



THÈSE

Présentée à l'Université de Ouagadougou
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Alioune OUEDRAOGO

Docteur de 3^{ème} cycle (Mention : Physique)

Thème :

**ÉTUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DANS
BaTiO₃ PUR ET DOPÉ ET INSTABILITÉS
STRUCTURALES DANS Sn₂P₂Se₆**

Soutenue le Février 2002 devant la commission d'examen :

Président : Yembila A. TOGUYENI, Professeur Emérite, Université de Ouagadougou

Examineurs : Grégoire SISSOKO, Professeur, Université Cheick Anta DIOP de Dakar
Igor LUK'YANCHUK, Professeur, Université de Picardie, Amiens
Jean KOULIDIATI, Maître de Conférences, Université de Ouagadougou
Pierre SAINT-GREGOIRE, Professeur, Université de Toulon-Var
Harouna TRAORE, Professeur, Université de Ouagadougou

AVANT PROPOS

Je voudrais, par les quelques lignes qui suivent, marquer ma sincère reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien le présent travail.

Et en particulier, je tiens à remercier :

- Le Recteur Y. A. TOGUYENI, Professeur Emérite de l'Université de Ouagadougou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury.

- Les Professeurs L. GODEFROY et G. CHANUSSOT qui m'ont permis de préparer et de soutenir ma thèse de 3^{ème} cycle au sein du laboratoire de Diélectriques et Ferroélectriques de l'Université de Bourgogne, Dijon et par la suite d'y effectuer des stages.

- Le Professeur P. SAINT-GREGOIRE qui a bien voulu diriger cette thèse d'état depuis mes premiers séjours au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (C.E.M.E.S) du C.N.R.S à Toulouse et ensuite au Laboratoire des Matériaux et Microélectronique de Provence (L 2M P) à l'Université de Toulon-Var.

- Le Professeur H. TRAORE de l'Université de Ouagadougou, qui en est le codirecteur et qui n'a ménagé aucun effort pour son aboutissement.

- Les Professeurs G. SISSOKO de l'Université CHEICK ANTA DIOP de Dakar et I. LUK'YANCHUK de l'Université de Picardie, Amiens et J. KOULIDIATI de l'Université de Ouagadougou qui malgré leurs nombreuses occupations, ont bien voulu participer au jury.

Je remercie également tous les Parents, Amis et Collègues pour leur soutien, leur aide et leurs encouragements toutes ces années durant.

Avant 1943, le Titanate de Baryum n'avait connu dans la littérature scientifique qu'un destin fort obscur. Depuis 1927, il n'avait été mentionné qu'une demi-douzaine de fois, essentiellement d'ailleurs comme pigment pour couleurs artistiques.

Pendant la seconde guerre mondiale, on découvre en divers endroits et divers pays, les propriétés diélectriques inhabituelles de ce composé et l'on reconnut rapidement leur importance pour l'électrotechnique. Cela a eu pour conséquence, depuis 1944, une rapide élévation du nombre de publications annuelles consacrées à ce composé ferroélectrique et à ses semblables, et ce nombre, à partir de 1949, ne tomba plus au-dessous de 50.

Matériau ferroélectrique à l'ambiante, le Titanate de Baryum a suscité un intérêt certain depuis sa découverte.

Au plan fondamental, les modifications de sa structure (Pérovskite en phase non polaire) lors des transitions de phase, ses propriétés diélectriques et électro-optiques (optique non linéaire) font l'objet de recherches dans divers laboratoires.

Au plan des applications, rappelons entre autres, l'utilisation de la piézoélectricité et de l'électrostriction pour la production d'ultrasons dans les générateurs et d'étincelle dans les allume-gaz.

En effet, placées dans un champ électrique variable, les céramiques de Titanate de Baryum sont le siège de vibrations mécaniques, d'où des applications dans l'industrie (soudure, détection de défauts), la médecine et la repérage d'obstacles (Sonar).

En outre son caractère photoréfractif en fait un matériau efficace pour la conjugaison de phase et le stockage holographique.

Le Phosphoséléniure d'Etain est chimiquement analogue au Phosphosulfure d'Etain, semiconducteur ferroélectrique dont les propriétés piézoélectriques et non linéaires sont largement étudiées de nos jours, en relation avec leur utilisation comme piézotransducteurs et matériaux pour l'optique non linéaire.

Ces propriétés se retrouvent dans des solutions solides obtenues avec du plomb et du sélénium. Mais à partir d'un certain pourcentage de sélénium, une phase incommensurable modulée apparaît dans ces matériaux qui présentent un diagramme de phase composition-température assez riche.

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire même en l'absence de champ électrique extérieur. Dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges positives du cristal ne coïncide pas avec celui des charges négatives. La

SOMMAIRE

	Pages
I INTRODUCTION	02
II ETUDE THEORIQUE DE BaTiO ₃	08
A) Structure de BaTiO ₃	09
B) Théorie thermodynamique dans une transition du premier ordre	18
C) Théorie microscopique	18
D) Etude de la structure en domaine	18
E) Etude d'un cristal de BaTiO ₃ par la théorie des groupes	22
F) Autres transitions dans BaTiO ₃ pur	30
III TECHNIQUES EXPERIMENTALES	40
A) Cristaux de BaTiO ₃	41
B) Ensemble thermique	57
IV RESULTATS EXPERIMENTAUX	69
A) Effets pyroélectriques	70
B) Constante diélectrique	81
C) Effets photoferroélectriques	85
D) Etude comparée avec les cristaux dopés au fer	87
E) Cristaux tirés	97
V INTERPRETATION ET DISCUSSION	103
A) Les 3 transitions	104
B) Analyse des déformations	105
C) Etude des propriétés électroniques	113
D) Etude des vibrations	122
E) Couplage électrons vibrations	128
F) Application effets pseudo Jahn-Teller et effets Jahn-Teller	131

VI STRUCTURE DE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	141
A) Détermination de la structure	142
B) Discussion	152
VII PHASE INCOMMENSURABLE DE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	158
A) L'incommensurable	159
B) Cas des solutions solides $(\text{Pb}_y \text{Sn}_{1-y})_2 \text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$	164
VIII CONCLUSION	166
IX ANNEXES	170
BIBLIOGRAPHIE	195

I - INTRODUCTION

polarisation \bar{P} , définie comme le moment dipolaire par unité de volume, peut être renversée par application d'un champ électrique externe. On remarque l'existence d'une boucle d'hystérésis lors du renversement de la polarisation, indiquant que les états obtenus lors de l'augmentation et lors de la diminution du champ sont différents.

La ferroélectricité disparaît habituellement au dessus d'une certaine température appelée température de CURIE T_C , à laquelle le cristal passe vers une phase paraélectrique non polaire.

Le terme paraélectrique suggère une analogie avec le paramagnétisme et implique une forte variation de la constante diélectrique avec la température. En effet, du point de vue de leurs propriétés magnétiques, on classait les corps en trois groupes distincts :

diamagnétiques, paramagnétiques (on disait à la fin du 19^{ème} siècle faiblement magnétiques) et ferromagnétiques. P. CURIE obtint des résultats dès 1895 qui militaient en faveur des théories attribuant le magnétisme et le diamagnétisme à des causes de nature différente.

Au contraire, les propriétés des corps ferromagnétiques et celles des corps paramagnétiques sont intimement reliées. Un corps ferromagnétique se transforme progressivement quand on le chauffe, en corps faiblement magnétique. La susceptibilité des corps diamagnétiques est indépendante de la température, contrairement à celle des corps paramagnétiques qui varie en raison inverse de la température absolue.

Cette transformation était le premier exemple d'un type nouveau de changement de phase.

Les transitions sans paramètre d'ordre, pour lesquelles les groupes de symétrie des deux phases sont tels qu'aucun n'est strictement inclus dans l'autre.

Une notion très féconde fut introduite en 1935 par L. D. LANDAU, qui remarqua que le passage d'une phase à l'autre lors d'une transition sans chaleur latente, s'accompagnait d'un changement de symétrie. Il introduisit et définit la notion de paramètre d'ordre, quantité nulle dans la phase la plus symétrique qui caractérise complètement la phase de basse température.

Les transitions avec paramètre d'ordre ont la propriété que le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique est un sous groupe de symétrie de la phase la plus

symétrique. Généralement, la phase la plus symétrique est celle de haute température, mais LANDAU fait remarquer qu'il n'y a pas de raison thermodynamique pour cela. D'ailleurs, des contre-exemples peuvent être trouvés dans les cristaux liquides.

L'arrangement spatial des atomes dans la matière est étroitement lié à ses propriétés, la recherche tant fondamentale qu'appliquée a très souvent recours aux méthodes de la cristallographie basées essentiellement sur les phénomènes de diffraction, les échantillons pouvant être sous forme de poudres ou de monocristaux.

Un cristal, pouvant être considéré comme un réseau périodique d'atomes dont les dimensions de la maille sont de quelques Angströms, la diffraction des rayons X a permis la détermination de structures cristallines.

C'est ici que la théorie des groupes joue un rôle primordial. La symétrie de l'infrastructure dans son état d'équilibre, détermine d'une façon précise la nature qualitative des états vibratoires et électroniques pouvant se produire entre ces états. Elle fournit un outil pour décrire cette symétrie et analyser ses conséquences.

Le présent travail comporte deux parties, la première étant consacrée au Titanate de Baryum pur et dopé au cuivre, et la deuxième à la structure du Phosphoséléniure d'Etain.

Dans un premier temps (chapitre II), nous présentons une étude du Titanate de Baryum à partir du modèle de l'octaèdre TiO_6 basée sur la théorie des groupes. Ceci dans le but de caractériser toutes les transitions possibles au cours desquelles le cristal passe d'un groupe à un sous groupe moins symétrique. On dit alors que la symétrie a été brisée, l'ion titane s'étant déplacé du centre de l'octaèdre sur certains axes.

A chaque changement de symétrie, nous associons un paramètre d'ordre. Cette grandeur de caractère extensif est non nulle dans la phase la moins symétrique.

Puis, nous avons considéré dans le cas de $BaTiO_3$, pour la transition para-ferroélectrique, que le paramètre d'ordre est la polarisation \vec{P} associée à la représentation tridimensionnelle T_{1u} du groupe O_h du cube. Les transitions dont le

paramètre d'ordre présente une discontinuité au point de transition, sont dites du premier ordre; c'est le cas du Titanate de Baryum. Si par contre le paramètre d'ordre est continu au point de transition, celle-ci est du deuxième ordre.

Dans le chapitre III, nous nous intéressons à la transition para-ferroélectrique qui a lieu à haute température ($T_C \sim 120^\circ\text{C}$ pour le cristal pur). Des expériences sont menées dans l'obscurité et sous éclairage.

Les phénomènes photoferroélectriques dans le Titanate de Baryum mettent en œuvre des processus liés à l'irradiation par une source laser d'un cristal ferroélectrique. Différents effets ont été mis en évidence : on peut les classer en deux catégories : les effets de phototransports et les effets de transition de phase photo-induits.

Un des buts de ce travail est également l'étude de la relation entre ces deux types d'effets : par suite de phototransport, les propriétés électroniques locales sont modifiées et il en résulte un changement des propriétés ferroélectriques. Ces dernières ont été déterminées par la méthode pyroélectrique dynamique (thermophotocourants).

Le chapitre IV est consacré aux résultats expérimentaux. Nous présentons des résultats obtenus sur BaTiO_3 pur et dopé :

- coefficient pyroélectrique
- température du maximum pyroélectrique
- constante diélectrique dans le noir et sous irradiation en phases paraélectrique et ferroélectrique.

Dans le laboratoire de Diélectriques et Ferroélectriques, une étude approfondie avait déjà été faite sur des cristaux dopés au fer et au cobalt. L'ion cuivre (sous la forme Cu^+ et Cu^{2+}), nous a cependant paru alors plus intéressant car il présente un effet supplémentaire très important : l'effet JAHN-TELLER.

Cet effet dépend de l'état de valence de l'ion et de son état de spin. Un autre but de ce travail a été d'étudier la modulation possible de cet effet par un faisceau laser. Pourra-t-on parler de centres JAHN-TELLER optiques ?

Dans le chapitre V, il apparaît nécessaire de faire une étude systématique des vibrations et des possibilités offertes par l'ion Cu^+ (ou Cu^{2+}) dans BaTiO_3 : elle a été entreprise dans cette thèse sur la base de la théorie des groupes et doit montrer la corrélation qui existe entre les processus photoferroélectriques d'une part, et les processus de dopages d'autre part.

Une complication certaine est attendue car les mécanismes de compensation dans BaTiO_3 : Cu apparaissent à priori très complexes.

Une discussion des transitions structurales par les déplacements du titane et les déformations dans TiO_6 est proposée afin de les relier aux vibrations. Celles-ci sont accompagnées de la modification de grandeurs physiques et certainement associées à l'apparition d'une grandeur nouvelle, la ferroélectricité dans BaTiO_3 .

La seconde partie de ce travail est relative à l'étude de l'instabilité dans le Phosphoséléniure d'Étain de formule $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Dans le chapitre VI intitulé structure de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, les résultats portent sur la détermination des groupes d'espace, les modifications structurales, l'évolution des paramètres cristallins et enfin sur le calcul de la polarisation \vec{P} .

Le diagramme de phase donné pour les composés $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ met en évidence une phase incommensurable pour une concentration $X \geq X_{LP} = 0,28$ correspondant au point de LIFSCHITZ.

Le chapitre VII suivant, traite de la phase incommensurable dans $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ limitée par les températures de transition T_I et T_C . De quelle nature sont ces transitions ?

PREMIERE PARTIE

II – ETUDE THEORIQUE DE BaTiO_3

A - STRUCTURE DE BaTiO₃

Les analyses aux rayons X et au microscope électronique ont montré que pour une température supérieure à 120°C, la phase cristalline du Titanate de Baryum est cubique et non polaire. L'atome tétravalent Ti⁴⁺ au centre, est entouré de six oxygènes aux sommets d'un octaèdre.

La maille élémentaire compte : un baryum, un titane et trois oxygènes. BaTiO₃ a la structure Pérovskite (figure 1-A); cubique (Pm3m; O_h¹) avec a = 0,3996 nm comme paramètre cristallin

Les déformations de l'octaèdre caractérisent les différentes symétries suivant l'intervalle de température, où l'on observe une phase ferroélectrique comme l'indique la figure 1-B.

Pour 5°C < T < 120°C	maille quadratique (P4mm; C _{4v} ¹)
P _X = P _Y = 0; P _Z ≠ 0	a = 0,3992 nm et c = 0,4035 nm (20°C))
-90°C < T < 5°C	maille orthorhombique (Cmm; C _{2v} ¹⁴)
P _X = 0; P _Y = P _Z ≠ 0	
T < -90°C	maille rhomboédrique (R3m; C _{3v} ⁵)
P _X = P _Y = P _Z ≠ 0	

Le Titanate de Baryum est piézoélectrique en phase polaire.

B - THEORIE THERMODYNAMIQUE DANS UNE TRANSITION DU 1^{ER} ORDRE (THERMODYNAMIQUE D'ETAT)

Afin de rendre compte des résultats macroscopiques, DEVONSHIRE (1) pose à priori que pour un ferroélectrique du premier ordre, l'énergie libre F(P) s'écrit sous la forme :

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6.$$

avec $\alpha = A(T - T_0)$ $\beta = B$ $\gamma = C$

A et γ sont constantes positives, β est une constante négative.

Cette expression est supposée valable dans les phases ferroélectrique et paraélectrique (cas de faibles distorsions structurales).. Les hypothèses sur les coefficients entraînent la possibilité pour $F(P)$ d'avoir deux minima égaux pour $P = \pm P_s$ de part et d'autre d'un troisième extrémum $P = 0$, qui peut aussi être un minimum selon l'intervalle de température considéré (figure 2).

- A haute température l'énergie libre a un seul minimum qui correspond à $P = 0$. La phase non polaire est l'état d'équilibre stable ;
- A basse température il y a deux minima qui correspondent à deux valeurs opposées $\pm P_s$. La phase polaire où l'on peut renverser la polarisation spontanée, est appelée phase ferroélectrique ;
- Au dessous de T_0 il y a deux minima, mais au dessus, un troisième apparaît pour $P = 0$. Le minimum central étant moins profond que les autres, la phase qui lui correspond peut exister mais dans un état métastable ;
- Pour $T = T_c$ température de CURIE, les trois minima correspondent à la même énergie libre F ;
- Pour $T > T_c$ le minimum pour $P = 0$ est plus profond que les autres. La phase non polaire est stable et c'est la phase ferroélectrique qui devient métastable ;
- Au dessus de T_1 , les minima externes disparaissent, mais deux points d'inflexion permettent l'existence de la phase polaire par l'application d'un champ électrique ;
- Lorsque $T > T_2$ la phase ferroélectrique ne peut plus prendre naissance même par le biais d'un champ électrique.

1 - Calcul P_s et des différentes températures intervenant dans l'hystérésis thermique

La polarisation spontanée P_s est définie à champ nul.

$$E = \left(\frac{dF}{dP} \right)_T = A(T - T_0)P_s + BP_s^3 + CP_s^5 = 0.$$

D'où l'expression :

$$P_s^2 = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC(T - T_0)}}{2C}$$

$$P_s = \pm \left[\frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC(T - T_0)}}{2C} \right]^{1/2}$$

Si on néglige le terme en P^5 dans la formule donnant le champ électrique, une solution plus simple apparaît.

$$P_s = \left[\frac{A(T - T_0)}{-B} \right]^{1/2}$$

a) $T = T_C$

Pour un champ nul, à la température de CURIE, l'équilibre existe pour une énergie nulle $F(P_s) = 0$.

$$2F(P_s) = \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta P^4 + \frac{1}{3}\gamma P^6 = 0$$

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0.$$

Ce système d'équations admet pour solutions :

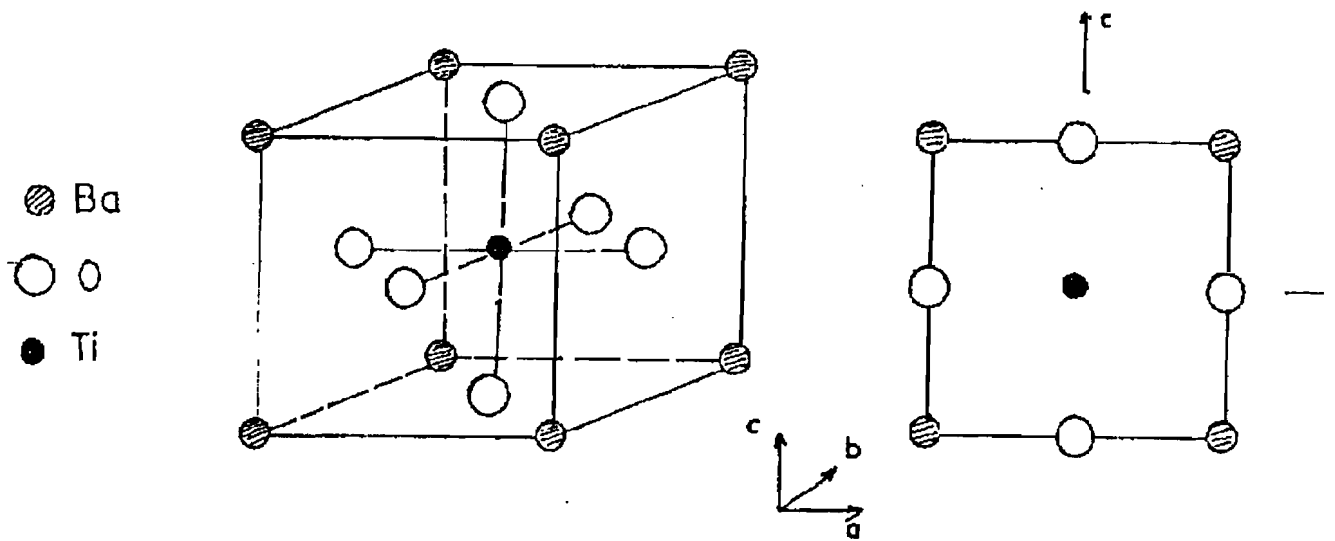
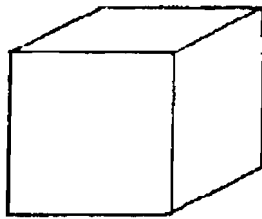
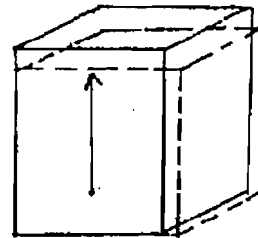
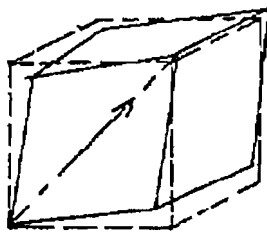
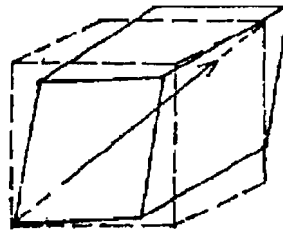
$$P = 0$$

$$P_s^2 = -\frac{3\beta}{4\gamma}$$

$$P_s^2 = -\frac{3B}{4C}$$

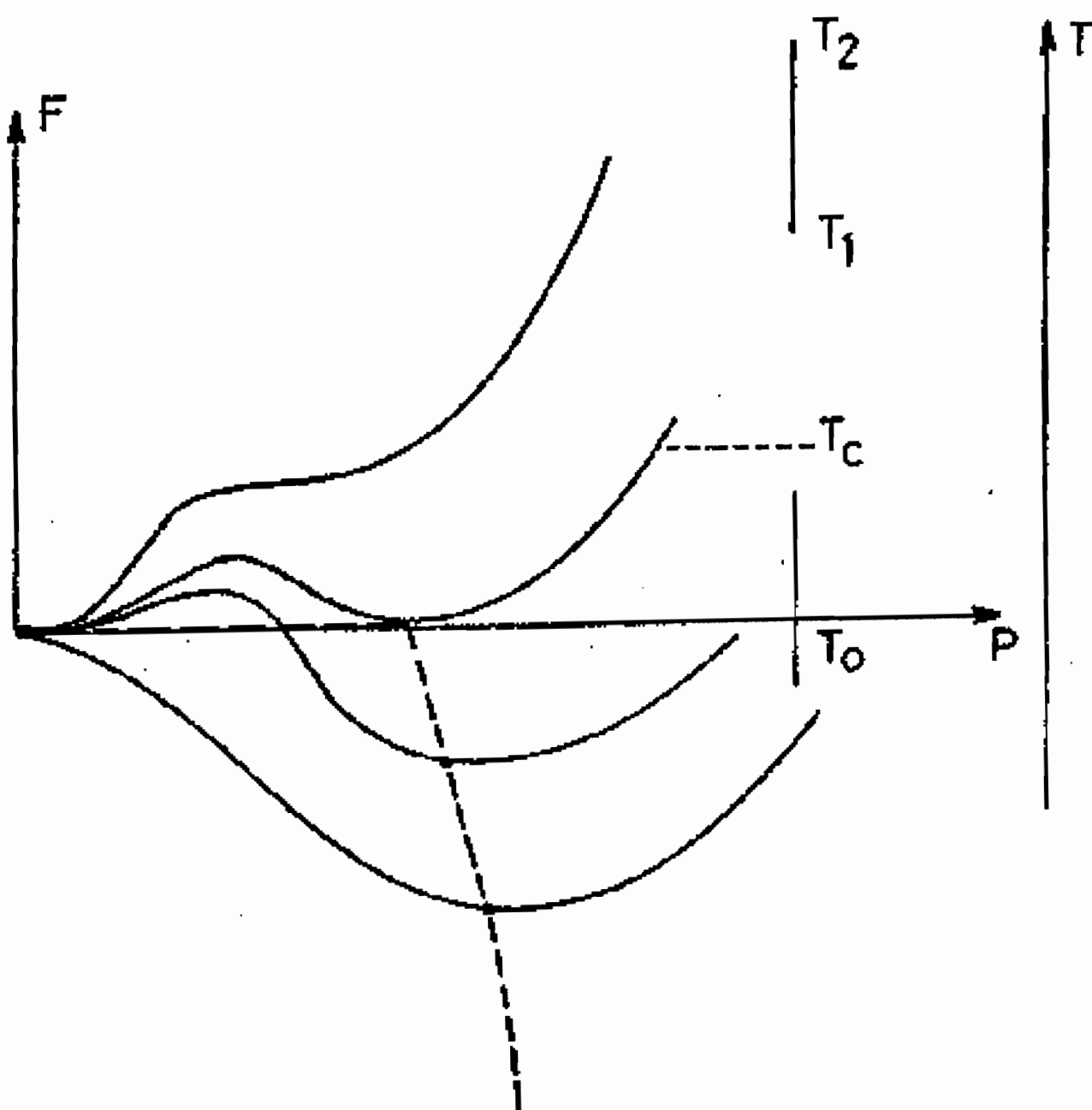
$$\text{On en déduit : } T_C = T_0 + \frac{3B^2}{16AC}.$$

Figure 1

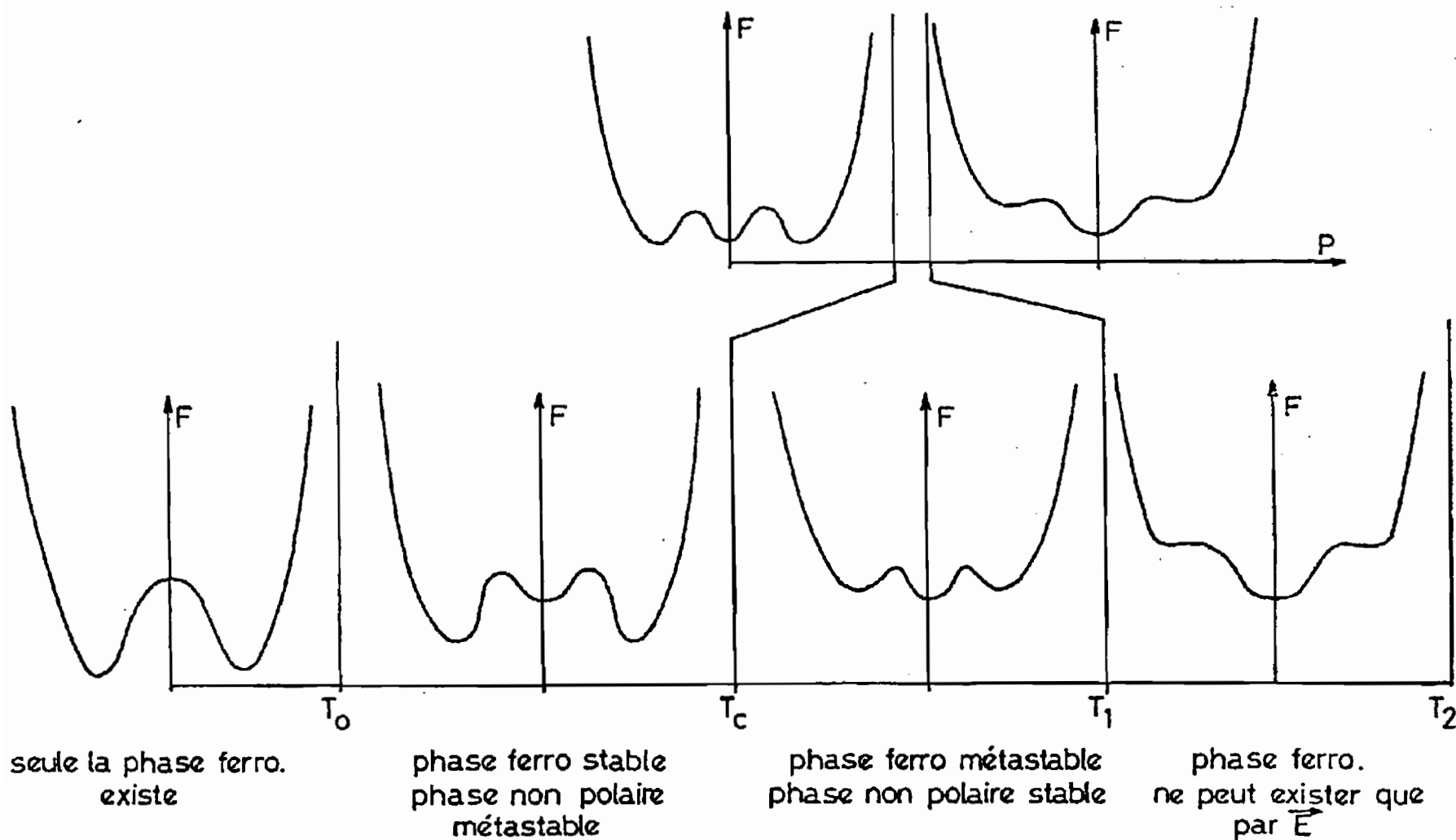
A - Réseau Cubique de BaTiO₃a) $t > 120^\circ\text{C}$ b) $5^\circ < t < 120^\circ\text{C}$ c) $-90^\circ < t < 5^\circ\text{C}$ d) $t < -90^\circ\text{C}$ B - Maille élémentaire de BaTiO₃ dans les différentes phases :

- a) Maille Cubique
- b) Maille Quadratique
- c) Maille Orthorombique
- d) Maille Rhomboédrique

Figure 2



Energie libre
 Transition du 1^{er} ordre
 $F(P)$ fonction paire



$$b) T = T_1$$

A la température T_1 , la première dérivée de l'énergie libre s'annule ; la polarisation ne peut être induite que par un champ extérieur.

$$\frac{dF}{dP} = A(T - T_0)P + BP^3 + CP^5 = 0$$

Cette équation admet avec $P = 0$ quatre solutions pour $B^2 > 4CA(T - T_0)$.

On définit T_1 pour l'égalité. Il apparaît alors :

$$T_1 = T_0 + \frac{B^2}{4AC}$$

$$c) T = T_2$$

Pour la dérivée seconde nulle $\frac{d^2F}{dP^2} = A(T - T_0) + 3BP^2 + 5CP^4 = 0$ et le

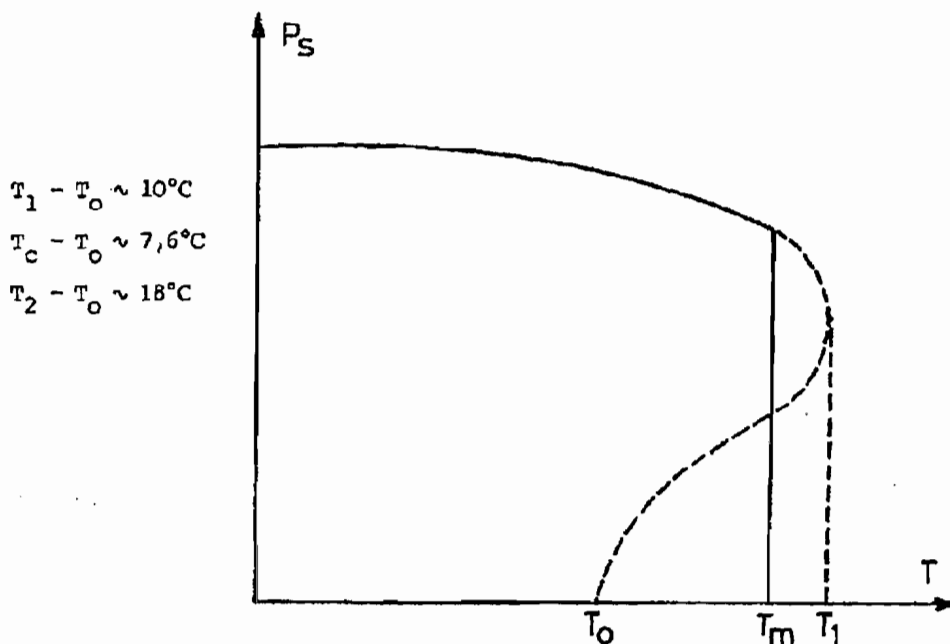
discriminant de l'équation positif

$$9B^2 > 20CA(T - T_0)$$

la fonction $F(P)$ présente deux points d'inflexion. On en déduit la relation

$$T_2 = T_0 + \frac{9B^2}{20AC}$$

Ces trois températures déterminent l'hystérésis thermique de la polarisation spontanée.



2 - Calcul du coefficient pyroélectrique f

Le coefficient pyroélectrique est la dérivée de la polarisation par rapport à la température.

$$f = \left(\frac{dP_s}{dT} \right)_E$$

$$P_s = \left[\frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC(T - T_0)}}{2C} \right]^{1/2}$$

$$f = \left[\frac{A^2 C}{2[B^2 - 4AC(T - T_0)] \left[-B + \sqrt{B^2 - 4AC(T - T_0)} \right]} \right]^{1/2}$$

Pour $T = T_0$

$$f = \left[\frac{A^2 C}{-4B^3} \right]^{1/2}$$

3 - Calcul de la susceptibilité X

Soit \vec{D} le vecteur déplacement électrique, il s'écrit : $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$.

La polarisation \vec{P} est reliée au champ électrique \vec{E} par $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ où ϵ_0 est la permittivité du vide et χ la susceptibilité diélectrique.

D'où l'égalité : $\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$.

$$\epsilon = \chi + 1$$

Dans le cas d'un ferroélectrique : $\chi \gg 1$; la constante diélectrique ϵ se confond pratiquement avec la susceptibilité χ .

$$\epsilon \approx \chi$$

Or :

$$\frac{1}{\epsilon_0 \chi} = \left(\frac{dE}{dP} \right)_T$$

$$\frac{1}{\epsilon_0 \chi} = A(T - T_0) + 3BP^2 + 5CP^4$$

a) $T < T_0$

En remplaçant P_s par l'expression calculée précédemment :

$$\frac{1}{\epsilon_0 X} = -4A(T - T_0) + \frac{B^2}{C} \left[1 - \frac{4AC}{B^2}(T - T_0) \right]^{1/2} + \frac{B^2}{C}.$$

Lorsque T est voisin de T_0 on trouve : $\frac{1}{\epsilon_0 X} = -2A(T - T_0)$.

b) $T_0 < T < T_c$

On a la même solution : $\frac{1}{\epsilon_0 X} = -2A(T - T_0)$.

c) $T > T_c$

La polarisation s'annule et la relation devient : $\frac{1}{\epsilon_0 X} = A(T - T_0)$.

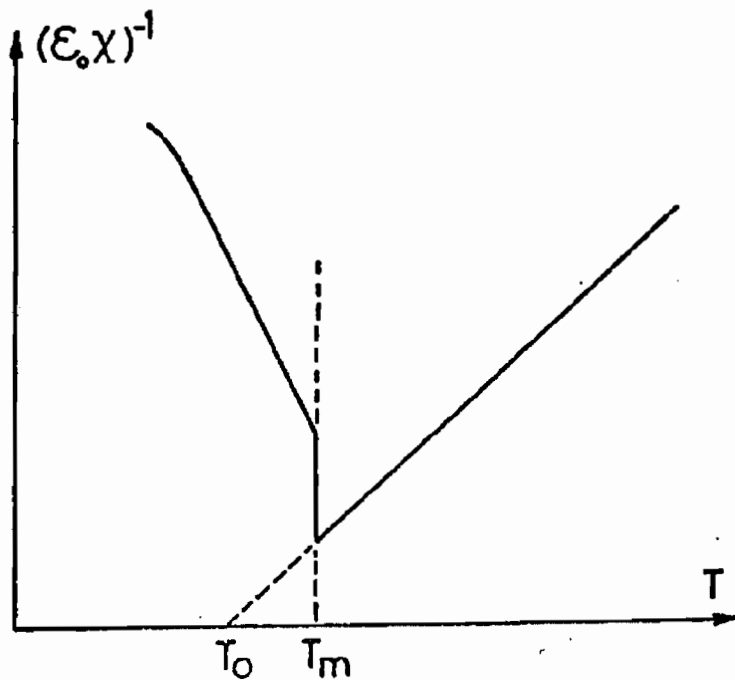
Remarque :

De part et d'autre de T_c , les variations de l'inverse de la susceptibilité sont linéaires avec des pentes dans un rapport 2.

La classification de nature thermodynamique des transitions de phase, tenant compte de la chaleur latente a été généralisée par le physicien P. EHRENFEST en 1933 qui distingue celles du premier ordre (discontinuité des grandeurs thermodynamiques) de celles du second ordre.

Dans la théorie de la catastrophe de la polarisation, ϵ devient infini, correspondant à une valeur finie de la polarisation en l'absence de champ appliqué.

Au dessus de la transition, la constante diélectrique ϵ suit la loi de CURIE-WEISS en $C / (T - T_c)$.



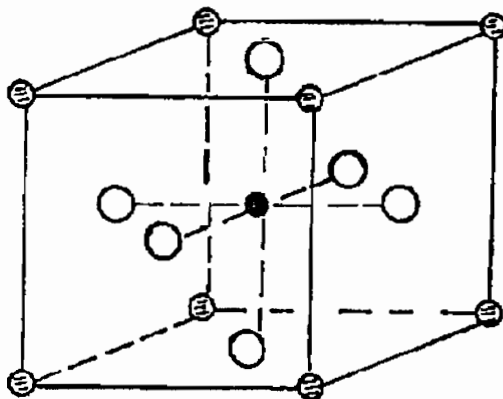
C - THEORIE MICROSCOPIQUE

Les atomes sont repérés par leurs coordonnées dans une maille cubique de 4 \AA de côté.

Ba $(0, 0, 0)$

Ti $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

3 oxygènes : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$



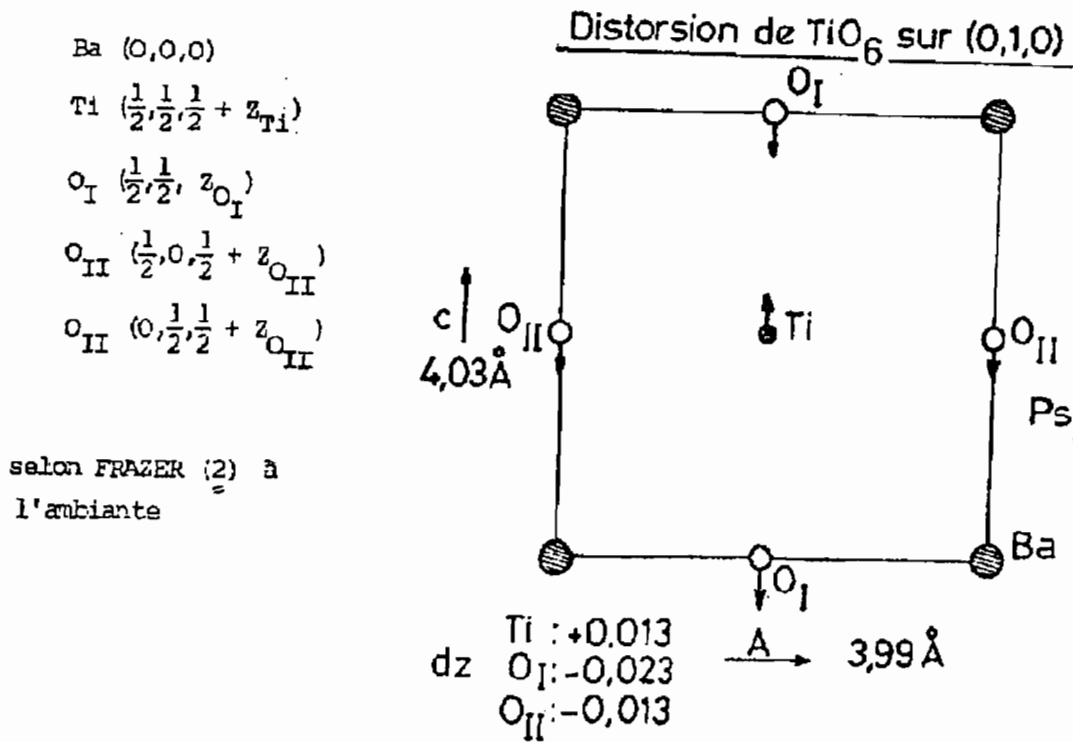
⊕ Ba

○ O

● Ti

Réseau Cubique de BaTiO_3

Au dessous du point de CURIE, les atomes sont déplacés par rapport à leur position d'origine le long de l'axe $(0, 0, 1)$.



MASON et MATTHIAS (3) ont trouvé que l'ion central Ti^{4+} (liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène de l'octaèdre qui l'entoure) se déplace de $0,16 \text{ \AA}$. Au dessus de T_c , les six positions excentrées de l'ion sont équiprobables à cause de l'agitation thermique. Au dessous de T_c , les Ti^{4+} s'orientent selon une seule direction, de sorte qu'ils donnent naissance à un moment dipolaire de module $4e\delta z_{Ti}$ et le cristal devient ferroélectrique.

L'origine de P_s serait donc partiellement ionique.

Par opposition au modèle précédent, SLATER a montré que la plus grande partie de P_s est due à la polarisation électronique des ions (venant de la distorsion du nuage électronique), le reste étant attribué au déplacement des ions Ti^{4+} (4).

Un calcul précis donne les proportions suivantes :

Polarisation due aux Ti^{4+}	31%
Polarisation électronique des atomes O _I	59%
Polarisation électronique des atomes O _{II}	6%

D - ETUDE DE LA STRUCTURE EN DOMAINES

1 - Description des domaines

La phase quadratique a été la plus étudiée du fait qu'elle existe naturellement à la température ambiante. Même en l'absence d'un champ électrique, le cristal présente une polarisation. Les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas dans chaque maille, ce qui donne lieu à un moment dipolaire.

Supposons un cristal monodomaine isolé de forme sphérique ; soit P_s la polarisation de la sphère. Les charges induites sur la surface vont créer un champ dépolarisant dont l'énergie est proportionnelle au carré de la polarisation uniforme.

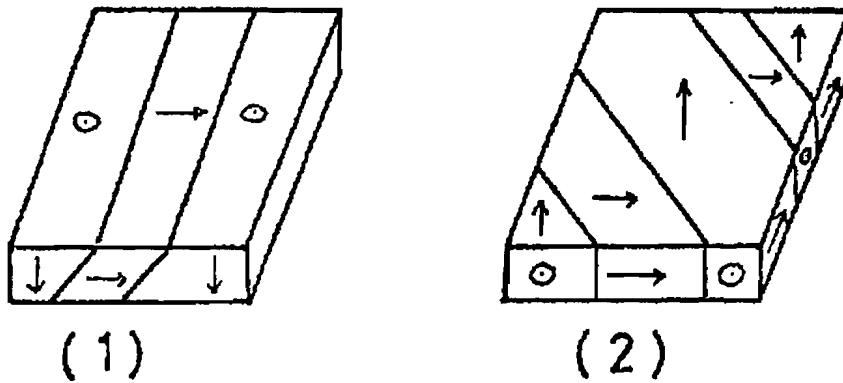
L'état d'équilibre du cristal est une configuration en domaines adjacents avec des polarisations antiparallèles, de façon à réduire le champ dépolarisant.

Dans un échantillon de $BaTiO_3$ en lame, on distingue 6 états de domaines :

- axe quadratique suivant les directions du cube a, b ou c (3 variantes ferroélastiques)
- dans chaque variante, une polarisation suivant l'axe quadratique qui est positive ou négative

D'où la notion de murs ou parois :

- mur à 180° ; c'est la séparation de deux domaines ferroélectriques (polarisés en sens inverse) à l'intérieur de la même variante
- mur à 90° ; il sépare deux domaines dont les polarisations sont perpendiculaires. Il fait un angle de 45° avec chacune d'elles.



(1) : domaine "a" entre domaines "c"

(2) : domaines "a" seulement

2 - Observation optique des domaines

Les domaines peuvent être directement observés au microscope entre polariseur et analyseur croisés ; le cristal de BaTiO_3 étant éclairé perpendiculairement à la grande face en phase ferroélectrique :

- les domaines « c » apparaissent sombres ;
- les domaines « a » sont clairs, sauf lorsque l'axe d'un des polariseurs est parallèle à l'axe optique qui porte \vec{P}_s .

D'où en faisant tourner l'échantillon, on distingue les domaines ; (ils ne s'éteignent pas pour les mêmes positions).

E - ETUDE D'UN CRISTAL DE BaTiO_3 PUR (PHASE CUBIQUE) PAR LA THEORIE DES GROUPES - ASPECT ORDRE - DESORDRE (BOCCARA (5))

1 - Définition des probabilités d'occupation pour un ion titane coordonné octaédriquement

a) Définition des coefficients n

Afin d'étudier les diverses transitions du Titanate de Baryum, en admettant que l'ion titane peut se déplacer du centre vers les six sommets de l'octaèdre constitué par les oxygènes, nous notons n_i la proportion d'atomes de titane qui occupent le sous réseau i ($1 \leq i \leq 6$). Dans ce modèle, l'octaèdre TiO_6 est supposé indéformable.

b) Détermination de la représentation Γ_N

En phase cubique, nous considérons BaTiO_3 comme un empilement d'octaèdres indéformables MX_6 (les ions baryum ne jouant aucun rôle déterminant). Le groupe de symétrie est O_h dans la notation de SCHONFLIES; le cristal reste invariant par les opérations du groupe. Si on désigne par T la température et F l'énergie libre, le vecteur : $|n\rangle = |n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 n_6\rangle$ représente un état du système et $F(T; n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 n_6)$ est invariante par permutation des n_i entre eux. Les caractères de Γ_N sont donnés par le nombre d'atomes invariants sur chacune des classes d'équivalences du groupe.

A chaque élément g du groupe G_O , on associe un endomorphisme de l'espace vectoriel des états E , c'est à dire, une application linéaire de E dans lui-même. On définit ainsi une représentation linéaire de G_O .

c) Décomposition de Γ_N

Connaissant les caractères de Γ_N et ceux des représentations irréductibles (R_0 l_0) du groupe G_O , on peut réduire Γ_N en représentations irréductibles par la règle suivante :

$$q_{\mu} = \frac{1}{|G_0|} \sum_{i=1}^k g_i X_i(\mu) X_i(r), \quad k \text{ étant le nombre de classes de } G_0$$

q_{μ} est le nombre de composantes associé à la représentation irréductible

$|G_0|$ est l'ordre du groupe G_0 ou nombre d'éléments

g_i est le nombre d'éléments dans la classe i considérée

$X_i^{(\mu)}$ est le caractère de μ sur la classe i

$X_i^{(r)}$ est le caractère de r sur classe i .

On en déduit aisément :

$$\Gamma_N = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

2 - Détermination des paramètres d'ordre possibles pour BaTiO_3 pris en phase cubique

a) A chacun des sous espaces E_j de dimension m_j on peut associer une base composée de m_j fonctions. On dit que c'est la base de la représentation r_j irréductible de E_j .

Le calcul est fait en annexe A1.

b) Définition des paramètres d'ordre

A partir de la décomposition : $M(g) = r_1(g) + r_2(g) + \dots$ on définit une représentation linéaire de G_0 ; si E admet une base finie comportant n vecteurs, chaque élément g de G_0 peut être représenté par une matrice de rang m , $M(g)$ et, quels que soient g_1 et g_2 appartenant à G_0 on a :

$$M(g_1) M(g_2) = M(g_1 g_2).$$

Si on décompose E en sous espaces invariants irréductibles E_1, E_2, \dots , on est amené à définir de nouvelles variables n_j° qui s'expriment linéairement en fonction

des anciennes variables extensives n_i définies de façon à être toutes nulles dans la phase de haute symétrie.

Les n_j^α sont choisis de manière à ce que, pour j fixé, les divers n_j^α appartiennent à l'espace irréductible E_j de dimension m_j ($\alpha = 1, 2, \dots, m_j$). La représentation $r_j(g)$ induite par $M(g)$ dans E_j est irréductible et on a :

$$M(g) = r_1(g) + r_2(g) + \dots$$

Le caractère de $M(g)$ est égal au nombre de sommets invariants par l'opération g du groupe $G_0 = O_h$ (annexe A1). En effet, tous les atomes mobiles n'y contribuent pas. On a les règles suivantes :

Si $r_j(g)$ n'est pas la représentation identique, on ne peut construire d'invariants linéaires à partir des n_j^α ($\alpha = 1, 2, \dots, m_j$). En conséquence, tant que le système a la symétrie G_0 , tous les paramètres n_j^α sont nuls.

Inversement si un des n_j^α devient différent de zéro, le système n'a plus la symétrie G_0 . Il y a eu violation de symétrie ; elle se trouve réduite. On dit encore qu'elle a été brisée et qu'il y a eu transition.

n_j^α est appelé paramètre d'ordre. S'il existe une température T telle que n_j^α soit nul pour $T > T_0$ et qu'il soit différent de zéro pour $T < T_0$ on dit que T_0 est la température de transition. Si n_j^α est continu en T_0 la transition est dite du second ordre. Si au contraire, $n_j^\alpha(T)$ est discontinu en T_0 , elle est dite de premier ordre.

Remarque : Cas des espaces vectoriels de dimensions supérieures à 1

Une combinaison des différentes fonctions peut aussi être considérée isolément et conduire à une transition de phase.

c) Transitions possibles (O_h)

Aux divers paramètres d'ordre, on associe une transition qui correspond à un abaissement de symétrie. Le calcul fait en annexe A1, donne les résultats suivants après réduction de la représentation :

$$\Gamma_N = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$\alpha)$ Il existe un seul invariant $\eta = \sum_{i=1}^6 \eta_i$ base de A_{1g} , représentation identité de

O_h groupe de haute symétrie.

β) Pour E_g , nous trouvons la base :

$$F_1 = (n_1 + n_3) - (n_2 + n_4)$$

$$F_2 = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6) - 3(n_5 + n_6)$$

F_1 est paramètre d'ordre pour la transition $O_h \rightarrow D_{2h}$

F_2 est paramètre d'ordre pour la transition $O_h \rightarrow D_{4h}$

γ) La représentation tridimensionnelle T_{1u} a comme base (6):

$$G_1 = n_1 - n_3$$

$$G_2 = n_2 - n_4$$

$$G_3 = n_5 - n_6$$

Ces trois combinaisons servent de paramètres d'ordre pour une transition :

$O_h \rightarrow C_{4v}$ cubique-quadratique.

δ) La combinaison linéaire :

$$G_{123} = f_1 - f_2 + f_3 = G_1 - G_2 + G_3 \quad (7)$$

est paramètre d'ordre associé à la transition : $O_h \rightarrow C_{3v}$ cubique-rhomboédrique.

Le titane est alors déplacé le long d'un axe ternaire (d'ordre 3).

Nous reviendrons sur ce cas dans la partie discussion.

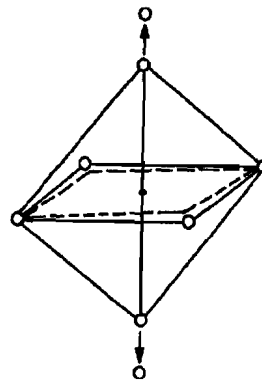
3 – Représentations géométriques

a) Schémas

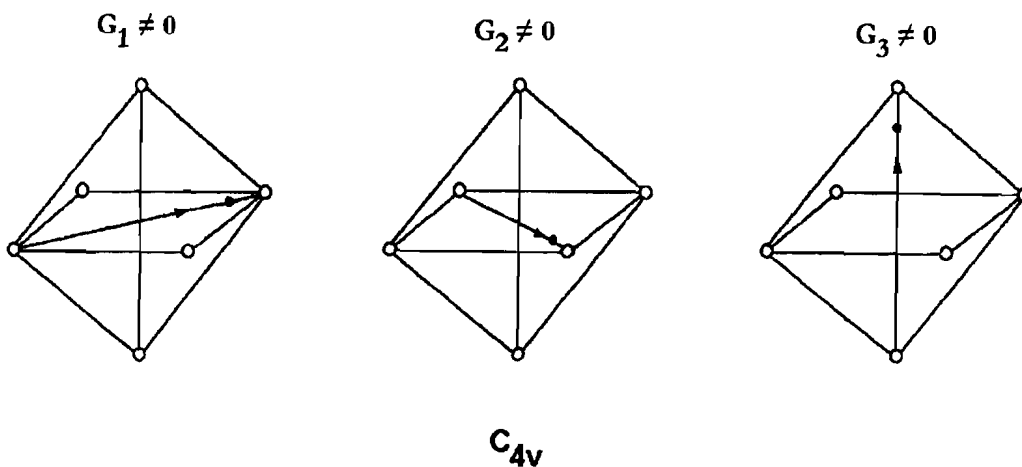
Le paramètre d'ordre F_1 conduit au sous groupe D_{2h}

$F_1 \neq 0$

$F_2 \neq 0$ conduit à D_{4h} qui correspond à une élongation symétrique suivant l'axe principal.



Pour les G_i le carré se conserve, avec un déplacement du titane sur les axes d'ordre (2).



Ils engendrent la structure quadratique ou tétragonale

b) Transitions de phase :

On a trois possibilités pour avoir une transition de phase à partir de la phase définie par le groupe O_h du cube.

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\vec{V}}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
	$\Gamma_{\vec{V}} = T_{1u}$									

Elle est irréductible, ce qui se traduit par la possibilité d'un seul invariant quadratique :

$$P_x^2 + P_y^2 + P_z^2.$$

P_x , P_y et P_z sont les composantes de \vec{P} dans le système d'axes considérés. La direction du vecteur \vec{P} détermine le groupe de symétrie de la phase polaire.

Les sous groupes possibles de O_h d'ordre supérieur ou égal à 16 sont O, Td, et D_{4h} . Pour O et Td, T_{1u} est encore une représentation irréductible. Par contre pour D_{4h} , on a d'après la table de corrélation que nous avons établie (6):

$$T_{1u} = E_u + A_{2u}$$

En conséquence, on aura une transition possible (qui n'apparaît pas pratiquement puisque D_{4h} contient l'inversion) : $O_h \rightarrow D_{4h}$.

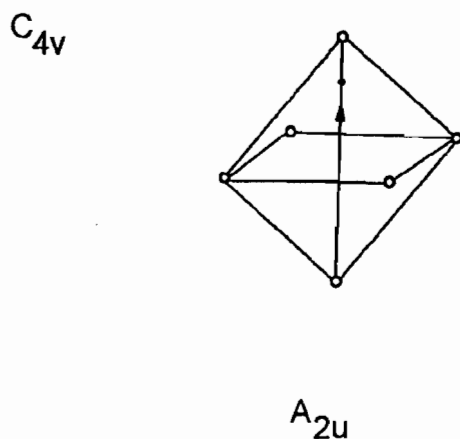
On refait le même travail avec D_{4h} : si on prend pour axe des z l'axe principal (C_2 et C_4 d'ordre 2 et 4) et pour x et y les axes binaires C_2 , on calcule $\Gamma_{\vec{V}}$. Cette représentation est réductible dans le sous groupe D_{4h} de O_h .

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\vec{V}}$	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
	$A_{2u} + E_u$									

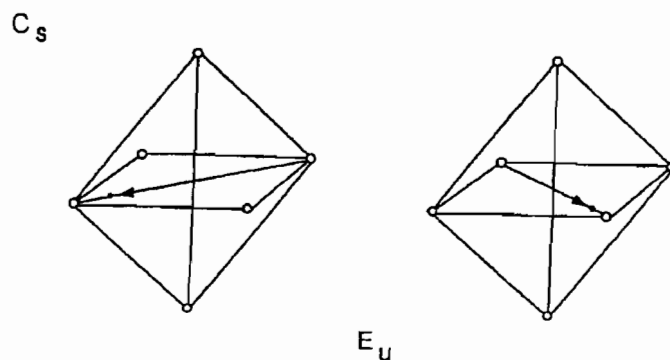
$\alpha)$ A $\eta_3 = P_z$ on associe la représentation unidimensionnelle A_{2u} , qui induit la représentation triviale A_1 (identité sur le groupe C_{4v}). D'où : $\vec{P} = \vec{P}_z$. La symétrie est brisée et devient quadratique.

$\beta)$ $\eta_1 = P_x$ et $\eta_2 = P_y$ constituent une base de E_u de dimension deux, qui induit A_1 sur le groupe C_s : $\vec{P} = n_1 \vec{x} + n_2 \vec{y}$ $P^2 = P_x^2 + P_y^2$.

On a les dispositions suivantes des ions Ti^{4+} :



Polarisation // Z ; cette transition est observée expérimentalement



Polarisation dans le plan (X, Y) formé par le titane et les oxygènes

La restriction de T_{1u} au sous groupe C_{3v} de O_h conduit à la décomposition suivante :

$$T_{1u} = E + A_1$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

On trouve une transition directe $O_h \rightarrow C_{3v}$, cubique-rhomboédrique comme précédemment. Dans tous les cas on ne peut avoir de transition $C_{2v} \rightarrow C_{3v}$, C_{3v} n'étant pas un sous groupe de C_{2v} . Nous reviendrons sur ce cas dans la discussion.

F - AUTRES TRANSITIONS DANS $BaTiO_3$ PUR

1 - Transitions à partir de la symétrie C_{4v} :

En annexe A2, on montre que la représentation Γ_N se réduit en :

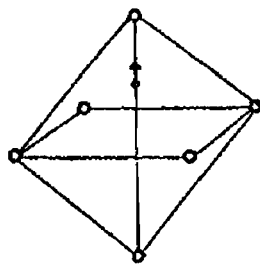
$$\Gamma_N = 3 A_1 + B_1 + E.$$

Une méthode analogue à celle qui a été exposée précédemment à propos du groupe O_h , donne les résultats suivants :

a) Transition $C_{4v} \rightarrow C_{4v}$

Le paramètre d'ordre η associé à la représentation A_1 de C_{4v} est :

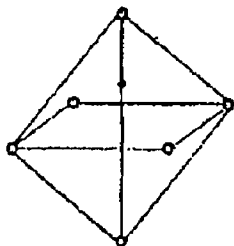
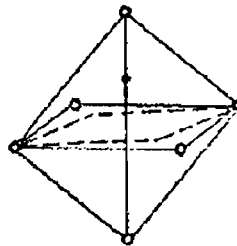
$$\eta = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6$$


 C_{4v}

b) Transition $C_{4v} \rightarrow C_{2v}$:

C'est la transition quadratique-orthorhombique de $BaTiO_3$, qui est observée expérimentalement. Le paramètre d'ordre est : $\eta = (n_1 + n_3) - (n_2 + n_4)$.

Il est fonction de base de la représentation B_1 . Cette dernière induit A_1 dans le groupe C_{2v} .

 C_{4v}

 C_{2v}


Cette transition est donc à éliminer puisqu'elle introduit une déformation de la maille.

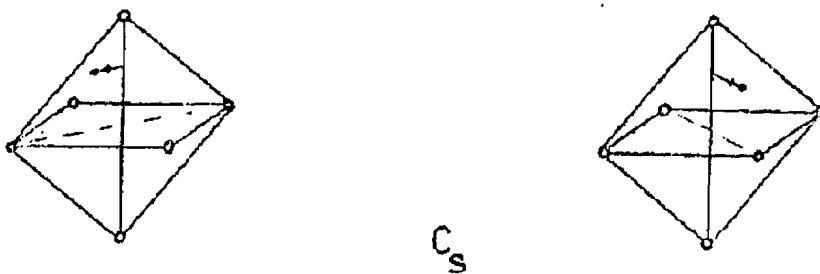
c) Transition $C_{4v} \rightarrow C_s$

Le paramètre d'ordre est :

Soit $\eta = n_3 - n_1$

Soit $\eta = n_2 - n_4$

Ces deux fonctions engendrent deux fois la représentation A_1 du groupe C_s .



Elles sont fonctions de base de la représentation dégénérée E de C_{4v} .

Cette transition n'est pas observée expérimentalement dans $BaTiO_3$.

2 - Transitions à partir de D_{4h}

Dans l'annexe A3 les calculs utilisés sont reportés :

$$\Gamma_n = 2A_{1g} + B_{1g} + E_u + A_{2u}$$

a) Transition $D_{4h} \rightarrow D_{4h}$

Elle ne correspond à aucun changement structural ou éventuellement à une transition isosymétrique. La fonction de base est celle de A_{1g} ; il y a deux possibilités :

$$\eta = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6$$

ou
$$\eta = n_5 + n_6$$

Ces fonctions joueraient le rôle de paramètre d'ordre s'il y avait transition, ce qui n'est pas le cas.

b) Transition $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$

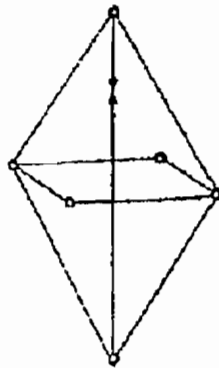
La fonction de base est celle de A_{2u} : $\eta = n_5 - n_6$.

Elle joue le rôle de paramètre d'ordre pour la transition $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$.

On doit avoir :

$n_1 = n_2 = n_3 = n_4$ mais $n_5 \neq n_6$, d'où la figure ci-après pour l'aspect de la nouvelle maille.

Ceci correspond encore à une maille déformée et n'est pas compatible avec un modèle d'octaèdre indéformable.

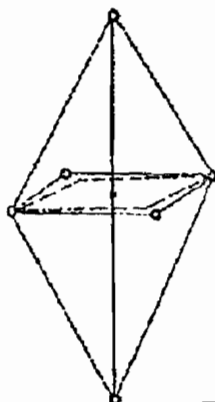


C_{4v}

c) Transition $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$

La fonction de base de B_{1g} est : $\eta = (n_1 + n_3) - (n_2 + n_4)$

Elle induit la représentation A_{1g} de D_{2h} . Le paramètre d'ordre est donc encore ici défini.



D_{2h}

Même remarque que précédemment : la déformation de la maille est à rejeter.

d) Transition $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$

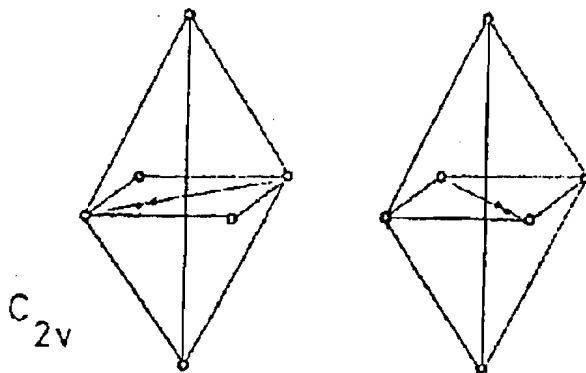
Les fonctions de base de E_u sont :

$$\eta = n_3 - n_1$$

$$\eta = n_2 - n_4$$

L'une ou l'autre de ces fonctions joue le rôle de paramètre d'ordre pour la transition $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$.

Il y a deux schémas possibles :



Cette transition est la transition quadratique-orthorhombique de $BaTiO_3$

Ces transitions ne sont pas observées expérimentalement de cette manière : par contre, une combinaison linéaire de ces deux schémas, montre qu'une déformation le long d'un axe C_{2v} médiane du carré est possible. Le fait que la maille soit déformée nous oblige à ne pas la retenir dès maintenant.

3 - Transitions à partir de D_{2h}

L'annexe A4 montre que : $\Gamma_N = 3 A_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$.

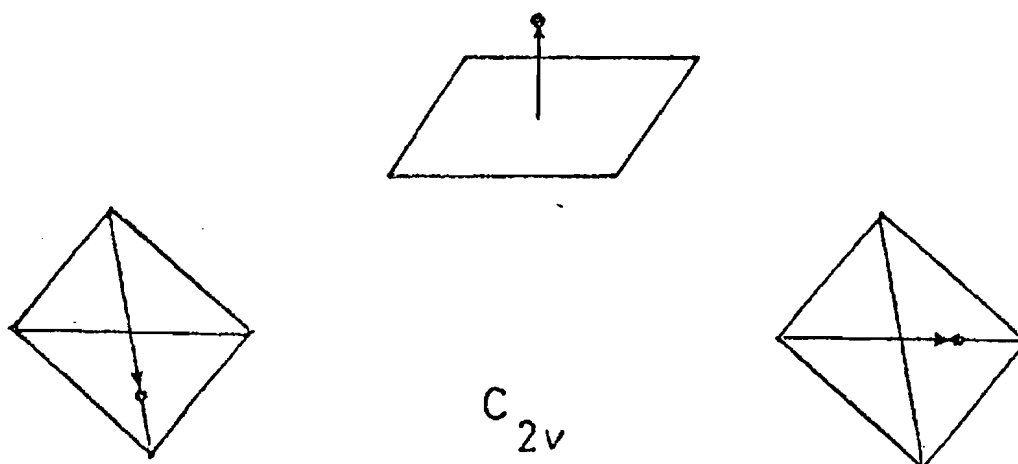
Il y a trois paramètres d'ordre associés à :

B_{1u} $\eta = n_5 - n_6$ transition à C_{2v}

B_{2u} $\eta = n_4 - n_2$ transition à C_{2v}

B_{3u} $\eta = n_3 - n_1$ transition à C_{2v}

D'où les figures suivantes (dans le plan) :



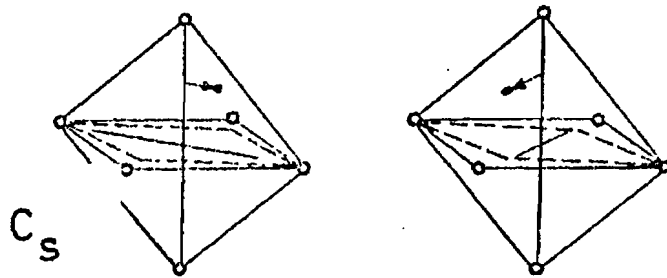
Mêmes remarques que précédemment.

4 - Autres transitions possibles

Toutes les transitions possibles d'après la théorie des groupes sont présentées dans le tableau I. Les transitions présentées dans les colonnes C_1 et C_2 ont été décrites dans les paragraphes 1, 2 et 3 précédents. On s'intéresse ici aux autres transitions possibles présentées dans les colonnes C_3 et C_4 .

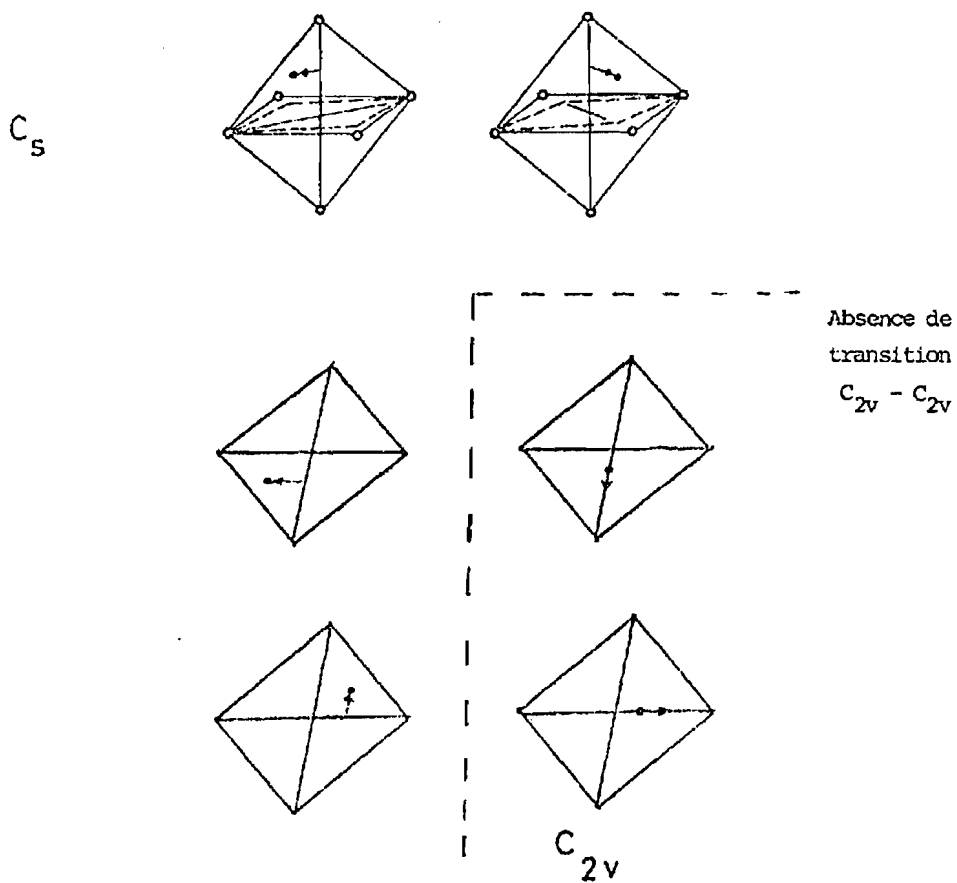
a) 1^{ère} transition $C_{2v} \rightarrow C_s$

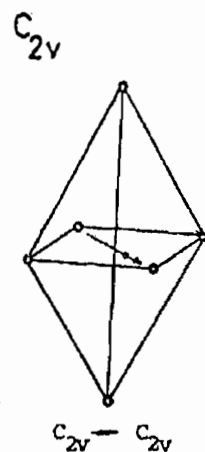
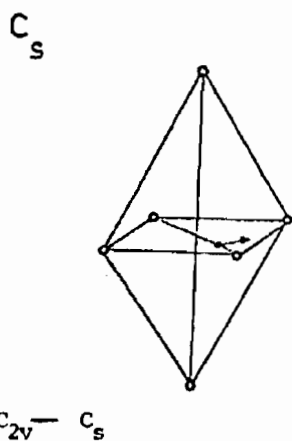
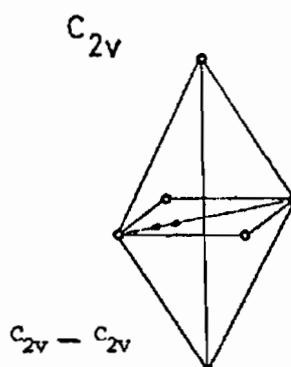
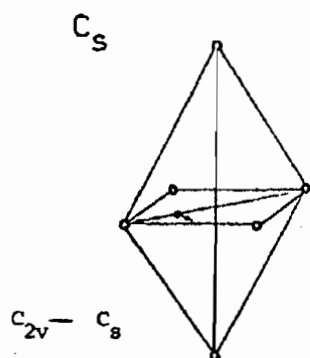
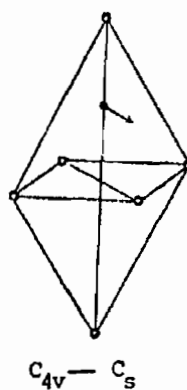
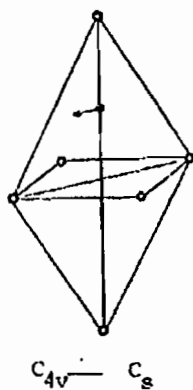
(L'indice a est indiqué sur le tableau (3) pour la transition correspondante). Il y a, en fait six cas de figures possibles.



b) 2^{ème} transition C_{2v} ---- C_s

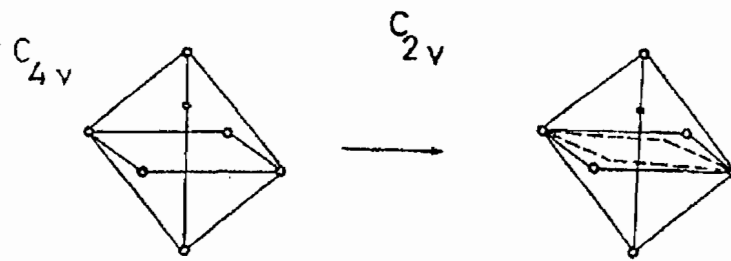
Il y a encore six cas de figures possibles, mais quatre cas seulement où se produit une transition : en effet, quand le paramètre d'ordre est le même pour C_{2v} et C_s il n'y a pas de transition structurale.



c) 3^{ème} Transition C_{2v} ---- C_s d) 4^{ème} transition C_{4v} ---- C_s 

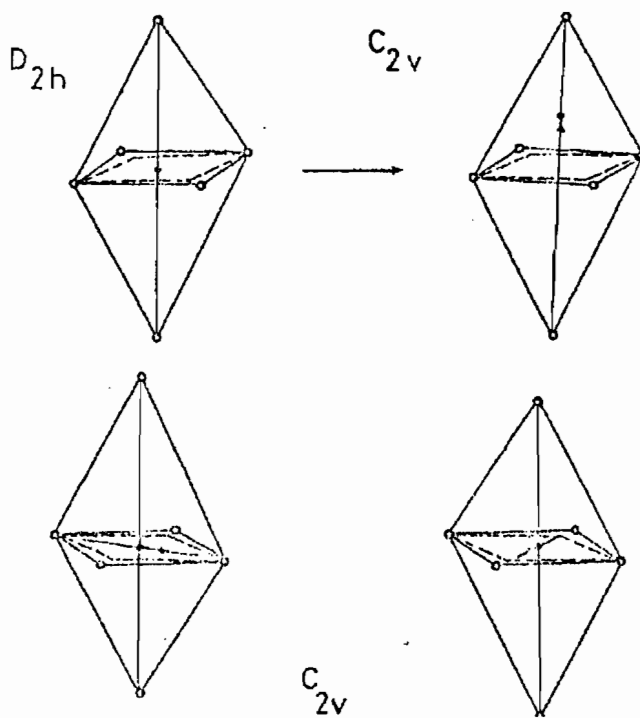
e) Transition $C_{4v} \rightarrow C_{2v}$

Elle se traduit par :

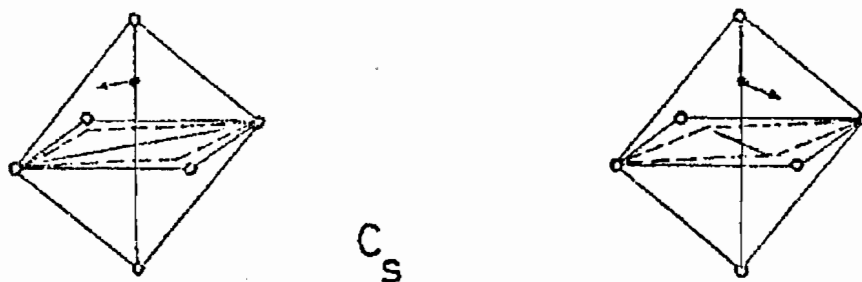


f) Transitions $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$

Ce sont les cas suivants :



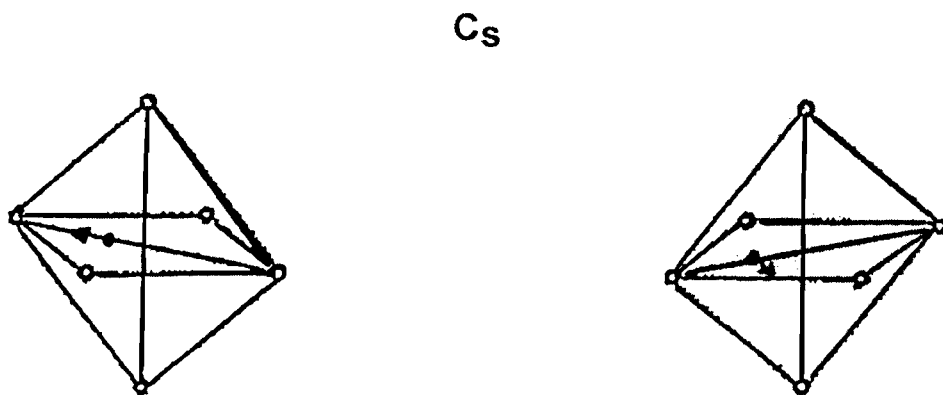
g) Transition $C_{2v} \rightarrow C_s$



h) Transition $C_{2v} \rightarrow C_s$

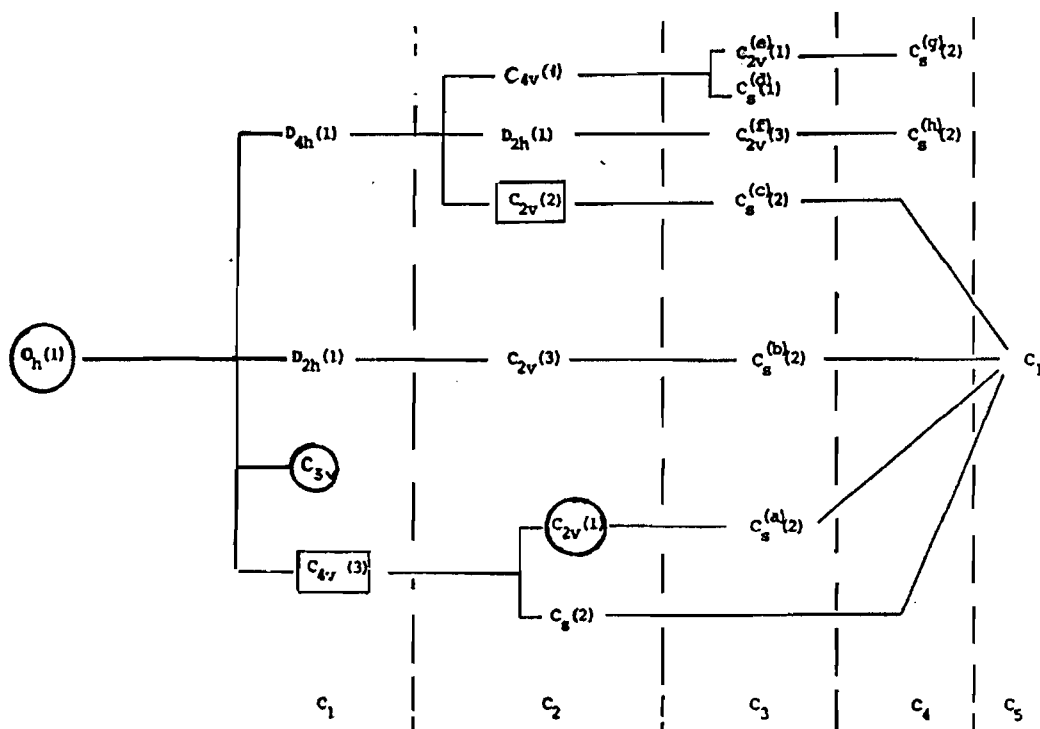
Il existe également le déplacement symétrique par rapport au Ti^{4+} qui est représenté par la figure de droite ci-après.

Le déplacement de l'ion le long de l'axe binaire entraîne l'absence de transition



Le tableau I ci-dessous récapitule les transitions obtenues à partir de la représentation Γ_N attachée aux déplacements de l'ion central de l'octaèdre.

Tableau I



III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - CRISTAUX DE BaTiO₃

1 - Description

Les monocristaux étudiés ont été obtenus au laboratoire de Diélectriques et Ferroélectriques de l'Université de Dijon par la méthode du flux (REMEIKA) (8): la cristallisation est faite lors du refroidissement d'un mélange fondu de Carbonate de Baryum (BaCO₃) et d'Oxyde de Titane (TiO₂) dans un bain de Fluorure de Potassium (KF).

Ils ont la forme de lames minces triangulaires dont l'épaisseur varie entre 60µm et 150µm selon le taux de dopage. Appelés ailes de papillons, ils font environ 0,5 cm² de surface et l'axe ferroélectrique « c » est perpendiculaire à la grande face généralement.

Les échantillons dopés au cuivre et au fer sont de couleur jaune ; celle-ci devenant de plus en plus foncée avec le pourcentage de dopant.

Afin de supprimer les couches de croissance avant utilisation, on effectue une attaque chimique qui consiste en un nettoyage selon la séquence : acide orthophosphorique à 140°C (température supérieure à la transition), acide froid, alcool et eau distillée.

2 - Dopage et mécanisme de compensation

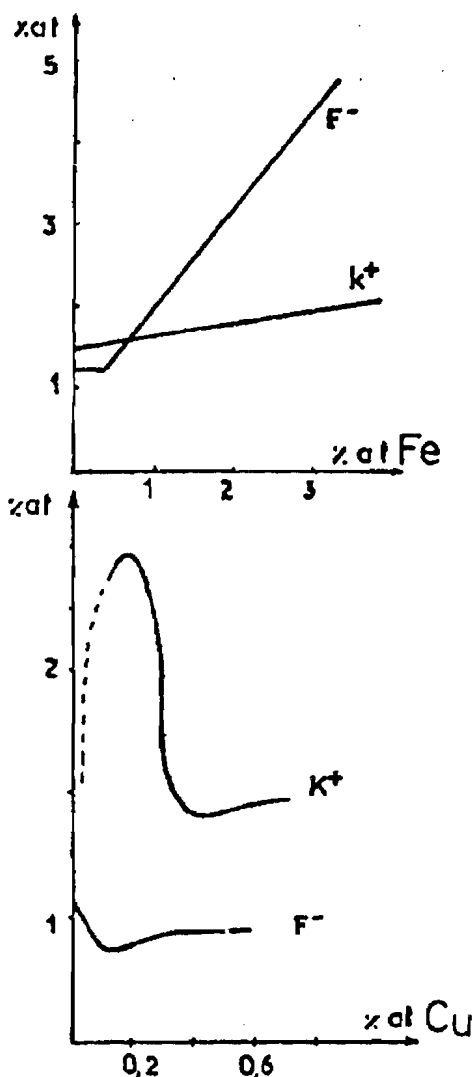
a) Méthode de dopage

Le dopage est réalisé durant la croissance : pour le cuivre par addition de Cu(NO₃)₂.3H₂O et par soustraction de TiO₂ ; pour doper au fer, il y a addition de Fe₂O₃ et soustraction de TiO₂. L'opération est contrôlée à la fin par dosage spectrophotométrique.

- le cuivre par complexation avec le tétraéthylthiaramidysulfure ($\lambda = 4300 \text{ \AA}$),
-

- le fer par complexation avec l'orthophénantholine ($\lambda = 5050 \text{ \AA}$).

Les analyses ont révélé la présence d'impuretés :



- du fluor contrôlé par dopage potentiométrique ; avec une rupture de pente à 0,1% de fer et un minimum peu prononcé pour 0,2 % de cuivre ;
- de potassium dosé par photométrie de flamme ; constant dans le cas du fer mais présentant un maximum à 0,2% de cuivre ;
- de platine qui ne dépend pas du dopant mais uniquement des conditions de manipulation.

b) Mécanismes de compensation pour le dosage du cuivre

La figure 4 montre les variations de la concentration en ions baryum, strontium et potassium. On constate une anomalie dans ces concentrations pour des pourcentages de cuivre de 0,02% et 0,2%. L'explication ne paraît pas évidente à priori.

Quatre possibilités se présentent pour étudier le mécanisme de compensation :

(α) On peut faire des bilans sur les nombres totaux d'ions occupant un site donné. Par exemple, il est clair que dans 100 mailles de BaTiO_3 , il ne peut pas y avoir plus de 100 ions titane.

(β) le mécanisme de compensation doit tenir compte des encombrements ioniques et éventuellement de leurs déformations.

(γ) la neutralité électrostatique doit être réalisée. On rejette l'existence de cristaux chargés.

(δ) enfin, les remarques faites en (α), (β) et (γ) doivent permettre d'élaborer un modèle cohérent.

(α) Etude des bilans :

La figure (4) montre les variations des concentrations (en At/100g) de :

Ba + Sr

Ba + Sr + K

Ti

en fonction du pourcentage atomique en cuivre.

Si le cuivre se met alternativement en site titane ou baryum, il est clair qu'un maximum sur la courbe Ti devrait correspondre à un minimum sur la courbe Ba + Sr + K. Ceci est vrai pour $\text{Cu} \approx 0,2\%$. Pour les autres anomalies, aucune corrélation n'est trouvée.

Validé : un pourcentage atomique de 0,6% de cuivre correspond à un pourcentage pondéral de cuivre de l'ordre de 0,003. Or, les variations en ordonnées sont pour le titane de l'ordre de 0,002% environ, et de 0,0025% pour Ba + Sr + K. compte tenu des incertitudes expérimentales, le mécanisme suggéré est donc possible, au moins en ce qui concerne l'anomalie vers 0,2%.

(β) Encombrement ionique :

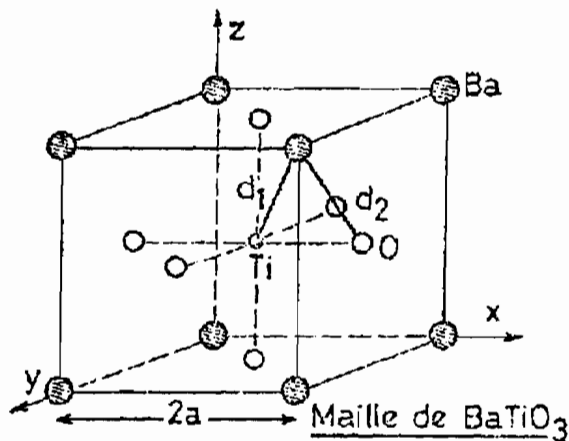
La figure (5) montre la taille réelle des ions (10 cm représentent 4 Å). Les ions baryum sont représentés en pointillés car ils ne sont pas dans le plan de figure. La conclusion est que les coquilles électroniques des ions titane et oxygène sont à la limite du recouvrement.

En conséquence, si on remplace le titane (rayon de $0,68 \text{ \AA}^{\circ}$ pour Ti^{4+} , ou $0,69 \text{ \AA}^{\circ}$ pour Ti^{3+}) par un ion cuivre un problème peut se poser.

Cu^{+} : rayon $0,96 \text{ \AA}^{\circ}$

Cu^{++} : rayon $0,69 \text{ \AA}^{\circ}$

En conséquence pour l'ion Cu^{++} , aucun problème d'encombrement ne se pose. Par contre, un problème se pose si l'on suppose que Ti^{4+} est substitué par Cu^+ .



Considérons comme hypothèse de travail ce dernier cas.

La distance $\text{Ti} - \text{Ba}$ vaut $d_1 = a\sqrt{3} = 3,4 \text{ \AA}$. Pour Ti et Ba la somme des rayons ioniques vaut :

$$R_{\text{Ti}} + R_{\text{Ba}} = 0,69 + 1,35 = 2,04 \text{ \AA}$$

On en déduit que dans cette direction, il n'y a pas recouvrement.

Par contre, la distance $d_2 = \text{Ba} - \text{O}$ (figure ci-dessus) vaut $d_2 = a\sqrt{2} \cong 2,80 \text{ \AA}$.

$$\text{Or : } R_{\text{Ba}} + R_{\text{O}} = 1,35 + 1,4 = 2,75 \text{ \AA}$$

Comme pour $\text{Ti} - \text{O}$, on reste pour $\text{Ba} - \text{O}$ à la limite du recouvrement (ce qui n'apparaît pas géométriquement sur la figure).

En résumé, on peut schématiser un cristal de BaTiO_3 comme étant constitué par une cage d'oxygène qui interpénètre légèrement l'ion Ti , et qui ne touche pas tout à fait les huit ions du cube baryum.

$$\text{Pour le cas de } \text{Cu}^+ : R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{Ba}} = 0,96 + 1,35 = 2,31 \text{ \AA}$$

$$2,31 < 3,4 \text{ \AA} .$$

En conclusion, même pour Cu^+ , il n'y a pas à prendre en compte une interaction directe $\text{Cu}^+ - \text{Ba}$.

Deux possibilités se présentent :

- (1) ou bien l'ion Cu^+ repousse la cage d'oxygène (mécanisme 1) en la déformant,
- (2) ou bien des oxygènes disparaissent pour faire de la place à l'ion Cu^+ (mécanisme 2).

Reprenons en détail ces deux mécanismes :

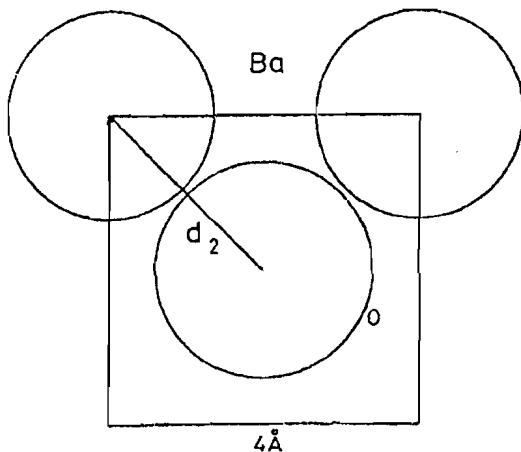
(1) l'ion Cu^+ ne peut pas repousser la cage d'oxygène, puisque cette dernière est en contact direct avec les ions baryum. Cependant, si ces derniers sont remplacés partiellement par des ions strontium Sr^{2+} l'encombrement de la cage associé aux sites baryum est fortement réduit :

$$R_{\text{Sr}^{2+}} = 1,12 \text{ \AA} \quad R_{\text{Ba}^{2+}} = 1,35 \text{ \AA} .$$

Parallèlement à d_1 :

$$R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{Sr}^{2+}} = 0,96 + 1,12 = 2,08 \text{ \AA} .$$

Comme prévu, il n'y a aucun problème d'encombrement dans cette direction.

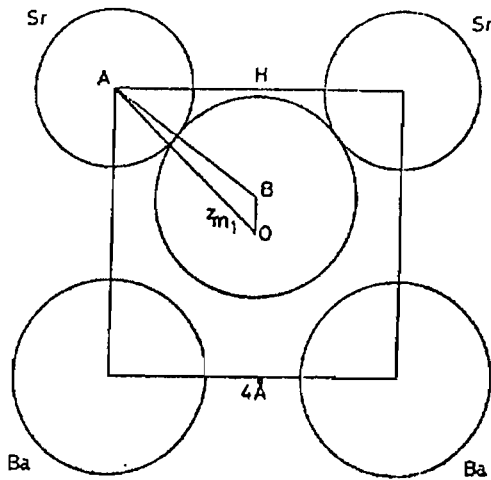


Dans l'axe $\text{Cu}^+ - \text{O}$, l'oxygène ne peut pas être repoussé puisqu'il est en contact avec un ion Ti^{4+} de la maille voisine.

Un déplacement ne peut se faire que dans un plan contenant les directions de $(\text{O} - \text{Ba})$. Le déplacement qui mettra en jeu le moins d'énergie se fera non pas parallèlement à d_2 mais le long d'une médiane du carré défini par 4 ions Ba^{2+} (ou Sr^{2+}) (figure ci-contre).

Il est clair qu'un tel déplacement est possible, puisque c'est le déplacement précisément attribué aux ions O_{11} (revoir la figure selon FRAZER page 18).

Nous allons supposer le cas limite où l'oxygène déplacé est tangent aux ions strontium. Sr^{2+} :



$$AO = a\sqrt{2} = 2,8 \text{ \AA}$$

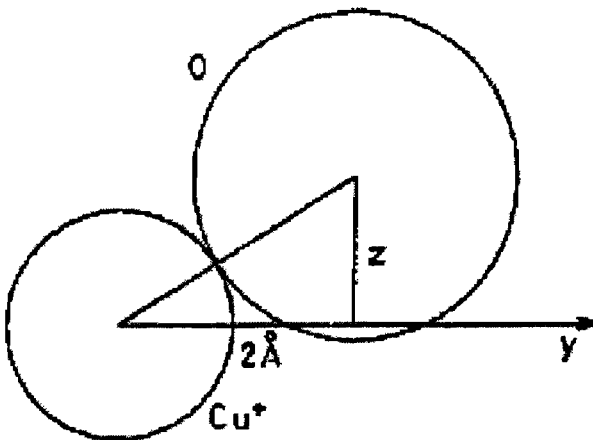
$$AH = \frac{a}{2} = 2 \text{ \AA}$$

$$AB = R_{\text{Sr}} + R_{\text{O}} = 2,52 \text{ \AA}$$

$$BH = \sqrt{AB^2 - AH^2}$$

$$z_{M_1} = OB = 0,47 \text{ \AA}$$

On peut aussi déterminer la valeur Z_{M_2} de laquelle doit se déplacer l'ion oxygène pour être tangent à l'ion Cu^+ . On la détermine aisément par des considérations géométriques élémentaires.

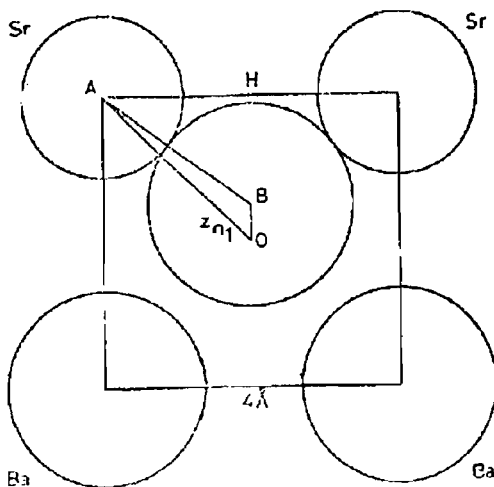


L'oxygène se déplace d'une quantité Z_{M_2} minimum dans la direction envisagée précédemment :

$$Z_{M_2} = \sqrt{2,36^2 - 2^2}$$

$$Z_{M_2} = 1,26 \text{ \AA}$$

Considérons maintenant ce qui se passe dans la figure ci-contre :



$$AB^2 = 2,8^2 + z^2$$

$$- 2 \times 2,8z \cos AOB$$

$$AB^2 = 7,84 + 1,57 - 2(2,8 \times 1,26 \times 0,7)$$

$$AB = 2,12 \text{ \AA}$$

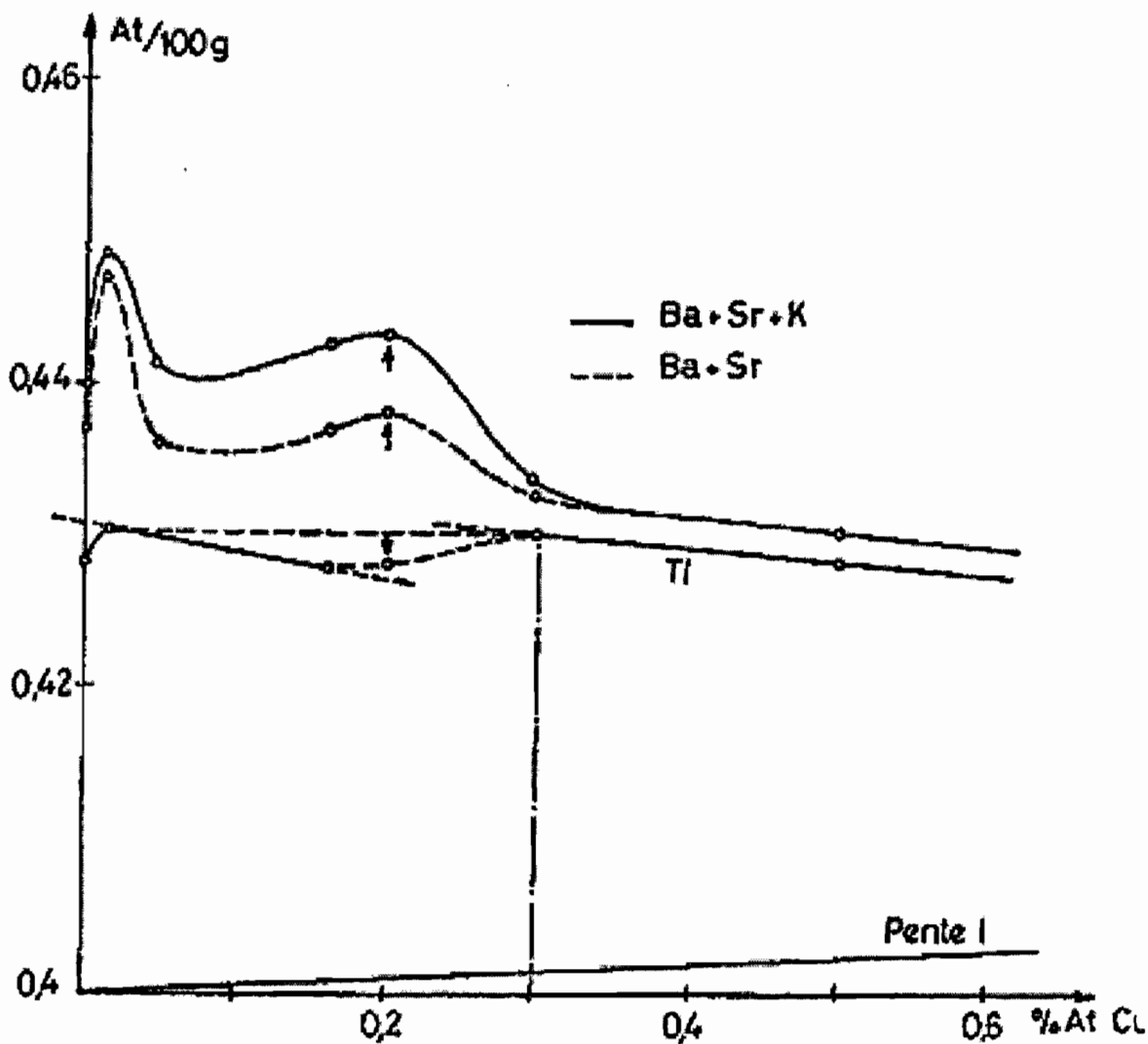
On trouve que

$$Z_{M_2} \neq Z_{M_1} \text{ avec } Z_{M_2} > Z_{M_1}$$

Ceci veut dire que si l'ion oxygène est « tangent » à l'ion Cu^+ , il recouvrira nécessairement Sr^{2+} . De même, si O^{2-} est « tangent » à l'ion Sr^{2+} , il recouvrira nécessairement Cu^+ .

Par exemple, dans le cas $\text{O}^{2-} - \text{Cu}^+$ « tangents » un overlapping de l'ordre de $0,4 \text{ \AA}$ est trouvé avec les valeurs précédentes.

Figure 4



Pratiquement la réalité est certainement entre ces deux cas limites : partiel overlapping de O^{2-} avec Cu^+ et avec Sr^{2+} .

Remarques :

1 - Dans cette détermination, on a supposé que l'ensemble des autres oxygènes était fixe, ce qui n'est certainement pas le cas. Il peut y avoir en plus du déplacement O^{2-} une déformation de la cage d'oxygène.

2 - Si l'ion oxygène se déplace à la fois selon l'axe des z d'une quantité comprise entre Z_{M_1} et Z_{M_2} et selon l'axe Ti -Ti (axe y), l'overlap avec Sr^{2+} (dans le cas où O^{2-} est tangent à Cu^+ et à Ti^{4+} en même temps est fortement réduit : il passe de $0,4 \text{ \AA}$ à $0,27 \text{ \AA}$. Le calcul détaillé de cette situation physique est fait en Annexe A7. Cette déformation n'a pas d'influence sur la remarque 1 puisque si un overlapping O-O diminue dans une maille, il augmente dans la maille voisine.

Conclusion :

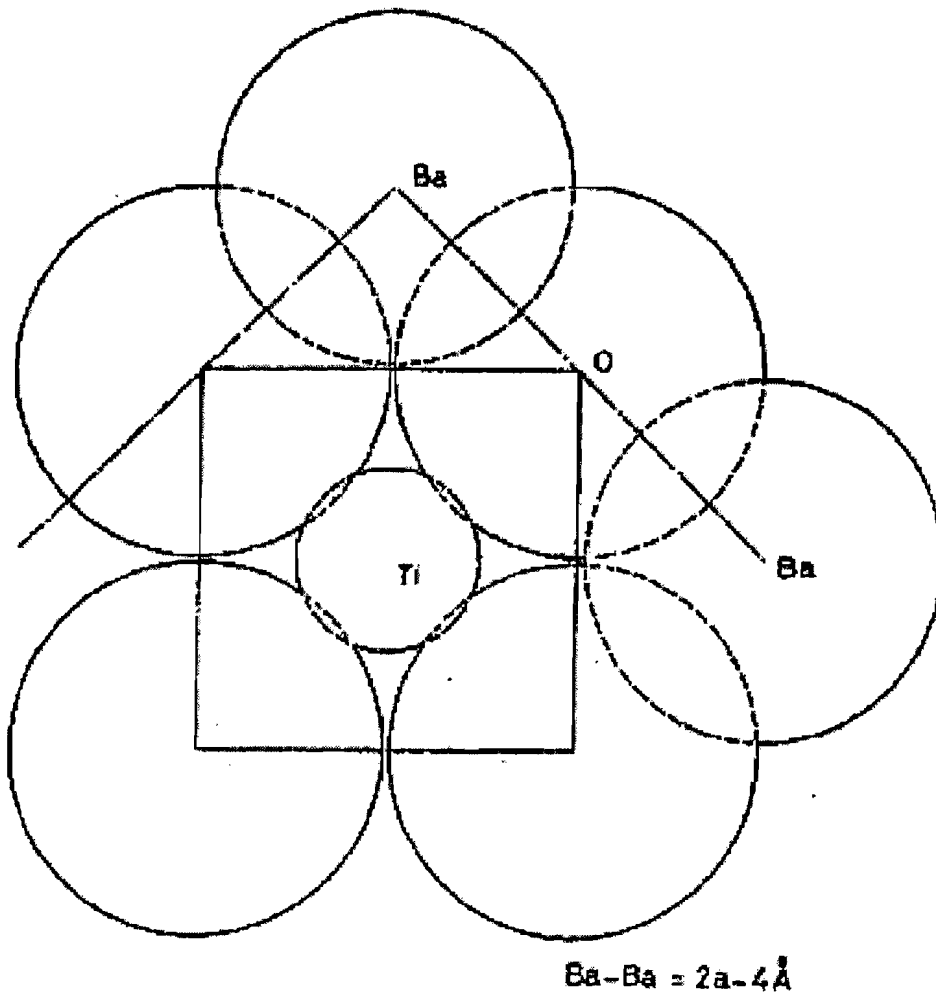
1 - Le remplacement de Ti^{4+} par Cu^+ entraîne nécessairement un accroissement de l'overlapping électronique entre O^{2-} et les cations. Même si Ba^{2+} est remplacé par Sr^{2+} , on a montré qu'un overlapping subsiste toujours.

2 - Même pour un déplacement de O^{2-} en dehors d'un plan baryum cet overlapping subsiste encore (3 fois plus que l'overlapping qui existe dans une maille ordinaire).

(2) Mécanisme 2 :

Ce mécanisme implique la présence de lacunes d'oxygène qui interviennent dans des mécanismes de compensation électrostatiques. C'est l'objet du paragraphe γ suivant.

Figure 5



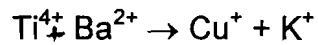
Encombrement ionique : recouvrement Ti-O

(γ) Le problème de la neutralité électrostatique :

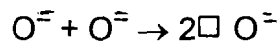
Ce problème se pose si l'on retient la solution donnée par le mécanisme 2. Si par exemple on remplace :



Un déséquilibre de trois charges + apparaît. Pour tenir compte de l'encombrement stéréochimique important de Cu^{+} , une possibilité est la création d'une lacune d'oxygène. Or, $2 \text{ lacunes } \rightarrow 4 \text{ charges } +$. Une lacune compense deux charges positives, 2 lacunes en compensent 4. Une possibilité est donc :



avec



Dans ce cas, le déséquilibre des quatre charges positives est compensé par quatre charges négatives qui disparaissent. L'intervention de K^+ n'a aucun rôle sur la stéréochimie car :

$$R_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA} = R_{\text{Ba}^{2+}} (1,35 \text{ \AA})$$

Ces deux lacunes d'oxygène peuvent être soit diamétralement opposées dans l'octaèdre ou juxtaposées ($\square_{\text{O}_I} - \square_{\text{O}_I}$, ou $\square_{\text{O}_{II}} - \square_{\text{O}_{II}}$, ou $\square_{\text{O}_I} \rightarrow \square_{\text{O}_{II}}$). Nous reviendrons sur ce problème important avec une analyse par la théorie des groupes.

. Le rôle particulier de l'ion K^+ explique parfaitement une anomalie remarquable : la concentration (K^+) passe par un maximum alors que la concentration de fluor se comporte d'une façon tout à fait différente (figure Page 42).

(δ) Elaboration d'un modèle pour le dopage de BaTiO_3 au cuivre :

Les différentes possibilités de mécanisme sont décrites dans le tableau numéro 1. Les mécanismes 1 et 2 ont été étudiés en détail dans les pages précédentes. On y a ajouté les autres mécanismes possibles. On a dénombré au total neuf mécanismes.

Par exemple, le mécanisme noté m_2 est impossible. En effet, si F^- est utilisé pour compenser, son rayon ionique vaut $1,36 \text{ \AA}$; il est donc très voisin de celui de l'oxygène ($1,40 \text{ \AA}$) et de ce fait la compensation ne peut pas prendre lieu dans la même maille que celle où se trouve l'ion Cu^+ .

Avant de déterminer le (ou les) mécanisme de compensation, nous renvoyons les lecteurs à l'annexe A6 qui montre comment se déforment les courbes de compensation quand il y a changement de mécanisme de compensation. Selon la brutalité de ce changement, les pentes calculées sur les figures sont modifiées.

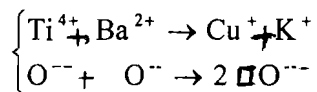
Dès à présent, on peut en conclure que dans $\text{BaTiO}_3 : \text{Cu}$, il y aura plusieurs changements de mécanismes de compensation, puisque les pentes mesurées sont supérieures à 1 ou 2.

Pour $0 < x < 0,2\%$ (pourcentage atomique en cuivre), on constate que le taux de :

$$\left. \begin{array}{l} [\text{Ba}^{2+}] \text{ décroît} \\ [\text{Sr}^{2+}] \text{ croît} \\ [\text{K}^+] \text{ croît} \end{array} \right\} \text{ les pentes sont toutes à peu près égales en valeur absolue.}$$

Ceci s'explique si l'on suppose que le mécanisme m_1 est le mécanisme dominant : quand un ion Cu^+ apparaît, des ions Sr^{2+} entrent simultanément dans le réseau : un nombre égal d'ions Ba^{2+} doit donc en partir.

L'augmentation de la concentration en ions K^+ montre, en outre, que l'on a :



Ceci n'est pas confirmé par la décroissance de la concentration en ions titane (figures 5 et 6).

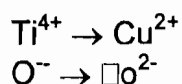
Le modèle ainsi compris n'explique pas néanmoins les valeurs des pentes mesurées (sauf en ce qui concerne le titane, pour lequel une pente 1 est effectivement obtenue : ceci traduit le fait que chaque ion Cu^+ prend la place de l'ion Ti^{4+} . Ceci, en particulier, inclut la possibilité d'ion Cu^+ en position interstitielle.

0,1 < x < 0,2% :

On constate que l'on peut délimiter des droites à peu près parallèles aux droites trouvées dans l'intervalle précédent. Ceci veut dire que l'on peut supposer encore ici, que le mécanisme m_1 est toujours valable.

$X > 0,3\%$:

La courbe $[Ti] = f(x)$ montre encore une décroissance avec une pente voisine de 1. On a donc certainement une substitution du titane par des ions cuivre. Par contre, les concentrations $[K^+]$ et $[Sr^{2+}]$ deviennent pratiquement constantes. On en déduit que le mécanisme m_1 ne peut pas exister et que l'ion cuivre doit donc se trouver à l'état Cu^{2+} . La compensation électrostatique se faisant très simplement selon le schéma :



C'est le mécanisme noté m_3 (tableau II).

Tableau II

	Compensation	F^-	$\square O^{2-}$	$F^- \square O^{2-}$	$K^+ 2 \square O^{2-}$	Autocompensé
Cu^+	Site Ti^{4+}			compensation dans une maille différente nécessité de Sr^{2+} m'_1	compensation dans une maille différente nécessité de Sr^{2+} m_1	
	Site Ba^{2+}	oui m'_4	oui m_4	impossible m'_2	compensation dans la même maille m_2	
Cu^{2+}	Site Ti^{4+}	m'_3	oui m_3			
	Site Ba^{2+}					

$0,02 < x < 0,1\%$

Dans cette région, on a encore la courbe $[Ti] = f(x)$ qui est une droite de pente approximative de 1 (en fait -1). On déduit que le cuivre est au site (Titane). On constate que le strontium est éliminé du réseau et prend une valeur inférieure à celle

qui existe dans un cristal non dopé. Cette élimination massive correspond évidemment à une augmentation sensiblement égale en ions Ba^{2+} . La concentration en ion K^+ croit toujours.

Ces lois de variation suggèrent que le mécanisme à envisager est m_2 : ce mécanisme correspond à un déplacement de l'ion cuivre le long d'un axe de l'octaèdre repoussé par les quatre ions oxygène d'un plan perpendiculaire à cet axe.

$0,2 < x < 0,3$:

Sur la figure (4) on constate que pour $x = 0,3$, la concentration en titane est pratiquement égale à celle qui existe dans un cristal non dopé.

On en déduit qu'à cette valeur, tous les ions Cu occupent alors des sites baryum. Dans ce cas, la concentration en ions baryum devrait décroître : l'opposé est observé.

En fait, un second mécanisme se superpose au précédent : les ions Cu doivent prendre la valence Cu^{2+} . Dans ce cas, la présence des ions Sr^{2+} n'est plus nécessaire : ils sont remplacés par des ions baryum, ce qui tend à augmenter leur concentration.

On vérifie graphiquement que ce second mécanisme est bien réel :

$$ef = cd - ab$$

ab : concentration des ions titanés associés au passage de Cu^{2+} des sites Ba^{2+} aux sites Ti^{4+} .

cd : décroissance de $[\text{Sr}^{2+}]$ consécutive au passage précédent.

ef : effet résultat sur la concentration en ions baryum.

Conclusion :

L'ensemble de mécanismes de compensation est résumé dans le tableau III.

Tableau III

Résumé : Compensation dans $\text{BaTiO}_3\text{-Cu}$

x % At de Cu	0	0,02	0,1	0,2	0,3
Valence du Cuivre	Cu^+	Cu^+	Cu^+	Cu^{2+}	Cu^{2+}
Mécanisme	m_1	m_2	m_1	m_5	m_3
Site	Ti^{4+}	Ti^{4+}	Ti^{4+}	Ba^{2+}	Ti^{4+}
Compensation	Sr^{2+} K^+ $2 \square \text{O}^{2-}$	K^+ $2 \square \text{O}^{2-}$	Sr^{2+} K^+ $2 \square \text{O}^{2-}$	auto compensé	$\square \text{O}^{2-}$
Site de la compensation	dans une autre maille	dans la même maille	dans une autre maille		dans la même maille ou une autre

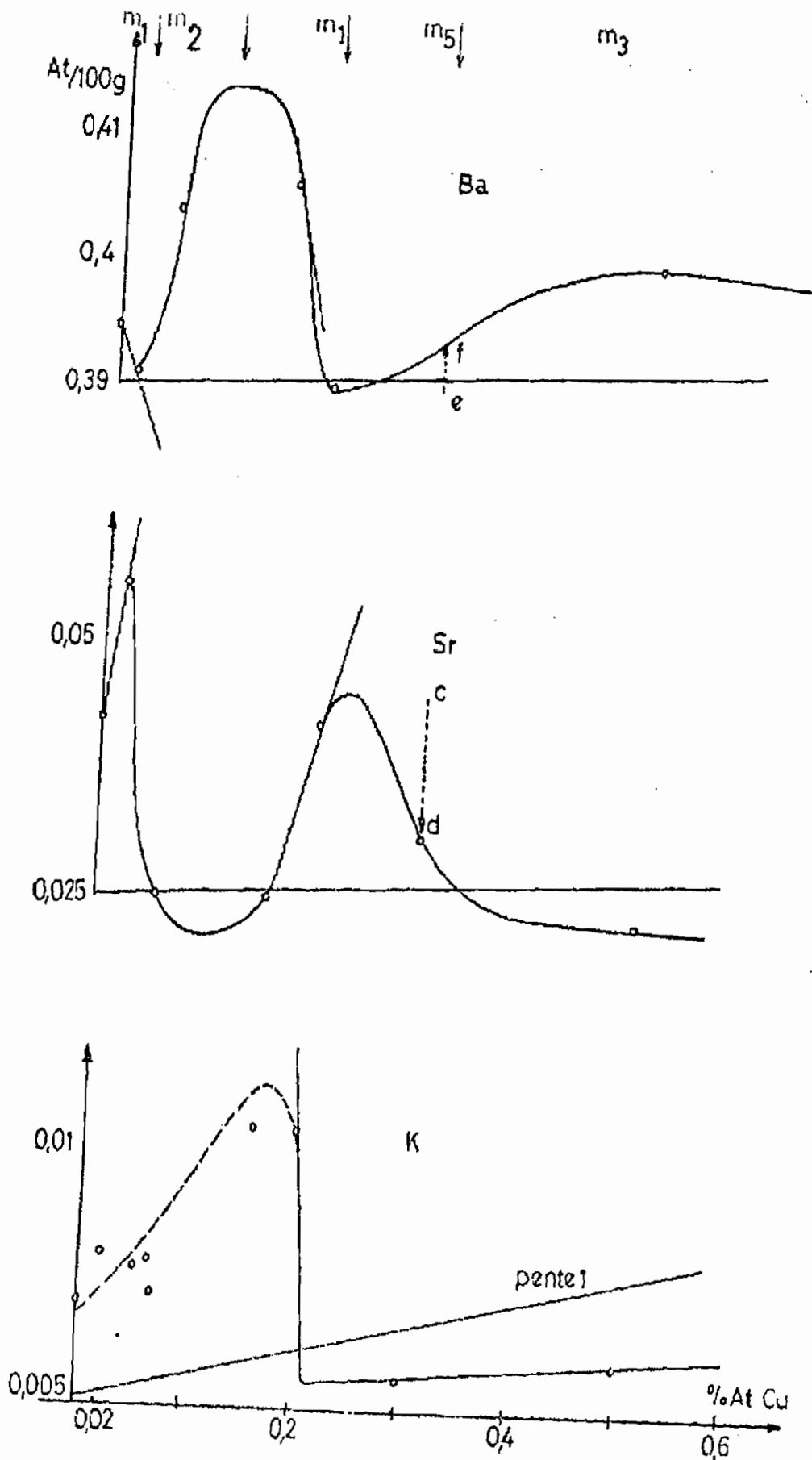
grand changement.

Le point remarquable est que pour les faibles concentrations en cuivre, l'ion Cu est à l'état Cu^+ en site titane.

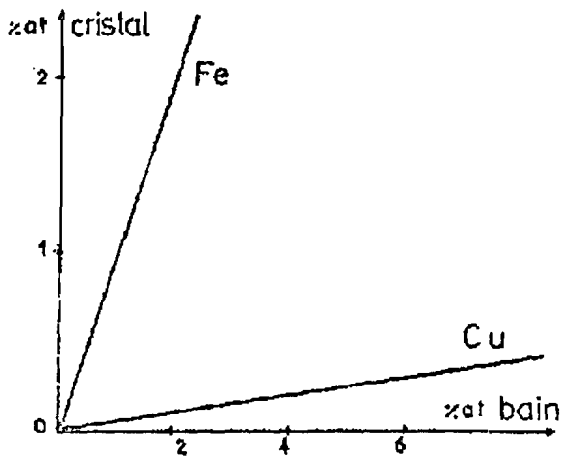
Pour les fortes concentrations, les ions Cu sont encore en site titane mais à l'état Cu^{2+} .

Le régime de transition est constitué par des ions Cu^{2+} en site Ba^{2+} . On conçoit que dans ce cas le réseau soit peu perturbé.

Figure 6



3 - Efficacité du processus de dopage



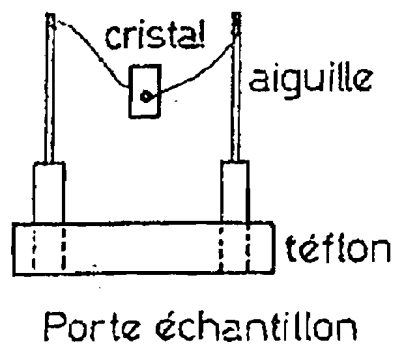
Le fer pénètre plus facilement que le cuivre ; c'est ainsi que les courbes du pourcentage atomique dans le cristal en fonction de celui initial du bain donnent des droites de pente égale à l'unité dans le cas du dopage par le fer, alors qu'elle n'est que de 60% pour le cuivre. Ceci explique que dans les échantillons, dopés au fer les pourcentages sont quatre à cinq fois supérieurs

4 - Préparation des échantillons

Après le nettoyage de la plaquette de Titanate de Baryum, deux électrodes en laque d'argent (DUPONT DE NEMOURS 4929) sont déposées en regard suivant la direction « c » ou « a ». Le cristal est ensuite étuvé à 60° C afin de permettre l'évaporation du liant contenu dans la laque. Deux fils d'argent très fins ($\phi = 0,1\text{mm}$) tiennent l'échantillon fixé à deux aiguilles en acier, dont l'écartement est réglé par une embase de téflon isolant. Des orifices permettent le passage du thermocouple.

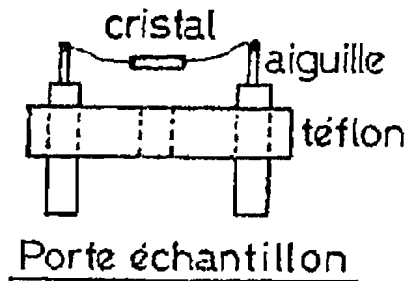
a) Axe « c »

Les électrodes sont des couches très fines de deux millimètres de diamètre, déposées par sérigraphie.



b) Axe « a »

Les électrodes sont deux fines bandes de 5 mm de long espacées de sept mm en moyenne.



Dans les deux cas de mesure, le cristal n'est soumis à aucune contrainte mécanique.

B - ENSEMBLE THERMIQUE ET APPAREILLAGE

1- Cellule

Le porte échantillon est monté dans une cellule en acier inoxydable. Deux tiges métalliques de 40 cm de long font la liaison entre la partie chaude qui va dans le four et la seconde pièce de la cellule qui est à l'ambiante. Les passages pour thermocouple et électrodes sont des perles isolantes soudées dans la masse à l'avant. Deux hublots en quartz ont été soudés afin de permettre le passage du faisceau lumineux. Ces préoccupations assurent une grande étanchéité car une pompe fait le vide dans la cellule ; après quoi on y introduit de l'air sec (air qui a barboté dans H_2SO_4).

2 - Enceinte de température

Elle peut fonctionner en régime statique grâce à un système d'électrovannes alimenté par de l'azote liquide. On affiche la température avec une précision de l'ordre de $0,5^\circ C$.

En régime dynamique, un programme permet d'avoir un taux de chauffage précis jusqu'à 400°C. La courbe $T^\circ(t)$ est enregistrée sur une voie d'un SEFRAM (c'est une droite de pente $b = \left(\frac{dT}{dt}\right)$).

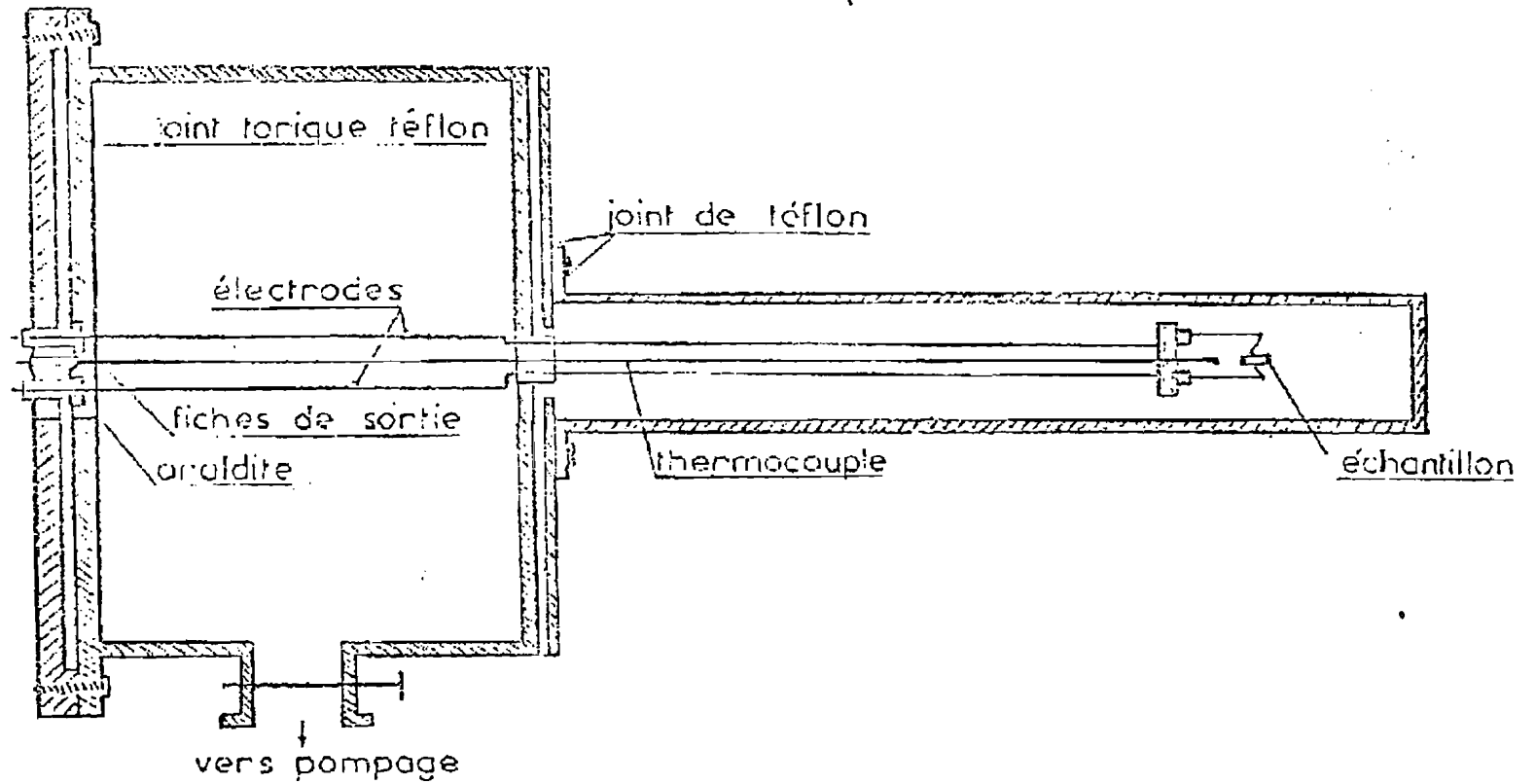
3 - Détermination des thermocourants

Par une méthode d'opposition, nous mesurons la force électromotrice qui apparaît aux bornes d'un thermocouple de chromel-alumel. Les fils de celui-ci sont thermiquement et électriquement isolés par une gaine de téflon. La soudure froide est maintenue à une température constante, au contact d'un mélange d'eau et glace agité continuellement dans un vase Dewar. La soudure chaude, réalisée par fusion sous l'eau du chromel et de l'alumel grâce à un arc électrique (électrode de graphique), est placée à proximité de l'échantillon dans l'enceinte.

Le tarage du pont (P. 12 AOIP), alimenté par 3 volts est effectué avec une pile étalon de f. é.m : $E = 1,0186 \text{ mV}$.

SCHEMA DE LA CELLULE ET DE LA FIXATION DE
L'ECHANTILLON

échelle non respectée



En mesure dynamique, la température varie avec un coefficient constant en fonction du temps. Elle déséquilibre le pont AOIP à chaque instant, et l'écart est enregistré continuellement. La méthode est d'autant plus précise que cet écart est plus faible.

a) Principe

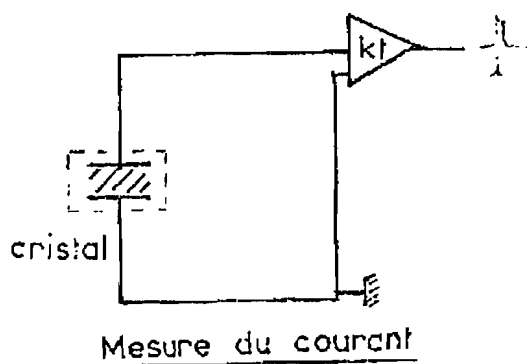
Afin de mesurer des courants très faibles (10^{-14} A) et pour ne pas perturber le cristal par un champ parasite, nous utilisons un électromètre KEITHLEY 610B d'impédance d'entrée élevée ($10^{14}\Omega$). Le potentiel d'entrée est dans tous les cas ramené à 1 mV par contre réaction. Le courant pyroélectrique est ensuite enregistré continuellement.

b) Détermination de f_M et P_s

Le vecteur déplacement électrique \vec{D} et la polarisation électrique \vec{P} sont reliés au champ électrique \vec{E} par s : $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$.

En l'absence de conductivité, la densité j de courant est donnée par la dérivée de D par rapport au temps $j = \frac{d\vec{D}}{dt} = \frac{d(\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}{dt}$ lorsque E est nul, l'expression

devient : $\vec{j} = \frac{d\vec{P}_s}{dt}$ où P_s est la polarisation spontanée.



Le courant traversant une surface surface

S aura la forme:

$$i = S j = \frac{S dP_s}{dt} = \frac{S dP_s}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

où T est la température, soit encore :

$$i_p = S b f$$

où le coefficient $f = dP/dT = i_p/Sb$

S : surface des électrodes

i_p : courant pyroélectrique

b : vitesse de chauffage = dT/dt

La polarisation spontanée P_s peut être déduite du signal pyroélectrique par :

$$\Omega = \int_{t_1}^{t_2} i_p dt = \int_{T_1}^{T_2} S \frac{dP}{dT} dT = S [P_s(T_2) - P_s(T_1)]$$

Au maximum $i_M = S b f_M$ de courant pour $T = T_M$ correspond un point d'inflexion sur la courbe de la polarisation (maximum de dP/dT).

$$\left(\frac{d i_p}{dt}\right)=0 \Rightarrow \frac{d^2 P}{dT^2}=0 \quad \text{d'où} \quad P_s = \int_{T_M-20}^{T_M} \frac{i_p}{Sb} dT = \frac{\mathcal{R}}{Sb} \quad \mathcal{R} : \text{aire normalisée sur } i_p(T).$$

c) Mode opératoire

Afin d'avoir une reproductibilité satisfaisante des spectres, les échantillons subissent un cycle thermique sous champ électrique.

Ils sont chauffés de la température ambiante à $T_M + 40^\circ\text{C}$ d'une façon continue (avec une vitesse constante $b = 0,23^\circ\text{C/s}$), puis polarisés durant le refroidissement jusqu'à $T_M - 40^\circ\text{C}$.

Au cours d'une seconde montée en température, nous enregistrons le signal pyroélectrique.

Cette méthode a pour but de rendre les cristaux mono-domaine en alignant tous les moments lors de la transition par l'intermédiaire d'un champ de 500 V/cm à 1kV/cm

$$E_{\text{polarisation}} > E_{co}$$

4 - Détermination des photothermocourants

Nous procédons comme pour les thermocourants mais en illuminant le cristal par une lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 5145 \text{ \AA}$. Elle est issue d'un laser à Argon ionisé modèle 165-03/265 de SPECTRA PHYSICS et a une puissance allant jusqu'à un watt. Des mesures d'absorption faites par J. VOISIN (9) au laboratoire montrent que cette longueur d'onde est située dans la bande d'absorption de BaTiO_3 .

5 - Mesures diélectriques

a) Représentation d'un diélectrique réel

Un diélectrique réel peut être représenté par deux schémas équivalents.

Nous avons les relations suivantes :

$$z_s = R_s - \frac{j}{C_s \omega} = \frac{D - j}{C_s \omega} \text{ avec } D = R_s C_s \omega$$

$$\frac{1}{z_p} = \frac{1}{R_p} + j C_p \omega = C_p \left(j + \frac{1}{R_p C_p \omega} \right)$$

En identifiant les parties réelles, nous tirons :

$$C_s = C_p (1 + D^2)$$

$$G = \frac{1}{R_p} = D \omega C_p = \frac{D \omega C_s}{1 + D^2}$$

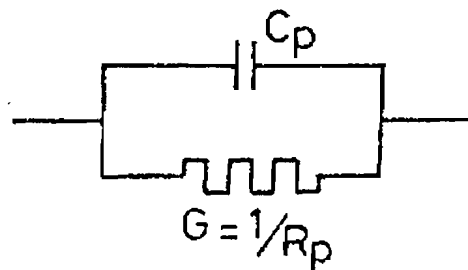
G = conductance

$$\omega = 2\pi f$$

Schéma série



Schéma parallèle



b) Calcul de la constante diélectrique

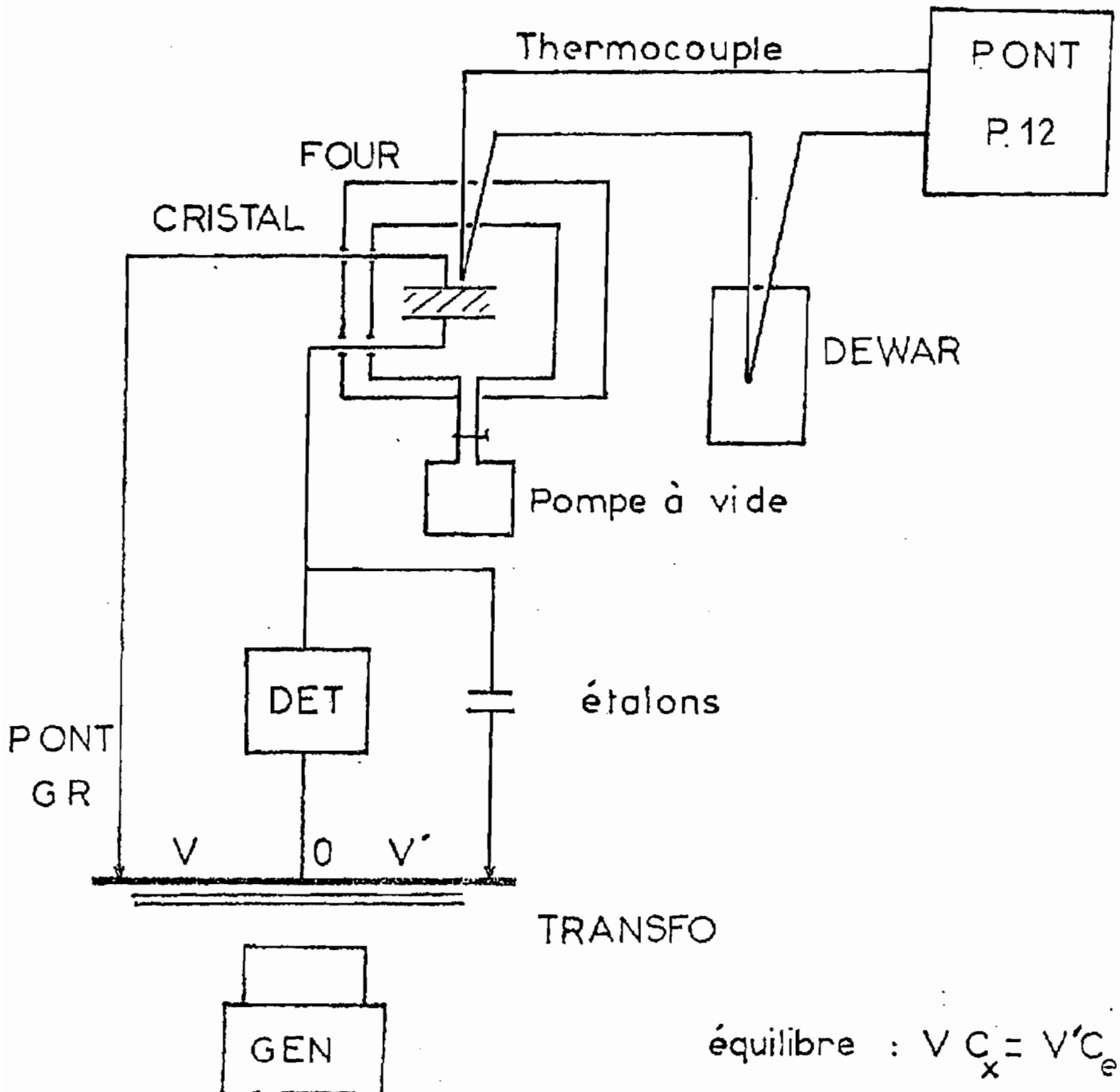
Pour un condensateur plan, la constante diélectrique peut être déduite à l'aide de la formule:

$$\epsilon_r = \frac{e C}{S \epsilon_0} \quad \epsilon_r = \frac{e}{S \epsilon_0} \frac{C_s}{1 + D^2}$$

s = surface des armatures

e = épaisseur

Schéma synoptique

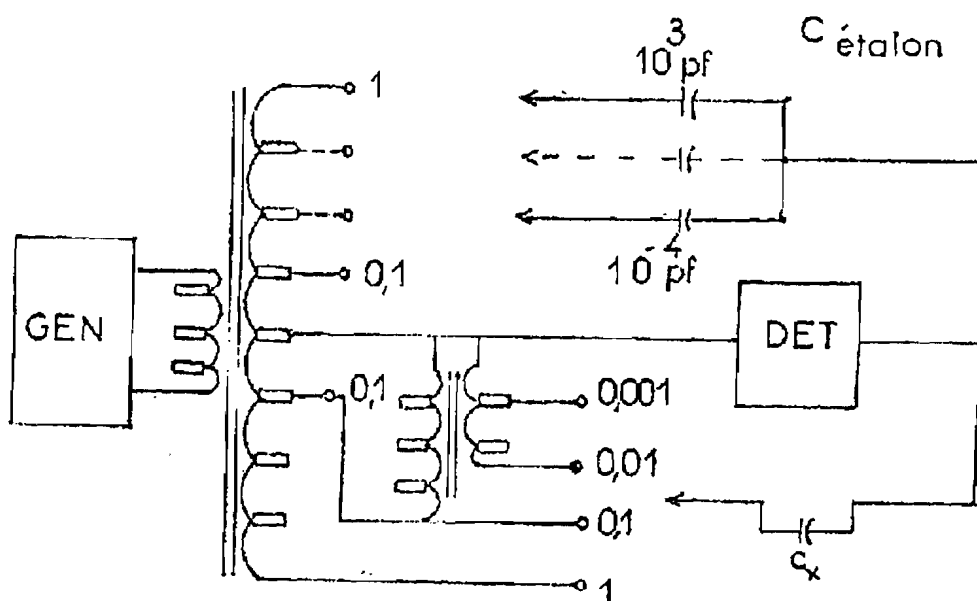


c) Ensemble de mesure

Il comprend :

- un pont de capacité de type 1615-A,
- un oscillateur audiofréquence de type 1311-A,
- un amplificateur accordé et un détecteur de zéro type 1232-A.

Les branches du pont sont constituées par les enroulements de deux secondaires d'un transformateur, dont le primaire est relié au générateur basses fréquences.



Ensemble de mesure de capacité

A l'équilibre on a les égalités suivantes :

$$V_E - \frac{I}{C_E \omega} = 0 \quad V_P - \frac{I}{C_X \omega} = 0$$

On en déduit : $V_E C_E = V_P C_X$.

C - REDUCTION ET OXYDATION DE BaTiO₃

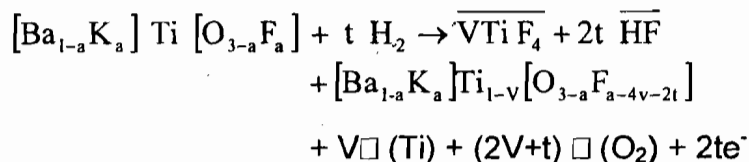
1 - Mode opératoire

La réduction et l'oxydation ont lieu dans un four A.D.A.M.E.L. type GT 03 à stabilisation automatique par la méthode dilatométrique : des nacelles en platine contenant les cristaux sont placées dans un tube de quartz à l'intérieur de celui-ci. Pour la réduction, nous faisons passer un flux gazeux d'hydrogène que nous prenons soin d'enflammer à la sortie du tube. La température, contrôlée à l'aide du pont P. 12 peut être stabilisée avec précision.

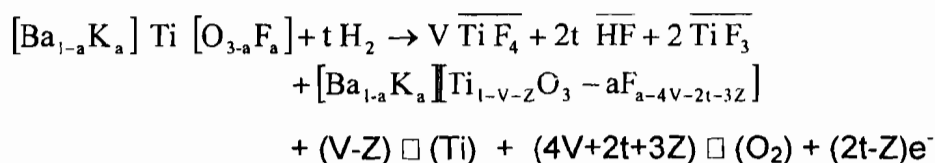
2 - Interprétation

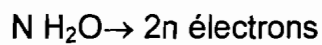
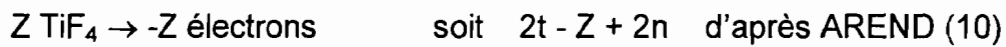
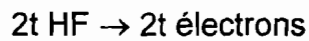
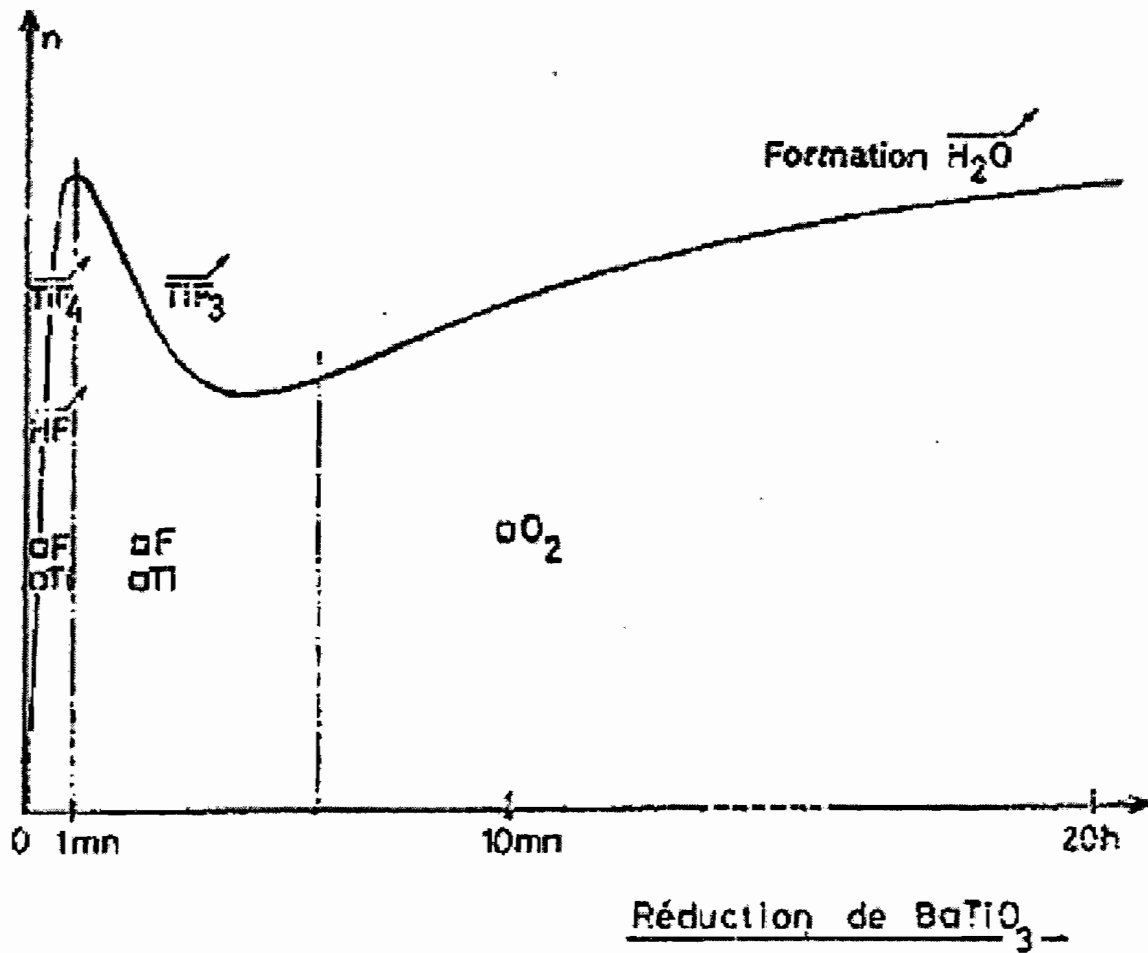
AREND, COUFOVA et NOVAK (10) ont mis en évidence le nombre d'électrons libérés en fonction du temps et de la température pour BaTiO₃ « pur » (courbe page suivante).

Les échantillons REMEIKA de départ renferment des ions fluor dans les sites oxygènes du réseau Pévostite idéal. Par réduction, il y a possibilité de formation des composés TiF₄, HF et TiF₃ à haute température. Dans un premier temps, nous avons un départ de TiF₄ qui est volatil à T > 900°C et de HF.

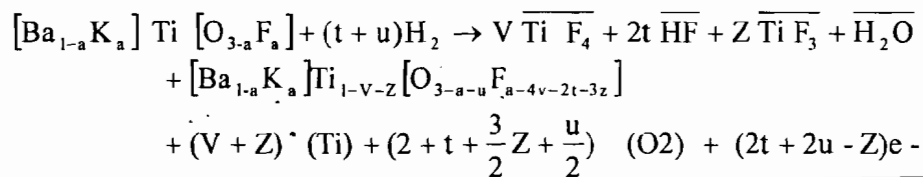


Il y a création de 2t électrons dans le cristal. Mais le départ de TiF₃ provoque la diminution du nombre d'électrons.





La troisième étape est due à la formation de H_2O . Elle est plus longue et intervient dans le bilan final du nombre d'électrons produits par réduction. Nous résumons les trois réactions chimiques par l'équation suivante :



Les électrons produits peuvent se trouver soit libres dans la bande de conduction, soit piégés dans des niveaux à un ou deux électrons.

Il faut remarquer que selon leur origine, on peut leur associer des défauts différents : lacunes de fluor, lacunes de titane ou lacunes d'oxygène.

3 - Cas de BaTiO₃ dopé au cuivre

Les mécanismes de compensation dus au dopage et dus à la réduction sont présents simultanément. En particulier la présence d'électrons peut induire facilement des changements de valence $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$.

Les mécanismes produits au cours de l'évaporation de TiF₃ et H₂O se compensent à peu près : la plus grande partie des électrons produits viennent du mécanisme associé à l'évaporation de HF.

La concentration en fluor (figure Page 41) étant pratiquement constante quel que soit le pourcentage en cuivre, on pourra considérer que le taux de production d'électrons au cours de la réduction est constant (quel que soit le pourcentage de Cu).

On en déduit une concentration moyenne d'électrons de :

$$a = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} \quad \text{pour BaTiO}_3 \text{ pur (11)}$$

Ces électrons sont répartis dans la bande de conduction, dans des niveaux Cu^{2+} ou dans des niveaux associés à une ou deux lacunes d'oxygène, selon les mécanismes de compensation présents (de m_1 à m_5).

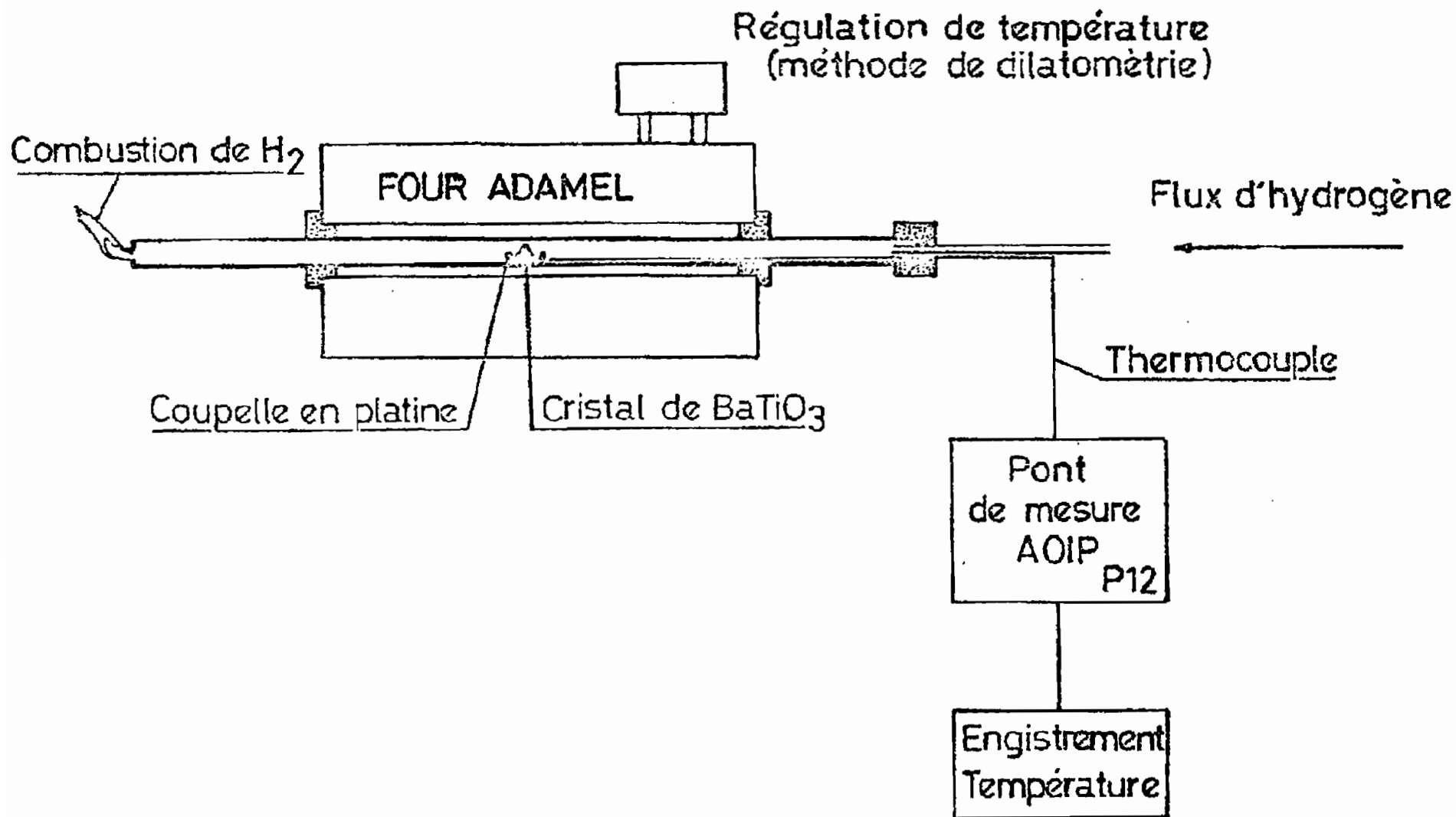


Schéma du dispositif de réduction

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - EFFETS PYROELECTRIQUES

1 - Cristaux dopés au cuivre

a) Température T_M :

Comme nous le verrons par la suite, la température T_M correspondant au maximum est modifiée par la nature des impuretés dopantes. C'est ainsi que, REMEIKA (12) a observé sur des monocristaux obtenus par addition de Fe_2O_3 une diminution de la température de CURIE (voisine de T_M). Elle est inférieure à l'ambiante pour 2,5% de dopage.

La température correspondant au maximum du courant pyroélectrique décroît en fonction du pourcentage de cuivre dans le cristal (les variations sont linéaires).

Ce phénomène a été observé par THIEBAUD (13) sur $BaTiO_3$ dopé au cobalt. Même si on connaît la présence de strontium dans les cristaux, on ne peut pas lui attribuer le glissement de T_M car pour la transition à plus basse température (orthorhombique - rhomboédrique) dans $BaTiO_3$ contenant du fer, du cobalt, ou du cuivre, T_M est plus élevé que dans le composé pur (13, 14, 15).

Sous éclaircissement, T_M est d'autant plus basse que la puissance lumineuse est grande. La diminution est plus forte si le dopage est plus élevé (figure 7).

b) Coefficient pyroélectrique f_M

La courbe f_M présente deux maxima pour les concentrations :

$x_1 = 0,22\%$ et $x_2 = 0,54\%$. Elle a les mêmes variations que la polarisation $\frac{\Delta Q}{S}(x)$

(figures 8, 9).

A intensité constante :

Pour une puissance X de 200 mW, nous faisons subir aux échantillons des irradiations successives. Les résultats sont donnés par les figures 10 et 11.

Figure 7

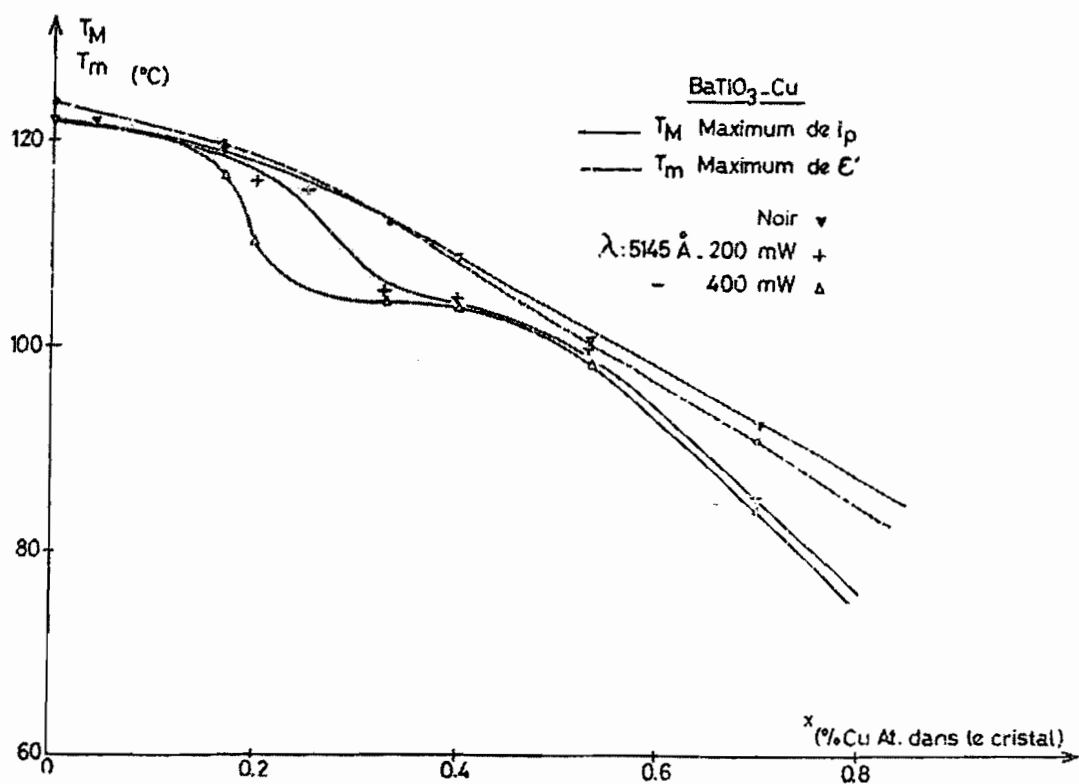
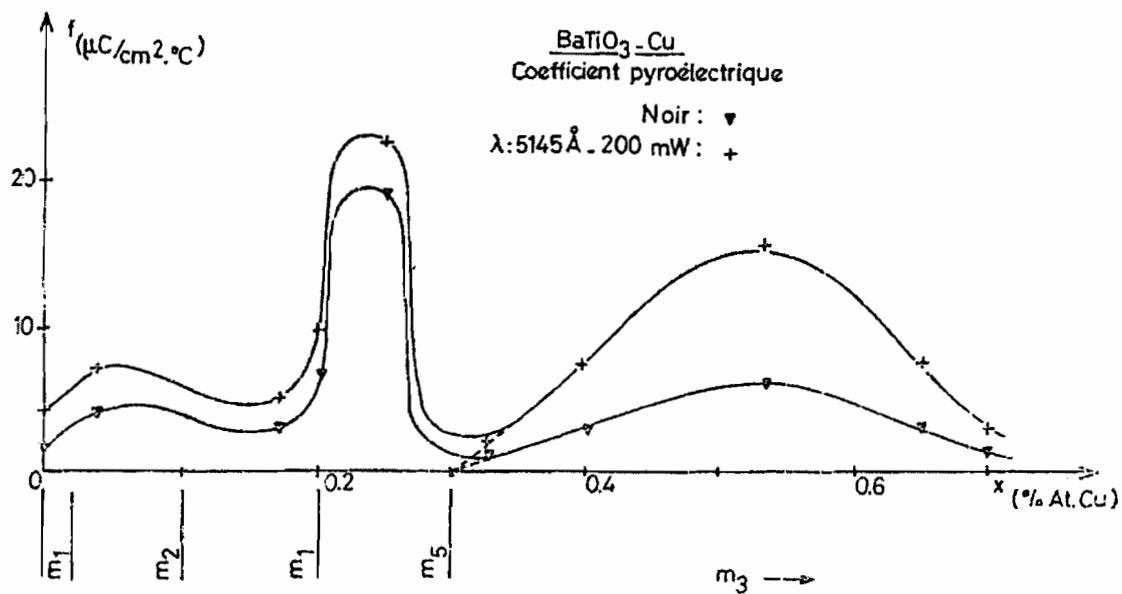


Figure 8



Il y a accroissement du coefficient f_M et de la charge par unité de surface Q/S dès la première illumination ; il continue à la seconde, pour se stabiliser ou baisser ensuite. La valeur finale reste supérieure à celle obtenue dans le noir.

Remarque :

Le cristal étant polarisé dans le noir, les spectres de photothermocourant donnent un coefficient pyroélectrique inférieur à celui qui est déterminé dans les conditions standards (polarisation aussi sous éclaircissement) (ceci quel que soit le pourcentage du dopant).

BaTiO₃ à 0,53% Cu

	Noir	1 ^{ère} irradiation	2 ^{ème} irradiation	3 ^{ème} irradiation
$f_M \mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$	4	7,6	10	9
F''_M	4	6	9	8
$\frac{\Delta f_M}{f_M}$	0	22%	10%	11%

- f_M coefficient pyroélectrique dans les conditions standard,
- f'_M obtenu pour une polarisation dans le noir et une mesure sous laser.

L'évolution ainsi obtenue est conforme aux résultats de V.M. FRIDKIN qui a observé qu'un état monodomaine est obtenu plus facilement sous irradiation que dans l'obscurité.

A intensité variable :

Nous remarquons une augmentation de f_M avec un extrémum vers 400mW, suivie d'une décroissance pour les grandes puissances du faisceau lumineux. (figures 12, 13).

Figure 9

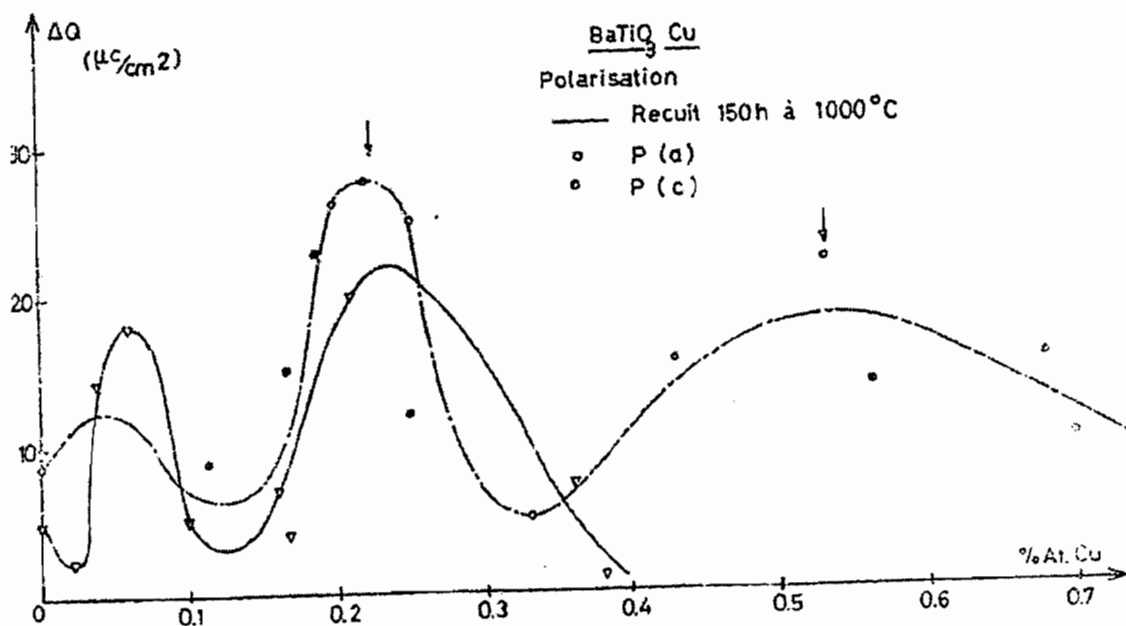
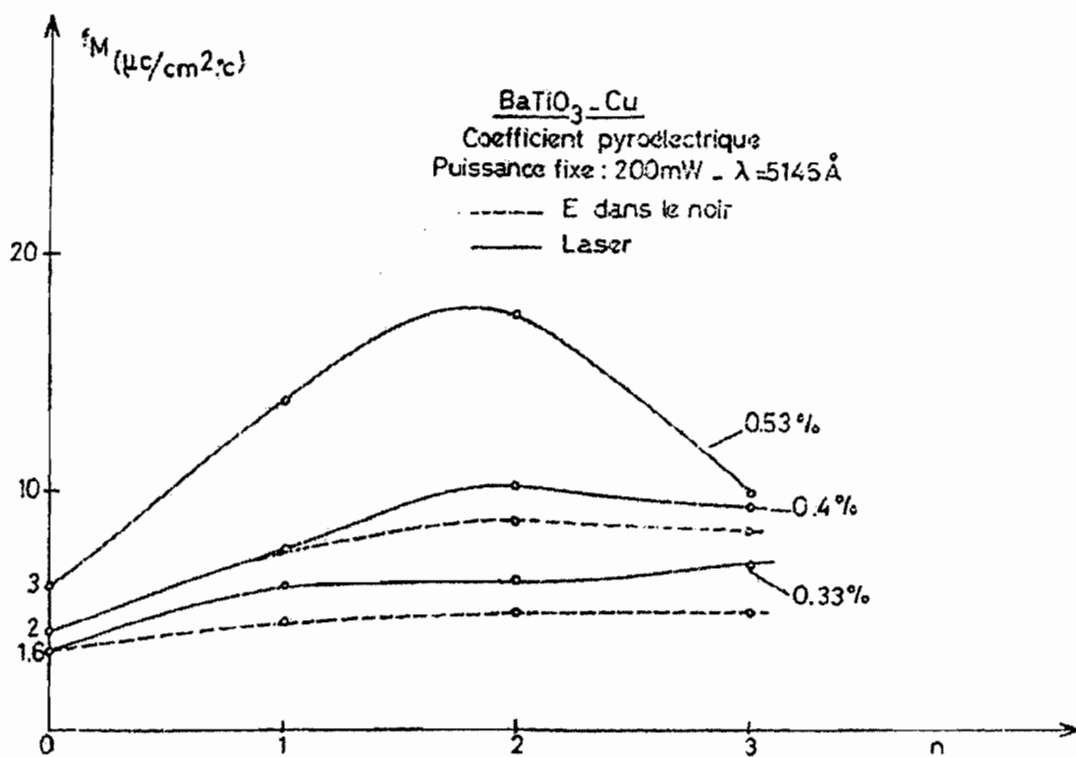


Figure 10

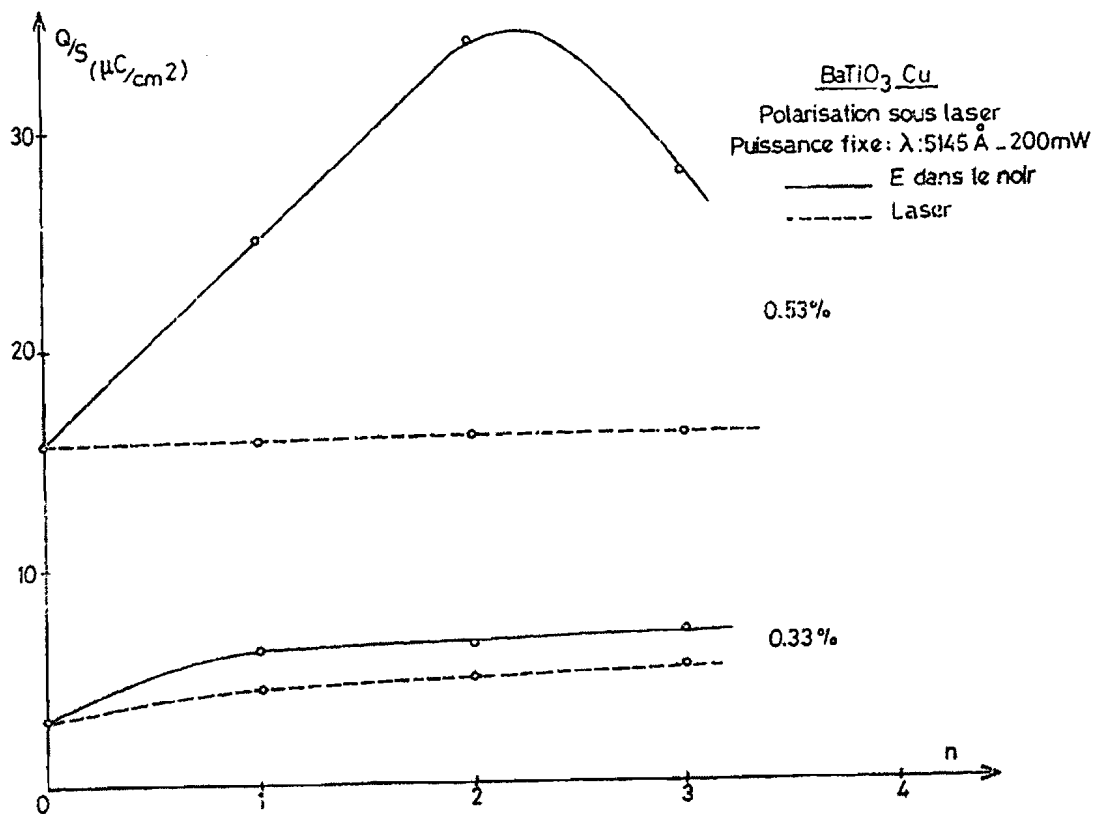


2 - Cristaux dopés au cuivre recuits

Les monocristaux REMEIKA sont portés à 1000°C pendant 150 heures et les thermocourants sont mesurés sur ces cristaux recuits.

Ils perdent leur coloration jaune pour devenir bruns. Par dosage chimique on décèle une perte en cuivre de moitié et un départ de fluor (figure 14). A haute température, il y a formation de composés fluorés. Ils sont en outre plus cassants qu'avant recuit.

Figure 11



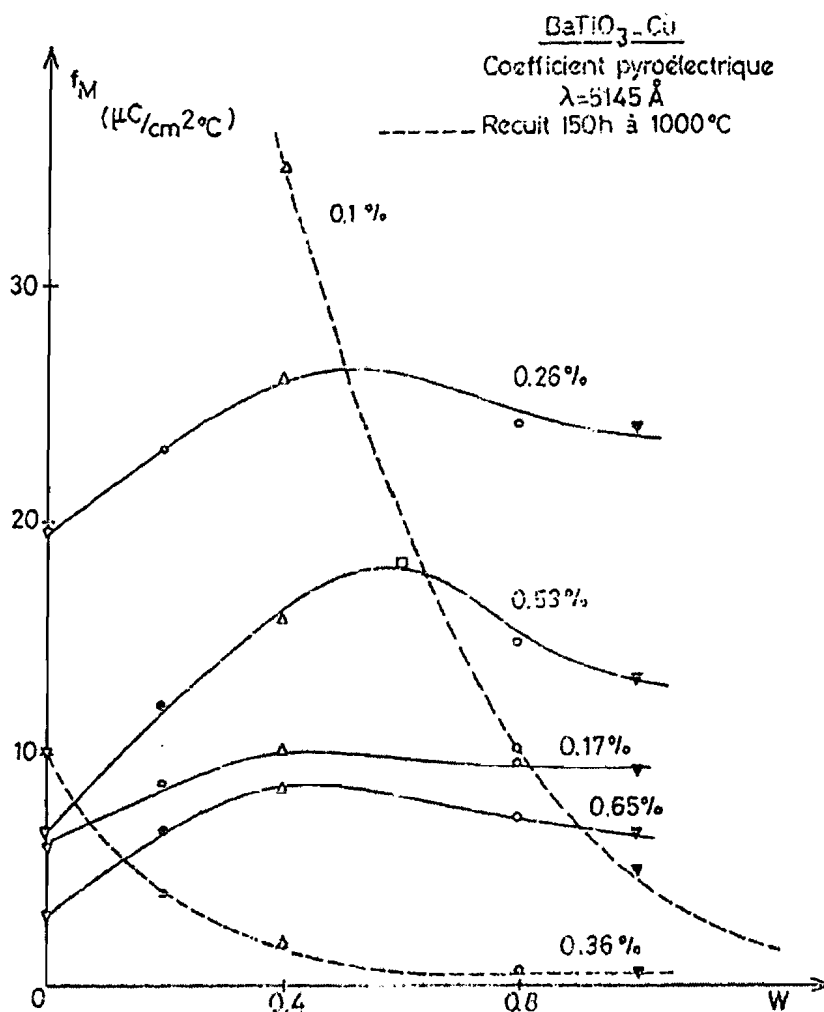
Si on appelle (y) la teneur en cuivre, elle vérifie l'équation $y = 0,55 x$ (x concentration initiale).

Les mesures pyroélectriques montrent deux points fondamentaux :

a) Température T_M

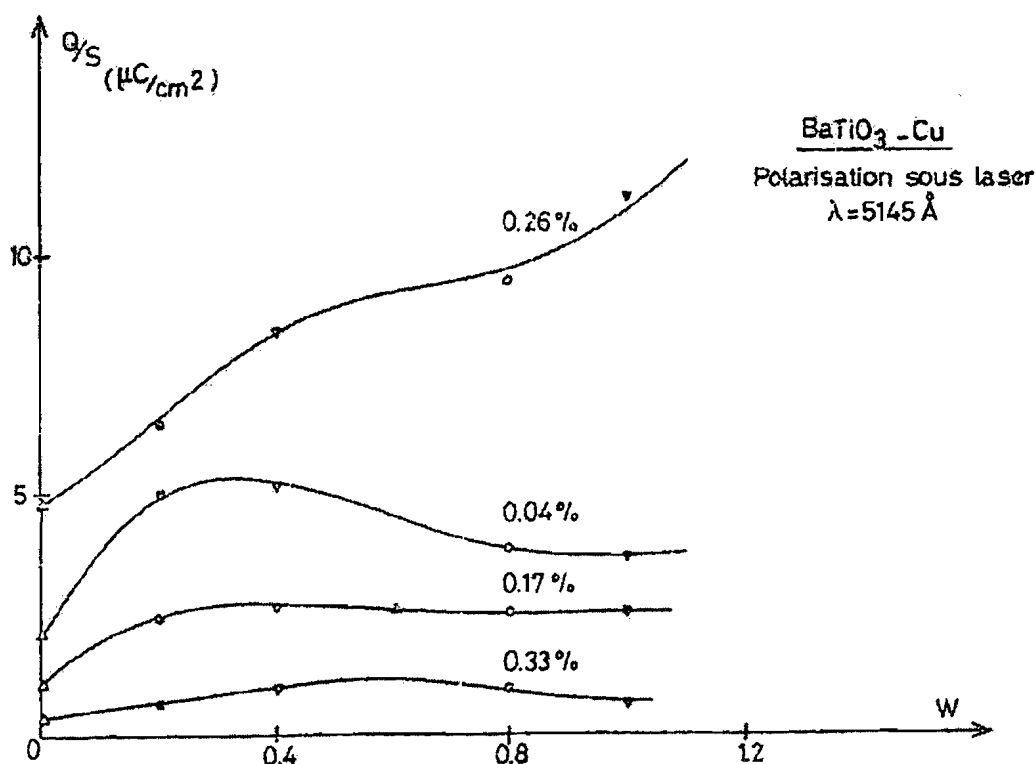
Dans le noir la température du maximum pyroélectrique augmente en fonction du pourcentage de cuivre (figure 15). $T_M(y)$ est linéaire avec une pente faible.

Figure 12



Sous éclaircissement, T_M reste inférieure à la valeur trouvée dans le noir mais elle a les mêmes variations.

Figure 13

b) Coefficient pyroélectrique f_M

Nous retrouvons les deux maxima pour les concentrations corrigées de cuivre : $y_1 = 0,06\%$ et $y_2 = 0,25\%$. Les valeurs de f_M sont alors supérieures aux valeurs correspondantes des cristaux initiaux.

Sous éclaircissement, la diminution de f_M en fonction de la puissance est d'autant plus grande que le cristal est dopé ; à partir de 400 mW on atteint un palier (figures 16, 17).

Figure 14

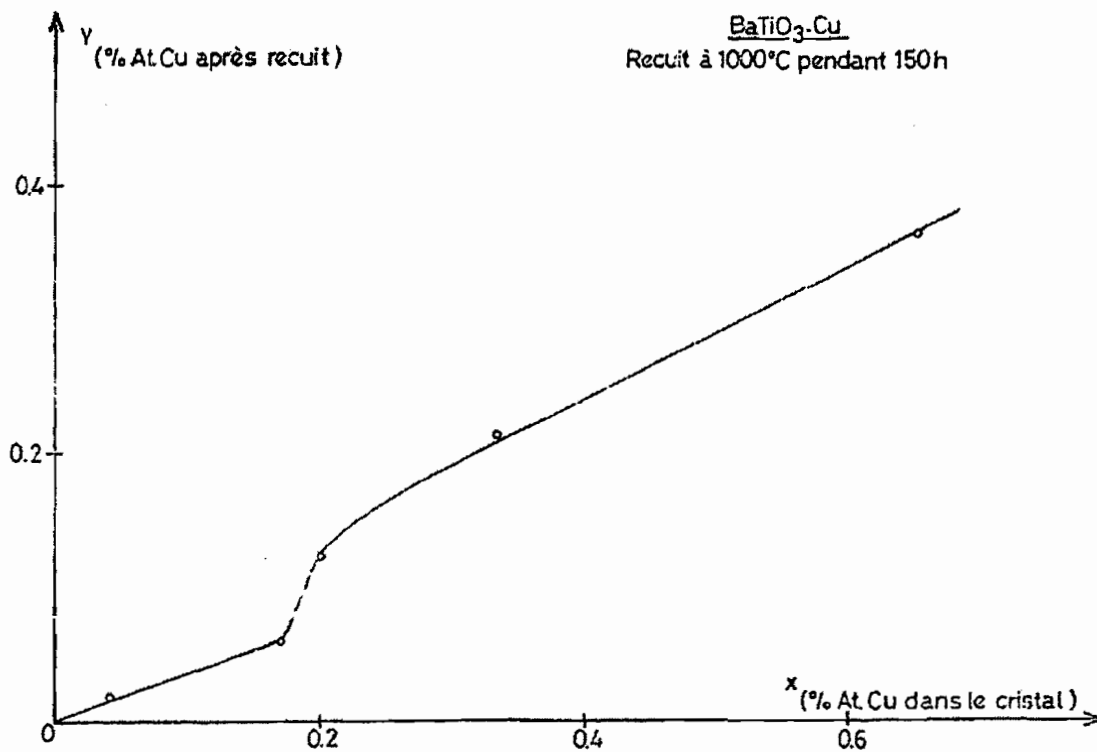
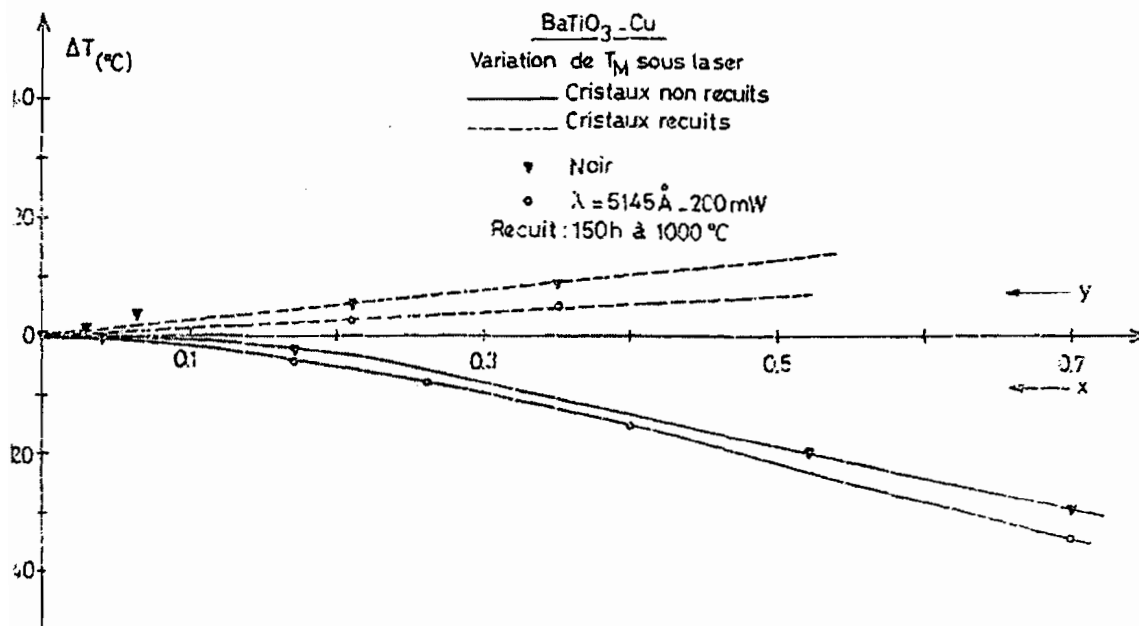


Figure 15



Les effets pyroélectriques sont déduits des thermocourants qui n'ont pu être obtenus qu'avec certains cristaux en raison de la grande conductivité des cristaux réduits.

a) Température T_M

Elle est abaissée après réduction à 900°C et on a le résultat suivant :

Pour 0,36% Cu , il y a un $\Delta T \approx 5^\circ\text{C}$.

b) Coefficient pyroélectrique f_M

Il décroît avec la puissance d'irradiation comme dans le cas du cristal recuit et atteint un palier.

Figure 17

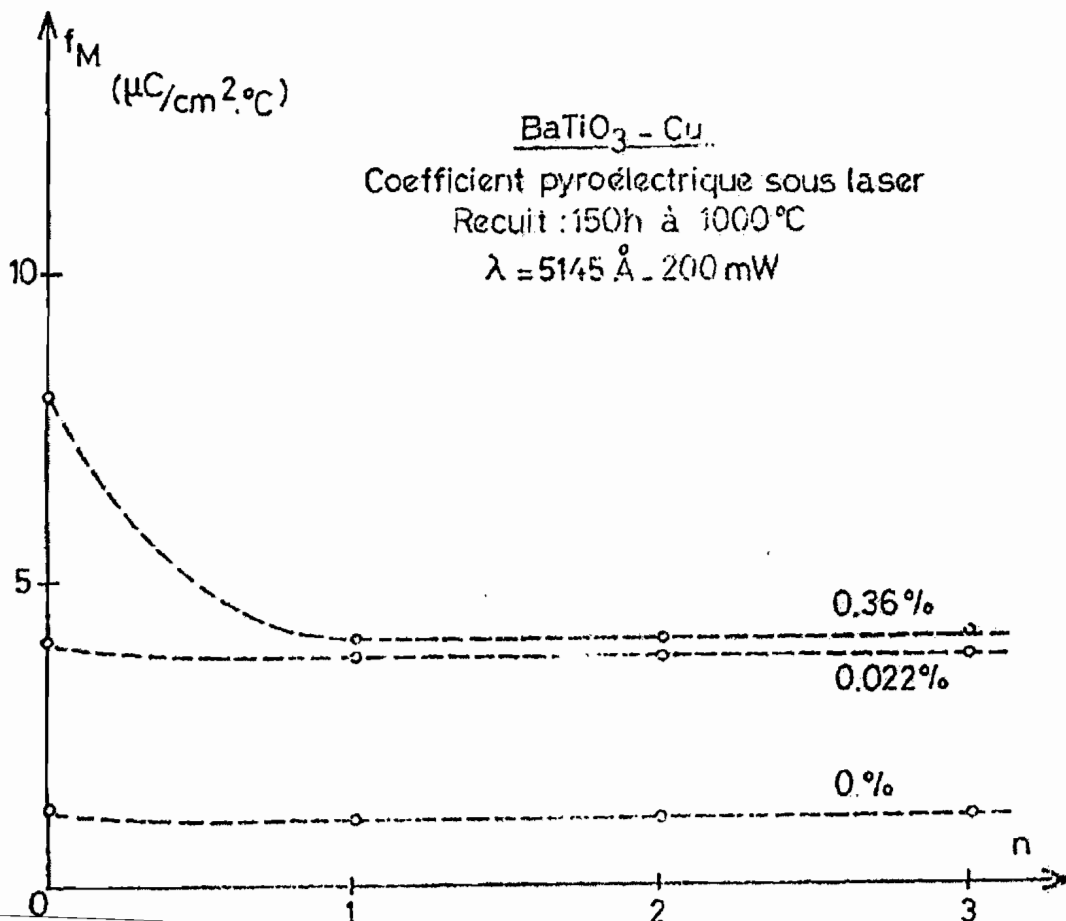
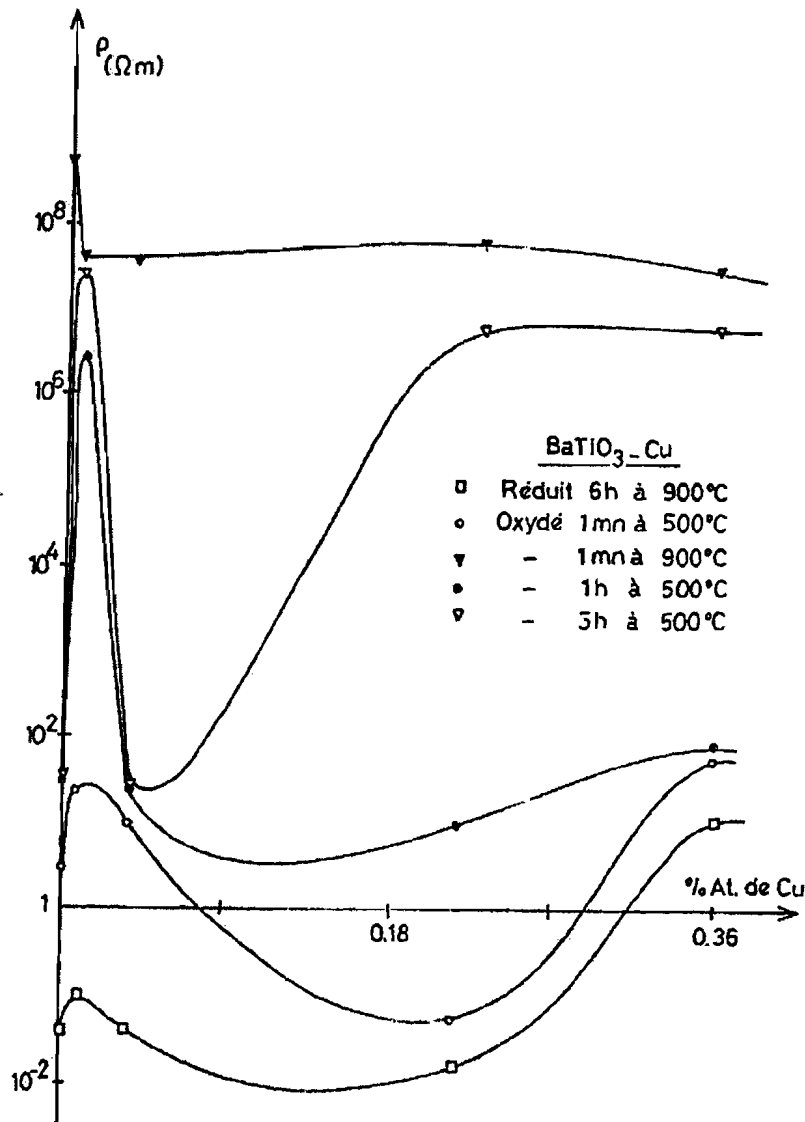


Figure 18



4 - Réoxydation contrôlée de BaTiO₃ et réduit

Les expériences sont effectuées pour deux types de températures d'oxydation pour des temps variables. Alors qu'il est marron clair pour une oxydation faite à 500°C, BaTiO₃ retrouve sa couleur initiale jaune lorsqu'elle est faite à 900°C. La résistivité en phase ferroélectrique présente un minimum après une minute de réaction pour rester ensuite constante au delà de ce temps. En faisant la réoxydation à 900°C, elle retrouve sa valeur initiale.

a) Température T_M

Elle remonte avec la température d'oxydation jusqu'à sa valeur initiale pour une oxydation à 900°C. Les forts pourcentages de cuivre présentent un accroissement très rapide de T_M entre 500°C et 900°C.

b) Coefficient pyroélectrique f_M

A 500°C, pour les temps ne dépassant pas 30 minutes f_M (p) a l'allure des courbes relatives aux cristaux initiaux.

B - CONSTANTE DIELECTRIQUE

A cause de la non linéarité des phénomènes ferroélectriques et de la structure en domaines, la constante diélectrique est différente suivant la fréquence et l'amplitude du champ électrique appliqué au cristal.

La constante diélectrique ϵ' est définie pour des mesures à champs faibles. Les échantillons rendus monodomaines « c » par un champ $E = 500$ V/cm, sont ensuite montés suivant l'une des directions « a » ou « c » pour la détermination de ϵ' .

1 - Cristaux « purs »

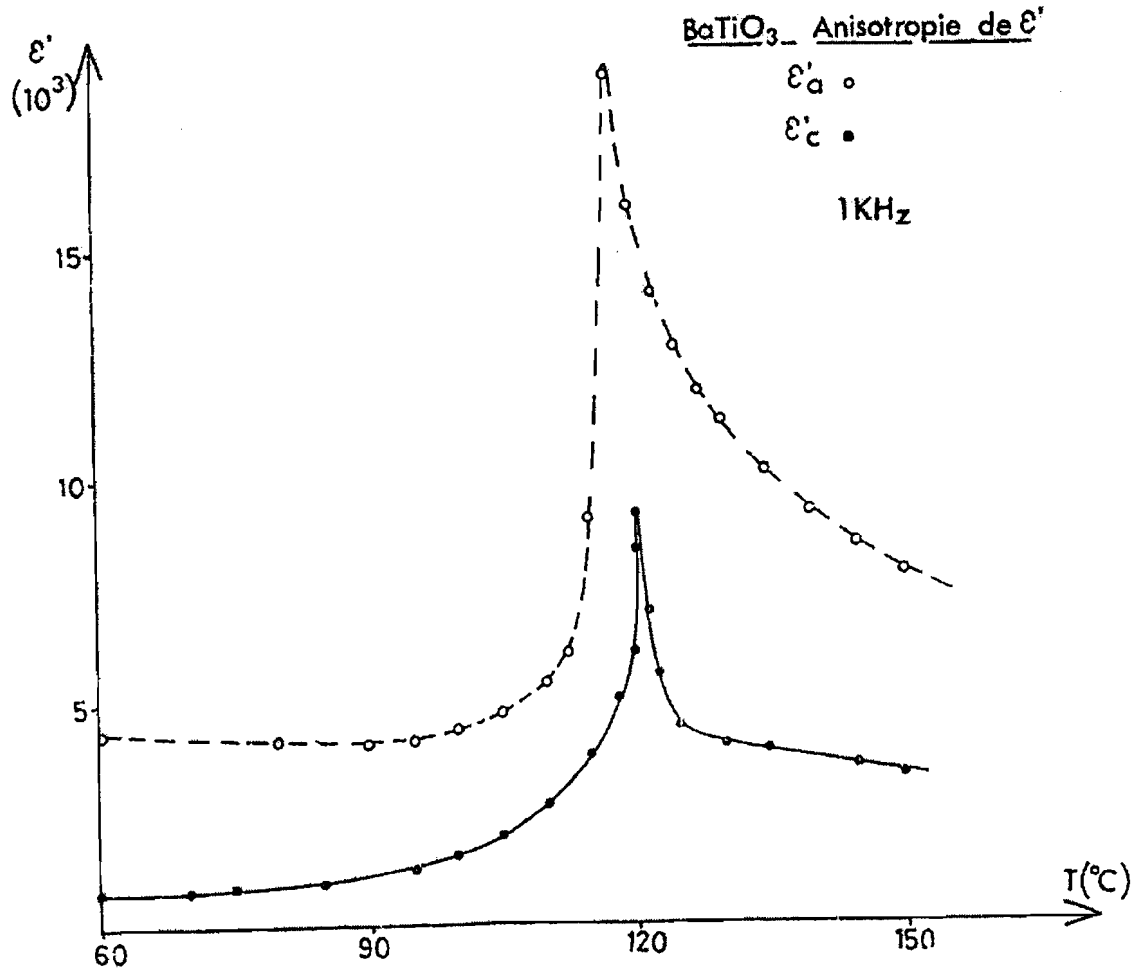
Deux $BaTiO_3$ pris dans le même bain de croissance sont montés suivant « c » et « a ».

a) Température T_m

On appelle T_m la température correspondant au maximum de ϵ ; c'est le passage de la structure quadratique à la symétrie cubique.

ϵ_A et ϵ_C donnent des valeurs sensiblement égales et voisines de $T_c=120^\circ$ (figure 19).

Figure 19



b) Anisotropie de ε

La courbe ϵ_A est située au dessus de ϵ_c en phase ferroélectrique. En phase paraélectrique, cette inégalité persiste alors qu'elle devrait disparaître. Alors que ϵ_c croît légèrement jusqu'à $T = 90^\circ\text{C}$, ϵ_A décroît dans le même intervalle de température. La constante diélectrique présente une anisotropie dans BaTiO₃ ; le rapport $\frac{\epsilon_A}{\epsilon_c}$ passe de 16 à l'ambiante, à 2 à la transition, pour ne faire que 1,1 en phase non polaire.

Les droites $\frac{1}{\epsilon}(T)$ ont des pentes différentes dans les deux phases avec une discontinuité pour T_c ; elles nous renseignent sur la constante de CURIE : C.

T°C	Phase ferroélectrique		Phase paraélectrique	
	25	90	T _c = 120	150
ϵ_A	5 000	4 000	19 500	4 000
ϵ_c	300	1 000	8 600	3 500
$\frac{\epsilon_A}{\epsilon_c}$	16	4	2,3	1,1

Selon VON HIPPEL et MATTHIAS (16), la constante diélectrique d'un monocristal manifestement impur (température de CURIE entre 80° et 90°C) a atteint, à 20°C 1700 ± 100 dans les directions perpendiculaires à l'axe polaire, tandis qu'elle n'était que de 150 dans la direction de celui-ci.

MERZ (17) a trouvé ultérieurement, pour des cristaux très minces à domaine unique, un facteur $\frac{\epsilon_a}{\epsilon_c}$ de 20 et constaté que ce facteur disparaît à la transition (120°C).

Ainsi, l'anisotropie est la plus grande possible dans le domaine des températures ambiantes.

2 - Cristaux dopés au cuivre

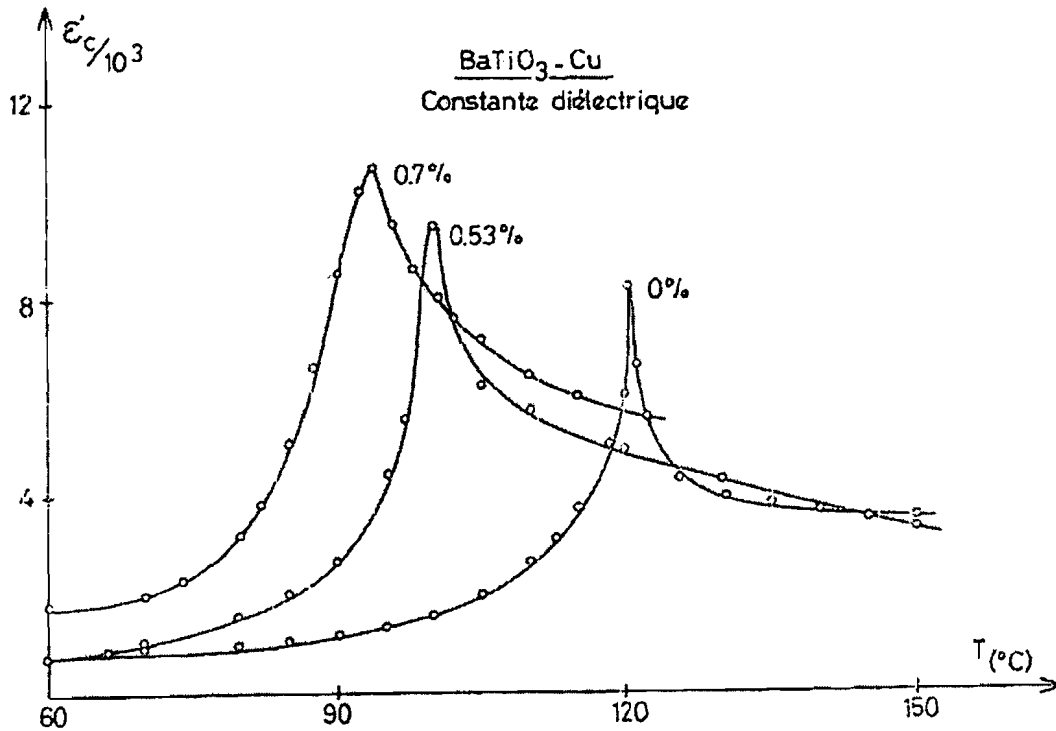
a) Température T_m

A partir de la constante diélectrique ϵ_c pour différents pourcentage de cuivre, on détermine T_m correspond au pic de discontinuité (transition cubique - quadratique). Elle décroît linéairement en fonction de la concentration ; mais T_m est différent de T_M (maximum du thermocourant), sans qu'on puisse y mettre une relation d'ordre (figure 7).

b) Constante diélectrique ϵ_c

Les faibles dopages semblent avoir un maximum de ϵ plus aigu mais dont l'amplitude est inférieure à celle des cristaux fortement dopés (figure 20).

Figure 20



La courbe $\epsilon(T)$ est d'autant plus large que le degré d'impureté augmente.

Nous pouvons tirer deux conclusions fondamentales :

- la température correspondant à la discontinuité de ϵ est une bonne approche de T_M et ces deux grandeurs varient de façon analogue ;
- les concentrations (x) en dopant, influencent la transition d'une façon plus significative l'abaissement de T_m et une transition devant plus large avec x plutôt que la valeur de la constante diélectrique.

C - EFFETS PHOTO FERROELECTRIQUES

1 - Effets photopyroélectriques

a) Abaissement de T_M et T_m

Sous irradiation laser avec la longueur d'onde 5145 \AA , on observe un abaissement de T_M (maximum du signal pyroélectrique). Il est proportionnel à la puissance lumineuse du faisceau.

Ce phénomène a été également trouvé par B. DEHAUT (14) pour des échantillons soumis à une irradiation à l'ambiante, la mesure étant réalisée ensuite dans l'obscurité (après réalisation de l'équilibre thermique), ce qui nous amène à considérer qu'il n'est pas dû à un gradient de température.

Pour T_m , nous avons utilisé des cristaux dopés au fer ou nous pouvons avoir de très forts pourcentages de dopant.

b) Variation du coefficient pyroélectrique f_M et de la polarisation P_s

La courbe f_M présente un maximum pour 400 mW environ pour décroître dans la région des hautes puissances vers un palier qui reste supérieur à la valeur obtenue dans l'obscurité.

Dans le cas de BaTiO_3 réduit (900°C) ou recuit (150 heures à 1000°C) l'excitation lumineuse provoque une diminution très rapide de f_M qui tend vers une valeur constante.

Par réoxydation de BaTiO_3 réduit, on arrive à retrouver l'allure des courbes $f_M(p)$ des cristaux initiaux mais avec des valeurs différentes.

La polarisation P_s a les mêmes variations que le coefficient pyroélectrique en fonction de la puissance laser. (Les courbes f_M ou $\frac{Q}{S}$ sont très voisines d'allure.

2 - Variation de la constante diélectrique ϵ et de la résistivité ρ

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons dopés au fer avec un taux très élevé.

ϵ et ρ sont très liés à la présence d'impuretés et sur BaTiO_3 dopé au cuivre où nous avons des taux très faibles de dopage, nous observons sous éclaircissement :

- une diminution de la résistivité,
- un déplacement de ϵ (T) vers les basses températures.

3 - Influence sur la transition

Les photothermocourants montrent une transition plus large. Le maximum pyroélectrique est plus aplati et la discontinuité de la constante diélectrique moins prononcée. Cet effet est plus marqué sur les cristaux fortement dopés.

Dans les ferroélectriques présentant des propriétés de photoconductivité, un certain nombre d'effets spécifiques peuvent être observés. Ils consistent dans l'influence de l'irradiation sur la transition, la structure en domaine et les propriétés ferroélectriques.

La quantité la plus importante, la polarisation spontanée reste théoriquement indépendante de l'histoire de l'échantillon, par contre, la cinétique du renversement de celle-ci (switching), la permittivité, la résistivité sont liées à la structure en domaines des monocristaux.

La littérature donne des résultats relatifs à BaTiO_3 obtenus par la méthode du flux de REMEIKA. (18, 19) :

- glissement de T_m la température de transition vers la phase de basse température :
-

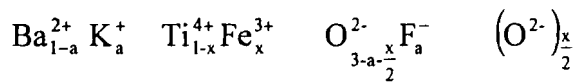
- l'observation optique directe de la transition a montré que la phase paraélectrique apparaît plus tôt lorsque le cristal est illuminé.

LEFKOWITZ et MITSUI (20) ont mis en évidence une diminution du champ coercitif et un accroissement de la polarisation P_s sur $BaTiO_3$ quand il a été soumis aux rayons X. L'irradiation faciliterait le switching ; mais plusieurs expositions répétées engendrent un effet de mémoire ou fatigue ; diminution de la charge.

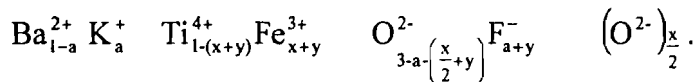
D - ETUDE COMPAREE AVEC LES CRISTAUX DOPES AU FER

Dans $BaTiO_3$ dopé au fer, la substitution du titane est effectuée par le fer. Les études chimiques réalisées par AREND et COUFOVA (19) ont mis en évidence deux mécanismes de compensation :

- pour des concentrations inférieures à 0,4 %, elle est assurée par des lacunes d'oxygène (mise en évidence par R.P.E.). Le résultat s'exprime par la formule :



- pour des taux supérieurs à 0,4%, l'électroneutralité est faite par les ions fluor dans les sites oxygène. La concentration en lacunes d'oxygène reste constante :



1 - Propriétés des cristaux dopés au Fer

a) Température T_M

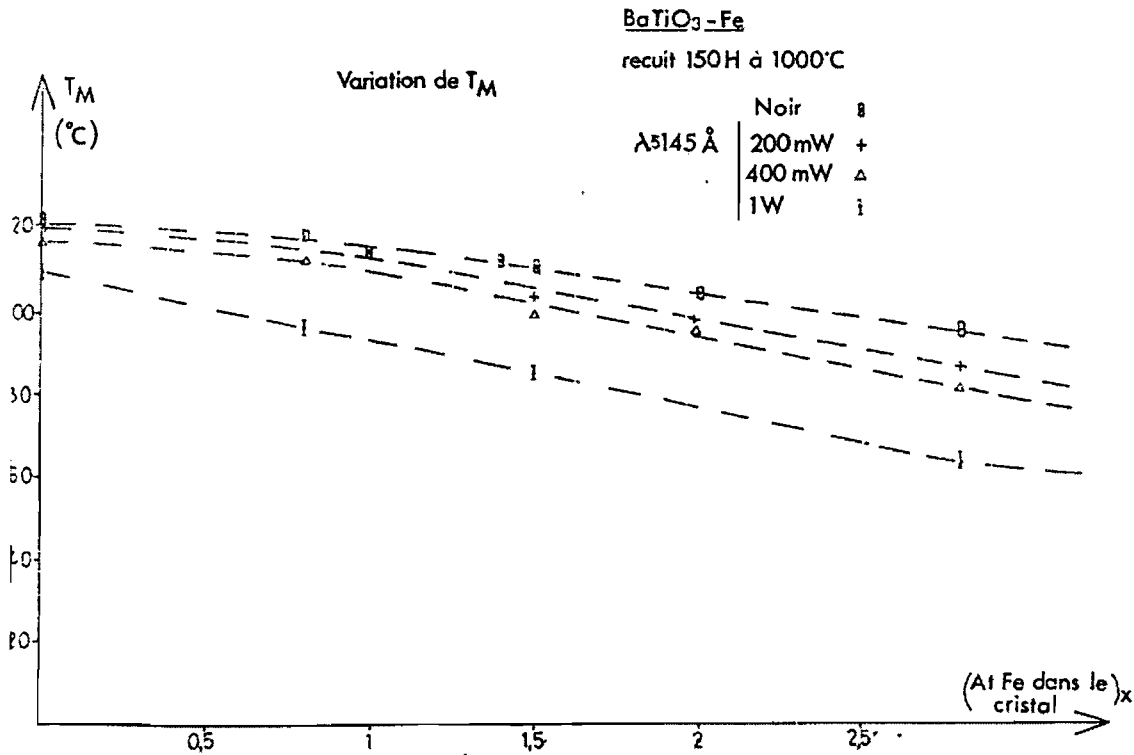
Comme dans le cas du dopage au cuivre, la température T_M du maximum pyroélectrique varie avec la concentration x du dopant dans le cristal ; mais $T_M(x)$ a une pente plus grande en valeur absolue.

Sous éclaircissement courbe (figure 21), il y a un déplacement vers les basses températures de T_M .

b) Coefficient pyroélectrique f_M

Les valeurs de f_M sont du même ordre de grandeur et nous retrouvons l'allure des courbes $f_M(p)$ (p est la puissance) avec un maximum pour les premières expositions au laser suivi d'une légère diminution dans les régions des fortes puissances.

Figure 21



2 - Influence du recuit sur les cristaux dopés au fer

Après 150 heures à 1000°C les cristaux REMEIKA de couleur jaune deviennent noirs et très cassants.

a) Température T_M

Contrairement au cas du dopage au cuivre, T_M varie linéairement en fonction de la concentration de fer, avec une pente négative ; mais les valeurs sont supérieures à celles obtenues avant recuit.

Sous éclairement il y a abaissement en fonction de la puissance (p) du faisceau incident.

b) Coefficient pyroélectrique f_M

L'effet d'irradiation es différent pour BaTiO_3 dopé au fer recuit $f_M(p)$ est constant et décroît pour les puissances supérieures à 800 mW.

Pour 2,8% de fer, le coefficient pyroélectrique à un maximum pour 300 mW et décroît ensuite, alors que dans les échantillons dopés au cuivre nous avons une simple décroissance de $f_M(p)$.

De plus, après recuit, les valeurs de f_M sont considérablement abaissées.

3 - Influence de la réduction sur les cristaux dopés au fer

La réduction donne une couleur marron foncé aux échantillons ; la résistivité est abaissée et varie avec le taux fer : constante pour les x supérieurs à 0,8%.

$\rho(x)$ dépend aussi de la nature du dopant (figure 18).

a) Température T_M

Elle diminue après réduction et elle est d'autant plus basse que le calcul que le cristal est dopé.

Sous éclairement, T_M baisse comme dans le cas du dopage au cuivre.

b) Coefficient pyroélectrique f_M

Le temps de réduction influence le coefficient f_M . Pour les forts pourcentages de fer alors qu'une minute de réaction ne modifie pas l'allure de $f_M(p)$ par rapport au cristal, six heures de réduction font décroître la courbe.

4 - Réoxydation contrôlée de BaTiO₃ dopé au fer et réduit

Les échantillons sont réoxydés à différentes températures. La résistivité remonte pour retrouver sa valeur initiale lorsque la réaction est faite à 900°C.

Le temps d'oxydation ne joue pas sur les paramètres ρ et T_M .

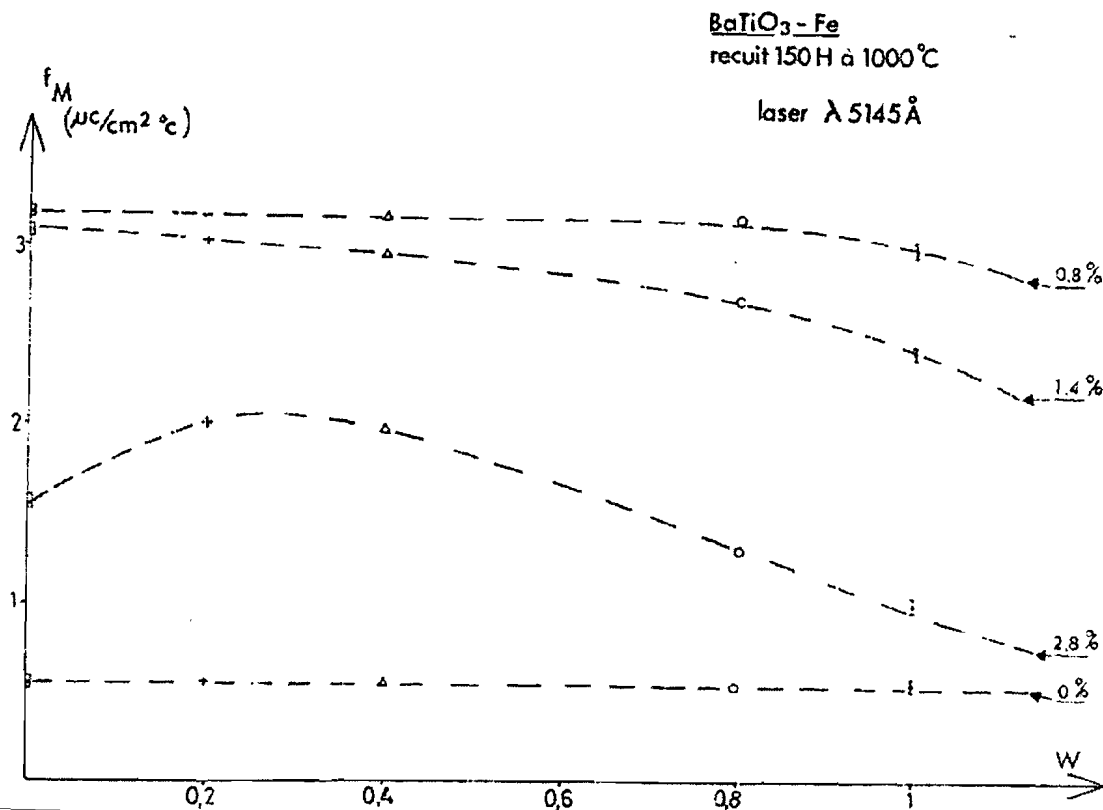
a) Température T_M

La température du maximum pyroélectrique remonte comme dans le cas du cuivre à sa valeur initiale pour une oxydation à 900°C.

a) Coefficient pyroélectrique f_M

Après 30 minutes d'oxydation à 500°C $f_M(p)$ retrouve l'allure des variations relatives aux cristaux de départ (figure (22)).

Figure 22



5 - Constante diélectrique ϵ

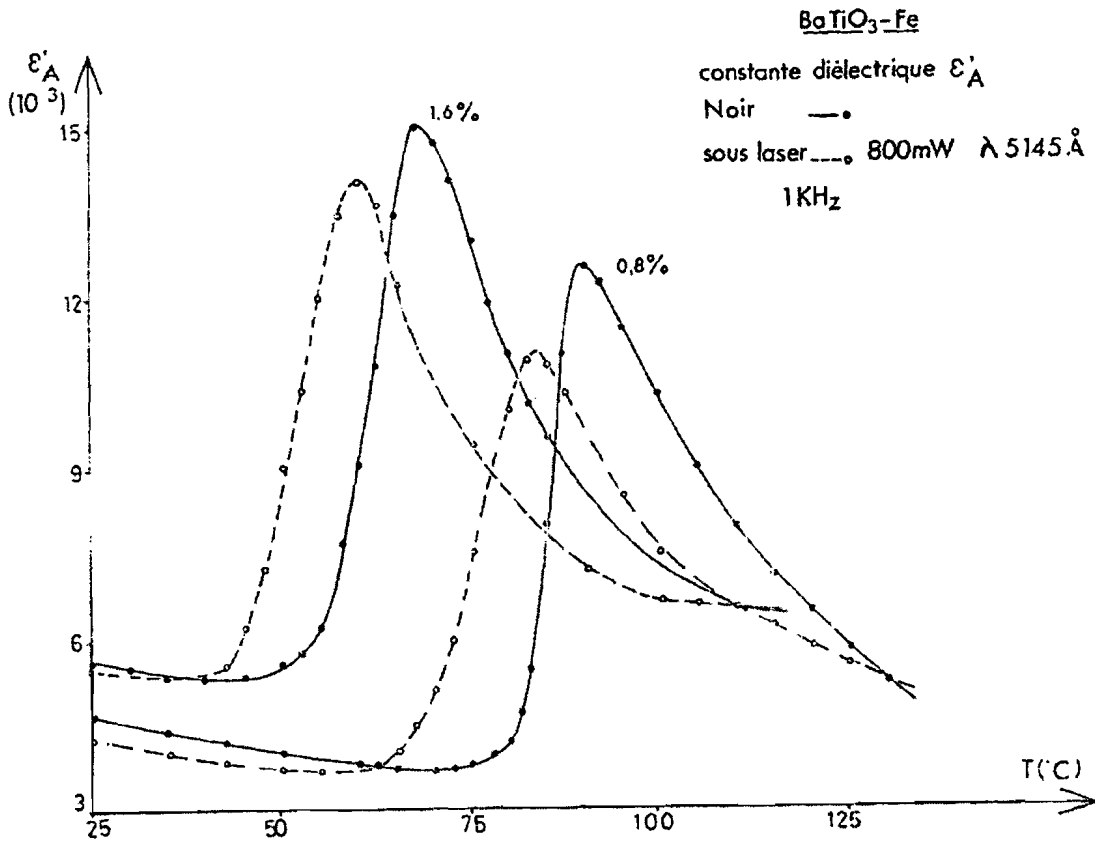
Les mesures ont été effectuées suivant l'axe « a » (orthogonal à \vec{P}_s), afin d'effectuer des irradiations laser, le faisceau tombant perpendiculairement à la grande face du cristal.

a) Température T_m

Comme précédemment, elle varie linéairement avec le pourcentage du dopant et elle est également différente de T_M .

Sous éclairage, il y a abaissement de T_m pour une puissance de 800 mW, il est de 7°C pour BaTiO_3 dopé à 0,8% et 9°C pour 1,6% de fer (figure 23) ; il reste plus faible pour des puissances inférieures.

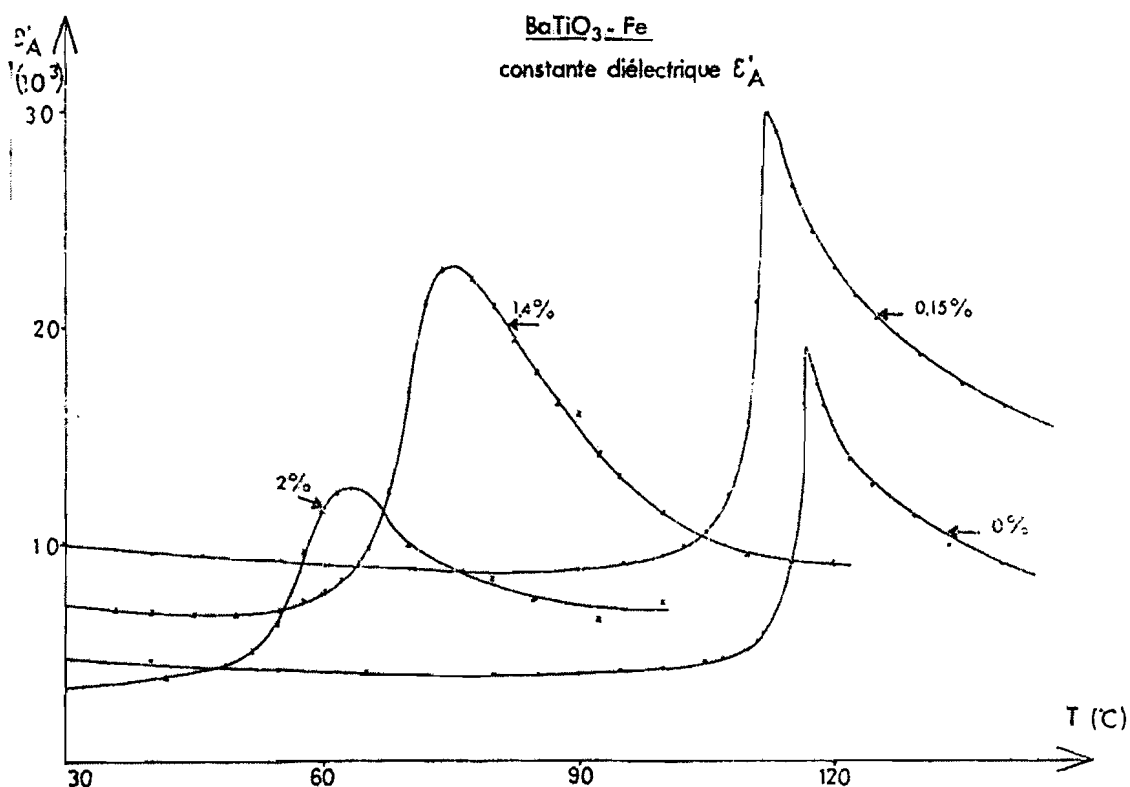
Figure 23



b) Constante diélectrique ϵ_A

Le maximum ϵ_A reste plus aigu pour les faibles dopages avec une valeur plus importante que dans le cas de dopages élevés (figure 24).

Figure 24

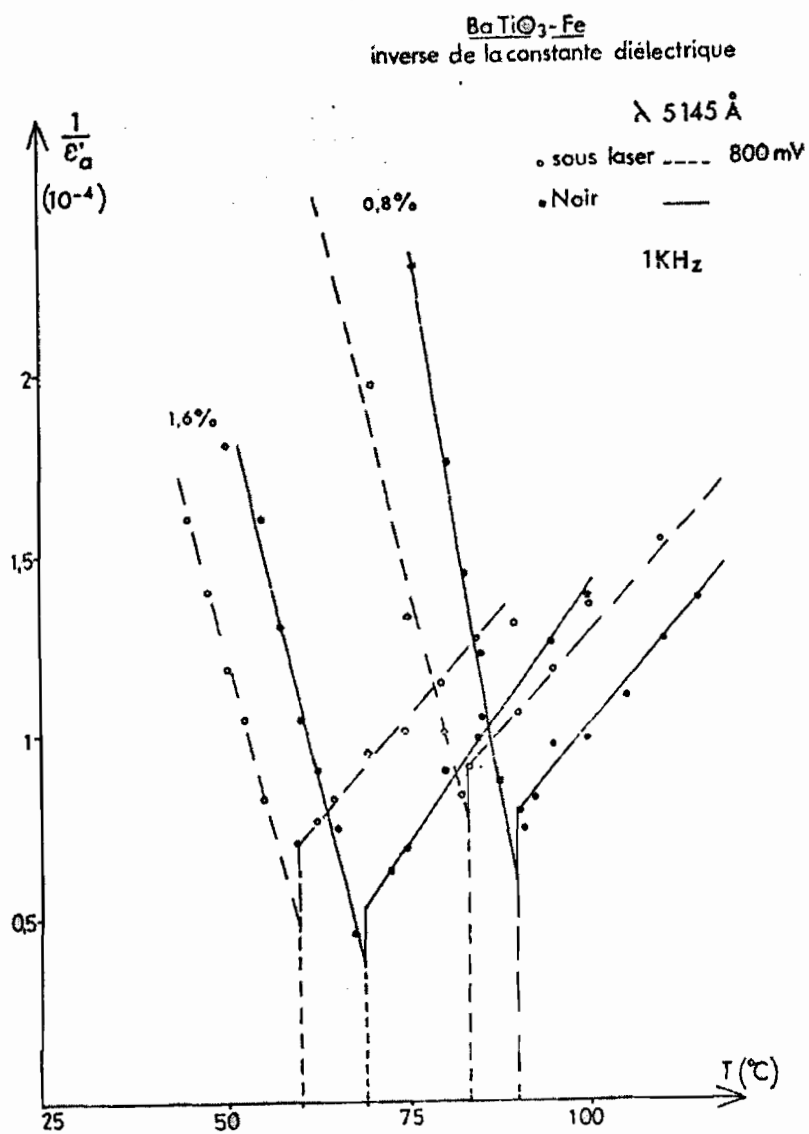


En phase ferroélectrique, pour $T_M - T < 30^{\circ}\text{C}$, la constante diélectrique est plus grande sous laser ; par contre le maximum de ϵ_A est plus petit (figure 23).

C'est le contraire aux « basses températures » lorsque $T_M - T < 30^{\circ}\text{C}$, ϵ a une valeur inférieure pour un cristal irradié.

Les variations de $\frac{1}{\epsilon}(T)$ nous montrent que le coefficient C , constante de Curie, n'est pas affecté (figure 25).

Figure 25



FRIDKIN (15) a obtenu une diminution de T_M dans BaTiO_3 sous laser sans modification du maximum.

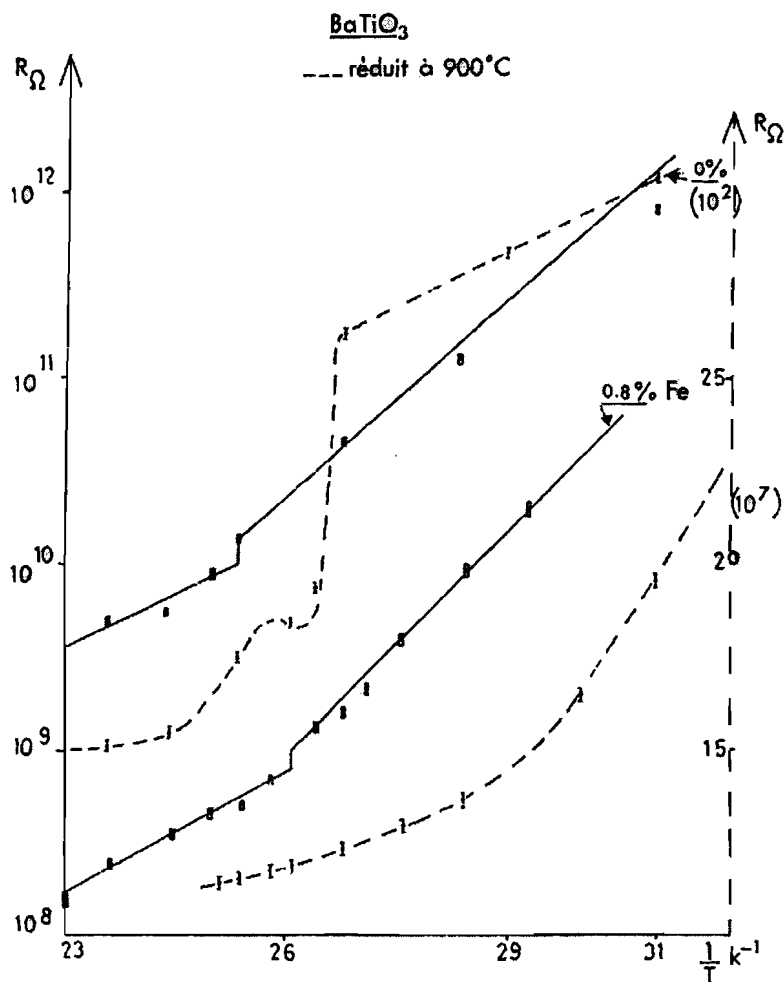
BaTiO₃ 1,6% Fe

Phase ferroélectrique		Phase paraélectrique		
T_c °C		$T'_c = 60^\circ$	$T_c = 68^\circ$	12°
ϵ_A	5700	9500	15000	6600
ϵ'_A	5500	1400	1100	6600
$ C $	$1,3 \cdot 10^{50} \text{C}$		$2,5 \cdot 10^{50} \text{C}$	
$ C' $	$1,3 \cdot 10^{50} \text{C}$		$4,5 \cdot 10^{50} \text{C}$	

N.B. : Les lettres primées correspondent aux résultats sous 800 mW.

A l'ambiante $\epsilon' > \epsilon$.

Figure 26



6 - Variation de la résistivité ρ

a) Influence de la température

Tandis que loin de la température de transition (en dessous ou en dessus), BaTiO_3 présente des propriétés semi-conductrices normales, on observe en revanche dans la zone entourant le point de CURIE, une forte baisse de la conductivité lorsque la température baisse.

Les courbes $\rho\left(\frac{1}{T}\right)$ présentent une discontinuité à la transition. Le saut de la résistivité $\Delta \rho(T)$ est négatif et a tendance à s'annuler pour des cristaux fortement dopés et réduits (figure 26).

Les valeurs de la température correspondant à l'anomalie de ρ sont sensiblement égales à T_m .

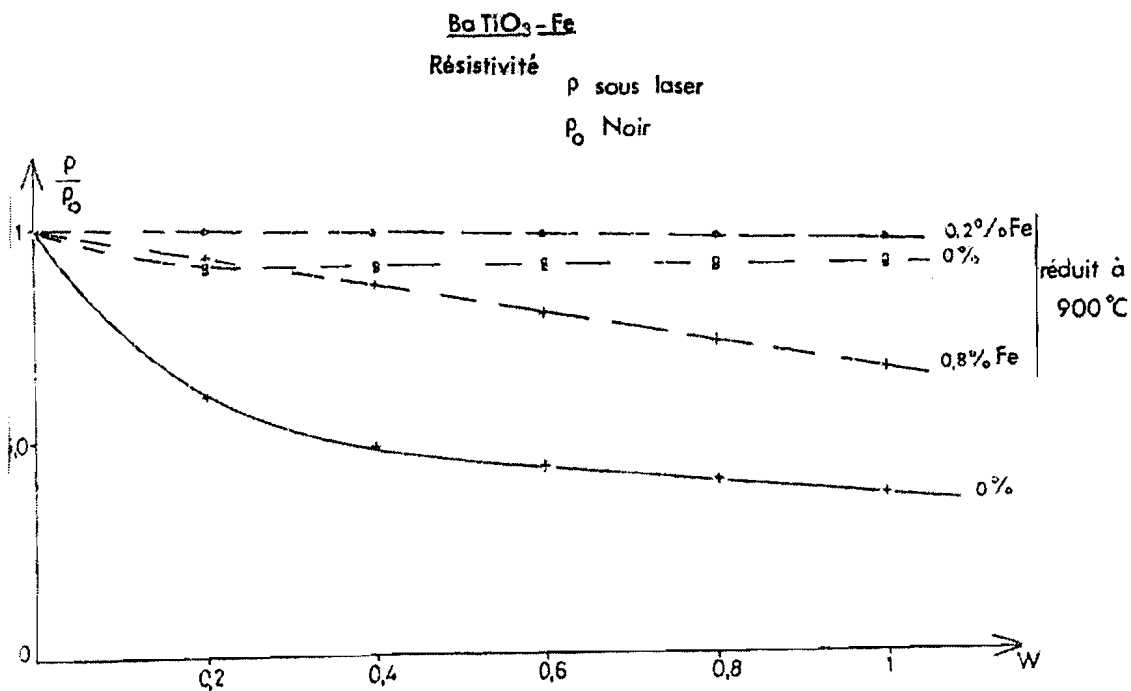
Loin de la transition, BaTiO_3 a des propriétés semi-conductrices normales, mais au voisinage de celle-ci, la résistance électrique continue de croître rapidement lorsque la température augmente.

b) Influence d'un éclaircissement

Il y a un abaissement de $\rho(T)$ et un déplacement de la discontinuité apparaissant à la transition vers les basses températures (figure 27). La diminution de la résistivité dépend de la puissance lumineuse et de l'état de réduction de BaTiO_3 .

Le rapport ρ/ρ_0 (p) décroît moins rapidement lorsque le cristal est réduit à 900°C (figure 26), ρ_0 étant la résistivité dans l'obscurité.

Figure 27



7 - Transition diffuse et polarisation spontanée P_s

Les photothermocourants montrent un maximum pyroélectrique d'autant plus grand que la puissance lumineuse augmente ; la transition devenant de plus en plus diffuse avec le taux de dopage. Le phénomène est plus important pour BaTiO₃ recuit à 1000°C.

Le même effet se retrouve pour le maximum de la constante diélectrique ϵ_A : atténuation du pic pour les concentrations élevées de cuivre et de fer, accentuée sous éclairage (figure 23).

La température de BaTiO₃ variant linéairement au cours du temps au passage de la transition de phase (cubique-quadratique), on mesure le courant de déplacement ainsi produit. La charge transférée, s'obtient par intégration du thermocourant.

$P_s(T)$ est constant jusqu'au voisinage de T_M où il décroît brutalement ; la transition de BaTiO₃ est du premier ordre. Les variations de la polarisation en

fonction du pourcentage de dopant et de la puissance lumineuse ont la même forme que celles du coefficient pyroélectrique.

Cependant il faut noter que la température T_M et la polarisation dépendent des conditions de fabrication des cristaux qui renferment souvent des impuretés dues à la croissance ; celles-ci modifient les paramètres.

E - CRISTAUX TIRES

Pour compléter cette étude, nous avons considéré des monocristaux de $BaTiO_3$ purs, obtenus par la méthode de tirage.

1 - Préparation

Les carottes de Titanate de Baryum sont obtenues par la méthode LINZ dite de tirage réalisée au laboratoire (P. LOMPRES) (21). Elles poussent à partir d'un bain contenant un excès d'oxyde de titane TiO_2 , et pèsent de 15 à 20g pour une section de $3cm^2$ environ, au bout de deux semaines. De petites plaquettes transparentes et incolores sont alors découpées puis polies. L'axe polaire étant situé dans le plan ($5mm \otimes 5mm$), on métallise les faces normales à cet axe ($e = 0,1mm$) ; le cristal est ensuite monté selon la même technique que pour les REMEIKAs.

2 - Constante diélectrique ϵ

De la valeur 2500 à $25^\circ C$, la constante diélectrique décroît légèrement jusqu'au voisinage de la transition $T_C = 132^\circ C$ pour laquelle elle subit une augmentation brutale (transition du 1^{er} ordre) avec une discontinuité (figure 28, page suivante). Le coefficient $C = 10^5 / ^\circ C$ en phase ferroélectrique (structure quadratique), double en phase paraélectrique (cubique).

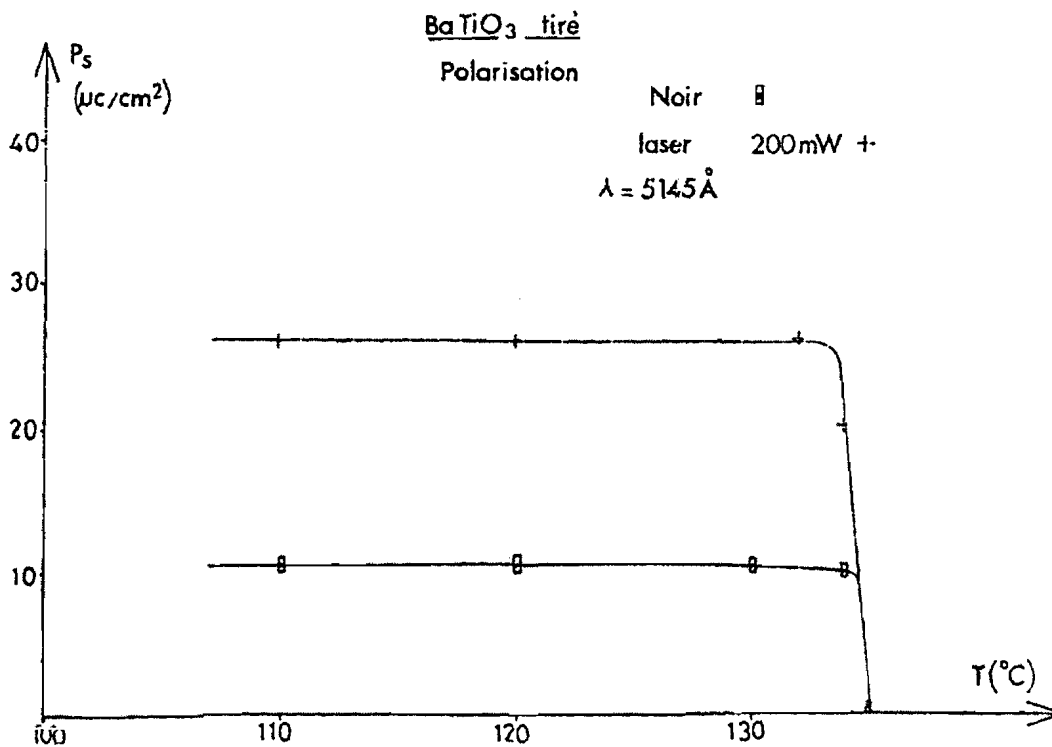
3 - Polarisation P_s

A l'ambiante, $P_s = 10 \mu C/cm^2$; elle atteint $26 \mu C/cm^2$ sous irradiation laser (Argon ionisé) de longueur d'onde $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ et une puissance de 200mW (figure 29).

Figure 28



Figure 29



4 - Photoconductivité intrinsèque (Annexe P1)

Nous avons étudié la photoconductivité en régime pulsé afin d'obtenir des renseignements sur la dynamique du phénomène, ceci dans le cas le plus simple

possible, à savoir, l'excitation d'un cristal ultra pur par une lumière absorbée de façon intrinsèque (transition bande à bande). Dans BaTiO₃ tiré, lorsqu'il est soumis à l'excitation intrinsèque d'un laser à dye produisant des pulses de lumière : la nature de l'excitation est- elle à un ou deux photons ?

Lorsqu'un cristal est excité par une impulsion lumineuse, il existe deux mécanismes : ou bien l'électron reste localisé sur le site où s'est produite l'excitation optique, c'est le cas dans les expériences d'états dipolaires excités (38), ou bien l'électron quitte le site et il s'agit alors de photoconductivité classique.

a) Techniques expérimentales.

La source excitatrice est un laser à dye, modèle CMX 4 CHROMATIX, produisant des pulses de lumière à 6000 Å jusqu'à 20mJ/cm². Des cristaux de K.D.P doubleurs de fréquence permettent de faire des mesures en U.V à 3000 Å, donnant une transition bande à bande pour BaTiO₃ dont le gap est de l'ordre de 3,2eV. Pour les mesures de photoconduction, on applique un champ électrique extérieur de 500V/cm, le signal étant ensuite détecté par un oscilloscope rapide HEWLET-PACKARD 1722 A (10μV, 1ns) d'impédance 1MΩ, 11pF.

b) Résultats

Le photocourant pulsé présente un maximum au bout d'un temps t' (figure 1 de l'annexe P1). Ceci nous conduit à définir les constantes de temps τ_i (sous illumination) et τ_n (dans l'obscurité), associées à la période d'excitation par le flash optique et de relaxation en obscurité.

Les mesures de flux lumineux sont effectuées à l'aide d'une cellule pyroélectrique 1510 KT de LASER PRECISION CORPORATION.

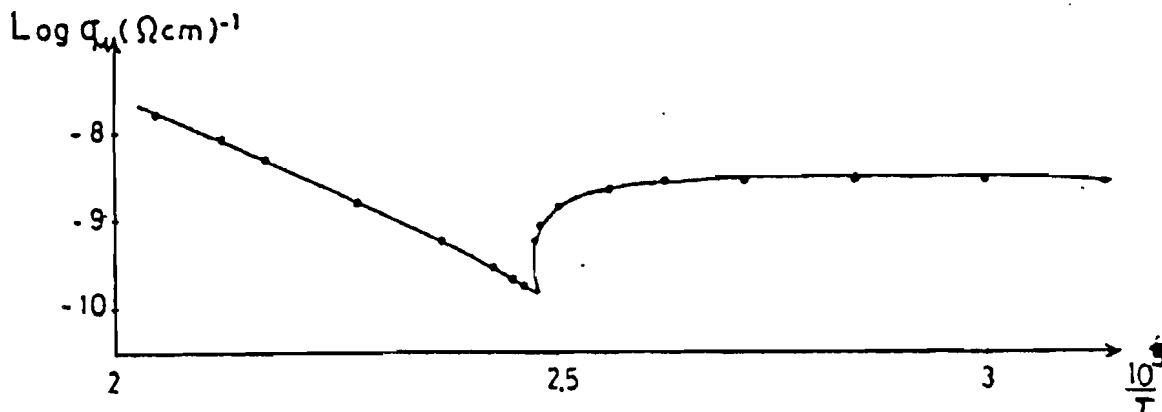
Nous avons observé une discontinuité de la conductivité à la transition de phase para-ferroélectrique .

La courbe Logσ_{max} en fonction de 1/T est linéaire dans les deux régions, paraélectrique et ferroélectrique avec des pentes nettement différentes (figure 30).

La température T_M de l'anomalie est supérieure à celle obtenue avec des échantillons REMEIKA. Ceci est bien en accord avec les mesures de constantes diélectriques, de coefficients pyroélectriques et de paramètres cristallins (7, 14 et 8, réf. 9 de l'annexe P1).

Figure 30

Etude du maximum σ_M de la photoconductivité en fonction de la température T

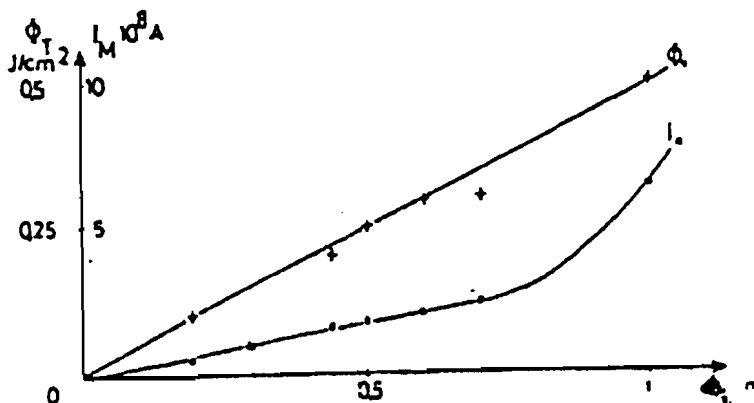


Pour des flux incidents $\Phi_i < 1 \text{ mJ/cm}^2$, le flux transmis Φ_T est une fonction linéaire de Φ_i .

Le maximum croît avec l'énergie lumineuse selon la loi $\sigma = A \Phi^\alpha$, $\alpha = 1$ pour $\Phi_i < 0,8 \text{ mJ/cm}^2$ (réf. 11,12 de l'annexe P1) figure 31 ci-dessous.

Figure 31

Variation du flux transmis Φ_T et de la photoconductivité en fonction du flux incident



Comme attendu, les variations de τ_i et τ_n présentent également une anomalie à la transition de phase pour $T = T_M = 130^\circ\text{C}$.

Quelle que soit la température du cristal, on a τ_n supérieur à τ_i avec un rapport de l'ordre de 5 (figure 32).

Lorsqu'on excite d'une façon intrinsèque un solide pour placer des électrons dans la bande de conduction, le phénomène de base est l'accroissement des porteurs libres

et leur durée de vie $\tau = 1/n_r v$ s où n_r est la densité des porteurs libres et v leur vitesse thermique. En utilisant l'expression de la section efficace de capture $s = 4 \pi (e/KT)^2 1/\epsilon^2$ qui fait intervenir la constante diélectrique ϵ et pour n_r et v constants, nous avons :

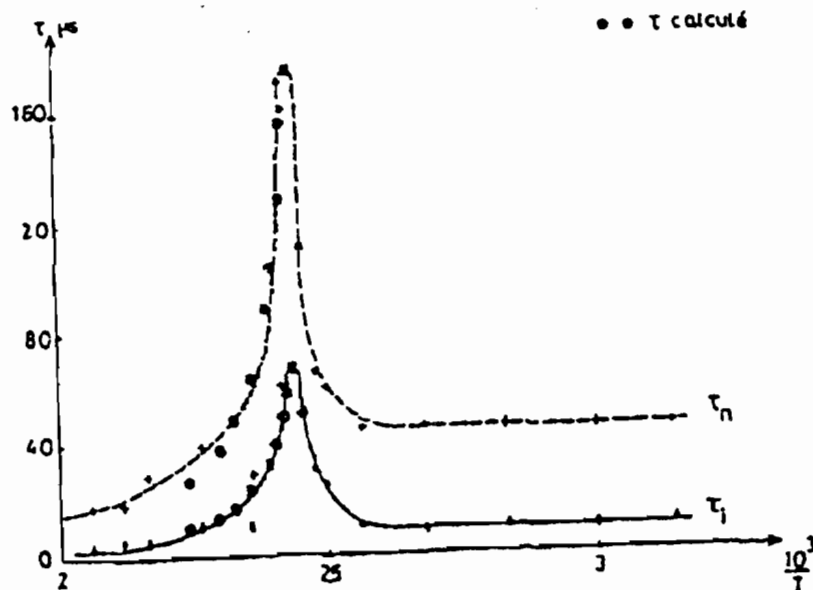
$$\tau_{\text{para}}/\tau_{\text{Max-ferro}} = (\epsilon_{\text{para}}/\epsilon_{\text{max}})^2$$

Ceci est en accord avec nos résultats, au moins en ce qui concerne la phase paraélectrique.

Les mesures pyroélectriques et diélectriques nous ont permis de déduire certains paramètres du Titanate de Baryum.

Figure 32

Constantes de temps τ_i et τ_n pour différentes températures.



- la constante diélectrique présente une anisotropie en phase ferroélectrique qui disparaît en phase cubique (non polaire).

Ceci nous renseigne sur la constante de CURIE qui reste fixe sous irradiation. Pour des monocristaux, elle est de l'ordre de 10^5 °C mais, il existe des désaccords sur sa valeur exacte : entre 1,5 et 6,5 10^5 °C (22, 23, 24).

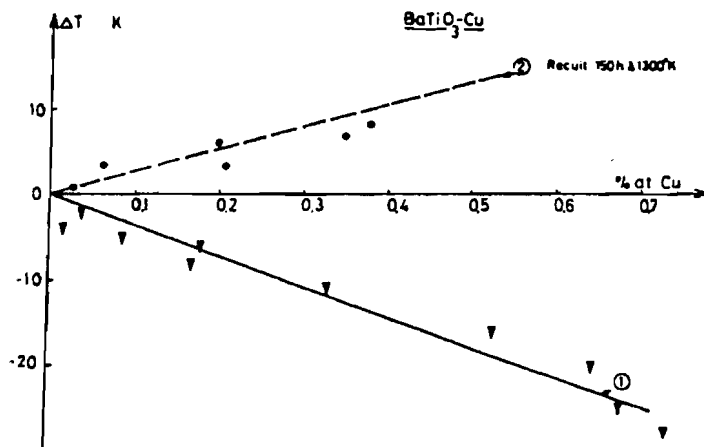
Des résultats de MERZ (17), donnent $C = 1,56 \cdot 10^5$ °C. Ces écarts peuvent être dus aux impuretés dans le cristal.

- le coefficient pyroélectrique et la polarisation qui dépendent eux aussi de la structure et de la nature du dopant.

- la température de transition est déplacée sous irradiation ; par dopage ou par réduction vers les basses températures : alors que T_M remonte après recuit à 1000°C .

Figure 33

Variation de la température (T_M) du maximum du signal pyroélectrique



- L'observation de la polydomainisation est vérifiée après irradiation laser.

- Alors que BaTiO_3 pur obtenu par la méthode REMEIKA a une transition voisine de 120°C , celle du cristal tiré atteint 130°C pour des valeurs de P_s égales à $11 \mu\text{cm}^2$ environ.

Nous nous sommes enfin intéressés à la photoconductivité en régime pulsé afin d'obtenir des renseignements sur la dynamique du phénomène.

Différentes constantes de temps ont été mises en évidence, entre $10 \mu\text{s}$ et 90 min (voir publication, annexe P1). Du côté des grandes constantes de temps, les mécanismes de charge d'espace sont prépondérants; par contre, pour les courtes constantes de temps, il apparaît clairement, du moins en phase paraélectrique, des processus de relaxation purement électroniques.

V - INTERPRETATION ET DISCUSSION

A - LES 3 TRANSITIONS

Une combinaison des fonctions de base ou une seule de ces fonctions peut constituer un paramètre d'ordre et induire une transition de phase.

A partir du modèle de l'octaèdre rigide TiO_6 , nous avons retrouvé les transitions de BaTiO_3 par la théorie des groupes en étudiant les symétries brisées. Partant du groupe de haute symétrie O_h (cubique), nous avons les transitions suivantes;



Les deux calculs proposés, l'un basé sur le déplacement de l'ion titane auquel on associe la représentation Γ_N et l'autre à partir de la représentation T_{1u} liée à la polarisation \vec{P} , donnent des résultats satisfaisants; c'est à dire;



Si l'on remarque que C_{3v} n'est pas un sous groupe de C_{2v} , on ne peut avoir de transition entre C_{2v} et C_{3v} qui est décrite expérimentalement. En effet lorsqu'on abaisse la température, BaTiO_3 passe les transitions structurales dans cet ordre:



Les méthodes classiques de diffraction de neutrons et de rayons X ont mis en évidence des distorsions, avec un déplacement du titane et des oxygènes (2,3, 6, 7). Les expériences de COMES, LAMBERT et GUINIER (25) ont confirmé, en outre, le caractère ordre-désordre des transitions dans BaTiO_3 .

La phase quadratique n'est que partiellement ordonnée, seule la phase rhomboédrique C_{3v} , qui correspond à l'occupation préférentielle d'un site a été trouvée totalement ordonnée. Il semble que cette phase puisse exister dès la température ambiante, si l'on réalise une substitution de Ti par un ion 3d différent. La figure 2 de la publication (7) montre l'évolution des 3 températures de transition quand on fait la substitution $\text{Ti}^{4+} - \text{Co}^{2+}$. Pour une distance entre 2 ions cobalt de l'ordre de 12 \AA , on a une transition directe $O_h \rightarrow C_{3v}$.

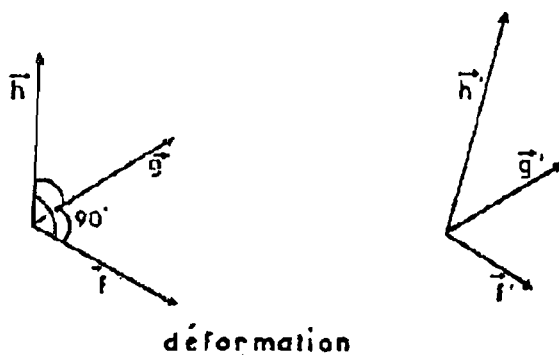
Si l'on suppose que la distorsion provoquée par la présence de Co^{2+} a une énergie supérieure à celle introduite par les distorsions au cours de chaque transition, celles-ci se feront à une température unique. Ceci nous conduit à faire une étude des déformations et ensuite, du couplage électrons-vibrations.

B - ANALYSE DES DEFORMATIONS

1 - Définition

La déformation élastique locale peut être déterminée par six quantités.

Nous imaginons que trois vecteurs orthogonaux, de longueur unité \vec{f} , \vec{g} , \vec{h} sont placés d'une manière déterminée dans un solide homogène non déformé ; supposons que, à la suite d'une petite déformation, les vecteurs soient distordus (en orientation et en longueur) :



KITTEL (26)

Nous pouvons écrire :

$$\vec{f}' = (1 + \varepsilon_{xx})\vec{f} + \varepsilon_{xy}\vec{g} + \varepsilon_{xz}\vec{h}$$

$$\vec{g}' = \varepsilon_{yx}\vec{f} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{g} + \varepsilon_{yz}\vec{h}$$

$$\vec{h}' = \varepsilon_{zx}\vec{f} + \varepsilon_{zy}\vec{g} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{h}$$

Au premier ordre près, les variations relatives de longueur de f , g , h sont respectivement : ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} . Nous définissons les composantes de la déformation

longitudinale e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} par les relations : $e_{xx} = \varepsilon_{xx}$ $e_{yy} = \varepsilon_{yy}$ $e_{zz} = \varepsilon_{zz}$

Les composantes e_{xy} , e_{yz} et e_{zx} peuvent être définies comme étant les variations des angles, soit au premier ordre près :

$$e_{xy} = \vec{f} \cdot \vec{g}' = \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy}$$

$$e_{yz} = \vec{g}' \cdot \vec{h}' = \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz}$$

$$e_{zx} = \vec{h}' \cdot \vec{f}' = \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{zx}$$

Une déformation est uniforme lorsque la valeur des composantes est indépendante de l'origine.

Considérons une déformation quelconque ; un ion initialement à la position :

$$\vec{r} = x\vec{f} + y\vec{g} + z\vec{h} \text{ occupe après la déformation, la position : } \vec{r}' = x\vec{f}' + y\vec{g}' + z\vec{h}'.$$

$$\text{Le déplacement est : } \vec{e} = \vec{r}' - \vec{r} = u\vec{f} + v\vec{g} + w\vec{h}.$$

Dans le cas d'une déformation uniforme, les composantes du déplacement \vec{e} sont :

$$u = e_{zx}x + \frac{1}{2}e_{xy}y + \frac{1}{2}e_{xz}z$$

$$v = \frac{1}{2}e_{xy}x + e_{yy}y + \frac{1}{2}e_{yz}z$$

$$w = \frac{1}{2}e_{zx}x + \frac{1}{2}e_{yz}y + e_{zz}z$$

2 - Déformation de la maille cristalline

Si on s'intéresse aux transitions qui se traduisent par une modification de la structure cristalline, réduite à une simple déformation de la maille, on est amené à décrire l'état du cristal par un vecteur à six composantes :

$|\mathbf{e}\rangle = |e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6\rangle$ où les e_i sont les composantes, (notation matricielle), du tenseur des déformations :

$$e_{xx} = e_{11} = e_1 \sim x^2 \quad e_{yz} = e_{23} = e_{32} = e_4 \sim yz$$

$$e_{yy} = e_{22} = e_2 \sim y^2 \quad e_{xz} = e_{31} = e_{13} = e_5 \sim xz$$

$$e_{zz} = e_{33} = e_3 \sim z^2 \quad e_{xy} = e_{12} = e_{21} = e_6 \sim xy$$

(le symbole \sim indique e_{11} et x^2 se transforment d'une façon identique etc...).

L'énergie libre $F(T,e)$ est invariante par les opérations du groupe de symétrie ponctuel de la phase de plus haute symétrie, c'est à dire celle pour laquelle les e_i sont tous nuls. Les différentes opérations du groupe G_0 se représentent aisément dans l'espace à six dimensions des vecteurs $|e\rangle$.

Le tenseur des déformations étant symétrique de rang 2, la représentation est le carré symétrique $\Gamma_{\bar{v}}^{+2}$ de la représentation vectorielle $\Gamma_{\bar{v}}$ calculée précédemment.

Calcul de $\Gamma_{\bar{v}}^2$

Les caractères $x_v(g)$ s'obtiennent à l'aide de la formule : $x_v(g) = \pm(1 + 2 \cos \phi)$, où ϕ est l'angle de rotation de l'opération g et où il faut prendre le signe + ou - suivant que la rotation est propre ou impropre.

Les caractères de $\Gamma_{\bar{v}}^{+2}$ sont donnés par la relation bien connue :

$$|X_v(g)|^{+2} = \frac{1}{2}X_v(g^2) + \frac{1}{2}X_v^2(g).$$

Remarque : on a directement les valeurs des caractères de Γ et Γ^{+2} à partir de la trace des matrices ; voir table de transformation de x, y, z et des e_i par les opérations du groupe O_h

3 - Application à O_h :

le calcul est fait en annexe A8

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\bar{v}}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\Gamma_{\bar{v}}^{+2}$	6	0	2	0	2	6	0	2	0	2

La représentation du tenseur symétrique $\Gamma_{\bar{v}}^{+2}$ se réduit en :

$$\Gamma_{\bar{v}}^{+2} = A_{1g} + E_g + T_{2g}.$$

Transitions possibles

- La représentation E_g induit la représentation identité A_{1g} sur D_{2h} avec comme paramètre d'ordre : $e_1 - e_2$ et sur D_{4h} avec $2e_3 - (e_1 + e_2)$.
- T_{2g} induit A_{1g} sur D_{2h} avec e_4 , e_5 et e_6 comme paramètres d'ordre possibles.

Remarque: les distorsions diverses de la structure pérovskite cubique ABO_3 peuvent être prévues, en considérant le paramètre de GOLDSMIDT t défini par la relation : $R_A + R_O = t\sqrt{2} (R_B + R_O)$.

Lorsque tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait et les rayons ioniques satisfont à la relation précédente pour $t = 1$. Un facteur de tolérance $t > 1$, correspond à un grand espace libre pour l'ion B (Ti) au centre de l'octaèdre d'oxygène (O). C'est le cas de $BaTiO_3$ où $t = 1,02$ d'après un calcul de H. MEGAW. Cette grande liberté de déplacement du titane conduit à une structure quadratique polaire et à une grande polarisabilité du Titanate de Baryum. Ceci n'est pas la seule cause de l'apparition de la ferroélectricité comme on l'a vu, d'autres facteurs y contribuent.

Toutes les mailles élémentaires subissent la même déformation et en général, on a une très faible variation des paramètres cristallins de la phase cubique; c'est le cas de $BaTiO_3$, $KNbO_3$ et $PbTiO_3$.

4 - Schémas des mailles correspondantes :

a) La représentation E_g induit la représentation A_{1g} de :

α) D_{2h}

Il y a déformation du carré (1234) en losange, de telle façon qu'il n'existe plus d'axe quaternaire.

β) D_{4h}

Il résulte de la transition une élongation de l'axe principal.

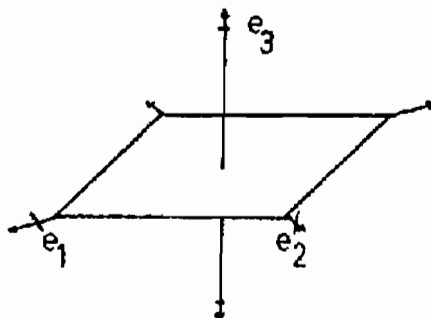
déformations

O_h

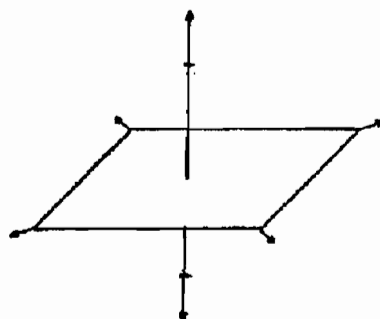
$$\Gamma_{\nu}^{+2} = A_{1g} + E_g + T_{2g}$$

a) E_g

D_{2h} $e_1 - e_2 \neq 0$



D_{4h} $2e_3 - (e_1 + e_2) \neq 0$

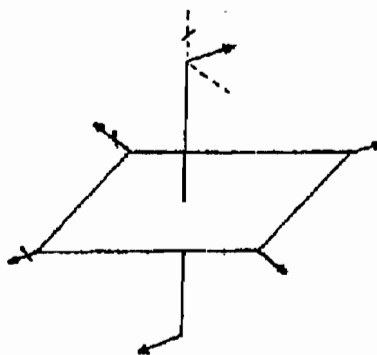


b) T_{2g}

D_{2h} $e_4 \neq 0$

memes transition avec :

$e_5 ; e_6$



b) La représentation T_{2g} conduit au sous groupe D_{2h} avec perte de l'axe C_4 .

Dans cette étude, nous avons pris comme origine le titane qui est supposé immobile, afin de voir les différentes phases structurales de l'octaèdre.

Certaines des déformations obtenues ont déjà été trouvées (mais éliminées) en utilisant les n_i comme variables. La déformation D_{2h} associée à la représentation T_{2g} n'avait par contre jamais été obtenue.

Entre 120°C et 5°C , la maille de BaTiO_3 subit une légère distorsion et une polarisation spontanée apparaît ; elle est associée au déplacement de l'ion Ti^{4+} en dehors du centre de l'octaèdre TiO_6 . Ceci a pu être décelé par diffraction des rayons X (27).

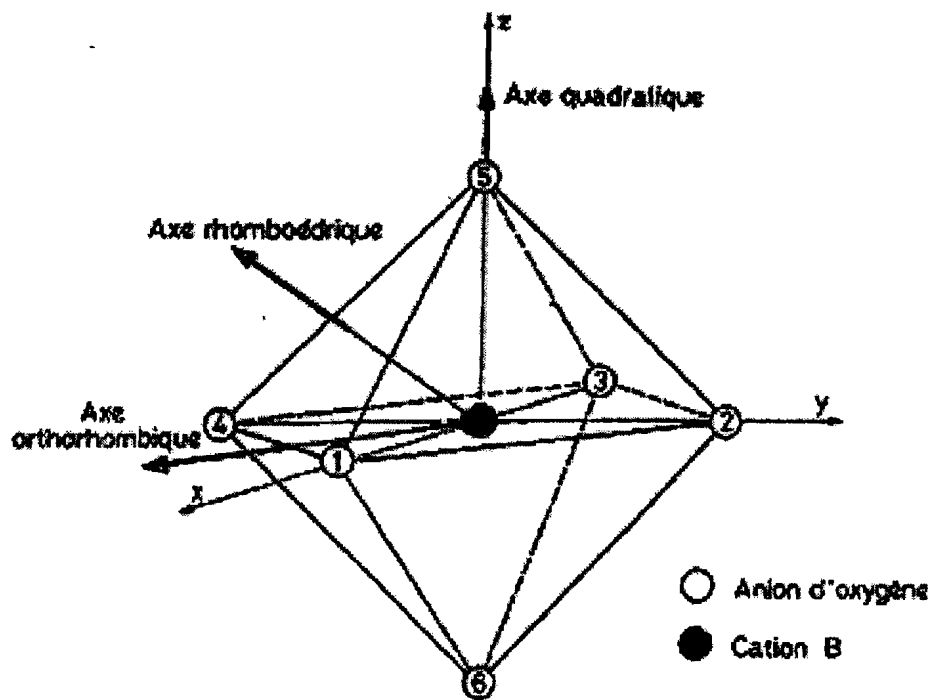
Si on se base sur l'entropie pour déterminer la nature de la transition, celles de BaTiO_3 sont classées comme ayant lieu entre phases ordonnées. Elle est de 6 à 40 fois plus faible que pour $\text{K H}_2 \text{PO}_4$ qui est un ferroélectrique du type ordre-désordre (28,29,30).

$\Delta S = 0,12 \text{ cal/mole}^\circ\text{C}$	pour le changement de phase cubique- quadratique selon SHIRANE et TAKEDA (31) ;
0,076	pour la transition quadratique - orthorhombique et
0,04	pour la transition orthorhombique - rhomboédrique.

En dépit de la grande valeur de S donnée par BLATNER et MERZ (29), on était encore loin de pouvoir conclure à une transition ordre-désordre.

La théorie de BOCCARA ne permet pas d'obtenir la structure monoclinique (rhomboédrique) de symétrie C_{3v} qui seule est totalement ordonnée avec occupation préférentielle d'un site. à partir du groupe C_{2v} (orthorhombique).

Toutefois, les expériences de diffusion des rayons X indiquent que les transitions ferroélectriques de BaTiO_3 sont des transitions ordre-désordre (25). La phase quadratique C_{4v} n'est que partiellement ordonnée et la transition cubique-tétraogonale peut être induite par un champ électrique assez grand (une élévation de température de $0,5^\circ\text{C}$ est observée).



- Au dessus de $T_c \sim 120^\circ C$, la symétrie est telle que tous les coefficients piézoélectriques s'annulent, cependant qu'en phase polaire il y a couplage piézoélectrique entre la polarisation et la déformation par le biais des coefficients piézoélectriques (g_{ij}) et les déformations (e_{kl}). Une petite variation de \vec{P} intervient sur la déformation et inversement.

Nos résultats expérimentaux qui sont présentés dans le chapitre IV montrent les variations $P(T)$ et $\varepsilon^{-1}(T^{-1})$.

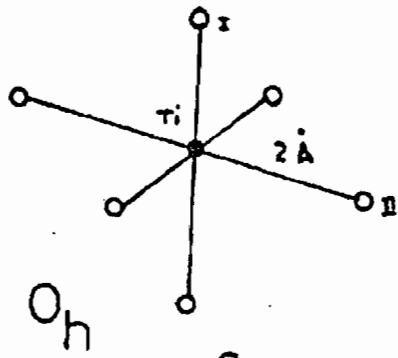
La valeur de la constante de CURIE C de l'ordre de 10^5 °C, ainsi que la relation $T_o \neq T_c$ nous amène à considérer les transitions de phase de $BaTiO_3$ comme étant de type « displacive », ayant lieu entre phases ordonnées.

Les méthodes classiques de diffusion de neutrons et rayons X ont mis en évidence les distorsions suivantes dans $BaTiO_3$.

- Structure cubique

ro Pérovskite idéal sans distorsion

$$\delta_{Ti} = \delta_o = 0$$



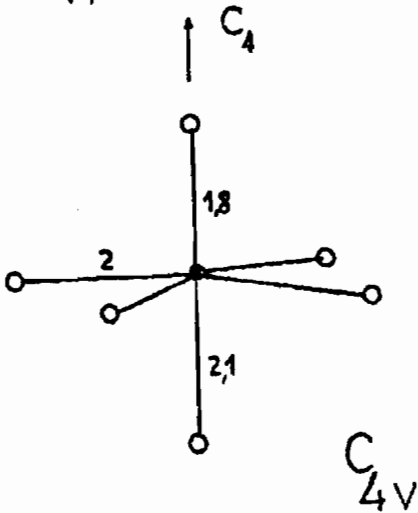
- Structure quadratique

Il y a déplacement du titane le long de l'axe C_4 ainsi que les oxygènes :

$$\delta_{z_{Ti}} = +0,05 \text{ \AA}$$

$$\delta_{z_{O1}} = -0,09 \text{ \AA}$$

$$\delta_{z_{O11}} = -0,05 \text{ \AA}$$



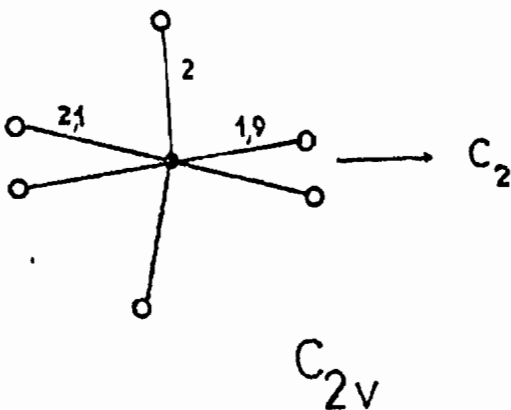
- Structure orthorhombique

Le titane est déplacé suivant l'axe C_2 alors que O_{11} se rapproche sur l'axe de Ti.

$$\delta_{x_{Ti}} = 0,06 \text{ \AA}$$

$$\delta_{x_{O11}} = -0,07 \text{ \AA}$$

$$\delta_{y_{O11}} = 0,02 \text{ \AA}$$



- Structure rhomboédrique

Elle est mal connue du fait qu'elle existe à très basse température.

Beaucoup de substances à l'état solide subissent une transition de phase qui est associée à un changement de structure : l'arrangement des atomes est modifié et est associé à un changement de symétrie du cristal.

On dit que c'est une transition structurale. Ce changement se caractérise par une modification de symétrie, provoquée par le déplacement des atomes du solide. Elle s'accompagne de la ferroélectricité.

C- ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES

Il y a deux possibilités d'étude :

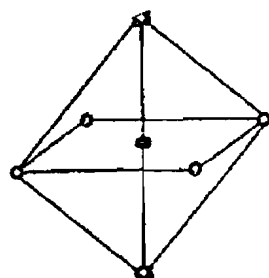
- on considère chaque système particulier, ayant une symétrie fixée, et un nombre d'ions déterminé et on applique à ce système la méthode L.C.A.O. (linear combination of atomic orbitals) classique ;

- une seconde possibilité est d'étudier à priori un système standard MX_6 ayant la symétrie O_h . Les résultats sont très bien connus, pour un grand nombre de cas. Pour d'autres symétries et pour un nombre d'ions différents, on applique d'une part le théorème de corrélation et d'autre part on élimine les orbitales associées aux ions qui ont disparu.

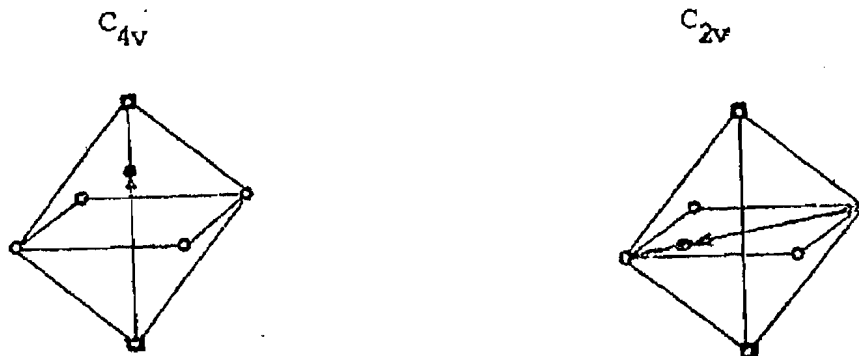
Ces deux méthodes sont illustrées dans le paragraphe suivant.

1 - Etude directe : TiO_4

On envisage les quatre cas suivants qui auront un intérêt pratique pour la suite :



- en phase paraélectrique, présence de deux lacunes d'oxygène (\square) sur l'axe quaternaire qui abaisse la symétrie de O_h à D_{4h}



- en phase ferroélectrique, suivant le déplacement de l'ion central, on a : C_{2v} et C_{3v}
 Il reste le cas de lacunes reliées par une droite ne passant pas le centre ; il n'y a plus symétrie.

Les niveaux d'énergie $E(n, l)$ d'un atome où l est le nombre quantique principal sont $2l + 1$ fois dégénérés ; les $2l + 1$ fonctions d'onde Ψ_m^l sont la base d'une représentation $D_g^{(l)}$ ou $D_u^{(l)}$ du groupe des rotations $O(3)$.

$D_g^{(l)}$ si l est pair

$D_u^{(l)}$ si l est impair

Orbitales :

S : $s = F(r)$ base de D_g^0

P : $P_x = F_p(r)$

$P_y = F_p(r) \frac{y}{r}$ base de D_u^1

$P_z = F_p(r) \frac{z}{r}$

D : $D_{xy} = F_D(r) \frac{xy}{r^2}$ $D_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} F_D(r) \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$

$D_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} F_D(r) \frac{x^2 - y^2}{r^2}$ base de D_g^2

$D_{yz} = F_D(r) \frac{yz}{r^2}$ $D_{xz} = F_D(r) \frac{xz}{r^2}$

a) Groupe D_{4h} α) Calcul de Γ_M On va restreindre D^l au groupe de symétrie D_{4h}

		D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_4	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_{1g}	D^0_g		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2u} + E_u$	D^1_u		3	1	-1	-1	-1	-3	1	1	1	1
$A_{1g} + B_{1g}$ + $B_{2g} + E_g$	D^2_g		5	-1	1	1	1	5	-1	1	1	1

Orbitale

		D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_4	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
S	A_{1g}		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
P	$A_{2u} + E_u$		3	1	-1	-1	-1	-3	1	1	1	1
D	$A_{1g} + B_{1g}$ + $B_{2g} + E_g$	$P_x P_y P_z$	5	-1	1	1	1	5	-1	1	1	1
		$D_{xy} D_{xz} D_{yz}$ $D_{x^2-y^2} D_{z^2}$										

 β) Calcul de Γ_x :

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_4	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
n	4	0	0	2	0	0	0	4		
At. Inv										
Γ_σ	4			2	0			4		
liaison σ		$A_{1g} + B_{1g} + E_u$								
Γ_π	8			-4	0					
Liaison π		$A_{2g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + B_{2u} + E_u$								

D_{4h}

R.I.	Atome de Métal	Orbitales σ	Orbitales π
A _{1g}	S. D _{z²}	x	
B _{1g}	D _{x²-y²}	x	
B _{2g}	D _{xy}		x
E _g	D _{xz} ; D _{yz}		x
A _{2u}	P _z		x
B _{2u}			x
E _u	P _x P _y	x	
A _{2g}			x

b) Groupe C_{4v}On va restreindre D^l au groupe C_{4v} pour avoir Γ_M

C _{4v}			E	2C ₄	C ₂	2 σ_v	2 σ_d
A ₁	D ⁰	S	1	1	1	1	1
A ₁ +E	D ¹	P	3	1	-1	1	1
A ₁ + B ₁ +	D ²	D	5	-1	1	1	1
B ₂ +E							

Calculs Γ_σ et Γ_π

C _{4v}	E	2C ₄	C ₂	2 σ_v	2 σ_d
N At. Inv.	4	0	0	2	
Γ_σ liaison σ	4	A ₁ + B ₁ + E		2	
Γ_π liaison π	8	A ₁ + A ₂ + B ₁ + B ₂ + 2E			0

C_{4v}

R.I.	Atome de métal	Orbitales σ	Orbitales π
A_1	S, P_z , D_{z^2}	x	x
A_2			x
B_1	$D_{x^2-y^2}$	x	x
B_2	D_{xy}	x	x
E	P_x ; P_y D_{xz} ; D_{yz}	x	

c) Groupe C_{2v}

On va restreindre D^1 au groupe C_{2v} pour avoir Γ

	C_{2v}		E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	D^0	S	1	1	1	1
$A_1 + B_1 + B_2$	D_1	P	3	-1	1	1
$2A_1 + A_2$	D^2	D	5	1	1	1

Calculons Γ_σ et Γ_π

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
n Inv	4	2	4	2
Γ_σ	4	2 $3A_1 + B_1$	4	2
Γ_π	8	-4 $A_1 + A_2 + 3B_1 + 3B_2$		

C_{2v}

R.I.	Atome de Métal	Orbitales σ	Orbitales π
A_1	S D_{z^2} D_{y^2} P_y	x x x	x
A_2	D_{xz}		x
B_1	P_x D_{xy}	x	x x x
B_2	P_z D_{yz}		x x x

2 - Etude utilisant le théorème de corrélation :

Prenons un seul cas particulier : le cas 1.a) précédent (symétrie D_{4h}).

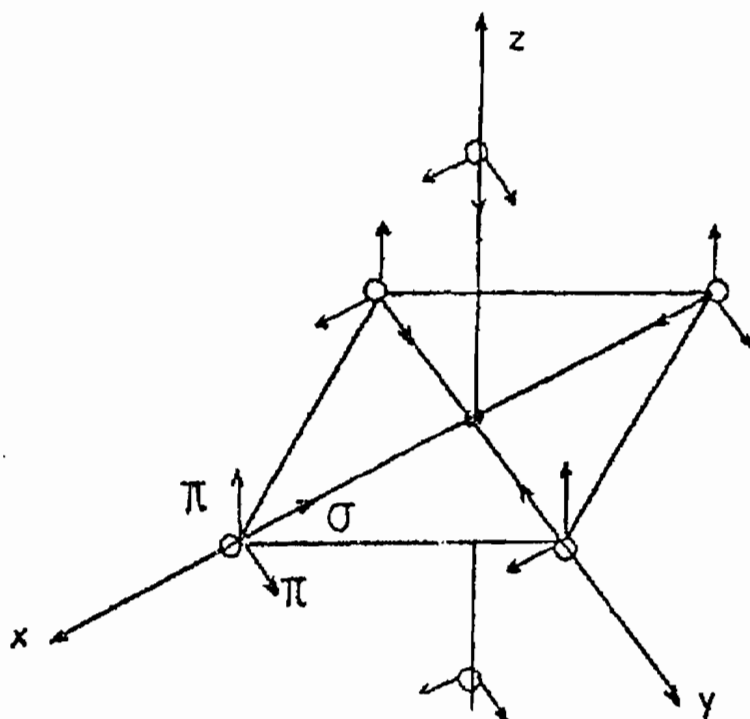
a) Etude du groupe O_h sur MX_6

L'ensemble des résultats est donné sur le schéma suivant qui montre les différents niveaux, l'ordre de ces niveaux et les hybridations. (D.S. SCHONLAND (32)).

$$\Gamma_M = A_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + E_g$$

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$



ORBITALES DES ATOMES COORDINES
DANS MX_6

Représentations irréduc. (R.I.)	Fonction de base du titane	Fonctions de base de l'oxygène	
		Orbitales σ	Orbitales π
A_{1g}	S	σ_s	
T_{1u}	P_x, P_y, P_z	$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	π_x, π_y, π_z
E_g	$D_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2}$	
T_{2g}	D_{xy}, d_{yz}, d_{zx}		$\pi_{xy}, \pi_{yz}, \pi_{zx}$
T_{1g}			π_a, π_b, π_c
T_{2u}			π'_a, π'_b, π'_c

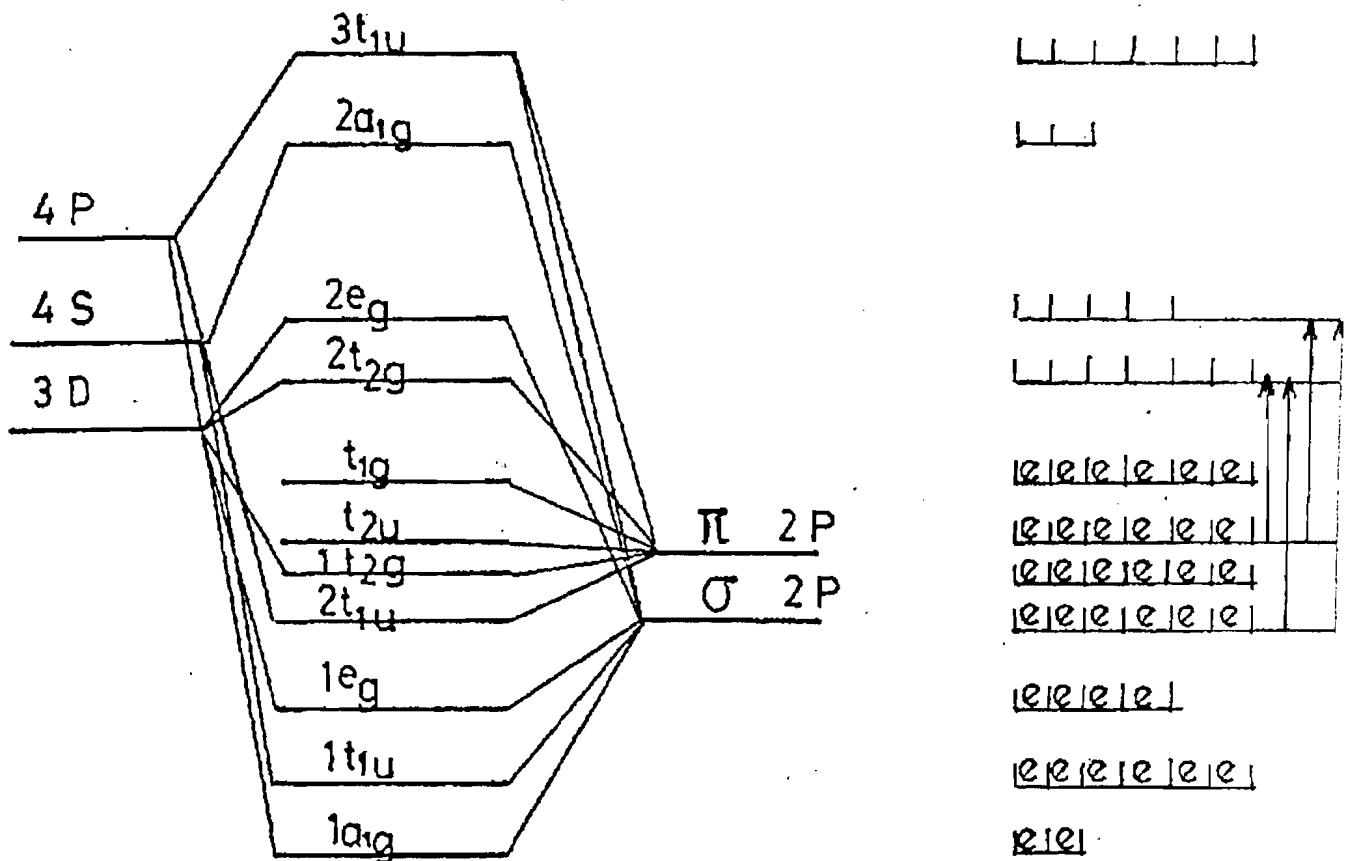
Présentation des R.I. pour le titane et pour l'oxygène

a) Application du théorème de corrélation

O_h	D_{4h}
1 A_{1g}	1 A_{1g}
1 T_{1u}	1 A_{2u} + 1 E_u
1 E_g	1 A_{1g} + 1 B_{1g}
2 T_{1u}	2 A_{2u} + 2 E_u
1 T_{2g}	1 B_{2g} + 1 E_g
1 T_{2u}	1 B_{2u} + E_u
1 T_{1g}	1 A_{2g} + 1 E_g
2 T_{2g}	2 B_{2g} + 2 E_g
2 E_g	2 A_{1g} + 2 B_{1g}
2 E_g	2 A_{1g} + 2 B_{1g}
2 A_{1g}	2 A_{1g}
3 T_{1u}	3 A_{2u} + 3 E_u

Table de corrélation de O_h

O_h	T_d	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
A_{2g}	A_2	B_{1g}	B_1	A_2
E_g	E	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_1 + B_1$	$A_1 + A_2$
T_{1g}	T_1	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$
T_{2g}	T_2	$B_{2g} + E_g$	$B_2 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$
A_{1u}	A_2	A_{1u}	A_2	A_2
A_{2u}	A_1	B_{1u}	B_2	A_1
E_u	E	$A_{1u} + B_{1u}$	$A_2 + B_2$	$A_1 + A_2$
T_{1u}	T_2	$A_{2u} + E_u$	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$
T_{2u}	T_1	$B_{2u} + E_u$	$B_1 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$



NIVEAUX D'ENERGIE EN PHASE



REPLISSAGE
ELECTRONIQUE



c) Elimination des orbitales liées aux oxygènes supprimés

On veut étudier le groupe D_{4h} de MX_4 et non pas de MX_6 .

Les oxygènes 5 et 6 doivent être éliminés. Les orbitales σ et π correspondantes doivent être retranchées. Ceci doit correspondre à la suppression d'une représentation réductible à six dimensions.

Par ailleurs, ces orbitales doivent être pleines d'électrons (on a pris les oxygènes à l'état O^{2-}). Les orbitales σ et π étant plus ou moins hybridées, on ne peut pas raisonner séparément sur ces deux types d'orbitales. Il faut raisonner sur l'ensemble de toutes les orbitales ($\sigma \pi$). Le schéma relatif au groupe O_h montre que les trois orbitales les plus basses répondent à l'ensemble des conditions posées ci-dessus.

Il en résulte que :

$1 A_{1g} + T_{1u} + 1 E_g$ disparaissent ; ceci correspond à la suppression de

$1 A_{1g} + A_{2u} + E_u + 1 E_g$ dans D_{4h}

Il restera la décomposition :

$3 A_{1g} + 2 B_{1g} + 2 B_{2g}$

$+2 E_g + B_{2u} + 2 A_{2u}$

$+3 E_u + A_{2g}$

On vérifie aisément que c'est le résultat trouvé précédemment par la méthode directe.

Tous les autres cas peuvent se traiter de façon analogue.

On peut remarquer que les propriétés électroniques relatives au diagramme de bande sont approximativement les mêmes pour $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ et TiO_2 . Ceci signifie donc que le diagramme de bande est indépendant des ions en dehors de l'octaèdre TiO_6 . Les calculs de LEYENDECKER (33) et ceux de CALENDINI-MESNARD (34) l'ont prévu.

D - ETUDE DES VIBRATIONS

Comme précédemment il y a encore deux méthodes : une méthode directe et une méthode qui utilise les résultats donnés pour O_h .

1 - Calcul Γ (vibration) - Méthode directe

a) D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$N_{At. Inv.}$	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
$\Gamma_{vibration}$	9	-1	1	-1	+1	-3	-1	5	3	1
	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$									

b) C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$N_{At. Inv.}$	5	1	1	3	1
$\Gamma_{vibration}$	9	-1	1	3	1
	$2A_1 + 2B_1 + B_2 + 2E$				

c) C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
$N_{At. Inv.}$	5	3	5	3
$\Gamma_{vibration}$	9	1	5	3
	$4A_1 + 3B_1 + 2B_2$			

2 - Méthode dérivée des résultats du groupe O_h

a) Résultat pour O_h (MX_6) :

Il est donné par G. CHANUSSOT (35) et s'exprime par :

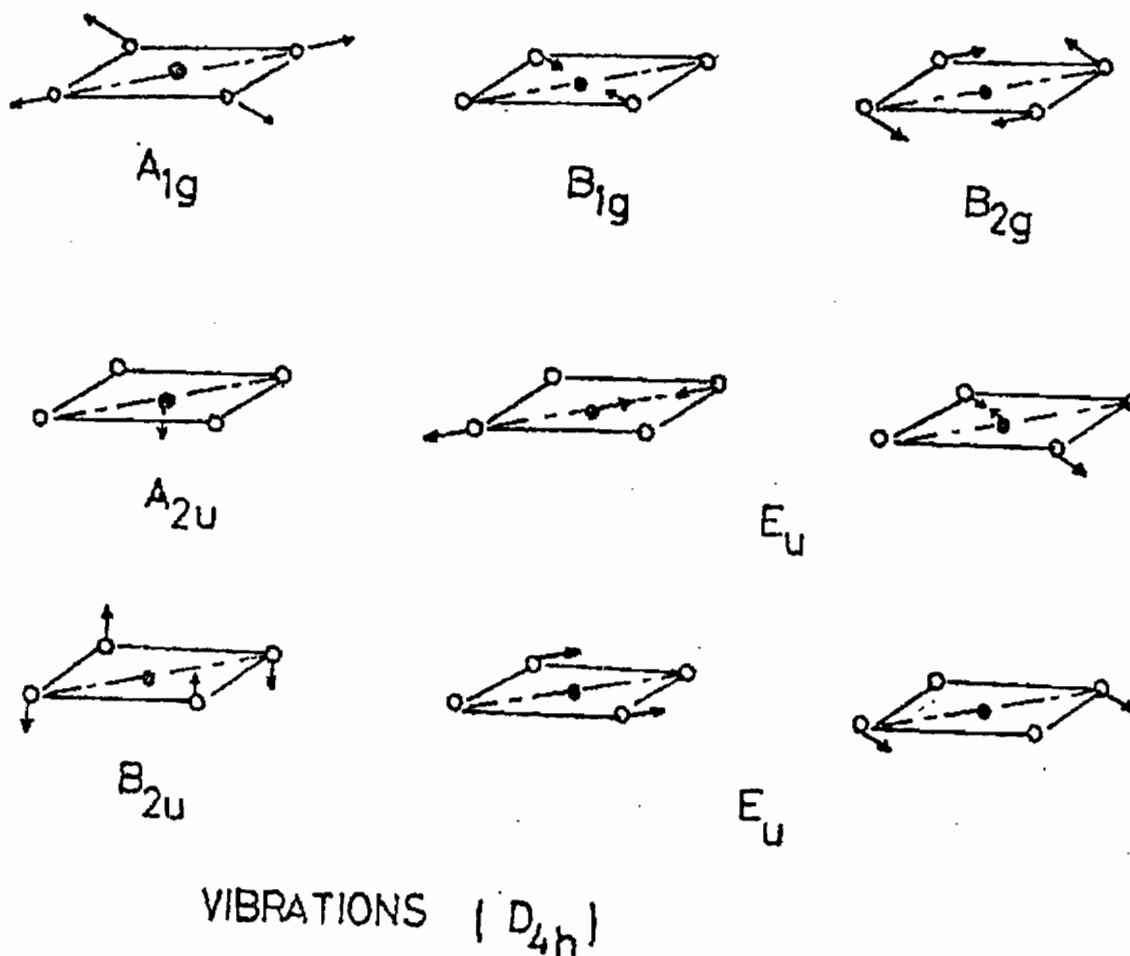
$$\Gamma_{vibration} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$$

de dimension quinze

b) Application à D_{4h} (MX_4) :

Il suffit d'éliminer les déplacements s'appliquant aux ions O_5 et O_6 . La dimension ici devient neuf.

Figure 34

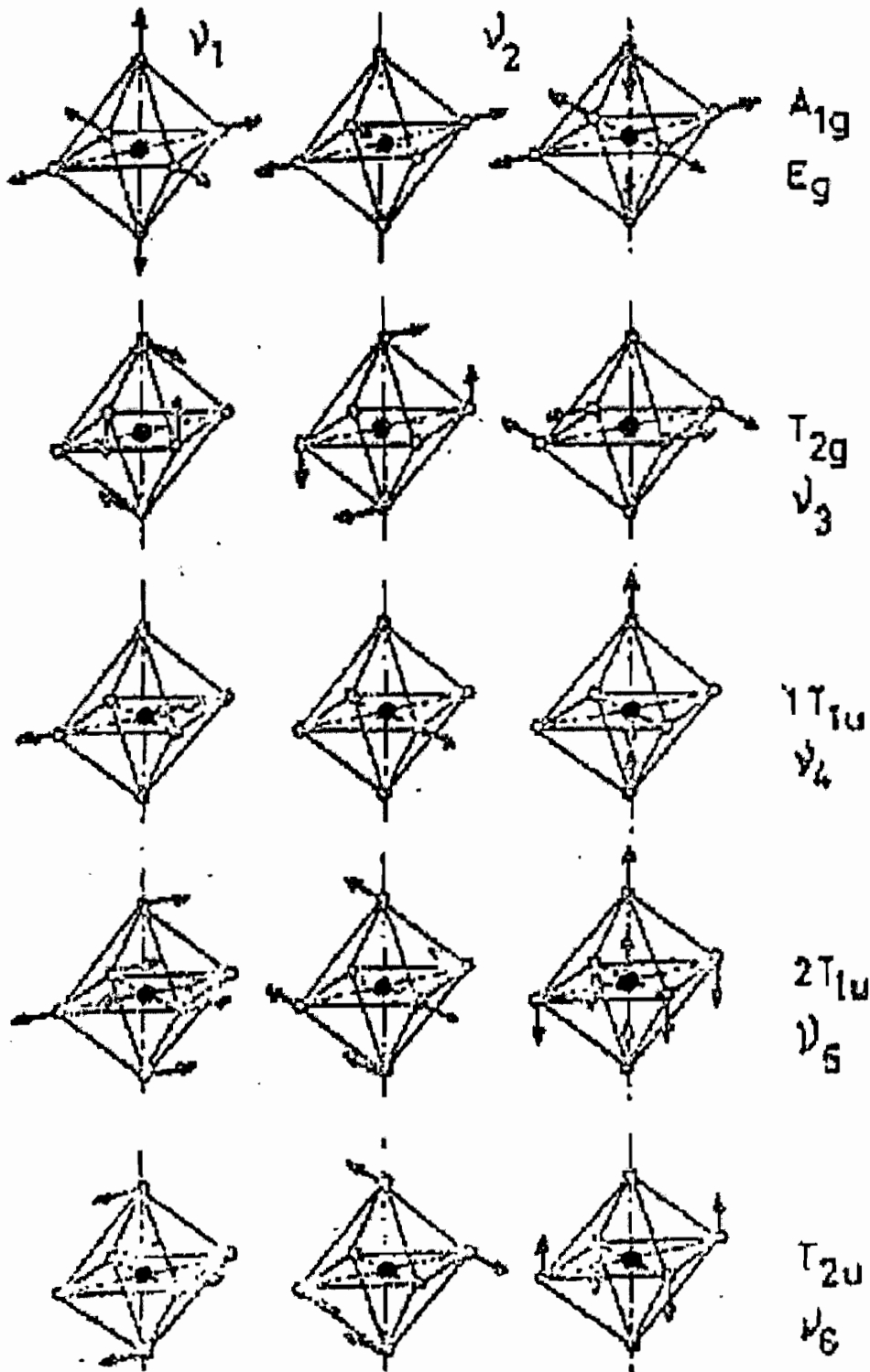


3 - Remarque

L'étude des vibrations qui vient d'être faite n'est pas indépendante de celle des déplacements de l'ion titane (§ E du chapitre II) et de celle des déformations de la maille (§ B de ce chapitre).

Figure 35

VIBRATIONS (O_h)



Les vibrations considérées ont été trouvées à l'aide de l'étude des déformations.

- vibration v_1 (A_{1g}) : (voir figure 35)

C'est le cas pour lequel on aurait : $e_3 = e_1 = e_2$

Alors, le paramètre serait nul et la transition serait $O_h \rightarrow O_h$ (absence de transition réelle) : ceci correspond à la représentation identité.

- Vibration ν_2 (E_g) :

Ce sont les déformations correspondant à E_g (voir A.3a).

- Vibration ν_3 (T_{2g}) :

De la même façon, on retrouve la vibration T_{2g} obtenue au paragraphe A.3b (2^{ème} ligne de la figure 35).

En conclusion, on retrouve avec les deux premières lignes de la figure de la décomposition Γ^{+2} associée au tenseur symétrique de déformation $\Gamma^{+2} = A_{1g} + E_g + T_{2g}$

- Vibrations ν_4 (T_{1u}), ν_5 (T_{1u}) :

Elles font intervenir le déplacement de l'ion titane décrit en II E 3a (transition à C_{4v}), mais elles correspondent à une géométrie plus complexe. On a donc :

Vibrations (Γ_{vib}): $A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$

Déformations (Γ_v^{+2} sym.): $A_{1g} + E_g + T_{2g}$

Déplacements T_i (Γ_N): $A_{1g} + E_g + T_{1u}$

- Vibrations ν_6 (T_{2u}) :

Elle n'a jamais été rencontrée.

Si l'on considère la représentation antisymétrique associée à Γ_v , définie par les caractères : $X_{\text{(antisymétrique)}} = \frac{1}{2}[X^2(g) - X(g^2)]$. On trouve par ailleurs que :

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\bar{v}}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
Γ_v^2	9	0	1	1	1	9	0	1	1	1
Γ_v^{-2}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
Antisymétrique	T_{1g}									

C'est à dire que cette représentation, comme attendu, n'est autre que la représentation de rotation Γ_v^{-2} antisym : T_{1g} .

4 - Conclusion

L'étude des :

- vibrations,
- translations,
- rotations,

définies par le groupe O_h dans MX_6 est la plus générale possible. Elle comprend l'étude des déformations (partie symétrique du tenseur), de la rotation (partie antisymétrique) ainsi que celle faite sur les déplacements possibles de l'ion titane.

Les déplacements d'ions traduisent un mode particulier de vibration. Dans la théorie de COCHRAN du mode mou, il tente de le rattacher au paramètre d'ordre. Dans $BaTiO_3$, c'est T_{1u} et on a vu que cette représentation induit une polarisation. L'annulation d'une fréquence propre de vibration du solide (à une température T_c) correspond à la disparition de la force de rappel, à laquelle sont soumis les atomes ; leurs déplacements ne sont plus amortis, le solide devient « mou », c'est à dire instable pour ce mode ; il ne peut retrouver la stabilité qu'en passant dans une nouvelle phase (36).

L'existence d'un mode mou est caractéristique des transitions structurales. Le carré de la pulsation de ce mode (correspondant à des phonons optiques) est

proportionnel à la force de rappel des ions Ti^{4+} . On conçoit que celle-ci s'annule lorsqu'on a une transition de phase, la déformation du réseau due aux déplacements des ions devenant permanente (36).

Le calcul de la représentation Γ^{+2} associée aux déformations a montré que c'est une composante des vibrations.

Seules certaines transitions obtenues à partir du modèle basé sur le déplacement du titane sont vérifiées expérimentalement, celles-ci s'accompagnant de distorsions, avec un abaissement de symétrie. Ceci semble être un facteur prépondérant dans le caractère ferroélectrique de $BaTiO_3$. Dans les transitions structurales, on distingue deux grandes catégories : les transitions ordre-désordre et les « displacives.(ou déplacives) » et souvent elles s'accompagnent d'une propriété nouvelle, la ferroélectricité par exemple.

L'effet photoferroélectrique est la modification des propriétés ferroélectriques sous éclairage (37, 38, 39, 40). Ainsi on constate des changements de la constante diélectrique et de l'effet pyroélectrique dans des cristaux de Titanate de Baryum dopés au fer, au cuivre et au cobalt (36, 37, 38, 39). Ceci montre que pour l'interprétation de ces faits, les différents modèles doivent tenir compte des modifications dans les couplages entre électrons et vibrations, si l'on suppose dans tous les cas que l'ion dopant se place en site titane, changeant la symétrie du site et des couplages (41, 42, 43, 44).

E - COUPLAGE ELECTRONS VIBRATIONS

1 - Hamiltonien

Le couplage électrons-vibrations a été étudié par G.C. SHUKLA et K.P. SINHA (45) dans le cas de TiO_6 .

Dans l'espace produit des espaces vectoriels électronique et vibrationnel, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = H_e + H_{vib} + H_{e vib}$$

H_e est l'hamiltonien électronique

H_{vib} est l'hamiltonien de vibrations

$H_{e vib}$ celui du couplage.

Soient Ψ_g la fonction d'onde associée à l'état de base, non dégénéré, défini par le terme de configuration g et ψ_u^j les fonctions d'ordre associées aux états finaux de dégénérescence indexée j .

$$H_e = E_g |\Psi_g\rangle\langle\Psi_g| + \sum_j |E_u^j\rangle\langle\Psi_u^j|$$

$$H_v = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} (P_i^2 + \omega_{i,\alpha}^2 Q_{i,\alpha}^2)$$

i est l'indice des modes de vibrations de dégénérescence α

Q_i est la coordonnée normale associée à la vibration

P_i est la coordonnée conjuguée à Q_i proportionnelle à $\frac{d}{dQ_i}$

On admet que le couplage peut se mettre sous la forme :

$$H_{e,v} = V_{0,0} \otimes Q_{0,0}$$

$$A_{g,u}^j = \langle\Psi_g|V_{0,0}|\Psi_u^j\rangle$$

Pour simplifier on pose : $H_T = e^{i\lambda X} H e^{-i\lambda X}$

(H_T et H ont mêmes valeurs propres)

Si X est pris sous la forme $X = y \otimes Q_{0,0}$ et y tel que $V_{0,0} + i[H_e, y] = 0$, H_e est une matrice diagonalisable par blocs.

Pour un seul terme de configuration finale :

$$\langle\Psi_g|H_T|\Psi_g\rangle = E_g + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, i \neq T_{1u}} (P_{i,\alpha}^2 + \omega_{i,\alpha}^2 Q_{i,\alpha}^2) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} P_{T_{1u},\alpha}^2 + (\omega_{T_{1u},\alpha}^2 - B) Q_{T_{1u},\alpha}^2$$

Nous avons vu qu'il existe deux modes de vibrations $1T_{1u}$ et $2T_{2u}$ donnant une polarisation non nulle.

$$\text{Posons : } B = 2 \sum_j \frac{|A_{g,u,j}|^2}{E_u - E_g} \text{ relatif à } 1T_{1u}$$

$$\text{et } B' = 2 \sum_j \frac{|A'_{g,u,j}|^2}{E_u - E_g} \text{ celui de } 2T_{2u}.$$

D'où les fréquences indépendantes :

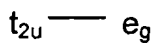
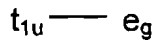
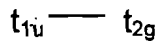
$$\omega_1^{\text{eff}} = \omega_{1T_{1u}}^2 - B$$

$$\omega_2^{\text{eff}} = \omega_{2T_{1u}}^2 - B'$$

Lorsque $\omega_{1T_{1u}}^2 < B$ ou $\omega_{2T_{1u}}^2 < B'$ les fréquences effectives sont imaginaires ; ce qui entraîne une instabilité du système : changement de structure et de symétrie de l'édifice atomique.

2 - Transitions permises

Elles sont calculées en annexe A9.



Un électron excité dans les niveaux t_{2g} et e_g d'énergie supérieure.

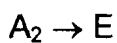
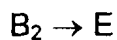
3 - Transitions permises C_{4v}

TiO_5 en phase paraélectrique possède la symétrie C_{4v} .

Les modes de vibrations A_1 et E donnent une polarisation non nulle. La configuration vibronique se calcule par :

$$(A_2 + E) \oplus (B_2 + E) \oplus (A_1 + E).$$

En effet, les niveaux T_{1g} et T_{2g} sont dédoublés dans le sous-groupe.



F- APPLICATIONS : EFFETS PSEUDO JAHN-TELLER ET EFFETS JAHN-TELLER

1 - Etude de l'influence du dopage du cuivre

L'influence du cuivre se fait sentir de façon analogue sur l'effet pyroélectrique (figure 8) et sur la polarisation totale du cristal (figure 9).

La figure 6 montre que les mécanismes m1, m2, m4, m5 et m3 qui ont été déterminés dans la partie théorique d'après des considérations stéréochimiques, donnent lieu à des variations du coefficient pyroélectrique. Une bonne correspondance est trouvée pour les pourcentages limites qui déterminent chacun des domaines de variation.

a) Possibilités d'effet JAHN-TELLER données par l'ion cuivre

symétrie O_h

	Ti ⁴⁺	Fe ⁵⁺		Fe ⁴⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ⁺	Cu ³⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺	
Remplissage 3d	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Etat de spin bas	-	~	~	-	~	~	-	+	-	+	-
Etat de spin haut	-	~	~	-	+	-	~	~	-	+	-

Tableau donné par CHANUSSOT (35)

~ faible

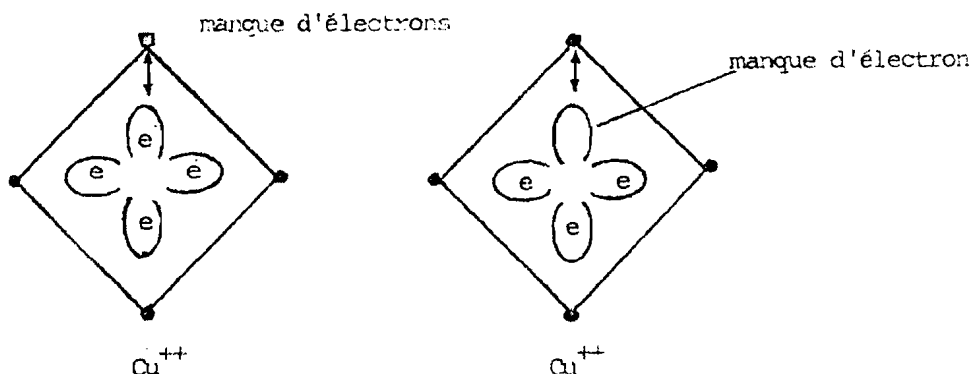
- nul

+ fort

Pour les pourcentages de cuivre élevés (supérieures à 0,3%, on a vu que l'ion cuivre était très probablement en site Ti⁴⁺ avec l'état de valence Cu²⁺. Il en résulte que cet ion doit présenter un effet JAHN-TELLER très marqué qui se traduit par une distorsion du réseau : la polarisation doit alors décroître. C'est ce qui est constaté expérimentalement au dessus de 0,5 %.

Entre 0,3 %, un accroissement de f_M et de P_s est observé. Il peut être dû à un problème de localisation de la lacune d'oxygène associée à Cu^{2+} dans le cadre du mécanisme de compensation.

En effet, les deux schémas ci-dessous montrent que l'effet JAHN-TELLER et l'existence d'une lacune d'oxygène peuvent avoir des effets électrostatiques du



même type, sur la liaison $\text{Cu} - \text{O}$:

b) Influence de la position de Cu^{++} en site Ba^{++}

La symétrie de ce site est encore O_h . L'ion Cu^{++} est alors entouré de 12 ions oxygène, placés à égale distance. On remarque (figure 8) que ceci correspond à une augmentation très importante de f_M et de P_s .

Ceci peut se comprendre si l'on considère que \bar{P}_s résulte de l'instabilité d'un mode de vibration T_{1u} ou plus exactement de l'instabilité de la combinaison linéaire de trois types de vibration T_{1u} (figure 35).

Or, si Ba^{++} ($1,35 \text{ \AA}$) est remplacé par Cu^{++} ($0,69 \text{ \AA}$), il est clair sur le schéma page.18, que certains ions oxygène auront plus de possibilités pour se déplacer (oxygène O II) : le mode T_{1u} représenté sur la 4^{ème} ligne est favorisé, ce qui peut expliquer l'accroissement important de P_s constaté après la transition de phase. Aucune étude détaillée de ce site ne sera présentée.

2 - Influence du recuit

Deux effets ont été nettement observés :

une diminution de pourcentage en cuivre,
une augmentation du coefficient pyroélectrique.

a) la diminution dans le contenu en cuivre a été expliquée dans la partie relative aux résultats expérimentaux ;

b) on a montré que le coefficient pyroélectrique augmente (figure 16) : par contre la polarisation spontanée ne varie pas dans un sens défini. La figure 15 montre que le recuit donne une élévation importante de la température T_M : par exemple, elle est de 12° pour 0,2 %.

On peut se demander si l'accroissement de T_M est responsable de la variation de f_M observée.

Faisons le calcul approché suivant pour répondre à ce problème :

$$P_s^2 = \frac{A}{-B}(T - T_0) \text{ au voisinage de } T_c.$$

Ceci montre que si P_s varie d'un facteur $\sqrt{2}$, $\frac{B}{C}$ est multiplié par deux (2).

$$\text{Or : } T_M - T_0 \approx T_c = \frac{3}{16} \frac{A}{B} \frac{B}{C}.$$

En conséquence, $T_M - T_0$ devra aussi varier d'un facteur deux. Pour 0,2%, on peut remarquer que si les sens de variation sont corrects, les ordres de grandeur ne le sont pas.

3 - Problème de l'irradiation des cristaux dopés et non recuits

a) La figure 8 montre l'influence d'une irradiation pour des conditions standards. On constate que pour des pourcentages inférieurs à 0,3%, il y a un effet qui n'est pas plus grand que celui qui a été obtenu sur des cristaux purs. Ceci peut s'expliquer si l'on considère que :

- le pseudo effet JAHN-TELLER (P.J.T.E.) ne peut pas se développer car les ions Cu^+ sont compensés par deux (2) lacunes d'oxygène appartenant à la même maille (pour les raisons d'encombrement stéréochimiques introduites précédemment) ;

- les effets JAHN-TELLER (J.T.E.) ne peuvent pas exister puisque Cu^+ a une configuration d^{10} qui subsistera pendant l'irradiation.

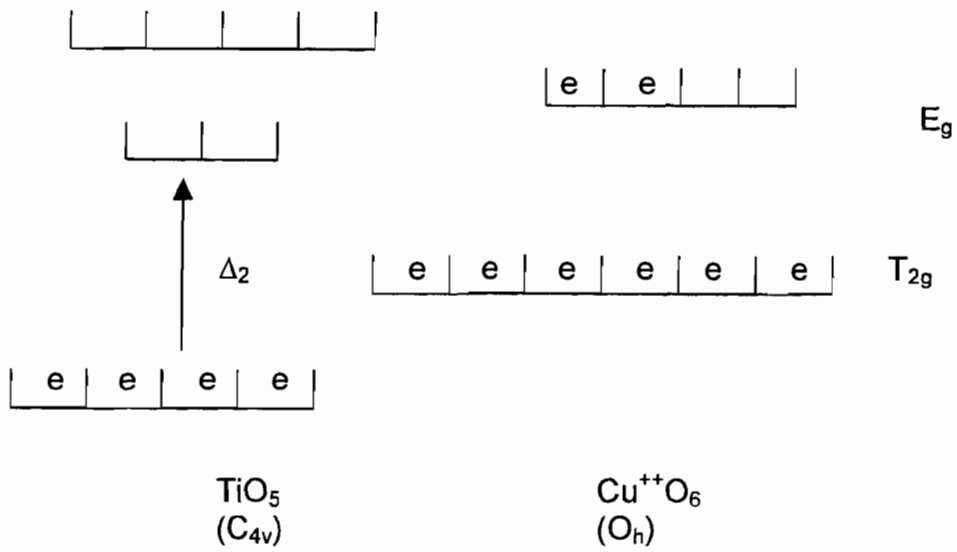
Pour des pourcentages supérieurs à 0,3%, un effet très important, dans le sens d'un accroissement de l'effet pyroélectrique, a été obtenu : ceci montre que l'on a : $\text{Cu}^{2+} (d^9)$ - $\text{Cu}^{3+} (d^8)$.

L'effet J.T. associé à Cu^{2+} (voir le tableau précédent) disparaît au cours de l'irradiation quel que soit l'état de spin de cet ion. Ce mécanisme implique que la lacune introduite pour la compensation est dans une maille différente : l'effet correspond donc au passage : $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6^{2-}$ - $\text{Cu}^{3+}\text{O}_6^{2-}$.

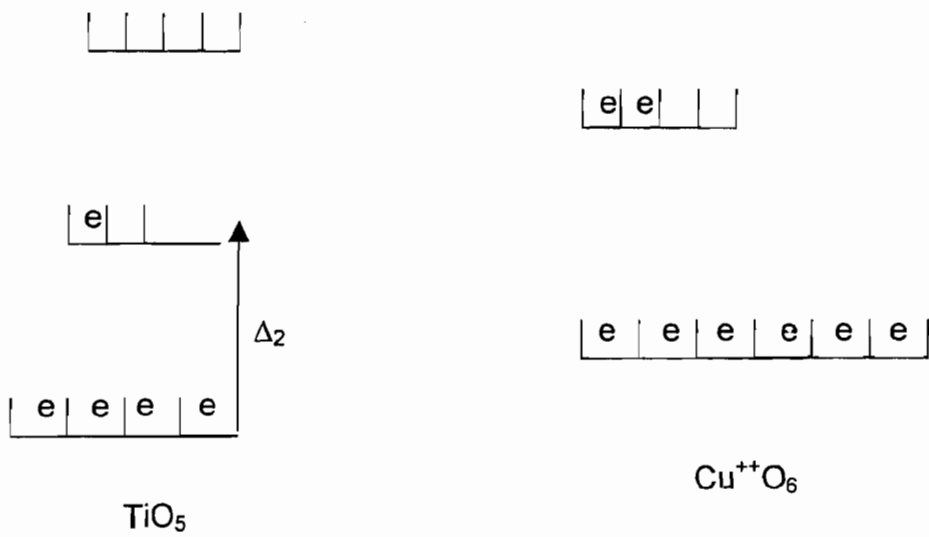
b) Pour des irradiations successives, ou pour des mesures à énergie croissante (ce qui n'est pas en toute rigueur équivalent), les courbes obtenues (figures 10, 12) montrent d'abord un accroissement de f , puis une décroissance ultérieure.

La partie croissante s'interprète de la façon indiquée au paragraphe a) ci-dessus.

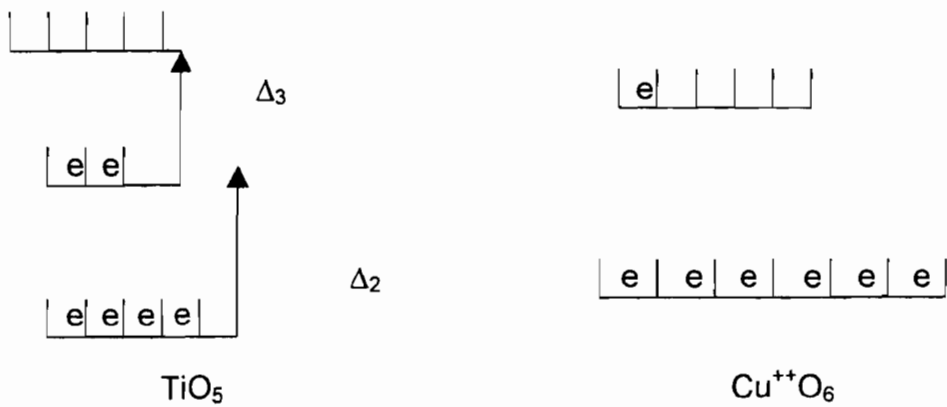
La partie décroissante s'interprète par l'effet P.J.T.E. ; le schéma de principe en est le suivant avant irradiation :



Après irradiation, on aura deux possibilités pour les échanges électroniques :



Irradiation courte.



Irradiation longue.

Dans le cas d'une irradiation longue, et seulement dans ce cas, on constate que le gap local au niveau de TiO_5 passe de Δ_2 à Δ_3 ; au niveau de $\text{Cu}^{2+} \text{O}_6$ le gap reste inchangé.

Or, Δ_3 est la distance entre deux niveaux issus d'une dégénérescence d'un niveau $2 t_{2g}$ de TiO_6 (à symétrie O_h). Cette distance sera certainement beaucoup plus faible que la distance Δ_2 qui doit être du même ordre de grandeur que le gap (3 eV).

Si on considère l'évolution de T_C donnée dans la théorie vibronique on a :

$$T_C \approx \frac{|A|^2}{\Delta} - \omega^2 \quad \text{et} \quad \Omega^2 \sim T - T_C > 0$$

Si Δ décroît, T_C augmente et $T - T_C$ peut devenir localement négatif, entraînant une instabilité du réseau, d'où une polydomainisation et une décroissance de f : $C_{4v} \rightarrow C_{2v}$ ou C_s .

C_{2v} correspond à la phase orthorhombique. Ce type de défaut local, à symétrie orthorhombique a été mis en évidence par mesure de R.P.E. On a ainsi une explication de la partie décroissante des courbes sur ces figures.

La polydomainisation a aussi été mise en évidence expérimentalement.

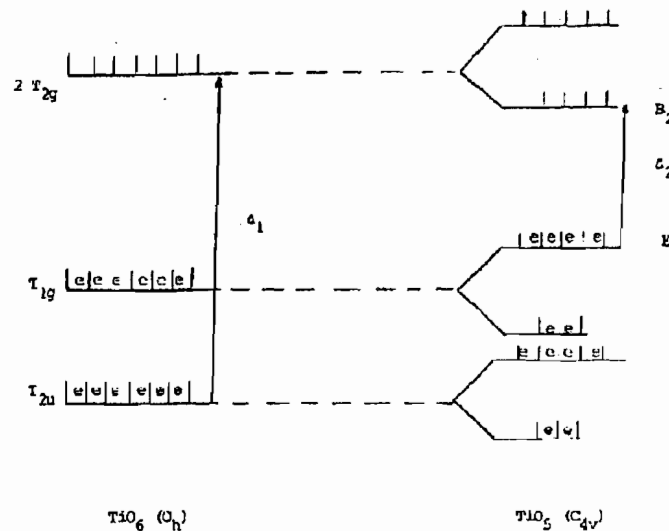
4 - Problème de l'irradiation des cristaux dopés et recuits

a) Interprétation de l'accroissement de la température T_M

Pour un cristal recuit, un grand nombre de lacunes d'oxygène existe : d'une part les lacunes introduites pour compenser le cuivre (voir mécanismes m_1 , m_2 et m_5), d'autre part, les lacunes introduites par le chauffage, par suite de la volatilité de TiF_4 et de composés fluorés du cuivre ($x \neq y$).

En effet, si des ions fluorés F^- quittent le réseau, il en résulte la création de lacunes de fluor, donc de lacunes d'oxygène.

En conséquence certains octaèdres TiO_6 deviennent TiO_5 avec le schéma de niveaux électroniques suivants :



Comme précédemment le gap est réduit puisqu'on passe de Δ_1 à Δ_2 : il en résulte une augmentation de T_C dont T_M est une approche expérimentale. Ceci explique l'évolution donnée sur la figure 15.

b) Interprétation de la décroissance du coefficient pyroélectrique

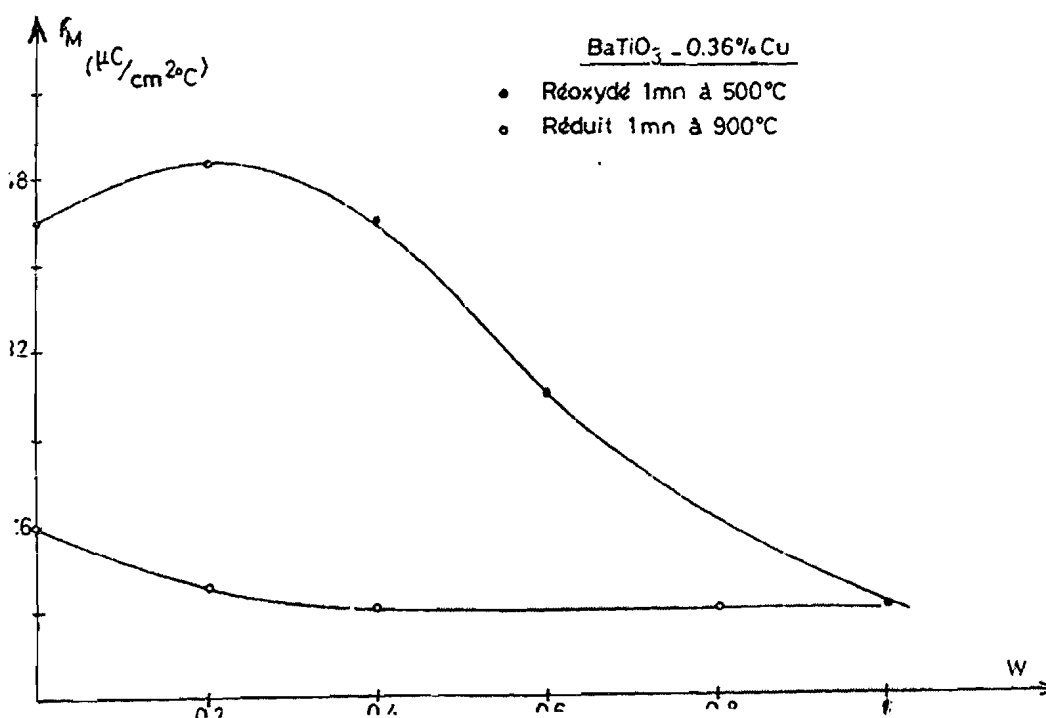
Les figures 16, 17 montrent que f_M ne fait que décroître en fonction du nombre (n) d'irradiations ou de la puissance. La décroissance est immédiate ; il n'y a pas de partie croissante comme cela a été observé pour les cristaux non recuits (figures 10, 12). Ceci se comprend aisément sur la base du schéma donné précédemment. En effet, si le nombre de lacune TiO_5 est plus important, l'effet P.J.T.E. devient prépondérant par rapport aux effets strictement JAHN-TELLER.

Une confirmation du rôle relatif des effets P.J.T.E. et J.T.E. a pu être obtenue en réoxydant un cristal réduit : pour un cristal réduit ; (grand nombre de groupes TiO_5) on a aussi la décroissance précédente.

Par contre, pour l'état réoxydé, on retrouve les courbes initiales du cristal dopé non traité (figure 36). Ce qui confirme le rôle essentiel des lacunes d'oxygène comme ceci a déjà été remarqué précédemment. Le rôle du dopant (cuivre ou fer) est secondaire car le même type d'effet a été trouvé sur les cristaux dopés au fer (figures 37, 38, 39).

Figure 36

Variations de f_M



Les figures de la page suivante montrent les variations du coefficient pyroélectrique pour des échantillons de Titanate de Baryum dopés au fer.

Figure 37

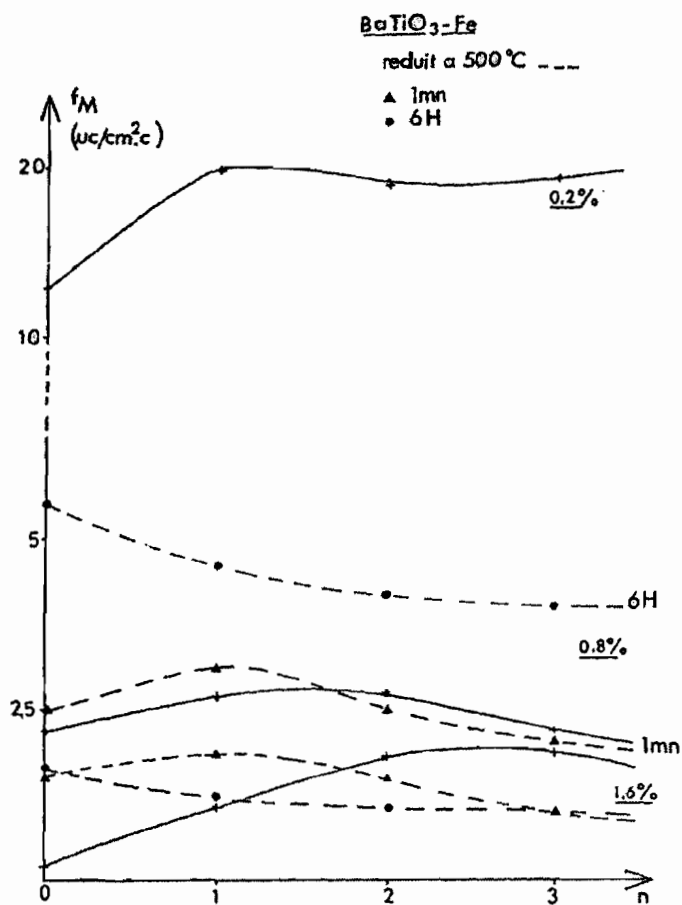


Figure 38

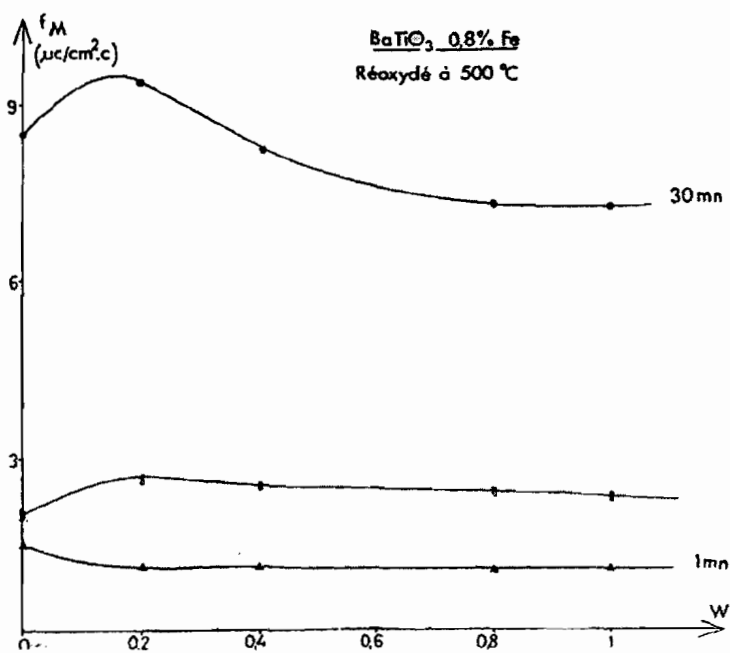
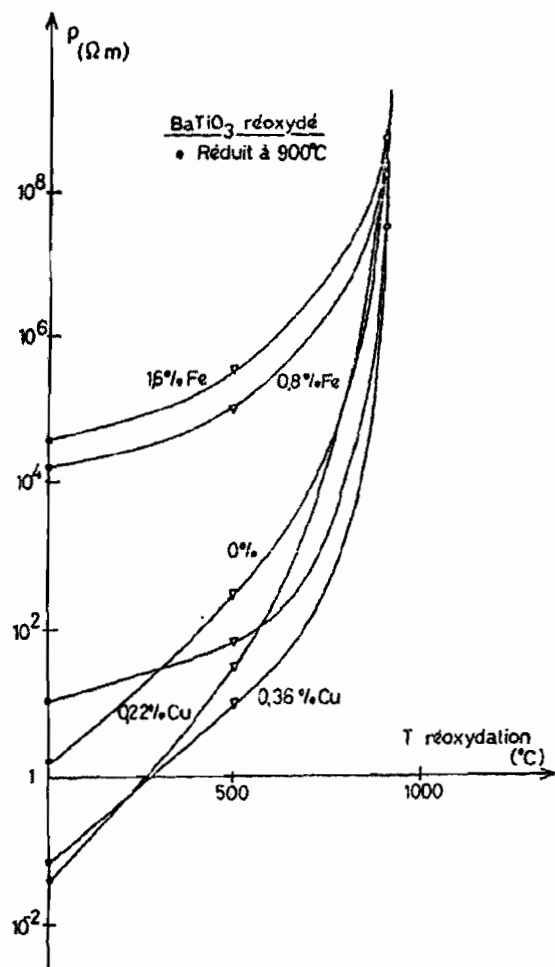


Figure 39

Variations de la résistivité ; cristaux recuits



SECONDE PARTIE

VI – STRUCTURE DE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Le Phosphoséléniure d'Etain de formule $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ est un composé analogue chimiquement et structurellement au semi-conducteur $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (46), Phosphosulfure d'Etain dont les propriétés non linéaires sont largement étudiées pour une utilisation comme pyroélectrique et pour ses propriétés piézoélectriques (comme transducteur ou capteur).

Avec des solutions solides de plomb et sélénium dans $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (47, 48), on obtient des matériaux ayant les propriétés citées précédemment.

Considérant l'intérêt croissant pour $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ qui présente une transition de phase du premier ordre vers 218°K et une transition du second ordre vers 192°K, avec une phase incommensurable (IC) intermédiaire (dont la structure n'a pas encore été établie), il s'est avéré indispensable de l'étudier.

Les paramètres de maille et le groupe d'espace $P2_1/c$ ont été déterminés dans une première étape (49), puis dans (50, 51, 52) les structures de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{S}_6$ et $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{Se}_6$ sont données ; mais reste le cas de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Dans l'étude de BaTiO_3 , nous avons travaillé avec les groupes ponctuels, ce qui signifie qu'à chaque nœud du réseau, nous avons un seul atome supposé sphérique comme motif. Dans le second cas, plus général, le motif caractérisé par un groupe ponctuel est placé aux nœuds du réseau.

Le groupe d'espace est la combinaison possible d'un groupe ponctuel avec un réseau de BRAVAIS de la même classe de symétrie.

A - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

1 - Techniques expérimentales

Les monocristaux d'aspect métallique, de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, de forme prismatique, de dimensions allant jusqu'à 5 ou 6 mm à la base, sont obtenus par des procédés chimiques de transport gazeux à l'université d'Uzhgorod en Ukraine (53).

Le vecteur ici qui est l'iode, emporte vers une zone plus froide le composé qui cristallise.

Pour les études structurales nous avons choisi des cristaux d'environ 0,3 mm sans défaut de croissance, après une analyse de photos obtenues par LAUE.

Pour la détermination de la structure et des paramètres de la maille, nous disposons d'un diffractomètre quatre cercles, CAD 4 d'EURAF-NONIUS au C.E.M.E.S de Toulouse. Les conditions expérimentales sont les suivantes:

- le filament en tungstène libère des électrons sous 40 KV et leur arrivée sur une anticathode de molybdène provoque l'émission de Rayons X de longueur d'onde $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$.
- l'échantillon est collé sur un capillaire en verre, fixé lui-même sur une tête goniométrique du 4 cercles.
- le dispositif de refroidissement est constitué d'une canne dans laquelle on envoie deux jets d'azote gazeux dont un est passé auparavant dans de l'azote liquide.
- un thermocouple chromel-alumel est logé à l'intérieur de la canne dont l'extrémité est maintenue à 4 mm de l'échantillon.
- une résistance chauffante à l'intérieur de la canne est reliée à un régulateur de température.

Une correction de la valeur affichée de la température est réalisée à partir d'une courbe d'étalonnage.

Tous les calculs sont faits avec les logiciels suivants:

- CADAK, EXTINC pour le groupe d'espace
- SHELX pour la structure
- ORTEP pour les représentations graphiques.

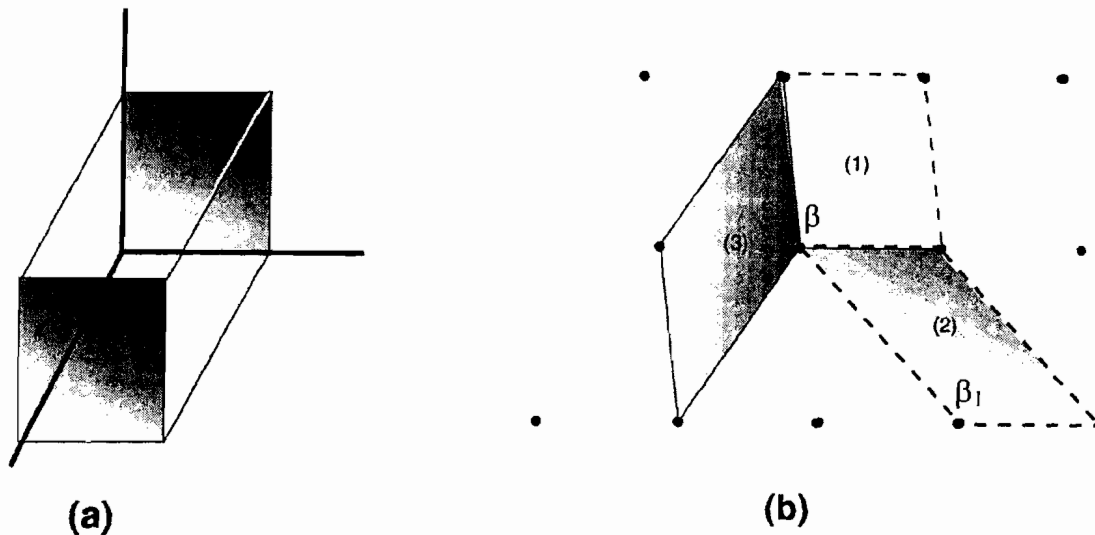
2 - Résultats

La structure trouvée pour $\text{Sn}_2 \text{P}_2 \text{Se}_6$ appartient au système monoclinique :

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta.$$

A 293°K, le groupe spatial est $P2_1/c$ avec trois possibilités de représentation de la maille. La figure suivante montre :

- (a) la maille monoclinique à trois dimensions
- (b) les trois mailles tracées dans le plan (a, b)



Mailles monocliniques : $a \neq b \neq c$; $\beta \neq \pi/2$; $\alpha = \gamma = \pi/2$

. Nous avons retenu le schéma (1) avec un angle voisin de 90° , c'est à dire $\beta = 91^\circ,01$. Ceci correspond à $\beta_1 = 124^\circ, 47$ pour la maille (2), valeur qu'on retrouve dans la littérature (53, 54, 55).

La structure à 293°K a été faite dans le but de l'utiliser pour comparer plus facilement les deux phases : la phase paraélectrique et la phase ferroélectrique à basse température.

A la température ambiante, nos résultats, dans la publication en annexe P2, sont en accord avec ceux de VOROCHILOV et al. (53) et aussi ISRAEL et al. (54).

Pour la maille de $\text{Sn}_2 \text{P}_2 \text{Se}_6$, c'est ainsi que :

$$a = 6,815(1) \text{ \AA} \quad b = 7,671(3) \text{ \AA} \quad c = 9,626(4) \text{ \AA}$$

pour les paramètres cristallins ;

$\beta = 91^\circ, 01$ et le volume $V = 503,2(3) \text{ \AA}^3$.

La maille unité renfermant $2(\text{S}_{n_2} \text{P}_2 \text{S}_{e_6})$, nous calculons la masse volumique à

l'aide de la formule :

$$P = \frac{2(S_{n_2} P_2 S_{e_6})}{N_{\text{Avogadro}} V} = 5,098 \text{ kg/cm}^3.$$

Les groupements $[P_2 S_{e_6}]$ forment un octaèdre et les atomes Sn^{2+} sont entourés de huit atomes constituant un prisme trigonal bicappé; les octaèdres renfermant un couple d'atomes P sont reliés par des octaèdres vides et forment des chaînes le long des directions $[101]$ et $[\bar{1}01]$

- Variation des paramètres du réseau

La figure (41) suivante, représente les variations des paramètres du réseau en fonction de la température. Les courbes montrent des différences entre l'évolution des longueurs a, b, et c, de β et du volume V.

Elles sont en accord avec les résultats de BARSAMIAN et al. (54) et montrent une transition du second ordre qui commence vers 220°K, suivie d'une transition du premier ordre à 193°K correspondant au changement de symétrie : $P2_1 \rightarrow Pc$.

La courbe montrant la variation du paramètre b en fonction de la température suit une loi en $b \approx (T - T_c)^{2\tilde{\beta}}$ avec pour valeur $\tilde{\beta} = 0,14 \pm 0,0015$, Cette valeur est de l'ordre de celles qui sont observées pour une transition du premier ordre. On trouve ainsi la valeur de 0,16 pour le quartz (56).

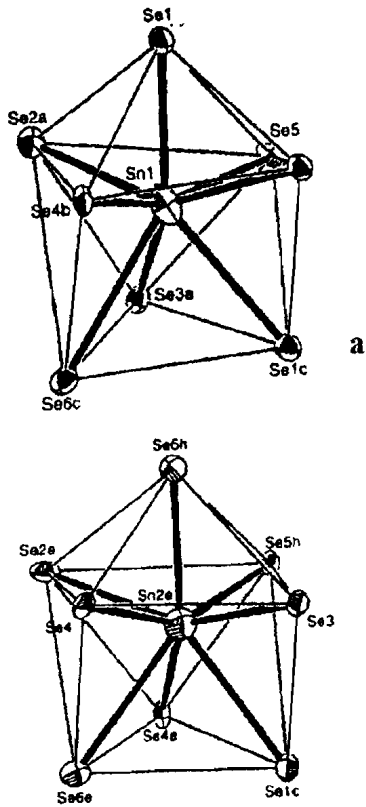
3 - Modifications structurales

En phase paraélectrique la structure de $Sn_2 P_2 Se_6$ est construite à partir de groupements $[P_2 Se_6]$ reliés par Sn^{2+} ; les $[P_2 Se_6]$ étant formés d'unités PSe_3 associées par paires par une liaison P - P.

Les atomes de sélénium forment un octaèdre et les deux PSe_3 restent dans une position centrale symétrique par rapport à la liaison P - P.

Les octaèdres $P_2 Se_6$ rendent l'ensemble plus dense dans le plan (101) à cause de la répétition due à l'axe hélicoïdal 2_1 .

Figure 42
Liaisons des atomes Sn (P.F)



Si en phase ferroélectrique (P.F), $P_1 - Se = 2,188 \text{ \AA}$ et $P_2 - Se = 2,187 \text{ \AA}$ sont très voisins de $P-Se$ en phase paraélectrique ($P_2 - Se = 2,187 \text{ \AA}$), il y a une augmentation significative du maximum d'écart de ces valeurs moyennes, c'est à dire $0,04 \text{ \AA}$, ce qui signifie dix fois celle obtenue à la température ambiante (voir annexe P2) (57).

La différence la plus frappante apparaît dans l'environnement de Sn.

Les ellipsoïdes thermiques des Sn et Se diminuent considérablement ; Sn₁ et Sn₂ sont de nouveau dans des prismes trigonaux mais sur le schéma on peut voir une face $[SnSe_5]$, les cinq (5) séléniums formant une pyramide carrée avec l'étain situé à l'extérieur (figure 42 ci-contre).

Les liaisons Sn - Se sont comprises entre $2,897 \text{ \AA}$ et $3,137 \text{ \AA}$. Les distances de Sn₁ et Sn₂ à la base de la pyramide sont quasi identiques, soit respectivement $0,70 \text{ \AA}$ et $0,74 \text{ \AA}$.

Les « lone pairs » sont situées autour du barycentre du prisme trigonal bicappé qui est à $0,28 \text{ \AA}$ et $0,40 \text{ \AA}$ de Sn₁ et Sn₂ ; ceci montre leur très grande stéréo activité

Celle-ci était cachée à la température ambiante par une intense vibration thermique des atomes d'étain, permettant une attraction directe entre Sn et les Se du polyèdre.

De plus, l'activité (stéréo) de la « lone pair » en phase ferroélectrique est bien orientée à cause du groupe des atomes d'étain ; ce qui entraîne une diminution importante des attractions Sn – Se avec une augmentation des autres distances inter-atomiques Sn – Se jusqu'à $3,60 \text{ \AA}$, celle-ci étant au maximum de $3,30 \text{ \AA}$ pour Sn – Se en phase paraélectrique.

De tels facteurs peuvent être responsables de la transition de phase qui a lieu à 193°K . Cette température provoquant une baisse des effets vibroniques, ce qui permet aux « lone pairs » d'être actives avec pour conséquence un abaissement de symétrie de maille.

Notons en outre qu'en phase paraélectrique, le centre d'inversion agissant au milieu de la liaison P – P relie les séléniums, alors qu'à basse température, ce centre disparaît et une déformation de P_2Se_6 est permise par la symétrie.

La polarisation macroscopique \vec{P} doit appartenir au plan du miroir.

Néanmoins, des données de structure indiquent l'existence d'une composante P_x de la polarisation en dehors du miroir, ce qui implique que le vecteur \vec{P} n'est pas porté par une direction cristallographique.

- Polarisation \vec{P}

Afin de déterminer la direction du vecteur polarisation \vec{P} , nous considérons que le centre de gravité de l'octaèdre $[\text{P}_2\text{Se}_6]$ coïncide avec celui des deux phosphores pour des raisons de symétrie.

Il suffit alors de calculer les positions de P_{moyen} et Sn_{moyen} pour avoir l'angle que fait \vec{P} avec l'axe C(Z) de la maille de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Le tableau page suivante donne les positions de certains atomes $\text{Sn}_1, \text{Sn}_2, \text{P}$ et P_2 ; avec les opérations suivantes :

$$x' = x + \frac{1}{2}$$

$$y' = -y$$

$$z' = z + \frac{1}{2}$$

Coordonnées des atomes à T = -130°C

```

Sn2 P2 Se6 P2/n ou Pn TA-130°C
  2   12
 6.805000  7.708000  9.616000  90.000000  91.029999  90.000000
    0.000000  1. 0. 0.    0.000000  0. 1. 0.    0.000000  0. 0. 1.
    0.500000  1. 0. 0.    0.000000  0.-1. 0.    0.500000  0. 0. 1.
Sn1  8  ,,  0.07000  0.13115  0.55000  0.
0.00962  0.00913  0.01219  -0.00087  0.00174  0.00119  8.
Sn2  8  ,,  0.51095  0.62140  0.54586  0.
0.01441  0.00709  0.01347  -0.00022  0.00207  0.00345  8.
P1   6  ,,  0.09600  0.85422  0.20256  0.
0.00613  0.00326  0.00369  -0.00045  -0.00063  -0.00185  8.
P2   6  ,,  0.47428  0.35380  0.83250  0.
0.00603  0.00509  0.00913  0.00073  -0.00466  0.00137  8.
Se1  5  ,,  0.13728  0.74055  -0.00133  0.
0.01223  0.00224  0.00302  -0.00314  0.00019  -0.00011  8.
Se2  5  ,,  0.36139  0.94894  0.30385  0.
0.00710  0.00737  0.00412  -0.00222  -0.00121  -0.00093  8.
Se3  5  ,,  0.86220  0.05636  0.21211  0.
0.00687  0.00210  0.00835  0.00204  0.00143  -0.00041  8.
Se4  5  ,,  0.68903  0.55935  0.82116  0.
0.00743  0.00268  0.00539  -0.00062  -0.00033  -0.00008  8.
Se5  5  ,,  0.42310  0.24400  0.03837  0.
0.00816  0.00592  0.00431  0.00156  0.00235  0.00086  8.
Se6  5  ,,  0.20314  0.44532  0.72334  0.
0.00439  0.00405  0.00599  0.00060  -0.00021  0.00007  8.
    ,,  0.0, 0.0, 0.0, 0.
0.01, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 7.

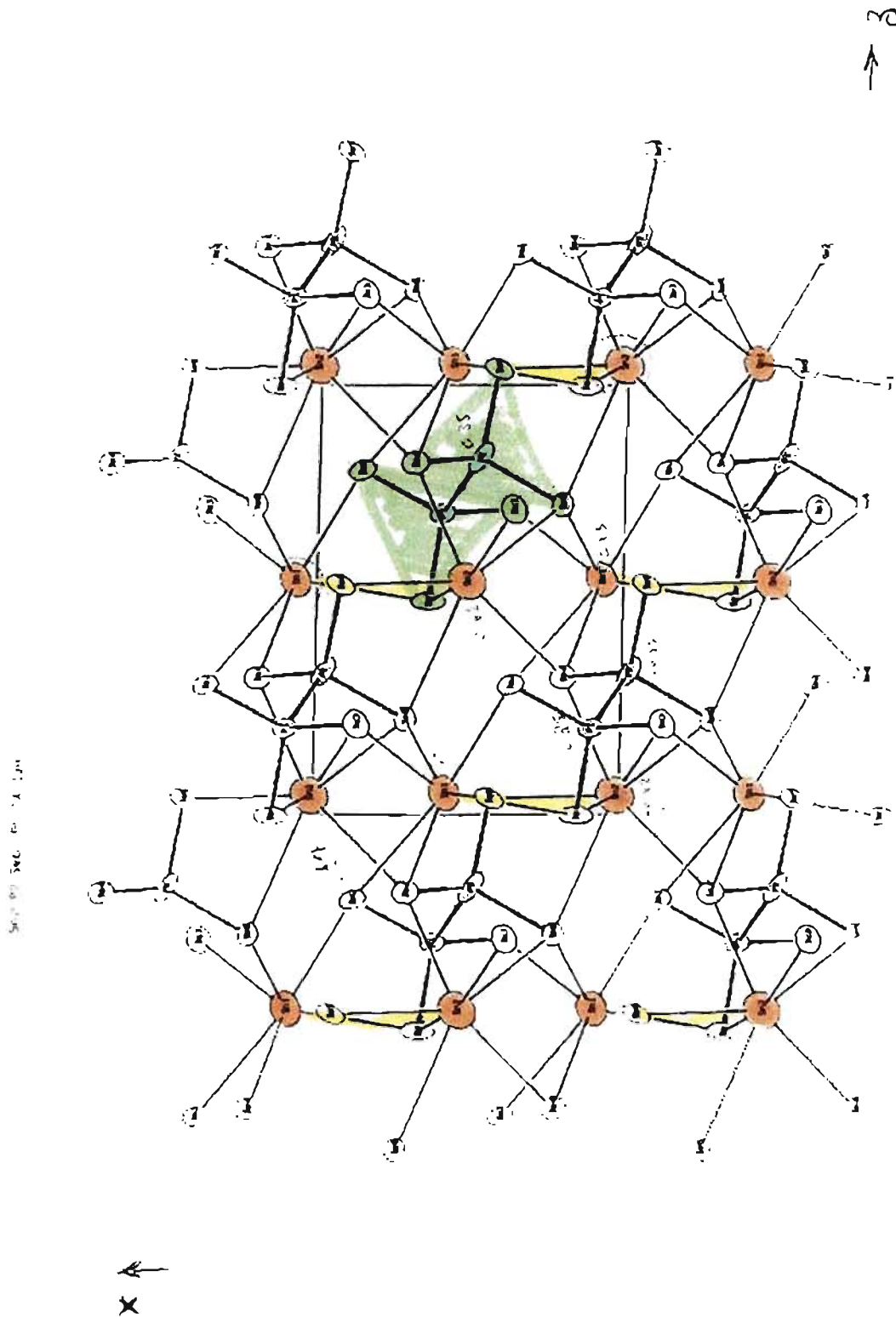
```

On se ramène aux bons S_{n1} , S_{n2} , P et P_2 (figure page suivante) pour avoir :

P_{moyen} (0,535 ; -0,25021 ; 0,76753) et $S_{n\text{moyen}}$ (0,540475 ; -0,24425 ; 0,79793).

On en déduit aisément $\overline{P_{\text{moyen}} - S_{n\text{moyen}}}$ et l'angle $\varphi = 7^\circ,10$. La polarisation \vec{P} a une petite composante sur a (X).

Figure 43
Projection dans le plan (010)



B - DISCUSSION

1 - Approche théorique

Nous considérons le changement de phase paraélectrique-ferroélectrique dans cette étude phénoménologique, faisant abstraction de la phase incommensurable (publication annexe P2).

Le changement de symétrie n'impliquant que les groupes ponctuels, nous ne regardons que les représentations irréductibles du groupe $2/m$ (P_c). Elles sont unidimensionnelles et le paramètre d'ordre n'a qu'une composante ; néanmoins, la polarisation \vec{P} n'étant pas fixée par la symétrie, nous pouvons prendre dans ce cas particulier deux composantes P_x et P_z définies sur les axes X et Z , comme établi précédemment. En phase de basse température, la symétrie du système est décrite par le groupe $m = \{1, m_y\}$. Le miroir interdit une polarisation suivant y , mais l'orientation de \vec{P} dans le plan du miroir n'est pas fixée par symétrie. Par conséquent, les deux composantes P_x et P_z doivent varier en même temps. Explicitons cette dépendance dans le cadre de la théorie de LANDAU.

Soit P_x et P_z les composantes de la polarisation \vec{P} sur les axes du miroir, les premiers termes du développement de LANDAU de l'énergie libre s'écrivent :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha_1 P_z^2 + \frac{1}{2}\alpha_2 P_x^2 + \alpha_3 P_x P_z +$$

Au minimum relativement à x , on tire : $P_x = -\frac{\alpha_3}{\alpha_2} P_z$; d'où l'expression :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\left(\alpha_1 - \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2}\right)P_z^2 +$$

Ceci entraîne à la transition T_0 , que le coefficient de P_z est nul dans l'expression précédente.

En effectuant un changement d'axes (X, Z), tel que Z est parallèle à \vec{P} et X perpendiculaire dans le plan du miroir, la fonction de l'énergie libre s'écrit sous la forme :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha^*_1 P_z^2 + \frac{1}{2}\alpha^*_2 P_x^2 + \alpha^*_3 P_x P_z + \gamma\gamma_x P_z^3 + \frac{\beta_1}{4} P_z^4 + \frac{\beta_2}{4} P_x^4 + \quad (1) \text{ avec}$$

$$\alpha^*_1 = \frac{\alpha_1 - \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2}}{1 + \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2^2}} \text{ et } \alpha^*_3 \text{ nuls à } T_0; \alpha^*_2, \beta_1 \text{ et } \beta_2, \text{ constantes positives.}$$

$$\text{On en déduit immédiatement au minimum : } P_x = \frac{-\alpha^*_3 P_z - \gamma P_z^2}{\alpha^*_2} \quad (2) \text{ qu'on}$$

reporte dans (1).

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \left(\alpha^*_1 - \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2} \right) P_z^2 + \frac{\beta_1}{4} P_z^4 + .$$

A l'équilibre $\frac{\partial F}{\partial P_z} = 0$ ceci permet de tirer l'expression de P_z

$$P_z = \pm \sqrt{-\frac{\alpha^*_1 - \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2}}{\beta_1}} \quad (3).$$

$$\text{Au voisinage de la transition } T_0, \text{ on a vu que: } \alpha_1 - \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2} \cong a_1(T - T_0) \quad (4).$$

D'où les composantes de la polarisation, en utilisation (2), (3) et (4) :

$$P_z \cong \pm \sqrt{-\frac{a_1(T - T_0)}{\beta_1}} \quad (5)$$

$$P_x \cong \pm \left\{ \frac{\alpha^*_3}{\alpha^*_2} \sqrt{-\frac{a_1(T - T_0)}{\beta_1}} + \frac{\gamma}{\alpha^*_2} \left(-\frac{a_1(T - T_0)}{\beta_1} \right)^{3/2} \right\} \quad (6)$$

$$\cong (T - T_0)^{3/2}$$

Ceci rend bien compte de l'existence de déplacements avec une composante suivant l'axe X comme trouvé expérimentalement.

Des études plus poussées permettant de vérifier la dépendance avec la température, devront tenir compte de la phase incommensurable (IC) dans $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

2 - Les transitions

Dans un article précédent (58), BARSAMIAN et al. ont établi l'existence d'une phase incommensurable dans des cristaux de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ dans un intervalle de température précédent la transition ferroélectrique à 197°K. La période de la modulation est de 12 à 14 mailles et la phase modulée est caractérisée par un effet invar, c'est à dire sans variation thermique des paramètres dans une direction.

Dans l'article (55), les auteurs montrent de nouveaux résultats obtenus par diffraction X ainsi qu'une description plus complète de la structure modulée dans ces cristaux.

Des monocristaux de composés $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ qui à l'ambiante appartiennent aux groupes $\text{P2}_1/\text{c}$ ou Pc selon la composition, sont obtenus par le procédé de transport gazeux.

A la température ambiante, pour $X = 1; 0,8; 0,6; 0,3; 0,2$ et 0, les paramètres cristallins sont donnés. Pour $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ dont le groupe d'espace est $\text{P2}_1/\text{c}$ nous avons:

$a = 6,83 \text{ \AA}$ $b = 7,70 \text{ \AA}$ $c = 11,72 \text{ \AA}$ et $\beta = 124^\circ,5$ valeurs en accord avec nos résultats, vu les possibilités de mailles.

La transition de la phase incommensurable à la phase ferroélectrique entraîne la disparition de l'axe hélicoïdal secondaire (d'ordre 2) le long de b. On retrouve ainsi le groupe Pc dans la phase ferroélectrique comme pour $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

En conclusion $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ présente la série de transitions de phase suivante :

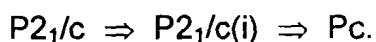
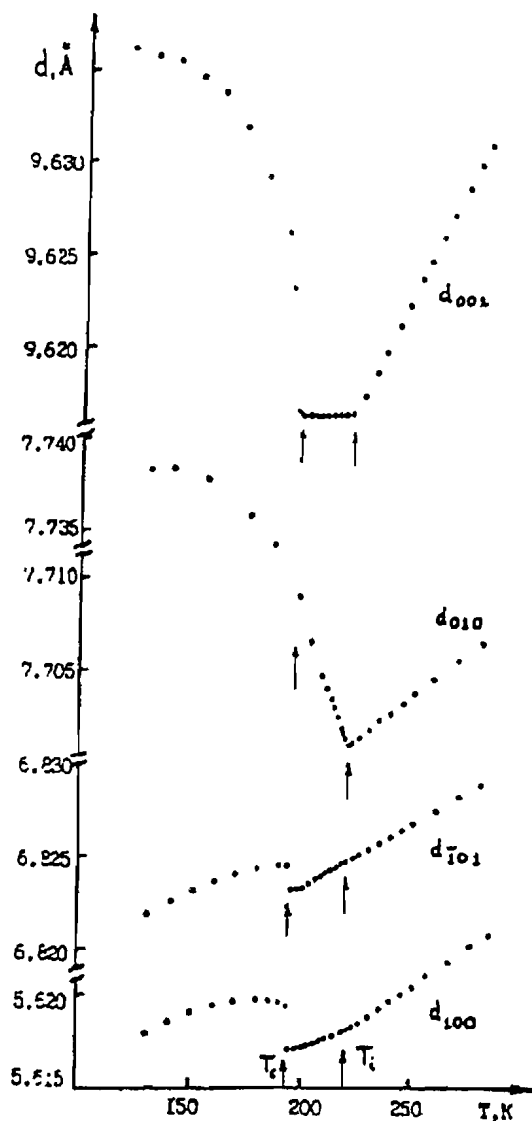


Figure 44
Variations des distances inter-réticulaires avec la température



La figure ci-contre montre les variations des distances inter-réticulaires dans la maille en fonction de la température. Nous notons que pour $T_i = 221^\circ\text{K}$, correspondant à une transition du second ordre, les courbes d_{001} , d_{010} , et d_{100} présentent une singularité. Au point $T_c = 193^\circ\text{K}$, elles subissent un changement brutal avec une discontinuité, caractérisant une transition du premier ordre à la phase ferroélectrique. Ces aspects sont visibles sur nos courbes, figure 41.

Un effet invar est spécifique dans l'intervalle limité par les températures T_c et T_i . En effet les distances d restent constantes ou alors observent des paliers; ceci est sensible aussi sur les courbes de la figure ci-contre. Il est une caractérisation d'une phase incommensurable pour laquelle des réflexions satellites ont été observées par BARSAMIAN et al. (55).

C'est ainsi que le diagramme de phase du système $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ a été obtenu (figure 46) Il est particulier des ferroélectriques propres avec une modulation unidimensionnelle (59). Le point triple, proche de $X = 0,3$ représente par définition le point de LIFSCHITZ X_{LP} (60, 61). Celui-ci est déterminé à l'aide de l'approximation :

$$T_i - T_c = A(X - X_{LP})^2 \quad (59)$$

La courbe obtenue donne : $A = 53,7$ et $X_{LP} = 0,28$ (55, 61).

Au point de LIFSCHITZ, dans le diagramme de phase, on observe une division de la ligne délimitant la phase incommensurable dont l'intervalle diminue avec $X - X_{LP}$. Des mesures de chaleur spécifique C_p au passage des transitions de phases présentent un accroissement du pic pour $0 < X < 0,3$. Aucune chaleur de transition n'ayant été détectée pour des valeurs de X allant jusqu'à 0,25, ceci confirme une transition du second ordre pour $X < 0,25$.

Figure 45
Distance d (0012) en fonction de T
pour différentes concentrations X

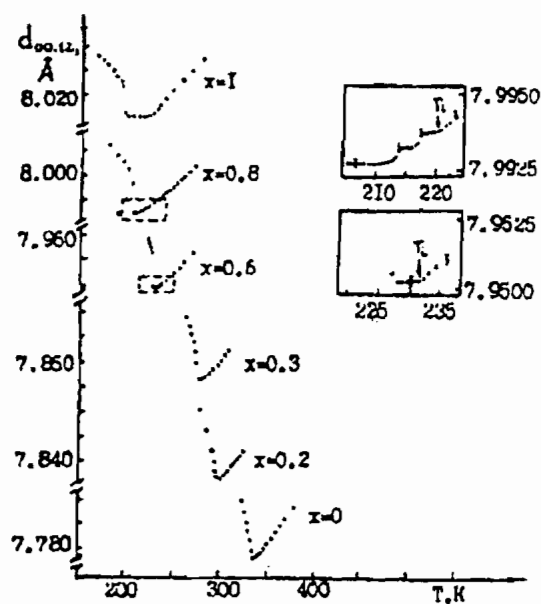
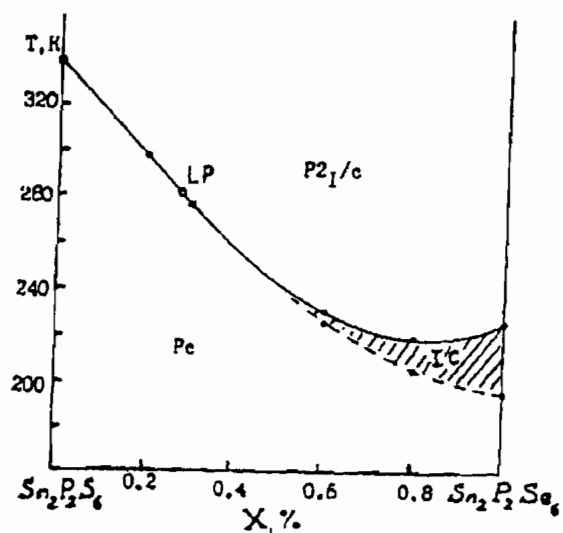


Figure 46
Diagramme de Phase (T-X)
pour des cristaux mixtes
 $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$



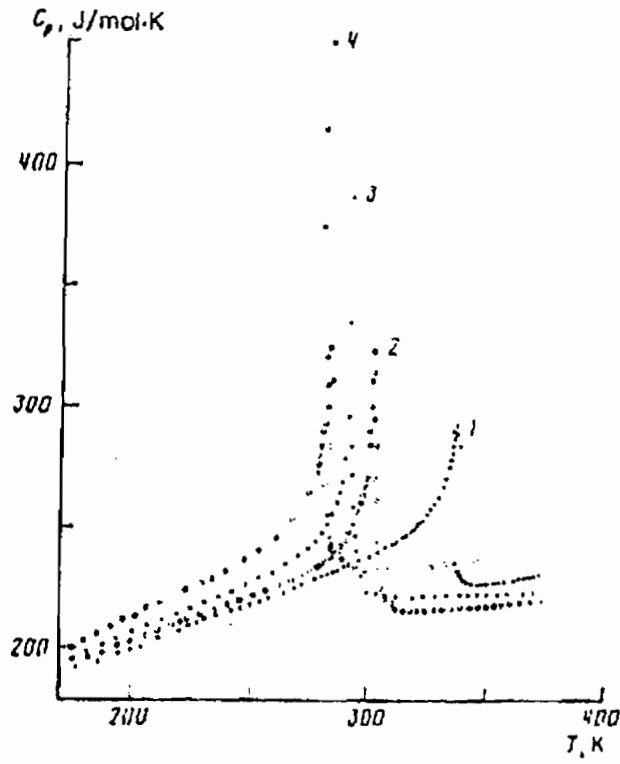
Par contre, l'existence d'une chaleur de transition pour $X = 0,3$, correspond bien à une transition du premier ordre, de la phase incommensurable à la phase ferroélectrique (figure suivante), résultats publiés par VYSOCHANSKII (61).

Figure 47

Chaleur spécifique $C_p(T)$ pour différentes Concentrations X dans

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$:

X = 0 (1) ; 0,20 (2) ; 0,25 (3) et 0,30 (4)



VII- PHASE INCOMMENSURABLE DE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

A - L'INCOMMENSURABLE

1 - Définitions

Les différents états de la matière inerte que la nature exhibe sont étonnamment variés. Gaz, liquides, amorphes ne présentent aucun ordre à longue portée, alors que les phases mésomorphes et cristallines sont caractérisées (à l'exception des cristaux liquides nématiques et cholestériques) par la présence d'une ou de plusieurs périodicités spatiales. C'est dans cette dernière catégorie que l'on trouve des matériaux bien singuliers, les incommensurables.

Un cristal idéal peut être considéré comme un réseau périodique infini d'atomes à trois dimensions ; on lui assigne ainsi un groupe d'espace tridimensionnel. Les concepts de symétries et de translations dans les cristaux ont entraîné un développement de la physique du solide. Ceux-ci sont déterminants pour la caractérisation de structures cristallines.

Par opposition aux amorphes où il n'existe pas cet aspect ordonné sur une longue portée, les structures cristallines sont définies par un réseau périodique auquel on associe un motif ou base d'atomes.

Cependant, ces dernières décades, l'attention s'est fixée sur les matériaux incommensurables qui présentent un ordre parfait sur une grande distance à trois dimensions mais où il n'y a plus de translation périodique au moins dans une direction. On est donc dans une situation intermédiaire, entre le cristal idéal et un système a périodique désordonné ou amorphe. Dans de tels systèmes, une propriété locale comme la polarisation électrique, la magnétisation, la position des atomes ou encore la composition chimique, la densité est modulée avec une périodicité (q_i) qui est incommensurable avec celle (q_p) du réseau de base. Cela signifie que le rapport des périodes du paramètre d'ordre $Q(x)$ et celle du réseau n'est pas dans celui de deux entiers:

$$\frac{q_i}{q_p} \neq \frac{M}{N}, \quad M, N = 1, 2, 3, \dots$$

Nous nous intéressons au cas où la translation est perdue du fait de la non répétition exacte de la position d'un atome au moins dans une direction. Généralement, celle-ci est restaurée aux basses températures lors d'une transition de phase au cours de

laquelle la modulation passe de l'incommensurable au commensurable. On doit s'attendre alors à de nouveaux phénomènes dans ces systèmes, tels le chaos, le phason ... (61)

En conclusion, on dira qu'il y a deux périodicités suivant une même direction de l'espace dans un rapport irrationnel, celui-ci pouvant varier continûment en fonction d'un paramètre extérieur. Dans la plupart des systèmes, la phase incommensurable (IC) n'est stable que sur un domaine de température et de pression restreint et le vecteur d'onde de la modulation finit généralement par se bloquer sur une valeur commensurable.

2 - Réseau réciproque

A toute structure cristalline sont associés deux réseaux: le réseau cristallin direct et le réseau réciproque. Une figure de diffraction est une carte du réseau réciproque du cristal, dual du réseau direct. Ces deux réseaux sont liés par des formules précises (26).

Les réseaux direct et réciproque rendent compte des symétries; si le premier est un réseau de l'espace réel, le second appartient par contre à l'espace de FOURIER ou espace des phases associé.

Les conditions de diffraction par un cristal, considéré comme un réseau périodique d'atomes sont bien connues (26). L'ensemble des vecteurs G du réseau réciproque détermine les réflexions des rayons X possibles.

L'amplitude diffusée est donnée par l'intégrale suivante:

$$A = \int dV n(r) \exp(-i \Delta k \cdot r)$$

où $n(r)$ sont les composantes de FOURIER de la densité électronique et $k + \Delta k = k'$ le vecteur de l'onde diffusée.

Si nous trouvons une famille de vecteurs G tels que:

$$n(r) = \sum_G n_G e^{iG \cdot r}$$

nous prouvons alors que l'amplitude de la diffraction élastique de rayons X par une structure cristalline est obtenue avec les coefficients de FOURIER n_G de la densité électronique par:

$$A = \sum \int dV n_G \exp[i(G - \Delta k) \cdot r]$$

Quand le vecteur de diffusion Δk est égal à un vecteur du réseau réciproque, on a une tache, alors que l'amplitude A est négligeable quand Δk diffère de façon significative de tout vecteur du réseau réciproque.

Ceci montre l'importance de la diffraction dans l'étude des structures cristallines.

3 - Modulation et phase incommensurable (IC)

Dans un incommensurable, il existe deux périodicités suivant une même direction de l'espace. Lors de la diffraction d'un faisceau de particules interagissant avec la quantité modulée, on observe donc deux types de taches, chacun étant associé à une périodicité. Ainsi les taches de BRAGG sont-elles accompagnées de taches généralement plus faibles en intensité, appelées satellites et qui sont situées à des positions incommensurables dans le réseau réciproque.

C'est la diffraction de rayons X, qui pour la première fois a permis de démontrer le caractère périodique de la structure des cristaux, ainsi que le rôle important de l'analyse de FOURIER en physique du solide.

La figure page suivante décrit deux exemples:

(A) : Modulation de composition

On a représenté en noir et en blanc la probabilité d'occupation d'un site dans un alliage (par exemple Au - Cu).

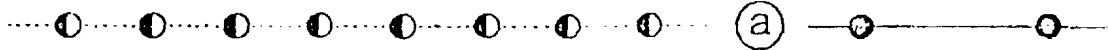
- En (a), les probabilités sont égales et le système est périodique.

Figure 48

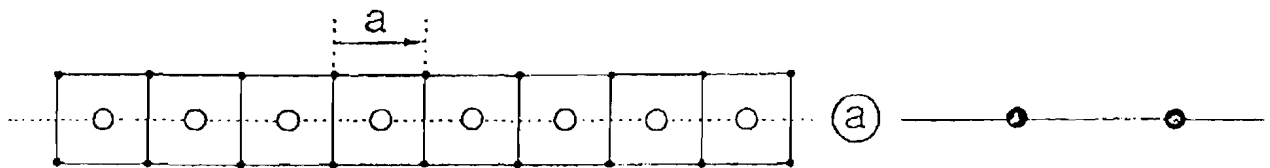
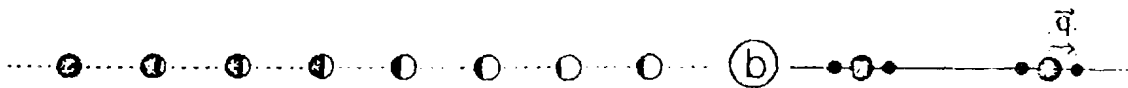
Modulation

Réseau réel

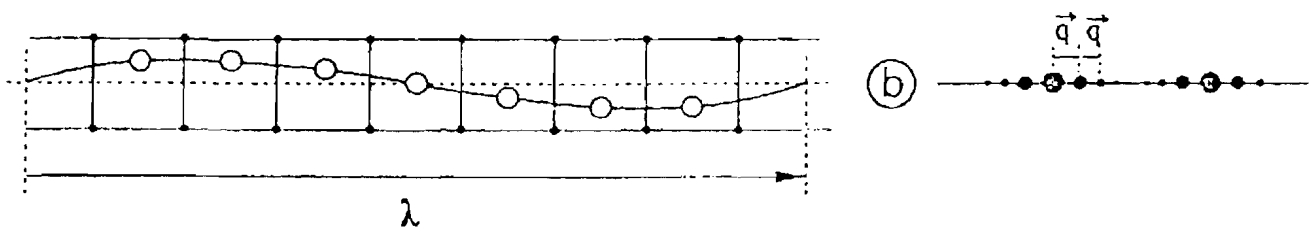
Réseau réciproque



A



B



Modulation de composition et phase incommensurable displacive.

- En (b), la probabilité d'occupation est modulée de manière incommensurable avec le réseau des sites. Si la modulation est purement sinusoïdale, avec le vecteur \vec{q} , il apparaît autour des taches de BRAGG, des satellites aux positions $\pm \vec{q}$

(B) : Cas displacif

En dessous d'une température de transition T_i , certains atomes sont déplacés, et l'onde qui décrit les nouvelles positions est de longueur d'onde incommensurable avec la périodicité a . Dans ce cas, même si la modulation est purement sinusoïdale, il apparaît dans le réseau des taches aux positions $\pm \vec{q}$, $\pm 2\vec{q}$, $\pm 3\vec{q}$...

4 - Diffraction des structures modulées

On considère une rangée atomique comportant N atomes équidistants de a , avec N très grand. La charge électronique portée par chaque atome est la somme d'un terme commun à tous les atomes et d'un terme variant sinusoïdalement avec la position dans la rangée, de l'atome considéré, avec une périodicité $d > a$. Pour un atome en position ma ; le facteur de diffusion atomique, appelé aussi facteur de forme, sera donc de la forme (62) :

$$f(ma) = f_1 + f_2 \cos(q \cdot ma)$$

$$\text{avec } |q| = 2\pi/d \text{ et } q // a.$$

Si on prend en compte le terme de déphasage, $\exp(-i \Delta k \cdot r)$, on a l'expression de l'amplitude diffusée par les N atomes dans la direction k' quand ces atomes sont soumis à un rayonnement incident de vecteur d'onde k , avec :

$$\Delta k = k' - k \text{ et } |k'| = |k|$$

$$A = \sum_{m=1}^N f(ma) \exp(-i \Delta k \cdot ma)$$

Le développement de $f(ma)$ donne le premier terme :

$$\sum_{m=1}^N f_1 \exp(-i \Delta k \cdot ma) \text{ correspondant à l'amplitude diffusée par le réseau non}$$

perturbé. Elle sera non nulle et égale à $N f_1$, uniquement si l'équation de LAÛE est vérifiée : $\Delta k \cdot a = 2\pi n$ (n entier). On a alors : $\Delta k = G$, vecteur du réseau réciproque.

Le second terme s'écrit :

$$\sum_{m=1}^N (f_2/2)(\exp(+iq.ma) + \exp(-iq.ma))e^{-i\Delta k ma}$$

Il sera non nul pour $(\Delta k \pm q) a = 2\pi n$ et les amplitudes des raies satellites seront alors égales à $N f_2$.

Pour les raies principales (points noirs les plus gros) :

$$\Delta k = n 2\pi/a$$

avec $\Delta k_{//}$, projection de Δk sur le vecteur a du réseau direct.

Pour les raies satellites, nous aurons :

$$\Delta k_{//} a = 2\pi n \pm 2\pi a/d.$$

Ces raies de poids $N f_2$, points noirs les plus petits, disparaissent quand f_2 est nul.

La lecture de tels clichés en principe, permet de s'assurer de l'incommensurabilité de la modulation. Le rapport des périodes d/a est irrationnel.

B - CAS DES SOLUTIONS SOLIDES $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 (Se_x S_{1-x})_6$

Les ferroélectriques uniaxes avec une phase IC sont obligatoirement du type II, ie sans invariant de Lifchitz dans l'énergie libre. Cette classification (64) a été introduite pour insister sur l'existence de deux types de transitions IC - phase paraélectrique observées expérimentalement (65).

Du point de vue formel, la grande différence qui caractérise ces types, réside dans la présence (type I) ou l'absence (type II) d'un invariant de LIFSCHITZ dans le développement du potentiel thermodynamique (64). Dans le cas des solutions solides $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 (Se_x S_{1-x})_6$, le paramètre d'ordre est à une composante, ce qui correspond à une polarisation spontanée orientée dans une direction spécifique. Elles sont du type II. Si au voisinage de la transition entre phase désordonnée et phase IC les propriétés des phases incommensurables sont similaires dans les deux cas (type I et II) (modulation spatiale du paramètre d'ordre presque sinusoïdale), une différence essentielle apparaît lorsqu'on approche de la transition IC - phase C (commensurable) (64, 65).

Dans les systèmes de type I, la modulation du paramètre d'ordre passe d'une forme sinusoïdale à une modulation avec des harmoniques. On a alors une structure en

domaines (réseau soliton) au voisinage de T_c ; ce qui ne se produit pas dans les systèmes de type II.

(66, 67, 68). En même temps, des ferroélectriques uniaxes présentent des aspects propres aux systèmes de type I, tel que l'augmentation de la constante diélectrique. Ceci montre que les propriétés de la phase incommensurable et la structure ne sont pas entièrement comprises dans les systèmes de type II (66). On n'a pas un véritable état d'équilibre de la phase IC au voisinage de T_c selon BEREZOVSKY (66). On passe par un ensemble d'états; il en existe plusieurs avec une contribution des harmoniques supérieurs de la modulation. Ces états sont métastables et correspondent aux minima locaux du potentiel.

VIII – CONCLUSION

Le Titanate de Baryum présente selon l'intervalle de température, une succession de transitions de phases ferroélectriques que nous retrouvons par la théorie des groupes. Le cas de $O_h \rightarrow C_{3v}$ a été discuté; Même si on ne l'observe pas expérimentalement sur un cristal pur, des mesures effectuées sur des échantillons dopés au cobalt, montrent qu'elle seule existe à partir d'une certaine distance entre deux ions Co.

Deux méthodes ont été utilisées; la première, basée sur le déplacement du titane du centre de l'octaèdre TiO_6 (ordre-désordre) auquel est associée la représentation Γ_N et la seconde, avec la représentation vectorielle T_{1u} de O_h , associée à la polarisation \vec{P}_s caractérisant l'état ferroélectrique.

Les transitions de $BaTiO_3$ sont de type « displacive »; elles sont prévues par notre modèle TiO_6 avec paramètre d'ordre. On a donc des transitions structurales et le calcul de Γ (déformations) autorise des distorsions de la maille. La valeur du coefficient de GOLDSMIDT $t = 1,02$ correspond à un grand espace disponible pour que l'ion titane se déplace au centre de l'octaèdre d'oxygène, conduisant à une structure quadratique. Pérovskite distordue, la phase ferroélectrique est obtenue avec une faible variation des paramètres cristallins.

Enfin, le calcul de Γ (vibrations) indique qu'elle comprend les déformations et les déplacements du titane. On a ainsi une vue générale des vibrations de l'octaèdre TiO_6 .

Les mesures de thermocourants et de constante diélectrique qui ont été menées sur $BaTiO_3$ pur et dopé au travers de la transition para-ferroélectrique révèlent une :

- influence de la nature des cristaux (REMEIKA ou tirés), du dopant et de son pourcentage dans l'échantillon.

- importance du traitement chimique des cristaux et des phénomènes de compensation.

Le calcul de la constante de CURIE nous donne une valeur $C \approx 10^{50}C$ correcte, avec une variation de ϵ selon la loi de CURIE-WEISS en phase paraélectrique, ainsi que le résultat pour la polarisation $P_s = 10 \mu C/cm^2$ obtenu sur $BaTiO_3$ tiré.

Un cristal de Titanate de Baryum dopé au cuivre présente des phénomènes

de compensation très complexes : pour les faibles dopages, l'ion cuivre semble à Cu²⁺ en site octaédrique. Pour les dopages plus importants, il est sous forme

Cu^{2+} en site également octaédrique. Le passage de l'état de valence +1 à +2 se fait par un état Cu^{2+} momentanément en site Ba^{2+} .

Le mécanisme de compensation de Cu^+ est compliqué par suite de l'encombrement stéréochimique important de cet ion. Il en résulte une introduction parallèle d'ions K^+ et Sr^{2+} .

Les phénomènes d'irradiation laser à 5145 \AA à puissances variables ont montré un phénomène de mémoire et additif quand les cycles thermiques sont répétés. Deux effets ont été constatés sur les cristaux dopés : l'effet pseudo JAHN-TELLER (P. J. T. E) et l'effet JAHN-TELLER (J. T. E). La part de l'un de ces effets par rapport à l'autre est modifié par le taux de lacunes d'oxygène du réseau.

Les cristaux réduits ou les cristaux recuits ne montrent que l'effet P. J. T. E.

Les cristaux réoxydés se comportent comme les cristaux initiaux, ce qui montre que le rôle des lacunes d'oxygène est réversible.

L'ensemble des résultats expérimentaux a pu être interprété sur la base du modèle précédent, à condition de prendre en compte les modifications apportées par les mécanismes de compensation. Trois mécanismes ont été introduits :

- compensation de Cu^+ par K^+ , Sr^{2+} et deux lacunes d'oxygène
- compensation de Cu^+ par K^+ et deux lacunes d'oxygène
- compensation de Cu^{2+} par une lacune d'oxygène unique.

Les variations déterminées expérimentalement des coefficients pyroélectriques suivent la succession des trois mécanismes précédents.

L'étude qui a été présentée sur les déformations et sur la position de l'ion central a montré qu'il serait maintenant intéressant de traiter le cas plus général prenant en compte simultanément ces deux types de déplacements. On peut alors espérer en déduire les paramètres d'ordre pour toutes les transitions possibles dans un cristal dopé. Puisque les effets d'irradiation laser conduisent à une instabilité du réseau, la théorie précédente devrait pouvoir interpréter aussi les abaissements de symétries consécutifs à l'irradiation.

La distinction entre ferroélectriques displacifs et ordre-désordre, consiste entre le fait que pour les premiers, les dipôles élémentaires, suite aux déplacements des ions, disparaissent en phase parélectrique, alors que pour les autres, ils se neutralisent (moyenne) à cause de l'agitation thermique. Ces dernières années, des études ont été menées sur des nanoparticules de PbTiO_3 et BaTiO_3 , ferroélectriques displacifs

Cu^{2+} en site également octaédrique. Le passage de l'état de valence +1 à +2 se fait par un état Cu^{2+} momentanément en site Ba^{2+} .

Le mécanisme de compensation de Cu^+ est compliqué par suite de l'encombrement stéréochimique important de cet ion. Il en résulte une introduction parallèle d'ions K^+ et Sr^{2+} .

Les phénomènes d'irradiation laser à 5145 \AA à puissances variables ont montré un phénomène de mémoire et additif quand les cycles thermiques sont répétés. Deux effets ont été constatés sur les cristaux dopés : l'effet pseudo JAHN-TELLER (P. J. T. E) et l'effet JAHN-TELLER (J. T. E). La part de l'un de ces effets par rapport à l'autre est modifié par le taux de lacunes d'oxygène du réseau.

Les cristaux réduits ou les cristaux recuits ne montrent que l'effet P. J. T. E.

Les cristaux réoxydés se comportent comme les cristaux initiaux, ce qui montre que le rôle des lacunes d'oxygène est réversible.

L'ensemble des résultats expérimentaux a pu être interprété sur la base du modèle précédent, à condition de prendre en compte les modifications apportées par les mécanismes de compensation. Trois mécanismes ont été introduits :

- compensation de Cu^+ par K^+ , Sr^{2+} et deux lacunes d'oxygène
- compensation de Cu^+ par K^+ et deux lacunes d'oxygène
- compensation de Cu^{2+} par une lacune d'oxygène unique.

Les variations déterminées expérimentalement des coefficients pyroélectriques suivent la succession des trois mécanismes précédents.

L'étude qui a été présentée sur les déformations et sur la position de l'ion central a montré qu'il serait maintenant intéressant de traiter le cas plus général prenant en compte simultanément ces deux types de déplacements. On peut alors espérer en déduire les paramètres d'ordre pour toutes les transitions possibles dans un cristal dopé. Puisque les effets d'irradiation laser conduisent à une instabilité du réseau, la théorie précédente devrait pouvoir interpréter aussi les abaissements de symétries consécutifs à l'irradiation.

La distinction entre ferroélectriques displacifs et ordre-désordre, consiste entre le fait que pour les premiers, les dipôles élémentaires, suite aux déplacements des ions, disparaissent en phase parélectrique, alors que pour les autres, ils se neutralisent (moyenne) à cause de l'agitation thermique. Ces dernières années, des études ont été menées sur des nanoparticules de PbTiO_3 et BaTiO_3 , ferroélectriques displacifs

(69, 70). On constate qu'une diminution de la taille des particules, entraîne une baisse continue de T_c et de la distorsion de la maille tétragonale avec une transition devenant de plus en plus diffuse.(69, 71). Pour des dimensions suffisamment petites, le réseau tend à passer en phase parélectrique cubique ($c/a \rightarrow 1$).

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons par diffraction X, déterminé la structure de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ dans les phases paraélectrique et ferroélectrique en montrant les modifications des paramètres de la maille en fonction la température. Si une phase incommensurable (IC) est attendue, il n'a pas été possible de visualiser, les taches satellites en diffraction électronique car elles sont situées très près des réflexions principales de BRAGG. Néanmoins un effet invar apparaît entre les deux transitions à 192°K et 218°K.

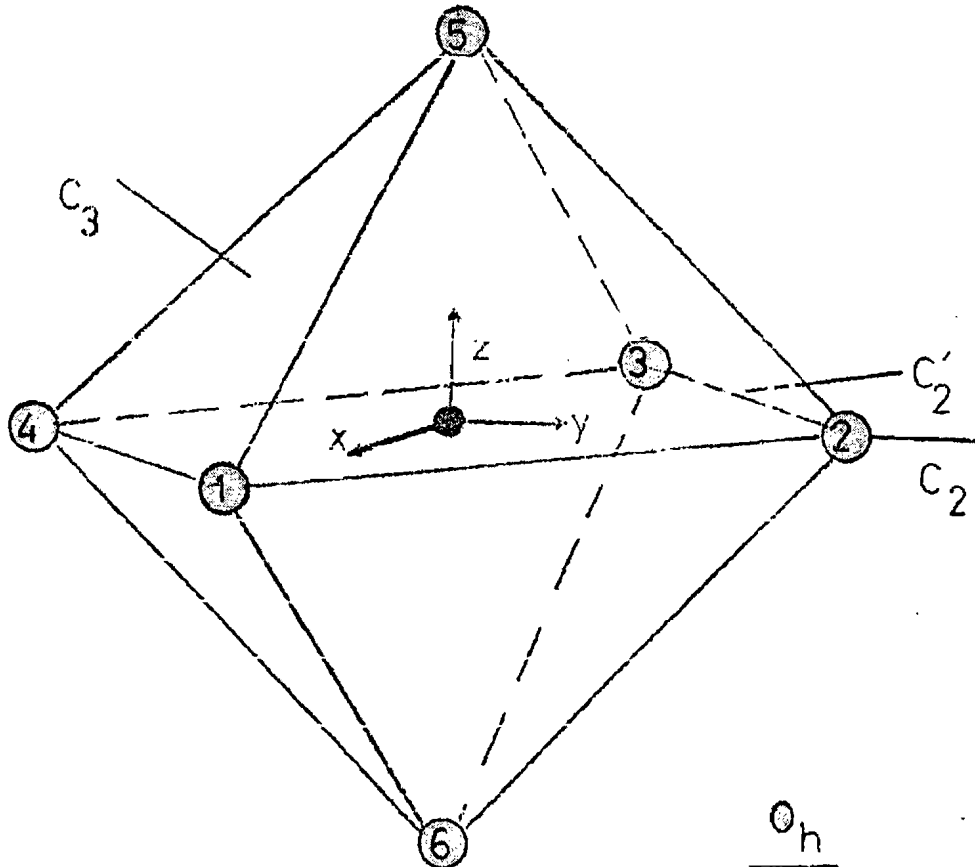
L'approche théorique est en accord avec la détermination de la polarisation \vec{P}_s . L'étude de la phase incommensurable où il existe plusieurs états qui sont métastables se poursuit et ce travail n'est que le point de départ pour une étude systématique du Phosphosélénure d'Etain.

Dans $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ il a été démontré que l'existence de la phase IC est attribuée à un couplage dans l'énergie libre entre une composante du tenseur de déformations et le gradient du paramètre d'ordre, c'est à dire la polarisation. Ceci est équivalent en terme de phonon, à un couplage entre le mode mou et une branche de phonon transverse acoustique (T. A) (couplage qui se produit en $q \neq 0$) (72).

Comme résultat, la branche de phonon acoustique voit sa fréquence s'annuler à une température supérieure à la température attendue pour le mode mou et pour une valeur $q \neq 0$: une phase avec une polarisation modulée prend donc naissance. Si le couplage en question n'est pas suffisamment fort, ce qui se produit dans les zones du diagramme de phases où on a une transition directement entre les phases para et ferroélectrique, seule une dépression est observée sur une branche transverse. C'est ce qui se produit dans BaTiO_3 et KTaO_3 , où des études par diffraction de neutrons ont bien mis en évidence ces mécanismes de couplage entre branche de phonons (73).

IX – ANNEXES

ANNEXE A1

GROUPE O_h A – Recherche de Γ_N

Le groupe de symétrie de la phase paraélectrique de $BaTiO_3$ pur est O_h . (Cubique) en notation de SCHONFLIES; c'est la structure Pérovskite idéale.

On choisit comme axes, C_2 : x, y et z et C'_2 les médianes du carré formé par les oxygènes (1234) ; le tableau montre comment se transforment les atomes dans les différentes opérations du groupe.

On en déduit les caractères sur les classes d'équivalence du groupe, en dénombrant les atomes invariants et il est facile de vérifier que la représentation Γ_N est réductible dans O_h et vaut : $\Gamma_N = A_{1g} + E_g + T_{1u}$

B – Recherche des paramètres d'ordre

1 – A la représentation triviale on associe l'invariant :

$$G_0 = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6$$

2 – A la représentation bidimensionnelle E_g correspond une base formée de F_1 et F_2 .

Leur détermination se fait à l'aide des caractères de E_g .

$$2 S^{E_g}(n_1) = 2n_1 - n_2 + 2n_3 - n_4 - n_5 - n_6 = f_1$$

$$2 S^{E_g}(n_3) = f_1$$

$$2 S^{E_g}(n_2) = 2n_2 + 2n_4 - n_1 - n_3 - n_5 - n_6 = f_2$$

$$2 S^{E_g}(n_4) = f_2$$

$$2 S^{E_g}(n_5) = 2n_5 + 2n_6 - n_1 - n_3 - n_2 - n_4 = f_3$$

$$2 S^{E_g}(n_6) = f_3$$

Nous faisons des combinaisons linéaires afin d'avoir :

$$F_1 = (n_1 + n_3) - (n_2 + n_4) \sim 2f_1 + f_3$$

$$F_2 = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6) - 3(n_5 + n_6) \sim f_1 + f_2$$

3 – A la représentation T_{1u} , nous trouvons comme paramètres d'ordre :

$$G_1 = n_1 - n_3$$

$$G_2 = n_2 - n_4$$

$$G_3 = n_5 - n_6$$

C – Transitions induites

Elles sont obtenues en recherchant les éléments du groupe qui laissent les paramètres d'ordre invariants. On dit que la représentation Γ_i induit l'identité dans le sous groupe engendré par ces éléments de symétrie.

1 – La représentation F_1 induit A_{1g} dans D_{2h} et F_2 induit l'identité dans D_{4h}

2 – G_1 , de même que G_2 et G_3 induisent A_1 dans C_{4v}

3 – La combinaison linéaire suivante des G_i : $G_1 - G_2 + G_3$ induit l'identité dans le sous groupe C_{3v} de O_h .

C'est un paramètre d'ordre pour la transition de $O_h \rightarrow C_{3v}$.

O_H	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
n_1	1	6 4 2 5 4 5 6 2	3 1 3	2 4 6 5 1 1	4 2 6 5 3 3	3	5 2 4 6 2 6 5 4	1 3 2	4 2 5 6 3 3	2 4 5 6 1 1
n_2	2	3 5 5 1 6 3 1 6	4 4 2	3 1 2 2 6 5	3 1 4 4 6 5	4	1 6 6 3 5 1 3 5	2 2 4	1 3 4 4 5 6	1 3 2 2 5 6
n_3	3	5 2 4 6 2 6 5 4	1 3 1	4 2 5 6 3 3	2 4 5 6 1 1	1	6 4 2 5 4 5 6 2	3 1 3	2 4 6 5 1 1	4 2 6 5 3 3
n_4	4	1 6 6 3 5 1 3 5	2 2 4	1 3 4 4 5 6	1 3 2 2 5 6	2	3 5 5 1 6 3 1 6	4 4 2	3 1 2 2 6 5	3 1 4 4 6 5
n_5	5	2 3 1 2 1 4 4 3	5 6 6	5 5 1 3 2 4	6 6 3 1 4 2	6	4 1 3 4 3 2 2 1	6 5 5	6 6 3 1 4 2	5 5 1 3 2 4
n_6	6	4 1 3 4 3 2 2 1	6 5 5	6 6 3 1 4 2	5 5 1 3 2 4	5	2 3 1 2 1 4 4 3	5 6 6	5 5 1 3 2 4	6 6 3 1 4 2
X_N	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2
Γ_N	$A_{1G} + E_G + T_{1u}$									

N.B. : Lire(n_i) pour (i)

ANNEXE A2

GROUPE C_{4v}

A – Recherche de Γ_N

C_{4v}	E	C_4	C_4^{-1}	C_2	σ_{v_1}	σ_{v_2}	σ_{d_1}	σ_{d_2}
n_1	n_1	n_2	n_4	n_3	n_3	n_1	n_2	n_4
n_2	n_2	n_3	n_1	n_4	n_2	n_4	n_1	n_3
n_3	n_3	n_4	n_2	n_1	n_1	n_3	n_4	n_2
n_4	n_4	n_1	n_3	n_2	n_4	n_2	n_3	n_1
n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_5
n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_6
X_N	6	2	2		4		2	

$$\Gamma_N = 3A_1 + B_1 + E$$

B – Transitions

Il existe des invariants possibles : $F_0 = \sum_{i=1}^4 n_i$, ou n_5 , ou n_6 , qui sont fonctions

de base pour A_1 .

Transition : $C_{4v} \rightarrow C_{4v}$

$$S^B l(n_1) = n_1 - n_2 - n_4 + n_3 + n_3 + n_1 - n_2 - n_4$$

$$S^B l(n_2) = n_2 - n_3 - n_1 + n_4 + n_2 + n_4 - n_1 - n_3$$

$$S^B l(n_2) = n_3 - n_4 - n_2 + n_1 + n_1 + n_3 - n_4 - n_2 = 2(n_1 + n_3 - n_2 - n_4)$$

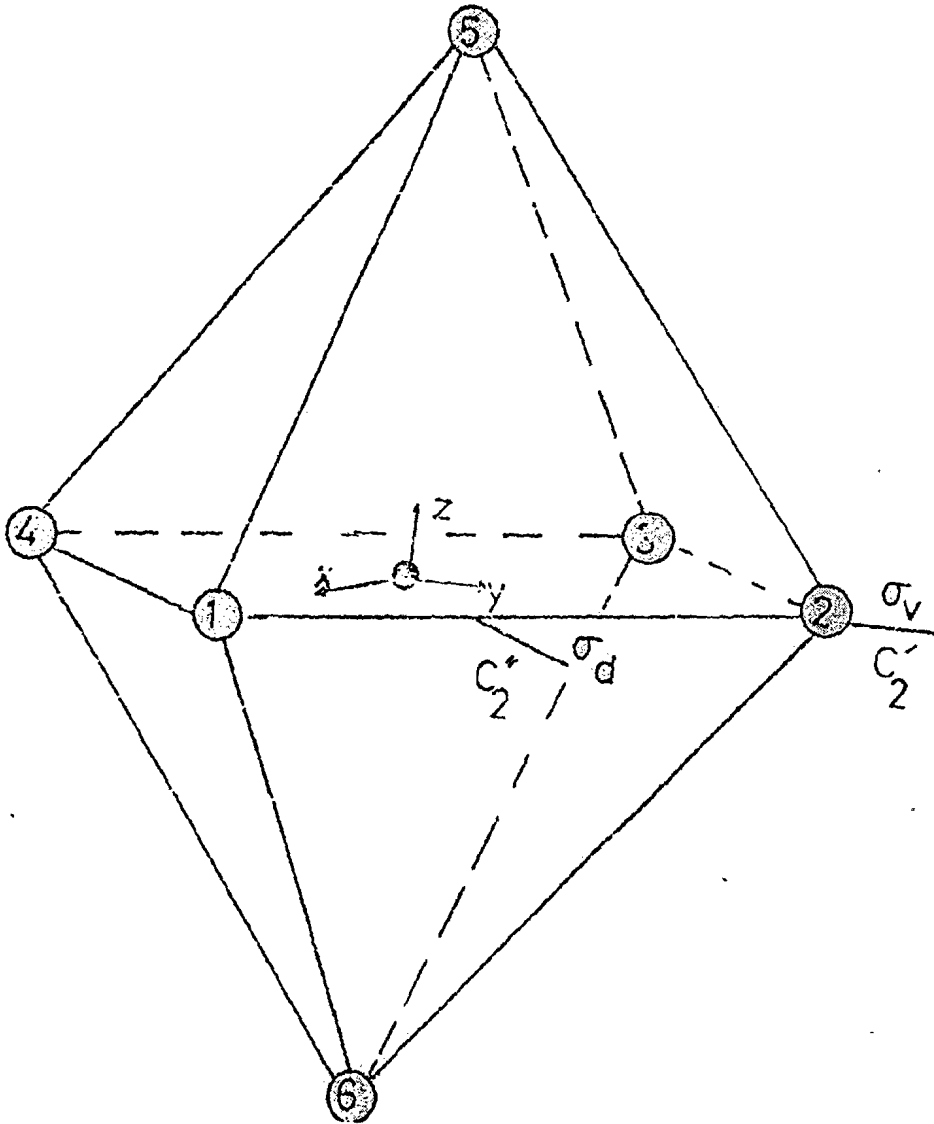
$F_1 = (n_1 + n_3) - (n_2 + n_4)$ fonction de base de B_1 qui induit A_1 dans C_{2v} .

Transition : $C_{4v} \rightarrow C_{2v}$.

$G_1 = n_1 - n_3$
 $G_2 = n_2 - n_4$ sont fonctions de base de E ; elles induisent la

Transition : $C_{4v} \rightarrow C_s$

ANNEXE A3

GROUPE D_{4h}  D_{4h}

A – Recherche de Γ_N

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$						
n_1	n_1	n_2	n_4	n_3	n_3	n_1	n_2	n_4	n_3	n_4	n_2	n_1	n_3	n_1	n_2	n_4
n_2	n_2	n_3	n_1	n_4	n_2	n_4	n_1	n_3	n_4	n_1	n_3	n_2	n_2	n_4	n_1	n_3
n_3	n_3	n_4	n_2	n_1	n_1	n_3	n_4	n_2	n_1	n_2	n_4	n_3	n_1	n_3	n_4	n_2
n_4	n_4	n_1	n_3	n_2	n_4	n_2	n_3	n_1	n_2	n_3	n_1	n_4	n_4	n_2	n_3	n_1
n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_5	n_5	n_5	n_5
n_6	n_6	n_6	n_6	n_6	n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_5	n_6	n_6	n_6	n_6
χ_N	6	2	2	2	0	0	0	4			4		4		2	

On détermine la représentation Γ_N ainsi obtenue :

$$\Gamma_N = 2A_{1g} + B_{1g} + E_u + A_{2u}$$

B – Détermination des paramètres d'ordre

3 – Il existe deux (2) invariants possibles tels que : $g\left(\sum_{i=1}^6 n_i\right) = \sum_{i=1}^6 n_i$ pour tout

g de D_{4h} $g(n_5 + n_6) = n_5 + n_6$.

Ces combinaisons linéaires des probabilités n_i constituent donc les bases des deux (2) représentations irréductibles A_{1g} contenues dans Γ_N .

2 – $g(n_5 - n_6) = \pm(n_5 - n_6)$ quel que soit g appartenant à D_{4h} .

On vérifie que $G_3 = n_5 - n_6$ constitue une fonction de base pour A_{2u} . Les caractères de A_{2u} (dans D_{4h}) correspondent aux caractères de A_1 pour les éléments du sous-groupe C_{4v} de D_{4h} : $n_5 - n_6$ est donc un variant dans C_{4v} . Il peut jouer le rôle de paramètre d'ordre () pour la transition $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$. Cette méthode est appliquée sans explication par la suite.

3 – $F_1 = (n_1 + n_3) - (n_2 + n_4)$ est une fonction de base pour B_{1g} .

Elle constitue le paramètre d'ordre pour la transition $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$

4 –

$$S^{E_u}(n_1) = 4(n_1 - n_3)$$

$$S^{E_u}(n_3) = 4(n_3 - n_1)$$

$$S^{E_u}(n_2) = 4(n_2 - n_4)$$

$$S^{E_u}(n_4) = 4(n_4 - n_2)$$

Les deux (2) fonctions $n_3 - n_1 = G_1$
 $n_2 - n_4 = G_2$ constituent une base de E_u . Elles sont

associées à la transition : $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$.

C – Transitions induites

Ce sont : $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$, C_{4v} et C_{2v}

ANNEXE A4

GROUPE D_{2h}

A – Recherche de Γ_N

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
n_1	n_1	n_3	n_3	n_1	n_3	n_1	n_1	n_3
n_2	n_2	n_4	n_2	n_4	n_4	n_2	n_4	n_2
n_3	n_3	n_1	n_1	n_3	n_1	n_3	n_3	n_1
n_4	n_4	n_2	n_4	n_2	n_2	n_4	n_2	n_4
n_5	n_5	n_5	n_6	n_6	n_6	n_6	n_5	n_5
n_6	n_6	n_6	n_6	n_5	n_5	n_5	n_6	n_6
X_N	6	2	2	2	0	4	4	2

$$\Gamma_N = 3A_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

B – Détermination des paramètres d'ordre

1 – Il existe trois (3) invariants possibles qui sont liés à la représentation A_{1g} .

2 – A B_{1u} on associe $G_3 = n_5 - n_6$

3 – A B_{2u} on associe $G_2 = n_2 - n_4$

4 – A B_{3u} on associe $G_1 = n_1 - n_3$

C – Transitions induites

B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} induisent A_1 dans C_{2v}

G_1 , G_2 et G_3 sont paramètres d'ordre pour la transition $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$.

ANNEXE A5

GROUPE C_{2v}

A – Recherche de Γ_N

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
n_1	n_1	n_3	n_1	n_3
n_2	n_2	n_4	n_4	n_2
n_3	n_3	n_1	n_3	n_1
n_4	n_4	n_2	n_2	n_4
n_5	n_5	n_5	n_5	n_5
n_6	n_6	n_6	n_6	n_6
X_N	6	2	4	4

$$\Gamma_N = 4A_1 + B_1 + B_2$$

B – Détermination des transitions et paramètres d'ordre

1 – $G_1 = n_1 - n_3$ peut servir de paramètre d'ordre pour la transition induite par $B_1 : C_{2v} \rightarrow C_s$.

2 – $G_2 = n_2 - n_4$ est paramètre d'ordre, car B_2 induit A_1 dans C_s qui la laisse invariante.

ANNEXE A6

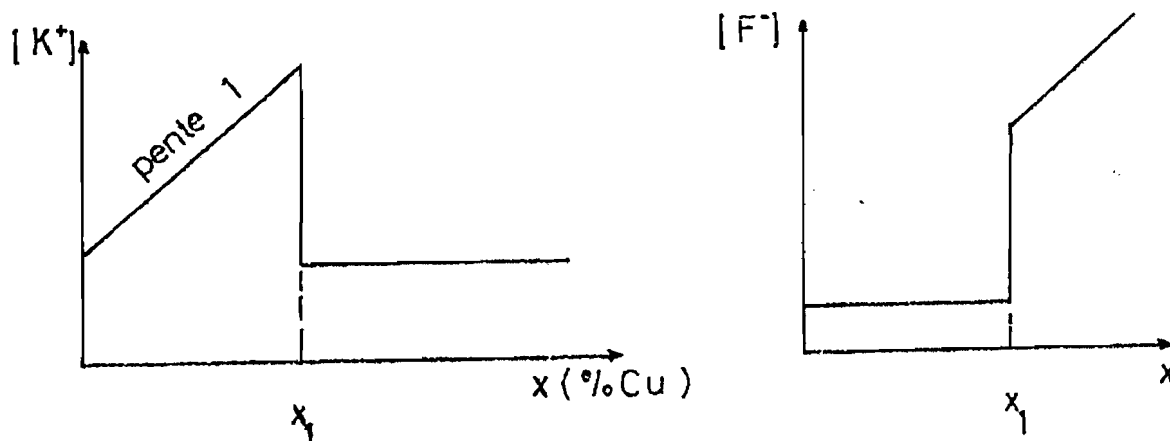
REMARQUES SUR LES MECANISMES DE COMPENSATION

Prenons l'exemple suivant : on suppose que BaTiO_3 est dopé au cuivre, que Cu est à l'état Cu^+ et occupe un site Ti^{4+} . Supposons en outre que pour :

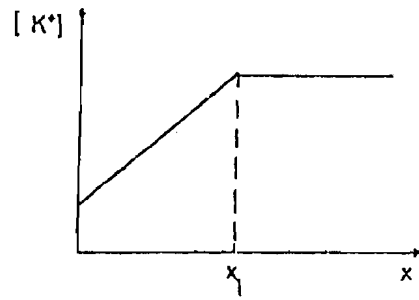
$x \% \text{Cu} < x_1$, la compensation se fait par le biais de Sr^{2+} dans la même maille et de K^+ et deux (2) lacunes d'oxygène dans une autre maille.

Que pour :

$x > x_1$, la compensation soit faite par F^- et une lacune d'oxygène, pour l'ensemble de tous les ions Cu^+ présents ($x > x_1$ et $x < x_1$). On aurait alors les courbes suivantes :



Il faut remarquer que ceci correspond, non seulement à un changement de mécanisme de compensation pour $x > x_1$, mais aussi à un changement pour tous les ions présents dans le cristal, sinon on aurait :



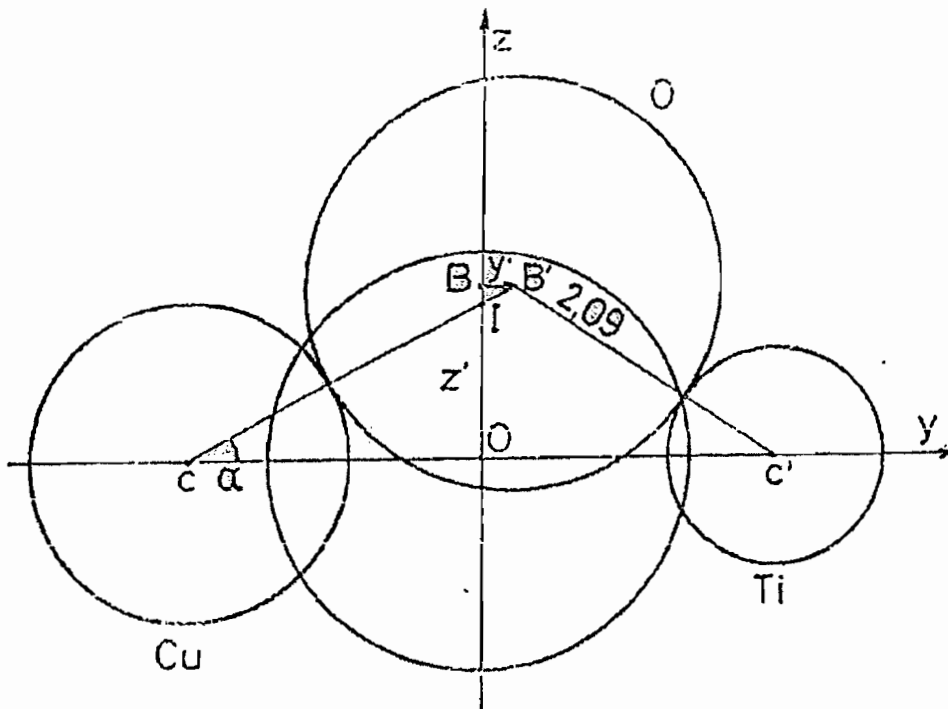
En conclusion, il faut être très prudent quant à l'interprétation des pentes observées sur ces graphiques. Par exemple, une pente infinie correspond seulement à un changement brusque du mécanisme.

ANNEXE A7

DEPLACEMENT DE L'OXYGENE EN DEHORS DU PLAN DES Sr^{2+}

Cette fois nous considérons un déplacement du centre B' de l'oxygène de façon que celui-ci devienne tangent au cuivre et au titane.

Pour qu'il y ait co-pénétration minimale avec les ions Sr^{2+} , il est nécessaire que B' sorte du plan formé par ceux-ci.



Les triangles IBB' et IOC étant semblables nous pouvons écrire :

$$\frac{IB}{BB'} = \frac{IO}{OC} = \frac{IB + IO}{BB' + OC} = \frac{OB}{y'+2} \frac{z'}{y'+2} = \frac{0,94}{2} \quad (1)$$

Les relations dans un triangle quelconque permettent de déterminer :

$$\cos \alpha = 0,91 \quad \text{et} \quad OB' = 0,98 \sqrt{z'^2 + y'^2} \quad (2)$$

La résolution de l'équation du second degré déduite des relations (1) et (2) donne :

$$y' = 0,09 \text{ \AA}$$

$$z' = 0,97 \text{ \AA}$$

D'où les valeurs de : $AB = 2,22 \text{ \AA}$

$$AB' = 2,24 \text{ \AA}$$

Ce qui conduit à un recouvrement de $0,27 \text{ \AA}$.

ANNEXE A8

CALCUL DE LA REPRESENTATION Γ . DEFORMATION DANS O_h

A – Expression des caractères du tenseur symétrique

Soient $x^{(\lambda)}$ et $y^{(\lambda)}$ deux (2) bases associées à la même représentation $\Gamma^{(\lambda)}$ d'un groupe G . Pour tout élément g appartenant à G on a :

$$R_{(g)} x_i R_{(g)} y_j = R_{(g)} x_i y_j$$

$$R_{(g)} x_i y_j = \sum_k \sum_l R_{ik} R_{jl} x_k y_l$$

On reconnaît le produit tensoriel $R_{(g)} x_i y_j = \sum_{k,l} R_{ij,kl} x_k y_l$.

Soit $P = \Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\lambda)}$ produit direct. Faisons le produit symétrisé :

$$R_{(g)} (x_i y_j + x_j y_i) = \sum_{k,l} (R_{ik} R_{jl} + R_{jk} R_{il}) x_k y_l$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{kl} (R_{ik} R_{jl} + R_{jk} R_{il}) (x_k y_l + x_l y_k)$$

On en déduit le caractère de Γ^{+2} sur la classe de g à l'aide de la relation :

$$\chi^{+2} = \frac{1}{2} \sum_{kl} (R_{kk} R_{ll} + R_{kl} R_{lk})$$

$$x^{+2} = \frac{1}{2} (x^2(g) + x(g^2))$$

Remarque : on a directement les valeurs des caractères de Γ et Γ^{+2} à partir de la trace des matrices ; voir table de transformation de x , y , z et des e_i par les opérations du groupe O_h . page suivante.

B – Détermination de $\Gamma_{\bar{v}}^{+2}$

Elle a été effectuée avec ENNAOUI et le résultat est donné sur le tableau.

O_h	E	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	$8C_3$	i	$3iC_2$	$6iC_4$	$6iC_2'$	$8iC_3$
x	x	x-x-x	x-z-y-x-z-y	y-y-x-x-z-z	z-z-y-y-y-z-z	-x	-x x x	-x z y-x-z-y	-y y x x -z z	-z z -y y y y -z z
y	y	-y-y-y	z y x-z y-x	x-x z-z-y-y	-x-x z-z-z z x-x	-y	y-y y	-z-y-x z-y x	-x x-z z y y	xx-zz z-z-xx
z	z	-z-z z	-y x z y -x z	-z -z y-y x-x	-yy x-x x-x y-y	-z	z z-z	y-x-z-y x-z	z z -y y -x x	y-y -x x -x x -y y
e_1	e_1	$e_1e_1e_1$	$e_1e_3e_2e_1e_3e_2$	$e_2e_2e_1e_1e_3e_3$	$e_3e_3e_2e_2e_2e_2e_3e_3$	e_1	$e_1e_1e_1$	$e_1e_3e_2e_1e_3e_2$	$e_2e_2e_1e_1e_3e_3$	$e_3e_3e_2e_2e_2e_3e_3$
e_2	e_2	$e_2e_2e_2$	$e_6e_2e_1e_6e_2e_1$	$e_1e_1e_3e_3e_2e_2$	$e_1e_1e_3e_3e_3e_3e_1e_1$	e_2	$e_2e_2e_2$	$e_3e_2e_1e_3e_2e_1$	$e_1e_1e_3e_3e_2e_2$	$e_1e_1e_3e_3e_3e_3e_1e_1$
e_3	e_3	$e_3e_3e_3$	$e_2e_1e_3e_2e_1e_3$	$e_3e_3e_2e_2e_1e_2$	$e_2e_2e_1e_1e_1e_1e_2e_2$	e_3	$e_3e_3e_3$	$e_2e_1e_3e_2e_1e_3$	$e_3e_3e_2e_2e_1e_1$	$e_2e_2e_1e_1e_1e_1e_2e_2$
e_4	e_4	$e_4\bar{e}_4\bar{e}_4$	$\bar{e}_4e_6e_5\bar{e}_4\bar{e}_6\bar{e}_5$	$\bar{e}_5e_5e_4e_4\bar{e}_6e_6$	$e_6\bar{e}_6e_5e_5\bar{e}_5\bar{e}_5e_6e_6$	e_4	$e_4\bar{e}_4\bar{e}_4$	$\bar{e}_4e_6e_5\bar{e}_4\bar{e}_6\bar{e}_5$	$\bar{e}_5e_5e_4e_4\bar{e}_6\bar{e}_6$	$e_6\bar{e}_6e_5e_5\bar{e}_5\bar{e}_5e_6e_6$
e_5	e_5	$\bar{e}_5e_5\bar{e}_5$	$\bar{e}_6\bar{e}_5\bar{e}_4e_6\bar{e}_5e_4$	$\bar{e}_4e_4\bar{e}_6e_6e_5e_5$	$\bar{e}_4\bar{e}_4e_6e_6\bar{e}_6\bar{e}_6e_4e_4$	e_5	$\bar{e}_5e_5\bar{e}_5$	$\bar{e}_6\bar{e}_5\bar{e}_4e_6\bar{e}_5e_4$	$\bar{e}_4e_4\bar{e}_6e_6e_5e_5$	$\bar{e}_4\bar{e}_4e_5e_5\bar{e}_6\bar{e}_6e_4e_4$
e_6	e_6	$\bar{e}_6\bar{e}_6e_6$	$e_5\bar{e}_4\bar{e}_6e_5e_4\bar{e}_6$	$e_6e_6\bar{e}_5e_6e_4e_4$	$\bar{e}_5e_5e_4e_4e_4e_4e_5e_5$	e_6	$\bar{e}_6\bar{e}_6e_6$	$e_5e_4\bar{e}_6e_5e_4\bar{e}_6$	$e_6\bar{e}_6\bar{e}_5e_5e_4e_4$	$e_5e_5e_4e_4e_4\bar{e}_4e_5e_5$
X_N	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0
X^{+2}	6	2	0	2	0	6	2	0	2	0

$$T_N = T_{1u}$$

(+) N.B. LIRE - $e_i = \bar{e}_i$

$$\Gamma^{+2} = A_{1g} + E_g + T_{2g}$$

ANNEXE A9

TRANSITIONS PERMISES

1 – TiO₆ de symétrie O_h

Le couplage se fait par la vibration T_{1u} qui correspond au mode mou engendrant un moment dipolaire non nul.

Les configurations électriques sont données par le tableau suivant tiré du SCHONLAND (32) :

Groupes	Configurations	termes	remarques
C _{4v} D _{4h}	(e) ²	3 _{A₂} , 1 _{A₁} , 1 _{B₁} , 1 _{B₂}	tous les termes s'écrivent g dans D _{4h}
	(e) ²	3 _{A₂} , 1 _{A₁} , 1 _E	tous les termes s'écrivent avec g
O _h	(t ₁) ² , (t ₁) ⁴	3 _{T₁} , 1 _{A₁} , 1 _E , 1 _{T₂}	tous avec g
	(t ₂) ² , (t ₂) ⁴	4 _{A₁} , 2 _E , 2 _{T₁} , 2 _{T₂}	g pour t _{1g} et t _{2g}
	(t ₁) ³	4 _{A₂} , 2 _E , 2 _{T₁} , 2 _{T₂}	u pour t _{1u} et t _{2u}
	(t ₂) ³		

Les règles de sélections nous imposent le même spin pour l'état de base et l'état excité.

$$1 - \text{Transition } (t_{1u})^6 \longrightarrow (t_{1u})^5 (t_{2g})^1$$

$$(t_{1u})^5 \text{ a pour terme } 2T_{1u} \text{ et } (t_{2g})^1 \text{ le terme } 2T_{2g}$$

$$\text{Or } 2T_{1u} \otimes 2T_{2g} = 1A_{2u} + 1E_u + 1T_{1u} + 1T_{2u} + 3A_{2u} + 3E_u + 3T_{1u} + 3T_{2u}$$

D'où on ne garde que les termes avec le spin 1. Comme il y a T_{1u} , on sait que $T_{1u} \otimes T_{1u}$ contient forcément l'identité A_{1g} . On peut conclure que la transition est permise.

2 – Par un calcul analogue on montre que les transition suivantes sont permises :

$$t_{1u} \longrightarrow t_{2g}$$

$$t_{1u} \longrightarrow e_g$$

$$t_{2u} \longrightarrow t_{2g}$$

$$t_{2u} \longrightarrow e_g$$

3 – Par conséquent, on prendra pour le gap : $\Delta_1 = t_{2u} \longrightarrow t_{2g}$ car la transition $T_{1g} \longrightarrow T_{2g}$ n'est pas permise.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 DEVONSHIRE - Phil. Mag. 40 (1949)
 - 2 FRAZER, DANNER and PEPENSKY - Phys. Rev. 100 (1955)
 - 3 MASON and MATTHIAS - Phys. Rev. 75 (1949)
 - 4 I. C. SLATER - Phys. Rev. 78 (1950)
 - 5 N. BOCCARA - Symétries Brisées Hermann Paris (1976)
et Sym. and Broken Sym. in Condens. Matter in Physics IDSET Paris (1981)
 - 6 A. OUEDRAOGO - Thèse de 3^{ème} cycle Univ. Dijon (1977)
 - 7 A. OUEDRAOGO, G. CHANUSSOT et H. BERGER
Solid State Commun. 27. 159 (1978).
 - 8 J. P. REMEIKA - J. Am. Cer. Soc. 76 (1954)
 - 9 J. VOISIN - Thèse de 3^{ème} cycle Univ. Dijon (1976)
 - 10 H. AREND, P. COUFOVA, NOVAK - J. Am. Cer. Soc. 1 (1967)
 - 11 AREND et Coll . - Kristal und Technik 1. 98 (1966)
 - 12 J. P. REMEIKA - Proc. 61 – 62 (1954)
 - 13 C. THIEBAUD - Thèse de 3^{ème} cycle Univ. Dijon (1974)
 - 14 B. DEHAUT - Thèse de 3^{ème} cycle Univ. Dijon (1977)
 - 15 V. M. FRIDKIN, A. A. GREKOV, N. A. KOSOKOV, T. R. VOLK
Ferroelectrics 4 (1972)
 - 16 B. T. MATTHIAS, A. VON HIPPEL - Phys. Rev. 73 (1948)
 - 17 W. J. MERZ - Phys. Rev. 01 (1953)
 - 18 V. M. FRIDKIN - Ferroelectrics (1971)
 - 19 V. M. FRIDKIN - Ferroelectrics 28 (1972)
 - 20 I. LEFKOWITZ, I. T. MITSUI - J. Appl. Phys. 30 (1959)
 - 21 P. LOMPRES - Thèse d'université. Dijon (1979)
 - 22 A. VON HIPPEL, R. G. BRECKENRIDGE, R. G. CHESLEY, and L. TISZA
Ind. Eng. Chem. 38 (1946)
 - 23 S. ROBERTS - Phys. Rev. 75 (1949)
 - 24 W. KANZIG et N. MAIKOF - Helv. Phys. Acta 24 (1951)
 - 25 R. COMES, M ; LAMBERT, A. GUINIER - Solid State Commun. 6. 175 (1968)
 - 26 C. KITTEL - Introduction. à la Phys. de l'état Solide Dunod Paris (1958)
 - 27 B. MATTHIAS, DANIELSON - Phys. Rev. 74 (1948)
-

- 28 B. M. WAL - J. Phys. URSS 10 (1946)
- 29 H. BLATTNER et W. MERZ - Helv. Phys. Acta 21 (1948)
- 30 A. VON HIPPEL et Coll. - NARC 14 (1944)
VON HIPPEL, BECKENRIDGE, CHESLEY, TISZA
J. Ind. Eng. Chem. 38 (1946)
- 31 G. SHIRANE, A. TAKEDA - J. Phys. Soc. Japon 7 (1952)
- 32 D. S. SCHONLAND - Symétrie Moléculaire Gauthiers-Villars Paris (1971)
- 33 A. H. KAHN, A. J. LEYENDECKER - Phys. Rev. 135 (1964)
- 34 F. M. CALENDINI et G. MESNARD - Phys. Stat. Sol. 44 (1971)
- 35 G. CHANUSSOT - Ferroelectrics 8 (1974)
- 36 P. PAPON, J. LEBLOND, P. H. MEIJER
Phys. des Transitions de Phases Dunod Paris (1999)
- 37 A. OUEDRAOGO, B. DEHAUT, G. CHANUSSOT - J. Phys. Lett. 12 (1978)
- 38 J. P. VITTON, A. OUEDRAOGO, G. CHANUSSOT - Ferroelectrics 29 (1980)
- 39 A. BUISSMAN, HOLDER, A. SIMON, H. BUTTLER - Phys. Rev. 1 (1989)
- 40 Y. H. KIM, A. HEAGER and al. - Phys. Rev. 36 (1987)
- 41 O. E. KVIATROVSKII - Ferroelectrics 253 (1994)
- 42 G. CHANUSSOT - Solid State Commun. 79 (1991)
- 43 M. STACHIOTTI, A. DOBRY, MIGONI and A. BUISSMANN, HOLDER
Ferroelectrics 153 (1994)
- 44 A. OUEDRAOGO, G. CHANUSSOT - Annales Univ. Ouagadougou B. VI (1998)
- 45 G. C. SHUKLA, K. P. SINHA - J. Phys. Chem. Sol. 27 (1966)
- 46 C. D. CARPENTIER, R. NITSCHKE - Mater. Res. Bull. 9. 1097 (1974)
- 47 YU. V. VOROSHILOV, YU. M. VYSOCHANSKII and al.
Nitekhim, Moscow 392 (1984)
- 48 YU. M. VYSOCHANSKII, M. I. GURZAN and al
Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 27. 858 (1985)
Sov. Phys. Solid State 27. 525 (1985)
- 49 C. D. CARPENTER, R. NITSCHKE - Mater. Res. Bull. 9. 401 (1974)
- 50 C. DITMAR, H. SCHAFFER - Z. Naturforsch b. 29. 312 (1974)
- 51 R. BECKER, W. BROCKNER, H. SCHAFFER - Z. Naturforsch a. 18. 874 (1983)
- 52 R. BECKER, W. BROCKNER, H. SCHAFFER - Z. Naturforsch a. 39. 357 (1984)
- 53 YU. VOROSHILOV, M. N. POTORI, L. A. SEIKOVSKAYA, A. V. YATSENKO,
I. PRITS - Sov. Phys. Crystallogr. 33. 5 (1988)
-

- 54 R. ISRAEL, R. DE GELDEN, J. M. SMITS, P. T. BEURSKENS
Zeitschrift fur Kristallogr. 213. 34 (1998)
- 55 T.K. BARSAMIAN, S. S. KHASANOV, V. SH. SHEKHTAN
Ferroelectrics 138. 63 (1993)
- 56 E. J. BANDA, R. A. CRAVEN... - Solid State Commun. 17. 11. (1975)
- 57 R. ENJALBERT, J. GALY, Y. VYSOCHANSKII, A. OUEDRAOGO,
P. SAINT-GREGOIRE - Eur. Phys. J. B. 8. (1999)
- 58 T. K. BARSAMIAN, S. S. KHASANOV, V. SH. SHEKHTAN,
YU. M. VYSOCHANSKII, V. YU. SLIVKA, - Ferroelectrics 67. 47. (1986)
- 59 A. MICHELSON - Phys. Rev. B. 16. 577 (1977)
- 60 R. M. HORNREICH, M. LUBAN, S. SHRIKMAN
Phys. Rev. Lett. 35. 1678 (1975)
- 61 YU. M. VYSOCHANSKII, M. M. MAYOR, V. M. RIZAK, V. YU. SLIVKA,
M. M. KHOMA - Sov. Phys. JETP 68. 4 (1989)
- 62 P. SAINT-GREGOIRE - Thèse d'état Univ. du Languedoc Montpellier (1985)
- 63 J. CAZAUX - Initiation à la Phys. du Solide Masson Paris (1992)
- 64 A. D. BRUCE, R. A. COWLEY, A. F. MURRAY - J. Phys. C. 11 (1978)
- 65 H. Z. CUMMINS - Phys. Rev. 185 (1990)
- 66 S. V. BEREZOVSKY, V. F. KLEPIKOV - J. Phys. Condens. Matter 12 (2000)
- 67 S. TANISAKI, M. MASHIYAMA, K. HASEBE - Acta. Cristallogr. B 44 (1988)
- 68 I. ARAMBURU, G. MADARIAGA, J. N. PEREZ-MATO - Phys. Rev. B 49 (1994)
- 69 K. SCESHADRI, R. LAHIRI, P. AYYUB, S. BHATTACHARYA
J. Phys. Condens. Matter 11 (1999)
- 70 S. CHATTOPADHYAY, P. AYYUB, V. R. PULKAR
J. Phys. Condens. Matter 9 (1997)
- 71 K. ISHIKAWA, K. YOSHIKAWA, N. OKADA - Phys. Rev. B. 37 (1988)
- 72 S. W. EIJI, R. CURRAT, J. E. LORENZO, P. SAINT-GREGOIRE, S. KATANO,
T. JANSSEN, B. HENNION and M. VYSOCHANSKII
J. Phys. Condens. Matter 10 (1998)
- 73 P. SAINT-GREGOIRE - Ferroelectrics 67 (1997)
-

ANNEXES P1 ET P2

PHOTOCONDUCTIVITÉ INTRINSÈQUE EN RÉGIME PULSÉ DANS LES CRISTAUX DE BaTiO_3 OBTENUS PAR TIRAGE

A. OUEDRAOGO*, G. CHANUSSOT†

RÉSUMÉ

Nous avons considéré deux aspects dans les monocristaux de BaTiO_3 purs (obtenus par la méthode de tirage) lorsqu'ils sont soumis à l'excitation intrinsèque d'un laser à dye produisant des pulses de lumière à savoir : la nature de l'excitation (un ou deux photons) en fonction du flux d'énergie ϕ_i utilisé, et les constantes de temps des différents mécanismes de conduction. Le processus d'absorption U.V. est à un photon pour $\phi_i < 1\text{mJ}/\text{cm}^2$. Cinq constantes de temps ont été mises en évidence par des mesures de photoconductivité. Celles-ci sont comprises entre 10 μs (liées aux processus de relaxations électroniques) et 90 mn (liées aux phénomènes de charge d'espace). Enfin, un bon accord entre les durées de vie des porteurs photoexcités et la constante diélectrique a été trouvé en phase paraélectrique ($T > 405\text{ K}$) par des mesures au travers de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique.

1. INTRODUCTION

Lorsqu'un cristal est excité par une impulsion lumineuse, deux cas peuvent se produire : ou bien l'électron reste localisé sur le site où s'est produite l'excitation optique (c'est le cas dans les expériences d'états dipolaires excités)⁽¹⁾, ou bien l'électron quitte le site en question (et il s'agit alors de photoconductivité classique).

* Adresse permanente : F.A.S.T. BP 7021 Université de Ouagadougou

Laboratoire de Diélectrique, Faculté des Sciences Mirande 21100 Dijon

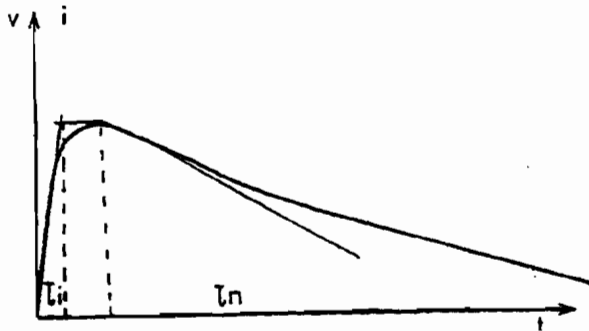
de l'ordre de 3,2eV). La répartition des pulses peut varier entre 5 et 25 coups/s avec une stabilité d'amplitude de l'ordre de 10%.

2.2. Techniques de mesures

a) Pour les mesures de photoconduction, on applique un champ électrique extérieur de 500V/cm, le signal étant ensuite détecté par un oscilloscope rapide Hewlet-Packard 1722A (10 μ V, 1ns) d'impédance 1M Ω , 11pF.

Le photocourant pulsé $i(t)$ présente un maximum au bout d'un temps t' ; ceci nous conduit à définir deux constantes de temps, τ_i (sous illumination) et τ_n (dans le noir) associées respectivement à la période d'excitation par le flash optique et de relaxation en obscurité.

(Fig.1) Tracé du signal photoconductivité en fonction du temps donné par l'oscilloscope



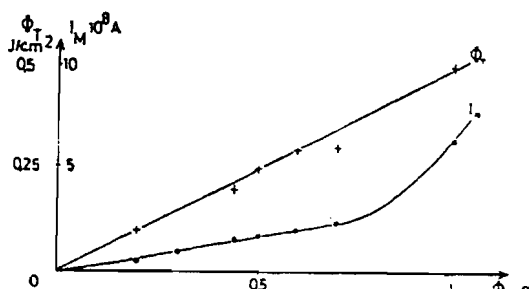
Les mesures de flux lumineux sont faites à l'aide d'une cellule pyroélectrique 1510 KT (de Laser Précision Corporation).

b) Trois autres constantes de temps plus grandes ont été mises en évidence par les expériences suivantes.

τ_1 est déterminé par la variation du pic de photocourant en fonction du nombre de pulses envoyés sur le cristal de BaTiO₃.

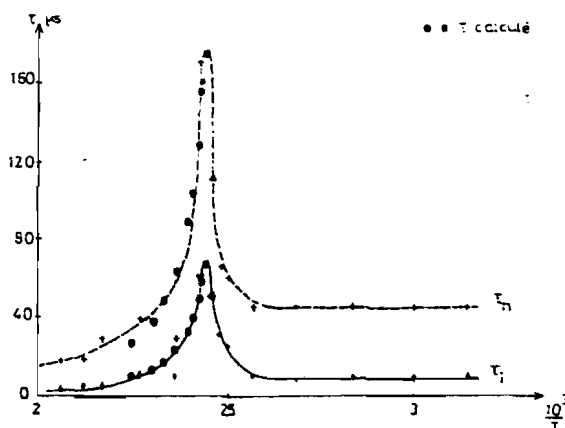
La mesure du signal de photoconduction obtenu pour un pic unique pour différents temps d'application t_A de la tension nous donne une deuxième constante τ_2 (on a fait varier t_A de 0 à 20 minutes).

(Fig 3) : Variation du flux transmis ϕ_T et de la photoconductivité en fonction du flux incident



b) Comme on devait s'y attendre, les variations de τ_i et τ_n présentent également une anomalie à la transition de phase pour $T = T_M$. De part et d'autre de celle-ci τ_n est supérieur à τ_i et est de l'ordre : $\tau_n \sim 5 \tau_i$ quelle que soit la température du cristal (Par exemple pour $T < T_M$, on a $\tau_i \sim 9 \mu s$ et $\tau_n \sim 45 \mu s$).

(Fig.4) : Etude des constantes de temps τ_i et τ_n pour différentes températures du cristal de BaTiO₃

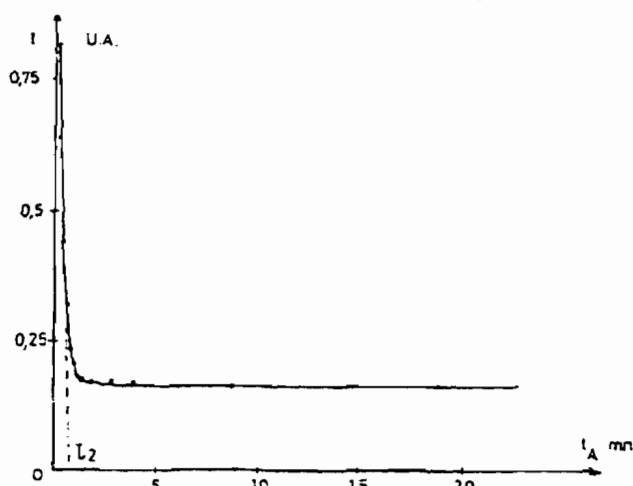


Des mesures en fonction de l'énergie lumineuse montrent une décroissance très rapide des constantes de temps. Ainsi τ_n décroît de $75 \mu s$ ($\phi_i \sim 0,25 \text{ mJ/cm}^2$) à $40 \mu s$ ($\phi_i \sim 1 \text{ mJ/cm}^2$) donc pratique-

3.3. Existence d'une constante de temps $\tau_2 \sim 1$ minute

L'énergie utilisée est de 0,66 mJ/cm² et le signal est mesuré pour un pulse unique comme cela a été indiqué dans la partie expérimentale. τ_2 est de l'ordre de une minute ; on a fait varier le temps d'application de la tension A entre 0 et 20 minutes. On a donné aux autres paramètres (tension et longueur d'onde) les mêmes valeurs que celles utilisées pour les expériences décrites Fig.6.

(Fig.7) : Détermination de τ_2 lorsqu'on fait varier le temps d'application de la tension



3.4. Existence d'une constante de temps $\tau_3 \sim 90$ mn

Pour les mesures réalisées après avoir court-circuité le cristal, on trouve un signal de photoconduction maximum au bout d'un temps d'environ 90 mn. Les temps de court-circuit employés ont varié de 0 jusqu'à 120 minutes. Au delà, le signal garde toujours la même valeur.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame G. GODEFROY, Monsieur P. LOMPRES et Madame C. DUMAS pour la fourniture des cristaux utilisés au cours de cette étude et pour la discussion du présent travail.

REFERENCES

- 1 - J. P. VITTON, A. OUEDRAOGO, G. CHANUSSOT *Ferroelectrics*, 29, 91 (1980)
- 2 - F. JONA, G. SHIRANE *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press (1962)
- 3 - G. CHANUSSOT *Ferroelectrics*, 115, 45 (1991)
- 4 - G. CHANUSSOT *Ferroelectrics*, 153, 237 (1994)
- 5 - P. LOMPRES Thèse d'Université. Dijon (1979)
- 6 - A. OUEDRAOGO Thèse 3ème cycle. Université de Dijon (1977)
- 7 - G. CHANUSSOT, J. VOISIN, B. DEHAUT, G. GODEFROY *Revue Phys. Appl.* 10, 405 (1975)
- 8 - P. CHATRY - Thèse 3ème cycle. Université de Dijon (1978)
- 9 - V. M. FRIDKIN, A. A. GREKOV, N. A. KOSONOGOV, B. F. PROSKURYAKOV, T. R. VOLK *Ferroelectrics* 8, 429 (1974)
- 10 - N. BOCCARA Symmetries and Broken Symmetries in Condensed Matter Physics IDSET Paris (1981)
- 11 - L. CAÏ Thèse 3ème cycle. Université de Dijon (1976)
- 12 - V.M. FRIDKIN, B. N. POPOV, V. A. KUZNETZOV, M. L. BERSUKOVA *Ferroelectrics*, 19, 109 (1978)
- 13 - H. P. R. FREDERIKSE, W. R. THURLER, W. R. HOSLER *Phys. Rev.* 134, A442 (1964)
- 14 - A. ROSE Photoconduction modèles et problèmes annexes. *Dunod Paris* (1966)
- 15 - H. YASUNAGA, I. NAKADE *J. Phys. Soc. Japan* 22, 338 (1967) et 24, 218 (1968)
- 16 - A. BUSSMANN - HOLDER, A. SIMON, H. BUTTER *Phys. Rev. B* 39, 1, 207 (1989)
- 17 - Y. H. KIM, A. HEAGER and al. *Phys. Rev.* 36, 13, (1987)
- 18 - O. E. KVYATROVSKII, *Ferroelectrics* 153 (1994)
- 19 - G. CHANUSSOT, *Solid State Comm.* 79, 1 (1991)
- 20 - M. STACHIOTTI, A. DOBRY MIGONI AND A. BUSSMANN HOLDER *Ferroelectrics* 153 (1994).

Structural study of the ferroelectric instability in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

R. Enjalbert¹, J. Galy¹, Y. Vysochanskii², A. Ouédraogo³, and P. Saint-Grégoire^{4,a}

¹ CEMES-CNRS^b, B.P. 4347, 31055 Toulouse Cedex, France

² Department of Physics and Chemistry of Solid State, Uzhgorod State University, 294000 Uzhgorod Ukraine

³ Université de Ouagadougou, FAST, Ouagadougou, Burkina

⁴ Université Toulon-Var, Bâtiment R, B.P. 132, 83957 La Garde Cedex, France

Received: 10 July 1998

Abstract. The structural change occurring in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ between the paraelectric and the ferroelectric phases is investigated by means of X-ray diffraction. Details of the structure in both phases are obtained and the role of the Sn^{2+} lone pair is discussed in the light of structural data. In agreement with the $2/m$ to m symmetry lowering, polar displacements are found within the m plane away from a particular crystallographic direction but antiparallel displacements occur also. These results are discussed in the frame of the phenomenological theory which predicts a particular temperature dependence of the dielectric polarization in this crystal.

PACS. 61.10.Nz Crystal structure solution and refinement techniques using X-rays - 64.70.Rh Solid-solid transitions - 77.80.-e Ferroelectricity and antiferroelectricity

1 Introduction

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) compounds, which undergo a phase transition with a symmetry reduction from $2/m$ to m , are particularly interesting both from applied and fundamental physics in relation with their semiconducting and ferroelectric properties. They form solid solutions and in the phase diagram a Lifshitz point and a tricritical point are encountered [1, 2]. Hence, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ presents an intermediate incommensurate (IC) phase. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ undergoes directly the transition to the uniaxial ferroelectric phase, and in the solid solution $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ the modulation wave vector vanishes and the intermediate IC phase disappears for a composition near $x = 0.28$, which defines the Lifshitz point [3, 4]. The phase transitions in this family of compounds have a displacive character evidenced by light [5] and neutron scattering [6] studies. However in the neighbourhood of the transition point the modes become overdamped and central peaks are found [7], which could indicate a slight order-disorder character.

In contrast with the large amount of studies only few structural studies have been performed [8–11]. In $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ a model has been proposed on the basis of analysis of phonon modes [12]; the deduced atomic displacements connected with the transition – a Sn^{2+} translation along a crystallographic axis – has been confirmed by X-ray structure resolution at low temperature. In the Se compound the structural arrangement in the IC phase has been analyzed qualitatively [4].

The aim of the present paper is to show the results concerning the differences of structure between paraelectric and ferroelectric phases of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ as obtained by means of analysis of X-ray diffraction data, and to discuss them in connection with the existence of the intermediate IC phase in this compound. The structure of paraelectric phase was previously determined by Voroshilov *et al.* [10], but we reinvestigated it to compare more safely the structures of the high and low temperature phases. During the present work a paper by Israel *et al.* appeared on the same subject [11], showing results in good agreement with those presented here. The small differences can be understood on the basis of data presented in Figure 1 since results of reference [11] were obtained at a different temperature in the ferroelectric phase. In the present study we focus however on different aspects in relation with the structural properties: on the role of the lone pair associated with Sn^{2+} on one hand, and on the symmetry properties of the system, discussed in the light of a phenomenological approach.

2 Experimental

Single crystals were obtained by a vapour transport technique [13] at the Institute of Solid State Physics and Chemistry at Uzhgorod University. The X-ray data collection has been performed with a Nonius CAD4 diffractometer equipped with a low temperature device. The cooling was achieved by means of a temperature regulated cold nitrogen jet, directed onto the sample. The temperature

^a e-mail: streg@univ-tln.fr

^b UP – CNRS 8011

Table 2. Coordinates and thermal atomic parameters of PE and FE phases

T = 293 K						
Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$		
Sn	0.4618(2)	0.3751(2)	0.2465(2)	0.0412(6)		
P	0.4396(5)	0.1056(5)	0.5644(4)	0.0099(9)		
Se1	0.6640(2)	0.3085(2)	0.5562(2)	0.0147(5)		
Se2	0.3903(2)	-0.0075(2)	0.7693(1)	0.0155(5)		
Se3	0.1721(2)	0.1983(2)	0.4584(1)	0.0145(5)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn	0.0334(8)	0.028(1)	0.062(1)	-0.0015(7)	0.0078(6)	0.0015(6)
P	0.013(2)	0.009(2)	0.008(2)	-0.000(1)	0.002(1)	0.001(1)
Se1	0.0188(8)	0.011(1)	0.0141(8)	0.0012(6)	0.0002(6)	-0.0019(6)
Se2	0.0225(8)	0.016(1)	0.0078(7)	0.0018(6)	0.0031(6)	0.0057(6)
Se3	0.0158(8)	0.016(1)	0.0115(8)	0.0002(6)	0.0002(5)	0.0021(6)
T = 150 K						
Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$		
Sn1	0.44	0.6215(2)	0.25	0.0142(5)		
Sn2	0.4992(3)	-0.1314(3)	0.7540(2)	0.0130(4)		
P1	0.4035(9)	0.3539(9)	0.5367(6)	0.0061(12)		
P2	0.5255(9)	0.1445(8)	0.4068(6)	0.0046(11)		
Se1	0.6183(5)	0.5592(3)	0.5255(3)	0.0073(5)		
Se2	0.3522(4)	0.2438(3)	0.7423(3)	0.0080(5)		
Se3	0.1324(4)	0.4445(3)	0.4279(3)	0.0066(5)		
Se4	0.2919(5)	-0.0563(3)	0.4166(3)	0.0074(5)		
Se5	0.5667(4)	0.2595(3)	0.2031(3)	0.0074(5)		
Se6	0.7904(5)	0.0512(3)	0.5080(3)	0.0081(5)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0174(10)	0.0098(8)	0.0158(8)	0.0039(7)	0.0022(7)	-0.0002(8)
Sn2	0.0123(9)	0.0119(9)	0.0149(8)	-0.0008(7)	0.0023(6)	0.0002(7)
P1	0.004(3)	0.006(3)	0.009(3)	-0.000(2)	-0.003(2)	0.002(2)
P2	0.010(3)	0.001(3)	0.003(3)	0.001(2)	-0.001(2)	0.000(2)
Se1	0.0096(12)	0.0052(11)	0.0070(11)	0.0002(8)	-0.0004(8)	-0.0008(9)
Se2	0.0104(12)	0.0086(12)	0.0052(10)	0.0010(9)	0.0023(8)	0.0021(10)
Se3	0.0069(12)	0.0053(12)	0.0076(11)	0.0009(8)	-0.0001(8)	0.0007(9)
Se4	0.0092(11)	0.0040(11)	0.0090(11)	0.0001(8)	0.0007(8)	-0.0022(9)
Se5	0.0129(13)	0.0047(11)	0.0046(10)	0.0008(8)	0.0010(8)	0.0030(9)
Se6	0.0091(12)	0.0091(13)	0.0061(10)	0.0007(8)	-0.0007(8)	0.0020(9)

3 Results

3.1 Room temperature structure

Structures were determined in the monoclinic system. At 293 K there are two possible choices for the label of the space group, namely $P2_1/n$ and $P2_1/c$. In order to have angles close to 90° we have selected the former. At 150 K the symmetry is Pn . Final values of refinements are presented in Table 1. positional and thermal parameters in Table 2. and main distances and angles in Table 3.

The structure at 293 K was reinvestigated only in order to have a more reliable reference for comparing the ferroelectric and paraelectric phases, since they were determined in the same conditions. Our results at room temperature (Fig. 2a) are in good agreement with those of Voroshilov *et al.* [10] and Israël *et al.* [11]. The $[\text{P}_2\text{Se}_6]$ groups are disposed in coordination octahedra (Fig. 2b) and the Sn^{2+} atoms are surrounded by eight Se atoms forming a bicapped trigonal prism (BTP) (Fig. 2c). Octahedra containing a couple of P atoms are connected by empty octahedra and form chains along the $[101]$ and $[\bar{1}01]$ directions.

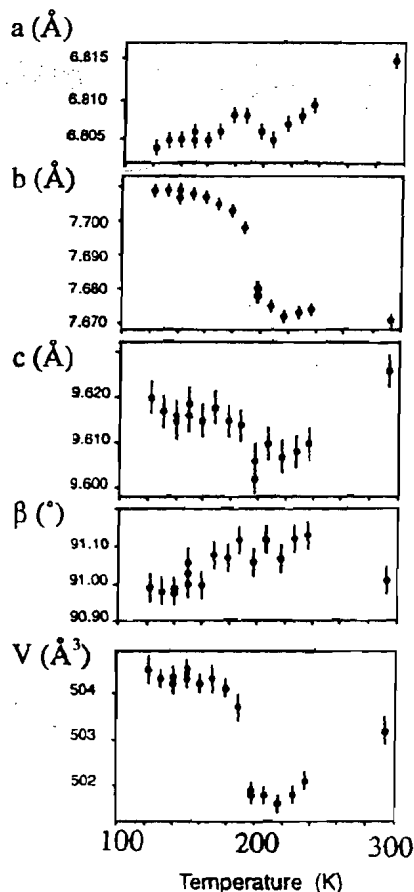
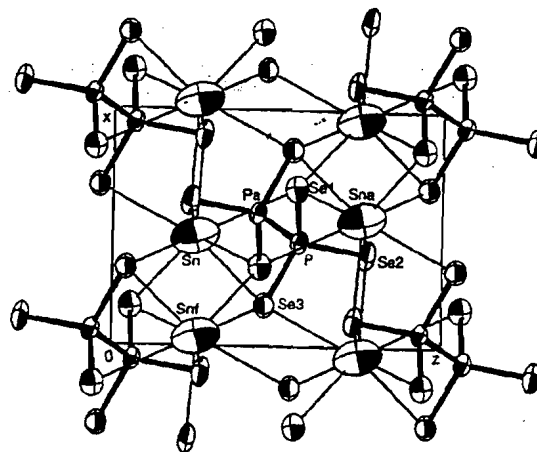


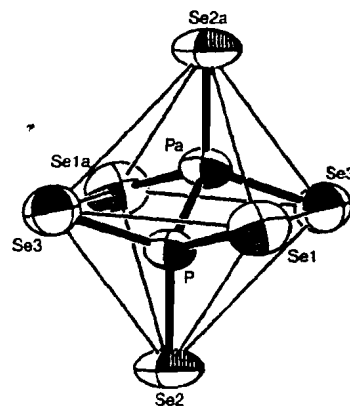
Fig. 1. Evolution of the cell parameters of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ versus temperature.

3.2 Thermal variation of the lattice parameters

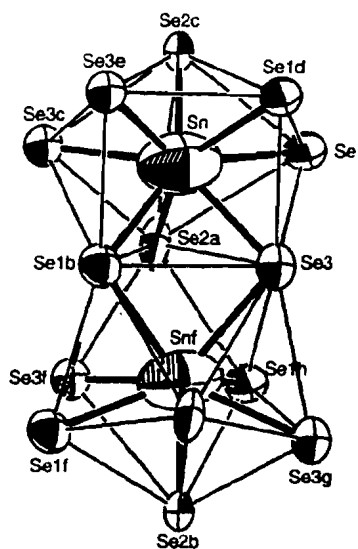
Figure 1 presents the thermal variation of the lattice parameters. The systematic determination and refinement of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ cell parameters versus temperature (down to 122 K) allowed to note remarkable differences in the a , b , c , β and V evolutions. They are in general agreement with Barsamian *et al.* [4] results which give the interplanar distances d_{001} , d_{010} , d_{101} and d_{100} . On cooling, the crystallographic parameter a decreases until 208 K, then increases until 190 K and decreases again below this temperature. The b parameter after an almost flat evolution until 215 K strongly increases below 200 K and its evolution presents an inflexion point or a jump around 193 K. This increase continues regularly down to the lowest temperatures where we performed measurements. The c parameter decreases below room temperature till the neighbourhood of 200 K and thereafter presents a thermal dependence below 193 K resembling that for b . Above this temperature the plateau found by previous authors related with an invar effect is not so clearly marked but our data between $193 \text{ K} \leq T \leq 220 \text{ K}$ are consistent with it. The angle β shows a smooth evolution. The curve representing the cell volume versus T exhibits, after a minimum around 218 K, a drastic increase at 193 K followed by a smooth but again continuous increase down to 122 K. These evolutions can be accounted for as indicated by Barsamian *et al.* [4]



a



b



c

Fig. 2. PE - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ structure. (a) Projection of the structure onto the (010) plane. (b) P_2Se_6 group. (c) Association of two SnSe_3 polyhedra along the [010] direction.

by a second order transition starting around 220 K followed by a first order transition at 193 K with a space group change from centrosymmetric $P2_1/n$ to non centric Pn . Since the variation of the lattice parameters are related to a coupling between the symmetrical components of the strain tensor and the square of the order parameter amplitude (which is invariant) the anomalous part is proportional to P^2 : the analysis of the experimental results

thermal ellipsoid. Following the principles described by Galy *et al.* [20,21] to localize the center of the E sphere of influence which coincides here with the barycenter G_{Se} of the Se_8 , we note a displacement $\text{Sn}-G_{\text{Se}}$ of 0.16 Å.

The FE - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ structure shows a similar general network architecture, but important distortions due to loss of centrosymmetry induce a new coordination bonding scheme. The $[\text{P}_2\text{Se}_6]$ group exhibits, as it is common in molecules at low temperature, similar P-Se covalent bonds. Nevertheless, if in the FE - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\overline{\text{P1}}-\overline{\text{Se}} = 2.188 \text{ \AA}$ and $\overline{\text{P2}}-\overline{\text{Se}} = 2.184 \text{ \AA}$ are very close to $\overline{\text{P}}-\overline{\text{Se}}$ in the PE-form ($\overline{\text{P}}-\overline{\text{Se}} = 2.187 \text{ \AA}$), there is a significant increase of the maximal deviation from these mean values, *i.e.* 0.04 Å, which is ten times higher than at room temperature (see Tab. 3). Moreover, whereas the $[\text{P}-\text{Se3}]$ units are still in staggered position, a slight rotation has occurred around the P-P coordination bond indicated by the torsion/dihedral angles $\text{Se1-P1-P2-Se4} = -177.8^\circ$, $\text{Se2-P1-P2-Se5} = 178.7^\circ$ and $\text{Se3-P1-P2-Se6} = 179.8^\circ$ (Fig. 3b). The most striking difference occurs at the level of the Sn coordination. As indicated in Figure 3c, the thermal ellipsoids of both Sn and Se atoms have been drastically diminished. Both Sn1 and Sn2 are again inserted in selenium bicapped trigonal prisms (roughly with the same volumes, 55.5 \AA^3 for Sn1 and 55.0 \AA^3 for Sn2) but the bonding scheme exhibits now the classical one-sided coordination $[\text{SnSe}_5]$, the five selenium atoms making a square pyramid (SP) with tin outside and the lone pair E being opposite to its apex (Figs. 4a, 4b). In the two SP $[\text{Sn1Se}_5]$ and $[\text{Sn2Se}_5]$, *i.e.* $[\text{Sn1-Se4b-Se2a-Se5-Se3-Se1}]$ and $[\text{Sn2e-Se4-Se2e-Se5h-Se3-Se6h}]$ the respective apices are Se1 and Se6h, the Sn-Se bonds ranging from 2.397 Å to 3.137 Å. Sn1 and Sn2e distances from the basal square plane are quasi-identical, 0.70 Å and 0.74 Å. The lone pairs E_1 and E_2 are located around the barycentre of the BTP situated at 0.28 Å and 0.40 Å from Sn1 and Sn2e respectively: the other long Sn1 or Sn2 interactions with the remaining seleniums of the BTP ranging from 3.355 Å to 3.569 Å. We note that the strengthening of the covalent bonding is uniquely pointing in one direction, along $[001]$. The lone pair stereo-activity relax the association in the (001) plane of the $[\text{SnSe}_8]$ BTP along the $[010]$ direction, involving a noticeable increase of the b parameter. This detailed analysis of the structure shows the remarkable increase of the stereo-activity of the lone pairs associated with the Sn^{2+} atoms. This stereo-activity is hidden at room temperature by the strong thermal vibration of the tin atoms which allows a direct attractive interaction of Sn with the various Se atoms of the polyhedron.

On the other hand, the stereo-activity of the lone pair in the FE form is well directed due to the one sided coordination of the tin atoms, lowering considerably the Sn-Se attractions with a correlative increase of the remaining Sn-Se interatomic distances up to 3.60 Å (maximum Sn-Se in the PE-form 3.30 Å). Such facts could be responsible for the phase transition occurring at 193 K, this temperature corresponding to a sufficient decreasing of the vibronic effects to allow the lone pairs E of Sn^{2+} to dictate their stereo-activity which lowers the symmetry of

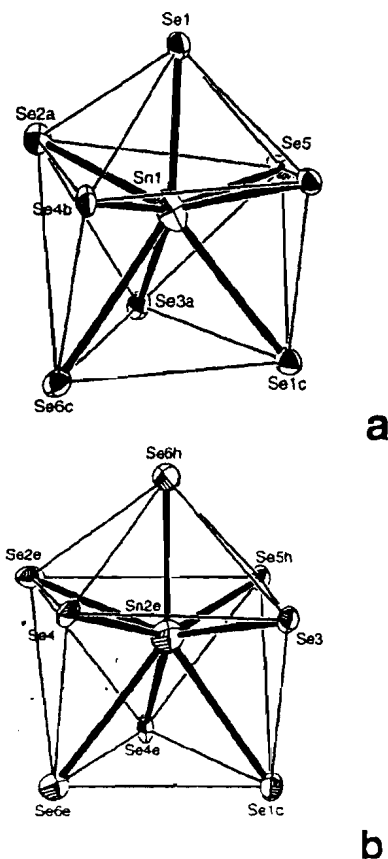


Fig. 4. Coordination of Sn atoms in the FE - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ structure. (a) Se atoms around Sn1. (b) Se atoms around Sn2e.

the cell. The drastic structural changes so induced can be directly related with the ferroelectric-paraelectric transition and we do believe that this lone pair effect is really the driving force of this physical property. The stereo-activity of the lone pairs in oxides is always marked while in several S and Se compounds it is less obvious. Note that the selenium size is quite important compared with that of oxygen, making polyhedra rather large and therefore allowing huge movements of the lone pair element, here the tin atoms. In SnO , isostructural with PbO , the tin coordination is clearly fivefold even above room temperature, with a one sided SnO_5 square pyramid. In the present case of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ it is necessary to cool the material down to the point where the lone pair effect becomes more important than vibronic effects.

Let us finally note two interesting points. The first concerns the physical mechanism of the ferroelectric transition. Since the atomic displacements which characterize the ferroelectric phase are located within the volume of thermal agitation above the transition, we attempted also to refine the high temperature structure by assuming the existence of two sites statistically occupied with a 0.5 probability. The result does however not lead to a better R factor. As observed in neutron and Raman experiments the transition is mainly driven by a soft mode, and if an order-disorder component would exist, it would manifest itself only in the vicinity of the phase transition point.

The coupling being strong enough the IC-phase appears and the above terms induce a modulation with a wave vector lying in the mirror plane, with q_x and q_z components.

This means that the domain texture of the IC phase, in which the modulation is described by a sequence of ferroelectric domains and parallel domain walls, is built from walls containing Y and rotated away from the z -direction. The electrostatic energy of this texture is minimum when the wave vector lies in the direction perpendicular to \mathbf{P} because walls do not then carry electrical charges ($\text{div } \mathbf{P} = 0$). From this it follows that the deviation of \mathbf{P} with respect to the crystallographic axis is expected to be of the same order as the deviation of the modulation vector \mathbf{q} , which is consistent with our experimental results. The treatment of the full energy expansion including gradient terms and strains, together with the analysis of the domain texture, will be given in another paper.

5 Conclusion

The change of structure occurring in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ between the paraelectric and ferroelectric phases has been determined accurately. It appears that the displacements are of the same nature as those taking place in the isomorphous compound $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. The comparative study of the PE and FE structures evidences the key-role of the stereoactivity of the Sn^{2+} lone pair in the origin of the structural instability. The ferroelectricity of these materials is connected mainly with atomic displacements lying in the z -direction. Nevertheless there exists a small component of polar displacements in the perpendicular direction with a different temperature variation, as can be obtained from theory. Further studies are necessary to check this point. The present experimental results are also consistent with a mainly displacive nature of the transition since attempts to refine the paraelectric structure with two sites occupancy close to each other did not give better results. Nevertheless since the displacements connected with ferroelectricity lie within the ellipsoid of thermal motion in the paraelectric phase, a slight order-disorder character in the close neighbourhood of the transition point cannot be completely excluded from the structure data.

The authors thank A.P. Levanyuk for useful exchanges concerning the phenomenological theory.

References

1. Yu.M. Vysochanskii, V.Yu. Slivka, *Sov. Phys. Usp.* **35**, 123 (1992).
2. Yu.M. Vysochanskii, M.M. Maior, V.M. Rizak, V.Yu. Slivka, M.M. Khoma, *Sov. Phys. JETP* **68**, 782 (1989).
3. T.K. Barsamian, S.S. Khasanov, V.Sh. Shekhtman, Yu.M. Vysochanskii, V.Yu. Slivka, *Sov. Phys. Solid State* **27**, 2003 (1986).
4. T.K. Barsamian, S.S. Khasanov, V.Sh. Shekhtman, *Ferroelectrics* **138**, 63 (1993).
5. Yu.M. Vysochanskii, V.Yu. Slivka, A.P. Buturlakin, M.I. Gurzan, D.V. Chepur, *Sov. Phys. Solid State* **20**, 49 (1978).
6. S.W.H. Eijt, R. Currat, J.E. Lorenzo, S. Katano, P. Saint-Grégoire, B. Hennion, Yu.M. Vysochanskii, *Ferroelectrics* **202**, 121 (1997).
7. A.I. Ritus, N.S. Roslik, Yu.M. Vysochanskii, A.A. Grabar, V.Yu. Slivka, *Sov. Phys. Solid State* **27**, 1337 (1985).
8. G. Dittmar, H. Scheaffer, *Z. Naturforsch.* **29**, 312 (1974); C.D. Carpentier, R. Nitsche, *Mat. Res. Bull.* **9**, 401 (1974).
9. F. Scott, M. Pressprich, R.D. Villert, D.A. Cleary, *J. Solid State Chem.* **96**, 294 (1992).
10. Yu.V. Voroshilov, M.V. Potorii, L.A. Sejkovskaja, A.V. Yatsenko, I.P. Prits, *Sov. Phys. Crystallogr.* **33**, 761 (1988).
11. R. Israël, R. de Gelder, J.M. Smits, P.T. Beurskens, S.W. Eijt, Th. Rasing, H. van Kempen, M.M. Maior, S.F. Motrija, *Zeitschrift für Kristallographie* **213**, 34 (1998).
12. Yu.M. Vysochanskii, V.Yu. Slivka, Yu.V. Voroshilov, M.I. Gurzan, D.V. Chepur, *Sov. Phys. Solid State* **21**, 1382 (1979).
13. C.D. Carpentier, R. Nitsche, *Mat. Res. Bull.* **9**, 401 (1974).
14. A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Matthews, *Acta Cryst. A* **24**, 351 (1968).
15. D.T. Cromer, D. Liberman, *International Tables for X-Ray Crystallography* (Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974), Vol. 4.
16. G.M. Sheldrick, SHELXL96. Program for the refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany (1996).
17. M.N. Burnett, C.K. Johnson, ORTEP III. Report ORNL 6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1996).
18. E.J. Banda, R.A. Craven, R.D. Parks, P.M. Horn, M. Blume, *Solid State Commun.* **17**, 11 (1975).
19. W. Kleemann, F.J. Schäfer, J. Nouet, *J. Phys. C* **14**, 4447 (1981) and references therein.
20. J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Astrom, *J. Solid State Chem.* **3**, 142 (1975).
21. J. Galy, R. Enjalbert, *J. Solid State Chem.* **44**, 1 (1982).

RESUME

Les matériaux ferroélectriques font l'objet de recherche dans divers laboratoires pour les modifications de structure lors des transitions de phase, les propriétés diélectriques et électro-optiques inhabituelles qu'ils présentent.

Au plan des applications, rappelons l'utilisation de la piézoélectricité pour la production d'ultrasons dans les générateurs.

BaTiO₃ présente selon l'intervalle de température, une succession de transitions de phases ferroélectriques displacives que nous retrouvons par la théorie des groupes ; la symétrie est brisée avec le paramètre d'ordre qui n'est pas nul dans le sous-groupe.

Deux méthodes sont utilisées, la première basée sur le déplacement de Ti dans l'octaèdre TiO₆ de symétrie O_h auquel est associée la représentation Γ_N et la seconde avec la représentation T_{1U} ; associée à la polarisation spontanée \vec{P}_s , caractérisant l'état ferroélectrique. Le cas de O_h \rightarrow C_{3V} est discuté.

Le coefficient de Goldsmidt trouvé supérieur à 1, permet ainsi un grand espace pour le déplacement du titane dans l'octaèdre des oxygènes.

C'est ainsi que la structure Pévostite subit des déformations.

Nous montrons dans une étude plus générale que celles-ci font partie des vibrations de TiO₆ données par Chanussot.

Les mesures de thermocourants et de constante diélectrique au travers de la transition para-ferroélectrique vers 120°C pour le cristal pur, révèlent une influence de la nature des cristaux (Remeika ou triés), du dopant (Fe et Cu) et du pourcentage.

Dans la seconde partie, la structure de Sn₂P₂Se₆ est déterminée dans les phases paraélectrique et ferroélectrique en montrant les modifications des paramètres de la maille en fonction de la température.

Si une phase incommensurable est attendue, il n'a pas été possible de visualiser les taches satellites en diffraction. Néanmoins un effet invar apparaît entre les deux transitions qui ont lieu à 192°K et 218°K.

Ceci est le point de départ d'une étude systématique du Phosphosélénium d'Etain.

RESUME

Les matériaux ferroélectriques font l'objet de recherche dans divers laboratoires pour les modifications de structure lors des transitions de phase, les propriétés diélectriques et électro-optiques inhabituelles qu'ils présentent.

Au plan des applications, rappelons l'utilisation de la piézoélectricité pour la production d'ultrasons dans les générateurs.

BaTiO₃ présente selon l'intervalle de température, une succession de transitions de phases ferroélectriques displacives que nous retrouvons par la théorie des groupes ; la symétrie est brisée avec le paramètre d'ordre qui n'est pas nul dans le sous-groupe.

Deux méthodes sont utilisées, la première basée sur le déplacement de Ti dans l'octaèdre TiO₆ de symétrie O_h auquel est associée la représentation I_N et la seconde avec la représentation T_{1U}, associée à la polarisation spontanée \vec{P} , caractérisant l'état ferroélectrique. Le cas de O_h → C_{3v} est discuté.

Le coefficient de Goldsmidt trouvé supérieur à 1, permet ainsi un grand espace pour le déplacement du titane dans l'octaèdre des oxygènes.

C'est ainsi que la structure Pévskite subit des déformations.

Nous montrons dans une étude plus générale que celles-ci font partie des vibrations de TiO₆ données par Chanussot.

Les mesures de thermocourants et de constante diélectrique au travers de la transition para-ferroélectrique vers 120°C pour le cristal pur, révèlent une influence de la nature des cristaux (Remeika ou triés), du dopant (Fe et Cu) et du pourcentage.

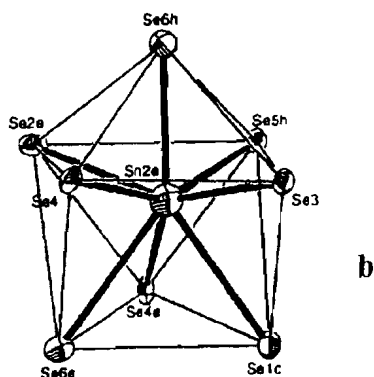
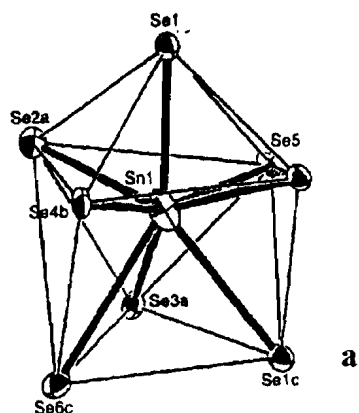
Dans la seconde partie, la structure de Sn₂P₂Se₆ est déterminée dans les phases paraélectrique et ferroélectrique en montrant les modifications des paramètres de la maille en fonction de la température.

Si une phase incommensurable est attendue, il n'a pas été possible de visualiser les taches satellites en diffraction. Néanmoins un effet invar apparaît entre les deux transitions qui ont lieu à 192°K et 218°K.

Ceci est le point de départ d'une étude systématique du Phosphosélénium d'Etain.

Figure 42

Liaisons des atomes Sn (P.F)



Si en phase ferroélectrique (P.F), $P_1 - \text{Se} = 2,188 \text{ \AA}$ et $P_2 - \text{Se} = 2,187 \text{ \AA}$ sont très voisins de $P - \text{Se}$ en phase paraélectrique ($P_2 - \text{Se} = 2,187 \text{ \AA}$), il y a une augmentation significative du maximum d'écart de ces valeurs moyennes, c'est à dire $0,04 \text{ \AA}$, ce qui signifie dix fois celle obtenue à la température ambiante (voir annexe P2) (57).

La différence la plus frappante apparaît dans l'environnement de Sn.

Les ellipsoïdes thermiques des Sn et Se diminuent considérablement ; Sn₁ et Sn₂ sont de nouveau dans des prismes trigonaux mais sur le schéma on peut voir une face $[\text{SnSe}_5]$, les cinq (5) séléniums formant une pyramide carrée avec l'étain situé à l'extérieur (figure 42 ci-contre).

Les liaisons Sn - Se sont comprises entre $2,897 \text{ \AA}$ et $3,137 \text{ \AA}$. Les distances de Sn₁ et Sn₂ à la base de la pyramide sont quasi identiques, soit respectivement $0,70 \text{ \AA}$ et $0,74 \text{ \AA}$.

Les « lone pairs » sont situées autour du barycentre du prisme trigonal bicappé qui est à $0,28 \text{ \AA}$ et $0,40 \text{ \AA}$ de Sn₁ et Sn₂ ; ceci montre leur très grande stéréo activité

Celle-ci était cachée à la température ambiante par une intense vibration thermique des atomes d'étain, permettant une attraction directe entre Sn et les Se du polyèdre.