la saturation du photo-multiplicateur sur le signal élastique provenant de la réflexion directe du faisceau laser sur la face avant du cristal. Cette rotation, même minime, est indissociable d'une légère levée de dégénérescence des modes transverses acoustiques en s'écartant des axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Cela se

traduira en général par une augmentation de la largeur mesurée¹⁷, et une erreur plus importante sur les fréquences. Dans le cas de la direction $\langle 100 \rangle$, qui comme nous le verrons au chapitre III correspond au minimum d'énergie des phonons transverses acoustiques, la fréquence mesurée ne peut être qu'augmentée. Sur $\langle 111 \rangle$, les phonons TA sont suffisamment séparés en énergie pour permettre une exploitation distincte des deux modes. Les valeurs présentées ci-dessous sont les valeurs moyennes des deux contributions.

Globalement, la variation en température des fréquences de vibrations est pratiquement linéaire, avec une saturation à basse température, ce qui est en accord avec les mesures de B. Hehlen.

Un changement de pente se devine dans KTaO_3 non dopé autour de 15 K sur les fréquences des modes TA $\langle 111 \rangle$, et LA $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (fig. II.8, II.10 et II.16). Cet effet, qui n'a pas été observé par B. Hehlen, semble sensible à l'état d'oxydation du cristal (figure II.8). Pour le mode TA $\langle 111 \rangle$ (fig. II.16), un décrochement se produit entre 40 et 50 K.

Cependant, il faut être prudent quant aux mesures de fréquences. En effet ces dernières sont très dépendantes de la configuration du spectromètre. En particulier, des décalages de l'ordre de quelques dixièmes de GHz sont possibles [100] entre deux séries de mesures indépendantes. Notons que la zone 30-50 K correspond souvent à une gamme de température *de raccord* entre différentes mesures sur un même échantillon.

Les constantes élastiques seront calculées ci-dessous à partir des fréquences mesurées, en tenant compte du couplage lorsque cela est nécessaire.

Les largeurs de ces modes (fig. II.11 et II.20) sont en général constantes au dessus d'environ 80 K, puis décroissent linéairement avec la température, ce qui est en parfait accord avec les mesures de B. Hehlen [82]. Pour le mode LA sur l'axe $\langle 111 \rangle$, les mesures présentent une grande dispersion, avec une valeur moyenne de 0.2 ± 0.15 GHz en dessous de 100 K. Dans le cas des phonons dans les autres directions, les largeurs sont inférieures à la limite de résolution du spectromètre de l'ordre de 0.05 GHz. La largeur du mode LA, qui n'est pas sensible à l'oxydation du cristal sur $\langle 100 \rangle$, reste très faible sur $\langle 110 \rangle$. Nous verrons que cela est en accord

17. deux modes proches, non séparés sur les spectres

qualitatif avec les résultats du chapitre IV.

II.5.2 Largeurs et fréquences des modes acoustiques dans le cristal dopé

Lorsque le dopage en ion sodium augmente progressivement, le mode LA $\langle 100 \rangle$ se ramollit, cependant sa largeur évolue peu (fig. II.12), même pour un dopage de 10.5 %, où l'approche d'une transition est pourtant clairement visible sur la fréquence (fig. II.9). Au delà de 12 % en ion sodium, les phonons TA $\langle 100 \rangle$ apparaissent, et le cristal devient ferroélectrique en dessous des températures de transitions de $T_c^{14\%} = 17 \pm 2$ K et $T_c^{28\%} = 33.6 \pm 2$ K. Ces températures sont estimée d'après les différentes anomalies visibles sur les figures II.9, II.13, II.15, II.17, II.18, II.24, II.26 et II.28.

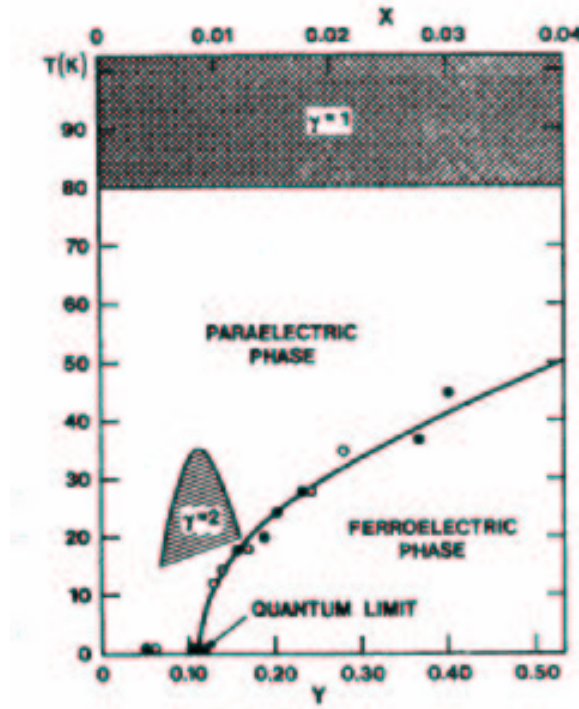


FIG. II.7 – Diagramme de phase ferroélectrique de $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (en haut, $\circ$) et $\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{TaO}_3$ (en bas, $\bullet$) d'après [37]. Les zones d'exposants critiques classique ($\gamma = 1$) ou quantique ($\gamma = 2$) sont indiquées.

Le diagramme de phase $T_c(x_{\text{Na}})$ de Rytz (figure II.7), donnant des concentra-

tions d'environ 15 % et 28 % respectivement pour ces températures de transition, confirme les taux de dopage estimés (tableau II.2). Les largeurs présentent à la transition ferroélectrique un maximum pour les modes TA et LA (fig II.18 et II.13). Le mode TA, ainsi que le mode LA, se dédoublent nettement dans l'échantillon dopé à 28 %, montrant en particulier un mode amorti ramolli, tandis que l'autre conserve une fréquence et une largeur faible, proches de la valeur dans l'échantillon pur¹⁸ (figures II.9, II.18 et II.17). La levée de dégénérescence sur l'axe $\langle 100 \rangle$, qui correspond à l'existence de domaines ferroélectriques et une perte de la structure cubique, subsiste sur une gamme d'environ 10 K au dessus de T_c . Cet effet est bien visible pour le mode TA (fig. II.18 et II.17). Nous l'avons également indiqué sur la figure II.9 pour le mode LA, bien que la composante 'haute fréquence', visible sur les spectres mais de faible intensité, n'ai pas été ajustée.

Nous rappelons ici que l'étude des échantillons dopés n'a été abordée que dans le but de mieux cerner l'évolution des composantes centrales (section II.6). Nous nous limiterons donc à présenter les résultats bruts.

II.5.3 Intensités des modes acoustiques

Penchons nous¹⁹ maintenant sur les intensités des modes acoustiques. Les valeurs présentées sur les graphes II.14, II.15 et II.20 sont les intensités intégrées divisées par la température, en coups accumulés par mW de puissance laser en sortie de source, par ms d'acquisition, par Kelvin, ramenés à des trous d'entrée de 0.45 mm sur le spectromètre Sandercock. Dans la plupart des cas, des spectres étalons réalisés sur un échantillon de PMMA ont permis de vérifier la calibration de l'instrument. Les intensités sont proportionnelles au coefficient β_{22} donné dans le tableau II.1, page 49. Ces intensités ne peuvent être interprétées qu'en terme de comportement et d'ordre de grandeur. En effet, le positionnement de l'échantillon par rapport au point de focalisation du laser, la qualité de la focalisation du faisceau de lumière diffusée collectée sur le trou d'entrée du spectromètre, l'alignement des Fabry-Pérot en tandem, etc. peuvent conduire à des fluctuations d'intensités dans un rapport 5.

Les modes TA $\langle 111 \rangle$ et LA $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 pur ont une intensité à peu

18. Les mesures ont été réalisées par températures croissantes.

19. è pericoloso sporgersi

près constante. Par contre, les modes LA sur $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ deviennent anormalement faibles pour des températures de l'ordre de 100 K. Ces deux combinaisons β_{22} de composantes du tenseur de Pockels doivent alors s'annuler. A partir de ces résultats, nous pouvons calculer les constantes élastiques et évaluer les constantes photo-élastiques en fonction de la température.

Dans les échantillons dopés, les comportements en intensité se rapprochent de ceux observés lors de transitions ferroélectriques dans KTaO_3 dopé au lithium ou au niobium [139]. Nous renvoyons le lecteur curieux aux références [86, 125–127, 143] pour quelques résultats expérimentaux concernant les effets de dopage Li, Nb ou Na dans KTaO_3 sur les courbes de dispersion, et aux références [72, 128, 145] pour une approche plus théorique. Des courbes plus complètes, avec des dopages intermédiaires, sont présentées dans l'annexe (page 182).

Constantes élastiques (C_{ij})

En utilisant le tableau II.1, et la variation thermique du vecteur de diffusion II.3, nous en déduisons l'évolution des constantes élastiques C_{ij} avec T . La figure II.21 et le tableau II.3 résument nos résultats, en bon accord avec les valeurs données dans la littérature.

(10^{11} N/m ²)	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Remarques
Ref. [32]	4.35	1.04	1.19	Modèle de Migoni
Ref. [32]	3.936	1.30	1.071	Données expé.
Ref. [82]	4.728	1.088	1.065	Surévaluées de 5 %
Ce travail (σ sur 10-80 K)	4.344 (0.049)	1.027 (0.038)	0.990 (0.020)	pour $T < 80$ K

TAB. II.3 – *Constantes élastiques moyennes à basse température dans KTaO_3 pur.*

Constantes photo-élastiques (p_{ij})

Comme pour les constantes élastiques, il nous est possible d'obtenir des informations sur le comportement thermique des constantes photo-élastiques. Les

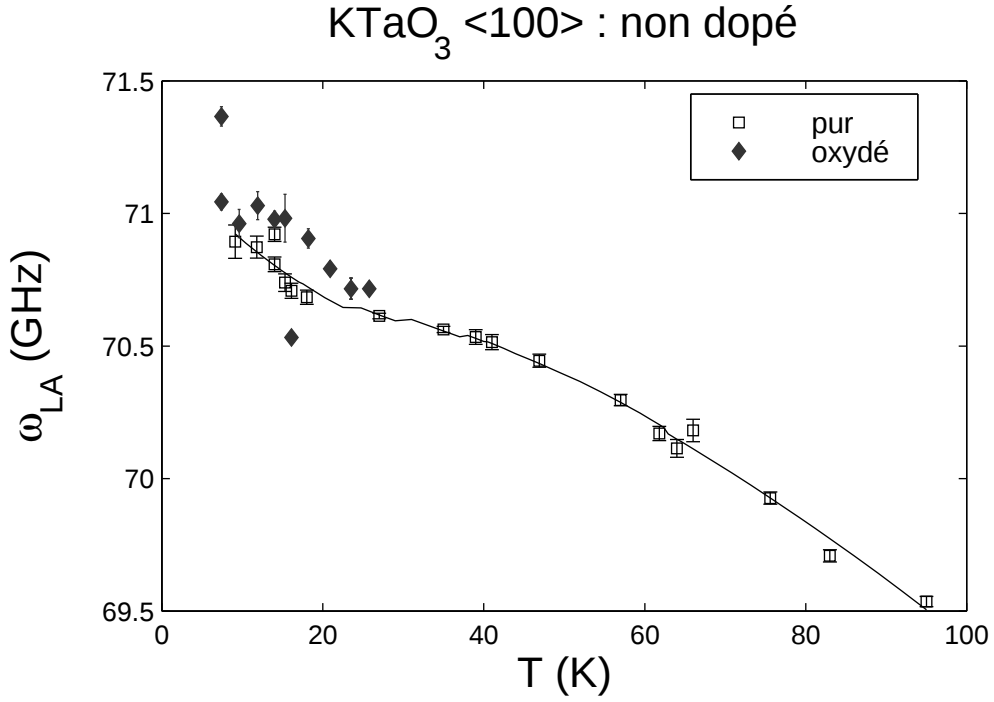


FIG. II.8 – Fréquence du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ (mode non couplé) dans KTaO_3 pur.

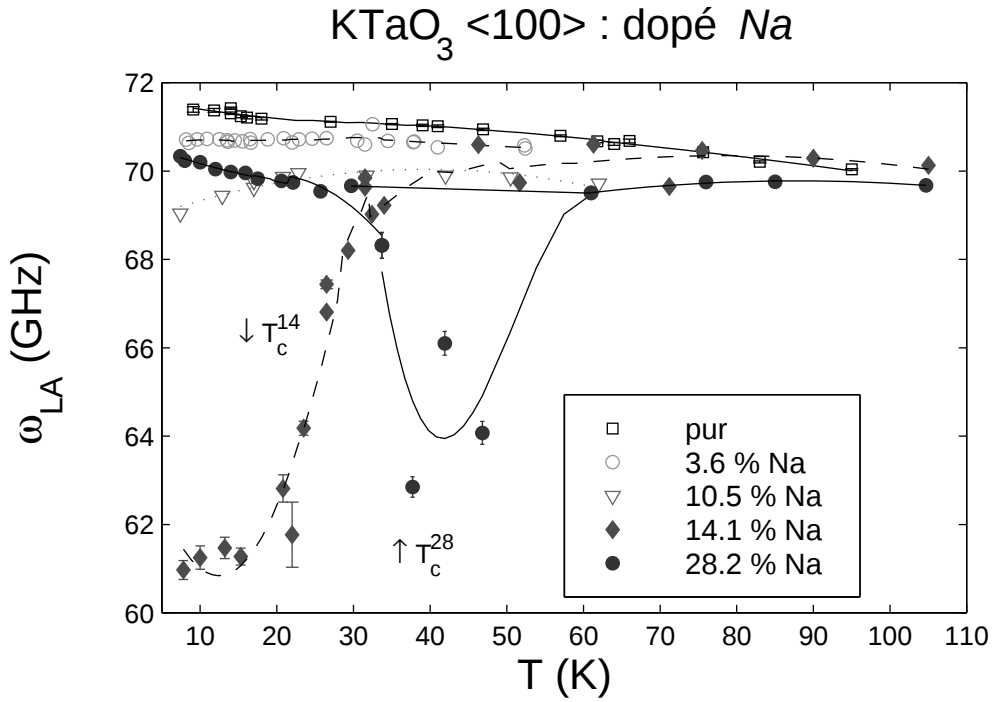
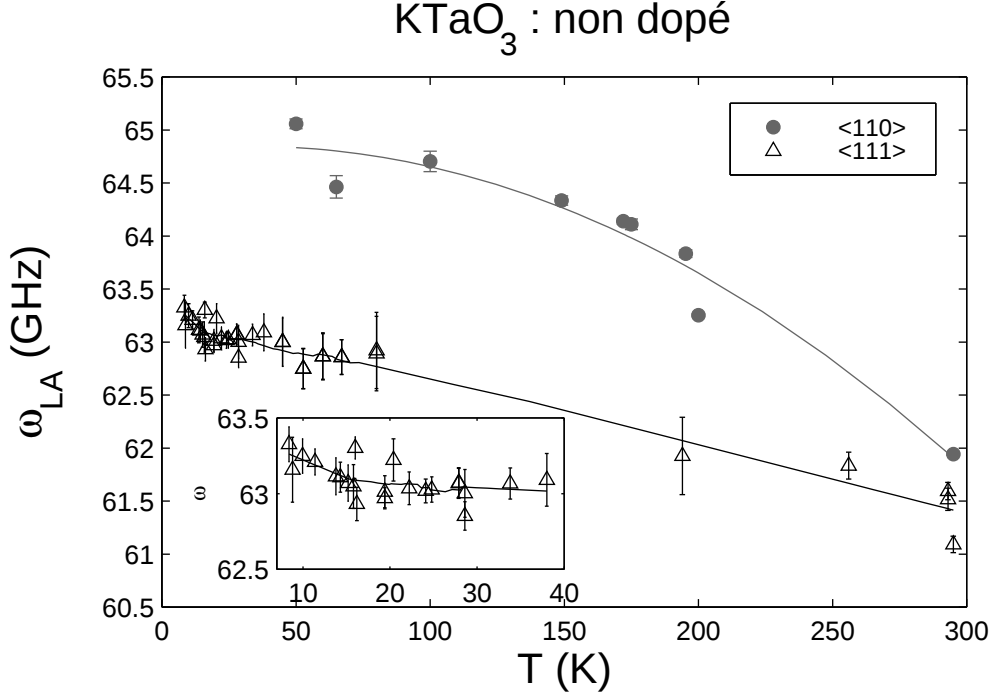
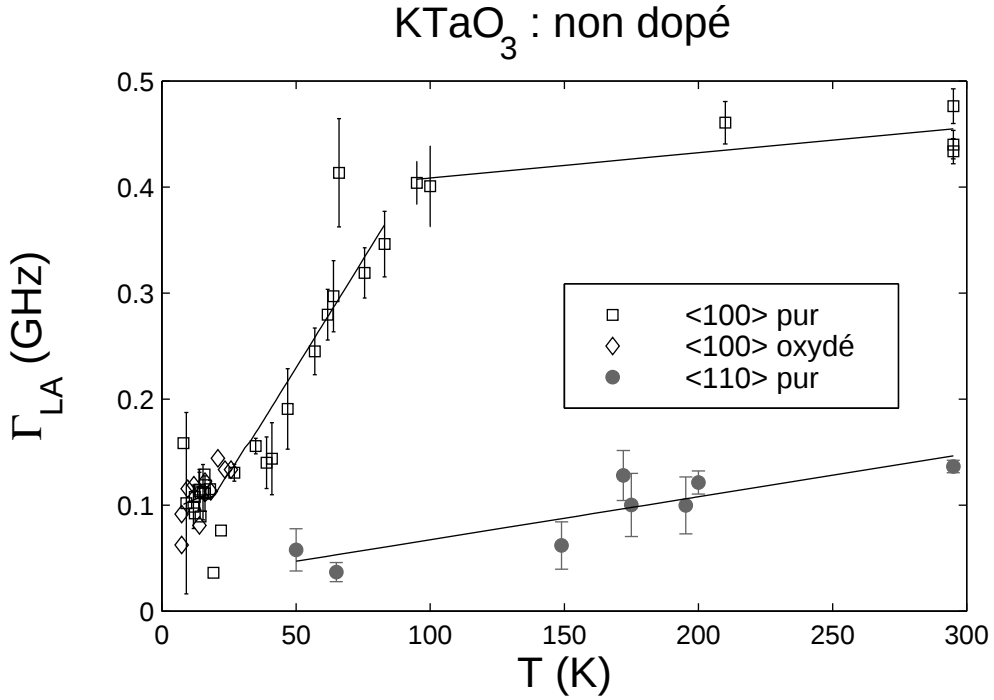


FIG. II.9 – Fréquence du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ (mode nu) dans KTaO_3 dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.


 FIG. II.10 – Fréquence du mode LA nu sur $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur.

 FIG. II.11 – Demi-largeur du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ (mode non couplé) et $\langle 110 \rangle$ (mode nu) dans KTaO_3 pur ou oxydé, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.

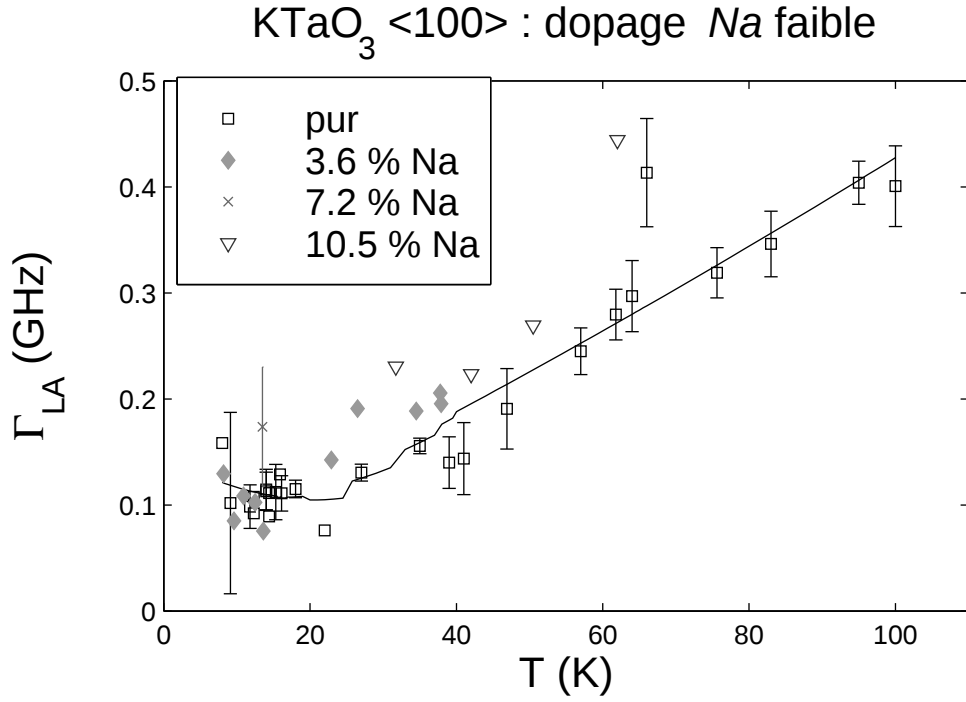


FIG. II.12 – Demi-largeur du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 pur (mode non couplé) ou peu dopé (mode nu).

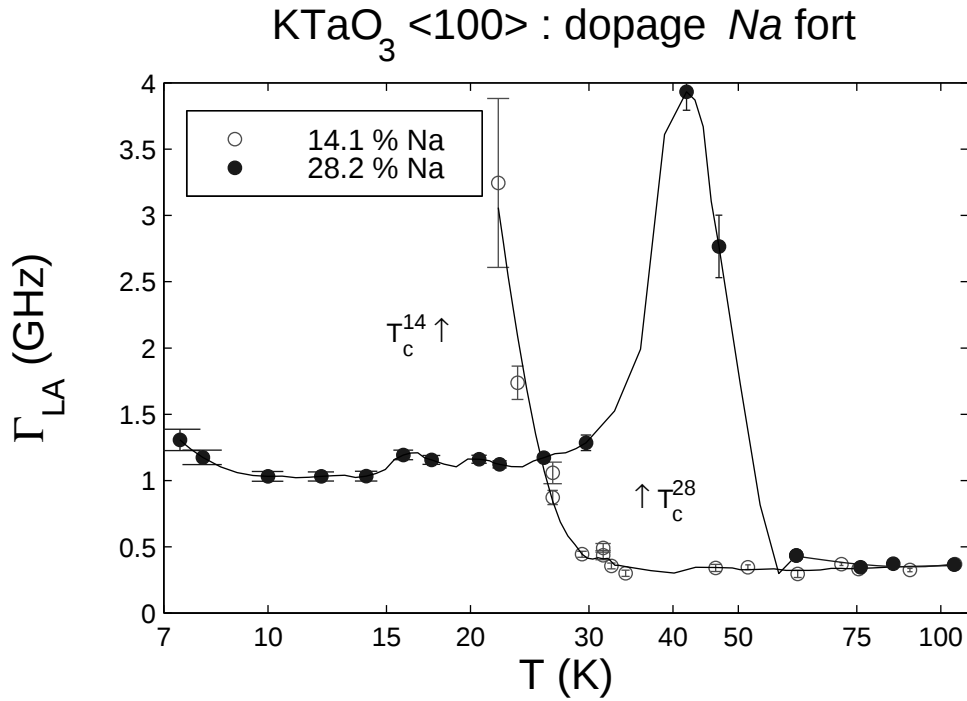


FIG. II.13 – Demi-largeur du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ (mode nu) dans KTaO_3 fortement dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T. Les lignes sont des guides pour les yeux.

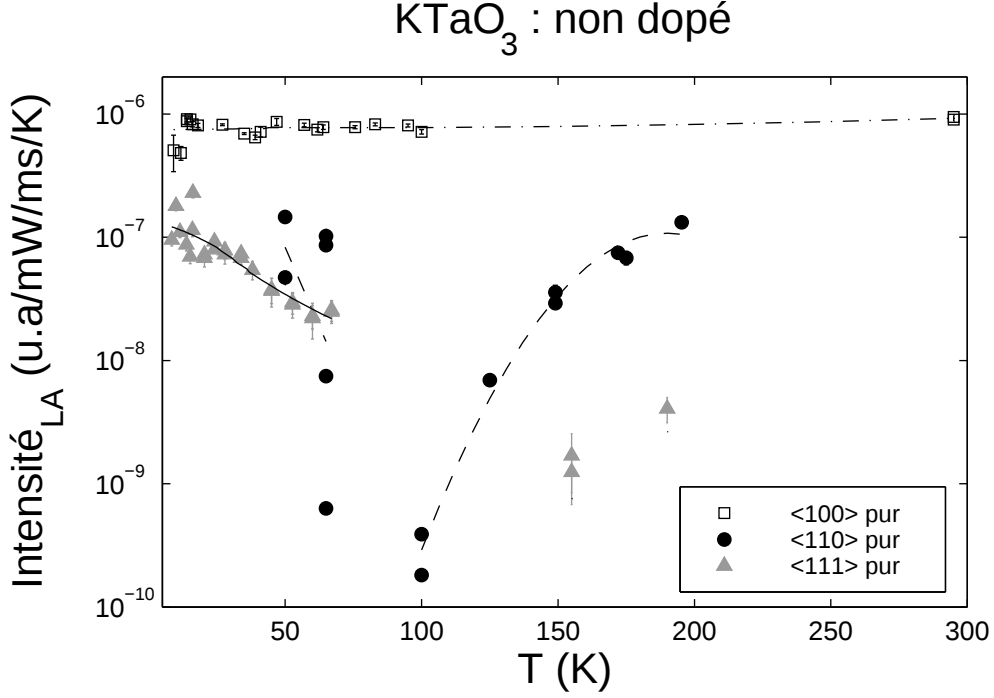


FIG. II.14 – Intensité du mode LA sur C_2 (mode nu), C_3 (mode nu) et C_4 (mode non couplé) dans KTaO_3 pur.

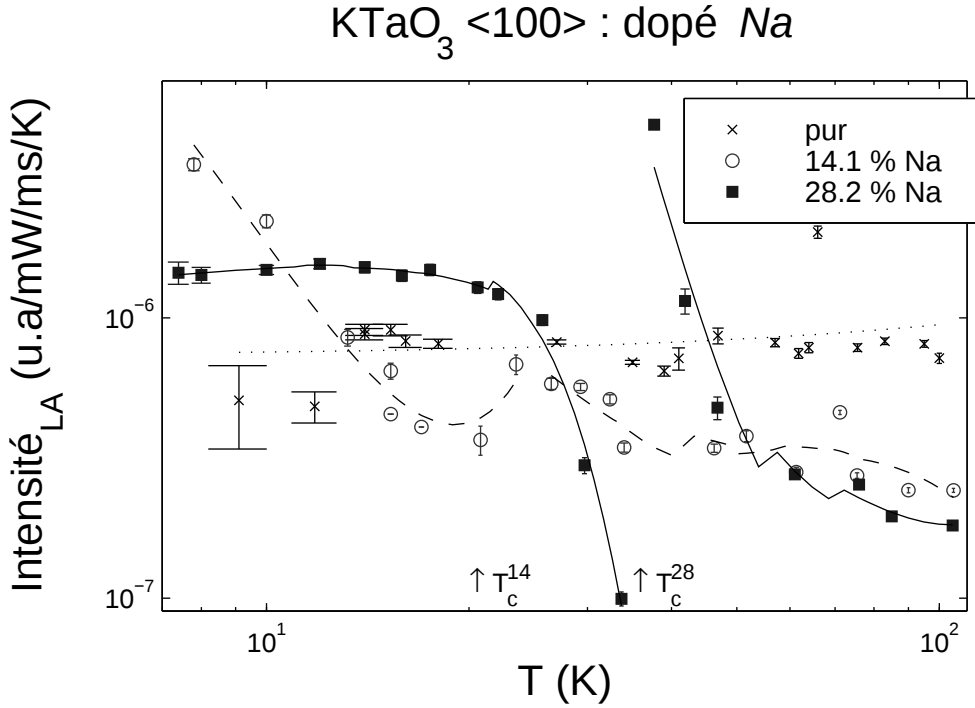


FIG. II.15 – Intensité du mode LA sur <100> dans KTaO_3 pur (mode non couplé) et dopé au sodium (mode nu), en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.

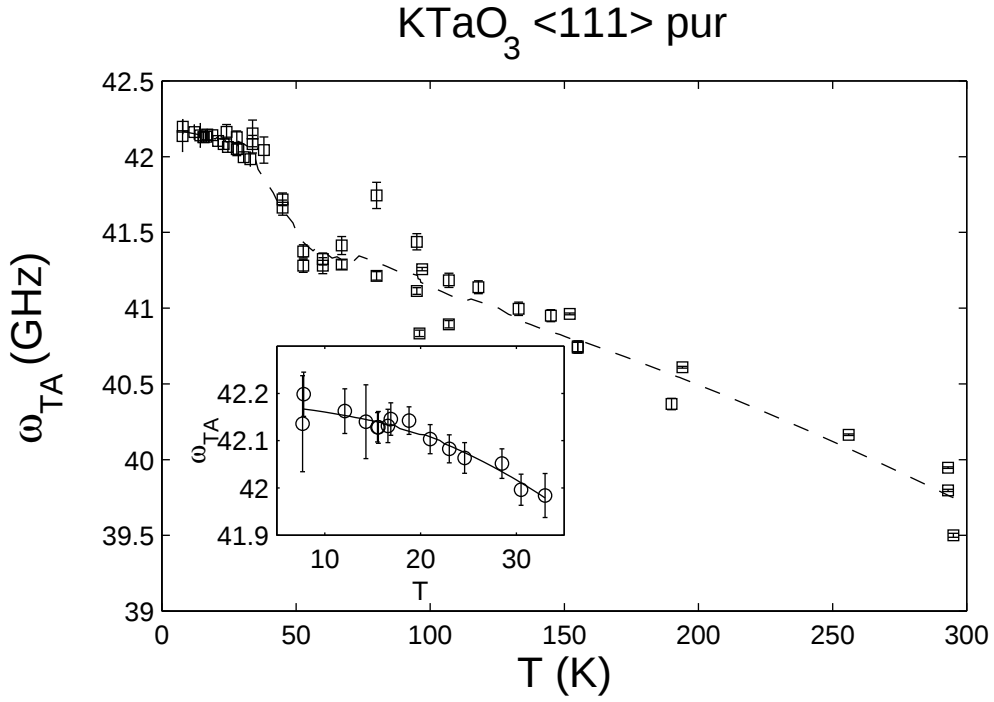


FIG. II.16 – Fréquence du mode TA nu sur $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur en fonction de T .

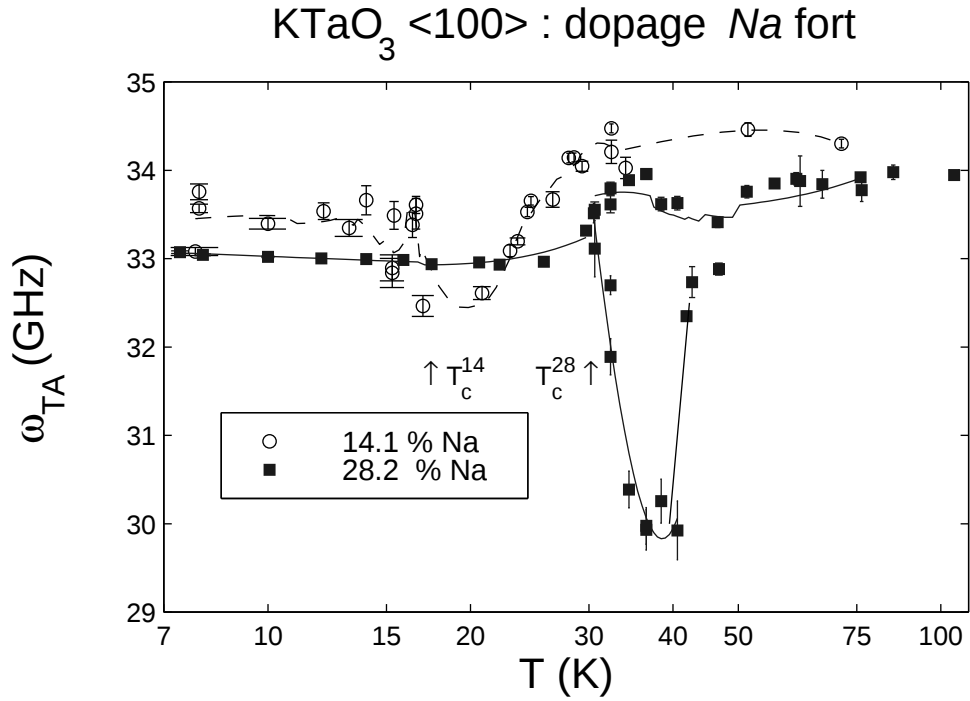


FIG. II.17 – Fréquence du mode TA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 (mode nu) fortement dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.

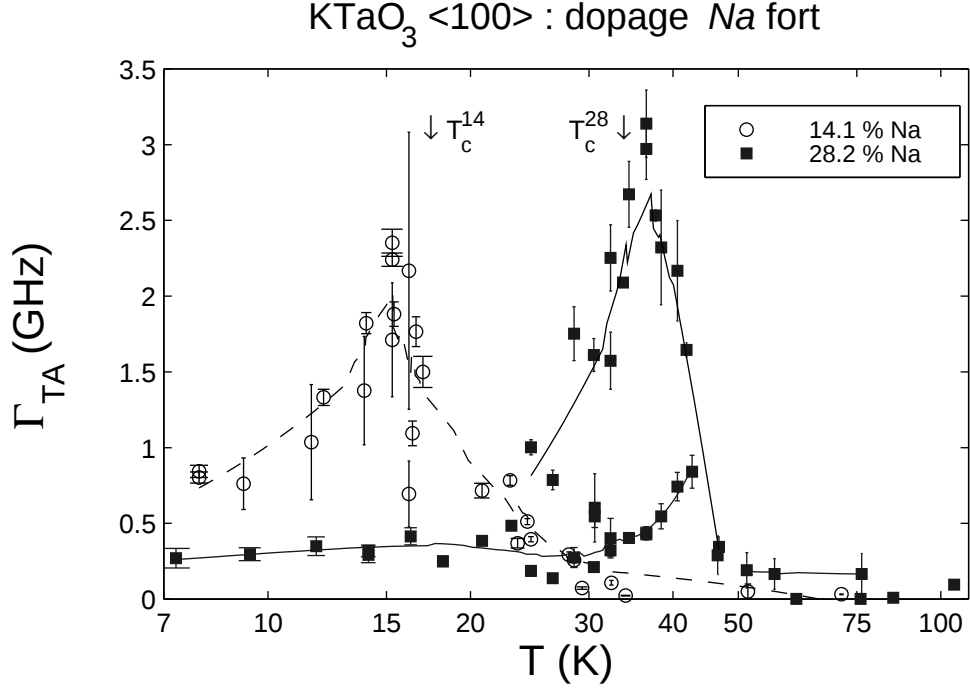


FIG. II.18 – Demi-largeur du mode TA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 dopé (mode nu).

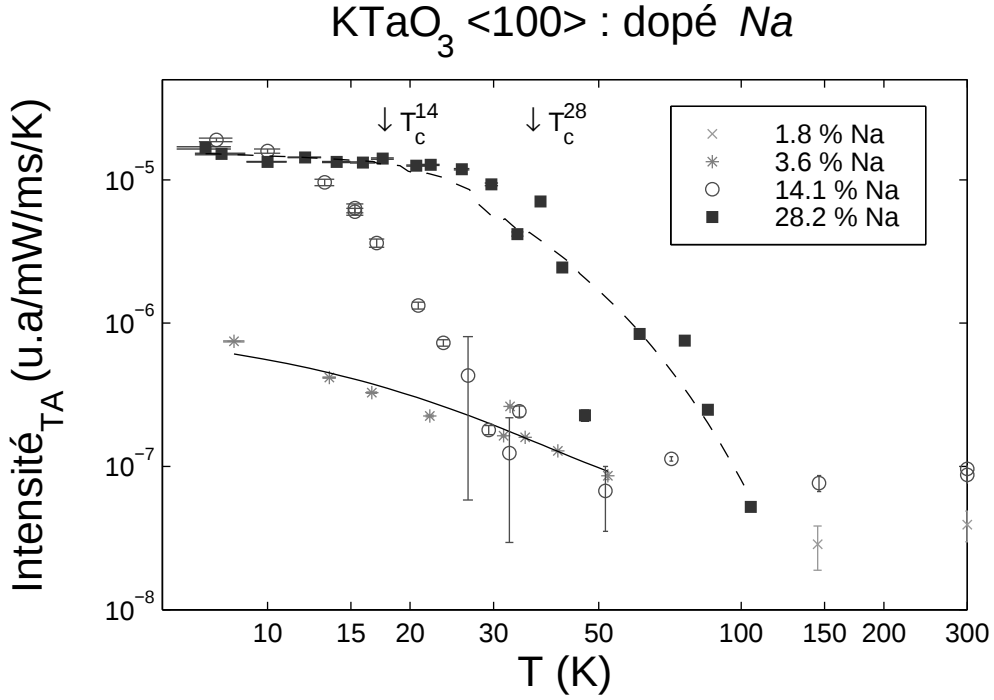


FIG. II.19 – Intensité du mode TA sur C_4 dans KTaO_3 dopé au sodium (mode nu), en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.

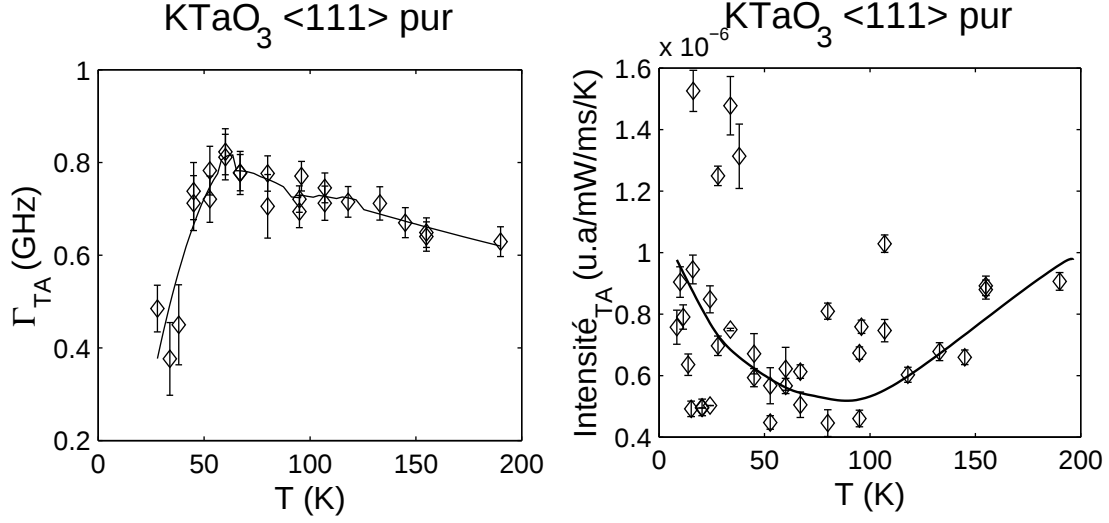


FIG. II.20 – Demi-largeur et intensité du mode TA sur $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur (mode nu), en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.

intensités intégrées β_{22} sont tout d'abord multipliées par leur constante élastique apparente (cf. tableau II.1) en tenant compte de la variation thermique du vecteur d'onde (fig. II.3). En choisissant arbitrairement le signe de p_{12} positif, la variation de $p_{11} - 2p_{44}$ s'obtient par des combinaisons linéaires des intensités (figure II.22, en unité arbitraire). La multiplicité des mesures (4 courbes pour 2 paramètres, p_{11} et $p_{11} - 2p_{44}$) permet d'assurer une erreur relativement faible entre 40 et 170 K (de l'ordre de 20 %). Avec ces deux courbes interpolées, les intensités β_{22} pour les modes LA selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, s'annulent pour des températures $T_{LA110}^{I=0} \sim 90 \pm 10 \text{ K}$ et $T_{LA111}^{I=0} \sim 160 \pm 20 \text{ K}$, en accord avec les observations expérimentales (fig. II.14). Il ne semble donc pas que la disparition des modes LA sur les spectres soit causée par un effet d'interférence (couplage), mais résulte plutôt de combinaisons fortuites des constantes photo-élastiques.

Comme nous le verrons à la section II.6 ci-dessous, les modes acoustiques sont fortement couplés au pic central large pour des propagations selon les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur. Le changement de signe des paramètres de couplage issus des ajustements de courbes expérimentales se produit approximativement lorsque les modes s'éteignent.

II.6. Pic central large et doublets dans KTaO_3 et $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$

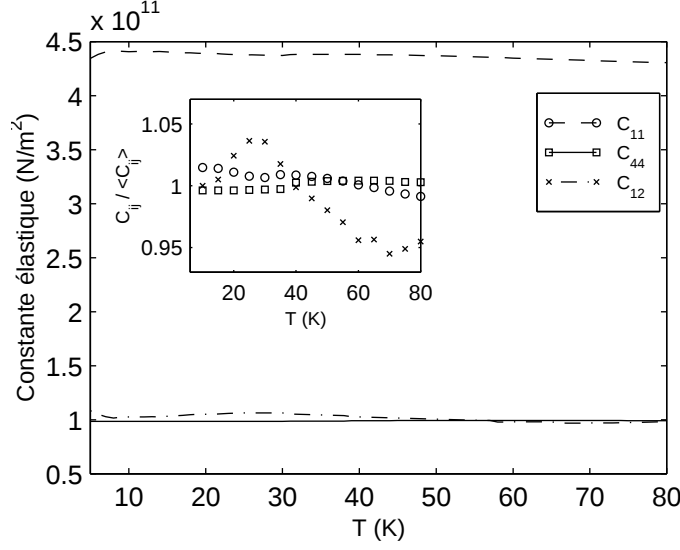


FIG. II.21 – *Dépendance en température des constantes élastiques C_{ij} dans KTaO_3 pur, obtenues par mesures de diffusion Brillouin. L'encart montre la variation relative de chaque constante par rapport à sa valeur moyenne basse température (tableau II.3).*

Enfin, d'après les spectres de B. Hehlen [82] obtenus en diffusion Brillouin à 90° , on peut évaluer le rapport $|p_{12}/p_{44}| \sim 0.65$ à 10 K. A titre de comparaison, les valeurs à température ambiante à $\lambda_L = 632.8$ nm dans SrTiO_3 d'après [190] sont $p_{11} = 0.15$, $p_{12} = 0.095$ et $p_{44} = 0.072$.

II.6 Pic central large et doublets dans KTaO_3 et $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$

Le pic central large (PC) initialement mis en évidence par Lyons et Fleury [97] dans KTaO_3 pur en diffusion Brillouin sur l'axe $\langle 100 \rangle$ fait encore partie des éléments 'anormaux'²⁰ n'ayant pas reçu d'interprétation solide quant à son origine. Son comportement en intensité intégrée et en largeur semble linéaire en température, ce qui a été confirmé par B. Hehlen [82] selon les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, avec toutefois mise en évidence d'un minimum de largeur entre 10 et 20 K, et une chute de l'intensité en dessous de 30 K. D'autre part, sa largeur ne dépend pas de la norme

²⁰. mystérieux!

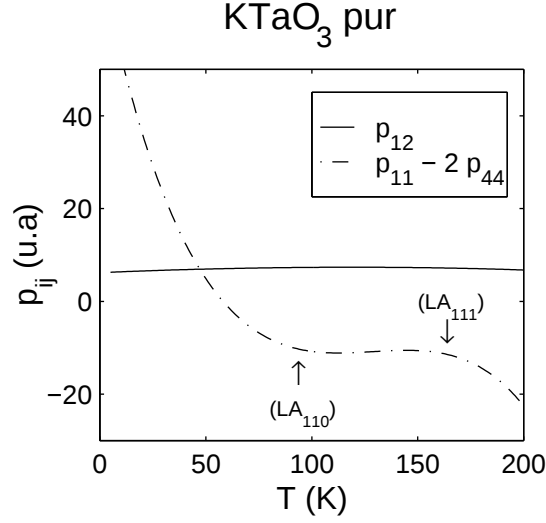


FIG. II.22 – Constantes photo-élastiques dans KTaO_3 pur, d'après les mesures en rétrodiffusion Brillouin à $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$, en fonction de la température. Les zones de très faible intensité pour les modes $LA \langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont indiquées.

$|\vec{q}|$ du vecteur d'onde²¹ mais semble varier avec la direction de propagation. Elle n'est pratiquement pas affectée par la présence d'impuretés dans le cristal. À température ambiante, la largeur est isotrope, d'environ 50 GHz. Enfin, ce pic est visible en lumière polarisée VV, *i.e.* comme un mode de vibration longitudinal. Le pic central a été attribué à des processus phonon-phonon du second ordre reliés à des fluctuations de densité de phonons [97, 153]. Le pic central quasi-élastique dans $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ a aussi été interprété en ces termes [101], mais, sans exclure cette interprétation également dans $\text{KTa}_{0.968}\text{Nb}_{0.032}\text{O}_3$, Lee *et al.* soulignent l'influence probable des fluctuations dues au désordre des polarisabilités induites par les dopants, et la forme parfois non lorentzienne de ce pic.

La deuxième composante 'anormale' est le doublet (DB), mis en évidence par B. Hehlen [82, 98] en dessous de 30 K dans KTaO_3 . Ce doublet a été attribué au second son. La fréquence du doublet, de l'ordre de 10 GHz, est linéaire en norme de vecteur d'onde $|\vec{q}|$, tout comme une excitation acoustique. Elle varie peu avec la température et la direction de $\vec{q}$. Le doublet n'est plus séparable du pic central au dessus d'environ 30-40 K et disparaît en présence d'impuretés. Il reste cependant

²¹. par comparaison de spectres obtenus en rétrodiffusion et en diffusion Brillouin à 90° .

visible pour un dopage de 0.7 % nominal en ion sodium [82].

Rappelons que le pic central large et le doublet sont également présents dans SrTiO_3 . Nous reviendrons en détail sur leurs origines dans le chapitre IV.

Nous avons donc cherché à caractériser ces deux composantes de la façon la plus complète possible en rétrodiffusion Brillouin. Les mesures en température concernent donc, comme pour les phonons acoustiques, les trois axes de plus haute symétrie du cristal, et l'axe de symétrie 4 pour les échantillons dopés ou oxydés. Ces courbes seront complétées par celles obtenues par B. Hehlen en rétrodiffusion Brillouin dans KTaO_3 pur ([82, cf. pages 89,99-101] et [98]).

Le pic central large (PC)

Les figures II.23 à II.28 présentent les résultats obtenus en rétrodiffusion Brillouin dans les différents cristaux de KTaO_3 , pour la demi-largeur et l'intensité du pic central large, en fonction de la température.

Dans les échantillons purs, la largeur du pic central est anisotrope à basse température. L'oxydation du cristal n'a aucun effet marqué. Pour les plus basses températures atteintes (7 K), le pic central et les phonons sont très faibles en intensité, ce qui fait ressortir une contribution quasi-élastique très large (80-100 GHz). Une partie de cet effet est certainement purement expérimentale (voir section II.4), et dépendante de la méthode d'ajustement des spectres Brillouin. Cependant, l'augmentation apparaît à partir de 30 K, température pour laquelle le pic central est encore intense, ce qui valide aussi son origine physique. De plus, soulignons que Lee *et al.* ont observé l'apparition d'une composante large [133], en plus du pic de Lyons et Fleury, sous la transition ferroélectrique de $\text{KTaO}_3\text{:Nb}$ 3.2 %. Enfin, si l'on estime la largeur (eq. II.7) du pic central Rayleigh de diffusion de chaleur (fluctuations d'entropie 'classique') d'après les mesures référencées dans [190], on constate une augmentation de Γ_{RL} de quelques GHz au dessus de 60 K, à plusieurs dizaines de GHz vers 10 K. Cette contribution isotrope, dont l'intensité (en T) est de l'ordre de 5-10 % de celles des phonons LA [97], peut fort bien devenir prédominante lorsque le pic central large disparaît à basse température (en T^2).

L'augmentation de la largeur par dopage (figures II.25 et II.26) ne se fait sentir qu'au dessus de 1.8 %, et à basse température, tandis que disparaît progressi-

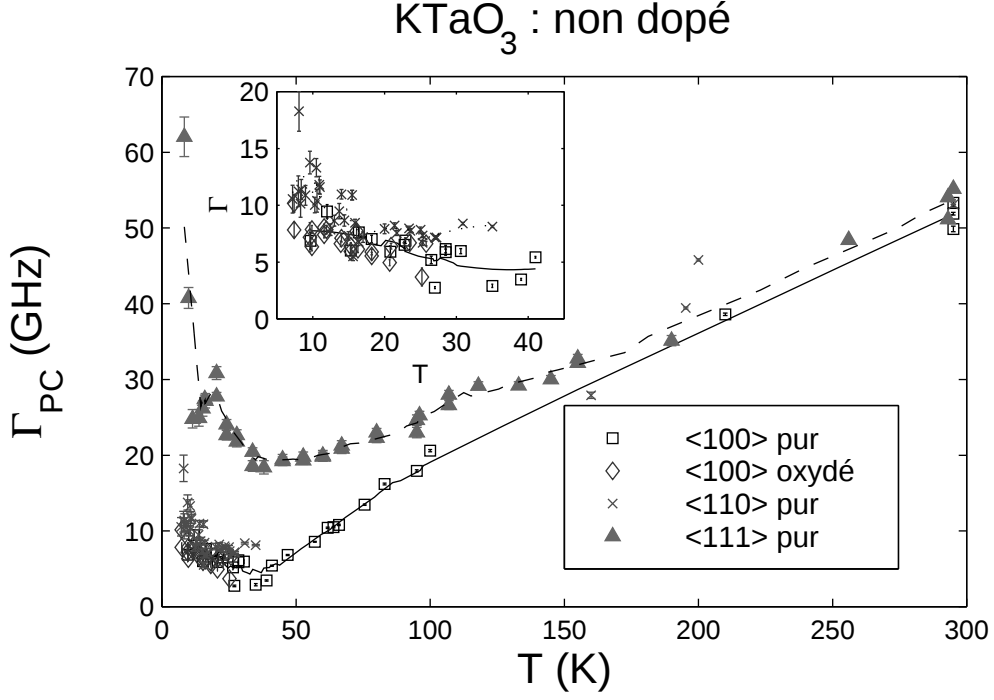


FIG. II.23 – Demi-largeur du pic central sur C_2 (nu), C_3 (nu) et C_4 (non couplé) dans KTaO_3 pur et oxydé. Les lignes sont des guides pour les yeux.

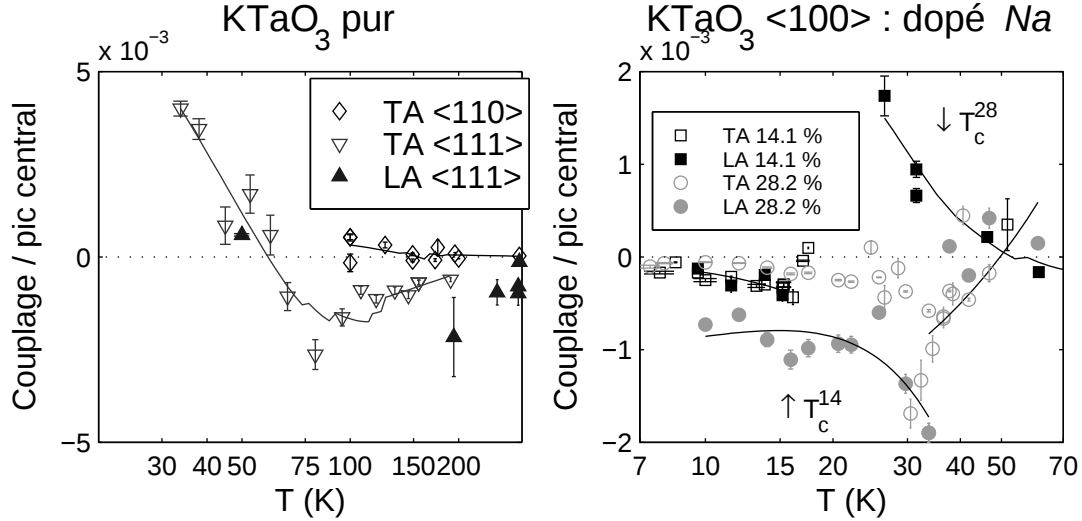


FIG. II.24 – Paramètres de couplage A_j/p_j^2 entre les phonons acoustiques et le pic central (section II.4.2, page 61) dans KTaO_3 pur et dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.

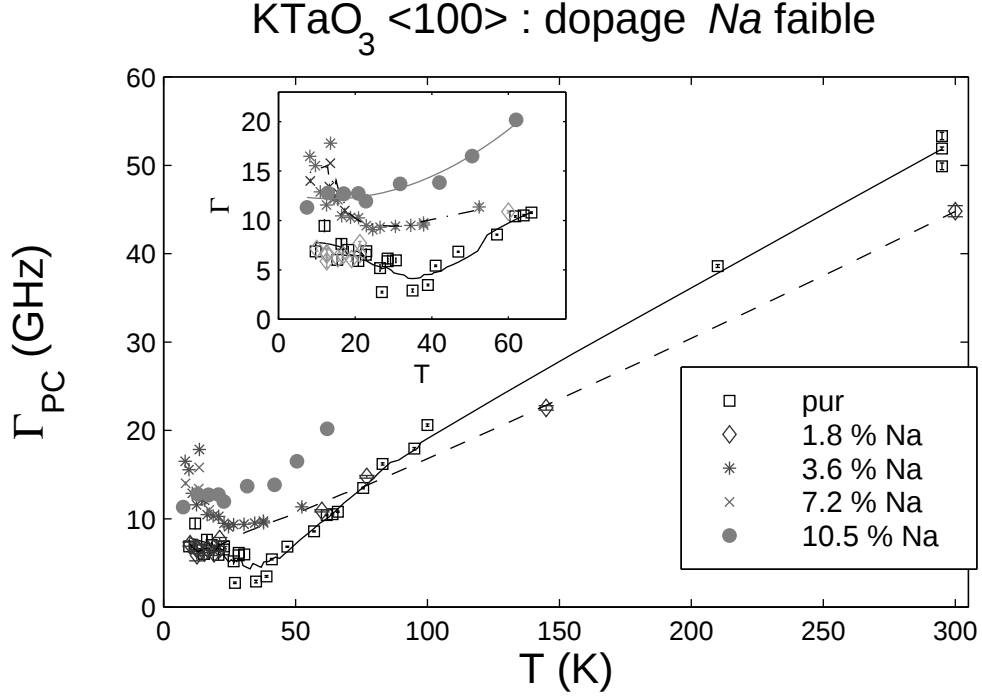


FIG. II.25 – Demi-largeur du pic central sur $\langle 100 \rangle$ (nu) dans KTaO_3 peu dopé.

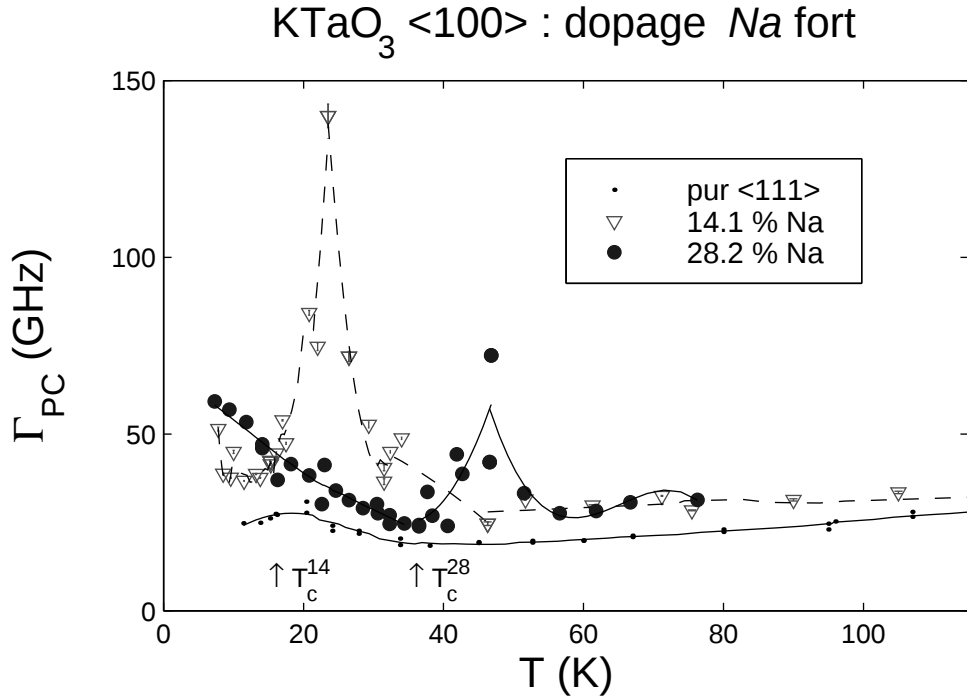


FIG. II.26 – Demi-largeur du pic central (nu) sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 fortement dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . La largeur sur $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur est aussi indiquée. Les lignes sont des guides pour les yeux.

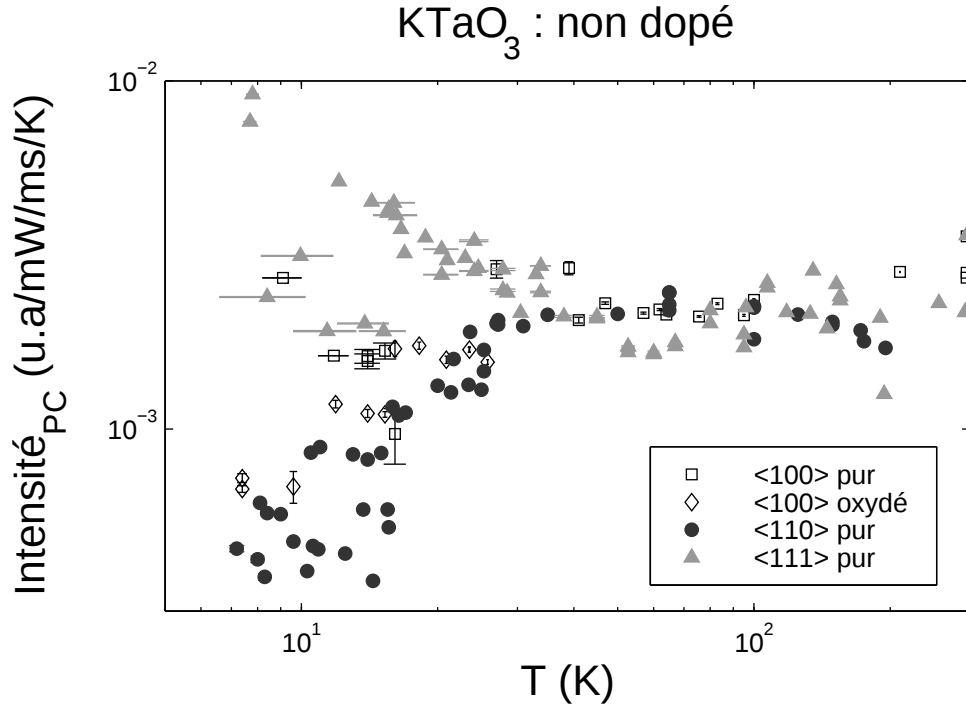


FIG. II.27 – Intensité du pic central sur C_2 (nu), C_3 (nu) et C_4 (non couplé aux phonons) dans KTaO_3 non dopé.

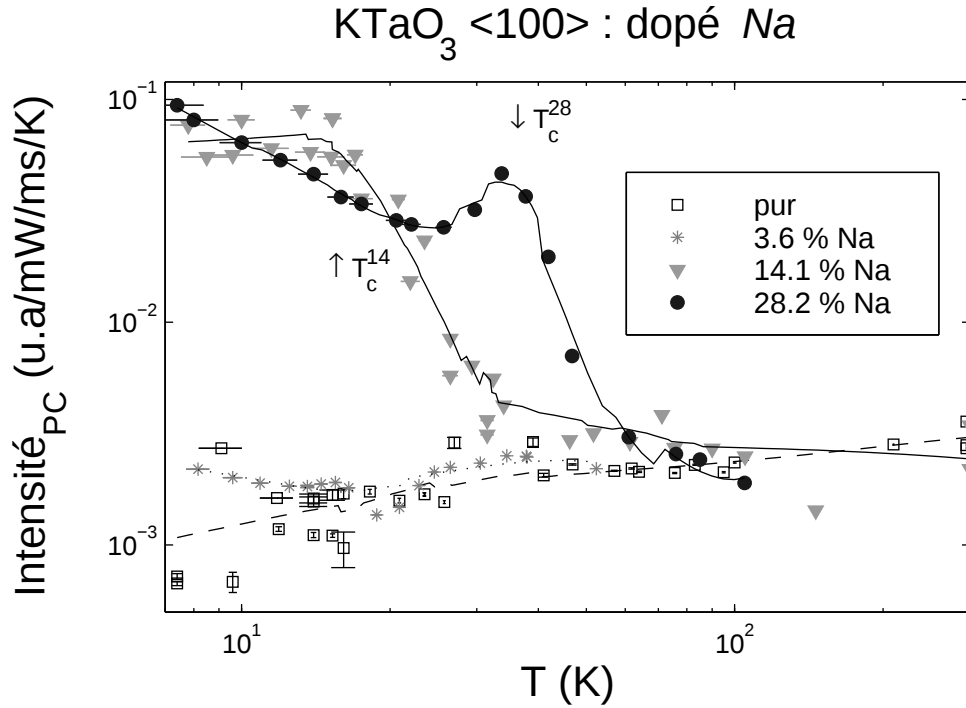


FIG. II.28 – Intensité du pic central (nu) sur <100> dans KTaO_3 dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.

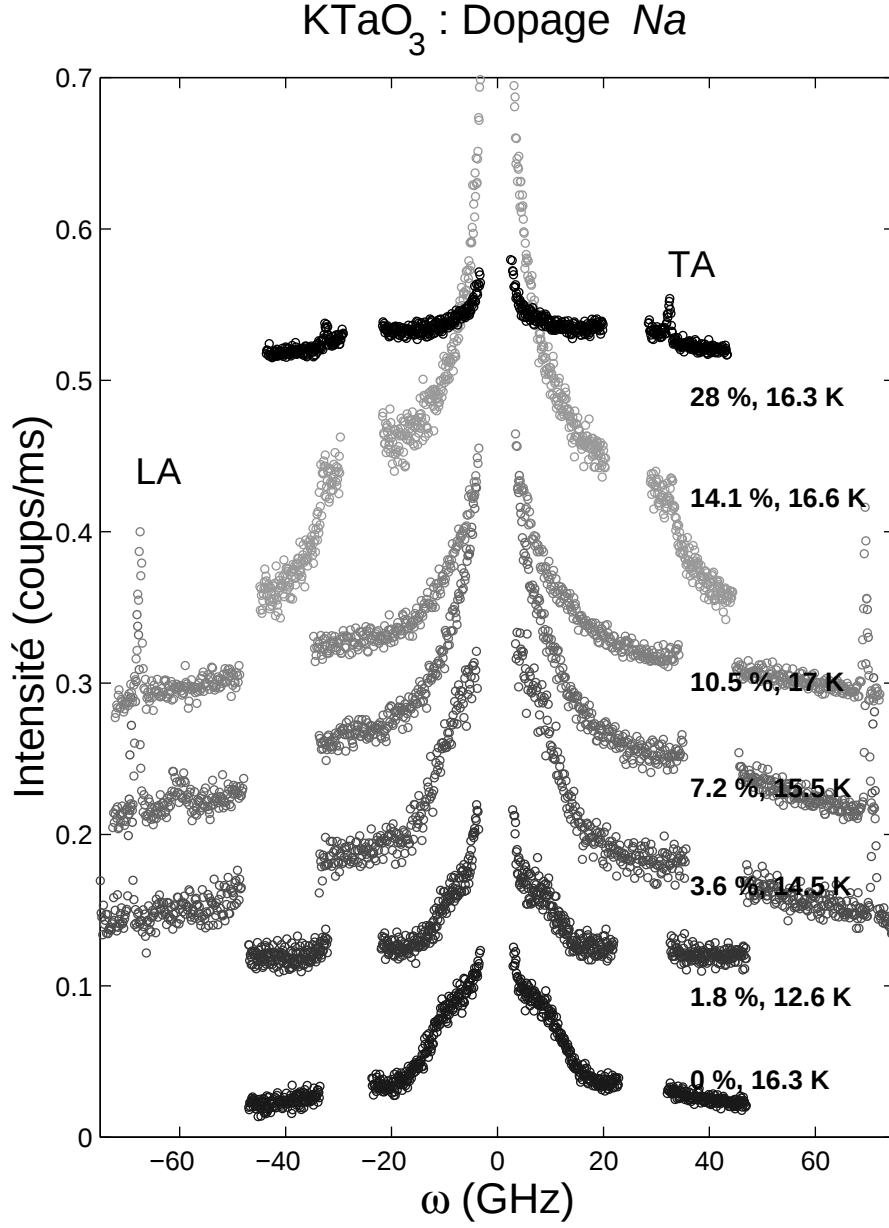


FIG. II.29 – Exemples de spectres Brillouin dans KTaO_3 pur montrant les différentes composantes observées suivant le dopage en ion Na, à des températures de l'ordre de 15 K. Rétrodiffusion sur l'axe $\langle 110 \rangle$. Signal ('•'), fonction d'appareil (zones vides, correspondant à la raie laser au centre, et aux premiers ghosts à droite et à gauche). Les spectres sont décalés en intensité.

vement le minimum de largeur. Des spectres typiques obtenus en rétrodiffusion sont présentés figure II.29. Pour les forts dopages, la largeur est faible à la transition, mais diverge 5 à 10 K au dessus, tandis que l'intensité intégrée est minimale (sans la diviser par la température). Cette augmentation est certainement attribuable au fond large sous-jacent. En dessous et au dessus de T_c , la largeur évolue linéairement, ce qui semble indiquer une transition du second ordre (rapport des pentes de l'ordre de 2 dans le modèle de Landau). À haute température, la dépendance en température de la largeur est linéaire, et identique dans tous les échantillons. Un changement de régime se produit à 100 K sur $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

Tout comme la largeur, l'intensité intégrée²² du pic central large (figures II.27 et II.28) est dépendante de la direction de propagation à basse température, mais dans tous les cas, la dépendance en température au dessus de 100 K est linéaire, et indépendante de la direction. Selon les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, une baisse d'intensité I/T est observée sous 30 K, ce qui confirme les observations de Hehlen. Par contre, sur $\langle 111 \rangle$, l'intensité croît en dessous de 30 K. De façon générale, la comparaison des figures II.27 et II.14 montre que l'intensité du pic central est au moins 150 fois plus intense que les raies Brillouin LA visibles sur le même spectre. Pour les échantillons fortement dopés, une augmentation nette de l'intensité à la transition est logiquement attribuable à des fluctuations d'amas ferroélectriques.

Enfin un couplage marqué (fig II.24) existe entre le pic central large et les phonons acoustiques dans les échantillons non dopés suivant les axes de propagation $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Ce couplage change de signe²³ pour des températures variables, entre 60 et 150 K, suivant les modes et la direction considérés. B. Hehlen a mesuré un effet similaire, mais pour une gamme de température plus réduite, dans SrTiO_3 pur [163]. Un couplage, de comportement en température différent, se produit aussi dans les échantillons fortement dopés. Il correspond à un couplage entre les déformations élastiques et les amas polarisés.

En résumé, le pic central large dans les cristaux paraélectriques quantiques purs ou faiblement dopés au sodium, présente des caractéristiques anisotropes singulières

²². divisée par la température, en coups accumulés par mW de puissance laser en sortie de source, par ms d'acquisition, par Kelvin, ramenés à des trous d'entrée de 0.45 mm sur le spectromètre Sandercock.

²³. Les raies de phonons changent de forme à ce moment.

et une intensité anormalement intense, difficilement interprétables par des effets ferroélectriques, normalement isotropes dans les cristaux cubiques non contraints, au voisinage des transitions ferroélectriques. Une contribution quasi-élastique purement ferroélectrique vient s'ajouter au spectre lorsqu'une transition se produit (dopage en sodium supérieur à 12 %).

Les doublets (DB et DBL)

Les figures II.31 à II.36 présentent les variations en température des énergies, largeurs²⁴ et intensités intégrées divisées par la température des composantes non quasi-élastiques et non acoustiques, mesurées en rétrodiffusion Brillouin dans les échantillons de KTaO_3 pur, oxydés ou dopés au sodium.

Dans le cas de propagation selon les axes de symétrie 4, pour les échantillons purs, nous retrouvons les résultats de B. Hehlen, *i.e.* un doublet à environ 10 GHz, bien visible en dessous de 25 K. L'oxydation et le dopage en dessous de 3.6 % abaissent légèrement la fréquence du doublet. Pour des dopages supérieurs, le doublet n'est plus visible. L'intensité divisée par la température présente un maximum autour de $T = 20$ K, qui semble diminuer pour des dopages croissants, et demeure en moyenne au moins 5 fois plus grande que l'intensité des phonons LA visibles sur le même spectre, d'après les figures II.35 et II.14. Nous commentons ce point ci-dessous. L'intensité n'est plus mesurable pour les très basses températures, et les températures supérieures à environ 35 K. La largeur augmente pratiquement linéairement avec T , et de façon plus nette dans l'échantillon oxydé. Ce doublet suit une loi $\omega \sim vq$, où v à les dimensions d'une vitesse [82], de valeur 1100 ± 200 m/s sur les deux axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ en dessous de 30 K.

Les spectres de rétrodiffusion selon $\langle 110 \rangle$ montrent aussi le doublet, avec des comportements identiques à ceux mesurés selon $\langle 100 \rangle$. Cependant, l'ajustement des spectres nécessite l'ajout d'un deuxième doublet, plus large (dénommé DBL, cf. figure II.30), au dessus de 50 K, à des fréquences de l'ordre de 35 GHz, et ce jusqu'à environ 150 K. Notons que B. Hehlen avait également étudié cette direction en dessous de 60 K, et n'avait pas observé cette contribution supplémentaire.

²⁴. pas la demi-largeur !

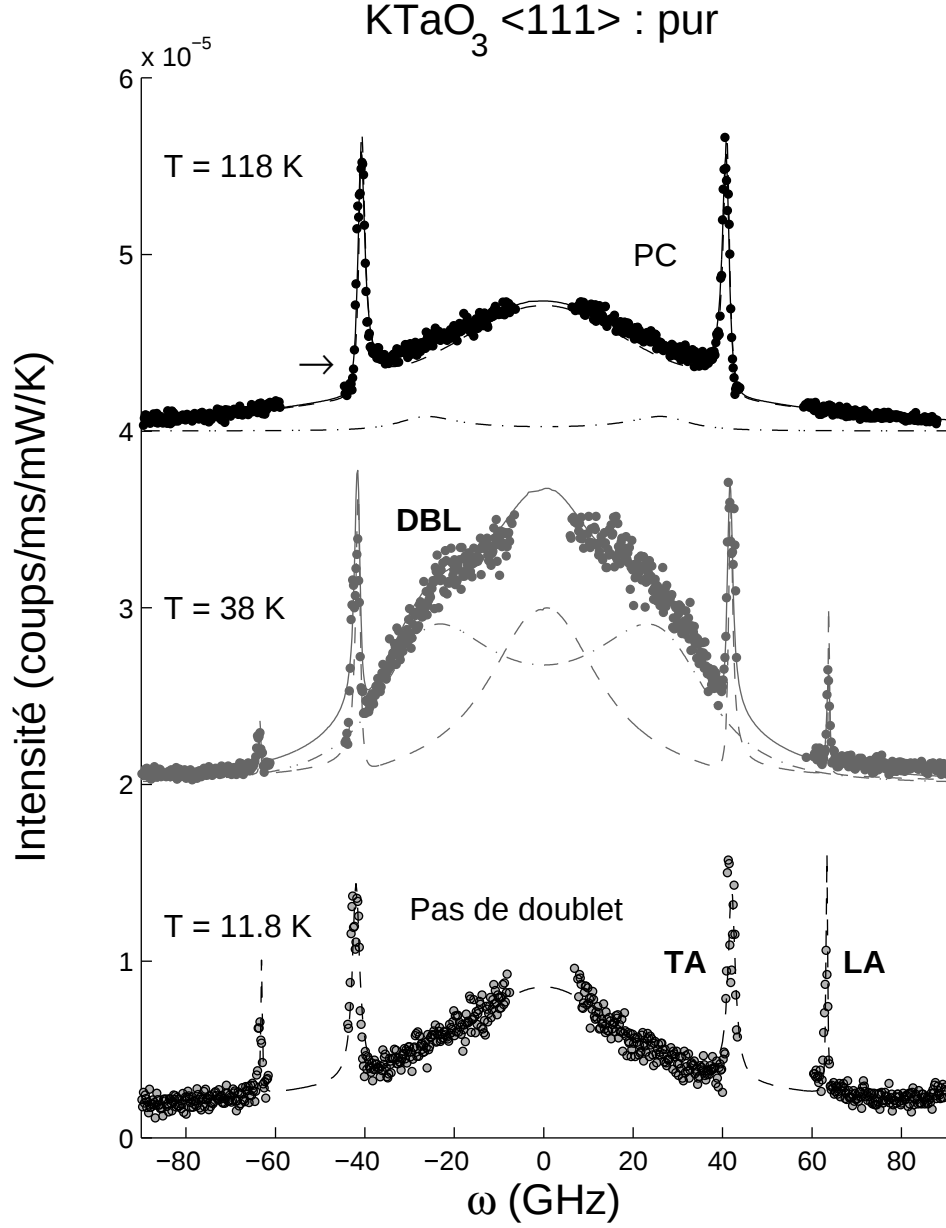


FIG. II.30 – Spectres obtenus en rétrodiffusion Brillouin dans KTaO_3 pur selon $\langle 111 \rangle$, montrant l'absence de doublet basse fréquence à basse température, les phonons couplés (notez le changement de forme vers 58 K), la disparition du phonon LA vers 100 K, et le doublet large DBL. Les ajustements sont réalisés avec les fonctions couplées et une fonction de Green. Les trois spectres sont décalés en intensités.

II.7. Synthèse

Comme pour le pic central, la direction $\langle 111 \rangle$ présente un comportement fort différent, puisque le doublet 'basse fréquence' (DB à 10 GHz) n'est pas visible, mais un doublet large (DBL) surgit dès 20 K, se déplaçant d'environ 20 GHz à 25 K, et se stabilisant autour de 30 GHz, entre 40 et 150 K, d'intensité intégrée I/T comparable aux doublets DB selon C_2 et C_4 .

Là encore, l'anisotropie de ces composantes anormalement intenses est flagrante.

L'interprétation en termes de second son [98] requiert classiquement que le doublet correspondant à la propagation d'ondes de température soit issu du pic Rayleigh de diffusion de chaleur, dans le cas où les amortissements résistifs (Umklapp et défauts) sont nettement inférieurs aux amortissement normaux des phonons acoustiques. Malheureusement, dans le cas du spectromètre Sandercock, ce pic quasi-élastique, très étroit (environ 4 GHz à température ambiante), est masqué par la raie laser très intense. Lyons et Fleury ont pu mesurer, à l'aide d'un filtre à I_2 [97, 133], le pic Rayleigh et évaluer son intensité à $I_{RL}/2I_{LA} = 0.06 \pm 0.03$ fois celle des phonons LA. Le doublet observé est donc bien plus intense que l'excitation attendue, dans le cas où elle serait la signature du second son. Il faut cependant remarquer que, selon Wehner et Klein [153], la contribution issue des fluctuations de densité de phonons (en particulier le second son) peut être 10 à 100 fois plus intense que celle mesurée par le rapport de Landau-Placzek II.8 dans de nombreux matériaux, dont SrTiO_3 et BaTiO_3 . Cela pourrait en partie expliquer l'intensités de ces contributions 'anormales'.

II.7 Synthèse

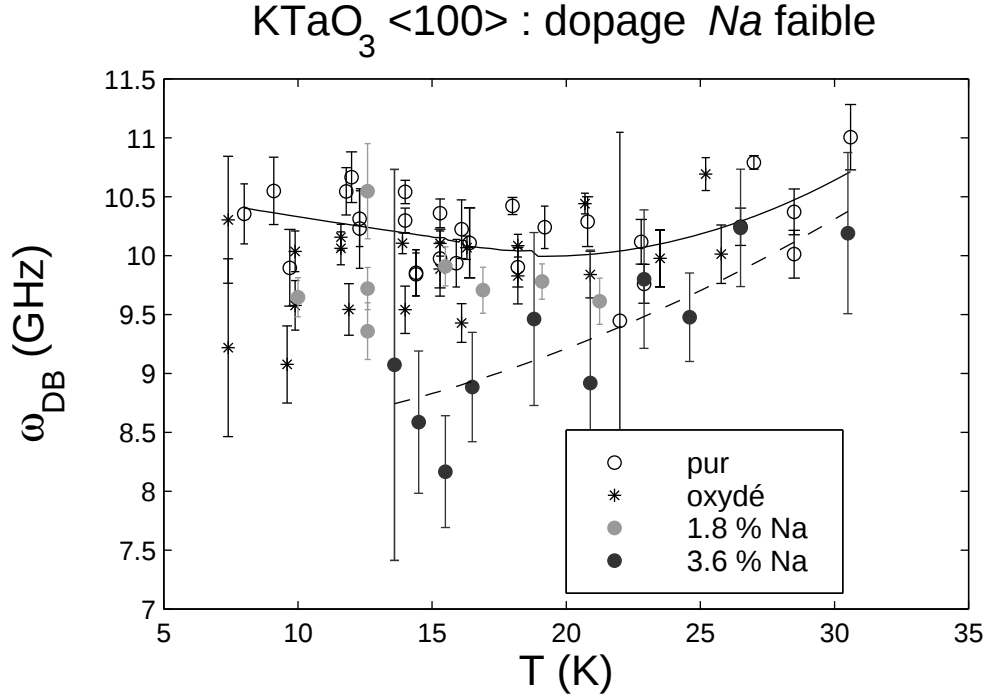
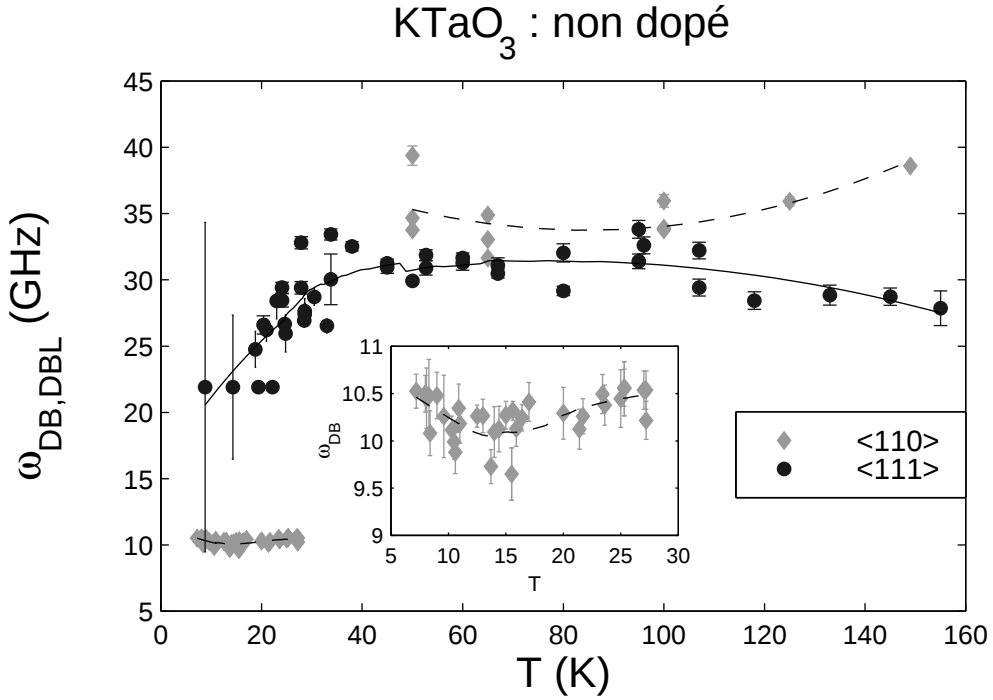
Les phonons acoustiques observés en rétrodiffusion Brillouin dans les échantillons pur, oxydés ou dopés au sodium ne semblent donc pas présenter, en dehors des comportements ferroélectriques prévisibles lors des transitions provoquées par forts dopages Na, de comportement anormal. Une exploitation plus poussée des mesures dans les échantillons dopés est certainement souhaitable, mais ne rentre pas dans le cadre de notre étude, plutôt centrée sur les anomalies non élastiques apparaissant dans les spectres.

Le pic central a pu être caractérisé de façon détaillée, ce qui met en évidence son comportement fortement anisotrope et intense. Il n'est pas interprétable en termes de ferroélectricité. Il peut se coupler significativement avec les phonons, et semble s'ajouter au pic central de fluctuations d'amas de polarisation induits par les impuretés et les dopants.

Le doublet se trouve être finalement multiple (DB et DBL), anisotrope et intense (comparé aux phonons LA), et il ne semble pas pouvoir²⁵ 'sortir' de la composante Rayleigh mesurée par Lyons et Fleury .

Nous avons donc affiné notre étude par diffusion inélastique de neutrons, afin de chercher ces excitations 'anormales' en dehors de la partie centrale de la zone de Brillouin.

25. intensité trop grande, pas de déplacement en fréquence


 FIG. II.31 – Fréquence du doublet basse fréquence sur C_4 dans KTaO_3 pur et dopé.

 FIG. II.32 – Fréquences des doublets sur <110> et <111> dans KTaO_3 pur, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.

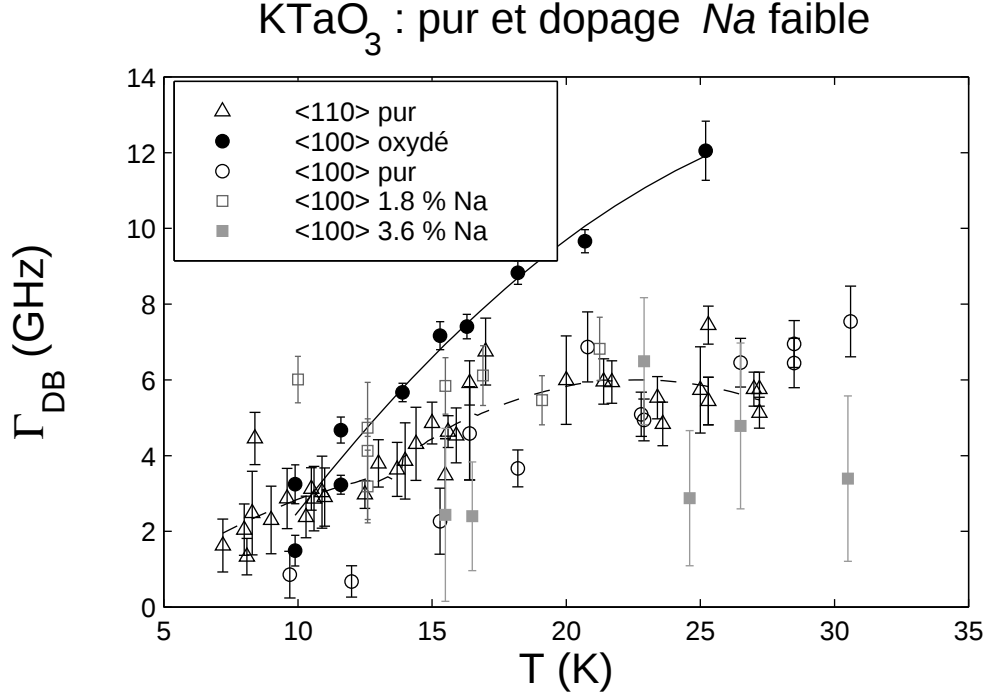


FIG. II.33 – Demi-largeur du doublet basse fréquence dans KTaO_3 pur et peu dopé. Les lignes sont des guides pour les yeux.

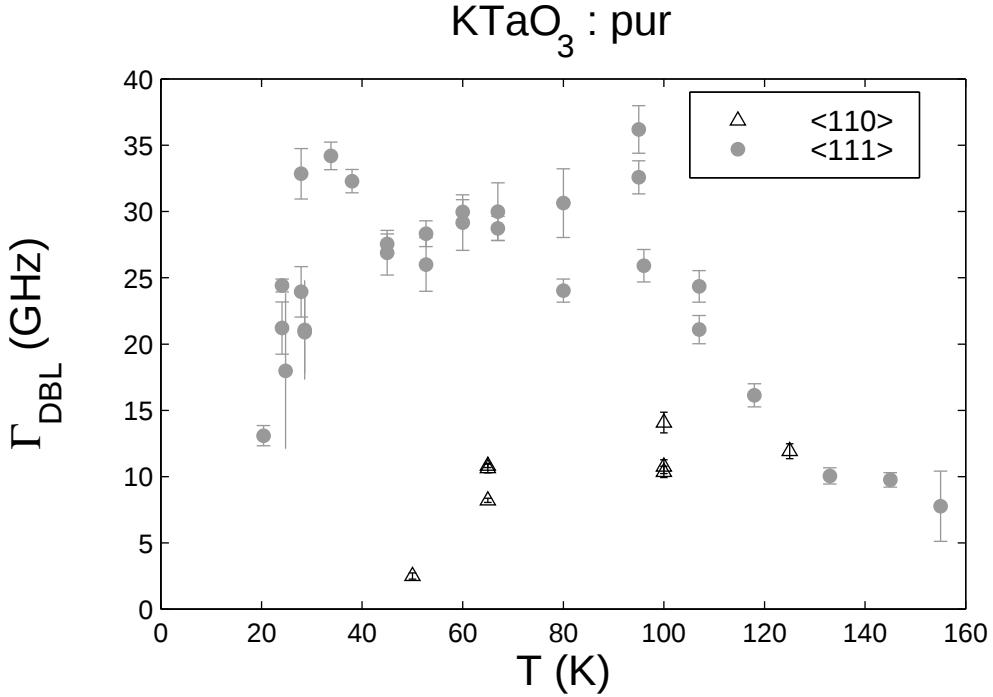


FIG. II.34 – Demi-largeur du doublet haute fréquence sur <110> et <111> dans KTaO_3 pur, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T .

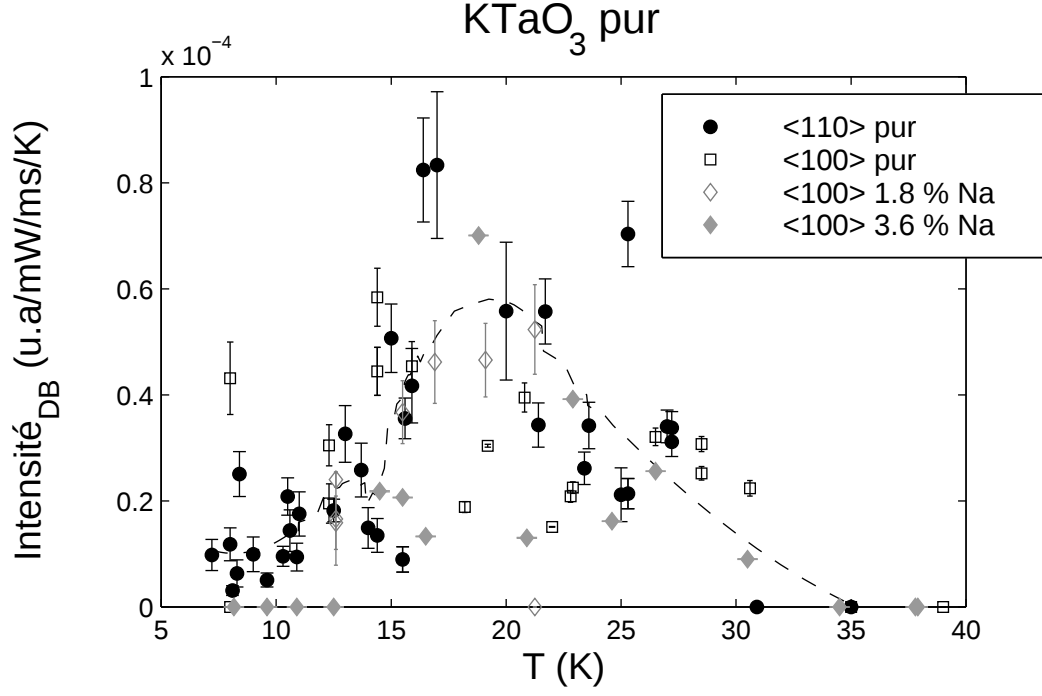


FIG. II.35 – Intensité du doublet basse fréquence dans KTaO_3 pur et peu dopé. Les lignes sont des guides pour les yeux.

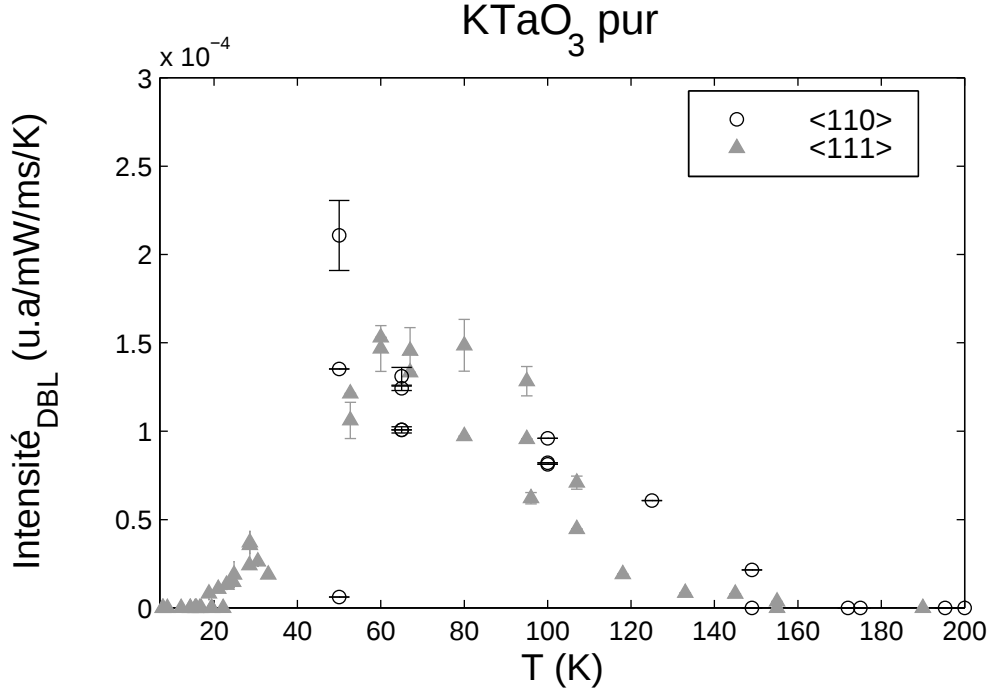


FIG. II.36 – Intensité du doublet haute fréquence sur C_2 et C_3 dans KTaO_3 pur, en rétrodiffusion, en fonction de T .

Chapitre III

Diffusion inélastique de neutrons dans KTaO_3

Lao-Tseu l'a dit :
'il faut trouver la voie'
moi je l'ai trouvée
c'est très simple
je vais vous couper la tête
alors vous aussi vous connaîtrez la vérité.

Le Lotus Bleu, Hergé, Casterman (1936)



Chapitre III. Diffusion inélastique de neutrons dans KTaO_3

Dans ce chapitre, nous montrons comment la mesure des courbes de dispersion des phonons basses fréquences dans KTaO_3 à basse température rend possible la paramétrisation de ces vibrations dans la partie centrale de la zone de Brillouin par l'intermédiaire d'un développement phénoménologique dû à Vaks.

III.1 La technique

La spectroscopie de diffusion inélastique de neutrons permet de tirer des informations sur les vibrations quasi-harmoniques d'un cristal. Nous exposons ici les principales relations utiles lors de l'exploitation des spectres de diffusion inélastique de neutrons.

On considère un neutron incident, de vecteur d'onde $\vec{k}_i$, d'énergie E_i . Un détecteur placé après l'échantillon collectera des neutrons diffusés ($\vec{k}_f, E_f$) avec une intensité par angle solide $d\Omega$ et par intervalle d'énergie $d\omega$:

$$I(\vec{Q}, \omega) \propto e^{-A \cdot k_i^2} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) \Phi V_i V_f. \quad (\text{III.1})$$

Dans cette formule, A est une constante décrivant le spectre du réacteur, de flux total Φ , $(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega})$ est la section efficace différentielle de diffusion, et $V_{i,f}$ sont des volumes dépendants de la résolution du spectromètre. On posera maintenant, pour rester cohérent avec le chapitre II :

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{\tau} \pm \vec{q} \quad (\text{III.2})$$

$$\hbar\omega = E_f - E_i, \quad (\text{III.3})$$

où $\vec{\tau}$ désigne un vecteur du réseau réciproque. La section efficace peut s'écrire comme une somme de deux contributions, cohérente et incohérente. La première s'écrit [164] :

$$\frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} = \frac{k_f}{4\pi k_i} NS(\vec{Q}, \omega), \quad (\text{III.4})$$

III.1. La technique

où N est le nombre d'atomes irradiés dans le cristal, S est la fonction de diffusion ou *facteur de structure dynamique*, *i.e.* la transformée de Fourier spatiale et temporelle de la fonction d'autocorrélation de densité de longueur de diffusion cohérente¹ $G(\vec{r}, t)$. Dans le cas d'excitations dans un monocristal quasi-harmonique de maille de volume v_0 à n atomes, on montre que la contribution à S des processus du premier ordre (une excitation) est :

$$S(\vec{Q}, \omega)_{coh}^{(1)} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_j \frac{|F_j(\vec{Q})|^2}{2\omega_j(\vec{q})} N(\omega_j) \delta(\omega \pm \omega_j(\vec{q})) \delta(\vec{Q} - \vec{\tau} \mp \vec{q}), \quad (\text{III.5})$$

où $N(\omega_j) = 1/(1 - \exp(\hbar\omega_j/k_B T))$ est le facteur de population de l'excitation j , et l'on a utilisé le facteur de structure de maille² pour le mode j :

$$F_j(\vec{Q}) = \sum_i^n \frac{b_i}{\sqrt{m_i}} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i} e^{-W_i} [\vec{Q} \cdot \vec{e}_j(\vec{q})], \quad (\text{III.6})$$

qui est pour chaque atome situé en $\vec{r}_i$ de masse m_i , le produit de termes comprenant respectivement la longueur de diffusion neutronique cohérente b_i , un terme géométrique décrivant la maille, le facteur de Debye-Waller e^{-W_i} et la règle de sélection tenant compte du déplacement atomique normalisé $\vec{e}_j(\vec{q})$ *i.e.* de la polarisation du mode de vibration. Les fonctions de Dirac δ représentent la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement [5]. Cette expression (III.5) est bien entendu à convoluer par la fonction de réponse de l'excitation observée, soit habituellement pour les phonons un oscillateur harmonique amorti (eq. A.3) d'amortissement Γ_j , autour de la fréquence ω_j :

$$S_j(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega \Gamma_j(q) \omega_j^2(q)}{(\omega^2 - \omega_j^2(q))^2 + (\Gamma_j(q) \omega)^2}. \quad (\text{III.7})$$

L'analyse de $S_{coh}^{(1)}$ fait apparaître les règles de conservation d'énergie et d'impulsion entre neutron et vibration cristalline. De plus, la règle de sélection dans (III.6) permet par le choix de $\vec{Q}$ d'observer des modes ayant une polarisation $\vec{e}$ donnée (transverse, longitudinale, ou une combinaison des deux). En pratique, on travaillera autour d'une tache de Bragg $\vec{\tau}$ pour laquelle le facteur de structure est

1. donnant la probabilité de trouver pour une particule donnée, une autre particule à la distance $\vec{r}$ après un temps t

2. réel dans un cristal centrosymétrique

élevé³. L'intensité intégrée des phonons détectés à une température donnée est alors en $N(\omega_j)/\omega_j$, donc d'autant plus intense que l'énergie du mode sera basse.

La contribution cohérente à l'ordre zéro correspond à la diffusion élastique des neutrons par le réseau, ce qui produit des taches de Bragg, tandis que les contributions multiphonons sont souvent d'intensité négligeable aux basses températures. Enfin, la contribution au spectre de la section efficace incohérente est due aux processus aléatoires comme la distribution des isotopes ou les orientations relatives des spins nucléaires du neutron et du noyau. Nous n'en tiendrons pas compte ici.

Les facteurs de structure pour les taches du type $[0\ 0\ 1]$ sont très faibles dans KTaO_3 et SrTiO_3 , et nous avons plutôt travaillé autour de $\vec{\tau} = [0\ 0\ 2]$ et $[1\ 1\ 1]$, dont les facteurs de structure ont été mesurés [76], avec des vecteurs de propagation $\vec{q}$ égaux à $\langle \xi\ 0\ 0 \rangle$, $\frac{\xi}{\sqrt{2}} \langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\frac{\xi}{\sqrt{3}} \langle 1\ 1\ 1 \rangle$. La définition du vecteur d'onde réduit ξ est donnée page 17, et nous exprimerons parfois par abus de langage, comme ici, le vecteur d'onde q des phonons en unités de réseau réduit (rlu).

III.2 Le spectromètre 3-axes

Toutes les expériences de diffusion inélastique de neutrons dans KTaO_3 ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, avec la collaboration de B. Hehlen et sous l'oeil attentif de R. Currat.

Décrivons brièvement un instrument '3-axes', tel que 4F2 installé sur le réacteur Orphée du Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS), ou IN14 (figure III.1) sur le Réacteur Haut Flux de l'Institut Laue-Langevin. Un faisceau de neutrons froids (de faibles vitesses et énergies), arrive sur un *monochromateur*, qui est constitué habituellement de cristaux de graphite pyrolytique (PG) orientés $(0\ 0\ 2)$, et dont l'inclinaison sélectionne l'énergie et le vecteur d'onde $\vec{k}_i$ des neutrons envoyés vers l'échantillon. Une partie des neutrons diffusés par ce dernier est collectée, avec un vecteur d'onde $\vec{k}_f$, sur l'*analyseur*, et renvoyée vers le détecteur He^3 en fin de chaîne. La position des différents éléments est contrôlée par ordinateur, et le flux incident de neutrons est enregistré (sur le *moniteur*) simultanément avec les signaux du détecteur.

3. dans la limite des contraintes géométriques de l'instrument

III.2. Le spectromètre 3-axes



FIG. III.1 – Vues de dessus et de profil du spectromètre '3-axes' neutrons froids IN14 à l'ILL. Les indices désignent les éléments suivants : (1) Monochromateur dans son blindage, (2) Échantillon dans un cryostat He^4 , (3) Analyseur et (4) Détecteur. On notera sur la vue à droite un diaphragme entre (1) et (2), ainsi que le 'Sollers' de collimation à la sortie du bloc monochromateur.

La précision orientationnelle et énergétique dans la sélection des neutrons et leur analyse peut être améliorée par l'ajout de diaphragmes et de collimateurs horizontaux (*Sollers*) qui, placés avant et après l'échantillon, affinent les angles solides, mais diminuent l'intensité. L'utilisation de filtres additionnels PG002 ou béryllium permet de diminuer l'intensité des réflexions parasites et des harmoniques $2k_{i,f}$, $3k_{i,f}$, etc. Enfin, l'analyseur, qui est aussi un cristal, peut être un PG002 (standard) ou un monocristal de silicium (1 1 1) supprimant les harmoniques d'ordre 2. L'ensemble de ces éléments fixe la fonction d'appareil de l'instrument, qui est un ellipsoïde à 4 dimensions dans l'espace $(\vec{k}, \omega)$. Un signal expérimental est enregistré lorsque cet ellipsoïde croise une nappe de phonons ou une réflexion sur un plan cristallin (Bragg) par exemple. Cependant, malgré toutes ces précautions, il n'est pas rare d'observer des signaux parasites (*spurious*) tels que des pics d'harmoniques, une raie due à l'aluminium du cryostat, des phonons sur les cristaux du monochromateur ou de l'analyseur, une 'contamination' par d'autres phonons détectés aux extrémités de l'ellipsoïde...

Différents modes de fonctionnement sont possibles avec l'appareil :

- A k_f ou k_i constant, ce dernier mode nécessitant moins d'opérations, longues, sur le monochromateur.
- A vecteur d'onde $\vec{q}$ (donc $\vec{\xi}$) constant ou à énergie ω constante sur un spectre. Ce dernier mode convient aux processus ayant des branches de dispersion très pentues (phonons LA ou TO hautes énergies dans notre cas).
- En gain ($E_f > E_i$) ou en perte ($E_f < E_i$) d'énergie. A basse température, on travaillera plutôt en perte d'énergie, ce qui correspond à la création de phonons, *i.e.* aux processus Stokes. De plus, l'ellipsoïde étant généralement mieux 'focalisé' (orienté par rapport aux branches de dispersion), la résolution sera meilleure.

Travailler à faible k_i améliore à la fois la résolution, le contraste et l'intensité. En fin de compte, on enregistre un ensemble de spectres $(\vec{\xi}, \omega)$ autour du Bragg $\vec{\tau}$, qui reconstitue les branches de dispersion.

III.3 Acquisition et traitement des données neutron

Nous avons principalement utilisé une configuration expérimentale comprenant des Sollers $40'/60'$ respectivement sur le monochromateur et l'analyseur, un monochromateur courbé pour une meilleure focalisation du faisceau sur l'échantillon, et un analyseur silicium collimaté verticalement, ce qui permet de supprimer le filtre graphite PG002 en entrée d'analyseur. Les spectres ont été faits à $k_f = 1.55, 1.785$ ou $2 \text{ \AA}^{-1}$ constant, en perte d'énergie, et habituellement à $\vec{\xi}$ constant sur chaque spectre. La gamme d'énergie s'étend de 0 à 8 meV, pour des normes de vecteur d'onde réduit $|\vec{\xi}| < 0.5 \text{ rlu}$, en mettant cependant l'accent sur la zone centrale $|\vec{\xi}| < 0.1 \text{ rlu}$. La température varie sur une plage de 10 à 80 K.

L'échantillon Ultra-Haute-Pureté nous a été aimablement fourni par L.A. Boatner (ORNL, TN). Il mesure $1 \times 2.5 \times 0.2 \text{ cm}$ et il est taillé et poli selon les axes $\langle 100 \rangle$. L'ensemble des expériences avait pour but de mesurer dans ce cristal les branches de dispersion des phonons acoustiques et optiques de basse énergie sur les trois directions de propagation de plus haute symétrie $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Notons que

III.3. Acquisition et traitement des données neutron

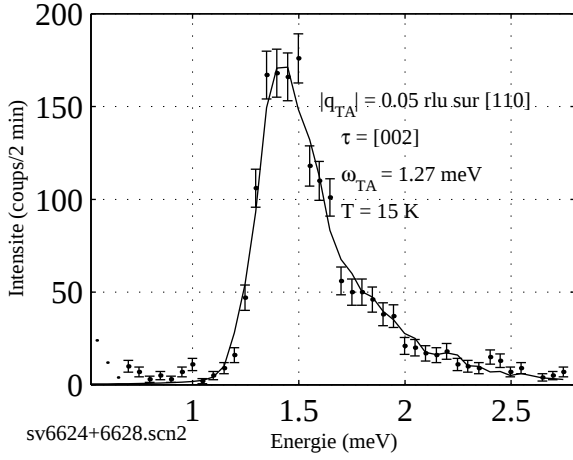


FIG. III.2 – *Phonon TA se propageant avec $|\vec{q}| = 0.05$ rlu sur [110], polarisé suivant [001], à $T = 15$ K.*

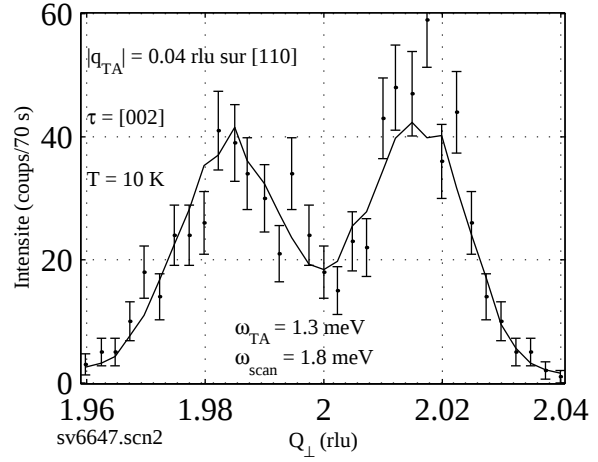


FIG. III.3 – *Traversée d'une vallée de TA se propageant avec $|\vec{q}| = 0.04$ rlu sur [110], polarisé suivant [001], à $T = 10$ K.*

Les ajustements sont réalisés par la méthode '4D'.

l'irradiation prolongée de l'échantillon et les nombreux cycles thermiques lors des expériences semblent avoir dégradé⁴ sa mosaïcité, qui est passée de moins de 5' à environ 20' d'après l'étude de la forme des pics de Bragg et de la fonction d'appareil.

La figure (III.2) montre un spectre typique pour un phonon transverse acoustique (TA). Des études hors axes principaux ont aussi été menées, et témoignent de vallées prononcées dans l'espace $\{\xi_x, \xi_y, \omega\}$. La figure (III.3) présente un spectre enregistré lors de la traversée d'une vallée de part en part perpendiculairement à la direction de propagation $\vec{q}$ pour un mode TA, à une énergie $\omega_{scan} > \omega_{TA}(q)$. Afin de mieux visualiser la nature de ces deux spectres, nous avons tracé sur la figure (III.4) des axes donnant leurs directions de déplacement typiques par rapport à la nappe énergétique du phonon TA observé dans le plan de diffusion de l'instrument.

Les ajustements de courbes à 4 dimensions

La forme asymétrique des deux spectres précédents s'explique par le passage de l'ellipsoïde de résolution à 4 dimensions, qui a une forme en 'cigare' allongé

⁴. par création de défauts, dislocations...

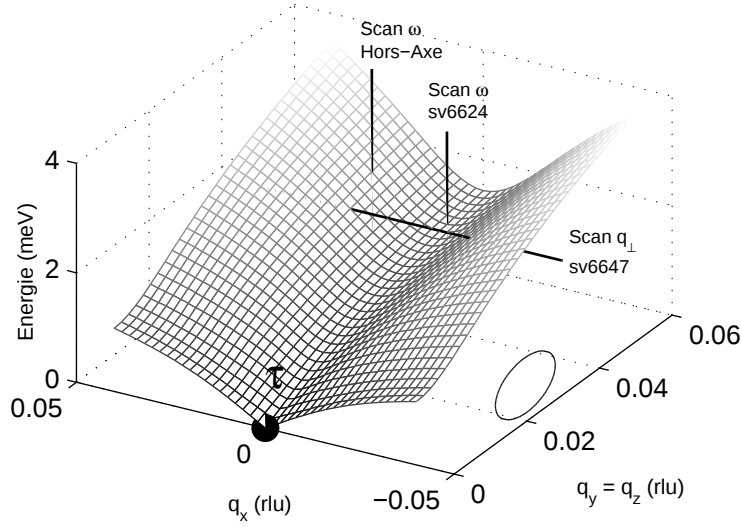


FIG. III.4 – Trajectoire typique de trois 'scans' en énergie et transverse sur une nappe acoustique anisotrope. La direction de propagation principale du phonon pur correspond au fond de vallée, sur l'axe principal $[110]$. Le centre de la zone de Brillouin $\vec{\tau}$ est en $q_x = q_y = q_z = 0$. La projection d'un ellipsoïde de résolution typique est représentée dans le plan de diffusion.

comme nous allons le voir, à travers une nappe fortement anisotrope en suivant les trajectoires indiquée sur la figure III.4. Le signal brusque, puis trainant du spectre en énergie (III.2) correspond de façon imagée à la 'collision' de l'ellipsoïde, puis, vu la longueur de ce dernier, au 'raccourcissement' des ses extrémités sur les parois de la vallée. La différence de largeur des deux pics du spectre transverse (III.3) indique qu'un des bords de la vallée est mieux 'focalisé', *i.e.* l'inclinaison de la nappe se rapproche d'un des axes principaux de l'ellipsoïde.

La première étape pour une exploitation fine des spectres est donc de caractériser l'instrument en mesurant son ellipsoïde autour du point de Bragg $\vec{\tau}$ considéré dans l'échantillon. La figure (III.5) présente les résultats d'une telle procédure dans le plan de diffusion. Les données hors plan de diffusion sont obtenues par rotation légère ('*tilt*') du cryostat en dehors de la verticale. Une estimation de ΔQ_z est alors obtenue. La taille typique de l'ellipsoïde de résolution pour l'instrument IN14 autour de $\vec{\tau} = [002]$ dans la configuration expérimentale utilisée est $\Delta Q_x \sim 0.017$

rlu, $\Delta Q_y \sim 0.013$ rlu, $\Delta Q_z \sim 0.05$ rlu et $\Delta E \sim 0.17$ meV.

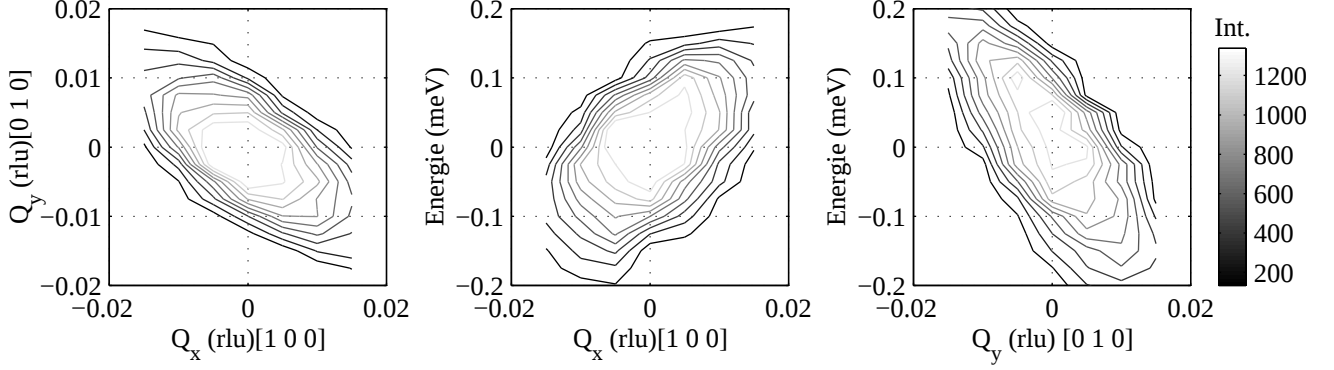


FIG. III.5 – *Ellipsoïde de résolution mesuré autour du Bragg [200] sur IN14. Il est modélisé par un 'cigare' gaussien.*

Cette fonction d'appareil est ensuite modélisée par une distribution gaussienne de forme allongée ('cigare') sur les 4 dimensions ($\vec{q}, \omega$) à l'aide de l'algorithme *Rescal* [165] implémentant les méthodes de Copper-Nathans [166] et surtout de Popovici [167], qui tient compte de la géométrie de l'instrument. L'ajustement des courbes expérimentales se fait alors en faisant passer cette hyper-gaussienne à travers une paramétrisation locale de la nappe de dispersion pour chaque phonon. En pratique, cette nappe contiendra une pente linéaire sur un axe du plan de diffusion, et des dispersions quadratiques sur les autres directions, le tout centré autour d'un point de référence (ξ_0, ω_0) par où 'passe' le balayage :

$$\omega^2(\vec{\xi} - \vec{\xi}_0) = (\omega_0 + c_{//}\xi_{//})^2 + (c_{\perp,1}\xi_{\perp,1})^2 + (c_{\perp,2}\xi_{\perp,2})^2, \quad (\text{III.8})$$

si $\xi_{//}$ est la projection de $\vec{\xi} - \vec{\xi}_0$ sur l'axe linéaire dans le plan de diffusion, $\xi_{\perp,1}$, est la composante perpendiculaire à l'axe, dans le plan de diffusion, et $\xi_{\perp,2}$ complète la base locale.

Pour un spectre, la réponse apparente est obtenue en utilisant un jeu aléatoire de points (technique Monte-Carlo) situés sur l'ellipsoïde 4D, et en calculant l'intersection de cet ensemble avec la nappe de dispersion au cours du balayage ('scan'). Enfin, nous utilisons des oscillateurs harmoniques amortis pour la réponse des phonons (eq. A.3). L'ajustement proprement dit est réalisé par une minimisation des moindres carrés. L'application *MFit* [158] pour Matlab[®] propose à cet effet des

algorithmes non linéaires multiparamètres de Marquardt-Levenberg (gradient adaptatif) et de Nelder-Mead (simplex). Le résultat de tels ajustements est montré sur les deux spectres mentionnés ci-dessus. De façon générale, la précision sur la détermination des paramètres est optimale selon les axes de haute symétrie, tandis qu'elle se dégrade lorsque l'on s'en écarte et que l'anisotropie est exaltée.

III.4 Le mode ferroélectrique

Nous pouvons évaluer la qualité des mesures en comparant au centre de zone⁵ ($\xi = 0$) l'évolution de la fréquence et de la demi-largeur à mi-hauteur du mode ferroélectrique transverse optique mou, associé à la représentation irréductible F_{1u} (Γ_{15}) dans le groupe de symétrie O_h^1 ($Pm3m$) [23], avec des résultats obtenus par Vogt et Uwe [90, 93, 94] en spectroscopie hyper-Raman dans KTaO_3 .

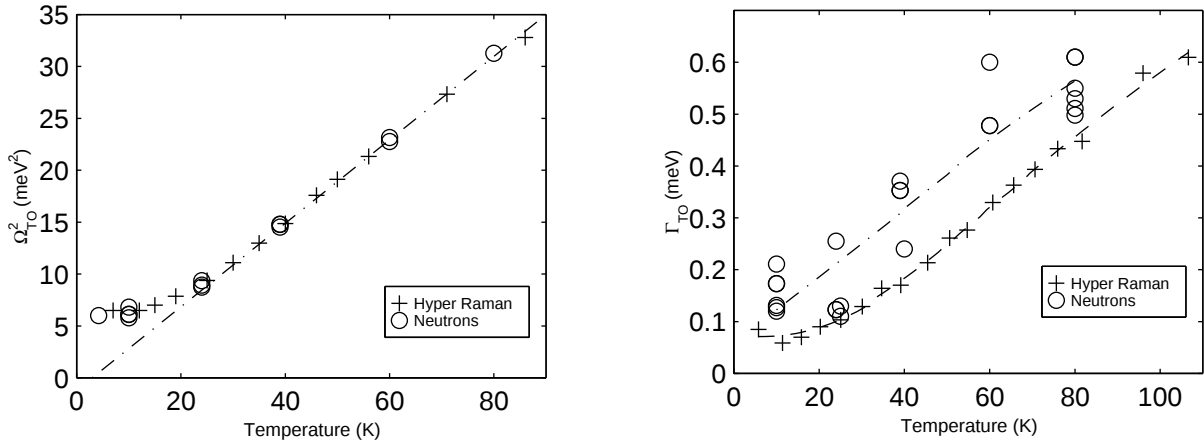


FIG. III.6 – Fréquence et demi-largeur du mode ferroélectrique (TO) devenant mou, puis saturant à basse température au centre de zone. Mesures de diffusion neutronique et hyper-Raman [90]. L'erreur moyenne sur la largeur est $\Delta\Gamma \sim 0.1 \text{ meV}$.

La fréquence carrée suit bien un comportement linéaire de type Curie-Weiss dont la température de condensation extrapolée est clairement inférieure à 15 K (de l'ordre de $T \sim 3 \text{ K}$). En dessous de $T_s \sim 27 \text{ K}$, Ω_{TO}^2 dévie de cette loi pour saturer vers $\Omega_0^2 \sim 6.2 \text{ meV}^2$. KTaO_3 est bien un paraélectrique quantique. L'amortissement

⁵. nous n'utiliserons pas la notation Γ pour désigner ce point du réseau réciproque, afin d'éviter une confusion avec les largeurs de mode

décroît régulièrement avec la température, puis sature à $\Gamma_0 \sim 0.1$ meV en dessous de 10 K. Cette saturation peut être attribuée à une largeur inhomogène liée aux impuretés [100]. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre IV.

Globalement, l'accord entre les deux méthodes est excellent, bien que la mesure de la largeur atteigne les limites de résolution de l'instrument (0.05-0.1 meV). Les amortissements sont systématiquement surévalués de ~ 0.15 meV lors de la mesure par diffusion neutronique. Cela peut être attribué au fait que ces mesures se situent à la limite de résolution de l'instrument IN14. De plus, un élargissement lié à la mosaïque du cristal (taux de dislocations) est possible.

III.5 Les courbes de dispersion basse énergie

La variation de l'énergie des phonons en fonction du vecteur d'onde $\vec{\xi}$ fournit les courbes de dispersion. Nous présentons ces courbes pour les phonons se propageant selon les axes de haute symétrie cubique C_2 , C_3 et C_4 (figures III.7 à III.9). Les phonons transverses observés sont ceux ayant, du fait de l'orientation relative du cristal et du plan de diffusion, une polarisation sur un axe C_4 . La précision moyenne en énergie est de l'ordre de ± 0.05 meV. Notons que dans le cas des spectres obtenus sur $\langle 111 \rangle$, le choix du point Bragg $\vec{\tau} = [0\ 0\ 2]$, s'accompagne d'une contribution des modes LA de l'ordre de 50 % du signal en intensité (à une fréquence plus grande, fort heureusement) lors de l'étude du mode TA. Les autres points de Bragg possibles ont un facteur de structure bien plus faible.

Ces trois courbes de dispersion montrent en particulier que :

- **les directions** $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sont quasi-équivalentes. Cela est dû au choix du plan de diffusion qui dans les deux cas permet l'observation des modes transverses polarisés selon les axes de symétrie 4, que nous appellerons⁶ TO_1 et TA_1 . Les deux modes TA mesurés en diffusion neutronique avec la configuration adoptée sont, d'après le tableau (II.1), ceux reliés à la constante élastique C_{44} au centre de zone.

6. en accord avec le tableau II.1, page 49

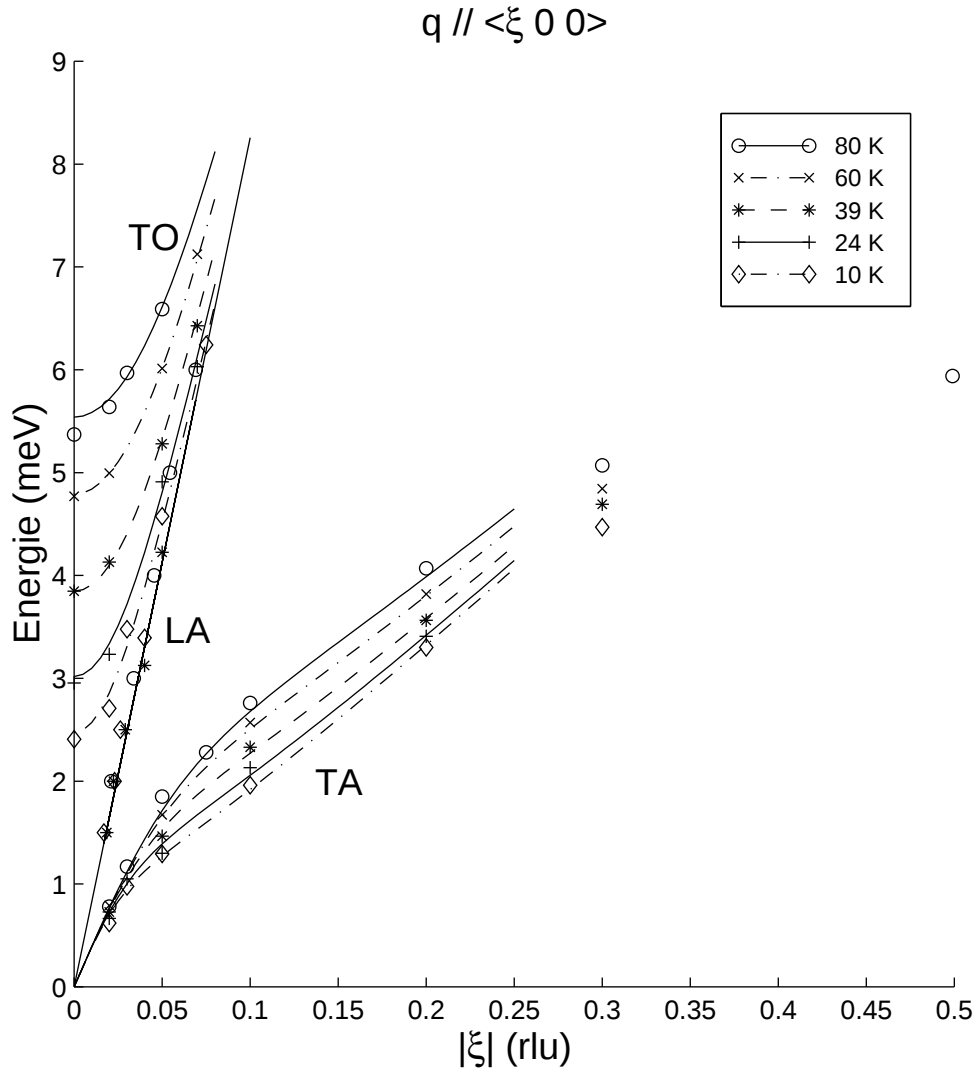


FIG. III.7 – Courbes de dispersion pour les phonons longitudinaux $\vec{Q} = \langle 0, 2 + \xi, 0 \rangle$ et transverses $\vec{Q} = \langle \xi, 2, 0 \rangle$. Les ajustements sont réalisés par le développement de V_{aks} .

III.5. Les courbes de dispersion basse énergie

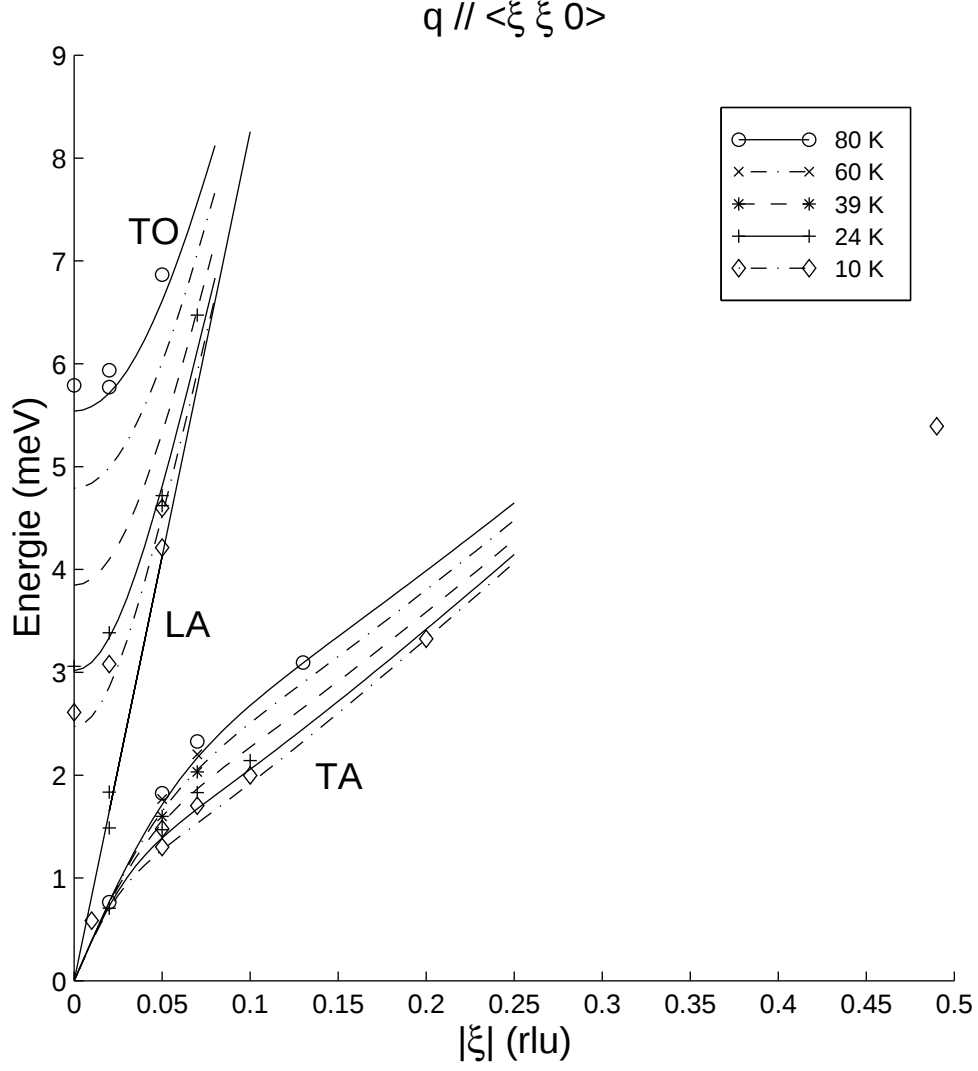


FIG. III.8 – Courbes de dispersion pour les phonons longitudinaux $\vec{Q} = \langle 0, 0, 2 + \xi \rangle$ et transverses $\vec{Q} = \langle \frac{\xi}{\sqrt{2}}, \frac{\xi}{\sqrt{2}}, 2 \rangle$. Les ajustements sont réalisés par le développement de Vaks.

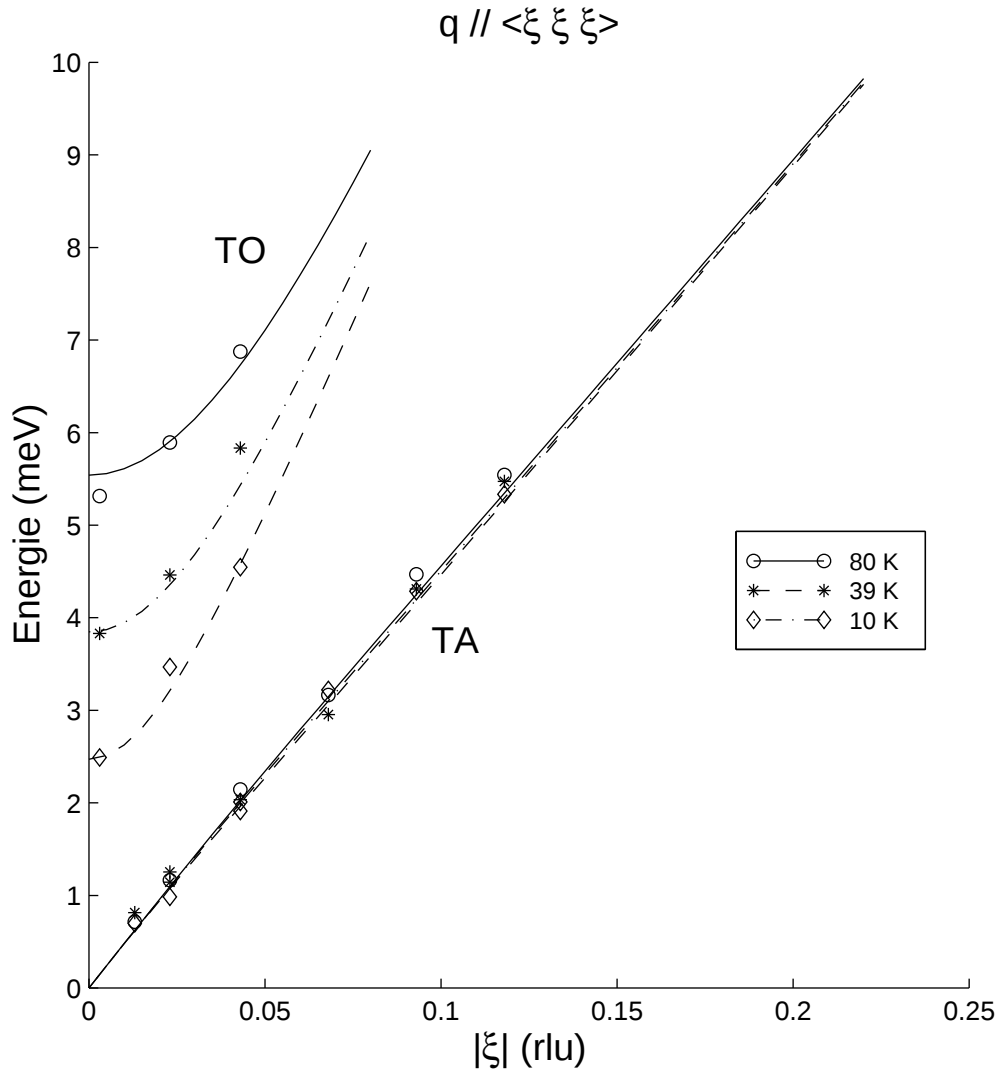


FIG. III.9 – Courbes de dispersion pour les phonons transverses $\vec{Q} = \langle \frac{\xi}{\sqrt{3}}, \frac{\xi}{\sqrt{3}}, 2 - \frac{\xi}{\sqrt{3}} \rangle$ (non purs). Les ajustements sont réalisés par le développement de Vaks.

III.5. Les courbes de dispersion basse énergie

- **la pente** des branches acoustiques pour $\xi \rightarrow 0$ correspond aux mesures de vitesses acoustiques par diffusion Brillouin.
- **un couplage** TA-TO important est responsable de la dépression du mode acoustique lorsque le mode TO devient mou. Ce couplage, mis en évidence par Axe [77], a aussi été observé dans SrTiO_3 [82]. Nous verrons ci-dessous que la modélisation des nappes de phonons couplées inclut les formules d’ajustement usuellement utilisées dans ces références.
- la différence de comportement entre les courbes de dispersion dans la direction $\langle 111 \rangle$ et celles selon $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ indique une forte anisotropie.
- le couplage TA-TO n’apparaît pas sur $\langle 111 \rangle$, la dispersion acoustique est quasi-linéaire, et le mode ferroélectrique est moins pentu que sur les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.
- le mode longitudinal acoustique croise le mode ferroélectrique dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sans se coupler pour $\xi \sim 0.05\text{-}0.1$ rlu et $T < 25$ K, ce qui est confirmé par les ajustements des courbes de dispersions par le développement de Vaks.

Soulignons l’importance de ces courbes. Leur grande précision sur les trois axes de plus haute symétrie permet d’envisager une modélisation des nappes de phonons. L’ajustement de ces courbes sera réalisé d’après le développement phénoménologique de Vaks, dans la section III.9, et fournira surtout une paramétrisation des 5 phonons les plus bas en énergie dans la partie centrale de la zone de Brillouin ($\xi < 0.3$ rlu), selon toutes les directions.

Après l’observation surprenante du pic central large et du doublet en dessous de 25 K sur les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ en diffusion Brillouin (chapitre II), nous avons naturellement cherché à nous rapprocher des conditions de rétrodiffusion Brillouin ($q_{180^\circ}^{\text{brill}} = 0.00355$ rlu) afin d’identifier d’éventuelles composantes centrales basses fréquences en spectroscopie neutronique. La présence du pic de diffusion élastique (Bragg) très intense fixe une limite inférieure $\xi \gtrsim 0.01$ rlu au domaine de recherche. Même en poussant l’instrument à ses ultimes limites de résolution (0.05 meV ~ 12 GHz), au détriment de l’intensité, aucune ‘nouvelle’ excitation n’a

pu être enregistrée. Il semble donc que ce comportement singulier en diffusion de lumière soit limité au voisinage immédiat du centre de zone.

III.6 L'anisotropie des nappes de dispersion

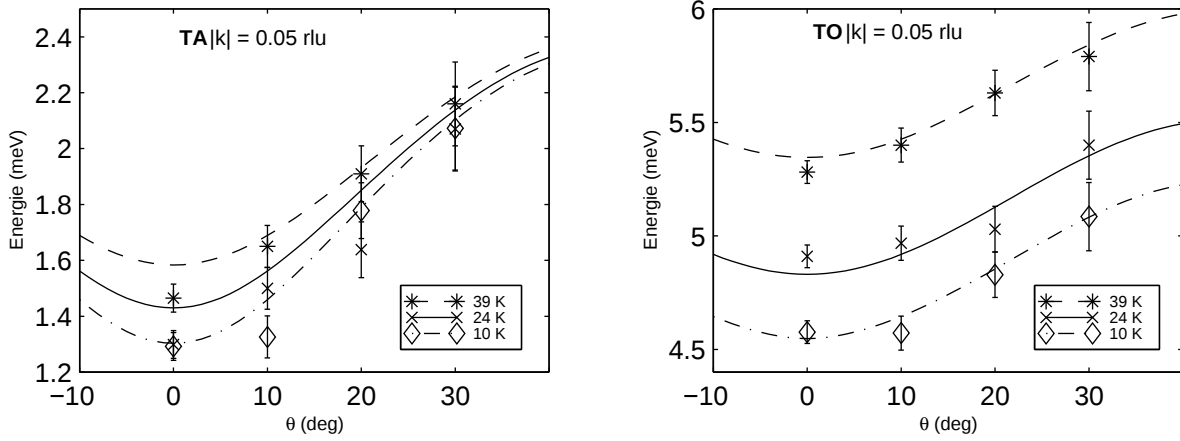


FIG. III.10 – Anisotropie des phonons TA_1 et TO_1 quasi-purs hors-axes, polarisés $\langle 100 \rangle$ (pour $\theta = 0^\circ$). Rotation en s'écarter de l'axe $\langle 010 \rangle$ dans le plan $(0\ 0\ 1)$. $\vec{Q} = (2 + \xi \sin \theta) (\xi \cos \theta) 0$. Les courbes sont issues du développement de Vaks.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les nappes de dispersion dans KTaO_3 semblent très anisotropes: l'énergie des modes change rapidement avec la direction. Comès et Shirane [78] ont mesuré cet effet à 20 K et à 300 K sur des rayons partant du point de Bragg $\vec{\tau}$, écartés de 15° de l'axe $\langle 100 \rangle$ dans le plan de diffusion (001) , pour les modes transverses TO_1 et TA_1 polarisés principalement selon $\langle 010 \rangle$. Ils ont alors noté un durcissement (remontée en énergie) de ces modes, le couplage TA-TO s'estompant. La forme globale des nappes d'énergie des modes TA_1 et TO_1 polarisés principalement selon $\langle 010 \rangle$ ainsi que le mode LA, mesurées systématiquement autour de l'axe de propagation $\langle 100 \rangle$, montre aussi des 'vallées' (mimimum d'énergie) prononcées.

Au cours de notre étude des branches de dispersion, nous avons effectué, en plus des 'scans' transverses, des rotations à $|\vec{\xi}|$ constant, dans le plan de diffusion, autour des axes principaux. La figure III.10, obtenue par des séries de 'scans' hors-axes en énergie (voir figure III.4), permet ainsi de visualiser la dépendance marquée

des fréquences des modes TA_1 et TO_1 au voisinage de l'axe de propagation $\langle 010 \rangle$. Il faut noter que la précision des mesures se dégrade considérablement lorsque la pente locale des nappes traversées augmente. De plus, hors des axes principaux, les pics observés ne sont plus 'purs' et correspondent à un mélange de phonons transverses et longitudinaux.

On constate tout d'abord que la vallée du mode TA_1 se creuse par couplage avec le mode optique lorsque la température, et l'énergie du mode mou TO_1 , décroissent. La vallée associée au mode ferroélectrique est, elle, plus large et, du coup, semble descendre globalement. Des vallées du même type ont été mesurées pour la direction $\langle 110 \rangle$, mais rien de tel n'apparaît sur $\langle 111 \rangle$, qui correspondrait plutôt à des 'crêtes' (maxima d'énergies) peu marquées.

III.7 L'amortissement des modes

La diffusion inélastique de neutrons en trois axes ne permet pas l'évaluation de largeur de modes fins. L'instrument IN14, très performant, a une résolution typique en énergie de ~ 0.05 meV = 12 GHz dans les configurations que nous avons utilisées. En rétrodiffusion Brillouin dans $KTaO_3$, donc au voisinage du centre de la zone de Brillouin, les largeurs des modes TA et LA sont de moins de 0.5 GHz à 100 K et décroissent vers zéro avec la température.

Ainsi, *a priori*, seuls les amortissements des modes optiques seront accessibles en spectroscopie neutronique classique (l'emploi d'un spin-écho monté sur un spectromètre 3-axes permettrait peut être de mesurer des largeurs acoustiques en dehors du centre de zone).

Nous avons déjà présenté l'évolution en température de la largeur du mode mou TO_1 au centre de zone (section III.4). Ce mode devenant très pentu lorsque ξ augmente (voir les courbes de dispersion), la résolution de l'appareil se dégrade. On note sur la figure III.11 une légère tendance à l'augmentation pour l'amortissement lorsque l'on s'éloigne du centre $\vec{\tau}$ dans les directions de haute symétrie $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. L'erreur de détermination des largeurs est $\Delta\Gamma \sim 0.1$ meV. En ce qui concerne l'axe $\langle 111 \rangle$, ayant moins de points expérimentaux, cet effet ne semble pas aussi net. Enfin, pour les modes acoustiques, nous ne pouvons que donner une borne

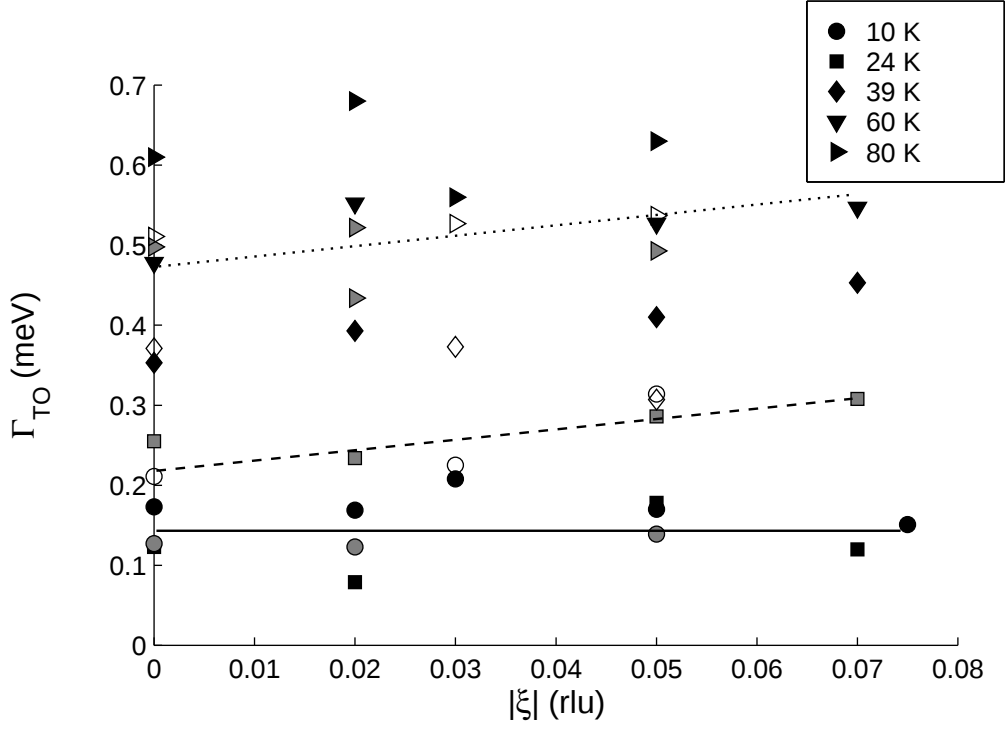


FIG. III.11 – Évolution de la demi-largeur $\Gamma_{TO}(\xi)$ selon les axes C_2 (en gris), C_3 (en blanc) et C_4 (en noir), en fonction du vecteur d'onde et de la température. L'incertitude sur la largeur est de l'ordre (ou supérieure) de 0.1 meV.

supérieure pour les amortissements : $\Gamma_{TA,LA} \lesssim 0.05 \text{ meV} = 12 \text{ GHz}$ sur les axes de haute symétrie⁷.

III.8 L'intensité des modes

Les ajustements de spectres fournissent les intensités intégrées des phonons. Nous avons tracé sur les figures III.12 et III.13 les intensités⁸:

$$\frac{N}{4\pi} \frac{(2\pi)^3}{v_0} |F_j|^2, \quad (\text{III.9})$$

7. Lorsque Γ n'est pas mesurable, une valeur de 0.05 meV fixée permet toutefois d'obtenir l'intensité des modes lors des ajustements de spectres

8. a un facteur multiplicatif constant près

III.8. L'intensité des modes

autour du point de Bragg $\vec{\tau} = [0\ 0\ 2]$ utilisé. Nous avons donc, avec les notations introduites pour les équations III.4 et III.5, multiplié les résultats bruts des ajustements par $\frac{k_i}{k_f}\omega_j$ et divisé par le temps d'acquisition. Le facteur de population N_j est pris en compte lors de l'ajustement (formule III.5).

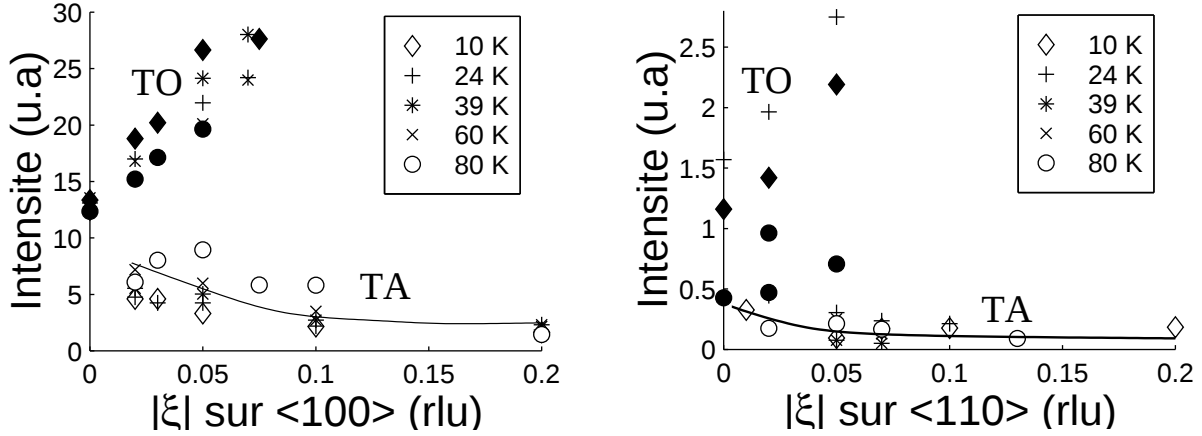


FIG. III.12 – Évolution de l'intensité réduite sur les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ pour les modes transverses TA_1 et TO_1 . Les symboles pleins correspondent aux modes optiques lorsqu'il y a recouvrement des nuages de points.

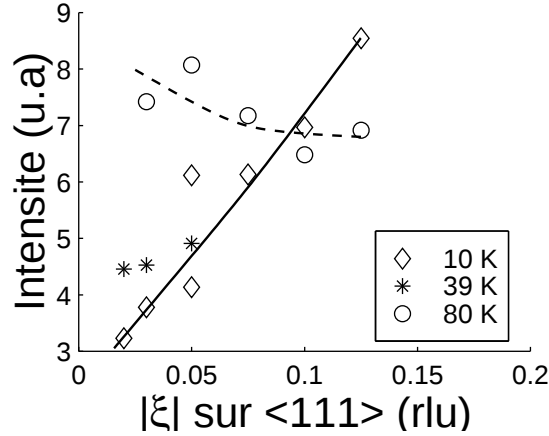


FIG. III.13 – Intensité réduite du mode TA_1 sur $\langle 111 \rangle$.

L'évolution de l'intensité avec le vecteur d'onde réduit $\vec{\xi}$ montre des comportements identiques sur les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ (figure III.12). Les modes TA_1 décroissent en intensité tandis que les modes TO_1 croissent lorsque la norme du

vecteur d'onde augmente, et la température diminue.

Par contre, sur $\langle 111 \rangle$ (figure III.13), l'intensité du mode TA_1 semble changer singulièrement de comportement à basse température. Par manque de points expérimentaux, le comportement du mode TO_1 dans cette dernière direction ne sera pas présenté.

Notons que des résultats similaires ont été obtenus par Hehlen [82] dans SrTiO_3 , où la somme des deux intensités transverses semble globalement constante.

En ce qui concerne le mode longitudinal acoustique, son intensité réduite reste approximativement constante avec $\vec{\xi}$ et la température : $I \sim 10 \pm 2$ u.a sur les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, avec la même échelle d'intensité que sur les figures précédentes.

III.9 Les nappes de phonons. Paramétrisation de Vaks

Nous faisons ici le point concernant la forme globale des nappes de dispersion. Bien sûr, de telles études avaient déjà été réalisées notamment par Axe [77], Comès [78], et plus récemment par Perry [32], mais nos mesures sont innovantes par leur nombre, leur précision, et leur diversité à basse température. Ajoutées aux résultats de spectroscopie Brillouin, qui fournissent précisément les vitesses acoustiques sur les trois axes de plus haute symétrie, nous pouvons maintenant paramétriser ces courbes de dispersion, et étendre leur validité hors des axes principaux.

Imaginons la forme des nappes de dispersion des phonons transverses de plus basse énergie polarisés selon les axes C_4 . Elle sont fortement anisotropes, montrant des vallées prononcées sur les axes C_2 et C_4 . Qu'en est-il des autres phonons TA_2 et TO_2 se propageant selon $\langle 110 \rangle$, polarisés suivant $\langle \bar{1}10 \rangle$? Les mesures de Comès et de Perry, qui ont quelques résultats concernant ces modes, nous montrent que ces modes ne se couplent pas de façon aussi marquée que dans le cas de TA_1 et TO_1 . Enfin, le mode LA se semble pas être influencé par les autres modes proches en énergie. Les mesures Brillouin indiquent une légère anisotropie de vitesse acoustique, dont on tiendra compte par des contributions harmoniques anisotropes sans avoir recours à un couplage entre modes.

III.9.1 Le choix de la paramétrisation

Au cours des nombreuses études sur les perovskites à structure cubique présentant des modes vibrationnels couplés, deux types de paramétrisations ont été couramment employées.

Le modèle de Migoni (voir section I.3) a fait ses preuves dans les cristaux de KTaO_3 et SrTiO_3 . Nous rappelons que, basé sur un modèle de couches en prenant en compte une anisotropie de la polarisabilité des oxygènes, il permet le calcul de la dépendance en température du mode ferroélectrique au centre de zone, ainsi que l'ensemble des branches de dispersion [32]. Cependant, il n'a été jusqu'à présent appliqué que selon les directions principales [170], et nécessite dans sa version standard, la détermination de 15 paramètres [32].

Par ailleurs, si l'on se restreint à la paramétrisation d'une direction de haute symétrie dans l'approximation quasi-harmonique à une température donnée, les modes transverses près du centre de zone sont bien décrits par le couplage de deux branches acoustique et optique [77, 82, 100] *i.e.* entre la polarisation ferroélectrique et la déformation acoustique. Dans le cas le plus simple, les courbes de dispersion non couplées pour q petit s'écrivent :

$$\omega_{TO}^2(q) = \Omega_0^2 + Sq^2 \text{ et } \omega_{TA}^2(q) = Aq^2, \quad (\text{III.10})$$

et l'on prend comme terme de couplage non-diagonal de degré le plus faible Vq^2 . La diagonalisation de la matrice 2x2 fournit alors les fréquences de modes couplés :

$$\omega_{TO,TA}^2(q) = \frac{1}{2} \left[\Omega_0^2 + q^2(S + A) \pm \sqrt{(\Omega_0^2 + q^2(S - A))^2 + 4V^2q^4} \right]. \quad (\text{III.11})$$

Le domaine de validité d'une telle équation s'étend de $q = 0$ à $q \sim 0.2$ rlu d'après Axe, et des termes en q^4 doivent être ajoutés au delà. Dans cette expression, l'effet du couplage sur la forme des courbes de dispersion est maximal pour $q \sim \Omega_0/\sqrt{A}$. Les éventuelles anharmonicités interviennent à travers la dépendance en température de la fréquence Ω_0 du mode mou au centre de zone (approximation quasi-harmonique).

Or, nous désirons décrire les nappes de phonons dans toutes les directions par une méthode phénoménologique la plus simple possible. Sur des bases identiques à la paramétrisation des modes couplés, Vaks [21, 169] a formulé une paramétrisation anharmonique anisotrope, que nous utiliserons dans l'approximation quasi-harmonique, valable pour les faibles déplacements et vecteurs d'onde.

III.9.2 La paramétrisation harmonique anisotrope de Vaks

Le cadre général de cette paramétrisation s'appuie sur les théories de la ferro-électricité développées par Ginzburg [19] et Cochran [7]. Considérons un cristal cubique idéal monodomaine de volume $\mathcal{V}$ dans l'approximation adiabatique. Soit $u_i(\vec{r})$ le vecteur déplacement par rapport à la position d'équilibre dans la phase cubique de l'ion i , de masse m_i , de charge e_i , situé dans la maille de masse $\mathcal{M}$, de volume $v_c = \mathcal{V}/N = a^3$, caractérisée par le vecteur $\vec{r}$ du réseau. L'Hamiltonien total s'écrit [5, 20, 22, 169] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} \sum_{i, \vec{r}} m_i (\dot{u}_i(\vec{r}))^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1, i_2, r_1, r_2} \Phi_{i_1, i_2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) u_{i_1}(\vec{r}_1) u_{i_2}(\vec{r}_2) \\ & + \sum_{n=3}^{\infty} \sum_{\substack{i_1 \dots i_n \\ r_1 \dots r_n}} \Phi_{i_1 \dots i_n}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) u_{i_1}(\vec{r}_1) \dots u_{i_n}(\vec{r}_n) \\ & - \sum_{i, \vec{r}} e_i u_i(\vec{r}) E(\vec{r}) + \frac{1}{8\pi} \int_{\mathcal{V}} (E^2 + H^2) d\mathcal{V}. \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Le potentiel⁹ Φ traduit les forces à courte portée. Les interactions non-analytiques à longue portée, et en particulier l'interaction dipôle-dipôle Φ^E (cf. section I.3), sont prises en compte à l'aide du champ moyen macroscopique E , que l'on prendra constant sur une maille. Après passage au réseau réciproque pour u_i , E et Φ , par les transformées de Fourier spatiales habituelles :

$$u_i(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} u_i(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}, \quad E(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} E(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}, \quad \Phi_{i_1, i_2}(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}} \Phi_{i_1, i_2}(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}, \quad (\text{III.13})$$

l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ peut être diagonalisé lorsque le vecteur d'onde $\vec{q}$ tend vers zéro [20]. Afin de simplifier l'expression de cet Hamiltonien, Vaks introduit deux nouvelles variables u et y_i :

$$u(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}} u_1(\vec{q}) \text{ et } y_i(\vec{q}) = u_i(\vec{q}) - u_1(\vec{q}). \quad (\text{III.14})$$

De ce point de vue, $u(\vec{q})$ caractérise les vibrations acoustiques et $y_i(\vec{q})$ représente une déformation 'optique' par rapport à l'ion $i = 1$ de la maille. Il y a donc *a priori* autant de définitions possibles que d'ions non-équivalents dans la maille. Nous

9. qui est un tenseur

reviendrons sur ce point à la section III.9.4 ci-dessous. Les coordonnées y_i sont alors décomposées sur la base de modes propres $\{x_j\}$ diagonalisant la partie 'optique'¹⁰ de $\mathcal{H}$ au voisinage du centre de zone¹¹ :

$$y_i(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_j L_{ij} x_j(\vec{q}). \quad (\text{III.15})$$

L'indice j désigne ici, pour une structure perovskite cubique, l'un des 12 modes constituant quatre groupes (indexés b) de modes propres optiques triplement dégénérés [20]. Le coefficient L_{ij} est la projection de y_i sur le mode propre x_j . Au voisinage du centre de zone, l'Hamiltonien 'courte portée' se diagonalise sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{opt}(\vec{q} \rightarrow 0) &\rightsquigarrow \sum_j \dot{x}_j(-\vec{q}) \dot{x}_j(\vec{q}) + \lambda_j x_j(-\vec{q}) x_j(\vec{q}) + x_j(-\vec{q}) \hat{S}_j(\vec{q}) x_j(\vec{q}), \\ \mathcal{H}_{ac}(\vec{q} \rightarrow 0) &\rightsquigarrow \dot{u}(-\vec{q}) \dot{u}(\vec{q}) + u(-\vec{q}) \hat{A}(\vec{q}) u(\vec{q}). \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

Les constantes λ_b sont les fréquences carrées des modes optiques au centre de zone, $\hat{A}$ et $\hat{S}_j$ sont les tenseurs quadratiques¹² anisotropes acoustique et optiques des vitesses carrées, et que nous précisons ci-dessous.

Chacun des quatre groupes b de la base optique $\{x_j\}$, ainsi que la coordonnée acoustique $u(\vec{q})$, est associé à une base de trois axes de déplacements propres. Lorsque $\vec{q}$ est orienté selon un axe de symétrie 4, il s'agit simplement de la base cartésienne. Cependant, afin de séparer les contributions transverses et longitudinales dans l'expression de l'Hamiltonien, nous choisissons d'utiliser en chaque point $\vec{q}$ de l'espace réciproque une base locale (T_1, T_2, L) incluant la direction de propagation, définie par la matrice de passage¹³ [168, 169] :

$$M(\vec{n}) = \begin{pmatrix} 0 & n_{\perp} & n_1 \\ n_3/n_{\perp} & -n_1 n_2/n_{\perp} & n_2 \\ -n_2/n_{\perp} & -n_1 n_3/n_{\perp} & n_3 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.17})$$

avec $\vec{n} = \vec{q}/|\vec{q}|$, et $n_{\perp}^2 = 1 - n_1^2$. Dans le cas où $\vec{n} = [1, 0, 0]$, nous prendrons :

$$M(\vec{n}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.18})$$

10. *i.e.* les termes en y_i et $\dot{y}_i$

11. en toute rigueur, si les modes sont couplés, l'Hamiltonien n'est diagonal qu'au centre de zone.

12. en q^2

13. matrice unitaire orthogonale correspondant à des rotations d'axes

Dans cette base locale, les modes nus (ceux correspondant à un cristal isotrope sans couplage) auront des polarisations définies par les colonnes de $M(\vec{n})$. Celles des modes réels¹⁴ dont la décomposition sur la base de modes nus est L_{ij} , s'obtiendront par combinaison linéaire des colonnes de M . Nous allons voir que l'emploi de cette base permet la simplification de l'expression de l'Hamiltonien, et l'extraction du sous-espace constitué par les 5 modes de vibration les plus bas en énergie, pratiquement découplés des autres modes.

Afin d'assurer la continuité de la base M exprimée dans la base locale en symétrie cubique, l'axe T_1 sera par convention celui orienté *principalement* suivant un axe C_4 , ce qui pourra se traduire dans certains cas par l'échange des 2 premières colonnes de M , tout en conservant le sens du trièdre¹⁵. En exprimant l'Hamiltonien III.12 dans la base propre $\{u, x_j\}$ avec les axes M , Vaks montre que¹⁶:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \left[\dot{u}(-\vec{q})\dot{u}(\vec{q}) + u(-\vec{q})\hat{A}(\vec{q})u(\vec{q}) \right. \\ & + \sum_b (2u(-\vec{q})\hat{V}_b(\vec{q})x_b(\vec{q}) + \dot{x}_b(-\vec{q})\dot{x}_b(\vec{q}) + \lambda_b x_b(-\vec{q})x_b(\vec{q}) - 2z_b E(-\vec{q})x_b(\vec{q})) \\ & \left. + \sum_{b,b'} x_b(-\vec{q})(\hat{S}_{b,b'} + \hat{\Phi}_{b,b'}^E)x_{b'}(\vec{q}) \right] + \mathcal{H}_{anh}, \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

où b et b' indexent les groupes de modes optiques, $z_b = \sum_i e_i L_{i,b} / \sqrt{m_i}$ est la charge effective du groupe b [21], $\hat{V}_b$, $\hat{A}$ et $\hat{S}_{b,b'}$ sont les tenseurs d'interaction à courte portée, issus du potentiel du second ordre $\Phi_{i_1, i_2}(\vec{q})$, correspondant respectivement au couplage acoustique-optique¹⁷, à la dispersion acoustique, et optique. $\mathcal{H}_{anh}$ est la partie non harmonique¹⁸ de l'Hamiltonien. Les indices j des modes ont été omis par soucis de concision dans l'expression. Nous faisons ici apparaître explicitement le terme non analytique à longue portée ([47, 57] et section I.3) :

$$(\hat{\Phi}_{b,b'}^E)_{\alpha\beta} = (\Lambda_{b,b'})_{\alpha\beta} n_\alpha n_\beta \text{ avec } \Lambda_{b,b'} = \frac{4\pi z_b z_{b'}}{\epsilon_\infty a^3}. \quad (\text{III.20})$$

14. mélangés ou couplés, en particulier en dehors des axes de haute symétrie

15. l'axe T_1 sera celui contenant la coordonnée la plus grande en valeur absolue parmi les deux colonnes T_1 et T_2 .

16. voir [169, p189], et [21, eq. 7] dans laquelle certains termes s'annulent de par le choix de la base [168].

17. donc entre la déformation élastique et le gradient de polarisation

18. dont les termes en u ou x sont de degré supérieur à 2

III.9.3 Le mode critique dans les perovskites. Hamiltonien en symétrie cubique pour les modes de basse fréquence

Dans le cas particulier des cristaux ferroélectriques s'approchant de leur transition de phase, le comportement ferroélectrique est principalement régi par le groupe de modes $b = c$ dit 'critique', *i.e.* celui dont le paramètre λ_c est le plus petit, et décroît vers zéro à l'approche de la transition. Vaks montre que pour les faibles valeurs du vecteur d'onde $\vec{q}$, les autres groupes peuvent être négligés. Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique, nous ne prendrons pas en compte la partie anharmonique $\mathcal{H}_{anh}$ de l'Hamiltonien. Les éventuels effets anharmoniques apparaîtront dans le comportement en température du paramètre critique $\lambda = \lambda_c$. Nous poserons :

$$\begin{aligned} U_{\vec{q}} &= u(\vec{q}) && \text{pour les 3 vibrations acoustiques,} \\ X_{\vec{q}} &= x_c(\vec{q}) && \text{pour les vibrations optiques critiques,} \\ Z^* &= z_c && \text{charge effective des modes critiques,} \\ \Lambda &= \Lambda_{cc}\epsilon_\infty = \frac{4\pi Z^{*2}}{a^3} && \text{fréquence 'plasma' du mode mou,} \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

et l'expression de l'Hamiltonien quasi-harmonique s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(2)}(\vec{q}) &= \frac{1}{2} \left[\vec{U}_{-q} \dot{\vec{U}}_q + \vec{U}_{-q} \hat{A}(\vec{q}) \vec{U}_q + \vec{X}_{-q} \dot{\vec{X}}_q + \lambda \vec{X}_{-q} \vec{X}_q \right. \\ &\quad \left. + \vec{X}_{-q} \hat{S}(\vec{q}) \vec{X}_q + \vec{X}_{-q} \hat{\Phi}_E(\vec{n}) \vec{X}_q + 2\vec{U}_{-q} \hat{V}(\vec{q}) \vec{X}_q \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

Les modes propres associés à la variable critique $X_{\vec{q}}$ incluent les deux modes ferroélectriques mous transverses, d'énergie $\sqrt{\lambda}$ dégénérée au centre de zone. Il est connu [23, 57, 100] que les deux modes transverses TO_1 et TO_2 les plus bas sont associés au mode longitudinal de plus haute fréquence [21], dénommé LO_4 par Perry et Currat [32], pour lequel $\omega_{\text{LO}_4}^2 \sim \epsilon_\infty \Lambda$, et par la relation de Lyddane-Sachs-Teller (Eq. I.7) :

$$\lambda = \frac{\Lambda}{\epsilon}. \quad (\text{III.23})$$

Ce mode haute fréquence ω_{LO_4} variant peu avec la température et le vecteur d'onde [32], on le considérera comme constant en énergie.

Les tenseurs du deuxième ordre $\hat{A}$, $\hat{S}$ et $\hat{V}$ tendent vers zéro lorsque $\vec{q} \rightarrow 0$. Vaks les écrit asymptotiquement au voisinage du centre de zone en symétrie cubique

sous la forme analytique générale :

$$\begin{aligned}\hat{A} &= q^2(A_l g^l + A_t g^t + A_a g^a), \\ \hat{S} &= q^2(S_l g^l + S_t g^t + S_a g^a), \\ \hat{V} &= q^2(V_l g^l + V_t g^t + V_a g^a),\end{aligned}\tag{III.24}$$

avec les tenseurs cubiques unitaires longitudinaux, transverses et anisotrope :

$$\begin{aligned}g_{\alpha\beta}^l &= n_\alpha n_\beta, \\ g_{\alpha\beta}^t &= \delta_{\alpha\beta} - n_\alpha n_\beta, \\ g_{\alpha\beta}^a &= g_{\alpha\beta\gamma\delta} n_\gamma n_\delta,\end{aligned}\tag{III.25}$$

où $g_{\alpha\beta\gamma\delta} = 1$ si $\alpha = \beta = \gamma = \delta$, nul autrement.

Nous disposons donc maintenant d'une base de modes propres constituée des trois modes acoustiques, dont la dispersion est décrite par le tenseur $\hat{A}$, de trois modes optiques, décrits par le tenseur $\hat{S}$, d'un couplage acoustique-optique sous la forme du tenseur $\hat{V}$, et enfin d'une interaction Coulombienne Λ entre modes optiques critiques transverses et longitudinaux. La polarisation des modes nus est donnée par la matrice M , dans les directions principales.

Mais quel est l'effet du mode LO sur les autres modes de vibrations? D'après les équations III.22 et III.24 précédentes, la partie 'optique' de l'Hamiltonien $\mathcal{H}^{(2)}$ est approximativement, pour le mode LO_4 haute fréquence et les deux modes $\text{TO}_{1,2}$ dans la base locale de l'espace réciproque donné par la matrice de polarisation M :

$$\begin{pmatrix} \lambda + S_t q^2 & \sim S_a q^2 & \sim S_a q^2 \\ \sim S_a q^2 & \lambda + S_t q^2 & \sim S_a q^2 \\ \sim S_a q^2 & \sim S_a q^2 & \lambda + S_l q^2 + \Lambda \end{pmatrix}.\tag{III.26}$$

À basse température dans KTaO_3 , $\epsilon \sim 4200$ [109] et $\Omega_0^2 \sim 6.2 \text{ meV}^2$, d'où $\Lambda > 25.10^3 \text{ meV}^2$ [77, 104] et d'après Vaks [169] $S_a = 10800 (\text{meV}/\text{rlu})^2$ et $V_t \sim 2800 (\text{meV}/\text{rlu})^2$. Ainsi $\Lambda \gg \lambda$, et pour les faibles vecteurs d'onde, la perturbation en énergie due à l'interaction électrostatique sur les modes optiques est $\Delta\omega_{TO}^{LO} \sim \frac{S_a^2}{2\Lambda\sqrt{\lambda}} q^4 \sim 1000 q^4$. D'après III.11, le décalage induit par couplage TA-TO sur l'énergie du mode mou est de l'ordre de $\Delta\omega_{TO}^{TA} \sim \frac{V_t^2}{2\lambda^{3/2}} q^4 \sim 2.10^5 q^4$. Il apparaît donc que l'effet du couplage TO-LO sur le spectre basse fréquence est faible par

III.9. Les nappes de phonons. Paramétrisation de Vaks

rapport à celui du couplage TO-TA. Nous négligerons donc les termes associés au mode LO dans l'expression de l'Hamiltonien, tout au moins sur la partie centrale de la zone de Brillouin.

Nous utiliserons dorénavant l'index $j = 1...5$ pour désigner les phonons TO₁, TO₂, TA₁, TA₂ et LA, dont les polarisations pures sont données par la matrice M (eq. III.17). La forme finale de l'Hamiltonien harmonique de Vaks est [169] :

$$\mathcal{H}^{(2)}(\vec{q}) = \mathcal{H}_{is}(|\vec{q}|, \lambda, S_t, A_t, V_t, A_l) + \mathcal{H}_{anis}(\vec{q}, S_a, A_a, V_a). \quad (\text{III.27})$$

dont la partie isotrope est :

$$\mathcal{H}_{is} = \begin{pmatrix} \lambda + S_t q^2 & 0 & V_t q^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda + S_t q^2 & 0 & V_t q^2 & 0 \\ V_t q^2 & 0 & A_t q^2 & 0 & 0 \\ 0 & V_t q^2 & 0 & A_t q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_l q^2 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.28})$$

et la partie anisotrope :

$$\mathcal{H}_{anis} = q^2 \begin{pmatrix} S_a h_{11} & S_a h_{12} & V_a h_{11} & V_a h_{12} & V_a h_{13} \\ S_a h_{12} & S_a h_{22} & V_a h_{12} & V_a h_{22} & V_a h_{23} \\ V_a h_{11} & V_a h_{12} & A_a h_{11} & A_a h_{12} & A_a h_{13} \\ V_a h_{12} & V_a h_{22} & A_a h_{12} & A_a h_{22} & A_a h_{23} \\ V_a h_{13} & V_a h_{23} & A_a h_{13} & A_a h_{23} & A_a h_{33} \end{pmatrix}, \quad (\text{III.29})$$

avec les termes directionnels :

$$\begin{aligned} h_{11} &= 2n_2^2 n_3^2 / n_{\perp}^2 & h_{13} &= n_2 n_3 (n_2^2 - n_3^2) / n_{\perp} \\ h_{12} &= n_1 n_2 n_3 (n_3^2 - n_2^2) / n_{\perp}^2 & h_{23} &= n_1 (n_1^2 n_{\perp}^2 - n_2^4 - n_3^4) / n_{\perp} \\ h_{22} &= 2n_1^2 (n_{\perp}^2 - n_2^2 n_3^2 / n_{\perp}^2) & h_{33} &= n_1^4 + n_2^4 + n_3^4. \end{aligned}$$

III.9.4 La détermination des paramètres de Vaks

Le long des axes de haute symétrie, la partie 'transverse' de ce Hamiltonien se simplifie sous la forme bien connue de l'équation III.11, où les paramètres effectifs S , A et V sont reliés aux paramètres de Vaks (table III.1) suivant la direction de propagation et la polarisation des modes considérés.

$\vec{q}$ prop.	$\vec{e}$ pol.	S	A	V
$\langle 100 \rangle$	$\perp \langle 100 \rangle$	S_t	A_t	V_t
$\langle 110 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	S_t	A_t	V_t
$\langle 110 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$S_t + S_a/2$	$A_t + A_a/2$	$V_t + V_a/2$
$\langle 111 \rangle$	$\perp \langle 111 \rangle$	$S_t + S_a/3$	$A_t + A_a/3$	$V_t + V_a/3$

TAB. III.1 – *Paramètres de Vaks effectifs suivant les axes C_2 , C_3 et C_4 pour les modes transverses (Eq. III.11).*

La diagonalisation de $\mathcal{H}^{(2)}$ fournit, pour chaque phonon, l'énergie $\omega_{j,\vec{q}}$ et le vecteur propre $L_{j,\vec{q}}$, qui indique la décomposition du mode couplé sur la base propre des 5 modes nus. Les polarisations¹⁹ acoustiques et optiques normalisées s'obtiennent aisément par le changement de base M :

$$\vec{X}_{j,\vec{q}} = \sum_{j'_{opt}=1,2} \vec{M}_{j'} L_{j,\vec{q}}^{(j')} \text{ et } \vec{U}_{j,\vec{q}} = \sum_{j'_{ac}=3,4,5} \vec{M}_{j'-2} L_{j,\vec{q}}^{(j')}, \quad (\text{III.30})$$

où $\vec{M}_{j'}$ indique la colonne j' de la matrice de polarisations M lors de la sommation sur les composantes du vecteur propre $L_{j,\vec{q}}$. La dénomination des phonons mélangés sera, par continuité, celle associée à leur projection principale (la plus grande composante de L_{ij} en valeur absolue) sur la base de modes nus.

La polarisation électrique $\vec{P}_{j,\vec{q}}$ se calcule à partir du déplacement optique critique $x_c(\vec{q})$. En effet, dans la maille cubique (voir page 21) :

$$\vec{P}_{j,\vec{q}} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{a^3} \sum_b z_b \vec{x}_b(\vec{q}) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{z_c \vec{x}_c(\vec{q})}{a^3} = \sqrt{\frac{\Lambda}{4\pi}} \vec{X}_{j,\vec{q}}. \quad (\text{III.31})$$

La détermination des paramètres se fait en deux temps. Les composantes longitudinale, transverse et anisotrope acoustiques du tenseur $\hat{A}$ sont données par les constantes élastiques reliées aux fréquences Brillouin des modes TA et LA en rétro-diffusion selon les trois axes $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. En comparant les tableaux II.1 et III.1, on obtient [21] :

$$\begin{aligned} A_l &= (C_{12} + 2C_{44})/\rho, \\ A_t &= (C_{44})/\rho, \\ A_a &= (C_{11} - C_{12} - 2C_{44})/\rho. \end{aligned} \quad (\text{III.32})$$

19. déplacements

À partir des mesures présentées au chapitre II, nous constatons que les paramètres A_t , A_a et A_l varient très peu avec la température en dessous de 100 K (figure III.14). Ainsi, on les considérera comme constants dans cette gamme de température. Bien que la définition de la coordonnée acoustique ne soit pas unique (liée au choix d'un ion de référence), toutes conduisent au même jeu de paramètres pour les nappes de dispersion.

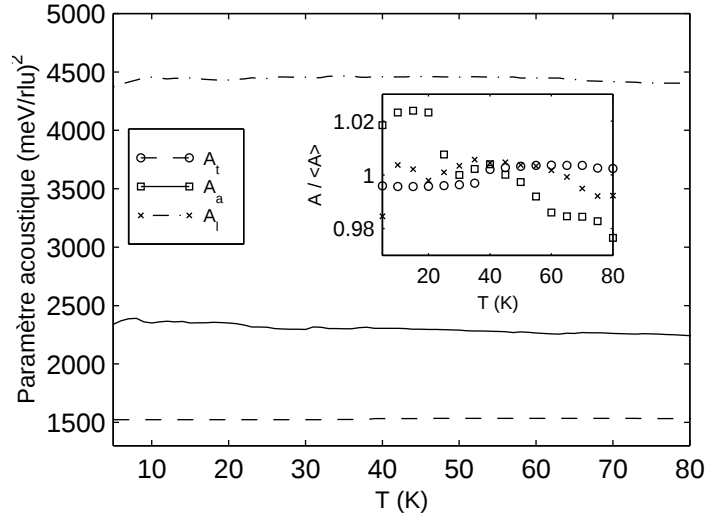


FIG. III.14 – *Dépendance en température des paramètres de Vaks acoustiques obtenus d'après les mesures de diffusion Brillouin. L'encart montre la variation relative de chaque paramètre par rapport à sa valeur moyenne basse température.*

Seul le paramètre λ , égal à la fréquence carrée du mode mou au centre de zone, diminue avec la température. L'ensemble des paramètres ajustables est déterminé par la méthode des moindres carrés en comparant les fréquences des modes mesurés en neutrons sur les différentes directions avec les prédictions du modèle. Les ajustements restreints pour 10, 24, 39, 60 et 80 K confirment la stabilité thermique des paramètres. Nous pouvons donc, comme dans le cas de paramètres acoustiques, les considérer comme constants en dessous de 100 K, excepté pour λ .

Les résultats après convergence des algorithmes Marquardt-Levenberg ou Simplex sont présentés dans le tableau III.2. L'ajustement²⁰, qui concerne 151 points

20. coefficient de corrélation 0.99545

expérimentaux sur les trois directions de plus haute symétrie, détermine λ , S_t , V_t , S_a et V_a , en ayant fixés A_t , A_a et A_l aux valeurs 'Brillouin'.

$(\text{meV}/\text{rlu})^2$	S_t	A_t	V_t	S_a	A_a	V_a	A_l
Ref. [168, 169]	4860	1836	2808	10800	2160	-5724	4320
Ref. [77]	4670	1830	2800				
Ce travail (incertitude)	4828 (20)	1553 (10)	2451 (30)	8956 (400)	2265 (40)	-3087 (290)	4552 (30)

TAB. III.2 – *Paramètres de Vaks dans KTaO_3 , d'après les données de diffusion neutronique et Brillouin.*

T (K)	80	60	39	24	10
λ (meV) ²	30.8	23.1	14.9	9.2	6.2
(incertitude)	(0.5)	(0.8)	(0.5)	(0.4)	(0.3)

TAB. III.3 – *Fréquence carrée λ du mode mou pour le développement de Vaks.*

On peut alors calculer les branches de dispersion au vecteur d'onde Brillouin obtenu en rétrodiffusion pour les modes acoustiques (figure III.17). On vérifie qu'elles reproduisent fidèlement les fréquences observées sur les axes de haute symétrie.

En ce qui concerne les spectres obtenus en diffusion neutronique, les courbes issues de la paramétrisation ont été tracées sur les branches de dispersion III.7, III.8 et III.9, et sur les mesures en angle à $|\vec{q}|$ constant (figure III.10). Il est aussi intéressant de calculer, dans le plan passant par les trois axes C_2 , C_3 et C_4 , le spectre des 5 modes les plus bas pour une rotation à $|\vec{q}| = 0.05$ rlu (figure III.15) ou d'observer l'anisotropie des nappes de dispersion des phonons les plus couplés, montrant les vallées soupçonnées auparavant selon les axes C_2 et C_4 . Schématiquement, les modes optiques mous viennent 'creuser' les vallées acoustiques transverses selon les axes de symétrie 2 et 4 lorsque la température décroît. La déformation de la nappe énergétique du mode LA est opposé à celle des modes transverses, et de plus faible amplitude.

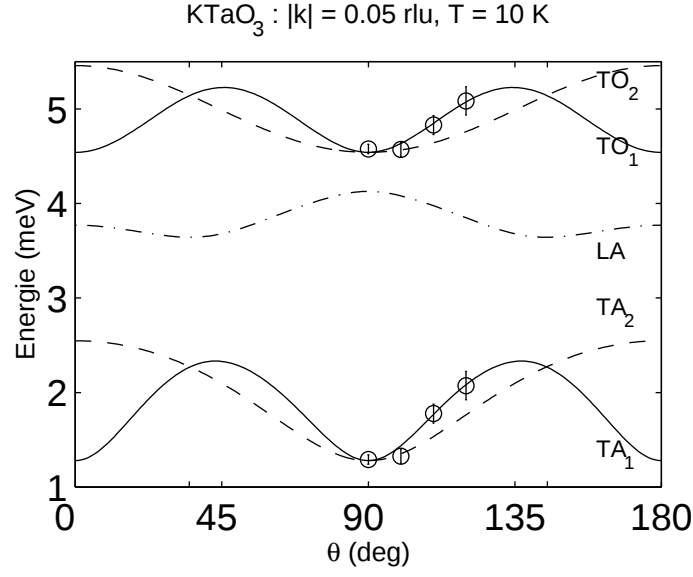


FIG. III.15 – Spectre des phonons basse fréquence à $T = 10$ K, pour une rotation à $|\vec{\xi}| = 0.05$ rlu, d'après le développement de Vaks. Les directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ sont respectivement aux angles 0° ou 180° , 35.3° ou 144.8° , et 90° . Les points expérimentaux obtenus sont aussi indiqués (voir page 111).

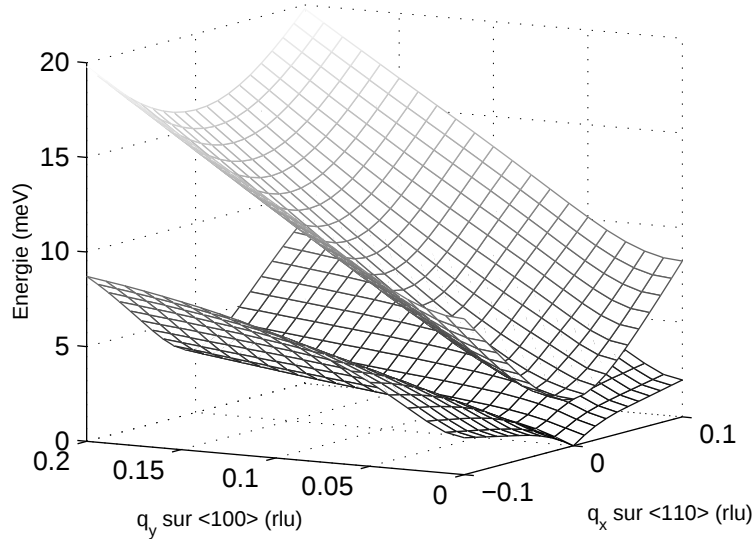


FIG. III.16 – Nappes des phonons acoustiques TA_1 et optiques TO_1 couplés à $T = 10$ K montrant une vallée selon l'axe $\langle 100 \rangle$, d'après le développement de Vaks.

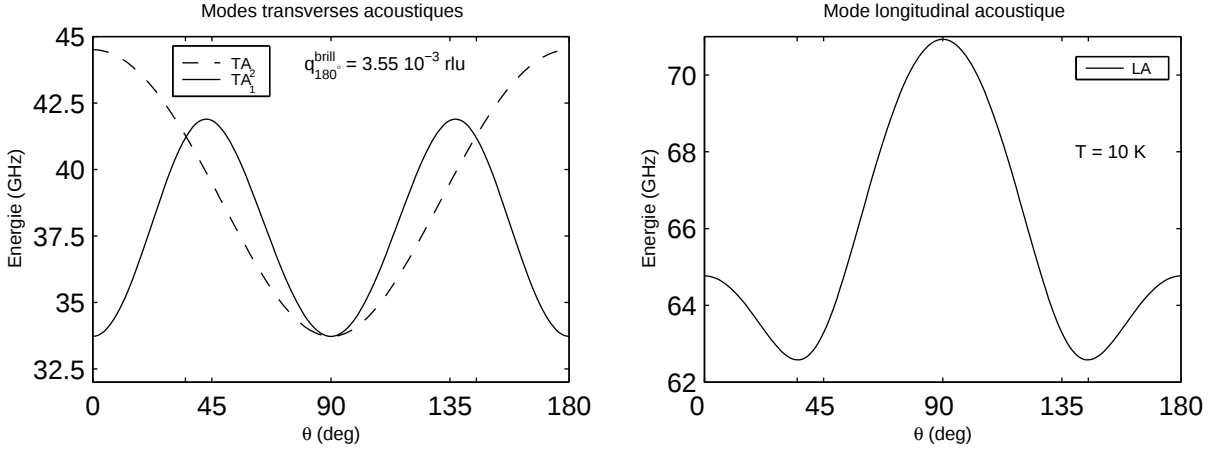


FIG. III.17 – *Phonons acoustiques modélisés à 10 K en rétrodiffusion Brillouin d'après la paramétrisation de Vaks. Les directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ sont respectivement aux angles 0° , 35.3° et 90° .*

L'ensemble de ces résultats montre que la paramétrisation de Vaks est satisfaisante pour $|\vec{q}| \lesssim 0.2$ rlu, voire 0.3 rlu. Au delà, des termes additionnels en puissances de q d'ordre supérieur à 2 sont théoriquement souhaitables [77].

Nous utiliserons cette paramétrisation pour toutes les directions et polarisations en dessous de 80 K. Les phonons situés au delà de la limite de validité de la paramétrisation ont une énergie $\omega > 6$ meV, et ne seront donc plus peuplés significativement à basse température. Ainsi, l'ajout d'ordres supérieurs dans le développement ne semble pas nécessaire.

III.10 Synthèse

Nous avons présenté dans ce chapitre un ensemble complet de mesures par diffusion inélastique de neutrons dans KTaO_3 pour les phonons acoustiques et les phonons optiques mous, en dessous de 80 K, selon les axes de plus haute symétrie mais aussi légèrement en dehors de ces directions. La comparaison avec les mesures antérieures par spectroscopie hyper-Raman et neutron offre un excellent accord. Une paramétrisation phénoménologique quasi-harmonique, anisotrope à cinq modes couplés est présentée, et son application aux courbes de dispersion mesurées donne des résultats très satisfaisants, permettant ainsi une paramétrisation dans la par-

III.10. Synthèse

tie centrale de l'espace réciproque pour les phonons de plus basse énergie, à basse température. Cette paramétrisation peut être utilisée comme base phénoménologique de calcul pour étudier des processus vibrationnels complexes, en particulier le second son, la contribution à l'amortissement des phonons des processus normaux²¹ à trois phonons, et la diffusion par différence de deux phonons.

21. avec conservation de la quantité de mouvement.

Chapitre IV

Processus d'interactions entre phonons évalués par calcul numérique

I've seen things you people wouldn't believe.
Attack ships on fire on the shoulder of Orion.
I watched sun beams glittering in the dark of Tannhauser Gate.
All those moments will be lost in time,
Like tears in rain.
Time to die.

Blade Runner, R. Scott (1982), d'après la nouvelle
Do Androids Dream of Electric Sheep? de P.K. Dick.



Chapitre IV. Processus d'interactions entre phonons évalués par calcul numérique dans KTaO_3

Dans cette partie nous montrons comment la paramétrisation des nappes de dispersion présentée au chapitre précédent permet de calculer numériquement dans KTaO_3 pur l'amortissement des phonons par les processus normaux à trois phonons, la vitesse du second son au centre de la zone de Brillouin, une évaluation de l'anisotropie en intensité du second son selon les axes de plus haute symétrie, et enfin les spectres théoriques pour la rétrodiffusion de la lumière par les processus de différence de deux phonons selon les axes principaux. Cette approche théorique a été menée en collaboration avec A.K. Tagantsev. La comparaison de ces résultats avec ceux issus des expériences de diffusion Brillouin et neutronique permet de clarifier l'origine des anomalies observées (pic central, doublets).

IV.1 Amortissement des phonons. Cristal anharmonique

Dans un cristal harmonique pur, les phonons n'interagissent pas entre eux, les modes sont indépendants. Leur temps de vie τ_i est quasi-infini, leur amortissement $\Gamma_i = 1/\tau_i$ nul. Ils apparaissent sur un spectre de vibration sous la forme d'un pic de Dirac¹ à la fréquence de vibration $\omega_i(\vec{q})$. En particulier, dans cette approximation, le paramètre de maille et les constantes élastiques ne varient pas avec la température. La capacité calorifique est constante à haute température, et la conductivité thermique est infinie.

Un cristal réel ne peut pas être considéré comme harmonique en général. Dans l'approximation dite *quasi-harmonique*, les grandeurs caractérisant le cristal dépendent de la température, mais des expressions harmoniques sont toujours utilisées pour l'énergie libre ou l'Hamiltonien. En particulier, le paramètre de Grüneisen du mode de vibration i , $\gamma_i \sim -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln \mathcal{V}}$ où $\mathcal{V}$ est le volume, est proportionnel au terme volumique du troisième ordre dans le développement de l'énergie potentielle et mesure l'anharmonicité du matériau. La paramétrisation de Vaks du chapitre précédent

1. convolué par la fonction d'appareil

pour les nappes de phonons se situe dans ce cadre, où la variation thermique est prise en compte par la dépendance en température de la fréquence du mode mou. Mais dans l'application stricte de ce modèle, la largeur des phonons reste nulle, ils ont toujours une durée de vie infinie. Comment expliquer alors la largeur expérimentale observée, prise en compte par exemple dans l'expression de l'oscillateur harmonique amorti? Une durée de vie finie ne peut s'interpréter que par collision des phonons entre eux (on parle alors de couplage), avec le réseau cristallin, ou les défauts.

L'approximation *pseudo-harmonique* consiste à traiter l'influence des termes anharmoniques du troisième et quatrième ordre de l'énergie libre sur les nappes de dispersion et les amortissements des phonons par une méthode perturbative. En pratique, ces termes additionnels sont en effet petits pour des déplacements atomiques faibles. La dynamique cristalline et les nappes de dispersion pourront rester dans l'approximation quasi-harmonique, étant donné que les corrections engendrées par la perturbation anharmonique sont faibles. Par contre, le fait de prendre en compte des processus à 3 ou 4 phonons induit des interactions phonon-phonon qui provoquent des transferts d'énergie et de quantité de mouvement lors de collisions.

IV.1.1 Interactions multiphonons

Dans le cas le plus général, la contribution anharmonique aux ordre 3 et 4 à l'Hamiltonien volumique du cristal parfait [5, 173, 175] s'écrit en fonction des coordonnées normales $\varphi_{j,\vec{q}} = (\hbar/2\omega_{j,\vec{q}})^{1/2}\xi_{j,\vec{q}}$, où $\xi_{j,\vec{q}} = (\hat{a}_{j,\vec{q}} + \hat{a}_{j,-\vec{q}}^+)$ et des constantes de force anharmoniques V :

$$\mathcal{H}_{anh}^{(3,4)} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \left[\frac{1}{3!} \sum_{\substack{j_1, j_2, j_3 \\ \vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 = \vec{b}}} V_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3}^{j_1, j_2, j_3} \varphi_{j_1, \vec{q}_1} \varphi_{j_2, \vec{q}_2} \varphi_{j_3, \vec{q}_3} \right. \\ \left. + \frac{1}{4!} \sum_{\substack{j_1, j_2, j_3, j_4 \\ \vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 + \vec{q}_4 = \vec{b}}} V_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4}^{j_1, j_2, j_3, j_4} \varphi_{j_1, \vec{q}_1} \varphi_{j_2, \vec{q}_2} \varphi_{j_3, \vec{q}_3} \varphi_{j_4, \vec{q}_4} \right], \quad (\text{IV.1})$$

où $\vec{b}$ est un vecteur du réseau réciproque. Lorsque $\vec{b} = 0$, le processus est dit *normal*, sinon une quantité de mouvement $\hbar\vec{b}$ est cédée au réseau, et l'on parle de processus *Umklapp* ou indirect.

Les coordonnées normales $\varphi_{j,\vec{q}} \equiv \{U_{\vec{q}}, X_{j,\vec{q}}\}$ sont les mêmes que celles utilisées à la fin du chapitre III. D'après les équations III.13, III.14 et III.31, si l'on utilise l'Hamiltonien volumique :

$$u_{j,\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{\rho}} \vec{U}_{j,\vec{q}} \text{ et } P_{j,\vec{q}} = \sqrt{\frac{\Lambda}{4\pi}} \vec{X}_{j,\vec{q}}, \quad (\text{IV.2})$$

et les déplacements u et P se décomposent sur la base normale, polarisée selon $\vec{e}$, sous la forme (voir équation III.30) :

$$\vec{u} = \left(\frac{1}{\rho}\right)^{1/2} \sum_{\vec{q},j} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{q},j}\mathcal{V}}\right)^{1/2} \vec{e}_{\vec{q},j} \zeta_{\vec{q},j} \text{ et } \vec{P} = \left(\frac{\Lambda}{4\pi}\right)^{1/2} \sum_{\vec{q},j} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{q},j}\mathcal{V}}\right)^{1/2} \vec{e}_{\vec{q},j} \zeta_{\vec{q},j}. \quad (\text{IV.3})$$

Le terme anharmonique $\mathcal{H}_{anh}^{(3,4)}$ est faible comparé à l'Hamiltonien harmonique pour des déplacements petits devant les distances inter-atomiques, ce qui autorise l'emploi des méthodes perturbatives. En général, la correction induite sur les relations de dispersions $\omega_i(\vec{q})$ des modes propres est négligeable [173, 175], et l'on peut se ramener à l'approximation pseudo-harmonique, pour laquelle on utilise les nappes de dispersion harmoniques. Par contre, le cas de l'amortissement des phonons requiert plus d'attention.

Dans la gamme des basses températures (en dessous de 100 K), on considère généralement que le terme du quatrième ordre est négligeable devant celui du troisième ordre quand celui-ci est permis [5, 168, 169, 173, 174]. Alors, l'amortissement des phonons peut être estimé à partir de l'équation cinétique de transport des phonons (équation de Boltzmann dans laquelle le temps de vie apparaît dans le terme de collision) [173], ou par la méthode des fonctions de Green [175]. L'expression finale, issue de IV.1, pour la demi-largeur est :

$$\Gamma_{j_1,\vec{q}_1}^{(3)} = \frac{\pi\hbar}{8} \left[\sum_{j_2,j_3} \int_{BZ} \frac{d^3\vec{q}_2}{(2\pi)^3} \frac{|V_{\vec{q}_1,\vec{q}_2,\vec{q}_3}^{j_1,j_2,j_3}|^2 (N_2 - N_3)}{\omega_1\omega_2\omega_3} \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \Delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{j_2,j_3} \int_{BZ} \frac{d^3\vec{q}_2}{(2\pi)^3} \frac{|V_{\vec{q}_1,\vec{q}_2,\vec{q}_3}^{j_1,j_2,j_3}|^2 (N_2 + N_3 + 1)}{\omega_1\omega_2\omega_3} \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_3) \Delta(\vec{q}_1 - \vec{q}_2 - \vec{q}_3) \right], \quad (\text{IV.4})$$

si ω_i est l'énergie du phonon $(j_i, \vec{q}_i)$, $N_i = 1/(e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1)$ est son facteur de Bose, et l'intégrale inclut toute la zone de Brillouin (notée BZ). La fonction caractéristique

$\Delta(\vec{q})$ de Born est unitaire lorsque $\vec{q}$ est un vecteur du réseau réciproque, nulle ailleurs [5]. Elle assure la conservation de la quantité de mouvement lors du processus, tandis que $\delta(\omega)$ impose la conservation de l'énergie. Cette relation IV.4 s'avère être simplement la règle d'or de Fermi dont les premier et second termes correspondent respectivement aux probabilités pour les processus collisionnels anti-Stokes de destruction de phonon et les processus Stokes de création de phonon. Il reste à estimer le potentiel d'interaction à trois phonons V .

Le terme du troisième ordre dans le développement classique de l'Hamiltonien contient *a priori* tous les termes cubiques faisant intervenir les déplacements u et les polarisations P de trois modes, et leurs gradients. Les contributions principales habituelles sont les termes :

$$\begin{aligned} & -g_{lmst}P_lP_m\frac{\partial u_s}{\partial x_t} \\ & \frac{1}{6}\lambda_{lmstvn}\frac{\partial u_l}{\partial x_m}\frac{\partial u_s}{\partial x_t}\frac{\partial u_v}{\partial x_n} \\ & f_{lmst}P_lP_m\frac{\partial P_s}{\partial x_t}, \end{aligned} \tag{IV.5}$$

où l'on reconnaît dans les deux premiers ceux d'électrostriction [6] et d'élasticité non linéaire [173].

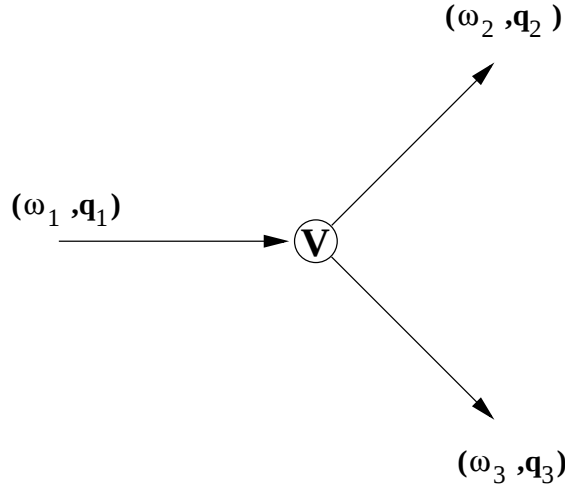


FIG. IV.1 – Un exemple de processus d'interaction entre 3 phonons.

Vaks [21, 169] montre qu'à basse température, le seul terme significatif à l'ordre trois est celui d'électrostriction, en particulier dans KTaO_3 et SrTiO_3 pour lesquels

Uwe et Sakudo [22, 23] ont mesuré des valeurs particulièrement élevées pour les coefficients d'électrostriction.

Nous prendrons donc comme potentiel d'interaction du troisième ordre, en unités CGS :

$$V_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3}^{j_1, j_2, j_3} \equiv \sum_{lsmt} -g_{lmst} P_{j_1, q_1}^{(l)} P_{j_2, q_2}^{(m)} \frac{\partial u_{j_3, q_3}^{(s)}}{\partial x_t}, \quad (\text{IV.6})$$

qui représente trois phonons interagissant par électrostriction lors d'un processus collisionnel normal. Cette expression n'est pas applicable aux processus Umklapp (de grand vecteur d'onde), dans la mesure où les nappes de phonons dans cette région de l'espace réciproque ne sont pas connues de façon précise², le tenseur $\hat{g}^{b \neq 0}$ n'est pas connu et des termes additionnels d'ordre supérieur ou égal à 3 sont nécessaires dans l'évaluation de l'amortissement IV.4. Les indices l, m, s, t désignent les coordonnées, et $\hat{g}$ est un tenseur d'ordre 4. Le calcul de ce potentiel est aisé lorsqu'on l'exprime à l'aide des variables X et U introduites pour le développement de Vaks (équation IV.2). Alors, en tenant compte de tous les processus possibles par permutations entre les phonons $(\alpha, \beta, \gamma) \equiv (1, 2, 3)$ [169] (4 termes) :

$$V_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3}^{j_1, j_2, j_3} = \frac{i}{\sqrt{\rho}} \frac{\Lambda}{4\pi} \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \neq \gamma \\ lmst}} g_{lmst} X_{j_\alpha, \vec{q}_\alpha}^l X_{j_\beta, \vec{q}_\beta}^m U_{j_\gamma, \vec{q}_\gamma}^l q_\gamma^t. \quad (\text{IV.7})$$

Le tenseur réduit d'interaction électrostrictive $\hat{g}$ a la forme cubique classique :

$$g_{lmst} = g_{12} \delta_{lm} \delta_{st} + \frac{g_{44}}{2} (\delta_{ls} \delta_{mt} + \delta_{lt} \delta_{ms}) + g_a \delta_{lm} \delta_{ms} \delta_{st}, \quad (\text{IV.8})$$

avec $g_a = g_{11} - g_{12} - g_{44}$. Il est relié aux constantes élastiques C_{ij} et électrostrictives Q_{ij} , apparaissant dans l'expression phénoménologique de la fonction élastique de Gibbs [22], par la relation :

$$g_{lmst} = \sum_{kl} Q_{lmkl} C_{stkl}. \quad (\text{IV.9})$$

Les trois composantes non nulles du tenseur Q en symétrie cubique ont été mesurées par Uwe et Sakudo dans KTaO_3 [22]. Elles augmentent d'environ 10 % entre 100 K et 4 K, et nous les considérerons comme constantes dans cette gamme de température :

$$\begin{aligned} Q_{11} &= 9.69 \pm 0.7 \cdot 10^{-13} \text{ cgs}, \\ Q_{12} &= -2.55 \pm 0.2 \cdot 10^{-13} \text{ cgs}, \\ Q_{44} &= 3.3 \pm 2.6 \cdot 10^{-13} \text{ cgs}, \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

2. la paramétrisation de Vaks est valable au voisinage du centre de zone

et l'on en déduit³, en utilisant les constantes élastiques déterminées par diffusion Brillouin (voir table II.3) :

$$\begin{aligned} g_{11} &= (C_{11}Q_{11} + 2C_{12}Q_{12}) = 3.69(0) \text{ cgs}, \\ g_{12} &= (C_{11}Q_{12} + 2C_{12}(Q_{11} + Q_{12})) = -0.37(5) \text{ cgs}, \\ g_{44} &= (C_{44}Q_{44}) = 0.32(7) \text{ cgs}, \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

Ces valeurs sont en accord avec celles données par Uwe et Sakudo. Nous disposons maintenant de toutes les équations nécessaires au calcul des amortissements des phonons par interaction électrostrictive du troisième ordre.

IV.1.2 Méthode de calcul. Domaine de validité

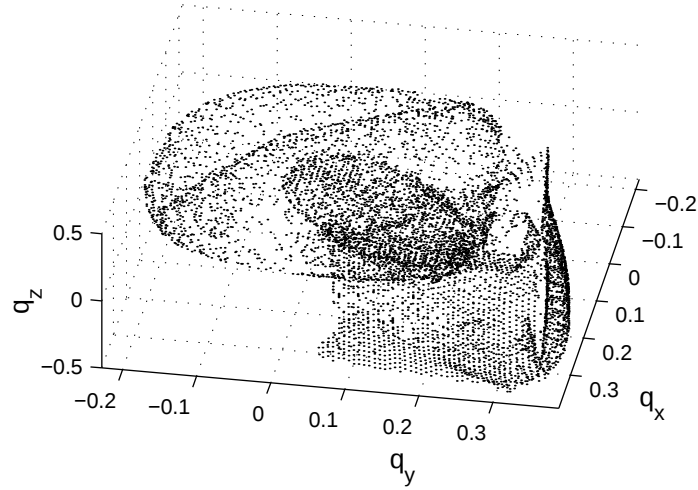


FIG. IV.2 – Représentation des 5 surfaces de conservation d'énergie et d'impulsion obtenues lors d'un calcul de Γ_{TO_1} à 10 K avec $\vec{q}_{TO} = (0.17 \ 0.17 \ 0)$ rlu. L'amortissement calculé pour les nappes complètes est essentiellement anti-Stokes, de environ 0.7 GHz avec 36993 processus normaux dénombrés sur le maillage.

Les nappes de dispersion $\omega_j(\vec{q})$ et les vecteurs propres $L_{j,\vec{q}}$ pour les modes TO_1 , TO_2 , TA_1 , TA_2 et LA sont tout d'abord calculées d'après la paramétrisation décrite au chapitre précédant par *Matlab*® à 80, 60, 39, 24 et 10 K, sur un maillage de

3. en notation de Voigt, $g_{11} = g_{1111}$, $g_{12} = g_{1122}$ et $g_{44} = 2g_{2323}$.

140x140x140 points pour toute la zone de Brillouin $\vec{q}$ où $q_\alpha \in [-0.5, 0.5]$ rlu. Par opérations de symétrie, on peut réduire cette étape à un 48^e de ce cube. Rappelons que l'indice 1 se rapporte au mode transverse dont la polarisation est principalement suivant un axe C_4 (voir page 116).

Puis, une recherche systématique des phonons $(\omega_1, \vec{q}_1)$, $(\omega_2, \vec{q}_2)$, et $(\omega_3, \vec{q}_3)$ satisfaisant aux règles de conservation d'énergie et d'impulsion Stokes et anti-Stokes, est faite sur toute la zone de Brillouin 'BZ', pour les processus normaux. Des surfaces S de conservation d'énergie sont ainsi déterminées dans l'espace réciproque discrétisé, pour chaque processus $phonon1 \pm phonon2 \rightarrow phonon3$.

En chacun de ces points sont calculés les déplacements X et U , par les relations III.30, le potentiel d'interaction V par la relation IV.7 et le gradient de $\Delta\omega = \omega_1 \pm \omega_2 - \omega_3$ dans l'espace réciproque. Une interpolation polynomiale permet d'affiner la détermination de ces valeurs autour du maillage. L'intégrale IV.4 est alors sommée sur la surface S , par :

$$\int_V f(\omega, \vec{q}) \delta[g(\omega)] \Delta(\vec{q}) d^3q = \int_S f(\omega, \vec{q}) \frac{|\vec{\nabla}g \cdot d\vec{S}|}{|\vec{\nabla}g|^2} \Delta(\vec{q}), \quad (\text{IV.12})$$

avec les fonctions $f \equiv |V|^2$ et $g \equiv \Delta\omega$. Dans cette formule, le gradient de la fonction g représente la vitesse de groupe *i.e.* une 'densité' de processus, qui prend tout son sens lorsque l'on utilise un espace réciproque discrétisé.

Le programme, intégralement écrit et optimisé en langage *C* standard, a été testé sur différents cristaux 'simples' (paramètres de Vaks isotropes, avec ou sans couplage, ...) et peut être comparé à des approximations analytiques au centre de zone ou sur les axes de haute symétrie. L'accord est aussi obtenu avec les estimations de Balagurov *et al.* faites pour le mode optique critique au centre de zone [168]. Le maillage $2n = 140$ est un compromis temps de calcul/précision. Le pas en vecteur d'onde est alors de $0.5/n \sim 7 \cdot 10^{-3}$ rlu. Environ 70 % des calculs ont été exécutés au Centre National Universitaire Sud de Calcul (CNUSC) disposant d'un ordinateur parallèle IBM SP2, en utilisant 4 de ses 127 noeuds.

La précision attendue est *au mieux* de 5 à 10 %, et le domaine de validité est le même que celui du développement de Vaks, *i.e.* il s'étend du centre de zone jusqu'aux vecteurs d'ondes $|\vec{q}| \lesssim 0.25$ rlu. Soulignons que ce calcul ne prend en compte que la contribution des processus électrostrictifs du troisième ordre au temps de vie

des phonons, donc sous-évalue les valeurs des amortissements. En particulier, au voisinage du centre de zone, où les processus du troisième ordre sont relativement peu nombreux, l'amortissement induit par tous les processus de grande période spatiale (faibles vecteurs d'onde), par exemple la distribution aléatoire de défauts et d'impuretés au sein du cristal, sera probablement prédominant.

IV.1.3 Diffusion par les défauts cristallins

L'ajout d'impuretés modifie légèrement les nappes de dispersion des phonons dans le cristal [172]. Cependant cet effet est souvent négligeable à basse concentration $n_d = N_d/\mathcal{V}$ en défauts⁴. Par contre, l'amortissement des phonons est beaucoup plus sensible aux défauts. Le libre parcours moyen des excitations est alors $l_d = 1/n_d\sigma_d$ où σ_d est la section efficace de diffusion des phonons par les défauts.

L'étude de la section efficace de diffusion par les défauts a été entre autres abordée par Gurevich [173]. Des estimations sont ainsi données pour σ_d en fonction du type de défaut et du vecteur d'onde des phonons acoustiques considérés. Lorsque le défaut correspond à une fluctuation de masse ΔM par rapport à l'atome de masse M substitué dans le cristal parfait (isotopes, impuretés, ...) :

$$\begin{aligned} \sigma_d &\sim a^2 \frac{\overline{\Delta M^2}}{M^2} && \text{lorsque } qa \sim 1, \\ \sigma_d &\sim a^2 \frac{\overline{\Delta M^2}}{M^2} \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^4 && \text{lorsque } qa \ll 1, \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

où $\hbar\omega_D = k_B\theta_D$ est la fréquence de Debye du cristal, et a est le paramètre de maille. Or la longueur de diffusion l_d est reliée à l'amortissement Γ_P dû aux défauts ponctuels par $l_d = \bar{v}/\Gamma_P$, où $\bar{v}$ est la vitesse de groupe moyenne des phonons acoustiques, ce qui fournit une estimation $\Gamma_P \sim n_d\bar{v}\sigma_d$.

Salce *et al.* [109] ajoutent de plus à l'amortissement total une contribution due spécifiquement aux dislocations $\Gamma_D \propto \omega$, ainsi qu'un amortissement Γ_B sur les bords du cristal. En pratique, $\Gamma = \Gamma_N + \Gamma_U + \Gamma_P + \Gamma_D + \Gamma_B$. Les deux premiers termes sont ceux des processus normaux et Umklapp, les trois derniers termes, très dépendants du matériau et difficilement évaluable en pratique, rentrent dans ce que l'on appellera l'amortissement inhomogène Γ_{inh} .

4. nous utiliserons le terme 'défaut' pour désigner dislocations, impuretés, ... dans le cristal.

IV.1.4 Résultats numériques

Passons en revue les différents résultats obtenus en fonction des modes, des directions de propagation, et de la température.

Variation de l'amortissement avec la température

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de l'amortissement en fonction de la température (10, 24, 39, 60 et 80 K) pour des vecteurs de propagation donnés proches du centre de zone sur les axes de symétrie C_2 , C_3 et C_4 .

La figure IV.3 montre que Γ_N varie quasi-linéairement avec la température pour les modes optiques transverses, avec des valeurs similaires dans toutes les directions. Cependant, ces valeurs sont inférieures à celles mesurées en diffusion Raman ou neutronique au centre de zone (voir figure III.6, page 102 où $\Gamma_{TO}(40K) \sim 0.15$ meV). Bien que les effets de résolution soient certainement non négligeables dans ces mesures de diffusion neutronique, nous attribuons cela en partie à un amortissement inhomogène sur un domaine relativement large de vecteurs d'ondes pour les phonons optiques.

Pour l'amortissement normal des modes acoustiques, les variations en température suivent des comportements similaires à ceux observés en diffusion Brillouin pour des vecteurs d'onde certes beaucoup plus faibles. En particulier, dans le cas des modes TA, on notera une variation quasi-linéaire, suivie d'une saturation à haute température. Les deux modes acoustiques transverses ont des comportements identiques, mais des valeurs très différentes sur l'axe $\langle 110 \rangle$. Le mode LA a un amortissement fluctuant, ce qui va à l'encontre des estimations d'études précédentes (voir par exemple [173]). Il serait souhaitable d'inclure des contributions supplémentaires dans le calcul de Γ_{LA} .

Globalement, les ordres de grandeurs pour les amortissements calculés sont raisonnables (de l'ordre de 1 à 10 GHz pour les vecteurs d'onde considérés), bien que sous-évalués. Certains comportements surprenants sont probablement attribuable à des artefacts induits par le calcul numérique discrétisé. Soulignons qu'il n'est pas aisé d'estimer l'erreur due au calcul numérique et à la méthode (paramétrisation, approximations, etc.).

IV.1. Amortissement des phonons. Cristal anharmonique

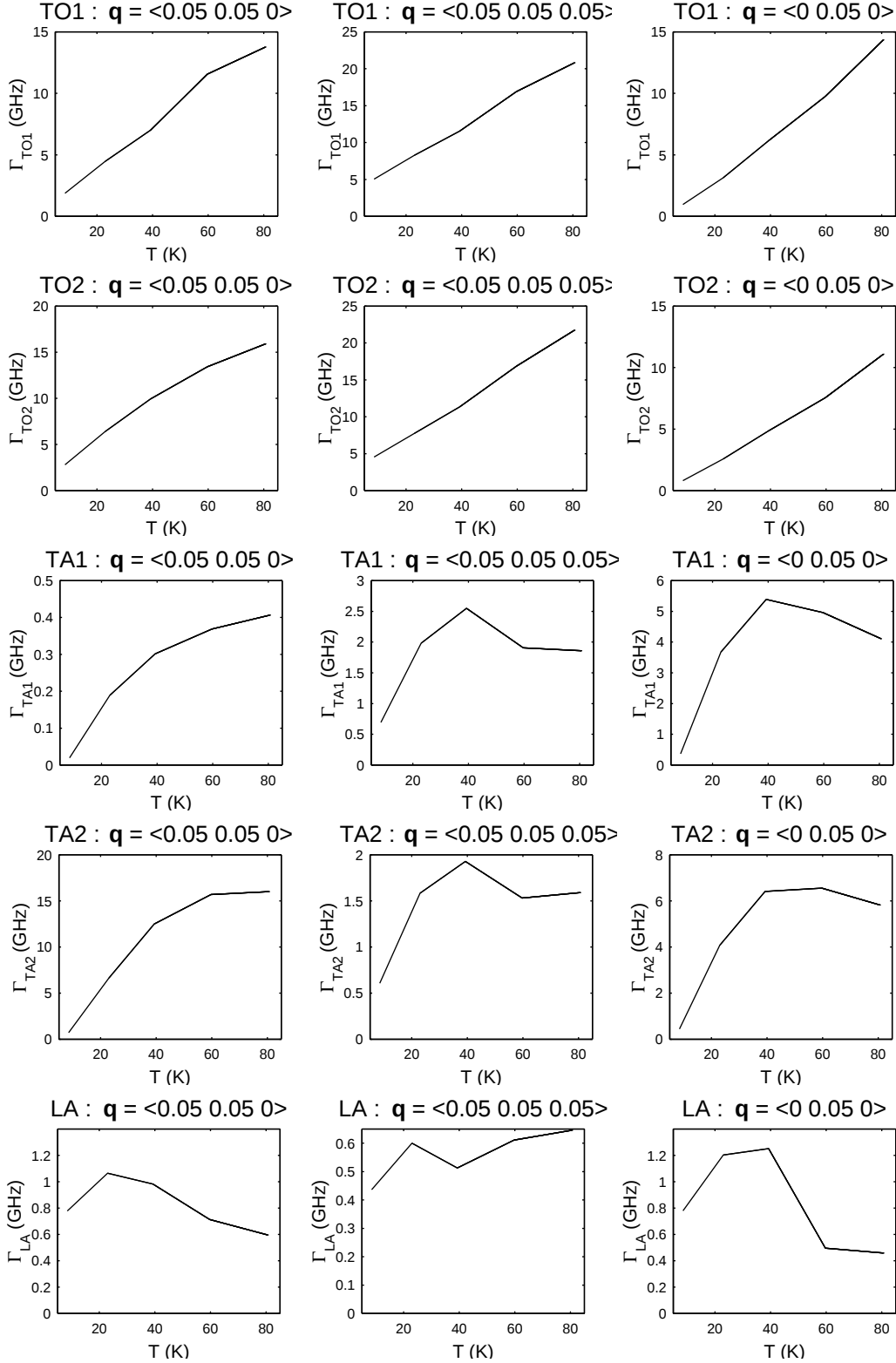


FIG. IV.3 – Variation en température de l'amortissement normal calculé pour les 5 modes TO_1 , TO_2 , TA_1 , TA_2 et LA , sur les axes C_2 , C_3 et C_4 de gauche à droite.

Variation de l'amortissement avec le vecteur d'onde

En se plaçant à une température donnée, on peut étudier l'amortissement en fonction du vecteur d'onde, sur les axes de haute symétrie.

La figure IV.4 montre des courbes obtenues sur les axes de plus haute symétrie, à 10 K. Tout d'abord, les amortissements des modes optiques transverses au centre de zone ne sont pas nuls, bien que plus faibles que ceux mesurés, comme nous l'avons signalé précédemment. Là aussi, les deux modes sont dégénérés en amortissement. La variation de Γ_{TO} est ensuite pratiquement linéaire, avant de saturer, à la limite de validité du calcul, à une valeur comparable à celle mesurée expérimentalement.

Les amortissements des modes acoustiques ont des comportements en vecteur d'onde beaucoup plus variés en fonction de la direction, donc anisotropes. En particulier, notons que la largeur du mode LA $\langle 100 \rangle$ est supérieure à celle du mode LA $\langle 110 \rangle$, en accord avec les mesures Brillouin (figure II.11). Cependant, soulignons que les valeurs mesurées au vecteur d'onde Brillouin ($3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu) sont supérieures à celles calculées au voisinage du centre de zone, pour des vecteurs d'onde de l'ordre de $7 \cdot 10^{-3}$ rlu (qui est le pas de discrétisation).

Les valeurs des amortissements normaux sur les axes de haute symétrie semblent donc en général trop faibles par rapport aux mesures faites au voisinage du centre de zone. Les comportements linéaires à basse température sont en accord avec la loi de Landau-Rumer [152, 173].

Les nappes d'amortissements

Le calcul de l'amortissement dans toute la zone de Brillouin, pour les 5 modes, à différentes températures a représenté la plus grande partie du temps machine, soit environ 2000 heures au CNUSC.

La grille de discrétisation employée était de $2n = 20$ points pour des coordonnées $q_\alpha \in [-0.5, 0.5]$ rlu. Une interpolation à trois dimensions permet ensuite de passer sur une grille $2n = 70$. Ces valeurs sont déterminées d'après des critères de temps de calcul et de taille de stockage.

Les figures IV.5, IV.6, et IV.7 représentent les nappes d'amortissements normaux à 10 K des modes optiques et acoustiques dans le plan $(\bar{1}10)$ contenant les

IV.1. Amortissement des phonons. Cristal anharmonique

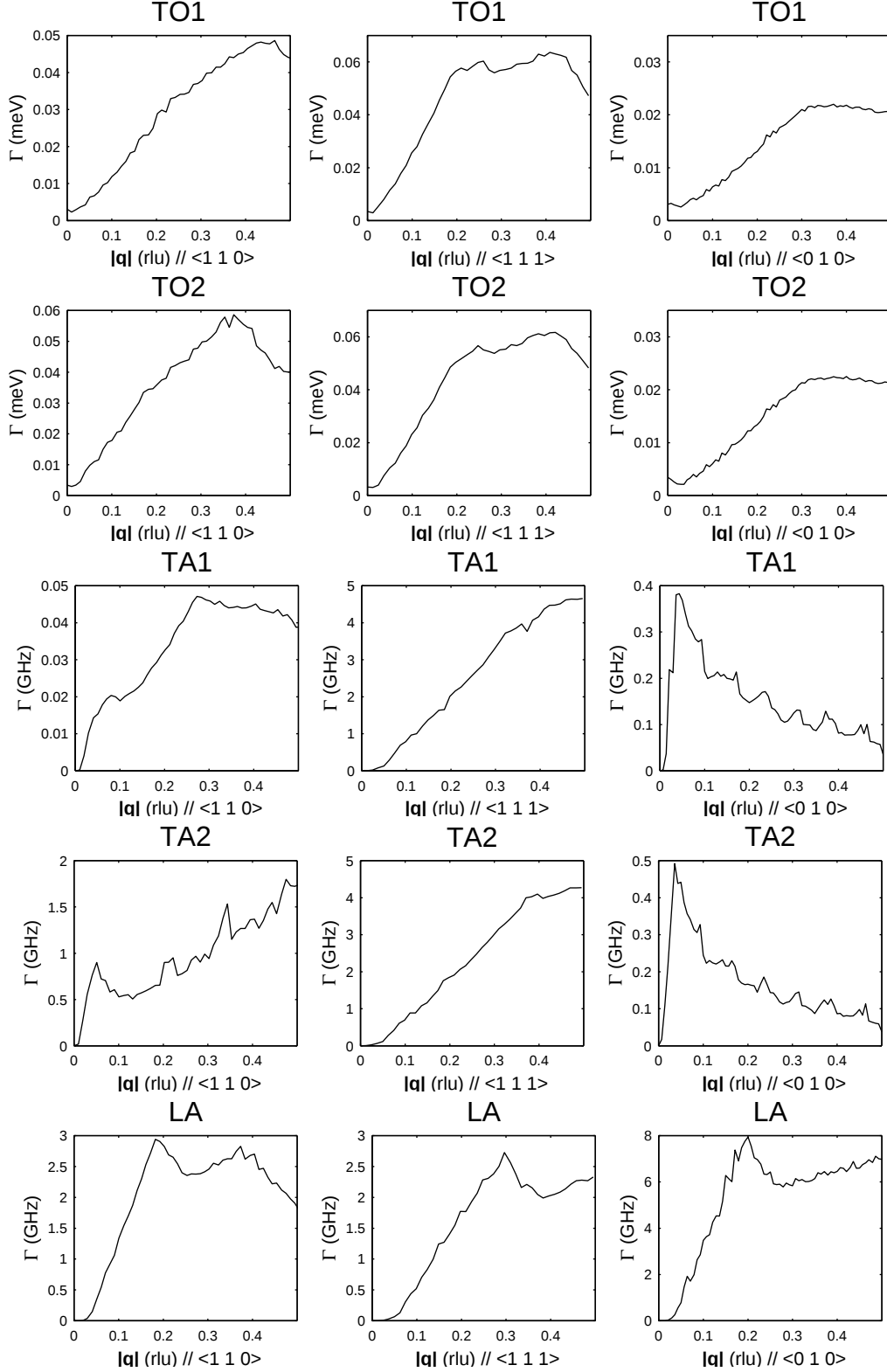


FIG. IV.4 – Variation en $\vec{q}$ de l'amortissement normal à 10 K calculé pour les 5 modes TO_1 , TO_2 , TA_1 , TA_2 et LA , sur les axes C_2 , C_3 et C_4 de gauche à droite.

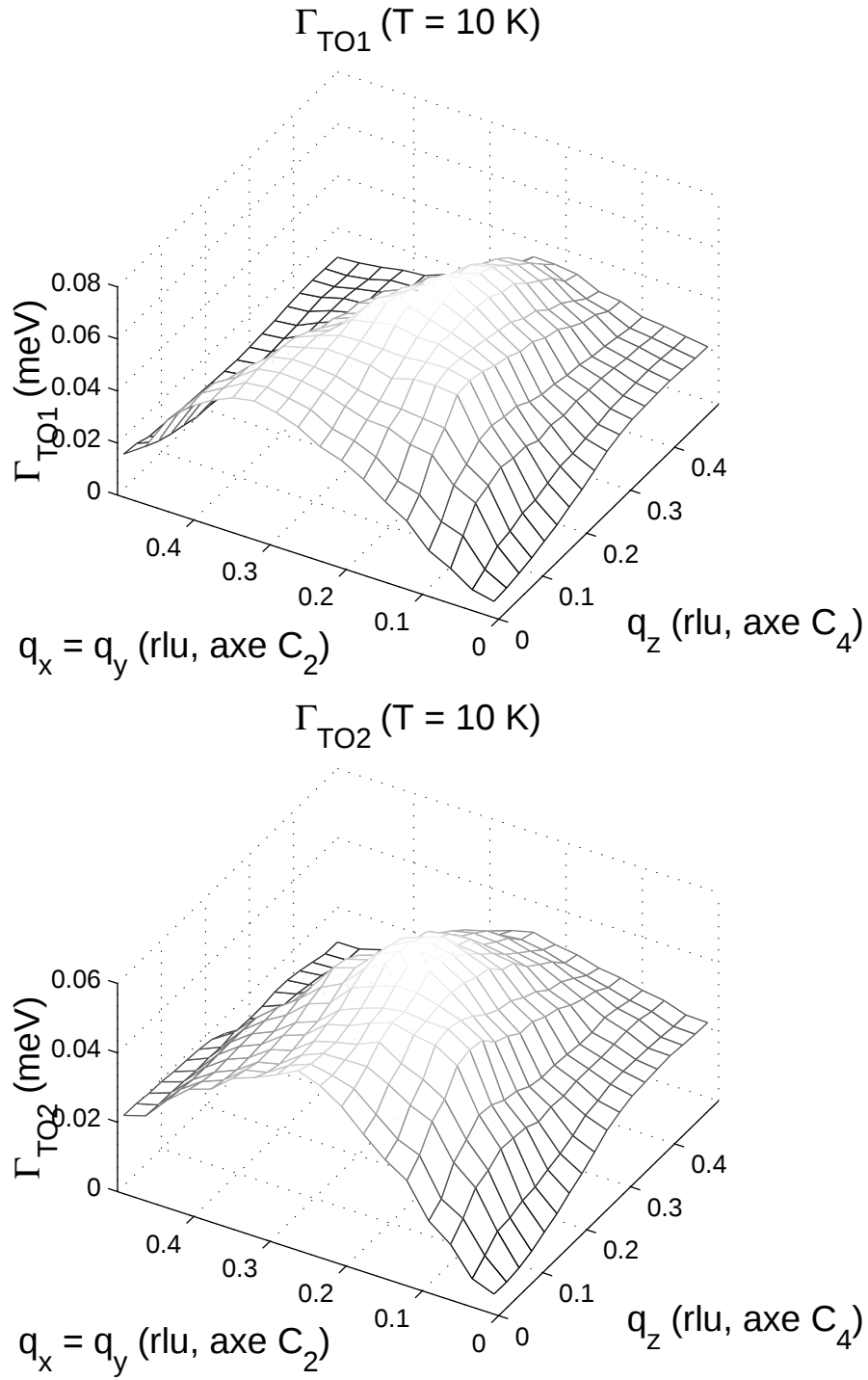


FIG. IV.5 – *Nappes d'amortissements normaux calculées à 10 K pour les modes transverses optiques dans le plan contenant les axes C_2 , C_3 (en diagonale) et C_4 .*

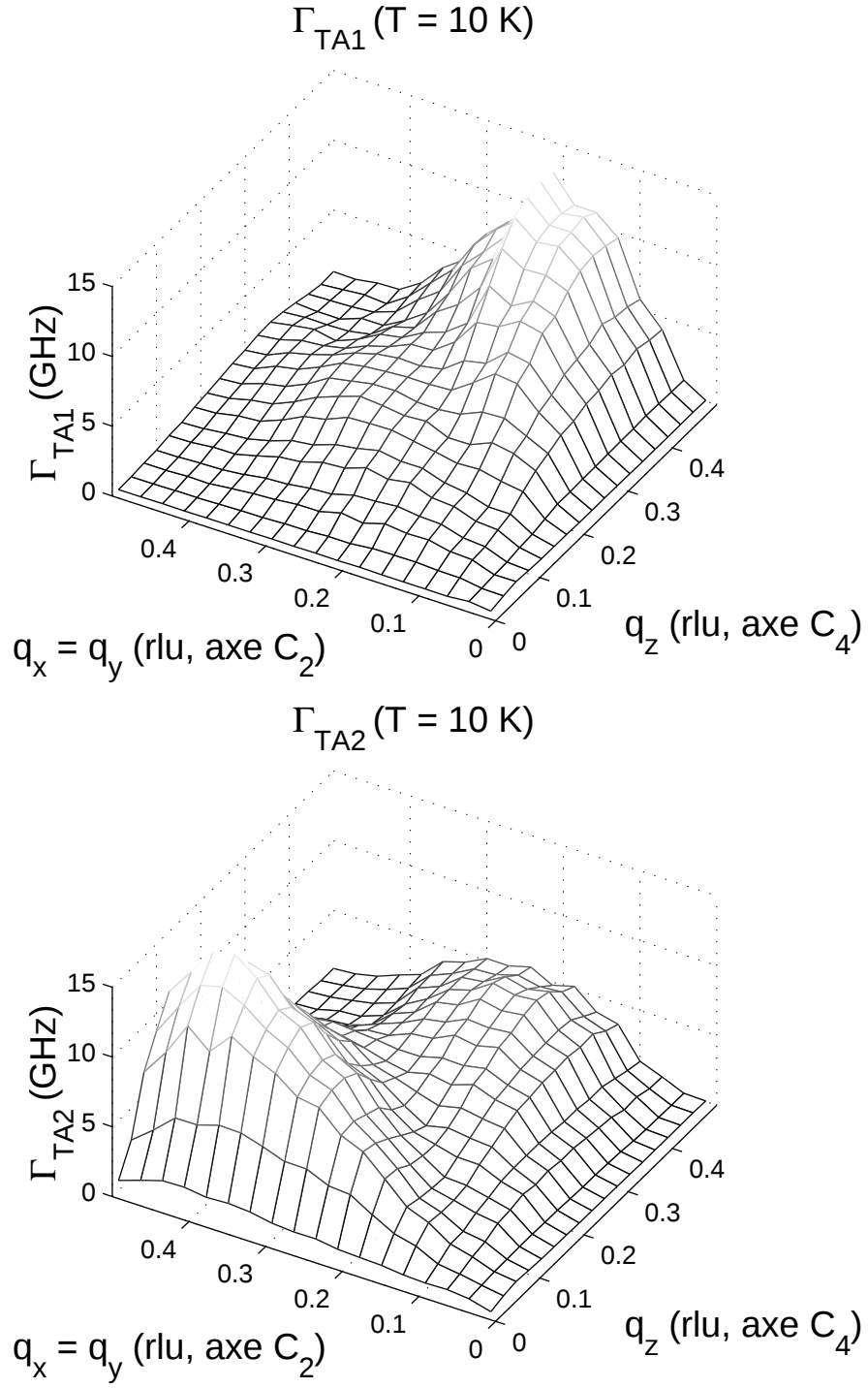


FIG. IV.6 – Nappes d'amortissements normaux calculées à 10 K pour les modes transverses acoustiques dans le plan contenant les axes C_2 , C_3 (en diagonale) et C_4 .

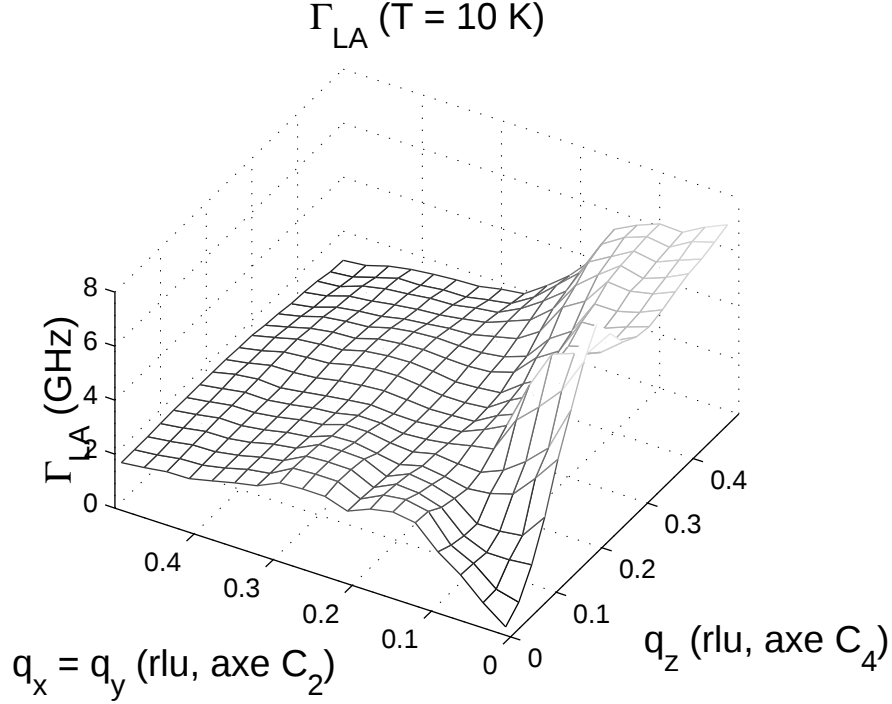


FIG. IV.7 – *Nappe d'amortissements normaux calculée à 10 K pour le mode longitudinal acoustique dans le plan contenant les axes C_2 , C_3 (en diagonale) et C_4 .*

axes C_2 , C_3 et C_4 . On note tout d'abord la forte anisotropie de ces surfaces, en particulier pour les modes acoustiques. De plus, les axes de symétrie 2 et 4 correspondent systématiquement à des zones de faibles amortissements pour les modes transverses, tandis que les axes C_3 ont des valeurs 'moyennes'. Les modes optiques ont un fort amortissement sur les axes C_2 . Le comportement de Γ_{LA} semble opposé : grand sur les axes C_2 et C_4 , faible sur l'axe C_3 . Ces anisotropies reflètent celle du tenseur d'électrostriction $\hat{g}$, dont les composantes varient dans un rapport 10 (voir page 132).

Nous disposons malheureusement de peu de mesures expérimentales des amortissements des phonons en dehors du voisinage immédiat du centre de zone (les mesures faites par spectrométrie Brillouin ou neutronique concernent toujours des vecteurs d'onde faibles). Il est donc difficile de valider ces calculs. Globalement, les valeurs calculées ne sont pas aberrantes. Au voisinage des axes de haute symétrie, les amortissements des modes acoustiques sont inférieurs à la limite de résolution

du spectromètre neutron IN14.

Globalement, tout en étant conscient des limites intrinsèques, et des hypothèses de calcul, qui sous-estiment les amortissements, notamment au centre de zone, nous utiliserons ces résultats comme des estimations, en particulier afin de tenir compte de l'anisotropie, des amortissements normaux jusqu'en milieu de zone de Brillouin. Les nombreuses approximations faites lors du calcul (paramétrisation, discrétisation...), rendent cependant l'exploitation directe de ces résultats délicate. Les contributions inhomogènes et d'ordre supérieur ne sont pas connues.

L'amortissement Umklapp, qui varie en $\Gamma_U \propto \exp((-B\theta_D/T))$ où B est un facteur numérique de l'ordre de un et $\theta_D \sim 326$ K [109] est la température de Debye [173], sera supposé négligeable à basse température, dans la partie centrale de la zone de Brillouin.

IV.2 Le second son

IV.2.1 De quoi s'agit-il?

L'ensemble des phonons peuplant un cristal forme un gaz, dont les particules interagissent entre elles. Le nombre de phonons peuplant une région de l'espace réciproque est relié à une température par la fonction de Bose. Cependant, chaque groupe de phonon peut être associé à une température locale. Les processus normaux redistribuent l'énergie et la quantité de mouvement entre ces groupes, dont les populations fluctuent. Pour un tel gaz, l'équilibre thermique permettant de définir la température est obtenu après un temps $\tau \sim 1/\Gamma_N$, et les phonons à l'équilibre sont dits 'thermalisés'. La conductivité thermique est infinie. Les processus Umklapp, et la diffusion sur les défauts, induisent une perte de quantité de mouvement dans le réseau ou sur les défauts lors de la propagation des phonons. On rassemble les termes Umklapp, de dislocation, de mélange isotopique, de défauts ponctuels, de bords de domaines, etc. sous forme de l'amortissement 'résistif' :

$$\Gamma_R = \Gamma_U + \Gamma_D + \Gamma_I + \Gamma_P + \Gamma_B + \dots \quad (\text{IV.14})$$

À basse température, cet amortissement est minimal, et dans un matériau suffisamment pur, on pourra avoir $\Gamma_R < \Gamma_N$. Sous cette condition, il existe des groupes de

phonons thermalisés pouvant échanger de l'énergie avec peu de pertes. Les fluctuations de population induites par ces échanges (dénommées 'fluctuations de densité de phonons') se traduisent par des fluctuations de température se propageant avec les phonons.

On constate donc qu'il peut exister une excitation de fluctuation de température à la fréquence ω_{II} , propagative et faiblement amortie, pour laquelle une température peut être définie si :

$$\Gamma_R \ll \omega \ll \Gamma_N. \quad (\text{IV.15})$$

Cette condition 'de fenêtre' est rarement satisfaite⁵, à la fois du fait des impuretés inévitables, et des amortissements normaux qui sont généralement très faibles. Cependant, une telle excitation a déjà été observée dans l'hélium solide, Bi [181] et NaF ultra pur [182, 187]. Il s'agit du *second son*, la propagation ondulatoire de la chaleur [176–178, 189]. L'observation de cette excitation est possible par l'étude directe d'impulsions de chaleur [184] ou par diffusion de la lumière [146–148, 153, 187].

En 1995, B. Hehlen *et al.* [82, 98] attribuent le doublet supplémentaire observé en diffusion Brillouin dans SrTiO₃ et KTaO₃ (voir chapitre II, doublet à environ $\omega_{II} \sim 10$ GHz) au second son. Leurs arguments sont les suivants :

1. Les échantillons sont purs, ce qui implique un faible amortissement résistif à basse température, confirmé par une estimation due à Gurevich et Tagantsev [183].
2. Dans KTaO₃ (et SrTiO₃), le mode mou, dont la nappe de dispersion s'abaisse avec T puis se stabilise, est peuplé à basse température, ce qui augmente la probabilité d'interactions multiphonons entre phonons optiques et acoustiques. Ainsi, l'ensemble des amortissements Γ_N des phonons basse fréquence est exalté [183], ce qui a pour effet 'd'ouvrir' la condition de fenêtre IV.15 'par le haut' (en fréquence), et d'augmenter le vecteur d'onde maximal avec lequel peut se propager le second son.
3. L'explication en termes de solitons est rejetée car la vitesse estimée des amas dynamiques de polarisation est bien plus grande que celle associée au doublet [29, 82, 98].

5. sinon, le second son serait visible dans la plupart des matériaux

4. L'hypothèse de la diffusion de lumière par les processus de différence de deux phonons *optiques* est écartée car l'amortissement Γ_{TO} est plus grand que la fréquence du doublet.
5. Ce dernier processus, mais avec des phonons *acoustiques*, semblait devoir être écarté à cause du comportement en température de l'intensité.
6. Gurevich et Tagantsev [183] ont prédit l'observation 'relativement aisée' du second son dans les cristaux ferroélectriques, et spécialement dans SrTiO_3 et KTaO_3 , par diffusion de la lumière, avec une intensité pouvant dépasser $1/100^e$ de l'intensité des raies LA. Cette excitation est observée en lumière polarisée VV, comme le doublet et le pic central large.
7. La première observation du second son par diffusion de la lumière (Pohl et Irniger [187]) à été réalisée en diffusion Brillouin vers l'avant, dans NaF ultra-pur. L'amortissement des phonons dans ce cristal est très faible, ce qui réduit la condition de fenêtre fréquentielle IV.15 à des fréquences ω_{II} de 10 à 20 MHz. Dans KTaO_3 et SrTiO_3 , on s'attend à des fréquences plus élevées (avec $\omega_{II} \ll 100$ GHz d'après [183]), du fait de la présence du mode mou à base énergie. Une observation du second son avec un laser Ar ($\lambda_L = 5145 \text{ \AA}$) en rétrodiffusion ($q = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, fréquences de l'ordre de 10 à 100 GHz) est donc envisageable.

L'interprétation de ce doublet en terme de second son semblait donc la plus plausible (nous reviendrons sur les deux derniers point à la section IV.3). Il nous est possible, à l'aide du modèle numérique dont nous disposons, de tester cette hypothèse en calculant une estimation de sa vitesse de propagation au centre de la zone de Brillouin.

IV.2.2 Le principe du calcul

En considérant le gaz de phonons comme un fluide, on peut établir thermodynamiquement un jeu d'équations hydrodynamiques reliant quantité de mouvement⁶, vitesse, température et entropie [173, 183, 185]. On définit pour le gaz de phonon de

6. *i.e.* impulsion, vecteur d'onde ou quasi-moment.

nappes de dispersion $\omega(\vec{q})$, de facteur de Bose N , ayant une énergie thermique $k_B T$, les quantités moyennes⁷ :

$$C = \frac{\hbar^2}{T^2} \sum_{modes} \int \omega^2 N(N+1) \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}, \quad \text{capacité calorifique,} \quad (\text{IV.16})$$

$$S = \frac{\hbar^2}{3T^2} \sum_{modes} \int (\vec{q} \cdot \vec{\nabla} \omega) \omega N(N+1) \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}, \quad \text{densité d'entropie,} \quad (\text{IV.17})$$

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{\hbar^2}{T} \sum_{modes} \int q_i q_j N \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}, \quad \text{tenseur densité.} \quad (\text{IV.18})$$

Les premier et second termes sont la dérivée thermique respectivement de l'énergie interne U et de l'énergie libre F . On montre qu'il existe dans le gaz de phonons, sous la condition IV.15, des ondes satisfaisant à l'équation de propagation :

$$\ddot{T} = \frac{TS^2}{\mathcal{D}_{ij}C} \frac{\partial^2 T}{\partial r_i \partial r_j}. \quad (\text{IV.19})$$

C'est une onde de température non amortie. Au centre de la zone de Brillouin, on pourra estimer facilement la vitesse w_{II} du second son en symétrie cubique [183] :

$$w_{II}^2 = \frac{TS^2}{\mathcal{D}C}, \quad (\text{IV.20})$$

où $\mathcal{D} = \mathcal{D}_{ii}$ est une valeur moyenne du tenseur IV.18 en considérant que $q_i q_j \sim q^2/3$. Le second son se comporte comme une onde longitudinale (termes en $q_i q_j$) et sa vitesse au voisinage du centre de zone ne dépend pratiquement pas de la direction. Dynes *et al.* [186] ont pu par cette méthode calculer une dépendance en température de la vitesse du second son dans l'hélium II en très bon accord avec leurs expériences.

Au cours de sa propagation dans le cristal, à la fréquence ω_{II} et l'impulsion q_{II} , l'intensité du second son varie en $I(x) = I_0 \exp(-\gamma_{II} x)$, où γ_{II} est le coefficient d'absorption du second son. En première approximation [173] :

$$\frac{\gamma_{II}}{q_{II}} \sim \frac{\Gamma_N}{\omega_{II}} + \frac{\omega_{II}}{\Gamma_R}, \quad (\text{IV.21})$$

Ce qui relie l'absorption optique à la fenêtre fréquentielle IV.15.

Dans le cas de courbes de dispersion isotropes, on montre aisément que, si v_i est la vitesse du mode acoustique i :

$$w_{II}^2 = \frac{\sum_{ac} v_i^{-3}}{3 \sum_{ac} v_i^{-5}} \sim \frac{v_{min}^2}{3}. \quad (\text{IV.22})$$

7. Les intégrales se font sur tous les phonons de la zone de Brillouin.

IV.2. Le second son

Ainsi le mode ayant la vitesse de propagation v_{min} la plus faible détermine celle du second son. Sur un spectre Brillouin, le second son doit apparaître à une fréquence proche de $\omega_{min}/\sqrt{3}$, si ω_{min} est le phonon acoustique le plus bas en énergie. Wehner et Klein [153, 146] soulignent que, dans le cas où les phonons deviennent suffisamment amortis, le second son disparaît sous la forme du pic central Rayleigh de diffusion de la chaleur, dont la largeur est liée au temps caractéristique de transport de la chaleur.

Le fait d'avoir observé le doublet à 10 GHz, alors que les phonons acoustiques sont à 33 GHz sur $\langle 100 \rangle$ semble donc confirmer la mise en évidence du second son dans KTaO_3 . Une estimation de la vitesse⁸ par les formules précédentes s'impose.

IV.2.3 Calcul de la vitesse du second son

Les groupes de phonons participant au second son doivent avoir un amortissement normal suffisamment grand pour satisfaire à la condition de fenêtre fréquentielle IV.15, donc être thermalisés sans subir trop de processus résistifs. En rétrodiffusion Brillouin dans KTaO_3 , le doublet attribué à ce phénomène a une fréquence $\omega_{II} \sim 10$ GHz. Afin que l'onde de température locale puisse être définie et se propager, l'amortissement normal des modes mis en jeu doit être supérieur à cette fréquence. Notre calcul exposé à la section IV.1.1 évalue les demi-largeurs, d'où la condition :

$$\Gamma_N \gtrsim \Gamma_0 = \frac{\omega_{II}}{2}, \quad (\text{IV.23})$$

qui est *a priori* satisfaite par les phonons optiques, de fort amortissement mesuré. Par contre, d'après les figures IV.6, seuls des groupes bien définis de phonons acoustiques peuvent participer au phénomène. Ce sont les phonons acoustiques transverses à proximité des axes C_2 et C_4 , donc schématiquement en *bords de vallées*⁹ énergétiques (voir section III.9), et les phonons acoustiques longitudinaux *le long* de ces axes qui, thermalisés et interagissant facilement entre eux, peuvent véhiculer une fluctuation de température peu amortie. Cette condition définit le régime 'hydrodynamique' des phonons. Dans le cas contraire, on parlera du régime 'ballistique'.

8. donc de la position $\omega_{II} = w_{II}q_{Brill}$ de l'excitation 'second son' sur les spectres

9. mais pas dans le fond des vallées, où l'amortissement est très faible

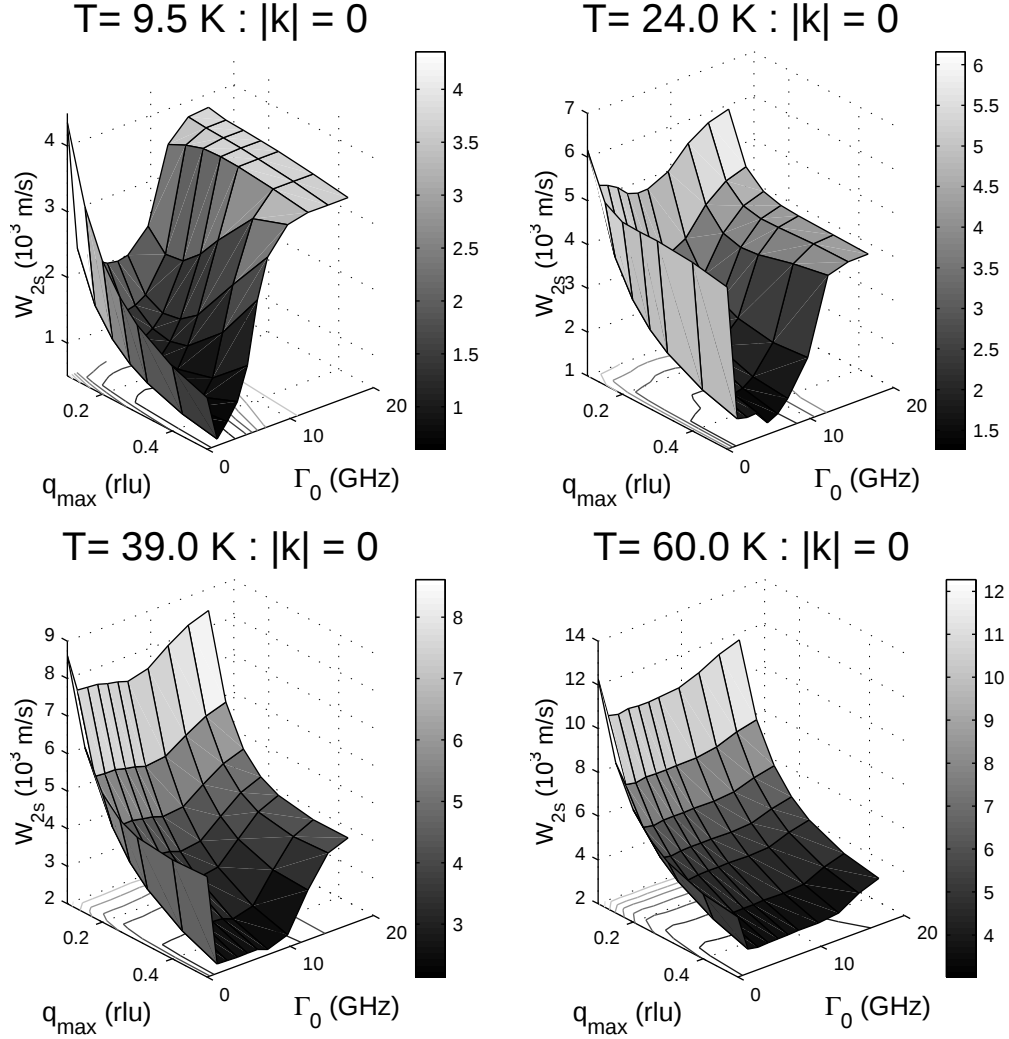


FIG. IV.8 – Vitesse estimée du second son au centre de zone en fonction de la limite d'intégration $q_{\max}$ et du seuil de thermalisation Γ_0 des phonons à différentes températures.

IV.2. Le second son

En utilisant la paramétrisation de Vaks, il est aisé de calculer les intégrales donnant la chaleur spécifique C et de la densité moyenne $\mathcal{D}$ pour les phonons thermalisés par processus normaux. Dans le cas de l'entropie S , l'intervention du gradient d'énergie rend le calcul plus difficile. Cependant, on montre qu'il est possible, lorsque les modes sont thermalisés [173], d'utiliser l'approximation :

$$S \sim S^* = \frac{\hbar^2}{T} \sum_{modes} \int \left[\frac{k_B T}{\hbar} \ln(1 + N) + \omega N \right] \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}, \quad (IV.24)$$

avec une précision d'environ 10 % à basse température pour une zone d'intégration centrale ne dépassant pas 0.3 rlu en rayon. L'écart avec la formule IV.17 est dû principalement aux modes de basses fréquences, qui restent limités aux vallées. Les phonons ayant des impulsions supérieures compteront peu dans le calcul car, vu leurs énergies, ils seront peu peuplés à basse température. Une estimation analytique grossière de S^* montre que le calcul numérique optimal correspond à une limite d'intégration $q_{max} \sim 0.2$ rlu. Notons que les termes ayant le poids le plus important dans le calcul se situent au centre de la zone de Brillouin.

Les figures IV.8 présentent ainsi les vitesses calculées du second son pour différentes limites d'intégrations q_{max} et différents 'seuils' de thermalisation Γ_0 . Pour comparaison, la vitesse observée, correspondant à une fréquence Brillouin de 10 GHz au vecteur d'onde $3.56 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, est de l'ordre de 1100 m/s à 10 K. Nous rappelons que, de par la méthode de calcul incluant un grand nombre d'approximations (nappes de phonons paramétrisées, amortissements sous-évalués, intégrations discrétisées, etc.), les résultats ne doivent être considérés que comme des *estimations*. Nous avons aussi tracé, sur la figure IV.9, la vitesse w_{II} obtenue pour les paramètres les plus plausibles $\Gamma_0 \sim 5$ GHz et $q_{max} \sim 0.2$ rlu en fonction de la température.

Nous avons tracé sur ce même graphique la fréquence mesurée en diffusion Brillouin (figures page 89) corrigée de l'amortissement par la relation :

$$\omega_{II, mesure}^2 = \omega_{II, nu}^2 - 2\Gamma_{II}^2. \quad (IV.25)$$

À basse température, les vitesses calculées ($w_{II} = 1120 \pm 200$ m/s à 10 K) sont en accord avec l'expérience, puis l'augmentation rapide de la vitesse au dessus de 24 K s'accompagne de la violation de la condition IV.15 et donc logiquement de la disparition du second son par non conservation de la quantité de mouvement.

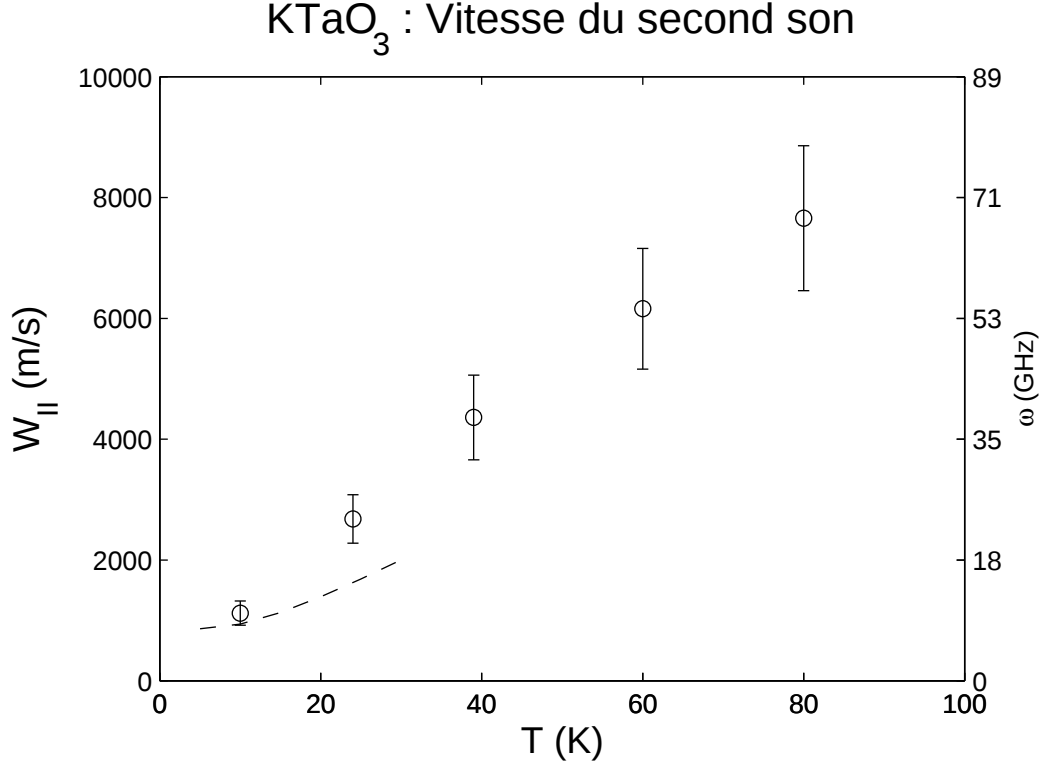


FIG. IV.9 – *Vitesse estimée du second son au centre de zone pour les phonons ayant un amortissement normal supérieur à 5 GHz, pour la limite d'intégration optimale. La fréquence prédite pour la rétrodiffusion Brillouin est indiquée à droite. La vitesse mesurée expérimentalement (en pointillés) est de 1100 ± 200 m/s en dessous de 15 K sur les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.*

IV.2.4 L'anisotropie en intensité du second son

Gurevich et Tagantsev [183] ont estimé la dépendance directionnelle de l'intensité diffusée par le second son dans les matériaux diélectriques. Nous présentons ici succinctement leurs résultats.

Soit C_u la capacité calorifique à déformation constante du cristal, $K = C_{11} + 2C_{12}$ son module de compression hydrostatique, $\alpha = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T}$ son coefficient de dilatation thermique, $\vec{e}$ la polarisation des déplacements acoustiques $\vec{u}$ de vitesse v , $\vec{d}$ et $\vec{d}'$ les vecteurs polarisation de la lumière incidente (de longueur d'onde λ_L) et diffusée.

Alors, le coefficient d'extinction différentielle dh pour la lumière diffusée [149]

IV.2. Le second son

par le second son, par angle solide $d\Omega$ est :

$$\frac{dh}{d\Omega} = \frac{\pi^2 T^2}{\lambda_L^4 C_u} \left[d'_n \cdot d_m \left(\frac{\partial \epsilon_{nm}}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_{nm}}{\partial u_{il}} D_{il} \alpha \right) \right]^2, \quad (\text{IV.26})$$

où le tenseur d'anisotropie D_{il} est défini par :

$$D_{il} = \sum_{j=1,2,3} v_0^2 \frac{e_i^{(j)} e_p^{(j)} n_p n_l}{v_{(j)}^2 - w_{II}^2}. \quad (\text{IV.27})$$

Dans cette expression w_{II} est la vitesse du second son, $\vec{n} = \vec{q}/|\vec{q}|$ est la direction de propagation, $v_0^2 = K/\rho$, et $v_{(j)}$ est la vitesse des phonons de la branche acoustique j . Dans un milieu élastiquement isotrope, $D_{il} \propto n_i n_l$ varie peu, et l'intensité du second son est quasi-isotrope. Ce n'est pas le cas dans un cristal anisotrope comme KTaO_3 .

Afin d'évaluer numériquement cette dépendance directionnelle sur les axes de plus haute symétrie, nous prendrons un tenseur diélectrique de la forme :

$$\delta \epsilon_{ij} = \epsilon \delta_{ij}, \quad (\text{IV.28})$$

soit pour la dépendance thermique du tenseur diélectrique (premier terme de IV.26) sur les axes principaux, $\frac{\partial \epsilon_{nm}}{\partial T} \sim \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \sim -60 \text{ K}^{-1}$ dans KTaO_3 pur autour de 20 K, et $|\frac{\partial \epsilon_{nm}}{\partial T}|$ diminue à plus basse température [109]. Les mesures du paramètre de maille effectuées par Andrews [65] donnent $\alpha \sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ à basse température.

Le deuxième terme de IV.26 se calcule en utilisant l'expression II.11, soit :

$$\frac{\partial \epsilon_{nm}}{\partial u_{il}} = -\epsilon^2 p_{ijmn} = -B_{ijmn}. \quad (\text{IV.29})$$

Sur un axe de haute symétrie, le facteur B est lié à l'intensité des modes observables en diffusion Brillouin. D'après la table II.1, page 49 :

$$|B| = \sqrt{\gamma \beta_{22}}, \quad (\text{IV.30})$$

si β_{22} est l'intensité et γ la constante élastique apparente dans la direction de propagation considérée.

On obtient finalement un coefficient d'intensité relative par rapport aux phonons LA en rétrodiffusion avec $\vec{d} = \vec{d}'$ (configuration VV) pour les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ en rétrodiffusion :

$$\frac{I_{II}}{I_B} = R_0 \left(1 + \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \frac{v_L^2 - w_{II}^2}{\alpha v_0^2} \frac{1}{B} \right)^2, \quad (\text{IV.31})$$

avec le facteur R_0 :

$$R_0 = \frac{T\rho v_L^2 \alpha^2}{C_u} \left[\frac{v_0^2}{v_L^2 - w_{II}^2} \right]^2, \quad (\text{IV.32})$$

où v_L et B sont la vitesse et le coefficient d'intensité du mode acoustique longitudinal dans la direction considérée. La vitesse du mode longitudinal évoluant peu selon la direction, R_0 sera pratiquement constant sur les axes de symétrie 2 et 4. Dans la maille cubique, seuls les modes longitudinaux acoustiques sont visibles par la diffusion dans la direction $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Sur l'axe $\langle 111 \rangle$, les phonons acoustiques TA sont exactement transverses et ne contribuent pas à l'intensité diffusée par le second son [183].

Les mesures Brillouin des intensités des modes acoustiques¹⁰ montrent que la raie LA a une intensité I/T pratiquement constante sur $\langle 100 \rangle$, tandis qu'elle devient très faible sur $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ autour de 100 K, mais est comparable à celle sur $\langle 100 \rangle$ à 10 K (voir figure II.14, page 73).

Le doublet à 10 GHz n'est pas visible sur $\langle 111 \rangle$, alors qu'il est clairement présent sur les spectres Brillouin dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

Bien que l'évaluation exacte de l'intensité selon les trois axes de symétrie par ces considérations simples ne soit pas aisée, une 'extinction' du second son sur l'axe C_3 ne peut s'interpréter que par une combinaison accidentelle de $\partial\epsilon_{nm}/\partial T$, p_{ij} et des vitesses acoustiques sur cet axe, à basse température. Cela n'est certes pas exclu (voir le comportement des constantes photo-élastiques, page 78), mais reste peu probable.

Enfin, notons que Wehner et Klein [153] ont évalué l'intensité des processus du second ordre I_{II} (second son inclus) par rapport à l'intensité des phonons $I_{\text{Brillouin}}$, dans l'approximation isotrope. L'estimation de cette intensité montre qu'elle peut être 4 à 16 fois supérieure dans SrTiO_3 à la contribution Rayleigh donnée par le rapport de Landau-Placzek ($R_{LP} = I_{\text{Rayleigh}}/2I_{\text{Brillouin}}$, eq. II.8) dans les perovskites. Or, d'après Fleury et Lyons [97], $R_{LP} = 0.06 \pm 0.03$. On peut donc parfaitement envisager, par analogie dans KTaO_3 , une contribution 'second son' comparable en intensité à celle des phonons LA.

10. ce qui détermine les coefficients β_{22} , donc B .

IV.2.5 Pourquoi le doublet (DB) n'est pas nécessairement associable au second son

Nous rassemblons ici les points qui ne semblent pas confirmer l'interprétation du doublet (DB à 10 GHz, chapitre II) en tant que manifestation du second son en diffusion Brillouin :

1. Le doublet est visible avec des intensités et des fréquences proches selon les directions de propagation $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, mais est absent selon $\langle 111 \rangle$. Une telle anisotropie en intensité ne peut s'expliquer que par une combinaison accidentelle de différentes constantes physiques, donnant une intensité non mesurable (comme dans le cas des phonons LA). Cela n'est pas exclu.
2. Le doublet, lorsqu'il est visible, est étonnamment intense par rapport aux phonons LA (voir section II.6, page 85). Cependant les estimations d'intensité du spectre du deuxième ordre montrent qu'il est bien supérieur à l'intensité Rayleigh donnée par le rapport de Landau-Placzek II.8 dans SrTiO_3 et BaTiO_3 , pouvant ainsi devenir de l'ordre de grandeur de l'intensité des phonons.
3. Comment expliquer la présence probable d'un *autre* doublet, plus haute fréquence (de l'ordre de 20 à 40 GHz), d'intensité comparable, visible lui sur les axes de propagation $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ à plus haute température? Une telle anisotropie en fréquence au voisinage du centre de zone est surprenante.
4. La vitesse calculée du second son en fonction de la température augmente plus vite que celle mesurée expérimentalement (en tenant compte du décalage dû au fort amortissement de l'excitation).

La question est donc posée : quelle est la nature des doublets observés en rétrodiffusion Brillouin à basse température? Nous allons voir que la recherche de l'origine du pic central large nous a naturellement menés à proposer une autre interprétation, commune à la fois pour ce pic, et pour les doublets.

IV.3 Diffusion de lumière par différence de deux phonons

La nature du pic central large de Lyons et Fleury [97] n'a jusqu'à présent jamais été clairement élucidée. Comme nous l'avons vu au chapitre II, son intensité décroît pratiquement linéairement avec la température jusqu'à environ 30 K. Sa largeur Γ_{PC} suit aussi une loi approximativement en T , et ce sur les trois axes $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Sur les axes C_2 et C_4 , une inflexion est visible sur la figure II.23, page 80, vers 100 K. De plus, Γ_{PC} ne dépend ni de la géométrie de diffusion¹¹ [97, 82], ni du taux d'impuretés, car ce pic large a été observé dans de nombreux échantillons de différentes origines, ainsi que dans les échantillons dopés au sodium. D'après Lyons et Fleury, cette composante n'est pas sensible à un champ électrique appliqué, ce qui suggère qu'elle est indépendante du mode ferroélectrique. Il est communément admis que ce pic central est induit par des processus phonon-phonon du second ordre reliés à des fluctuations de densité de phonons [97, 153]. Nous allons donc nous intéresser à ces processus.

Le second son et la diffusion par processus de différence de deux phonons trouvent tous deux leur origine dans les fluctuations d'entropie ou de température sans changement de densité du matériau, *i.e.* de fluctuations de densité de population des branches de phonons. Dans le premier cas, les phonons se comportent comme un fluide conservant sa quantité de mouvement (amortissements résistifs faibles en comparaison avec l'amortissement normal), ce qui produit un mode collectif de propagation des fluctuations de température. Le deuxième processus correspond à un couplage direct entre la lumière et des paires de phonons peu amortis, de vecteurs d'onde et d'énergies très proches en valeur absolue.

Ces deux modes sont en principe observables en diffusion de la lumière au premier ordre (Brillouin 'normal') par le fait qu'ils se couplent aux phonons, et donc modifient le spectre de vibrations. Ce couplage anharmonique revient à renormaliser les constantes photo-élastiques [153], et à introduire une interdépendance entre les différents oscillateurs. La lumière peut aussi se coupler directement à ces modes multiphonons. Il s'agit alors de raies Brillouin du deuxième ordre. La théorie de la diffusion Brillouin du premier et second ordre, incluant différents couplages avec les fluctuations de densité de phonons a été menée en détail par Wehner et Klein [153,

11. donc du vecteur d'onde, à toutes les températures

188, 189]. Nous exposons ci-dessous, de façon simplifiée, les principales étapes de leurs calculs.

IV.3.1 Diffusion Brillouin à un et deux phonons

Soit un rayonnement incident à la longueur d'onde λ_L , polarisé selon $\vec{d}$. Comme au chapitre II, on peut écrire l'expression générale de l'intensité diffusée par le cristal avec la polarisation $\vec{d}'$ à la fréquence Ω pour le vecteur d'onde $\vec{Q}$:

$$S(\vec{Q}, \Omega) = \frac{\pi^2}{\lambda_L^4} \sum_{ilm} d'_i d_l \mathcal{J}_{ilm}(\vec{Q}, \Omega) d_k d'_m, \quad (\text{IV.33})$$

où la fonction de densité spectrale $\mathcal{J}$ est simplement la fonction d'autocorrélation des fluctuations du tenseur diélectrique (ou de la susceptibilité), que l'on peut exprimer sous la forme d'une fonction de Green retardée G :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{ilm}(\vec{Q}, \Omega) &= 2N(\Omega) \text{Im } G(\vec{Q}, \Omega) \\ G(\vec{Q}, \Omega) &= i \int_0^\infty \langle \delta\epsilon_{il}(\vec{Q}, t) \delta\epsilon_{km}(-\vec{Q}, 0) \rangle e^{i\Omega t} dt, \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

où N est la fonction de distribution des phonons. Dans le cas où l'on considère les fluctuations du tenseur $\delta\epsilon$ au premier et au deuxième ordre, on a, en fonction des coordonnées normales $\zeta_{\vec{k}} = \hat{a}_{\vec{k}} + \hat{a}_{-\vec{k}}^+$ (par exemple de phonons ou de modes collectifs, type second son):

$$\delta\epsilon = \frac{\hbar}{\mathcal{V}} [P_1(\vec{Q}) \zeta_{\vec{Q}} + \sum_{\vec{k}} P_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \zeta_{\vec{k}_1} \zeta_{\vec{k}_2}], \quad (\text{IV.35})$$

avec les vecteurs d'ondes des phonons $\vec{k}_{1,2} = \pm\vec{k} + \vec{Q}/2$ pour lesquels $|\vec{Q}| \ll |\vec{k}|$ en diffusion de la lumière, *i.e.* les phonons participant aux processus du deuxième ordre sont de vecteur d'onde 'grand'. Les coefficients P_1 représentent le couplage direct entre la lumière et les vibrations du cristal. Si ω_1 est la fréquence d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{Q}$, de constante photo-élastique $p_1 = \frac{\partial\epsilon}{\partial u}$, et ϵ est la constante diélectrique statique:

$$P_1(\vec{Q}) \sim \sqrt{\frac{\mathcal{V}}{2\hbar}} \frac{Q\epsilon^2 p_1}{(\rho\omega_1)^{1/2}}. \quad (\text{IV.36})$$

Les coefficients P_2 sont associés aux phénomènes du second ordre, issus des fluctuations de densité. Ils relient les fluctuations de la constante diélectrique aux fluctuations d'entropie ou de température sans changement de densité.

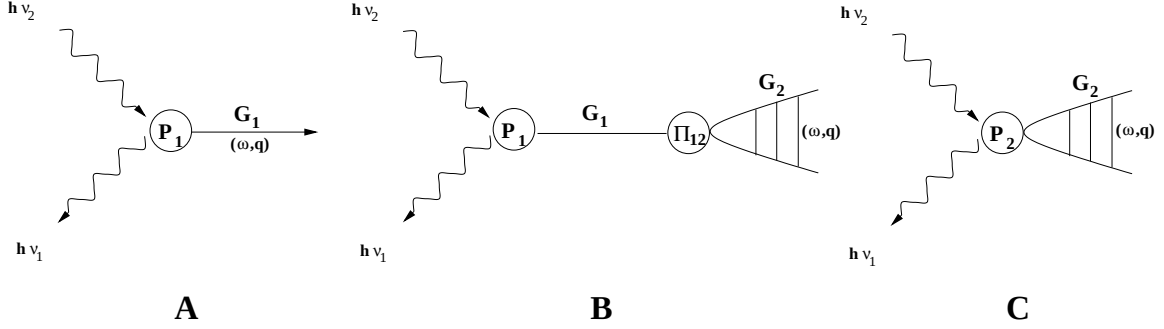


FIG. IV.10 – *Différents processus de diffusion $(\Omega, \vec{Q})$ par des phonons (A), des phonons couplés aux fluctuations de densité de phonons (B), et des fluctuations d'entropie (C). Ici, G_1 est le propagateur d'un phonon, couplé directement à la lumière par P_1 , G_2 est le propagateur d'un mode 'collectif' de fluctuations de densité de phonons ΔN , qui peut soit se coupler aux phonons G_1 par Π_{12} , soit se coupler directement avec la lumière par P_2 .*

L'insertion de IV.35 dans l'équation IV.34 produit des termes (fig. IV.10) du deuxième ordre en P_1GP_1 (A), du troisième ordre en P_1GP_2 et P_2GP_1 (B), et du quatrième ordre en P_2GP_2 (C). Leur évaluation rigoureuse nécessite la prise en compte des processus d'interaction du troisième ordre entre phonons, qui induisent un couplage anharmonique¹² entre les différentes excitations aux vecteurs d'onde Brillouin petits. La fonction G , qui représente les contributions propagatives, doit aussi être explicitée. En s'inspirant des résultats de Wehner et Klein, nous introduisons la notation abrégée pour les phonons :

$$\{\lambda\} \equiv \lambda_{1,2} = (\pm \vec{k} + \frac{1}{2}\vec{Q}, j) \quad , \quad \{\lambda'\} \equiv \lambda_{3,4} = (\mp \vec{k}' - \frac{1}{2}\vec{Q}, j') \quad \text{et} \quad \bar{\lambda}_i = (-\vec{q}_i, j_i), \quad (\text{IV.37})$$

c'est à dire, deux couples conjugués de phonons 'thermiques' ayant des vecteurs d'onde proches $\vec{k} \gg \vec{Q}$ en valeur absolue, sur une même nappe de dispersion. En effet, seuls les processus de diffusion par *différence* de deux phonons contribuent au spectre, dans la mesure où les processus d'addition de deux phonons donnent des contributions indépendantes de $\vec{Q}$ et Ω [178]. Le cas de deux branches quasi-dégénérées (par exemple au voisinage des axes C_3 et C_4) ne sera pas abordé ici, bien qu'il soit aussi possible en théorie. Cependant cet effet sera probablement nul dans

12. entre autres électrostrictif

IV.3. Diffusion de lumière par différence de deux phonons

le cas de branches de dispersion 'éloignée' en énergie et vecteur d'onde, les règles de conservation d'énergie et d'impulsion n'étant plus satisfaites [179, 180].

Le développement de IV.34 est abordé dans l'approximation de phonons décrits par des oscillateurs harmoniques amortis¹³

$$G_j(\vec{Q}, \Omega) = \frac{2\Omega_\lambda}{\Omega_\lambda^2 - \Omega^2 - 2i\Gamma_\lambda\Omega}, \quad (\text{IV.38})$$

couplés aux fluctuations de densité de phonons $\Delta N_{\lambda,\lambda'}$, que nous explicitons ci-dessous (section IV.3.2), par l'intermédiaire du potentiel d'interaction du troisième¹⁴ ordre¹⁵ $V^{(3)}$ inclus dans le paramètre de 'rétroaction'

$$\Pi_{j_a,j_b}(\vec{Q}, \Omega) = -\frac{i}{2} \sum_{\lambda,\lambda'} V^{(3)}(\bar{\lambda}_a, \lambda_1, \lambda_2) \Delta N_{\lambda,\lambda'}(\vec{Q}, \Omega) V^{(3)}(\lambda_3, \lambda_4, \lambda_b) \quad (\text{IV.39})$$

intervenant dans l'équation de Dyson pour les propagateurs :

$$G_{j_a,j_b}(\vec{Q}, \Omega) = G_{j_a}(\vec{Q}, \Omega) \delta_{j_a,j_b} - \sum_{j_c} G_{j_a}(\vec{Q}, \Omega) \Pi_{j_a,j_c}(\vec{Q}, \Omega) G_{j_c,j_b}(\vec{Q}, \Omega). \quad (\text{IV.40})$$

Le potentiel $V^{(3)}$, entre un phonon 'Brillouin' et deux phonons thermiques, est directement proportionnel aux paramètres de Grüneisen γ :

$$V^{(3)}(\lambda_a, \lambda_1, \lambda_2) \sim \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda_a} \rho \mathcal{V}} \right)^{1/2} q\omega_{\lambda_1,2} \gamma_{\lambda_1,2}. \quad (\text{IV.41})$$

À l'aide de ces expressions, le spectre de diffusion est déterminé simplement par la partie imaginaire de la fonction de Green totale :

$$\begin{aligned} G(\vec{Q}, \Omega) &= \frac{\hbar^2}{\mathcal{V}^2} \left[\sum_{j_a,j_b} \tilde{P}_{1,j_a}(\vec{Q}, \Omega) G_{j_a,j_b}(\vec{Q}, \Omega) \tilde{P}_{1,j_b}(\vec{Q}, \Omega) \right. \\ &\quad \left. + 4i \sum_{\lambda_1,2,3,4} P_2(\lambda_1, \lambda_2) \Delta N_{\lambda_1,2,\lambda_3,4}(\vec{Q}, \Omega) P_2(\lambda_3, \lambda_4) \right], \end{aligned} \quad (\text{IV.42})$$

où les paramètres renormalisés

$$\tilde{P}_{1,j_a}(\vec{Q}, \Omega) = P_1(\lambda_a) - \frac{i}{6} \sum_{\lambda,\lambda'} P_2(\lambda_1, \lambda_2) \Delta N_{\lambda,\lambda'}(\vec{Q}, \Omega) V^{(3)}(\lambda_3, \lambda_4, \lambda_a) \quad (\text{IV.43})$$

13. leur largeur Γ_λ tend vers zéro au voisinage du centre de zone

14. le terme du quatrième ordre sera négligé

15. celui de l'équation IV.1

permettent de rassembler en un unique terme les contributions de diffusion du premier ordre pures (Brillouin 'normal', A sur la figure IV.10) ou couplées aux fluctuations de densité de phonon (B, deuxième terme de IV.43). Ce couplage se manifestera sur les spectres par des distorsions de raies Brillouin telles que celles observées expérimentalement au chapitre II, et éventuellement l'apparition de pics supplémentaires (pic central ou second son par exemple) [153]. Le deuxième terme de IV.42 représente les contributions de diffusion directe au second ordre (C). Cela se traduira également par le pic de second son dans le cas de phonons thermalisés se propageant avec peu de pertes résistives, et par des contributions *a priori* plus complexes dans le cas des processus de différence de deux phonons [188]. Enfin, notons que les phonons diffusant au premier ordre (A) sont perturbés par le potentiel anharmonique, qui dépend aussi de la fluctuation de densité de phonon (eq. IV.39). Le terme $\Delta N_{\lambda,\lambda'}$ intervient donc dans *tous* les processus de diffusion de la figure IV.10.

IV.3.2 Fluctuations de densité de phonons

Il nous reste à déterminer le propagateur $\Delta N_{\lambda,\lambda'}$ (noté G_2 sur la figure IV.10) associé aux fluctuations de densité de phonons.

On considère un groupe de phonons localement en équilibre, décrit par son facteur de population¹⁶ N et sa température T . La variation ΔN de la fonction de distribution des phonons produite par une fluctuation locale de température ΔT (qui peut être induite par la lumière) peut s'écrire :

$$\Delta N = \frac{\partial N}{\partial T} \Delta T = -N(N+1) \frac{\hbar\omega}{k_B T} \frac{\Delta T}{T}. \quad (\text{IV.44})$$

Or, la fonction de distribution des phonons, considérés comme les particules d'un fluide, satisfait à l'équation de transport de Peierls-Boltzmann [173, 185] :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right] N = \hat{\mathcal{L}} N, \quad (\text{IV.45})$$

qui relie les fluctuations spatiales et temporelles du gaz de phonons de vitesses de groupe $\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{\partial \omega_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}}$ aux pertes collisionnelles représentées par l'opérateur $\hat{\mathcal{L}}$. Ce dernier peut être écrit sous la forme d'une somme de termes correspondant aux processus

16. distribution de Planck $N = (\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^{-1}$.

IV.3. Diffusion de lumière par différence de deux phonons

normaux et Umklapp, aux diffusions sur les impuretés, dislocations, faces du cristal, etc., ainsi que toute force extérieure.

Les fluctuations de population s'obtiennent en appliquant l'équation IV.45 à la distribution $N + \Delta N$ soumise aux fluctuations d'entropie. Cependant, les populations des différentes branches de dispersion sont en général couplées. En effet, les processus phonon-phonon correspondent à des échanges de pseudo-particules entre nappes de dispersion. On est donc amené à utiliser un tenseur de fluctuations de densité de phonon, dont la diagonalisation fournit les fluctuations ΔN_λ de chaque branche. L'expression détaillée de la fonction de Green ¹⁷ $\Delta N_{\lambda,\lambda'}$ des fluctuations de population est développée par Wehner et Klein [173, 153, 178, 188, 189], en posant :

$$\Delta N_{\lambda,\lambda'} = i \frac{\hbar}{k_B T} N_\lambda (N_\lambda + 1) [-\delta_{\lambda,\lambda'} + \Omega Y_{\lambda,\lambda'}], \quad (\text{IV.46})$$

où le tenseur des fluctuations réduites $Y_{\lambda,\lambda'}$ représente le terme d'interaction entre branches. Son développement complet ne sera pas abordé ici. De plus, les fluctuations de densité de phonons seront supposées peu couplées à la fois entre elles et avec les phonons, ce qui revient à négliger les termes en $P_1 G P_2$ et $P_2 G P_1$, et à ne considérer que les termes tels que $\lambda = \lambda'$ dans la relation IV.46. On posera dorénavant :

$$\Delta N_\lambda = \Delta N_{\lambda,\lambda} \text{ et } Y_\lambda = Y_{\lambda,\lambda}. \quad (\text{IV.47})$$

Finalement, après les habituelles transformations de Fourier, l'équation IV.45 appliquée à ΔN_λ conduit, pour chaque branche j de phonon, à :

$$[\Omega - \vec{Q} \cdot \vec{v}_{\vec{k},j} + i\hat{\mathcal{L}}] Y_\lambda = 1, \quad (\text{IV.48})$$

où $\Omega, \vec{Q}$ sont les énergie et vecteur d'onde de diffusion Brillouin et $v_{\vec{k},j} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega_{\vec{k},j}$ est la vitesse de groupe. L'expression complète de l'opérateur de collision phonon-phonon linéarisé (en ΔN_λ), limitée aux termes du troisième ordre, peut être trouvée dans les références [173, page 88] et [153, 178].

Étant donné que le spectre de diffusion IV.33 se calcule en intégrant la partie imaginaire de la fonction de Green totale G (eq. IV.42) sur l'ensemble des phonons et de la zone de Brillouin, la partie impaire en vecteur d'onde de ΔN_λ donnera un

17. dont la dimension est l'inverse d'une énergie, et qui est le propagateur de la fluctuation ΔN

contribution nulle. La partie paire en vecteur d'onde de ΔN_λ contribuera à $S(\vec{Q}, \Omega)$ selon un facteur (en tenant compte du facteur de Bose dans $\mathcal{J}$) :

$$iN_\lambda \text{ Im } \Delta N_\lambda = N_\lambda^2(N_\lambda+1) \text{ Im } \left[-\frac{\hbar\Omega}{k_B T} Y_\lambda^{(paire)} \right] \sim -N_\lambda(N_\lambda+1) \text{ Im } Y_\lambda^{(paire)}. \quad (\text{IV.49})$$

Cas des phonons en régime hydrodynamique : $\Gamma_N \gg \Omega \gg \Gamma_R$

Ces phonons ont un amortissement normal supérieur aux termes résistifs. Ils satisfont à la condition de fenêtre fréquentielle IV.15 et constituent collectivement le second son. Le calcul du propagateur ΔN_λ associé a été mené par Wehner et Klein [153, 189] dans le cas d'une unique branche de dispersion. La partie paire de Y_λ reliant un phonon 'Brillouin' $(\vec{Q}, \Omega)$ à un phonon $(\vec{k}, \omega)$ participant au second son contient des termes du type :

$$Y_{\vec{k},j}^{(paire)} = \frac{y_0}{\Omega - \vec{Q} \cdot \vec{w}_{II} + 2i\Gamma_{\vec{k},j}} + \dots \quad (\text{IV.50})$$

où y_0 est une fonction paire de $\vec{k}$, $\Gamma_{\vec{k},j}$ est l'amortissement résistif, et w_{II} est la vitesse du second son. Les phonons participant à ces processus sont, comme nous l'avons déjà mentionné, ceux ayant un fort amortissement normal et des énergies faibles, soit sur les 'bords' des vallées énergétiques transverses acoustiques. Ce calcul ne sera pas effectué numériquement.

Cas des phonons en régime balistique : $\Gamma_R, \Gamma_N \ll \Omega$

Lorsque les phonons ne sont pas thermalisés à la fréquence Ω , les fluctuations de densité des branches de dispersion n'ont pas le temps de se coupler efficacement, et de former le mode collectif 'second son'. Dans ce cas [173], l'opérateur $\mathcal{L}$ se réduit simplement à l'amortissement ($\Gamma \sim \Gamma_N + \Gamma_U$ dans un matériau suffisamment pur), et la solution de IV.48 est, avec les notations habituelles :

$$Y_{\vec{k},j} = \frac{1}{\Omega - \vec{Q} \cdot \vec{v}_{\vec{k},j} + 2i\Gamma_{\vec{k},j}}. \quad (\text{IV.51})$$

Ces fluctuations de densité concernent les groupes de phonons peu thermalisés. Ceux-ci se situent préférentiellement dans les 'fonds' de vallées énergétiques transverses acoustiques.

IV.3.3 Spectre de diffusion Brillouin

Revenons maintenant au spectre de diffusion de la lumière. Pour le calculer, il nous faut relier la fluctuation de la constante diélectrique aux grandeurs que nous connaissons. La fluctuation de la constante diélectrique IV.35 est aussi, en terme de déplacements acoustiques $\vec{u}$ et optiques¹⁸ $\vec{P}$:

$$\delta\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}\epsilon^2 p_{ijlm} \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2}F_{ijlmst} \frac{\partial u_l}{\partial x_m} \frac{\partial u_s}{\partial x_t} + \frac{1}{2}M_{ijlm} P_l P_m + \dots \quad (\text{IV.52})$$

où $\hat{p}$ est le tenseur photo-élastique, $\hat{F}$ est le tenseur photo-élastique du deuxième ordre, et $\hat{M}$ est le tenseur quadratique des constantes électro-optique. Dans KTaO_3 à 632.8 nm et $T < 77K$ [190], $M_{11} - M_{12} = 0.16 \text{ m}^4/\text{C}^2$ et $M_{44} = 0.12 \text{ m}^4/\text{C}^2$. Le terme du premier ordre en P est nul pour une maille centrosymétrique.

En utilisant la relation IV.3 liant la déformation et la polarisation aux coordonnées normales, il est possible de calculer les contributions des trois termes apparaissant dans l'expression précédente de $\delta\epsilon$ sur la base de coordonnées normales ζ , que l'on peut estimer à l'aide de la paramétrisation de Vaks (section III.9).

De façon générale, Wehner et Klein ont pu estimer le rapport entre le spectre d'ordre deux et celui d'ordre un dans différents matériaux à température ambiante, en se basant sur les valeurs tabulées des constantes élastiques, tenseur photo-élastique, etc. [153]. Le couplage lumière-fluctuations d'entropie peut être 10 à 100 fois plus important dans les matériaux très polarisables que dans les liquides (rapport de Landau-Placzek, eq. II.8). On peut donc s'attendre à un tel effet dans KTaO_3 .

Terme Brillouin du premier ordre (pur)

Dans le cas où les phonons sont peu couplés entre eux (on néglige le terme en Π_{j_a, j_b} qui dépend de $\Delta N_{j, j'}$), l'équation de Dyson IV.40 au premier ordre se ramène à :

$$G_{j_a, j_b}^{(1)}(\vec{Q}, \Omega) = G_{j_a}(\vec{Q}, \Omega) \delta_{j_a, j_b} \text{ et } G^{(1)}(\vec{Q}, \Omega) = \frac{\hbar^2}{\mathcal{V}^2} \sum_j P_{1,j}^2 G_j(\vec{Q}, \Omega). \quad (\text{IV.53})$$

En insérant l'expression de $\vec{u}$ (IV.3) dans le premier terme photo-élastique de IV.52, on en déduit aisément le corrélateur $\mathcal{J}$ (eq. IV.34) de diffusion Brillouin au premier

18. $\vec{P} \neq P_1, P_2$!!

ordre, non couplé :

$$\mathcal{J}_{ilm}(\vec{Q}, \Omega) = \frac{k_B T}{4\rho\mathcal{V}\Omega} \sum_j (\epsilon^2 p_{il\alpha\beta} e_{\vec{Q},j}^\alpha Q^\beta)^2 \frac{G_j(\vec{Q}, \Omega)}{\Omega_j}. \quad (\text{IV.54})$$

Les fonctions de Green G_j étant normées (oscillateurs harmoniques amortis), l'intensité totale $S(\vec{Q}, \Omega)$ s'évalue directement, en prenant en compte la polarisation de la lumière. C'est le résultat classique, utilisé au chapitre II.

Termes Brillouin du second ordre

Pour les autres contributions à IV.52, on procède comme ci-dessus. Là encore, les fluctuations de densité de phonons sont supposées peu couplées à la fois entre elles et avec les phonons, ce qui revient à négliger les termes en P_1GP_2 et P_2GP_1 dans IV.42. Le terme purement d'ordre deux dans la fonction de Green totale est alors :

$$G_{j,j'}^{(2)}(\vec{Q}, \Omega) = 4i \frac{\hbar^2}{\mathcal{V}^2} \sum_j P_{2,j}^2 \Delta N_j \delta_{j,j'}. \quad (\text{IV.55})$$

Si l'on pose, avec $\vec{Q} \ll \vec{q}$, $\frac{\hbar}{\mathcal{V}} P_{2,\lambda} \equiv \hat{D}_{\vec{q},j} / \omega_{\vec{q},j}$, alors pour les fluctuations $\delta\epsilon$ dues aux fluctuations de densité de modes acoustiques (terme en $\hat{F}$) ou optiques (terme en $\hat{M}$) on a respectivement¹⁹ (voir eq. IV.3) :

$$\hat{D}_{\vec{q},j}^{ac} = -\frac{\hbar}{2\rho\mathcal{V}} (\vec{e}_{\vec{q},j} \vec{q}_j) \frac{\hat{F}}{2} (\vec{e}_{\vec{q},j} \vec{q}_j) \text{ et } \hat{D}_{\vec{q},j}^{op} = \frac{\Lambda}{4\pi} \frac{\hbar}{2\mathcal{V}} (\vec{e}_{\vec{q},j}) \frac{\hat{M}}{2} (\vec{e}_{\vec{q},j}), \quad (\text{IV.56})$$

qui permet d'exprimer l'intensité diffusée sous la forme commune :

$$\hat{\mathcal{J}}(\vec{Q}, \Omega) = -8 \int_{BZ} \sum_j \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \left(\frac{\hat{D}_{\vec{q},j}}{\omega_{\vec{q},j}} \right)^2 N_{\vec{q},j} (N_{\vec{q},j} + 1) \text{Im } Y_{\vec{q},j} \quad (\text{IV.57})$$

qui sera utilisée pour calculer le spectre de diffusion par les processus de différence de deux phonons. Cette formule est d'ailleurs également applicable au cas du second son, pour les amortissements normaux importants.

19. le $\vec{q}$ dans la première expression vient de la dérivation de $\partial \vec{u} / \partial \vec{r}$

IV.3.4 Calcul numérique des spectres de diffusion au second ordre

En insérant le tenseur $\hat{D}$ acoustique ou optique (IV.56), dans cette dernière expression IV.57, on obtient les expressions suivantes pour les intensités de diffusion par les processus de différence de deux phonons en lumière polarisée :

$$S^{ac}(\vec{Q}, \Omega) = \frac{\pi^2}{\lambda_L^4} \frac{\hbar^2}{2\mathcal{V}^2} \sum_j \int_{BZ} \frac{1}{\rho^2} (d'_i d_l F_{ilab cd} e_a^j k_b e_c^j k_d) (d_k d'_m F_{kma' b' c' d'} e_{a'}^j k_{b'} e_{c'}^j k_{d'}) \times \frac{N_j(N_j + 1)}{\omega_{\vec{k},j}^2} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{2\Gamma_{\vec{k},j}}{(\Omega - \vec{Q} \cdot \vec{v}_{\vec{k},j})^2 + 4\Gamma_{\vec{k},j}^2}, \quad (\text{IV.58})$$

$$S^{op}(\vec{Q}, \Omega) = \frac{\pi^2}{\lambda_L^4} \frac{\hbar^2}{2\mathcal{V}^2} \sum_j \int_{BZ} \frac{\Lambda^2}{(4\pi)^2} (d'_i d_l M_{ilab} e_a^j e_b^j) (d_k d'_m M_{kma' b'} e_{a'}^j e_{b'}^j) \times \frac{N_j(N_j + 1)}{\omega_{\vec{k},j}^2} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{2\Gamma_{\vec{k},j}}{(\Omega - \vec{Q} \cdot \vec{v}_{\vec{k},j})^2 + 4\Gamma_{\vec{k},j}^2}. \quad (\text{IV.59})$$

Malheureusement, nous ne connaissons pas les composantes des tenseurs $\hat{F}$ et $\hat{M}$, bien qu'en symétrie cubique nous puissions poser pour le tenseur électro-optique quadratique :

$$M_{lmst} = M_{12}\delta_{lm}\delta_{st} + \frac{M_{44}}{2}(\delta_{ls}\delta_{mt} + \delta_{lt}\delta_{ms}) + M_a\delta_{lm}\delta_{ms}\delta_{st}, \text{ avec } M_a = M_{11} - M_{12} - M_{44} \quad (\text{IV.60})$$

Les différentes composantes de ces tenseurs sont de l'ordre de 1, et la présence du produit scalaire $\vec{d} \cdot \vec{d}'$ dans IV.33 et IV.58 montre que le spectre d'ordre deux sera essentiellement observable en lumière polarisée VV.

Une première approximation pour évaluer les intégrales IV.58 est de considérer ces tenseurs comme isotropes, égaux à 1, en lumière polarisée VV ($\vec{d} = \vec{d}'$). Leurs expressions conduisent alors à :

$$S^{ac}(\vec{Q}, \Omega) = \frac{\pi^2}{\lambda_L^4} \frac{\pi \hbar^2}{2\mathcal{V}^2} \sum_j \int_{BZ} \frac{k^4}{\rho^2} \frac{N_j(N_j + 1)}{\omega_{\vec{k},j}^2} \times \frac{2\Gamma_{\vec{k},j}}{(\Omega - \vec{Q} \cdot \vec{v}_{\vec{k},j})^2 + 4\Gamma_{\vec{k},j}^2} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}, \quad (\text{IV.61})$$

$$S^{op}(\vec{Q}, \Omega) = \frac{\pi^2}{\lambda_L^4} \frac{\pi \hbar^2}{2\mathcal{V}^2} \sum_j \int_{BZ} \frac{\Lambda^2}{(4\pi)^2} \frac{N_j(N_j + 1)}{\omega_{\vec{k},j}^2} \times \frac{2\Gamma_{\vec{k},j}}{(\Omega - \vec{Q} \cdot \vec{v}_{\vec{k},j})^2 + 4\Gamma_{\vec{k},j}^2} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (\text{IV.62})$$

Comme dans le cas du calcul des amortissements, nous travaillons avec un espace réciproque $(\vec{k}, \omega)$ discrétisé, de côté $2n = 140$ points, dans lequel les nappes de dispersion des cinq modes les plus bas en énergie sont paramétrisées par la méthode de Vaks (voir III.9). Le choix de cette grille de discrétisation permet d'assurer une bonne statistique²⁰ quant au nombre de processus contribuant significativement aux sommes ci-dessus, avec un temps de calcul et une taille de stockage raisonnable. Les énergies ω_k sont ainsi connues sur la partie centrale de la zone de Brillouin, ce qui permet le calcul du facteur de population N . La vitesse de groupe v_{kj} des modes est calculée en prenant le gradient des nappes d'énergies. Les amortissements normaux Γ_{kj} sont aussi disponibles, bien que sous estimés par notre calcul (section IV.1). Pour cette raison, un amortissement inhomogène est ajouté sur l'ensemble de la zone de Brillouin d'après les valeurs minimales mesurées par diffusion neutronique, hyper-Raman (modes optiques, $\Gamma_{inh,op}^{10K} \sim 24$ GHz) ou Brillouin (modes acoustiques, $\Gamma_{inh,ac}^{10K} \sim 0.2$ GHz). L'anisotropie de Γ_{TO} est donc particulièrement atténuée.

Voyons comment se déroule le calcul. On cherche tout d'abord pour une énergie de diffusion Ω , les modes acoustiques ou optiques j dans la zone de Brillouin tels que $|\vec{k}| < 0.3$ rlu, et l'on calcule leur réponse Y (eq. IV.51). Les phonons dont la *pente locale* des nappes de dispersion (leur vitesse de groupe) projetée sur la direction de rétrodiffusion est égale à la vitesse Brillouin Ω/Q auront un poids important dans le calcul. Les zones peu courbées des nappes de dispersion pourront mener à des contributions non négligeables. Si leur gradient local est faible, cela donnera un pic pour des énergies 'Brillouin' faibles. Suivant l'amortissement des phonons mis en jeu, on obtiendra alors un pic étroit et marqué, ou une contribution large, presque centrale. Les amortissements inférieurs au pas de calcul sont ajusté à la valeur de ce pas (de l'ordre de 0.6 GHz).

Le programme de calcul, sous *Matlab*®[®], a été testé (voir figure IV.11) pour les nappes acoustiques et optiques de 'cristaux' modèles de KTaO_3 isotropes ($\lambda = \Omega_0^2 = 6$ meV, $S_t = 4860$, $A_t = 1836$, $V_t = 2657$, $S_a = V_a = 0$ en $(\text{meV/rlu})^2$). Avec les branches de dispersion $\omega(k)$ données par l'équation III.11 (page 113), on montre

20. Les calculs avec une grille plus lâche $2n = 70$ génèrent des artéfacts dus à des processus en nombre parfois insuffisant.

IV.3. Diffusion de lumière par différence de deux phonons

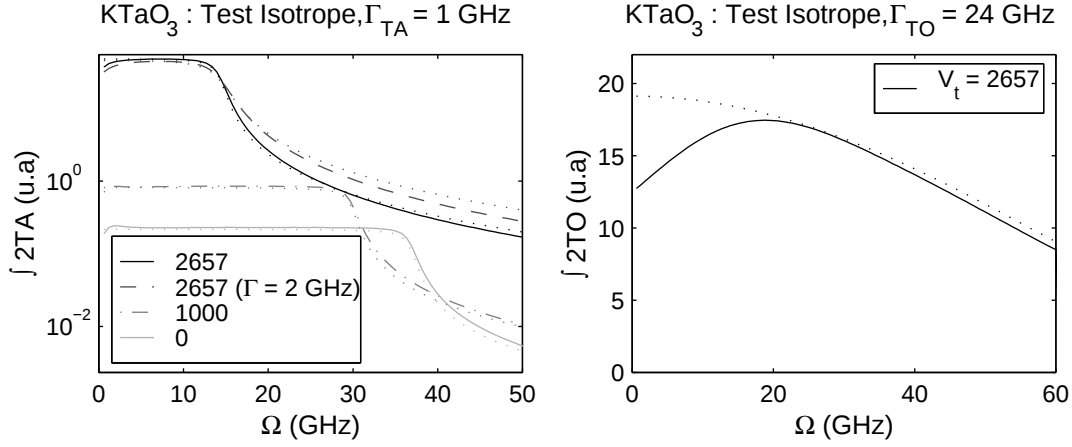


FIG. IV.11 – Spectres calculés de diffusion par différence de deux phonons transverses dans $KTaO_3$ 'isotrope', en rétrodiffusion Brillouin $Q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3} \text{ rlu}$, à 45 K, pour différents couplages V_t (en $(\text{meV/rlu})^2$ dans les légendes). Le spectre analytique attendu est tracé en pointillés. L'amortissement des modes est indiqué.

que le spectre (eq. IV.61 ou IV.62) se ramène à la forme analytique :

$$I(Q, \Omega) \propto \int \frac{k^n}{\omega^2} \frac{N(N+1)}{\omega_o(k)} \left[\arctg \frac{\omega_o(k) + \Omega}{2\Gamma} + \arctg \frac{\omega_o(k) - \Omega}{2\Gamma} \right] dk, \quad (\text{IV.63})$$

où $n = 2$ et 6 pour des branches optiques et acoustiques respectivement, $\omega_o(k) = \frac{\partial \omega}{\partial k} Q$ est la vitesse de groupe, et Γ est l'amortissement des phonons. Dans le cas de modes acoustiques peu amortis, l'accord est bon pour des fréquences supérieures à environ 5 GHz. La forme des spectres est un créneau, dont la fréquence de coupure varie avec le couplage V_t . L'intensité est aussi fortement accrue avec le couplage (plus d'un facteur 100 par rapport au spectre sans couplage). Par contre, pour les modes optiques, de fort amortissement, le domaine de validité en fréquence est $\Omega \gtrsim \Gamma$ (écart d'environ 30 % pour $\omega = 0$). Les spectres sont plutôt du type 'pic central large'.

Dans le cas de vallées acoustiques quadratiques $\omega^2(k) = c_{//}^2 k_{//}^2 + c_{\perp}^2 k_{\perp}^2$ (formule III.8, page 101), la résolution analytique de IV.61 conduit à l'expression :

$$I(Q, \Omega) \propto \frac{1}{c_{\perp}^2 Q} \left[1 + \left(\frac{\Omega}{\omega_o} \right)^2 \left(\frac{c_{\perp}^2}{c_{//}^2} - 1 \right) \right]^2 \int N(N+1) \omega^4 d\omega, \quad (\text{IV.64})$$

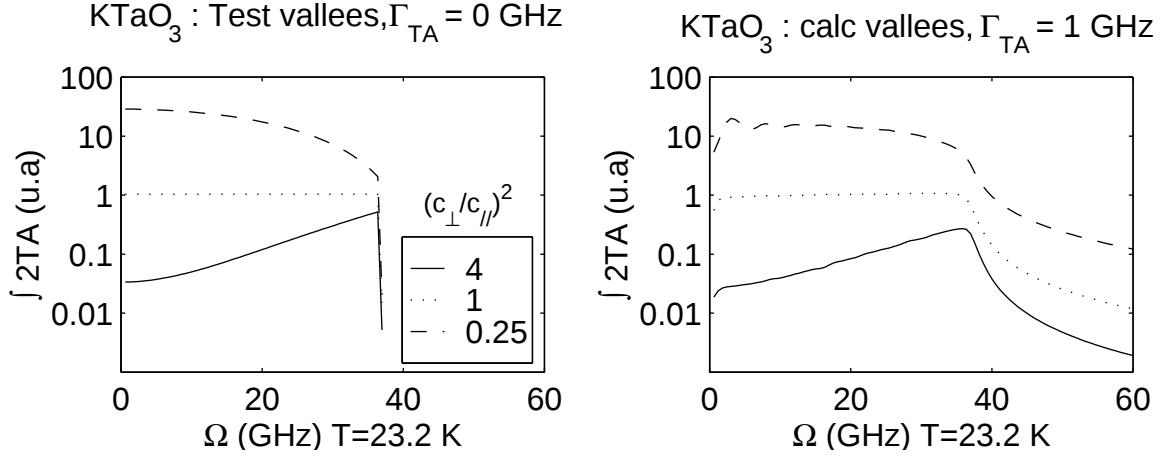


FIG. IV.12 – Spectres analytiques (à gauche, IV.64) et calculé (à droite, IV.61) de diffusion par différence de deux phonons transverses acoustiques dans KTaO_3 , en rétrodiffusion Brillouin $Q_{180^\circ}^{\text{Brill}} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu, à 23 K, pour des nappes quadratiques. Les valeurs de $\frac{c_\perp^2}{c_\parallel^2}$ utilisées sont indiquées dans la légende.

où $\omega_o = c_\parallel/Q$. La figure IV.12 présente les spectres attendus, pour différentes valeurs de $\frac{c_\perp^2}{c_\parallel^2}$ et $c_\parallel^2 = A_t$. Les spectres prédits et calculés font apparaître un doublet à la fréquence de coupure ω_o dans le cas de vallées ($\frac{c_\perp^2}{c_\parallel^2} > 1$), et un pic central large dans le cas de crêtes ($\frac{c_\perp^2}{c_\parallel^2} < 1$). Le spectre isotrope ($\frac{c_\perp^2}{c_\parallel^2} = 1$) est un créneau, comme nous l'avons déjà remarqué.

Les intégrales IV.61 et IV.62 ont été évaluées numériquement dans le cas tenseurs $\hat{F}$ et $\hat{M}$ isotropes à partir des nappes de phonons de la paramétrisation de Vaks. Les calculs donnent les spectres bruts, sans multiplication par les constantes $\hat{F}/\rho^2$ et $\hat{M}\Lambda^2/(4\pi)^2$ propres aux spectres acoustiques ou optiques. On ne peut donc pas comparer directement leurs intensités.

Nous présentons sur les figures IV.13 à IV.15 les spectres calculés avec les nappes de phonons paramétrées de KTaO_3 pur, en fonction de la température et de la direction du vecteur d'onde Brillouin en rétrodiffusion à $|\vec{Q}| = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu, pour les modes acoustiques transverses et longitudinaux, ainsi que pour les modes optiques. Les parties en pointillés, à basse fréquence, représentent les zones en dehors

IV.3. Diffusion de lumière par différence de deux phonons

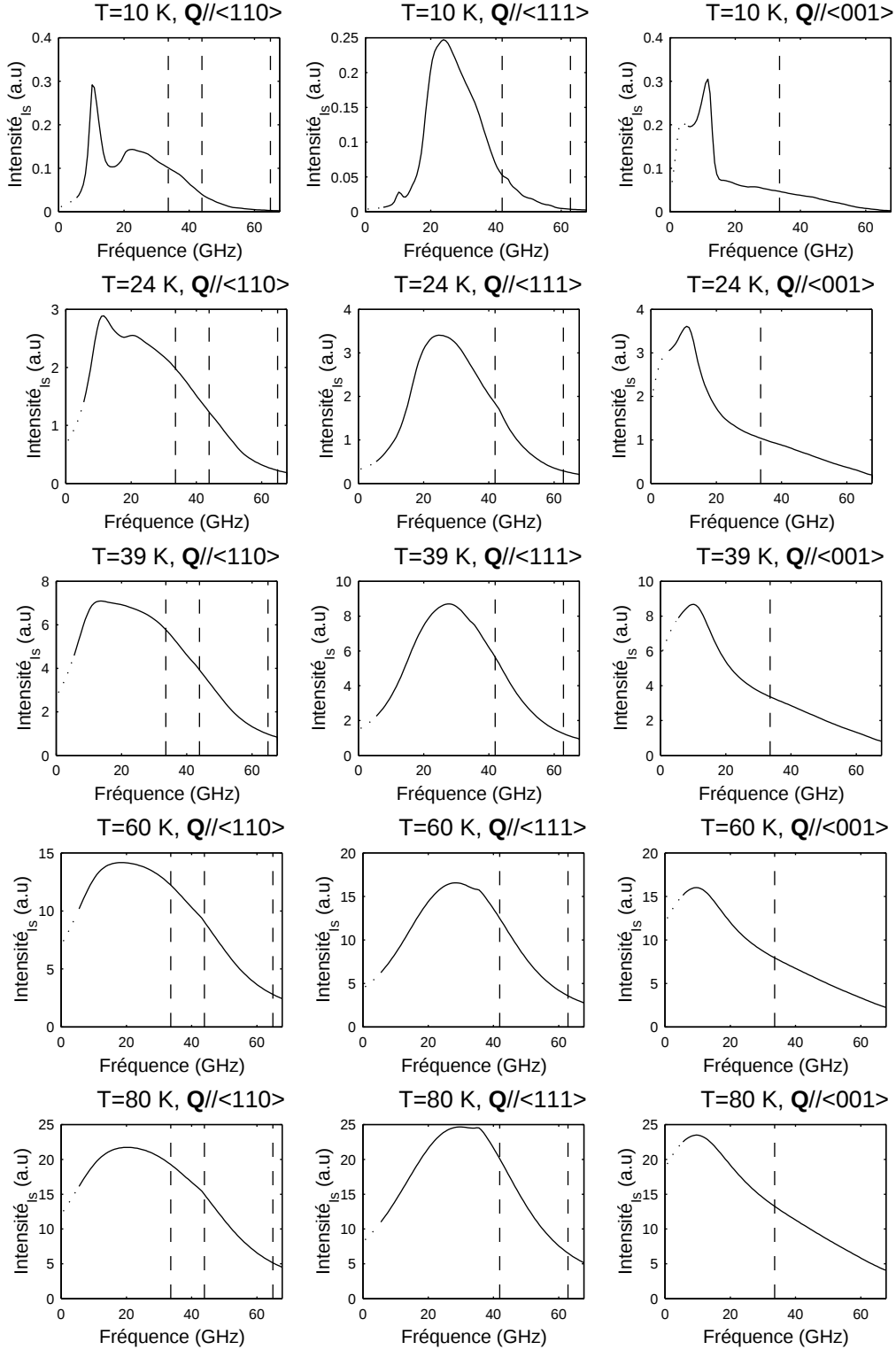


FIG. IV.13 – Spectres de rétrodiffusion Brillouin par différence de deux phonons TA calculés pour $Q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu (tenseur F isotrope). Les fréquences approximatives des phonons LA et TA sont indiquées (- -).

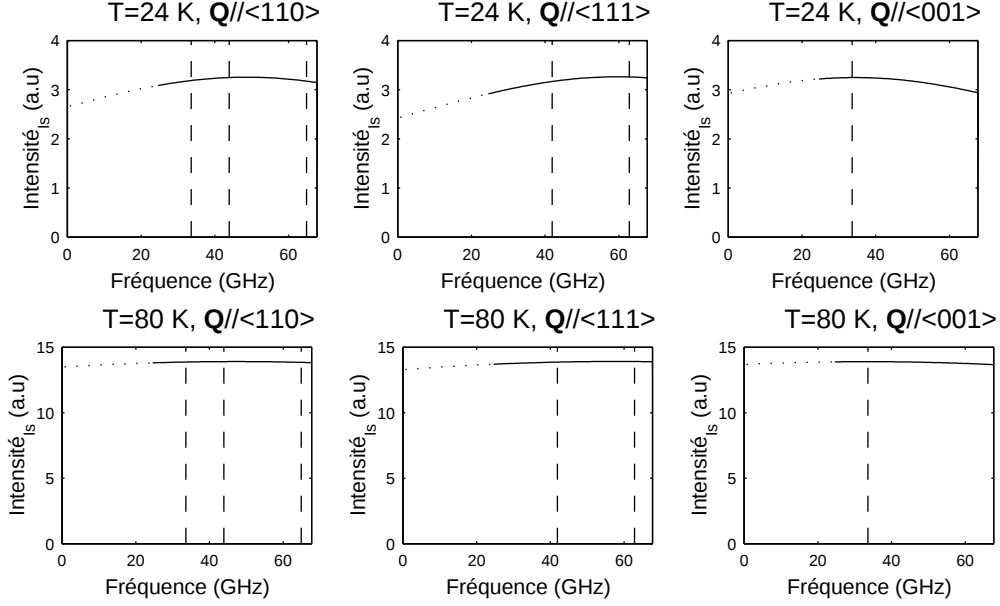


FIG. IV.14 – Spectres de rétrodiffusion Brillouin par différence de deux phonons TO calculés pour $q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu (tenseur M isotrope). Les fréquences approximatives des phonons LA et TA sont indiquées (- -).

du domaine de validité (voir page 165).

Spectres transverses acoustiques

Le premier résultat frappant est l'existence d'un pic fin vers 10 GHz sur les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ à basse température pour les spectres de diffusion par différence de deux phonons TA. Ce pic s'élargit naturellement, en même temps que les phonons, lorsque T augmente. Il devient finalement sur-amorti au dessus de 40 K ($\Gamma > \omega$), et se présente alors plutôt comme un fond large quasi-élastique (*i.e.* un pic central). Sur l'axe $\langle 110 \rangle$, une contribution devient importante à partir de 24 K, pour des fréquences de l'ordre de 30-35 GHz. Enfin, sur l'axe $\langle 111 \rangle$, une structure complexe large se déplace tout d'abord en fréquence de 20 GHz à environ 40 GHz, et reste bien visible au dessus d'un fond large. On comparera ces spectres calculés (figure IV.13) avec ceux pages 80, 82 et 89 à 91.

L'intensité intégrée, tracée sur la figure IV.16, croît initialement en T^2 (du fait des termes $N(N+1)$ dans les intégrales), puis fléchit vers une loi en T^γ où $1 < \gamma < 2$.

IV.3. Diffusion de lumière par différence de deux phonons

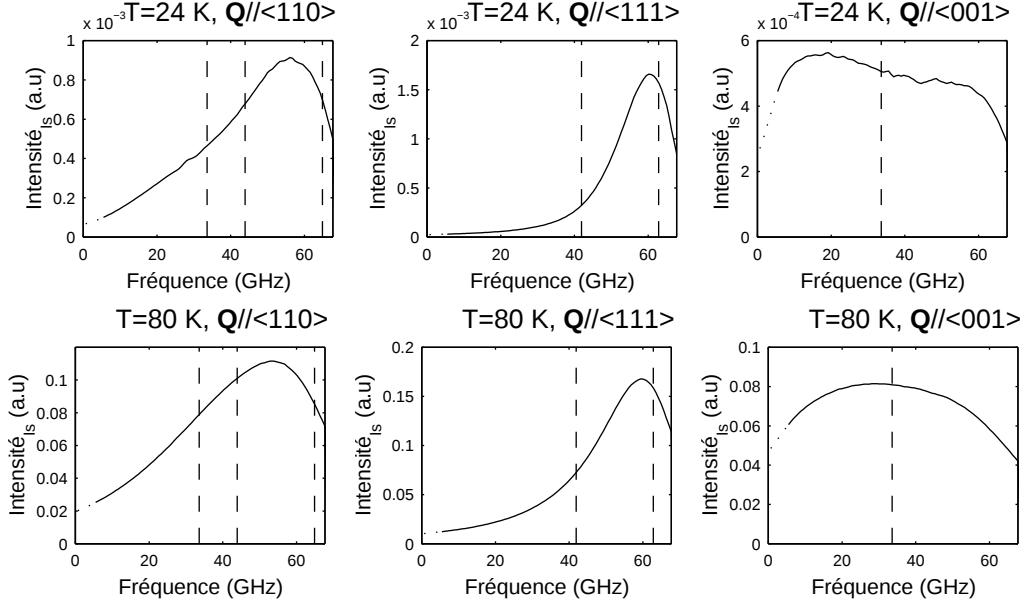


FIG. IV.15 – Spectres de rétrodiffusion Brillouin par différence de deux phonons LA calculés pour $q_{180^\circ}^{\text{Brill}} = 3.55 \cdot 10^{-3} \text{ rlu}$ (tenseur F isotrope). Les fréquences approximatives des phonons LA et TA sont indiquées (- -).

Cela doit être rapproché des intensités du doublet basse fréquence (DB, en T^2 en dessous de 30 K) et du pic central large (en T au dessus de 30 K).

Spectres longitudinaux acoustiques

Les spectres de diffusion au second ordre à partir de phonons LA peuvent être comparés en intensité aux spectres pour les TA. Leur intensité est au moins 30 fois plus faible (comparer les amplitudes sur les figures IV.13 et IV.15), pour toutes les températures et les directions de propagation : nous pouvons les négliger.

Spectres transverses optiques

Du fait des largeurs importantes des modes TO, les contributions sont très larges. Elles pourront éventuellement participer au pic central large observé sur les spectres de diffusion Brillouin expérimentaux. Nous rappelons ici que le facteur Λ^2 n'a pas été inclus dans ces calculs.

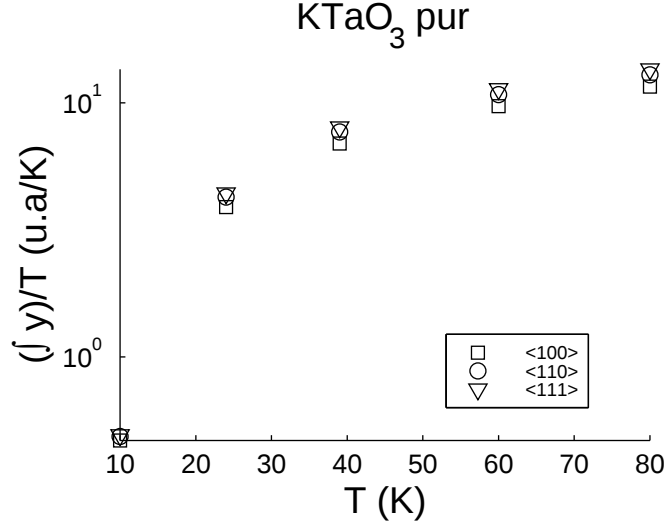


FIG. IV.16 – *Intensité intégrée du spectre calculé de diffusion de la lumière par différence de deux phonons TA en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de la température et de la direction. A comparer avec les graphes II.27 et II.36, pages 82 et 91.*

IV.3.5 Validité du calcul...

Vu le nombre d'hypothèses et d'approximations faites lors du calcul (nappes paramétrées, amortissements sous estimés, termes négligés, ...), on peut considérer que les spectres obtenus ne sont qu'indicatifs, et constater un accord pour certaines des contributions ci-dessus, soit en particulier les doublets, et les formes larges pouvant prendre part au pic central. Globalement, ces estimations montrent que les spectres de diffusion par processus de différence de deux phonons acoustiques sont complexes, et peuvent expliquer les résultats expérimentaux de spectroscopie Brillouin.

Notons que la description des nappes de dispersion à un ordre plus élevé que celui du développement de Vaks rendrait compte des pentes extrêmement faibles des modes acoustiques au delà de vecteurs d'onde de 0.3 rlu. Ces zones peu courbées, de vitesse de groupe faible, et d'amortissement faibles dans les fonds de vallées énergétiques mais important en dehors, contribueront probablement aussi au spectre à l'ordre deux, sous la forme de raies centrées sur de faibles énergies (moins de 10

GHz?), avec une distribution large d'amortissements, *i.e.* un pic central large.

La paramétrisation effectuée à la section III.9 montre que :

- Sur les axes C_4 , les nappes des deux phonons transverses acoustiques dégénérés présentent des vallées marquées.
- C'est aussi le cas sur les axes C_2 pour l'un des phonons TA, l'autre dispersion étant plutôt du type 'crête'.
- Enfin, sur les axes C_3 , les deux nappes de dispersion TA sont du type 'crête'.

D'après les formules analytiques et les calculs ci-dessus, il est possible d'obtenir sur les spectres de diffusion par différence de deux phonons dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, des doublets, pour des fréquences ω_o correspondant aux vitesses de groupe de zones peu courbées, au voisinage du centre de zone, dans les vallées. Le couplage TA-TO aura pour effet de diminuer cette fréquence de coupure. Cela pourrait donc rendre compte des observations du doublet 'DB' en diffusion Brillouin (page 85).

En ce qui concerne les crêtes acoustiques sur les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (dégénéré), des formes larges, du type pic central, sont calculée, ce qui expliquerait là encore les observations expérimentales du doublet 'DBL' et du pic central large 'PC' (pages 79 et 85).

Enfin, les contributions optiques aux spectres auront la forme d'un pic central large. D'après les formules IV.61 et IV.62, le rapport des intensités intégrés optiques et acoustiques devrait être de l'ordre de :

$$\frac{\Lambda^2 \langle \hat{F} \rangle}{(4\pi)^2} \frac{\rho^2}{\langle \hat{M} \rangle}, \quad (\text{IV.65})$$

où le symbole $\langle \dots \rangle$ représente une valeur moyenne pour les tenseurs. Dans KTaO_3 , ce rapport est normalement très grand (plus de 10^3). La contribution acoustique devrait donc être négligeable en comparaison du pic central large optique. Cependant, il faut souligner que l'amortissement du mode mou, relativement grand, aura tendance à 'écraser' la contribution optique, tandis que le spectre d'origine acoustique sera exalté par le couplage (voir ci-dessus), et rassemblé sous la forme de raies plus fines (les amortissements acoustiques sont faibles dans les vallées)

Enfin, le calcul effectué représente *l'un des termes* de diffusion apparaissant dans la fonction de Green totale IV.42. Dans le cas où l'on ne prend que des tenseurs isotropes dans l'expression de la fluctuation de constante diélectrique, il est possible de montrer que les autres termes se comportent également en $\int \frac{k^4}{\omega^2} N(N+1) \text{Im } Y$ pour les processus à deux phonons acoustiques, et en $\int \frac{1}{\omega^2} N(N+1) \text{Im } Y$ pour les processus à deux phonons optiques. On peut donc s'attendre à des contributions spectrales additionnelles de même type, ce qui modifierait les intensités, mais pas la forme générale des spectres.

IV.4 Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons évalué numériquement, dans KTaO_3 pur, les amortissements normaux des cinq phonons de plus basses énergies dans la partie centrale de la zone de Brillouin, à partir de la paramétrisation exposée au chapitre précédent. Comme pour les nappes de dispersion, une forte anisotropie directionnelle est obtenue. Ce calcul a ensuite été mis à profit pour estimer la vitesse du second son au centre de zone dans le cas où il se propagerait effectivement. La vitesse obtenue à 10 K est en parfait accord avec les mesures expérimentales, dans la mesure où l'on considère le doublet comme étant la signature de cette excitation collective. Cependant, son intensité relative à celles des phonons LA est anormalement importante, et la présence du deuxième doublet (DBL) est peu compatible avec l'hypothèse du second son. Enfin, l'absence de ce doublet sur $\langle 111 \rangle$ est difficile à expliquer autrement que par une extinction 'accidentelle' due à un comportement thermique anormal des constantes physiques de KTaO_3 .

Enfin, un calcul qualitatif de la forme des spectres de diffusion au second ordre dans KTaO_3 pur montre qu'il est possible de rendre compte, en ce qui concerne leurs caractéristiques principales, des doublets et du pic central large observé en diffusion de la lumière. En particulier, la diffusion par différence de deux phonons à partir des vallées énergétiques des nappes de dispersion donne des pics fins à des fréquences de l'ordre de 10 GHz dans KTaO_3 , tandis que les crêtes engendrent des formes plus larges, voire des pics centraux, avec des fréquences typiques plus importantes.

Conclusion

Notre vie est un voyage
Dans l'hiver et dans la Nuit,
Nous cherchons notre passage
Dans le ciel où rien ne luit.

Chanson des Gardes Suisses (1793)
Voyage au bout de la nuit, L.F. Céline (1952).

Nous avons étudié au cours de ce travail des cristaux de KTaO_3 pur et dopé, à basse température, par différentes méthodes spectroscopiques. Ces résultats expérimentaux ont ensuite pu être comparés à quelques estimations numériques d'après des modèles d'interactions multiphonons (amortissements, second son, fluctuations de densité phonons).

En rétrodiffusion Brillouin, nous avons confirmé la présence du 'doublet' (DB à 10 GHz) observé en dessous de 25 K durant le travail doctoral de B. Hehlen sur les axes de symétrie 2 et 4. Nous avons montré qu'il n'est pas présent sur les spectres dans la direction $\langle 111 \rangle$. Une composante supplémentaire à plus haute fréquence (DBL à 30-40 GHz) a également été mesurée sur les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ au dessus de 30 K. Le pic central (PC) a été caractérisé en intensité et largeur sur ces trois axes de haute symétrie de 7 à 300 K. Si les comportements sur les axes C_2 et C_4 sont comparables, il en est autrement sur l'axe C_3 , pour lequel il existe un changement de régime en dessous de 100 K. Excepté sur l'axe $\langle 100 \rangle$, ce pic central large est fortement couplé avec les phonons acoustiques, et ce, même à température ambiante.

Conclusion

Enfin, l'ajout d'impuretés sodium en concentration contrôlée montre que, pour les dopages faibles, le pic central et le doublet sont peu affectés sur les axes C_4 . Pour les forts dopages (au delà de 12 % at.), une transition ferroélectrique est clairement identifiée, en accord avec la littérature. Le minimum de largeur du pic central est alors d'environ 20 GHz. L'origine des composantes PC, DB et DBL ne semble pas reliée au mode optique mou, stable en énergie en dessous de 10 K.

Les phonons acoustiques ne semblent pas présenter d'anomalies très marquées, en rétrodiffusion Brillouin, dans les trois directions de propagation, dans KTaO_3 pur à basse température. Cependant, des comportements singuliers²¹ en température ont été mesuré sur les constantes élastiques, pour des températures comprises entre 15 et 40 K. Le dopage progressif des cristaux montre un ramollissement des modes sur les axes de symétrie 4, jusqu'à la transition ferroélectrique.

En spectroscopie neutronique, nous avons mesuré les branches de dispersion de deux phonons acoustiques et du mode mou dans les trois directions de propagation de plus haute symétrie. Ces mesures ont permis une paramétrisation anisotrope des nappes dans la partie centrale de la zone de Brillouin. Aucune anomalie significative n'a pu être mise en évidence.

A partir des branches de dispersion paramétrées, nous avons calculé numériquement l'amortissement anisotrope des phonons de plus basses énergies. Un accord raisonnable²² est trouvé avec les (quelques) valeurs expérimentales dont nous disposons. La vitesse du second son, dans le cas où il pourrait se propager, est estimée par une approche thermodynamique, en bon accord avec la vitesse mesurée du doublet DB 'basse fréquence', que B. Hehlen *et al.* avaient associé à cette excitation. Une analyse qualitative de l'anisotropie de l'intensité de diffusion par le second son est faite, sur la base des mesures Brillouin, qui peut difficilement²³ expliquer l'absence de doublet observé sur l'axe $\langle 111 \rangle$. Enfin, une étude analytique du spectre de diffusion par différence de deux phonons dans des cas simples montre qu'il est possible d'obtenir des doublets ou des pic centraux larges, suivant la forme locale des nappes de dispersion. Un calcul du spectre de diffusion Brillouin au second ordre (diffusion par les différences de deux phonons) est réalisé en fonction de la

21. à vérifier

22. nos résultats sont sous-évalués

23. sauf concours de circonstances exceptionnel, voir page 150.

température, des modes et de la direction de propagation. L'exploitation de ces spectres complexes montre un accord raisonnable avec les composantes Brillouin observées expérimentalement, en particulier les doublets. Notons que des spectres de diffusion par les processus de différence de deux phonons calculés avec les nappes de phonons de SrTiO_3 paramétrisées (avec les constantes données par Vaks), dans l'approximation d'une maille cubique, montrent un pic fin à basse température sur l'axe $\langle 100 \rangle$ pour des énergies de l'ordre de 27 GHz, *i.e.* la fréquence du 'doublet' mesuré également en diffusion Brillouin, et attribué au second son... Le couplage entre les phonons et les composantes Brillouin DB, DBL et PC rentre aussi dans le cadre de la théorie de la diffusion de la lumière par les fluctuations de densité de phonons.

Second son et différence de deux phonons : le même processus

L'hypothèse du second son, pour expliquer l'origine du doublet basse fréquence (DB), est en bon accord en ce qui concerne la vitesse à basse température. Sur un spectre, le second son doit apparaître sous la forme d'un doublet, qui n'est pas observé pour les propagations selon les axes C_3 .

La diffusion par les fluctuations de densité de phonon peut rendre compte du couplage distordant les raies de phonons, et surtout produit des spectres dont la forme peut s'accorder avec les observations expérimentales de doublets et pic centraux.

Mais ces deux processus peuvent parfaitement se produire simultanément dans le cristal pur, à partir de groupes de phonons distincts, soit thermalisés dans le premier cas, soit peu amortis dans l'autre cas. En effet, le second son est le mode collectif particulier des fluctuations de densités de phonons thermalisés lorsque la quantité de mouvement est conservée.

Le doublet de second son serait donc confondu avec les pics de plus basse fréquence des spectres de diffusion à l'ordre deux pour les phonons transverses acoustiques. Ces mêmes phonons, mais à vecteur d'onde plus grand (peut-être au delà de la limite de validité de notre paramétrisation), ayant une distribution large d'amortissements dans des régions de type 'crêtes' énergétiques' des nappes de dispersion, participeraient par diffusion au second ordre au pic central large, en s'ajoutant à la contribution très large des phonons optiques.

Conclusion

Le dopage progressif des cristaux au sodium modifie peu les nappes énergétiques, ce qui explique la sensibilité relativement faible des doublets et du pic central aux impuretés. La pureté des cristaux de KTaO_3 ne semble donc pas un critère déterminant pour l'observation des excitations issues des fluctuations de densité de phonons (second son et différence de 2 phonons).

Perspectives

D'après nos estimations et celles de Gurevich et Tagantsev [183], le second son existe probablement dans KTaO_3 et SrTiO_3 . Cependant, dans ces matériaux, le spectre Brillouin au second ordre par couplage direct des fluctuations de densité de phonon à la lumière est très intense (voir Wehner et Klein [153]), et se superpose à l'excitation collective, la rendant difficile à identifier.

Nous avons vu que le second son, en général, ne peut se propager qu'avec des énergies extrêmement faibles (de l'ordre de 10 à 20 MHz dans NaF), qui ne peuvent être observées normalement en spectroscopie Brillouin que par diffusion vers l'avant. Les amortissements normaux étant exaltés par la présence à basse énergie du mode mou dans KTaO_3 , la géométrie nécessaire à l'observation du second son autorise des angles plus grands. Cependant, le couplage important de la lumière avec les processus de diffusion par différence de deux phonons masque l'excitation second son, rendant probablement son observation directe impossible par diffusion de la lumière.

L'autre méthode de détection du second son est classiquement l'analyse d'impulsions de chaleur. Ce type d'expériences a déjà été réalisé dans KTaO_3 [115–117], sans grand succès. D'autres essais sont peut être souhaitables, par impulsions ultra-courtes²⁴ sur de fines lamelles cristallines.

En ce qui concerne les calculs numériques, l'extension de la paramétrisation afin de tenir compte d'un plus grand nombre de phonons est envisageable si l'on utilise le modèle de Migoni [32]. L'effet sur le calcul des amortissements sera probablement faible. Par contre, des modifications sont possibles en ce qui concerne le spectre du deuxième ordre. Enfin, il est aussi possible de resserrer la discrétisation, ce qui se traduit malheureusement par une augmentation très rapide du temps de calcul.

²⁴. vu la vitesse importante estimée du second son.

Conclusion

Finalement, malgré tous nos efforts, le tantalate de potassium recèle encore bien des mystères (et c'est tant mieux) !!

Annexes

A.1 Notations, constantes et paramètres

TAB. A.1 – Constantes physiques dans $KTaO_3$ pur (cubique) (1).

Constante	Valeur	Signification	Référence(s)
ϵ_0 (4 K)	~ 4200	Constante diélectrique statique	[82, 109]
ρ	6967 kg/m^3	Densité	[190]
a	$3.983 \text{ \AA}$	Paramètre de maille à 10 K	[65]
n	$2.29(4) \pm 0.02$	indice optique à 514 nm et 10 K	[190]
T_s	27.1 K	Température de passage classique/quantique	[90]
T_c	12.9 K	Température de Curie-Weiss, extrapolée	[90]
C	$5.58 \times 10^4 \text{ K}$	Constante de Curie-Weiss	[90]
Θ_D	326 K	Température de Debye	[109]
Q_{11}	$9.69 \pm 0.7 \cdot 10^{-13}$	Electrostriction (cgs) à 4.2 K	[22, 190]
Q_{12}	$-2.55 \pm 0.2 \cdot 10^{-13}$		
Q_{44}	$3.3 \pm 2.6 \cdot 10^{-13}$		
C_{11}	$4.344 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$	Constantes élastiques (notation de Voigt) $T < 80 \text{ K}$	Tab. II.3 page 69
C_{12}	$1.027 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$		
C_{44}	$9.897 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$		
g_{11}	3.69(0)	$(C_{11}Q_{11} + 2C_{12}Q_{12}).4\pi c^2 \epsilon_{vide}$	[22] et section IV.1.1
g_{12}	-0.37(5)	$(C_{11}Q_{12} + 2C_{12}(Q_{11} + Q_{12})).4\pi c^2 \epsilon_{vide}$	
g_{44}	0.32(7)	$(C_{44}Q_{44}).4\pi c^2 \epsilon_{vide}$	

TAB. A.2 – Constantes de la paramétrisation de Vaks dans $KTaO_3$ pur (cubique) (2).

Constante	Valeur	Signification	Référence(s)
$\sqrt{\lambda} = \Omega_0$	2.5 meV	Mode ferroélectrique mou (TO), $\vec{q}=0$, $T < 10$ K	Ref. [169] et Tab. III.2 page 122
S_t	4828	Pente quadratique des modes TO (meV/rлу) ²	
A_t	1553	Pente linéaire des modes TA (meV/rлу) ²	
A_l	4552	Pente linéaire du mode LA (meV/rлу) ²	
V_t	2451	Couplage isotrope en q^2 TA-TO (meV/rлу) ²	
S_a	8956	Anisotropie des modes TO (meV/rлу) ²	
A_a	2265	Anisotropie des modes acoustiques (meV/rлу) ²	
V_a	-3087	Couplage anisotrope TA-TO (meV/rлу) ²	

TAB. A.3 – Quelques valeurs et relations utiles :

$$1 \text{ meV} = 241.80 \text{ GHz} = 8.0655 \text{ cm}^{-1} = 11.604 \text{ K}$$

$$\epsilon_{vide} = 10^7 / 4\pi c^2 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$$

$$\hbar = 1.054610^{-34} \text{ J.s}$$

$$c = 2.997925 \text{ m/s (fixe)}$$

$\xi = q \cdot a / (2\pi)$ en unité de réseau réduit (*reduced lattice unit* ou rлу), q en $\text{\AA}^{-1}$, a en $\text{\AA}$. ξ varie de 0 à 0.5 sur un axe $\langle 100 \rangle$ dans une maille cubique.

Notation de Voigt : $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$ et $23 \rightarrow 4$.

A.2 Fonctions utilisées

On utilisera dans ces fonctions les grandeurs suivantes :

I	Intensité
Γ	amortissement de l'excitation (demi-largeur)
ω_0	énergie de l'excitation
$n = 1 / (1 - \exp(\hbar\omega / k_B T))$	facteur de population pour les phonons ($\omega > 0$ pour les processus anti-Stokes)

Notons qu'à haute température, l'approximation de Planck est $n \sim \frac{k_B T}{\hbar\omega}$.

A.2.1 Lorentzienne

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{Ik_B T}{\pi} \frac{\Gamma(q)}{(\omega - \omega_0(q))^2 + \Gamma(q)^2} \quad (\text{A.1})$$

Le maximum pour $\omega = \omega_0$ est $S = I\hbar/\pi\Gamma$. Son aire totale est $\int S d\omega = Ik_B T$ pour $k_B T \gg \hbar\omega$. La susceptibilité associée est, pour $\omega > 0$:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = I \frac{1}{\omega - \omega_0(q) - i\Gamma(q)} \quad (\text{A.2})$$

en prenant $n = k_B T$ dans le théorème de fluctuation dissipation.

A.2.2 Oscillateur harmonique amorti (DHO) ou Fonction de Green

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{I.n(\omega)}{\pi} \frac{\omega\Gamma(q)\omega_0^2(q)}{(\omega^2 - \omega_0^2(q))^2 + (\Gamma(q)\omega)^2} \quad (\text{A.3})$$

Pour $\omega = \omega_0$, $S = I\omega_0/\pi\Gamma$. Γ est ici la largeur *totale* à mi-hauteur. La susceptibilité associée est :

$$\chi(\vec{q}, \omega) = I \frac{\omega_0^2(q)}{\omega_0^2(q) - \omega^2 - i\omega\Gamma(q)} \quad (\text{A.4})$$

Son aire totale est I . On écrit souvent cette fonction sous la forme d'une somme de deux Lorentziennes Stokes et anti-Stokes.

A.3 Courbes 'Brillouin' complémentaires (KTaO₃ dopé Na)

Les figures A.1, A.2 et A.3 complètent les figures II.15, II.9 et II.28, en montrant l'ensemble des mesures effectuées sur les échantillons dopés.

TAB. A.4 – Notations les plus courantes

a	paramètre de maille
$\hat{a}$	opérateur création
A_{ij}	constante de couplage phonon-pic central
A_t, A_a, A_l	paramètres acoustiques de Vaks
BZ	zone de Brillouin
β_{22}	intensité Brillouin d'un mode dans la configuration expérimentale utilisée
C_{ij}	constante élastique
DB, DBL	doublets additionnels Brillouin
$\vec{d}$	polarisation de la lumière
$\delta(\omega)$	fonction de Dirac
$\vec{e}$	polarisation des phonons
E	champ électrique
ϵ	constante diélectrique
ε	déformation
$\hat{F}$	tenseur photo-élastique non linéaire
g_{ij}	coefficients d'électrostriction normalisés
g^t, g^l, g^a	tenseur en symétrie cubiques
G	potentiel de Gibbs ou fonction de Green
Γ	amortissement
γ_i	paramètre de Grüneisen
$\mathcal{H}$	Hamiltonien
I	intensité
$\vec{k}$	vecteur d'onde (en général 'grand')
L_{ij}	vecteur propre d'un mode de vibration
LA	mode de vibration longitudinal acoustique
LO	mode de vibration longitudinal optique
λ_L	longueur d'onde de la lumière
λ	fréquence carrée du mode mou (critique) ou couple $(\vec{q}, j)$ pour un phonon
Λ	interaction Coulombienne
$\hat{M}$	tenseur électro-optique quadratique

TAB. A.5 – Notations les plus courantes (suite)

n	indice optique ou facteur de population
N	facteur de population $1/(1 - \exp(\hbar\omega/k_B T))$
ΔN	propagateur des fluctuations de densité de phonons
$\vec{n}$	vecteur d'onde normé
ω, Ω	énergie (fréquence) des excitations
p_{ij}	constante photo-élastique (ou élasto-optique)
PC	pic central de Lyons et Fleury
P	polarisation électrique
φ_q, ζ_q	coordonnée normale
$\vec{q}$	vecteur d'onde des excitations (souvent 'petit')
$\vec{Q}$	vecteur d'onde neutron (chapitre III)
Q_{ij}	coefficients d'électrostriction
ρ	densité
S	entropie
$S(\vec{q}, \omega)$	spectre des fluctuations, facteur de structure dynamique
S_t, S_a	paramètres optiques de Vaks
σ	contrainte
T	température
TA	mode de vibration transverse acoustique
TO	mode de vibration transverse optique
u, U	déplacement
v, c, w_{II}	vitesse
V, Φ	potentiel d'interaction
V_t, V_a	paramètres de couplage de Vaks
$\mathcal{V}$	volume du cristal
X, x_i, y_i	déplacements 'optiques' de Vaks
χ	susceptibilité diélectrique
ξ	vecteur d'onde réduit
Y	propagateur réduit des fluctuations de densité de phonons
z_i	charge effective

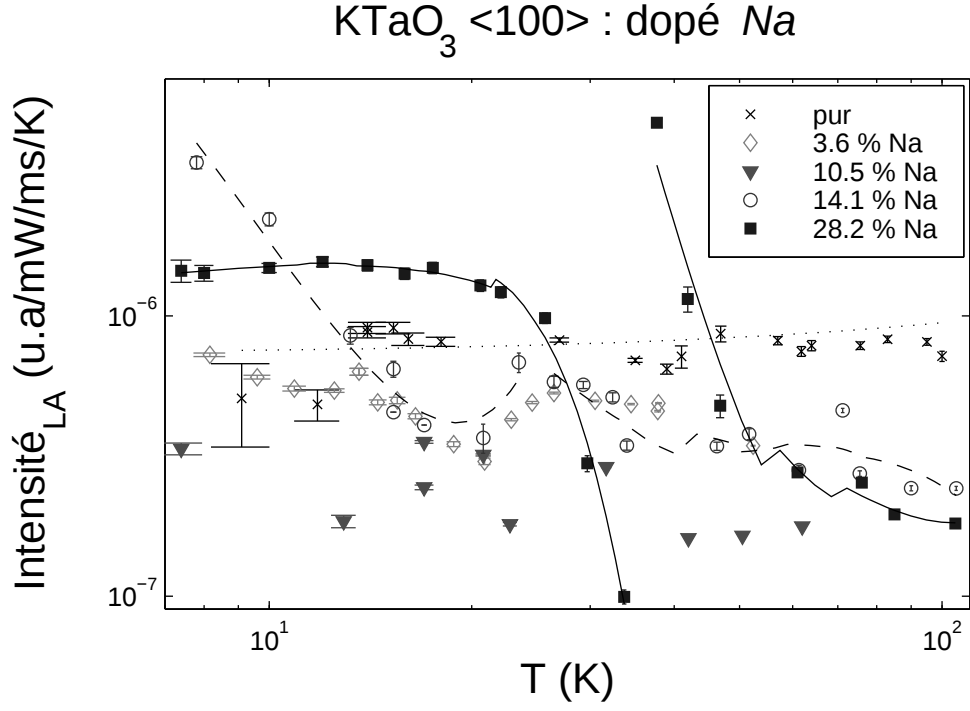


FIG. A.1 – Intensité du mode LA sur $<100>$ dans KTaO_3 pur et dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T .

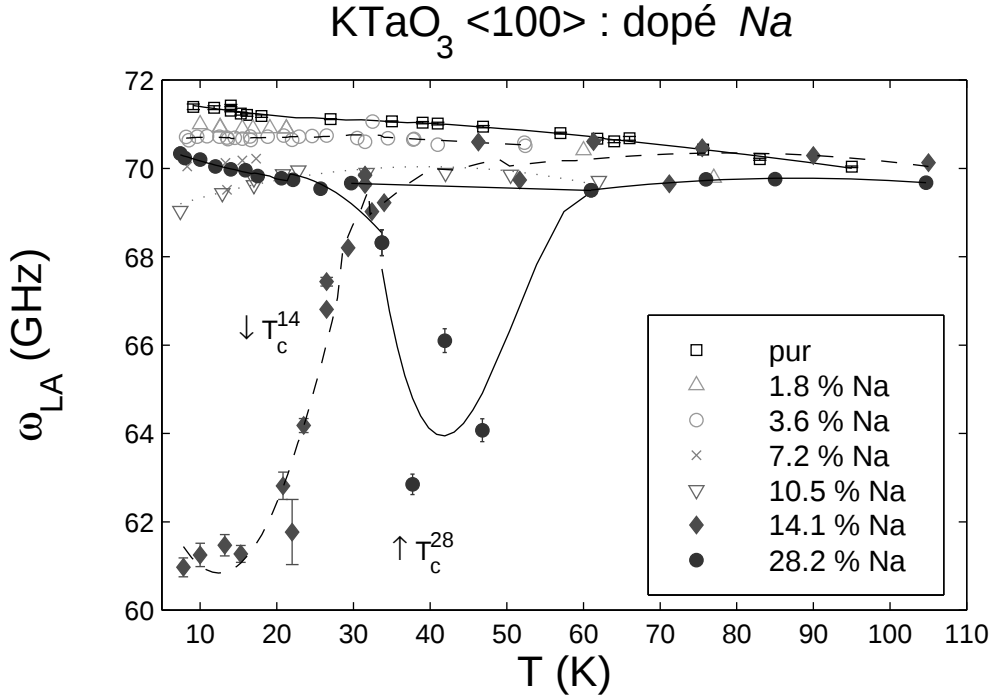


FIG. A.2 – Fréquence du mode LA sur $<100>$ dans KTaO_3 dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T .

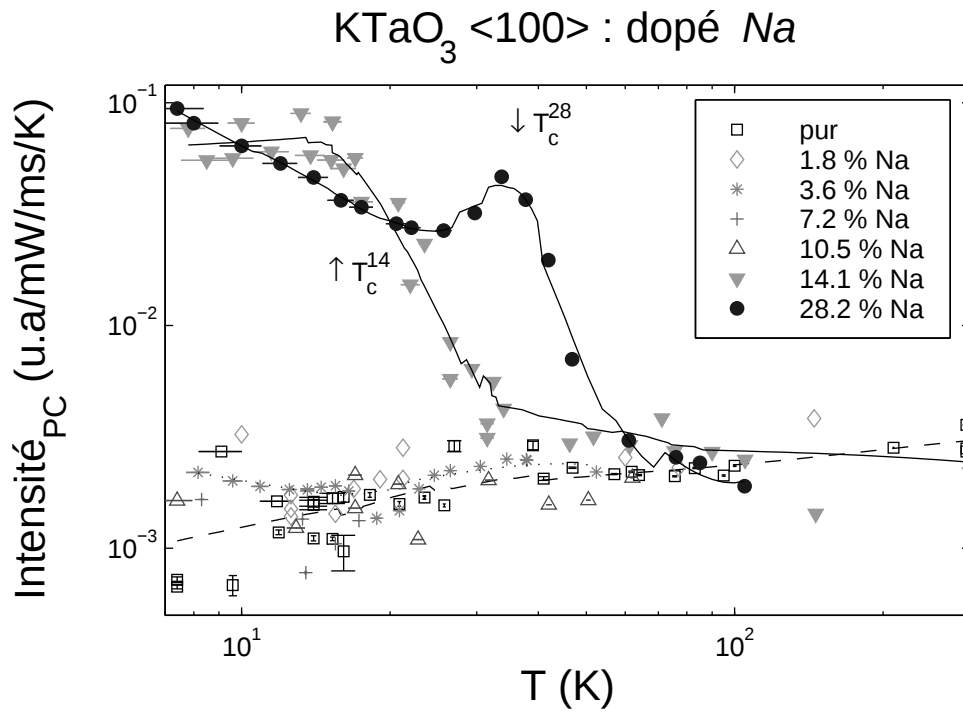


FIG. A.3 – Intensité du pic central sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T .



Bibliographie

- [1] G. Bush, Cond. Mat. News, **1**, 20 (1991).
- [2] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and thermal Physics*, McGraw Hill, New York (1981).
- [3] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1983).
- [4] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Pub. (1976).
- [5] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press (1954).
- [6] B.A. Strukov and A.P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer, Berlin (1998).
- [7] W. Cochran, Adv. Phys. **9**, 387 (1960).
- [8] P. Brüesch, *Phonons : Theory and experiments*, vol. **I** and **III**, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [9] K.A. Müller, Y. Luspín, J.L. Servoin, and F. Gervais, J. Physique **L43**, 537 (1982).
- [10] R. Comes, Thèse de Doctorat, Université d'Orsay (1969).
- A propos de la polarisation**
- [11] A.K.Tagantsev, Phase Transitions **35**, 119 (1991).
- [12] R. Resta, Europhys. Lett. **22**, 133 (1993)
- [13] D. Vanderbilt and R.D. King-Smith, Phys. Rev. B **48**, 4442 (1993)
- [14] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **79**, 3958 (1997)

Bibliographie

- [15] A. Ruini, R. Resta, and S. Baroni, Phys. Rev. B **57**, 5742 (1998)
- Modèles type 'Landau' et champ moyen**
- [16] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique statistique*, Mir (1976).
- [17] E. Salje, *Application of Landau Theory for the analysis of phase transitions in minerals*, Phys. Reports **215**, 49 (1992).
- [18] P. Papon et J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*, ed. Hermann, Paris (1990).
- [19] V.L. Ginzburg, Fiz. Tverd. Tela. **2**, 2031 (1960) [Sov. Phys.-Solid State **2**, 1824 (1960)].
- [20] P.C. Kwok and P.B. Miller, Phys. Rev. B **151**, 387 (1966).
- [21] V.G. Vaks, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **54**, 910 (1968) [Sov. Phys. JETP **27**,486 (1968)].
- [22] H. Uwe and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jap. **38**, 183 (1975).
- [23] H. Uwe and T. Sakudo, Phys. Rev. B **13**, 271 (1976).
- [24] R.A. Cowley and G.J. Coombs, J. Phys. C : Sol. Stat. Phys. **6**, 143 (1973).
- [25] J.C. Slater, Phys. Rev. **78**, 748 (1950).
- [26] J.H. Barrett, Phys. Rev. **86**, 118 (1952).
- [27] H. Thomas, *Structural Phase Transitions and Soft Modes*, ed. par E.J. Samuelsen, E. Anderson and J. Feder (Universitetsforlaget, Oslo 1971).
- [28] T. Schneider and E. Stoll, Phys. Rev. B **13**, 1216 (1976).
- [29] S. Aubry, J. Chem. Phys. **62**, 3217 (1975) et 3392 (1975).; voir aussi Ferroelectrics **12**, 263 (1976).

Modèle de polarisabilité

- [30] R.A. Cowley, Phys. Rev. **134**, A981 (1964).
- [31] R. Migoni, H. Bilz, and D. Bäuerle, Phys. Rev. Lett. **25**, 1155 (1976).
- [32] C.H. Perry, R. Currat, H. Buhay, R.M. Migoni, W.G. Stirling, and J.D. Axe, Phys. Rev. B **39**, 8666 (1989).

Bibliographie

- [33] H. Bilz, G. Benedek, and A. Bussmann-Holder, Phys. Rev. B **35**, 4840 (1987).
- [34] M. Sepiarsky, M.G. Stachiotti, and R.L. Migoni, Phys. Rev. B **56**, 566 (1997) ; Voir aussi *ibid* **52**, 4044 (1995).

Effet quantiques, formule de Barrett

- [35] B.D. Silverman and R.I. Joseph, Phys. Rev. **129**, 2062 (1963).
- [36] K.A. Müller and H. Burkard, Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
- [37] D. Rytz, U.T. Höchli, and H. Bilz, Phys. Rev. B **22**, 359 (1980).
- [38] E. Salje, B. Wruck, and H. Thomas, Z. Phys. B **82**, 399 (1991).
- [39] E. Salje, Phys. Chem. **96**, 1518 (1992).
- [40] R. Oppermann and H. Thomas, Z. Phys. B **22**, 387 (1975).
- [41] T. Schneider, H. Beck, and E. Stoll, Phys. Rev. B **13**, 1123 (1976).
- [42] P. Pfeuty, J. Phys. C : Solid State Phys. **9** 3993 (1976).
- [43] R.A. Cowley and G.J. Coombs, J. Phys. C : Solid State Phys. **6**, 143 (1973).
- [44] J. Dec and W. Kleemann, Sol. Stat. Comm. **106**, 695 (1998).
- [45] E. Tosatti and R. Martoñàk, Sol. Stat. Comm. **92**, 167 (1994).
- [46] M. Kolb, Phys. Rev. Lett. **51**, 1696 (1983).
- [47] E. Pytte and H. Thomas, Phys. Rev. **175**, 610 (1968).
- [48] Y. Yamada, H. Takatera, and D.L. Huber, J. Phys. Soc. Jap. **36**, 641 (1974).

Modèles quantiques et *ab initio*

- [49] R. Martoñàk and E. Tosatti, Phys. Rev. B **49**, 12596 (1994).
- [50] R. Martoñàk and E. Tosatti, Phys. Rev. B **54**, 15714 (1996).
- [51] V.G. Vaks, Pis'ma Zh. Éskp. Teor. Fiz. **67**, 399 (1998) [JETP Lett. **67**, 422 (1998)].
- [52] A. Bussmann-Holder, Phys. Rev. B **56**, 10762 (1998).
- [53] V.S. Vikhnin and S. Kapphan, Fiz. Tverd. Tela **40**, 907 (1998) [Phys. Sol. State **40**, 834 (1998)].

Bibliographie

- [54] D. Vanderbilt, *Proceedings of the Ninth International Meeting on Ferroelectrics (1997)*, J. Kor. Phys. Soc. **32**, S103 (1998). Voir aussi pour les développements récents D. Vanderbilt in *Proceedings of the Fifth Williamsburg Workshop on First-principles Calculations for Ferroelectrics*, ed. par R. Cohen, AIP (1998).
- [55] X. Gonze, Ph. Ghosez, and R.W. Godby, Phys. Rev. B **78**, 294 (1997).
- [56] D.J. Singh, Ferroelectrics **194**, 299 (1997).
- [57] W. Zhong, R.D. King-Smith, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).
- [58] J.D. Axe, Phys. Rev. **157**, 429 (1967).
- [59] D.J. Singh, Phys. Rev. B **53**, 176 (1996).
- [60] C. LaSota, C.-Z. Wang, R. Yu, and H. Krakauer, Ferroelectrics **194**, 109 (1997).
- [61] W. Zhong and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **53**, 5047 (1996).
- [62] R.I. Eglitis, A.V. Postinov, and G. Borstel, Phys. Rev. B **55**, 12976 (1997).
- [63] K.A. Müller, W. Berlinger, and E. Tosatti, Z. Phys. B **84**, 277 (1991).
- [64] K.A. Müller, *The Study of Structural Phase Transitions using Paramagnetic Resonance*, ed. par E.J. Samuelsen, E. Anderson and J. Feder (Universtitetsforlaget, Oslo 1971).

Expériences : structure

- [65] S.R. Andrews, J. Phys. C : Solid State Phys. **18** 1357 (1985).
- [66] K. Hirota, J.P. Hill, S.M. Shapiro, G. Shirane, and Y. Fujii, Phys. Rev. B **52**, 13195 (1995).
- [67] M. Liu, T.R. Finlayson, and T.F. Smith, Phys. Rev. B **55**, 3480 (1997).
- [68] M. Fischer, A. Lahmar, M. Maglione, A. San Miguel, J.P. Itié, A. Polian, and F. Baudelet, Phys. Rev. B **49**, 12451 (1994).
- [69] J.J. van der Klink, S. Rod, and A. Châtelin, Phys. Rev. B **33**, 2084 (1986).
- [70] S. Rod, F. Borsa, and J.J. van der Klink, Phys. Rev. B **38**, 2267 (1988).
- [71] A.P. Pechenyi, M.D. Glinchuk, C.B. Azzoni, F. Scardina, and A. Paleari, Phys. Rev. B **51**, 12165 (1995).

Bibliographie

- [72] M.D. Glinchuk, J. Phys.: Cond. Matt. **7**, 6939 (1995).
- [73] V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabík, R.S. Klein, and G.E. Kugel, Phys. Rev. B **52**, 7102 (1995).
- [74] J.M. Kiat and T. Roisnel, J. Phys.: Cond. Matt. **8**, 3471 (1996).

Expériences : spectroscopie neutronique

- [75] G. Shirane, R. Nathans, and V.J. Minkiewicz, Phys. Rev. **157**, 396 (1967).
- [76] J. Harada, J.D. Axe, and G. Shirane, Acta. Cryst. **A26** 608 (1970).
- [77] J.D. Axe, J. Harada, and G. Shirane, Phys. Rev. B **1**, 1227 (1970).
- [78] R. Comès and G. Shirane, Phys. Rev. B **5**, 1886 (1972).
- [79] Y. Yamada and G. Shirane, J. Phys. Soc. Jap. **26**, 396 (1969).
- [80] W.G. Stirling, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 2711 (1972).
- [81] E. Courtens, G. Coddens, B. Hennion, B. Hehlen, J. Pelous, and R. Vacher, Phys. Scr. **T49B**, 430 (1993).
- [82] B. Hehlen, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (1995).
- [83] E. Courtens, B. Hehlen, G. Coddens, B. Hennion, Physica B: Cond. Matt. **219** 577 (1996).

Expériences : spectroscopies Raman, Brillouin...

- [84] W.G. Nilsen and J.G. Skinner, J. Chem. Phys. **47**, 1413 (1967).
- [85] P.A. Fleury and J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. **18**, 665 (1967).
- [86] R.L. Prater, L.L. Chase, and L.A. Boatner, Phys. Rev. B **23**, 221 (1981).
- [87] R.L. Prater, L.L. Chase, and L.A. Boatner, Sol. Stat. Comm. **40**, 697 (1981).
- [88] K. Inoue, N. Asai, and T. Sameshima, J. Phys. Soc. Jap. **81**, 1291 (1981).
- [89] K. Inoue, Jap. J. App. Phys. **24**, 107 (1985).
- [90] H. Vogt and H. Uwe, Phys. Rev. B **29**, 1030 (1984).
- [91] H. Uwe, K.B. Lyons, H.L. Carter, and, P.A. Fleury, Phys. Rev. B **33**, 6436 (1986).

Bibliographie

- [92] H. Vogt, Phys. Rev. B **41**, 1184 (1990).
- [93] H. Vogt, J. Phys.: Cond. Matt. **3**, 3697 (1991).
- [94] H. Vogt, Phys. Rev. B **51**, 8046 (1995).
- [95] P. Grenier, G. Bernier, S. Jandl, B. Salce, and L.A. Boatner, J. Phys.: Cond. Matt. **1**, 2515 (1989).
- [96] S. Jandl, M. Banville, P. Dufour, S. Coulombe, and L.A. Boatner, Phys. Rev. B **43**, 7555, (1991).
- [97] K.B. Lyons and P.A. Fleury, Phys. Rev. Lett. **37**, 161 (1976).
- [98] B. Hehlen, A-L. Pérou, E. Courtens, and R. Vacher, Phys. Rev. Lett. **75**, 2416 (1995).
- [99] B. Hehlen, Z. Kallassy, and E. Courtens, Ferroelectrics **183**, 265 (1996).
- [100] B. Hehlen, L. Arzel, A.K. Tagantsev, E. Courtens, Y. Inaba, A. Yamanaka, and K. Inoue, Phys. Rev. B **57**, R13989 (1998).
- [101] K.B. Lyons and P.A. Fleury, Phys. Rev. B **17**, 2403 (1978).
- [102] R. Vacher and L. Boyer, Phys. Rev. B **6**, 639 (1972).
- [103] E. Courtens, Ferroelectrics **183**, 25 (1996).
- [104] H.H. Barrett, Phys. Rev. B **178**, 743 (1969).
- [105] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, R. Kunze, G. Martin, and W. Weihnacht, Sol. Stat. Comm. **94**, 17 (1995).
- [106] L. Arzel, Rapport de DEA, Université Montpellier II (1997).
- [107] G. Sorge, E. Hegenbarth, and G. Schmidt, Phys. Stat Sol. **37**, 599 (1970).
- [108] O.M. Nes, K.A. Müller, T. Suzuki, and F. Fossheim, Europhys. Lett. **19**, 397 (1992).
- [109] B. Salce, J.L. Gravi, and L.A. Boatner, J. Phys.: Cond. Matt. **6**, 4077 (1994).
- [110] J.L. Gravi, Thèse, Université J. Fourier (Grenoble, 1991) .
- [111] R. Viana, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, R. Böhmer, and A. Loid, Phys. Rev. B **50**, 601 (1994).

Bibliographie

[112] J. Hemberger, M. Nicklas, R. Viana, P. Lunkenheimer, A. Loid, and R. Böhmer, J. Phys.: Cond. Matt. **8**, 4673 (1996).

[113] U.T. Höchli and L.A. Boatner, J. Phys.: Cond. Matt. **10**, 4319 (1977).

Expériences diverses

[114] E.F. Steigmeier, Phys. Rev. **168**, 523 (1968).

[115] A.V. Suslov, Fiz. Tverd. Tela. **34**, 319 (1992) [Sov. Phys.-Solid State **34**, 170 (1992)].

[116] V.D. Kagan and A.V. Suslov, Fiz. Tverd. Tela. **36**, 2672 (1994) [Sov. Phys.-Solid State **36**, 1457 (1995)].

[117] V.D. Kagan and A.V. Suslov, Fiz. Tverd. Tela. **37**, 2338 (1995) [Sov. Phys.-Solid State **37**, 1279 (1995)].

[118] W.N. Lawless, Phys. Rev. B **16**, 433 (1977).

[119] J. Brunen and J. Zegenhagen, Surface Science **389**, 349 (1997).

Ferroélectricité induite sous pression

[120] H. Uwe and T. Sakudo, Phys. Rev. B **15**, 337 (1976).

[121] Y. Fujii, H. Uwe, and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jap. **56**, 1940 (1991).

Echantillons dopés Na, Li, Nb

[122] U.T. Höchli and L.A. Boatner, Phys. Rev. B **20** 266 (1979).

[123] B.E. Vugmeister and M.D. Glinchuk, Rev. Mod. Phys. **62**, 993 (1990).

[124] Y.G. Wang, W. Kleeman, J. Dec, and W.L. Zhong, Europhys. Lett. **42**, 173 (1998).

[125] L.L. Chase, E. Lee, R.L. Prater, and L.A. Boatner, Phys Rev. B **26** 2759 (1982).

[126] J. Toulouse and B. Hennion, Phys. Rev B **49**, 1503 (1994).

[127] M.D. Fontana, G.E. Kugel, L. Foussadier, W. Kress, and D. Rytz, Europhys. Lett. **23**, 427 (1992).

[128] A.P. Levanyuk, V.V. Ossipov, A.S. Sigov, and A.A. Sobyenin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **76**, 345 (1979) [Sov. Phys. JETP **49**, 176 (1979)].

[129] W. Kleemann, F.J. Schäfer, and D. Rytz, Phys. Rev. Lett. **54**, 2038 (1985).

Bibliographie

- [130] D. Sommer and W. Kleemann, *Ferroelectrics* **124**, 231 (1990).
- [131] Y.G. Wang, W. Kleemann, J. Dec, and W.L. Zhong, *Europhys. Lett.* **42**, 173 (1998).
- [132] K.B. Lyons, P.A. Fleury, and D. Rytz, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2207 (1986).
- [133] E. Lee, L.L. Chase, and L.A. Boatner, *Phys Rev. B* **31** 1438 (1985).
- [134] G.A. Samara, *Phys. Rev. B* **53**, 298 (1984).
- [135] M. Maglione, U.T. Höchli, J. Joffrin, and K. Knor, *J. Phys. C: Cond. Matt.* **1**, 1527 (1989).
- [136] P. Doussineau, Y. Farssi, C. Frénois, A. Levelut, K. McEnaney, J. Toulouse, and S. Ziolkiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 96 (1993).
- [137] G.A. Azzini, G.P. Banfi, E. Giulotto, and U.T. Höchli, *Phys. Rev. B* **43**, 7473 (1991).
- [138] P. Calvi, P. Camagni, E. Giulotto, and L. Rollandi, *Phys. Rev. B* **53**, 5240 (1996).
- [139] P. DiAntonio, B.E. Vugmeister, J. Toulouse, and L.A. Boatner, *Phys. Rev. B* **47**, 5629 (1993).
- [140] E. Courtens, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, L37 (1981).
- [141] S. Torre and A. Rigamonti, *Phys. Rev. B* **36**, 8274 (1987).
- [142] G.P. Banfi, E. Giulotto, G. Samoggia, and U.T. Höchli, *Europhys. Lett.* **9**, 729 (1989).
- [143] P. Doussineau, S. Ziolkiewicz, and U.T. Höchli, *Europhys. Lett.* **9**, 591 (1989).
- [144] B.I. Halperin and C.M. Varma, *Phys. Rev. B.* **14**, 4030 (1976).
- [145] M.D. Glinchuk and I.V. Kondakova, *Sol. Stat. Comm.* **7** 529 (1995).

Diffusion Brillouin

- [146] R. Klein, *J. de Physique*, **33**, C2-11 (1972).
- [147] A. Griffin, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 167 (1968).
- [148] R.H. Enns and R.R. Haering, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 534 (1966).
- [149] L. Landau et E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus*, Mir (1969).

Bibliographie

- [150] B.J. Berne and R. Pecora, *Dynamic light scattering*, Wiley, New York (1976).
- [151] P.G. Klemens in *Physical Acoustics: principles and methods* Vol. **III.B**, ed. by W.P. Mason, Academic Press, New York (1965).
- [152] L.D. Landau and Y.B. Rumer, Phys. Z. der Sowjetunion **11**, 18 (1937).
- [153] R.K. Wehner and R. Klein, Physica **62**, 161 (1972).
- [154] J.R. Sandercock, J. Phys. E **9**, 639 (1976).
- [155] D.M. Hannon, Phys. Rev. **164**, 366 (1967).
- [156] D. Rytz, Thèse de Doctorat, EPFL, Lausanne (1983).
- [157] E. Farhi, *SSym v0.1* a Matlab[®] tool for Brillouin spectroscopy (1998).
- [158] D.A. Tennant, D. McMorrow, M.Zinkin and E. Farhi, *MFit v4.2* a Matlab[®] tool for curve analysis and fitting (1998).
- [159] A.S. Barker and J.J. Hopfield, Phys. Rev. **135** A1732 (1964).
- [160] R.L. Reese, I.J. Fritz, and H.Z. Cummins, Phys. Rev. B **7**, 4165 (1973).
- [161] P.A. Fleury and P.D. Lazey, Phys. Rev. Lett. **26**, 1331 (1971).
- [162] R.K. Wehner and R. Klein, Physica **52**, 92 (1971).
- [163] B. Hehlen, résultats non publiés (1995). Le paramètre de couplage issu des ajustements de spectres diminuait entre 10 K et 50 K, suggérant une annulation de A à plus haute température. Notons cependant que la méthode d'ajustements utilisée était différente.

Diffusion neutronique

- [164] S.W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Vol. **1**, Oxford University Press (1984).
- [165] D.A. Tennant and D. McMorrow, *Rescal v5.1* a Matlab[®] tool for 3-axis neutron scattering resolution calculation (1996).
- [166] M.J. Copper and R. Nathans, Acta Cryst. **23**, 357 (1967).
- [167] M. Popovici, Acta Cryst. **A31**, 507 (1975).

Bibliographie

- [168] B.Y. Balagurov, V.G. Vaks and B.I. Shklovshii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **12**, 89 (1970) [Sov. Phys.-Solid State **12**, 70 (1970)].
- [169] V.G. Vaks, *Vvedenie v Mikroskopicheskuyu Teoriyu Segnetoelektrikov* [Introduction to the Microscopic Theory of Ferroelectrics], Nauka, Moscow (1973).
- [170] R. Migoni, Communication privée.
- [171] L. Foussadier, Thèse, Université de Metz (1994).

Processus d'interactions phonon-phonon

- [172] D.W. Taylor, *Dynamics of impurities in crystals*, in *Dynamical properties of solids*, ed. par G.K. Horton et A.A. Maradudin, North-Holland, (1975).
- [173] V.L. Gurevich, *Transport in Phonon Systems*, in Modern problems in Condensed Matter Science, Vol. **18**, North Holland, Amsterdam (1986).
- [174] A.K. Tagantsev, Zh. Eksp. Teor. Fiz **86**, 2215 (1984) [Sov. Phys. JETP **59**, 1290 (1984)].
- [175] R.A. Cowley, Adv. Phys. **12**, 421 (1963).

Fluctuations de densité de phonons, second son

- [176] J.C. Ward and J. Wilks, Philos. Mag. **43**, 48 (1952).
- [177] H. Beck, P.F. Meier, and A. Thellung, Phys. Stat. Sol. **24**, 11 (1974).
- [178] R. Klein and R.K. Wehner, Phys. Kondens. Materie **10**, 1 (1969).
- [179] J.F. Scott and H. Ledbetter, Z. Phys. B **104**, 635 (1997).
- [180] E. Courtens, B. Hehlen, E. Farhi and A.K. Tagantsev, Z. Phys. B **104**, 641 (1997).
- [181] V. Narayanamurti and R.C. Dynes, Phys. Rev. Lett. **28**, 1461 (1972).
- [182] T.F. McNelly, S.J. Rogers, D.J. Channin, R.J. Rollefson, W.M. Goubeau, G.E. Schmidt, J.A. Krumhansl, and R.O. Pohl, Phys. Rev. Lett. **24**, 100 (1970).
- [183] V.L. Gurevich and A.K. Tagantsev, Zh. Eksp. Teor. Fiz **94**, 370 (1988) [Sov. Phys. JETP **67**, 206 (1988)].
- [184] H. Beck and R. Beck, Phys. Rev. B **8**, 1669 (1973).

Bibliographie

- [185] H. Beck, *Second sound and related thermal conduction phenomena* in *Dynamical properties of solids*, ed. par G.K. Horton et A.A. Maradudin, North-Holland, (1975).
- [186] R.C. Dynes, V. Narayanamurti, and K. Andres, Phys. Rev. Lett. **30**, 1129 (1973).
- [187] D.W. Pohl and V. Irniger, Phys. Rev. Lett. **36**, 480 (1976).
- [188] R. Klein, *Phonon transport theory and the central mode*, in *Anharmonic lattices, structural transitions and melting*, ed. par T. Riste, Noordhof, Leiden (1974).
- [189] R. Klein, *Introduction to phonon hydrodynamics*, in *Non equilibrium phonon dynamics*, ed. par W. Bron, Plenum (1985).

Autres références des chapitres 2 à 5

- [190] Landolt and Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin (1981) ; En particulier Nomura in Oxydes, Group III, Vol. **16**, Nr. 1A-4, p54 et Sawagushi *et al.* in Oxydes, Group III, New Series, Vol. **28a**, No 1A-4, p66.

Note : Nous indiquons dans cette bibliographie quelques points de repère par thèmes définis par la structure du présent manuscrit. Cette classification ne se veut ni exhaustive, ni exclusive.

Ce manuscrit a été entièrement mis en page à l'aide de L^AT_EX. Les graphiques, ainsi que la plupart des calculs et ajustements de courbes expérimentales ont été réalisés par Matlab[®]. Les calculs lourds ont été programmés en langage C standard. Nous avons adopté le système d'unité CGS dans l'expression des formules (sauf quelques exceptions).

Les dessins de Gary Larson (Far Side Gallery), ainsi que ceux de Bill Watterson (Calvin et Hobbes) sont ® Warner Books.

(Dernière modification le 27 octobre 1999)

Table des figures

0.1	Boite de 'sels polychreste' qu'utilisait Mme Seignette lorsqu'elle se sentait défaillir [1].	12
I.1	Représentation schématique de la structure perovskite ABO_3 cubique : l'ion central B est entouré d'une cage octaédrale d'oxygènes. Les ions A sont placés aux coins du cube.	20
I.2	Paramètres de structure fine RPE de $\text{SrTiO}_3\text{:Fe}^{3+}$ dans la phase quadratique, pour un champ $H // [11\bar{2}]$. Les anomalies sur ΔH sont associées dans la référence [63] à une dynamique 'quantique' de domaines.	29
I.3	Courbes de dispersion des phonons [78] transverses TA et TO dans KTaO_3 à 300 K (o) et à 20 K (●) pour des propagations le long de $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et à 15° hors axe de $\langle 100 \rangle$	31
I.4	Spectre Brillouin hyper-fréquence obtenu en rétrodiffusion dans KTaO_3 [82] pour les phonons se propageant selon $\langle 110 \rangle$, montrant les modes TA 'interdits' et le doublet surmontant le pic central large quasi-élastique. Les 'G' font partie de la fonction d'appareil et ne contiennent pas d'information physique.	32
I.5	Spectre Brillouin hyper-fréquence obtenu en rétrodiffusion dans KTaO_3 [82] pour les phonons se propageant selon $\langle 100 \rangle$, montrant les modes TA 'interdits' et le doublet surmontant le pic central large quasi-élastique. Les 'G' font partie de la fonction d'appareil et ne contiennent pas d'information physique.	33
I.6	Constante diélectrique réelle (●) et pertes (o, $f_m = 1$ kHz) dans KTaO_3 ultra-pur [109].	34

I.7	Paramètre de maille [65] dans KTaO_3 pur ($\square$), KTaO_3 :1.7% Nb ($\triangle$), KTaO_3 :1.6% Li ($\blacklozenge$) et KTaO_3 :5% Li ($\bullet$), qui présente une transition structurale vers 70 K.	36
I.8	Réponse diélectrique du verre dipolaire KTaO_3 :2.6% Li en fonction de la température. Les nombres indiquent les fréquences d'excitation (en Hz) [123].	36
I.9	Diagrammes de phase pour KTaO_3 :Li (a) et KTaO_3 :Nb (b) d'après Andrews [65].	38
II.1	Un exemple de processus de diffusion Brillouin (Stokes).	46
II.2	Spectromètre utilisé en rétrodiffusion Brillouin. On reconnaît sur la photo le boîtier Sandercock (en blanc), le cryostat He-liq. (à droite) et une partie de l'électronique d'acquisition et de contrôle en haut.	51
II.3	Dépendance en température de l'indice optique n [190] et du vecteur d'onde Brillouin $ \vec{q} $ en rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) dans KTaO_3	54
II.4	Dépendance en température du paramètre de maille a (Ref. [65] et Fig. I.7) et du vecteur d'onde Brillouin réduit $ \vec{q} $ en rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) dans KTaO_3	55
II.5	Fonction d'appareil typique extraite d'un spectre Brillouin en rétrodiffusion (épaisseur des FPP $e = 3$ mm).	59
II.6	Exemples de spectres Brillouin dans KTaO_3 pur montrant les différentes composantes observées suivant la température. Rétrodiffusion sur l'axe $\langle 110 \rangle$. Signal (' $\bullet$ '), fonction d'appareil (zones vides, correspondant à la raie laser au centre, et aux premiers ghosts à droite et à gauche). On notera la disparition à basse température du pic central large, couplé aux phonons LA (flèche). Les spectres sont décalés en intensité.	60
II.7	Diagramme de phase ferroélectrique de $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (en haut, $\circ$) et $\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{TaO}_3$ (en bas, $\bullet$) d'après [37]. Les zones d'exposants critiques classique ($\gamma = 1$) ou quantique ($\gamma = 2$) sont indiquées.	67
II.8	Fréquence du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ (mode non couplé) dans KTaO_3 pur. . .	70
II.9	Fréquence du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ (mode nu) dans KTaO_3 dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	70
II.10	Fréquence du mode LA nu sur $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur.	71

II.11 Demi-largeur du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ (mode non couplé) et $\langle 110 \rangle$ (mode nu) dans KTaO_3 pur ou oxydé, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	71
II.12 Demi-largeur du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 pur (mode non couplé) ou peu dopé (mode nu).	72
II.13 Demi-largeur du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ (mode nu) dans KTaO_3 fortement dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	72
II.14 Intensité du mode LA sur C_2 (mode nu), C_3 (mode nu) et C_4 (mode non couplé) dans KTaO_3 pur.	73
II.15 Intensité du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 pur (mode non couplé) et dopé au sodium (mode nu), en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	73
II.16 Fréquence du mode TA nu sur $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur en fonction de T . .	74
II.17 Fréquence du mode TA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 (mode nu) fortement dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	74
II.18 Demi-largeur du mode TA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 dopé (mode nu).	75
II.19 Intensité du mode TA sur C_4 dans KTaO_3 dopé au sodium (mode nu), en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	75
II.20 Demi-largeur et intensité du mode TA sur $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur (mode nu), en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	76
II.21 Dépendance en température des constantes élastiques C_{ij} dans KTaO_3 pur, obtenues par mesures de diffusion Brillouin. L'encart montre la variation relative de chaque constante par rapport à sa valeur moyenne basse température (tableau II.3).	77
II.22 Constantes photo-élastiques dans KTaO_3 pur, d'après les mesures en rétrodiffusion Brillouin à $\lambda_L = 514.5$ nm, en fonction de la température. Les zones de très faible intensité pour les modes LA $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont indiquées.	78
II.23 Demi-largeur du pic central sur C_2 (nu), C_3 (nu) et C_4 (non couplé) dans KTaO_3 pur et oxydé. Les lignes sont des guides pour les yeux.	80

II.24 Paramètres de couplage A_j/p_j^2 entre les phonons acoustiques et le pic central (section II.4.2, page 61) dans KTaO_3 pur et dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	80
II.25 Demi-largeur du pic central sur $\langle 100 \rangle$ (nu) dans KTaO_3 peu dopé.	81
II.26 Demi-largeur du pic central (nu) sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 fortement dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . La largeur sur $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur est aussi indiquée. Les lignes sont des guides pour les yeux.	81
II.27 Intensité du pic central sur C_2 (nu), C_3 (nu) et C_4 (non couplé aux phonons) dans KTaO_3 non dopé.	82
II.28 Intensité du pic central (nu) sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	82
II.29 Exemples de spectres Brillouin dans KTaO_3 pur montrant les différentes composantes observées suivant le dopage en ion Na , à des températures de l'ordre de 15 K. Rétrodiffusion sur l'axe $\langle 110 \rangle$. Signal ('•'), fonction d'appareil (zones vides, correspondant à la raie laser au centre, et aux premiers ghosts à droite et à gauche). Les spectres sont décalés en intensité.	83
II.30 Spectres obtenus en rétrodiffusion Brillouin dans KTaO_3 pur selon $\langle 111 \rangle$, montrant l'absence de doublet basse fréquence à basse température, les phonons couplés (notez le changement de forme vers 58 K), la disparition du phonon LA vers 100 K, et le doublet large DBL. Les ajustements sont réalisés avec les fonctions couplées et une fonction de Green. Les trois spectres sont décalés en intensités.	86
II.31 Fréquence du doublet basse fréquence sur C_4 dans KTaO_3 pur et dopé.	89
II.32 Fréquences des doublets sur $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T . Les lignes sont des guides pour les yeux.	89
II.33 Demi-largeur du doublet basse fréquence dans KTaO_3 pur et peu dopé. Les lignes sont des guides pour les yeux.	90
II.34 Demi-largeur du doublet haute fréquence sur $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ dans KTaO_3 pur, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T	90
II.35 Intensité du doublet basse fréquence dans KTaO_3 pur et peu dopé. Les lignes sont des guides pour les yeux.	91

II.36 Intensité du doublet haute fréquence sur C_2 et C_3 dans KTaO_3 pur, en rétrodiffusion, en fonction de T	91
III.1 Vues de dessus et de profil du spectromètre '3-axes' neutrons froids IN14 à l'ILL. Les indices désignent les éléments suivants: (1) Monochromateur dans son blindage, (2) Échantillon dans un cryostat He^4 , (3) Analyseur et (4) Détecteur. On notera sur la vue à droite un diaphragme entre (1) et (2), ainsi que le 'Sollers' de collimation à la sortie du bloc monochromateur. . .	97
III.2 Phonon TA se propageant avec $ \vec{q} = 0.05$ rlu sur $[110]$, polarisé suivant $[001]$, à $T = 15$ K.	99
III.3 Traversée d'une vallée de TA se propageant avec $ \vec{q} = 0.04$ rlu sur $[110]$, polarisé suivant $[001]$, à $T = 10$ K.	99
III.4 Trajectoire typique de trois 'scans' en énergie et transverse sur une nappe acoustique anisotrope. La direction de propagation principale du phonon pur correspond au fond de vallée, sur l'axe principal $[110]$. Le centre de la zone de Brillouin $\vec{\tau}$ est en $q_x = q_y = q_z = 0$. La projection d'un ellipsoïde de résolution typique est représentée dans le plan de diffusion.	100
III.5 Ellipsoïde de résolution mesuré autour du Bragg $[200]$ sur IN14. Il est modélisé par un 'cigare' gaussien.	101
III.6 Fréquence et demi-largeur du mode ferroélectrique (TO) devenant mou, puis saturant à basse température au centre de zone. Mesures de diffusion neutronique et hyper-Raman $[90]$. L'erreur moyenne sur la largeur est $\Delta\Gamma \sim 0.1$ meV.	102
III.7 Courbes de dispersion pour les phonons longitudinaux $\vec{Q} = \langle 0, 2 + \xi, 0 \rangle$ et transverses $\vec{Q} = \langle \xi, 2, 0 \rangle$. Les ajustements sont réalisés par le développement de Vaks.	104
III.8 Courbes de dispersion pour les phonons longitudinaux $\vec{Q} = \langle 0, 0, 2 + \xi \rangle$ et transverses $\vec{Q} = \langle \frac{\xi}{\sqrt{2}}, \frac{\xi}{\sqrt{2}}, 2 \rangle$. Les ajustements sont réalisés par le développement de Vaks.	105
III.9 Courbes de dispersion pour les phonons transverses $\vec{Q} = \langle \frac{\xi}{\sqrt{3}}, \frac{\xi}{\sqrt{3}}, 2 - \frac{\xi}{\sqrt{3}} \rangle$ (non purs). Les ajustements sont réalisés par le développement de Vaks. . .	106

III.10	Anisotropie des phonons TA_1 et TO_1 quasi-purs hors-axes, polarisés $\langle 100 \rangle$ (pour $\theta = 0^\circ$). Rotation en s'écartant de l'axe $\langle 010 \rangle$ dans le plan $(0\ 0\ 1)$. $\vec{Q} = \langle (2+\xi \sin \theta) (\xi \cos \theta) 0 \rangle$. Les courbes sont issues du développement de Vaks.	108
III.11	Évolution de la demi-largeur $\Gamma_{TO}(\xi)$ selon les axes C_2 (en gris), C_3 (en blanc) et C_4 (en noir), en fonction du vecteur d'onde et de la température. L'incertitude sur la largeur est de l'ordre (ou supérieure) de 0.1 meV.	110
III.12	Évolution de l'intensité réduite sur les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ pour les modes transverses TA_1 et TO_1 . Les symboles pleins correspondent aux modes optiques lorsqu'il y a recouvrement des nuages de points.	111
III.13	Intensité réduite du mode TA_1 sur $\langle 111 \rangle$	111
III.14	Dépendance en température des paramètres de Vaks acoustiques obtenus d'après les mesures de diffusion Brillouin. L'encart montre la variation relative de chaque paramètre par rapport à sa valeur moyenne basse température.	121
III.15	Spectre des phonons basse fréquence à $T = 10$ K, pour une rotation à $ \vec{\xi} = 0.05$ rlu, d'après le développement de Vaks. Les directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ sont respectivement aux angles 0° ou 180° , 35.3° ou 144.8° , et 90° . Les points expérimentaux obtenus sont aussi indiqués (voir page 111).	123
III.16	Nappes des phonons acoustiques TA_1 et optiques TO_1 couplés à $T = 10$ K montrant une vallée selon l'axe $\langle 100 \rangle$, d'après le développement de Vaks.	123
III.17	Phonons acoustiques modélisés à 10 K en rétrodiffusion Brillouin d'après la paramétrisation de Vaks. Les directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ sont respectivement aux angles 0° , 35.3° et 90°	124
IV.1	Un exemple de processus d'interaction entre 3 phonons.	131
IV.2	Représentation des 5 surfaces de conservation d'énergie et d'impulsion obtenues lors d'un calcul de Γ_{TO_1} à 10 K avec $\vec{q}_{TO} = (0.17\ 0.17\ 0)$ rlu. L'amortissement calculé pour les nappes complètes est essentiellement anti-Stokes, de environ 0.7 GHz avec 36993 processus normaux dénombrés sur le maillage.	133
IV.3	Variation en température de l'amortissement normal calculé pour les 5 modes TO_1 , TO_2 , TA_1 , TA_2 et LA, sur les axes C_2 , C_3 et C_4 de gauche à droite.	137

IV.4	Variation en $\vec{q}$ de l'amortissement normal à 10 K calculé pour les 5 modes TO ₁ , TO ₂ , TA ₁ , TA ₂ et LA, sur les axes C_2 , C_3 et C_4 de gauche à droite. .	139
IV.5	Nappes d'amortissements normaux calculées à 10 K pour les modes transverses optiques dans le plan contenant les axes C_2 , C_3 (en diagonale) et C_4	140
IV.6	Nappes d'amortissements normaux calculées à 10 K pour les modes transverses acoustiques dans le plan contenant les axes C_2 , C_3 (en diagonale) et C_4	141
IV.7	Nappe d'amortissements normaux calculée à 10 K pour le mode longitudinal acoustique dans le plan contenant les axes C_2 , C_3 (en diagonale) et C_4	142
IV.8	Vitesse estimée du second son au centre de zone en fonction de la limite d'intégration q_{max} et du seuil de thermalisation Γ_0 des phonons à différentes températures.	148
IV.9	Vitesse estimée du second son au centre de zone pour les phonons ayant un amortissement normal supérieur à 5 GHz, pour la limite d'intégration optimale. La fréquence prédite pour la rétrodiffusion Brillouin est indiquée à droite. La vitesse mesurée expérimentalement (en pointillés) est de 1100 ± 200 m/s en dessous de 15 K sur les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$	150
IV.10	Différents processus de diffusion ($\Omega, \vec{Q}$) par des phonons (A), des phonons couplés aux fluctuations de densité de phonons (B), et des fluctuations d'entropie (C). Ici, G_1 est le propagateur d'un phonon, couplé directement à la lumière par P_1 , G_2 est le propagateur d'un mode 'collectif' de fluctuations de densité de phonons ΔN , qui peut soit se coupler aux phonons G_1 par Π_{12} , soit se coupler directement avec la lumière par P_2	156
IV.11	Spectres calculés de diffusion par différence de deux phonons transverses dans KTaO ₃ 'isotrope', en rétrodiffusion Brillouin $Q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu, à 45 K, pour différents couplages V_i (en (meV/rlu) ² dans les légendes). Le spectre analytique attendu est tracé en pointillés. L'amortissement des modes est indiqué.	165
IV.12	Spectres analytiques (à gauche, IV.64) et calculé (à droite, IV.61) de diffusion par différence de deux phonons transverses acoustiques dans KTaO ₃ , en rétrodiffusion Brillouin $Q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu, à 23 K, pour des nappes quadratiques. Les valeurs de $\frac{c_{\perp}^2}{c_{//}^2}$ utilisées sont indiquées dans la légende. . .	166

IV.13	Spectres de rétrodiffusion Brillouin par différence de deux phonons TA calculés pour $Q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu (tenseur F isotrope). Les fréquences approximatives des phonons LA et TA sont indiquées (- -).	167
IV.14	Spectres de rétrodiffusion Brillouin par différence de deux phonons TO calculés pour $q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu (tenseur M isotrope). Les fréquences approximatives des phonons LA et TA sont indiquées (- -).	168
IV.15	Spectres de rétrodiffusion Brillouin par différence de deux phonons LA calculés pour $q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu (tenseur F isotrope). Les fréquences approximatives des phonons LA et TA sont indiquées (- -).	169
IV.16	Intensité intégrée du spectre calculé de diffusion de la lumière par différence de deux phonons TA en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de la température et de la direction. A comparer avec les graphes II.27 et II.36, pages 82 et 91.	170
A.1	Intensité du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 pur et dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T	182
A.2	Fréquence du mode LA sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T	182
A.3	Intensité du pic central sur $\langle 100 \rangle$ dans KTaO_3 dopé au sodium, en rétrodiffusion Brillouin, en fonction de T	183

Liste des tableaux

II.1	Modes acoustiques observés en symétrie cubique. Rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) d'après [102]. Les fréquences sont celles mesurées à 10 K dans KTaO_3 pour $q_{180^\circ}^{Brill} = 3.55 \cdot 10^{-3}$ rlu. Voir le texte pour les intensités β_{22}	49
II.2	Échantillons de KTaO_3 purs et dopés au sodium utilisés durant les expériences de diffusion Brillouin.	57
II.3	Constantes élastiques moyennes à basse température dans KTaO_3 pur. . . .	69
III.1	Paramètres de Vaks effectifs suivant les axes C_2 , C_3 et C_4 pour les modes transverses (Eq. III.11).	120
III.2	Paramètres de Vaks dans KTaO_3 , d'après les données de diffusion neutronique et Brillouin.	122
III.3	Fréquence carrée λ du mode mou pour le développement de Vaks.	122
A.1	Constantes physiques dans KTaO_3 pur (cubique) (1).	177
A.2	Constantes de la paramétrisation de Vaks dans KTaO_3 pur (cubique) (2). .	178
A.3	<i>Quelques valeurs et relations utiles:</i>	178
A.4	Notations les plus courantes	180
A.5	Notations les plus courantes (suite)	181

Index

- Damped harmonic oscillator, voir* Oscillateur harmonique amorti
- Four-state clock model*, 26
- Ghosts*, 53
- Incipient ferroelectric*, 24
- Mean field theory*, 22
- Shell model*, 22
- Soft mode, voir* Mode mou
- Strain et stress*, tenseurs, 48
- Ajustement de spectres
- Brillouin, 64
 - neutron, 101
- Amas ferroélectriques, 18, 30, 32, 84
- Amortissement
- des phonons, 46, 66, 102, 109, 128, 130
 - inhomogène, 103, 135
- Anisotropie
- amortissement des phonons, 138
 - composantes centrales Brillouin, 77
 - nappes de dispersion, 108, 122
 - polarisabilité, 24, 28
 - second son, 150
- Approximation
- champ moyen, 22
 - pseudo-harmonique, 129
 - quasi-harmonique, 113, 117, 128
- Barrett, formule de, 25
- Calculs *ab initio*, 26
- Clausius-Mosotti, relation de, 23
- Constantes
- élastiques, 31, 48, 69, 120, 177
 - électro-optiques, 161
 - électrostriction, 133, 177
 - photo-élastiques, 48, 69, 161
- Couches, modèle des, 22
- Coulomb, forces de, *voir* Interactions
- Couplage
- électrostrictif, 132
 - pic central-phonons, 61, 84
- Courbes de dispersion, 103, 112
- Critique, mode, *voir* Mode mou
- Curie-Weiss, loi de, 22, 102
- Détente, du lecteur, 5, 15, 43, 93, 127, 183
- Diffusion
- Brillouin, 31, 46, 112, 161
 - inélastique de neutrons, 30, 94
 - par différence de deux phonons (Brillouin), 78, 154
 - Raman, 31, 47
 - Rayleigh, 47, 79, 87
- Doublets Brillouin additionnels, 64, 85, 153

- Dyson, équation de, 157
- Echantillons, 56, 98
- Effet tunnel, 26
- Electrostriction, 131
- Ellipsoïde de résolution, 54, 96, 101
- Facteur de structure, 95, 110
- Fermi, règle d'or de, 131
- Ferroélectricité, 18
 - impropre, 20
 - induite par les impuretés, 35
 - induite sous pression, 35
- Fluctuation-dissipation, th. de, 62
- Fluctuations
 - de densité de phonons, 144, 154, 158
 - quantiques, 24
- Hamiltonien, 114, 129
 - Vaks, 116
- Hooke, loi de, 48
- Impuretés, défauts, 39, 135
- Interaction
 - longue portée de Coulomb, 23, 28, 116
 - multiphonons, 129
- Interféromètre
 - Pérot-Fabry, 52
- Landau, modèle de, 21
- Landau-Placzek, rapport de, 47, 152, 161
- Landau-Rumer, loi de, 46, 138
- Lorentzienne, 63
- Lyddane-Sachs-Teller
 - relation de, 23, 117
- Migoni, modèle de, 24, 113
- Mode mou, 31, 102, 117
- Monodomaine, polydomaine, 28, 33
- Oscillateur harmonique amorti, 63
- Paraélectricité quantique, 24
- Paramètre d'ordre, 16
- Paramètres
 - de Vaks, 120, 122, 177
- Peierls-Boltzmann, équation de, 130, 158
- Phase de Müller, 29
- Phonon, 17, 30, 46, 47, 95, 103, 129
 - polarisation, 115, 134
 - thermalisé, 143, 147
- Piézoélectricité, 18
- Pic central de Lyons et Fleury, 59, 79, 169
- Point zéro, fluctuations de, 24
- Polarisabilité
 - anisotropie, modèle de, 24, 113
- Polarisation, définition de la, 21
- Processus normaux et Umklapp, 129, 143
- Pyroélectricité, 18
- Quantique rotationnel, effet, 26
- Résolution, *voir Ellipsoïde de résolution*
- Second son, 32, 87, 143, 144
- Section efficace, 94

Solitons, 144

Spectromètre

3-axes (neutrons), 96

Sandercock (Brillouin), 50

Spectroscopie diélectrique, 33

Stabilité, 16

Stokes, anti-Stokes, 46, 47, 62, 95, 98,
134, 178

Transition

de phase, 16

displacive, 19

du premier ordre, 17

du second ordre, 17

ordre-désordre, 19

Umklapp, *voir* Processus normaux et
Umklapp

Vaks, développement de, 114, 133

Verre dipolaire, 36

Voigt, notation, 133, 178