

50376
1994
19

N° d'ordre : 1271

50376
1994
19

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

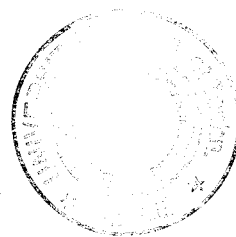
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Isabelle NOIRET



**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES PHASES MODULEES
DANS K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 et PbO**

Soutenu le 28 janvier 1994 devant la Commission d'Examen

Président : J. LEFEBVRE, Professeur, USTL Lille I
Rapporteur : A. JANNER, Professeur, Université de Nimègue, Pays-Bas
Rapporteur : H. CAILLEAU, Professeur, Université de Rennes I
Examineurs : R. ALMAIRAC, Chargé de Recherches CNRS, USTL Montpellier
M. MORE, Professeur, USTL Lille I
A. HEDOUX, Maître de Conférences, USTL Lille I

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'U.F.R. de Physique de Lille, dans le laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, unité associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur Jacques LEFEBVRE. Pour ses encouragements bienveillants et la spontanéité avec laquelle il m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury, je suis heureuse de lui exprimer à travers ces quelques lignes mon amicale reconnaissance.

Ce travail a été dirigé par Monsieur Alain HEDOUX, Maître de Conférences, qui m'a guidé avec patience et gentillesse. Il a toujours été disponible et j'ai beaucoup bénéficié de sa connaissance scientifique. Qu'il en soit très vivement remercié.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma chaleureuse gratitude à Monsieur le Professeur Aloysio JANNER pour la bienveillance constructive avec laquelle il a examiné ce travail. Pour l'intérêt qu'il y a porté et les conseils avisés qu'il m'a prodigués pour le valoriser, je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur Hervé CAILLEAU qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être juge de cette thèse, de l'examiner en détail et d'y apporter de fructueuses critiques. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur Robert ALMAIRAC, Chargé de Recherches à l'Université de Montpellier et Monsieur Marcel MORE, Professeur à l'Université de Lille I, ont accepté de faire partie de mon jury. Je tiens sincèrement à les remercier.

Je suis très redevable également à Yannick GUINET, Maître de Conférences, qui m'a conseillé efficacement lors de la conduite de ces expériences. Pour son aide constante et ses encouragements, je lui adresse mes plus sincères et amicaux remerciements.

Mademoiselle Florence DANEDE, Ingénieur d'Etudes, et Gérard ODOU, Ingénieur de Recherches C.N.R.S., grâce à leurs précieuses informations, m'ont permis de décrire avec précision la méthode employée pour aboutir à la formation des monocristaux. Un nouveau dispositif d'étude à basse température a été mis au point sur le spectromètre Raman par Gérard ODOU et m'a permis d'effectuer des expériences jusqu'à 15 K. Pour leurs qualités et leur constante bonne humeur, je les remercie vivement.

J'adresse mes félicitations à Mademoiselle Sandrine DESCHAMPS pour la qualité de son travail de dactylographie ainsi qu'à Mademoiselle Sylvie BLUISINE pour l'aide précieuse qu'elle a apportée. Je tiens amicalement à les remercier pour la gentillesse et la disponibilité dont elles ont toujours fait preuve.

Je ne saurais oublier le travail efficace effectué par Messieurs FAUQUEMBERGUE, GUILLAUMOT et GHESTEM pour la photocopie et la confection de ce mémoire. Je leur adresse également tous mes remerciements.

Les membres de ma famille ainsi que tous mes amis m'ont été d'un soutien moral inestimable durant toutes mes études. Je tiens à les remercier eux aussi de tout mon cœur.

Il serait trop long de citer tous ceux qui m'ont fait le plaisir de s'intéresser de près ou de loin à la réussite de cette thèse. Mais je sais qu'ils se reconnaîtront et c'est à eux aussi que vont mes derniers remerciements.

*A toute ma famille,
A ceux que j'aime.*

*The subject says "I see first lots of things
which dance ... then everything becomes
gradually connected".*

Jim MORRISON, The Lords.

*Il faut tout de même voir qu'il y a des ordres
apparents qui sont les pires désordres.*

Charles PEGUY, Notre Jeunesse.

La matière demeure et la forme se perd.

Pierre de RONSARD, Elegies.

Sommaire

Chapitre I

Etude des composés A_2BX_4

<u>I - 1 - Les modèles</u>	3
I-1-1 - <u>Potentiel modèle à une dimension</u>	3
I-1-2 - <u>Relation avec les transitions de phase</u>	5
I-1-3 - <u>Le modèle EXAFI</u>	5
<u>I - 2 - La famille des A_2BX_4</u>	7
I-2-1 - <u>Présentation</u>	7
I-2-2 - <u>Les deux groupes principaux de la famille A_2BX_4</u>	7
I-2-3 - <u>Diagrammes de phase</u>	8
I-2-4 - <u>Mécanismes de transition</u>	10
I-2-5 - <u>Influence des défauts sur les transitions de phase</u>	11
<u>I - 3 - Etude structurale</u>	13
I-3-1 - <u>Formalisme quadri-dimensionnel</u>	13
I-3-2 - <u>Détermination du super groupe d'espace pour les composés Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4</u>	17
I-3-2-1 - Phase modulée incommensurable	18
I-3-2-2 - Phase modulée commensurable	19
I-3-3- <u>Description de la phase incommensurable et commensurable pour les composés A_2ZnCl_4</u>	20
I-3-3-1 - Phase modulée incommensurable	20
I-3-3-2 - Phase modulée commensurable	22
<u>I - 4 - Etude dynamique</u>	23
I-4-1 - <u>Mécanisme de transitions de phase pour les composés A_2ZnX_4</u>	23
I-4-2 - <u>Excitations des phases incommensurables pour une transition displacive</u>	24
I-4-3 - <u>Modes supplémentaires</u>	30
<u>I - 5 - Mesures thermiques</u>	32

<u>Références bibliographiques</u>	36
--	----

Chapitre II Symétrie des modes de vibration

<u>II - 1 - Symétrie dans la phase normale</u>	41
II-1-1 - <u>Dénombrement et symétrie des vibrations des modes externes</u>	41
II-1-1-1 - Etude des modes externes de translation	42
II-1-1-2 - Etude des modes externes de rotation	43
II-1-1-3 - Résultats	43
II-1-2 - <u>Symétrie des vecteurs propres des modes externes</u>	43
II-1-2-1 - Modes externes de translation	44
II-1-2-2 - Modes externes de rotation	46
II-1-3 - <u>Etude des modes internes</u>	47
II-1-3-1 - les modes de translation	48
II-1-3-2 - les modes de rotation	48
II-1-3-3 - les modes internes	48
II-1-3-4 - Résumé	49
II-1-4 - <u>Diagramme de corrélation</u>	50
<u>II - 2 - Symétrie dans la phase incommensurable</u>	51
II-2-1 - <u>Etude des modes externes</u>	51
II-2-1-1 - Pour $\ell = 0$	52
II-2-1-2 - Pour $\ell \neq 0$	53
II-2-2 - <u>Etude des modes internes</u>	53
II-2-2-1 - Pour $\ell = 0$	54
II-2-2-2 - Pour $\ell \neq 0$	54
<u>II - 3 - Symétrie dans la phase commensurable</u>	55
II-3-1 - <u>Dénombrement des modes externes</u>	55

II-3-1-1 - Modes externes de translation	56
II-3-1-2 - Modes externes de rotation	56
II-3-1-3 - Résultats	56
II-3-2 - <u>Etude des modes internes</u>	57
<u>Références bibliographiques</u>	58

Chapitre III Techniques Expérimentales

<u>III - 1 - Obtention des monocristaux</u>	61
III-1-1 - <u>K₂ZnCl₄ et Rb₂ZnCl₄</u>	61
III-1-2 - <u>PbO</u>	64
<u>III - 2 - Diffusion Raman</u>	65
III-2-1- <u>Théorie de la diffusion Raman</u>	65
III-2-1-1 - Théorie classique	65
III-2-1-2 - Théorie semi-quantique	68
III-2-1-3 - Symétries actives	70
III-2-2- <u>Le spectromètre Raman</u>	71
III-2-2-1 - Géométrie de diffusion	72
III-2-2-1-1 - K ₂ ZnCl ₄ et Rb ₂ ZnCl ₄	72
III-2-2-1-2 - PbO pur et PbO dopé en TiO ₂	73
III-2-2-2 - Acquisition des données et traitement des données	73
III-2-2-3 - Lissage des spectres	74
III-2-3 - <u>Environnement échantillon</u>	74
III-2-3-1 - Description	75
III-2-3-2 - Principe de fonctionnement	75
<u>III - 3 - Analyse enthalpique différentielle</u>	78
III-3-1 - <u>Méthodes calorimétriques</u>	78
III-3-1-1 - Analyse Thermique Différentielle	78
III-3-1-2 - Analyse Enthalpique Différentielle	79

III-3-2 - Dispositif expérimental	80
III-3-2-1- Description et caractéristiques	80
III-3-2-1-1- La partie DSC 7	80
III-3-2-1-2- La partie TAC 7/3	82
III-3-2-1-3- L'ordinateur 3700 Data Station et l'enregistreur graphique	82

III-3-2-2 - Préparation des échantillons	82
---	----

<u>Références bibliographiques</u>	83
---	----

Chapitre IV

Etude du tétrachlorozincate de rubidium

<u>IV - 1 - Présentation</u>	86
---	----

<u>IV - 2 - Motivation de l'étude</u>	87
--	----

<u>IV - 3 - Rappels bibliographiques</u>	87
---	----

<u>IV - 4 - Résultats expérimentaux</u>	90
--	----

IV-4-1 - <u>Conditions expérimentales</u>	90
IV-4-1-1 - Histoire thermique de l'échantillon	90
IV-4-1-2 - Géométrie de diffusion	90
IV-4-1-3 - Expérience préliminaire	91

IV-4-2 - <u>Présentation et analyse des spectres expérimentaux</u>	91
IV-4-2-1 - Phase normale	92
IV-4-2-2 - Phase incommensurable	93
IV-4-2-3 - Phase commensurable	98
IV-4-2-4 - Phases basse température	100

<u>IV - 5 - Interprétation</u>	102
---	-----

IV-5-1 - <u>Phase normale</u>	102
IV-5-2 - <u>Phase incommensurable et commensurable</u>	102
IV-5-3 - <u>Etude à plus basse température</u>	104

<u>Références bibliographiques</u>	108
--	-----

Chapitre V

Etude du tétrachlorozincate de potassium

<u>V - 1 - Etude des modes d'allongement des liaisons Zn - Cl dans K_2ZnCl_4</u>	115
---	-----

V-1-1 - <u>Conditions expérimentales</u>	115
--	-----

V-1-1-1 - Histoire thermique de l'échantillon	115
---	-----

V-1-1-2 - Importance du traitement thermique	116
--	-----

V-1-1-3 - Géométrie de diffusion	116
--	-----

V-1-2 - <u>Modes d'allongement dans les phases normale, incommensurable et commensurable</u>	117
--	-----

V-1-2-1 - Phase Normale : $T > 553$ K	117
---	-----

V-1-2-2 - Phase incommensurable : 403 K $< T < 553$ K	121
---	-----

V-1-2-2-1 - Symétrie A_g	121
----------------------------------	-----

V-1-2-2-2 - Symétries B_{1g} et B_{3g}	124
--	-----

V-1-2-3 - Phase commensurable : $T < 403$ K	127
---	-----

V-1-2-3-1 - Symétrie A_1	127
----------------------------------	-----

V-1-2-3-2 - Symétrie B_1	129
----------------------------------	-----

V-1-2-3-3 - Symétrie A_2	129
----------------------------------	-----

V-1-3 - <u>Interprétations</u>	130
--------------------------------------	-----

V-1-3-1 - Désordre dans la phase normale de K_2ZnCl_4	130
---	-----

V-1-3-2 - Phases incommensurable et commensurable	131
---	-----

V-1-4 - <u>Modes d'allongement dans le domaine des basses températures (300 K-15 K)</u>	132
---	-----

V-1-4-1 - Mise en évidence d'une transformation de phase cinétique vers 250 K	133
---	-----

V-1-4-2 - Résultats complémentaires en diffusion Raman	135
--	-----

V-1-4-3 - Mesure de chaleur spécifique de 300 K à 120 K	138
---	-----

V-1-4-4 - Analyse des spectres par diffusion Raman de 120 K à 15 K	141
--	-----

<u>Références bibliographiques</u>	159
--	-----

Chapitre VI
Etude comparative des deux composés Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4

<u>VI - 1 - Modes d'allongement Zn - Cl dans les phases normale, incommensurable et commensurable</u>	163
VI-1-1 - <u>Phase normale</u>	165
VI-1-2 - <u>Phase incommensurable</u>	167
VI-1-3 - <u>Phase commensurable</u>	169
<u>VI - 2 - Etude comparative des phases normale, incommensurable et commensurable par A.E.D.</u>	171
<u>VI - 3 - Etude comparative de la séquence de transition de phase basse température $T < T_L$</u>	177
<u>Références bibliographiques</u>	179

Chapitre VII
Interprétation microscopique

<u>VII - 1 - Introduction</u>	182
<u>VII - 2 - Les effets de volume</u>	182
VII-2-1 - <u>Le modèle</u>	183
VII-2-2 - <u>Interprétation de la présence d'une phase incommensurable dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4</u>	184
VII-2-3 - <u>Interprétation du désordre dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4</u>	185
<u>VII - 3 - Mécanisme microscopique des transitions de phase dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4</u>	189
<u>VII - 4 - Généralisation du modèle aux composés A_2BX_4</u>	191
<u>VII - 5 - Conclusion</u>	196
<u>Références bibliographiques</u>	198

Chapitre VIII Etude du monoxyde de plomb

<u>VIII - 1 - Présentation structurale des composés PbO pur et dopé au dioxyde de titane</u>	202
VIII-1-1 - <u>Rappels structuraux de PbO - α</u>	202
VIII-1-2 - <u>Rappels structuraux de PbO - α'</u>	204
<u>VIII - 2 - Etude par théorie des groupes de PbO - α</u>	206
VIII-2-1 - <u>Représentations irréductibles</u>	206
VIII-2-2 - <u>Détermination des vecteurs propres</u>	207
<u>VIII - 3 - Etude de la dynamique de PbO par diffusion Raman</u>	210
VIII-3-1 - <u>Conditions expérimentales</u>	210
VIII-3-2 - <u>Analyse des modes de vibration dans PbO pur</u>	210
VIII-3-2-1 - <u>Présentation des résultats obtenus dans PbO pur entre 300 K et 105 K</u>	210
VIII-3-2-2 - <u>Etude des modes de vibration de PbO pur réalisée par diffusion Raman entre 300 K et 15 K</u>	211
<u>VIII - 4 - Etude de la dynamique de PbO dopé en TiO₂ par diffusion Raman</u>	216
<u>VIII - 5 - Interprétation</u>	220
<u>Références bibliographiques</u>	225

Introduction

*Au fond de la nature pousse une végétation obscure ;
dans la nuit de la matière fleurissent des heures noires.*

Gaston BACHELARD, L'eau et les rêves

Les phases modulées sont caractérisables par l'observation de réflexions supplémentaires, nommées satellites, dans le diagramme de diffraction. Ces satellites sont situés de part et d'autre des réflexions principales qui caractérisent la position des atomes dans la structure moyenne. Souvent, la structure moyenne de la phase incommensurable possède la même symétrie que la phase normale haute température. Les écarts de position peuvent alors être décrits par des fonctions de modulation. La variation avec la température des caractéristiques de ces fonctions correspond à des transitions de phase qui mènent à une phase modulée commensurable ou incommensurable par rapport à la structure moyenne.

Nous utiliserons les termes "normale" pour parler d'une structure non modulée, puis "commensurable" ou "incommensurable" pour distinguer une structure modulée commensurable ou incommensurable.

Au-dessous de la température de transition de phase Normale - Incommensurable, notée T_L , lorsque les satellites d'intensités faibles sont décelés, la modulation peut être représentée par une sinusoïde. Son amplitude croît lorsque la température décroît, ce qui correspond à une amplification des écarts des atomes par rapport à leur position moyenne.

Lorsque le rapport entre les périodicités du réseau de base et celles des ondes de la modulation est irrationnel, la phase est dite incommensurable. Il n'y a pas deux atomes qui sont déplacés exactement de la même distance par rapport à leur position dans la phase moyenne. Il est alors impossible de trouver une période de translation. Néanmoins, la structure est parfaitement ordonnée puisque la connaissance de la périodicité du réseau et de la longueur d'onde de la modulation détermine la position de tous les atomes. L'incommensurabilité peut affecter trois, deux ou, comme ce sera le cas pour tous les composés étudiés ici, une seule dimension de l'espace.

Lorsque la température diminue, deux types de comportement peuvent être distingués. Ou bien la longueur d'onde de la modulation est indépendante de la température et de ce fait la phase incommensurable reste stable jusqu'aux plus basses températures : c'est le cas du biphényle, du tétrabromate de thorium ou du monoxyde de plomb. Ou bien la longueur d'onde de la modulation varie avec la température. Dans ce cas, très souvent, le rapport de périodicités du réseau et de la modulation tend vers une valeur rationnelle, atteinte à la température d'ancrage T_L correspondant à la température de transition de phase Incommensurable - Commensurable. La périodicité de la modulation, ancrée au réseau, est alors commensurable avec celle du réseau de base. Le cristal forme ainsi une surstructure par rapport à la phase non modulée normale. A l'approche de T_L , la modulation

prend une forme dite carrée, ce qui correspond à la création de domaines dans lesquels la modulation devient commensurable. Ces domaines sont séparés par des zones appelées discommensurations, ou solitons, où la modulation reste incommensurable. Les solitons peuvent subsister au-dessous de T_L . De telles séquences de transitions de phase modulée sont observées en particulier dans la famille des composés A_2BX_4 .

C'est dans ce cadre général que s'inscrivent les études présentées dans cette thèse. Elles ont été réalisées en poursuivant deux objectifs : en premier lieu, étudier les séquences de transitions de phase modulée d'un point de vue dynamique afin, en particulier, de déterminer les paramètres qui influent sur la stabilité de la modulation ; en second lieu, comprendre les processus de transitions ou transformations de phase modulée et étudier la nature de ces transitions.

Les composés sur lesquels le travail a été réalisé sont, d'une part, le monoxyde de plomb PbO dont la modulation est indépendante de la température (comportement du premier type) et, d'autre part, les tétrachlorozincates de rubidium (Rb_2ZnCl_4) et de potassium (K_2ZnCl_4) dont la modulation varie avec la température (comportement du second type).

Essentiellement deux outils expérimentaux ont été utilisés. Il s'agit de la spectrométrie Raman et de l'Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D.). Ces deux techniques se sont avérées parfaitement adaptées à l'étude de phénomènes à la fois très faibles et très fins. De plus, la nature différente des évolutions thermiques appliquées aux échantillons étudiés, à savoir pas à pas pour la diffusion Raman et en régime de balayage continu pour l'A.E.D., amène des renseignements importants et complémentaires sur les mécanismes de transitions de phase.

Le plan de ce mémoire s'articule de la manière suivante.

Le premier chapitre est un chapitre de présentation générale surtout destiné à introduire les données de base nécessaires pour la suite du travail. On y trouve en particulier une brève synthèse des principaux modèles uni-dimensionnels qui permettent d'expliquer l'existence des phases modulées. L'un deux, le modèle EXAFII est utilisé pour justifier la différenciation des composés A_2BX_4 en sous-familles, un autre, le modèle d'Aubry, pour décrire le mécanisme général des transitions de phase. L'influence des défauts sur ces transitions est brièvement évoquée. Le chapitre contient également des rappels structuraux concernant le

super-groupe d'espace et la description des phases modulées de K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 ainsi que diverses données relatives à la dynamique des transitions de phase correspondantes.

L'application de la théorie des groupes aux différentes phases de K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 fait l'objet du second chapitre. L'utilisation d'un formalisme adapté (tri ou quadri-dimensionnel) permet en particulier de dénombrer les modes de vibration externes ou internes dans les phases normale, incommensurable et commensurable de ces composés.

Le troisième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées dans notre laboratoire pour mener à bien ce travail : la spectrométrie Raman et l'analyse enthalpique différentielle.

Le quatrième chapitre détaille, phase par phase, l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus par diffusion Raman sur Rb_2ZnCl_4 . Leur analyse conduit à la mise en évidence des transitions de phase caractérisées par la modification des propriétés des modes de vibration et (ou) par l'apparition de modes supplémentaires. Une nouvelle transition de phase à 50 K a en particulier été observée lors de l'étude des modes internes. En outre, l'attribution de ces modes internes dans la phase normale révèle la présence d'un désordre orientationnel précurseur de la phase incommensurable.

Le cinquième chapitre est sans doute celui qui contient le plus de résultats expérimentaux originaux. Il traite des séquences de transitions de phase de K_2ZnCl_4 et inclut en particulier les premières études par diffusion Raman sur les modes internes de ce composé. Des résultats nouveaux et importants ont été obtenus dont certains ont été confirmés par calorimétrie adiabatique et analyse enthalpique différentielle. Les résultats les plus marquants concernent, là encore, les propriétés des modes internes aux basses températures sans oublier la mise en évidence d'un désordre particulièrement important dans la phase normale et plus marqué que dans Rb_2ZnCl_4 .

L'étude comparative des propriétés dynamiques de Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 constitue la trame d'un sixième chapitre destiné à mettre en évidence l'intérêt fondamental d'avoir mené l'étude simultanée de ces deux composés. Bien qu'isostructuraux, ceux-ci présentent en effet des différences qui vont bien au-delà de la simple nuance.

Le septième chapitre a pour objectif d'interpréter au niveau microscopique les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Nous montrerons que le blocage des ions ZnCl_4^{2-} dans le sous-réseau alcalin détermine la présence des instabilités qui engendrent l'existence des phases incommensurables observées. Ce modèle mettant en relief le rôle des effets de volume sera étendu avec succès à toute une classe de composés A_2BX_4 . Le mécanisme lui-même des transitions de phase sera interprété dans le cadre du concept de symétrie latente hexagonale.

Le huitième et dernier chapitre de la thèse se singularise des précédents : il est consacré à l'étude d'un composé d'un type tout à fait différent, le monoxyde de plomb, pur ou dopé au dioxyde de titane. Le travail présenté a été effectué dans le cadre général d'une opération menée conjointement avec l'Ecole Centrale de Paris et au sein de laquelle nous sommes plus particulièrement chargés des études par diffusion Raman. Nos spectres mettent clairement en évidence la présence d'une transition de phase Normale - Incommensurable dans PbO pur et son absence dans le composé dopé. Ce phénomène sera interprété au moyen d'un modèle faisant appel au rôle des paires d'électrons non liés des atomes de plomb.

Enfin, une brève conclusion tentera de faire ressortir les aspects originaux qu'apporte, dans le vaste domaine de l'étude des phases modulées de la matière dense, le travail que nous allons maintenant développer.

Chapitre I

Chapitre I : Etude des composés A_2BX_4

I - 1 - Les modèles

- I-1-1 - Potentiel modèle à une dimension
- I-1-2 - Relation avec les transitions de phase
- I-1-3 - Le modèle EXAFII

I - 2 - La famille des A_2BX_4

- I-2-1 - Présentation
- I-2-2 - Les deux groupes principaux de la famille A_2BX_4
- I-2-3 - Diagrammes de phase
- I-2-4 - Mécanismes de transition
- I-2-5 - Influence des défauts sur les transitions de phase

I - 3 - Etude structurale

- I-3-1 - Formalisme quadri-dimensionnel
- I-3-2 - Détermination du super groupe d'espace pour les composés Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4
 - I-3-2-1 - Phase modulée incommensurable
 - I-3-2-2 - Phase modulée commensurable
- I-3-3 - Description de la phase incommensurable et commensurable pour les composés A_2ZnCl_4
 - I-3-3-1 - Phase modulée incommensurable
 - I-3-3-2 - Phase modulée commensurable

I - 4 - Etude dynamique

- I-4-1 - Mécanisme de transitions de phase pour les composés A_2ZnX_4
- I-4-2 - Excitations des phases incommensurables pour une transition displacive.
- I-4-3 - Modes supplémentaires

I - 5 - Mesures thermiques

Références Bibliographiques

A température suffisamment basse, de nombreux cristaux isolants présentent une phase modulée commensurable ferroélectrique, c'est à dire une structure possédant une polarisation électrique spontanée. Lorsque la température augmente, le cristal passe dans une phase paraélectrique où sa polarisation spontanée s'annule. Dans certains cas, ce passage de la phase commensurable ferroélectrique à la phase normale paraélectrique se fait par l'intermédiaire d'une phase modulée incommensurable. C'est le cas de beaucoup de matériaux de la famille A_2BX_4 qui présentent généralement une succession de phases dont l'une au moins est incommensurable et apparaît comme intermédiaire entre une phase paraélectrique (non modulée) et une phase ferroélectrique (modulée commensurable).

Afin de comprendre l'origine de l'incommensurabilité, la réalisation de l'état ferroélectrique via la phase intermédiaire incommensurable, il apparaît nécessaire de faire quelques rappels sur les modèles qui permettent d'une part, d'interpréter la réalisation de l'incommensurabilité et les transitions de phase modulée et d'autre part, de comprendre le mécanisme de transition de phase Normale - Incommensurable.

I - 1 - Les modèles

I - 1 - 1- Potentiel modèle à une dimension

Un modèle phénoménologique particulièrement simple permet de comprendre l'existence d'une polarisation spontanée. Le cristal est supposé formé de deux sous-réseaux unidimensionnels A et B.

L'un deux, A par exemple, est rigidement fixé. Dans l'autre sous-réseau, B, les ions sont mobiles, couplés harmoniquement, et se meuvent autour de leurs sites (équidistants) B_l , dans un potentiel possédant deux minima équivalents. Pour un ion B_l , ce potentiel a la forme :

$$V(u_l) = \frac{E_0}{a^4} (u_l^2 - a^2)^2$$

où u_l désigne le déplacement de l'atome l par rapport à B_l , E_0 la hauteur de la barrière de potentiel et a repère la position des minima.

L'allure de ce potentiel est donnée sur la figure I-1 pour le cas où l'on se limite aux interactions harmoniques entre plus proches voisins. L'énergie potentielle totale de la chaîne s'écrit alors [1, 2]

$$\Phi = \sum_l V_s(u_l) + \sum_l \sum_i \frac{C_i}{2} (u_l - u_{l+i})^2$$

où C_i est la constante de force liant deux atomes B ièmes voisins. Elle est également nommée constante de couplage inter-atomique.

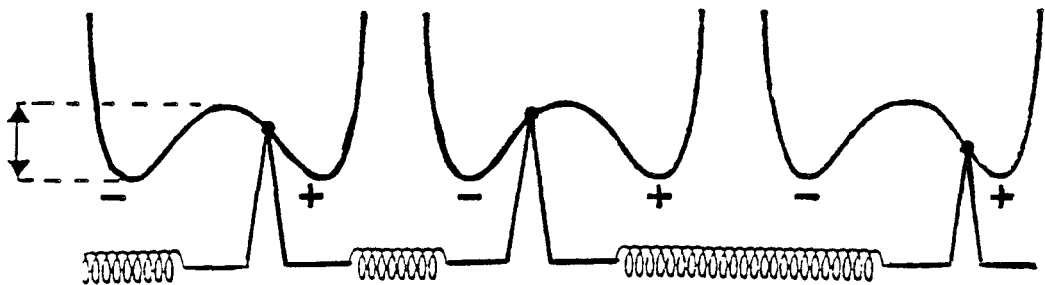


Fig. I-1 : Potentiel à double puits et interactions entre atomes premiers voisins.

En développant l'expression Φ et en émettant l'hypothèse d'une mise en ordre complète et homogène, c'est à dire $u_l^2 = u_{l+i}^2 = \langle u^2 \rangle$, on obtient ainsi le terme suivant :

$$\Phi = \sum_l V_s(u_l) + \sum_l \sum_i \frac{C_i}{2} [4 \langle u^2 \rangle - 2 u_l u_{l+i} - 2 u_l u_{l-i}]$$

$$\Phi = \sum_l V_s(u_l) + 2 \sum_l \sum_i C_i \langle u^2 \rangle - \sum_l \sum_i C_i u_l u_{l+i}$$

$$\Phi = \sum_l \tilde{V}_s(u_l) + \sum_l \sum_i C_i u_l u_{l+i}$$

où $\tilde{V}_s(u_l) = V_s(u_l) + 2 \sum_i C_i \langle u^2 \rangle$ est un potentiel local effectif relatif à la particule l .

I - 1 - 2 - Relation avec les transitions de phase

Cette expression générale de Φ recouvre diverses expressions de potentiels à une dimension qui ont été largement utilisées pour interpréter l'existence de phases incommensurables.

Lorsqu'on se limite dans l'expression Φ aux interactions harmoniques entre premiers voisins, $i = 1$, on obtient le potentiel utilisé par Aubry [3] sur lequel nous reviendrons ultérieurement. Lorsque dans l'expression Φ , on prend en compte à la fois les interactions entre premiers, seconds et troisièmes voisins, on aboutit aux modèles DIFFOUR (DIscrete Frustrated Φ^4) [4, 5, 6, 7] de Janssen et Tjon dans lesquels intervient en plus un terme anharmonique (terme d'ordre quatre avec les plus proches voisins afin de stabiliser le système).

Lorsqu'on simplifie le potentiel V_S en faisant tendre E_0 vers l'infini, restreignant ainsi les valeurs de u_1 à $-a$ et $+a$, et que l'on se limite aux interactions harmoniques entre premiers voisins, on peut exprimer Φ sous la forme d'un potentiel de Ising pour lequel les orientations de spins (+ ou -) correspondraient aux positions $-a$ et $+a$ adoptées par la particule. Si, de plus, on inclut également dans Φ les interactions entre seconds voisins, on obtient le modèle ANNNI (Axial Next Nearest Neighbour Ising) [4, 8]. Avec les troisièmes voisins, on a le modèle EXAFII (EXtended Anti Ferromagnetic Ising Interaction) que nous utiliserons ultérieurement pour donner une base théorique à la séparation en familles des composés A_2BX_4 et que nous allons donc maintenant décrire plus en détail.

I - 1 - 3 - Le modèle EXAFII

Le modèle EXAFII conçu par Yamada et Hamaya [9] constitue une extension du modèle ANNNI de Bak et Von Boehm [10]. Il utilise une expression du potentiel Φ faite d'interactions de type Ising étendues aux premiers, seconds et troisièmes voisins :

$$V = -\frac{1}{2} J_1 \sum_l \sigma_l \sigma_{l+1} - \frac{1}{2} J_2 \sum_l \sigma_l \sigma_{l+2} - \frac{1}{2} J_3 \sum_l \sigma_l \sigma_{l+3}$$

Les pseudo-spins σ_l correspondent aux deux positions d'équilibre de l'atome ou de la molécule dans le double puits : on a $\sigma = 1$ pour l'une des positions d'équilibre ($+a$ sur la figure I-1) et $\sigma = -1$ pour l'autre position d'équilibre ($-a$).

On a adopté la notation conventionnelle des constantes d'interaction du modèle d'Ising, c'est à dire J_i au lieu de $C_i a^2$ utilisé dans les expressions précédentes de Φ . Si J_i est positif, l'interaction entre les pseudo-spins affectés aux sites l et $l+i$ est de type ferromagnétique (tendant à les aligner dans le même sens) ; si J_i est négatif, elle est de type antiferromagnétique (tendant à les opposer).

Le modèle EXAFII suppose que les interactions entre premiers et seconds voisins sont de type antiferromagnétique ($J_1 < 0, J_2 < 0$) ; le signe de J_3 peut être aussi bien positif que négatif. Contrairement au modèle ANNNI, limité aux phases dont le vecteur d'onde de modulation \vec{q} est inférieur à $1/4 \vec{c}^*$, le modèle EXAFII permet de stabiliser des phases pour lesquelles \vec{q} peut atteindre la valeur $1/2 \vec{c}^*$, \vec{c}^* désignant la direction du vecteur d'onde de la modulation.

Ce modèle monoatomique est limité aux modes acoustiques. Pour y introduire phénoménologiquement l'influence des modes optiques, Hamada et Yamada ajoutent un terme supplémentaire αH_{int} couplant les pseudo-spins de leur modèle simplifié à des modes optiques inévitablement présents dans les structures réelles plus compliquées.

Pour un milieu donné (J_1, J_2, J_3, α fixés), il est alors possible, en se plaçant dans le modèle du champ moyen [9], de déterminer la configuration de spins la plus stable du système. La périodicité de cette configuration définit la modulation de la phase stable. Pour ce même milieu, on peut alors faire varier la température par l'intermédiaire du champ moyen et reconstituer la séquence de transitions de phase de ce milieu. En faisant varier les valeurs de J_1, J_2, J_3 et α , on peut ainsi décrire tous les milieux envisageables dans le cadre du modèle et on aboutit à un diagramme de phase quadri-dimensionnel ($T/J_1, J_2/J_1, J_3/J_1, \alpha$). La séquence de transitions de phase déterminée expérimentalement d'un composé réel doit alors normalement trouver place dans ce diagramme.

Il est utile d'insister sur le fait que tout diagramme de phase théorique dépend du modèle sur lequel il repose. Ainsi, le diagramme de Yamada et Hamada, obtenu dans le cadre du modèle EXAFII, dépend des hypothèses de départ, en l'occurrence des interactions de type "Ising étendu". D'autres modèles fournissent d'autres diagrammes. Ainsi, récemment, Chen et Walker [11], utilisant un modèle de type

DIFFOUR qui tenait compte des éléments de symétrie, ont publié un autre diagramme de phase qui interprète tout aussi bien les résultats expérimentaux. En tout état de cause, l'intérêt de ces diagrammes de phase sera de fournir, dans le paragraphe suivant, un moyen élégant de comprendre, au moins phénoménologiquement, l'existence de deux sous familles regroupant l'essentiel des composés de structure A_2BX_4 .

I - 2 - La famille des A_2BX_4

I - 2 - 1 - Présentation

Depuis la mise en évidence, en 1977 [12], d'une transition de phase Normale - Incommensurable dans K_2SeO_4 , de nombreuses études ont été effectuées sur des composés isostructuraux ayant pour formule chimique A_2BX_4 . De manière générale, le passage de la phase normale orthorhombique à la phase incommensurable ne s'accompagne d'aucun changement de symétrie moyen du réseau cristallin. La structure moyenne de la phase incommensurable reste orthorhombique comme dans la phase normale.

Pour l'ensemble des composés appartenant à cette famille, l'incommensurabilité est principalement interprétée par un réarrangement des atomes correspondant à une distorsion du réseau des tétraèdres BX_4 , considérés comme des entités quasiment indéformables. Cette distorsion peut être décrite essentiellement en termes de rotations des tétraèdres autour d'une direction cristallographique. Si l'incommensurabilité se décrit qualitativement de façon identique pour l'ensemble des composés A_2BX_4 , il n'en est pas de même en ce qui concerne les propriétés de stabilité de la phase incommensurable et la symétrie de la phase incommensurable. Ainsi, les composés de la famille A_2BX_4 peuvent, pour la plupart, être classés en deux groupes.

I - 2 - 2 - Les deux groupes principaux de la famille A_2BX_4

Le premier groupe comprend les composés A_2ZnX_4 où $A = K, Rb, Cs, NH_4$ et $X = Cl, Br, I$. A T_L , on observe un gel de certains mouvements existant dans la phase normale. Ceux-ci ne se figent pas de la même manière d'une maille à l'autre, et ainsi, apparaît une modulation dans l'arrangement à longue portée des tétraèdres. Ces

matériaux sont alors caractérisés par un vecteur d'onde de modulation $\vec{q}_\delta = (1/3 - \delta)\vec{c}^*$ (δ est de l'ordre de deux centièmes) dont l'amplitude augmente lorsque la température décroît. Il s'ancre à la valeur $\vec{c}^*/3$ à la température de transition de lock-in T_L sans modification importante du réseau cristallin qui reste orthorhombique comme dans la phase normale. L'étendue en température du domaine de l'incommensurabilité est relativement importante (généralement de l'ordre de 100 K). On peut inclure, dans ce groupe, les cristaux A_2CoX_4 , A_2CdX_4 , A_2HgX_4 et probablement les composés similaires connus, mais encore peu étudiés, où le zinc est remplacé par un autre métal de transition et éventuellement l'halogène X par l'oxygène.

Le deuxième groupe correspond aux composés $TMA_2 - MCl_4$ où $TMA = N(CH_3)_4$ et $M = Zn, Cu, Co, Fe, Ni$. L'amplitude du vecteur d'onde de la modulation, pour chacun des composés, diminue avec la température. La phase incommensurable s'étend sur un domaine de température beaucoup moins important que dans le cas précédent (de l'ordre d'une dizaine de degrés, voire même moins : six degrés pour $TMA_2 - CuCl_4$ [13]). Dans la phase commensurable, le vecteur d'onde peut s'ancre sur plusieurs valeurs rationnelles successives telles que $2/5$, $1/2$ mais la valeur la plus courante est $1/3$. Ces successions d'ancrage conduisent à des séquences de transitions de phase relativement compliquées pour ces composés. Pour certains d'entre eux ($TMA_2 - NiCl_4$ [14], $TMA_2 - CuCl_4$ [15]), la phase commensurable n'est plus orthorhombique mais monoclinique.

I - 2 - 3 - Diagrammes de phase

Comme l'ont suggéré Yamada et Hamaya [9], cette séparation en deux groupes peut s'expliquer en se servant de sections planes du diagramme de phase quadri-dimensionnel du modèle EXAFII décrit au paragraphe précédent.

Pour les composés du premier groupe (A_2ZnX_4), la séquence de transitions de phase rencontrée expérimentalement (dans la phase normale $q = 1$, dans la phase incommensurable q voisin de $1/3$ pour K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 , voisin de $5/17$ pour Rb_2ZnBr_4 [16], voisin de $1/4$ pour $(NH_4)_2ZnCl_4$ [17] et dans la phase commensurable $q = 1/3$) est bien décrite dans une section droite du diagramme de phase (Fig. I-2) à $J_3/J_1 = -0.1$ et $\alpha = 0$ à condition d'utiliser des trajectoires inclinées correspondant à une variation légère et graduelle des paramètres du modèle en fonction de la température.

La nature discrète d'une représentation de Ising ne peut pas produire de modulation véritablement incommensurable au sens mathématique du terme. Cependant, dans les zones hachurées, les valeurs de q sont des fractions dont la forme réduite a un dénominateur de valeur si élevée que les phases correspondantes peuvent être effectivement assimilées à des phases incommensurables.

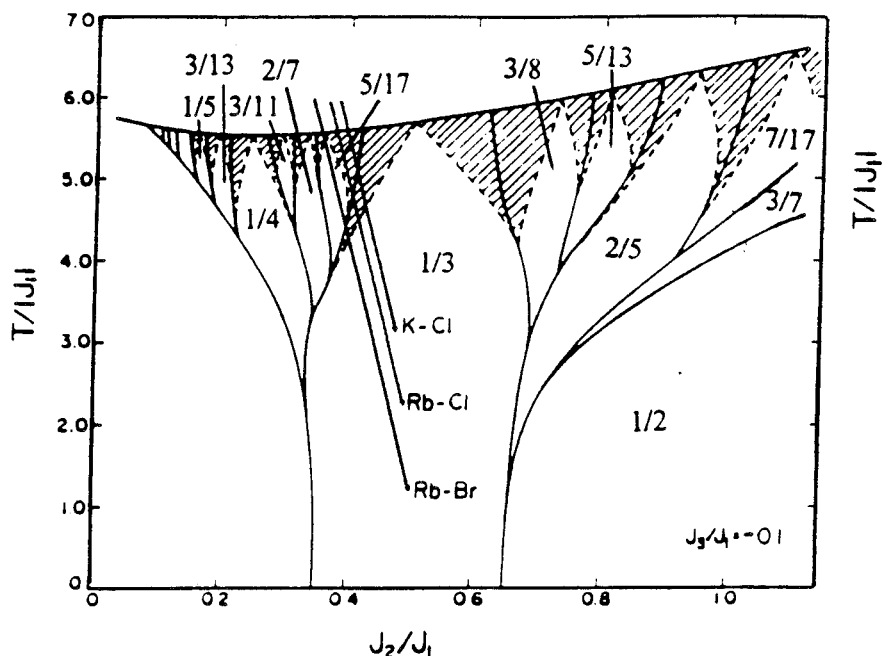


Fig. I-2 : Diagramme de phase calculé à l'aide du modèle EXAFII pour $J_3/J_1 = 0.1$ et $\alpha = 0$ correspondant aux composés A_2BX_4 du premier groupe (d'après Yamada et Hamaya [9])

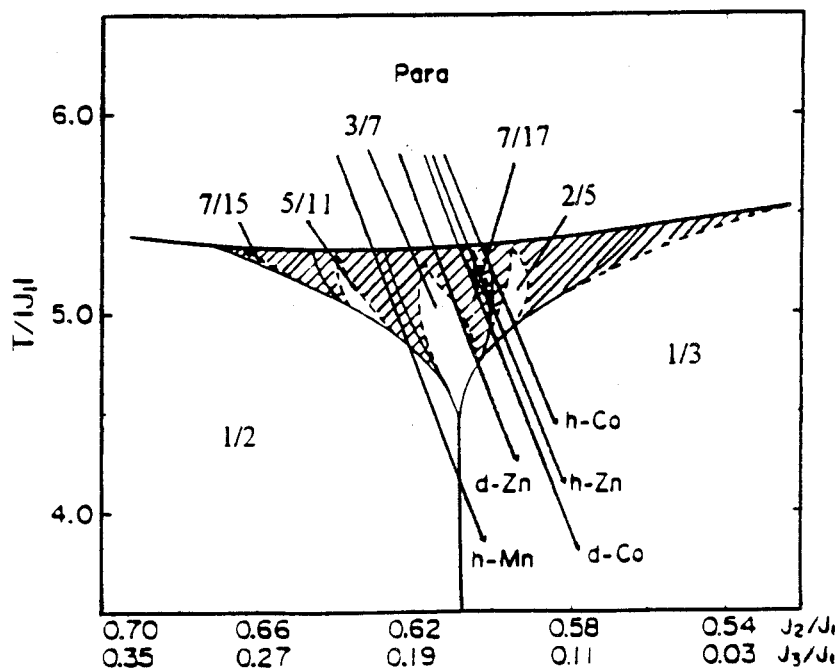


Fig. I-3 : Diagramme de phase calculé à l'aide du modèle EXAFII pour $J_3/J_1 = 2$, $J_2/J_1 = 1.05$ et $\alpha = 4.2$ correspondant aux composés A_2BX_4 du second groupe (d'après Yamada et Hamaya [9])

Pour les composés du second groupe (TMA - MCl₄), l'accord avec l'expérience ne peut être obtenu que dans une section plus difficile à identifier, située à $J_3/J_1 = 2 J_2/J_1 - 1.05$ et $\alpha = 4.2$ (Fig. I-3). Cette valeur importante de α indique un fort couplage du système de spins à un mode uniforme que cette théorie phénoménologique ne permet pas de spécifier.

I - 2 - 4 - Mécanismes de transition

De manière générale, la nature de la transition de phase Normale - Incommensurable peut constituer une autre façon de différencier les deux groupes : elle est supposée être de type displacif dans les A₂ZnX₄ et de type ordre-désordre dans les TMA - MCl₄. Cependant, nous verrons (chaps. IV et V) que ce point de vue demande à être fortement nuancé.

Une façon de définir les notions de transitions de phase displacives ou ordre-désordre est, comme l'a fait Aubry [3], d'utiliser la forme la plus simple du potentiel Φ à double puits limitée aux interactions entre plus proches voisins. A basse température, le système est dans la phase commensurable ferroélectrique. C'est une phase ordonnée en ce sens que les particules oscillent toutes dans le même puits, $u_1 = +a$ par exemple. En analysant la probabilité de position des particules 1 lorsque la température augmente, Aubry fait apparaître des situations extrêmes qui simulent le passage de la phase commensurable à la phase normale haute température.

La première situation est celle où l'énergie de couplage élastique Ca^2 est faible devant la barrière de potentiel E_0 . Lorsque la température dépasse une certaine valeur T_{O-D} assimilée à la valeur de la température de transition de phase ordre-désordre :

$$T_{O-D} = 0.844 \frac{Ca^2}{k_B} \text{ où } k_B \text{ est la constante de Boltzmann}$$

au-dessus de laquelle les particules peuvent changer de puits, l'énergie de couplage est insuffisante pour établir l'ordre à courte portée. La phase est désordonnée, chaque atome sautant d'un puits de potentiel à l'autre. Entre deux sauts, la particule oscille dans l'un des deux puits et les atomes sont répartis dans chaque puits au hasard, de manière équiprobable, ce qui assure l'absence de polarisation spontanée.

L'autre situation extrême est celle où la barrière de potentiel est faible devant l'énergie de couplage. La transition est alors dite displacive. Lorsque la température dépasse la valeur :

$$T_d = 0.4 \frac{\sqrt{Ca^2 E_0}}{k_B}$$

la probabilité de position de la particule évolue progressivement vers la position d'équilibre $u_1 = 0$. La phase haute température résultante est une phase parfaitement ordonnée et sans polarisation spontanée où les particules oscillent autour des sites B_1 équidistants des sites A voisins.

I - 2 - 5 - Influence des défauts sur les transitions de phase

Dans les études expérimentales menées sur les composés A_2BX_4 , les défauts ont une grande influence sur les séquences et les températures de transitions de phase. Ces défauts peuvent être d'origine extrinsèque, c'est à dire créés par des perturbations extérieures, ou d'origine intrinsèque, c'est à dire introduits au cours de la croissance même du cristal.

Les défauts que produit le rayonnement utilisé lors des expériences sont typiquement d'origine extrinsèque. Il a été montré que l'irradiation X des composés du deuxième groupe produit un effet d'ancrage de la modulation qui se répercute sur leurs séquences de transitions de phase [18]. Cet effet est difficilement contrôlable et rend très délicate la comparaison des résultats provenant d'expériences différentes (diffraction X, diffusion Raman ...). De plus, l'exposition à un rayonnement très énergétique (Synchrotron, Microscopie électronique haute résolution ...) endommage très rapidement l'échantillon. Malgré la difficulté de prendre en compte l'effet de l'irradiation X, il semble que les défauts liés à ce phénomène tendent à stabiliser la période de la modulation par l'intermédiaire d'un ancrage de la phase sur les défauts.

La présence d'impuretés chimiques, de dislocations, de germes, de macles ... dans les cristaux constitue un type de défauts intrinsèques inhérent à la qualité cristalline de l'échantillon. Pour étudier, par exemple, le rôle des impuretés chimiques, diverses expériences ont été menées sur des cristaux mixtes $(Rb_{1-x} K_x)_2 ZnCl_4$ [19, 20]. Ces études ont montré qu'au plus le taux x est élevé, au plus la température de transition de phase Normale - Incommensurable augmente.

En même temps, le pic de la permittivité, à T_I , diminue rapidement et l'hystérésis thermique devient de plus en plus marqué. Pour un taux x compris entre 0.1 et 0.9, la phase incommensurable ne s'ancre plus, même à très basse température : les discommensurations, bloquées par des barrières de potentiel liées à la présence des impuretés, ne peuvent plus réaliser leurs processus de diffusion et d'annihilation nécessaires à la création de l'état ferroélectrique. Dans ce cas extrême, on conserve la phase incommensurable jusqu'aux très basses températures avec un vecteur d'onde de modulation constant. Ce vecteur de modulation correspond à une configuration d'équilibre des défauts à la température de cristallisation de l'échantillon.

Dans le cas de Rb_2ZnCl_4 , le cristal croît dans la phase incommensurable ($T_I = 302 \text{ K}$), ce qui a pour effet de créer un phénomène d'interaction entre la modulation et les défauts. Des études, en diffusion Raman [21] et diffraction X [22], montrent que pour des cristaux de qualité cristalline différente, la modulation reste stable, "ancrée", depuis la température ambiante (début de la phase incommensurable) jusqu'à une température de plus en plus basse pour des échantillons ayant une qualité cristalline de plus en plus mauvaise [23]. L'importance de l'interaction entre la modulation et les défauts est donc prépondérante. De ce fait, il nous a semblé intéressant d'étudier les phases modulées dans K_2ZnCl_4 , dans la mesure où l'interaction modulation-défauts est certainement plus importante que celle observée dans Rb_2ZnCl_4 , la croissance des monocristaux s'effectuant alors dans la phase commensurable.

Nous reportons ci-dessous, la séquence de transitions de phase classique des composés Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 :

Rb_2ZnCl_4

	$T_L = 192 \text{ K}$	$T_I = 302 \text{ K}$	
<hr style="border: 0.5px solid black;"/>			
Modulée	Modulée	Non modulée	
Commensurable	Incommensurable	Normale	



T_L = 403 K

T_I = 553 K

Modulée Commensurable	Modulée Incommensurable	Non Modulée Normale
--------------------------	----------------------------	------------------------

I - 3 - Etude structurale

I - 3 - 1 - Formalisme quadri-dimensionnel

Dans la phase incommensurable, la présence de réflexions satellites dans le diagramme de diffraction traduit la perte de la périodicité suivant au moins une direction. Dans la suite de notre travail, il sera impossible de trouver une période de translation uniquement suivant une direction. Ainsi, dans l'espace à 3 dimensions, la symétrie de translation tripériodique n'existe plus. Afin de lui restituer une périodicité réticulaire, De Wolff, Janner et Janssen ont introduit la notion de super-espace, c'est à dire d'un espace de plus grande dimension dans lequel une structure périodique est définie de telle façon que le cristal réel apparaît comme une section à 3 dimensions de ce super espace [24 - 29]. Les dimensions supplémentaires, au nombre de d, correspondent aux vecteurs d'onde de modulations incommensurables c'est à dire aux vecteurs réciproques additionnels \vec{q}_i dont on a besoin pour indexer les pics de diffraction. Les phases de ces ondes de modulation définissent un espace interne qui constitue avec l'espace à 3 dimensions de base, encore nommé l'espace externe, le super-espace à (3 + d) dimensions. Dans la suite de notre travail, nous ne considérerons que le cas d = 1 et \vec{q}_i sera noté \vec{q} .

Un vecteur de diffusion \vec{Q} , dans la phase incommensurable, sera défini de la façon suivante :

$$\vec{Q} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* + m \vec{q} \quad (\text{Eq. I-1})$$

où \vec{q} est le vecteur d'onde de la modulation qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{q} = \alpha \vec{a}^* + \beta \vec{b}^* + \gamma \vec{c}^* = (\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{Eq. I-2})$$

$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ engendrent le réseau des réflexions principales, réciproque par rapport au réseau moyen ayant les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ comme base.

(h, k, l, m) sont des nombres entiers

(α, β, γ) sont des nombres dont l'un au moins est irrationnel

m correspond à l'ordre du satellite : $m = 0$ pour une réflexion principale
 $m \neq 0$ pour une réflexion satellite

Ainsi, $(h, k, l, 0)$ indexe une réflexion principale, alors que (h, k, l, m) , pour $m \neq 0$, une réflexion satellite.

De manière générale, \vec{q} peut être décomposé en une somme de deux composantes : $\vec{q} = \vec{q}_r + \vec{q}_i$ où \vec{q}_r est une composante rationnelle et \vec{q}_i une composante irrationnelle. Ceci signifie que pour $q_r = (\alpha_r, \beta_r, \gamma_r)$, les nombres α_r, β_r et γ_r sont rationnels.

L'opportunité d'extraire une composante rationnelle est la même que celle d'adopter une base non primitive (dite conventionnelle pour un réseau centré). Pour les composés que nous avons étudié, $\vec{q} = \gamma \vec{c}^*$: on n'aura donc pas besoin de ce concept et l'on pourra supposer que \vec{q}_r est nul.

Afin d'expliquer ce formalisme à $(3 + 1)$ dimensions dans l'espace direct, nous allons assimiler l'espace physique R^3 à une chaîne linéaire modulée (Fig. I-4) [30].

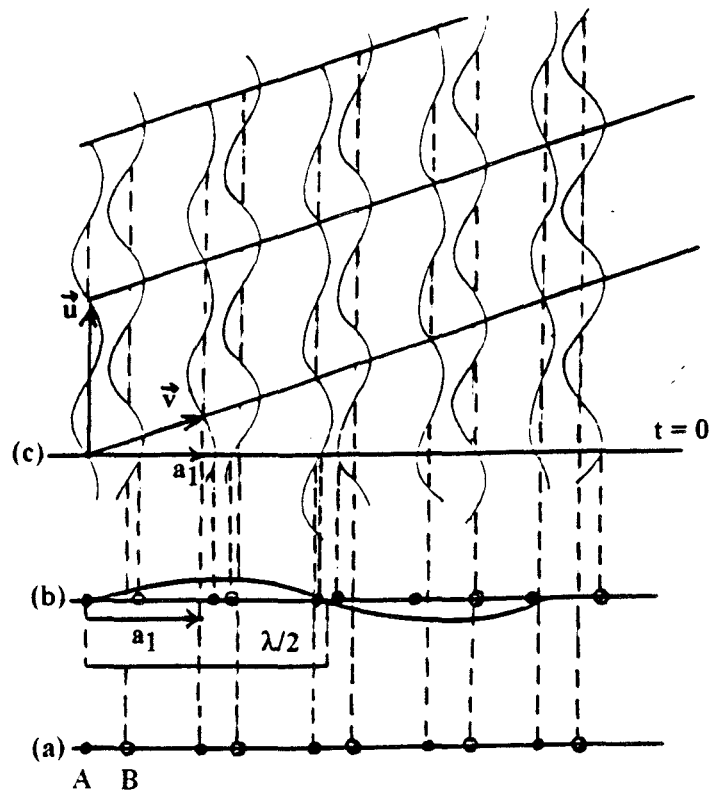


Fig. I-4 : Représentation d'un super-cristal à $(1 + 1)$ dimensions

L'introduction de l'espace interne caractérisé par le vecteur \vec{u} , perpendiculaire à l'espace tridimensionnel où est défini le vecteur \vec{v} permet d'engendrer un super-cristal dans la maille constituée à partir des vecteurs \vec{u} et \vec{v} .

Au réseau direct à $(3 + 1)$ dimensions correspond un réseau réciproque de même dimension. Dans ce cas, les réflexions satellites sont considérées comme des projections orthogonales sur l'espace à 3 dimensions R^3 des points du réseau à $(3 + 1)$ dimensions (Fig. I-5). Afin d'obtenir une structure périodique à $(3 + 1)$ dimensions, on associe aux quatre vecteurs de base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*, \vec{q})$, qui sont linéairement dépendants sur les réels mais linéairement indépendants sur des entiers, une base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*, \vec{d}^* = \vec{q} + \vec{e}^*)$ d'un espace à $(3 + 1)$ dimensions en ajoutant au vecteur \vec{q} , un vecteur \vec{e}^* qui engendre l'espace interne. Ainsi, les vecteurs de base de ce réseau réciproque à $(3 + 1)$ dimensions sont définis par [31]:

$$\begin{aligned} \vec{a}'^* &= \vec{a}^* \\ \vec{b}'^* &= \vec{b}^* \\ \vec{c}'^* &= \vec{c}^* \\ \vec{d}'^* &= \vec{q} + \vec{e}^* \end{aligned}$$

où \vec{e}^* est un vecteur unitaire, perpendiculaire à R^3 et $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ sont les vecteurs du réseau réciproque de la maille de base dans R^3 , définis à partir des trois vecteurs \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} du réseau moyen.

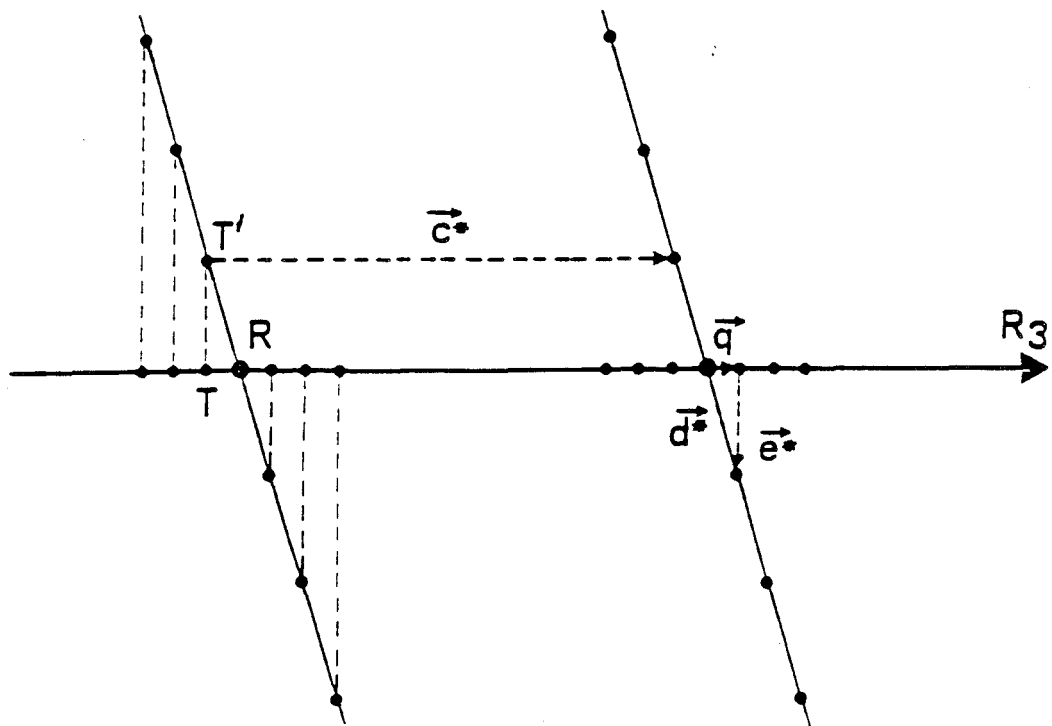


Fig. I-5 : Réflexions principales (R) et satellites (T) dans R^3 vues comme la projection de points (T') d'un réseau à quatre dimensions

Les vecteurs de base du réseau direct à (3 + 1) dimensions sont alors donnés par :

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \vec{a} - \alpha \vec{e} \\ \vec{b}' &= \vec{b} - \beta \vec{e} \\ \vec{c}' &= \vec{c} - \gamma \vec{e} \\ \vec{d}' &= \vec{e}\end{aligned}$$

où (α, β, γ) sont les composantes de \vec{q} par rapport à $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ (Eq. I-1).

Les éléments du super-groupe d'espace décrivant la symétrie du cristal dans la phase incommensurable sont des paires de transformations euclidiennes (g_E, g_I) agissant respectivement sur l'espace externe et sur l'espace interne qui laissent invariant les positions atomiques modulées de la maille à (3+1) dimensions (Fig. I-4). En effet, le coefficient de Fourier de la structure cristalline tri-dimensionnelle correspondant au vecteur $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}$ est maintenant associé au vecteur du réseau réciproque à (3 + 1) dimensions : $h\vec{a}'^* + k\vec{b}'^* + l\vec{c}'^* + m\vec{d}'^*$. Ainsi, par transformée de Fourier à (3+1) dimensions, on trouve une structure périodique modulée ayant les symétries de translation du réseau engendré par $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}', \vec{d}'$.

Cette structure modulée est décrite par des lignes atomiques dans le super-espace ayant des vecteurs de position (\vec{r}, \vec{t}) où \vec{r} appartient à l'espace externe et \vec{t} à l'espace interne .

L'intersection avec l'espace tri-dimensionnel donnée par $(\vec{r}, 0)$ décrit la position atomique correspondante, qui, dans le cas le plus simple, prendra la forme :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{n} + \vec{u}(\vec{q}\vec{n}, \phi)$$

où la fonction \vec{u} définit l'onde de modulation et \vec{n} , une translation du réseau de base.

Soient les vecteurs de positions atomiques de ces lignes (\vec{r}, \vec{r}') appartenant à R^3 et (\vec{t}, \vec{t}') appartenant à l'espace interne. Les opérations de symétrie g_E et g_I , constituées de manière générale par une partie rotation (R_E et R_I respectivement) et une partie translation (\vec{v}_E et \vec{v}_I respectivement), sont telles que :

$$\begin{aligned}g_E : \vec{r} \rightarrow \vec{r}' &= R_E \vec{r} + \vec{v}_E \\ g_I : \vec{t} \rightarrow \vec{t}' &= R_I \vec{t} + \vec{v}_I - \vec{q} \cdot \vec{v}_E \vec{u} \text{ où } R_I = \pm 1\end{aligned}$$

La condition de symétrie est alors que tout point (\vec{r}, \vec{k}) d'une ligne atomique soit transformé en un point (\vec{r}', \vec{k}') d'une autre ligne atomique de la même espèce.

Les transformations conduisent à définir une structure de groupe dans un espace à (3 + 1) dimensions [31]. Le groupe d'espace obtenu est nommé groupe de super-espace. Les groupes de super-espace peuvent être caractérisés par un symbolisme qui généralise le symbole de Hermann-Mauguin du groupe à 3 dimensions. Il est formé de trois parties. D'abord, on indique la lettre qui caractérise le réseau de Bravais et qui dépend de la partie rationnelle du vecteur d'onde de modulation \vec{q}_r . Puis, on donne (entre parenthèse) d'une part, le groupe d'espace de la structure de base et d'autre part, les transformations de l'espace interne associées aux générateurs apparaissant dans le symbole de Hermann-Mauguin du groupe spatial de base.

Ainsi par exemple, $P(\text{Pmcn}:\text{ss}\bar{1})$

I - 3 - 2 - Détermination du super groupe d'espace pour les composés Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4

Pour ces composés, le vecteur d'onde de modulation s'écrit sous la forme $\vec{q} = \gamma \vec{c}^*$. Ainsi, les vecteurs de base du réseau réciproque dans R^4 sont définis par :

$$\vec{a}'^* = \vec{a}^*$$

$$\vec{b}'^* = \vec{b}^*$$

$$\vec{c}'^* = \vec{c}^*$$

$$\vec{d}'^* = \vec{d}^* + \gamma \vec{c}^*$$

Ceci implique que, pour le réseau direct de base à (3+1) dimensions, on a les vecteurs suivants :

$$\vec{a}' = \vec{a}$$

$$\vec{b}' = \vec{b}$$

$$\vec{c}' = \vec{c} - \gamma \vec{d}$$

$$\vec{d}' = \vec{d}$$

I - 3 - 2 - 1 - Phase modulée incommensurable

Les générateurs des opérations de symétrie du groupe spatial de base Pmcn sont :

$$\begin{array}{ll}
 R_E = E & ; \quad V_E = (n_1, n_2, n_3) & R_E = I & ; \quad V_E = (0, 0, 0) \\
 R_E = C_{2x} & ; \quad V_E = \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) & R_E = m_x & ; \quad V_E = \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) \\
 R_E = C_{2y} & ; \quad V_E = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & R_E = m_y & ; \quad V_E = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\
 R_E = C_{2z} & ; \quad V_E = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & R_E = m_z & ; \quad V_E = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)
 \end{array}$$

où les n_i sont des entiers.

Dans notre cas, le vecteur d'onde de modulation $\vec{q} = \gamma \vec{c}^*$ est incommensurable. La relation $|R_E \vec{q}| = \vec{q}$ implique que l'on ait $R_E \vec{q} = \pm \vec{q}$. Ainsi, $(R_E, R_I) \vec{d}'^* = \pm \vec{d}'^*$ c'est à dire $R_I = \pm 1$

$$\begin{array}{ll}
 \text{Ce qui donne : } R_I = +1 & \text{pour } R_E = E, C_{2z}, m_x, m_y \\
 R_I = -1 & \text{pour } R_E = C_{2x}, C_{2y}, I, m_z
 \end{array}$$

Les générateurs des opérations de symétrie du super-cristal sont :

$$\begin{array}{lll}
 R_E = E & ; \quad R_I = +1 & V = (V_E, V_I) = (n_1, n_2, n_3, n_4) \\
 R_E = C_{2x} & ; \quad R_I = -1 & V = (V_E, V_I) = \left(\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}\right) \\
 R_E = C_{2y} & ; \quad R_I = -1 & V = (V_E, V_I) = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\
 R_E = C_{2z} & ; \quad R_I = +1 & V = (V_E, V_I) = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \\
 R_E = I & ; \quad R_I = -1 & V = (V_E, V_I) = (0, 0, 0, 0) \\
 R_E = m_x & ; \quad R_I = +1 & V = (V_E, V_I) = \left(\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}\right)
 \end{array}$$

$$R_E = m_y \quad ; \quad R_I = +1 \quad \quad V = (V_E, V_I) = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$R_E = m_z \quad ; \quad R_I = -1 \quad \quad V = (V_E, V_I) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

où les composantes de translation sont exprimées par rapport à la base du réseau $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}', \vec{d}')$.

Le groupe spatial de la phase incommensurable s'écrit sous la forme $P(\text{Pm}cn:\overline{ss}1)$

I - 3 - 2 - 2 - Phase modulée commensurable

Dans la phase modulée commensurable, à basse température, le groupe d'espace est $P2_1cn$. On observe tout d'abord un triplement du paramètre suivant \vec{c} (surstructure). En outre, par rapport au groupe d'espace $\text{Pm}cn$, on note la perte d'une part, du centre d'inversion et d'autre part, du plan perpendiculaire à l'axe Ox par rapport à la nouvelle base $(a, b, 3c)$. Les générateurs des opérations de symétrie du cristal sont alors :

$$\begin{array}{ll} (E/n_1, n_2, n_3) & (m_y/0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ (C_{2x}/\frac{1}{2}, 0, 0) & (m_z/\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{array}$$

On peut également appliquer le formalisme quadri-dimensionnel à la structure modulée commensurable. Le vecteur d'onde de modulation s'écrit maintenant $\vec{q} = \frac{1}{3} \vec{c}^*$. Le groupe de super-espace dérivé pour le vecteur d'onde de modulation incommensurable, $\vec{q} = \gamma \vec{c}^*$, peut être appliqué au cas commensurable $\vec{q} = \frac{1}{3} \vec{c}^*$. Alors, la structure que l'on obtient par intersection avec l'espace tri-dimensionnel dépend de la phase de l'onde de modulation. Le groupe spatial donné plus haut, $P2_1cn$, apparaît ainsi comme le sous groupe de $P(\text{Pm}cn:\overline{ss}1)$ qui laisse la section spatiale invariante.

Le vecteur d'onde de modulation étant $\vec{q} = \frac{1}{3} \vec{c}^*$, on obtient :

$$\begin{array}{ll} R_I = -1 & \text{pour } R_E = C_{2x} \text{ et } R_E = m_z \\ R_I = +1 & \text{pour } R_E = E \text{ et } R_E = m_y \end{array}$$

Les générateurs des opérations de symétrie du super cristal sont :

$$\begin{array}{lll}
 R_E = E & ; & R_I = +1 & & V = (V_E, V_I) = (n_1, n_2, n_3, n_4) \\
 R_E = C_{2x} & ; & R_I = -1 & & V = (V_E, V_I) = \left(\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}\right) \\
 R_E = m_y & ; & R_I = +1 & & V = (V_E, V_I) = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\
 R_E = m_z & ; & R_I = -1 & & V = (V_E, V_I) = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)
 \end{array}$$

Le super groupe spatial de cette phase s'écrit $P(P2_1cn: \bar{1}\bar{1})$

I - 3 - 3 - Description de la phase incommensurable et commensurable pour les composés de la famille des A_2ZnCl_4

I - 3 - 3 - 1 - Phase modulée incommensurable

La symétrie de la phase incommensurable est décrite par le même groupe de super-espace considéré plus haut : $P(Pm\bar{c}n: s\bar{1})$. De nombreuses études ont été effectuées afin de décrire la phase incommensurable de ces composés [32 - 35]. Elles ont pu mettre en évidence que la distorsion incommensurable est principalement décrite par des déplacements des atomes de chlore (environ 5 fois plus importants que pour les autres atomes). Ceux-ci sont représentés sur les figures I-6 et I-7 [32, 36] pour Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 respectivement. On note, à la vue de ces figures, que l'amplitude de ces déplacements est deux fois plus grande dans K_2ZnCl_4 .

Compte tenu du fait que les distances interatomiques dans un tétraèdre présentent des variations très faibles, les tétraèdres $ZnCl_4$ peuvent être considérés, en bonne approximation, comme des corps rigides. La modulation incommensurable se décrit, lorsque la phase varie, par des rotations à la fois autour de l'axe pseudo-hexagonal \vec{c} , qui sont les plus importantes, mais aussi autour de l'axe \vec{b} (Figs. I-8 et I-9). Ces rotations sont associées à une translation des atomes A suivant l'axe ferroélectrique \vec{a} .

Le fait que les déplacements atomiques modulés soient plus importants dans K_2ZnCl_4 entraîne une amplification d'environ 5° des rotations autour de \vec{b} et \vec{c} par rapport à Rb_2ZnCl_4 .

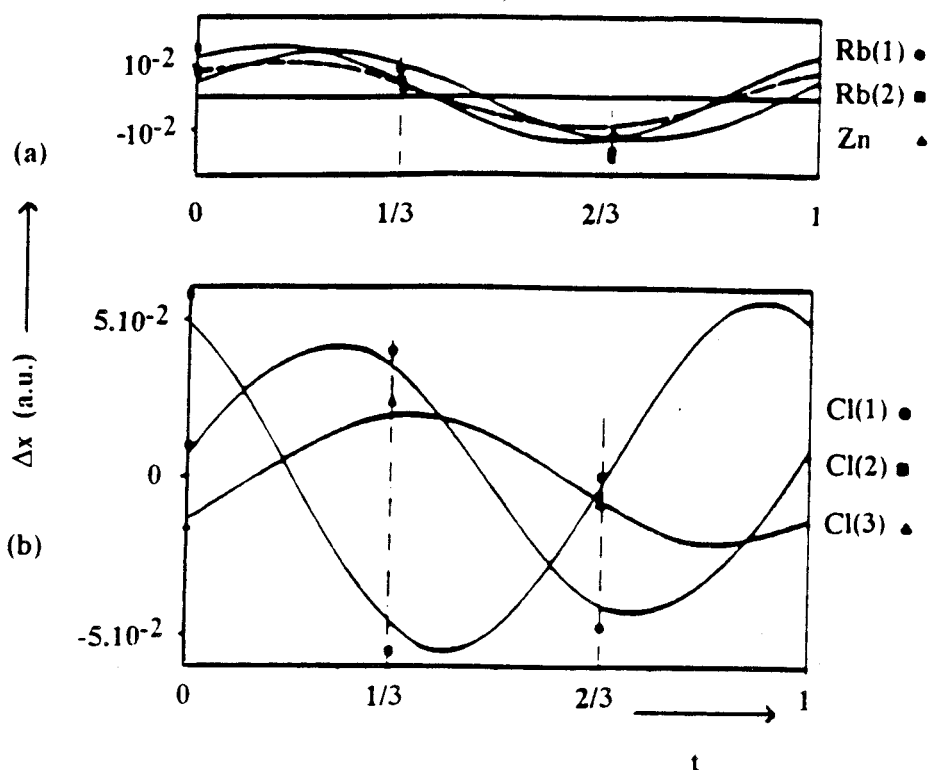


Fig. I-6 : Déplacements des atomes de chlore et rubidium pour Rb_2ZnCl_4 dans la phase incommensurable (lignes) et dans la phase commensurable (symboles) (d'après Hédoux et al [32])

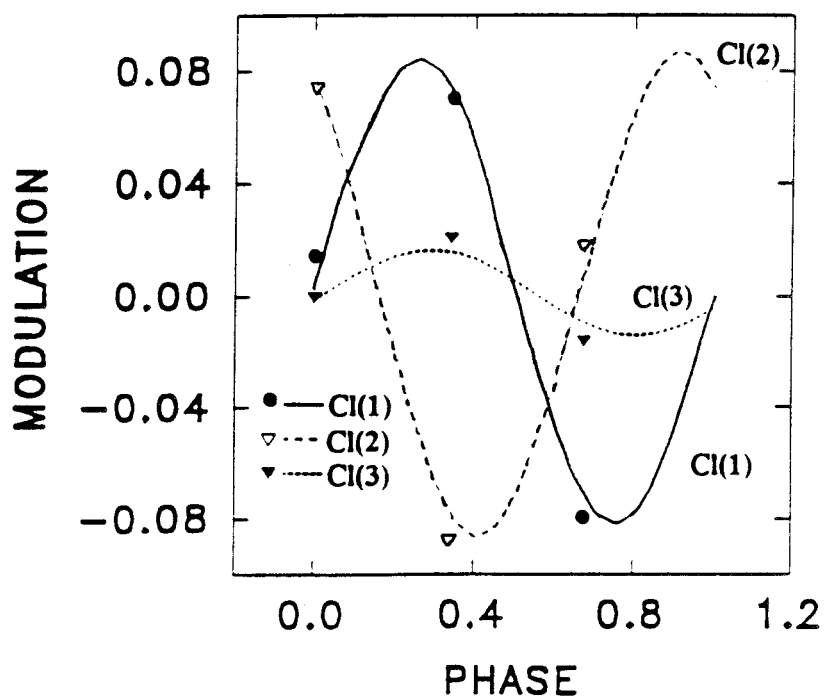


Fig. I-7 : Déplacements des atomes de chlore pour K_2ZnCl_4 dans la phase incommensurable (lignes) et dans la phase commensurable (symboles).

I - 3 - 3 - 2 - Phase modulée commensurable

La structure du cristal dans le super espace est maintenant discrète. Elle possède des points le long des lignes de la modulation, par rapport à la description incommensurable précédente, aux intersections à $T = \frac{1+2v}{12}$ où v est entier, ce qui a pour conséquence de fixer la phase. On obtient ainsi une surstructure ayant pour groupe d'espace $P2_1cn$. Le super groupe spatial s'écrit sous la forme : $P(P2_1cn:\bar{1} s \bar{1})$.

La description structurale de la phase commensurable présente une forte analogie avec celle de la phase incommensurable. Dans cette phase, on observe une légère augmentation de la rotation des tétraèdres suivant \vec{B} et \vec{c} . De plus, on constate dans K_2ZnCl_4 , une amplification notable de la rotation autour de \vec{a} , phénomène inobservé dans Rb_2ZnCl_4 .

Le vecteur d'onde de modulation s'ancre à la valeur $1/3$ suivant l'axe pseudo hexagonal \vec{c} et l'on observe un triplement de maille. En ce qui concerne les atomes A, un déplacement suivant la direction \vec{a} de la position moyenne d'un de ces atomes est mis en évidence. Ce déplacement a pour effet de détruire la plan de symétrie m_x , perpendiculaire à \vec{a} , et est à l'origine de l'état ferroélectrique de cette phase. L'axe polaire de la phase commensurable est dirigé suivant l'axe cristallographique \vec{a} .

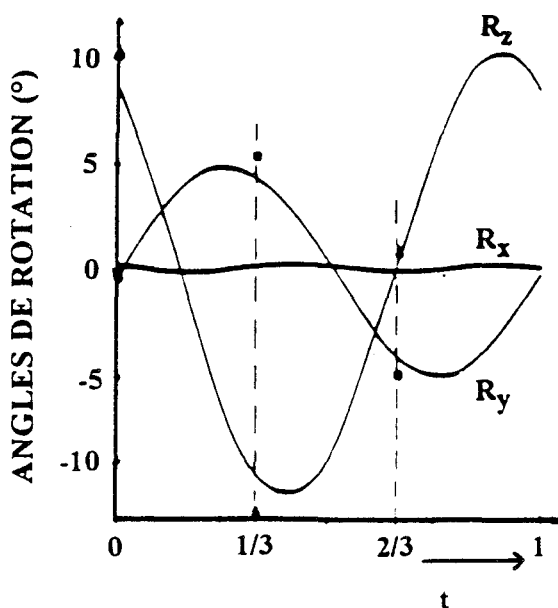


Fig. I-8 : Rotations des tétraèdres dans la phase incommensurable (lignes) et dans la phase commensurable (symboles) pour Rb_2ZnCl_4 (d'après Hédoux et al [32])

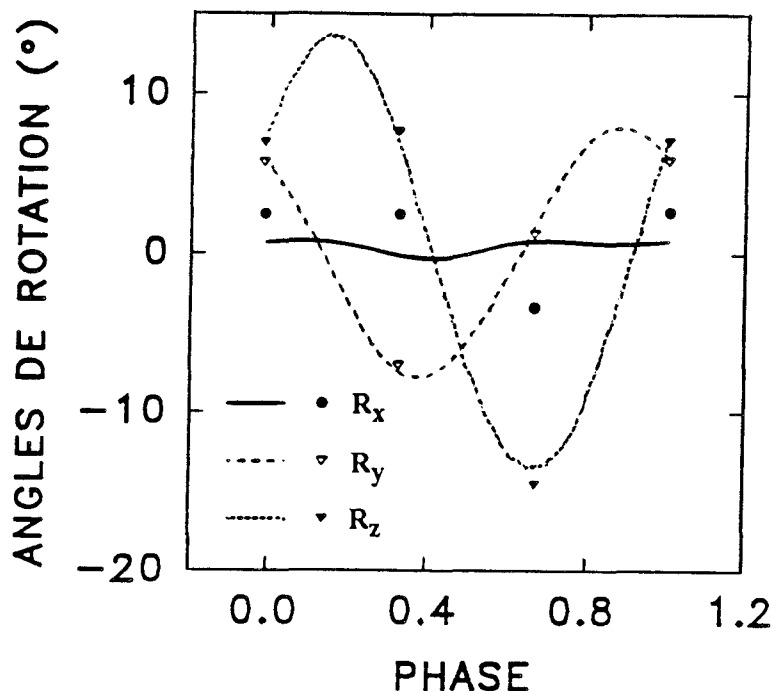


Fig. I-9 : Rotations des tétraèdres dans la phase incommensurable (lignes) et dans la phase commensurable (symboles) pour K_2ZnCl_4

I - 4 - Etude dynamique

I - 4 - 1 - Mécanisme de transitions de phase pour les composés A_2ZnX_4

L'apparition de réflexions de surstructure dues à une modulation displacive a conduit à introduire la notion de mode mou. Lorsqu'en abaissant la température, le cristal est amené de la phase la plus symétrique vers la phase la moins symétrique, il va se produire un ralentissement critique d'un ou plusieurs types de mouvements [37]. Nous ne considérons ici que le cas où la transition ne s'effectue qu'avec le ralentissement d'un seul mouvement. La fréquence de vibration correspondante va diminuer progressivement pour devenir nulle à la transition avec un vecteur d'onde qui sera, selon le cas, commensurable ou incommensurable. Un tel comportement est qualifié de "mou".

On peut schématiser le phénomène à l'intérieur de la zone de Brillouin pour différentes températures avec la figure ci-dessous :

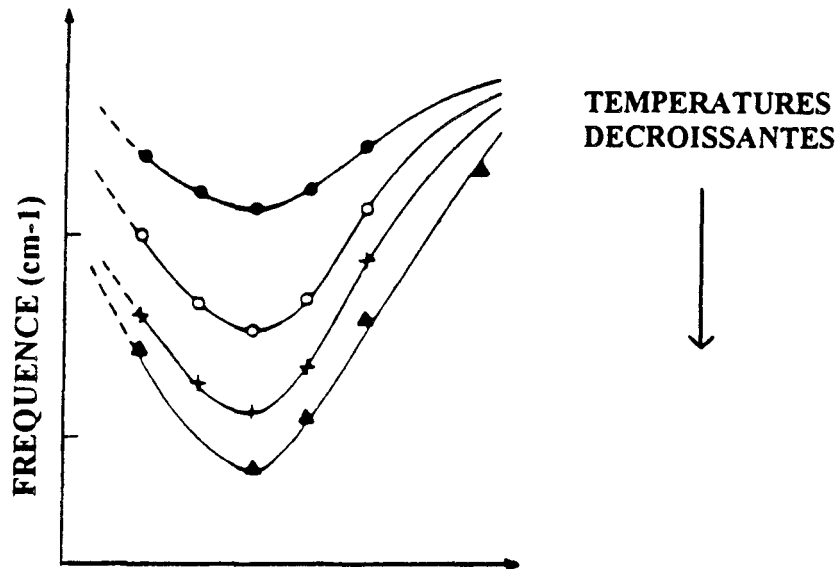


Fig. I-10 : Courbes de dispersion correspondant à un mode mou : lorsque la température décroît la fréquence minimum décroît également pour être égale à zéro à la température de transition

Un tel mode mou a été observé dans K_2SeO_4 [38] par diffusion neutronique [12], avec des déplacements atomiques particulièrement faibles.

I - 4 - 2 - Excitations des phases incommensurables pour une transition displacive

Une transition de phase displacive s'accompagne de déplacements atomiques de certains atomes de la maille. Par souci de simplicité, nous considérerons par la suite qu'il n'y a qu'un seul atome par maille qui présente un déplacement important lors de la transition ; la généralisation à plusieurs atomes est aisée. Dans ce cas, à cause de la vibration thermique, le déplacement $\vec{u}(l)$ de cet atome dans la maille l peut être exprimé en terme de modes normaux caractérisé par un vecteur d'onde \vec{q} et par un indice de polarisation j :

$$\vec{u}(l) = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{qj} \vec{e}(qj) Q_{qj} e^{i\vec{q} \cdot l}$$

où $\vec{e}(qj)$ est le vecteur propre relatif au mode (qj)

N le nombre de mailles dans le cristal,

m la masse de l'atome,

et Q_{qj} est la coordonnée normale relative au mode (qj). Comme il s'agit d'une quantité complexe, on peut toujours mettre celle-ci sous la forme :

$$Q_{qj} = Q_{-qj}^* = \eta(qj) e^{i\alpha(qj)}$$

Comme une transition de phase displacive est due à l'amollissement de l'un des modes normaux j, nous allons nous intéresser à l'énergie associée à ce mode. Celle-ci peut s'écrire sous la forme d'un développement limité sur les coordonnées normales :

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2!} \sum_{q, q'} A(\vec{q}, \vec{q}') Q_q Q_{q'} \Delta(\vec{q} + \vec{q}') + \frac{1}{3!} \sum_{q, q', q''} B(\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'') Q_q Q_{q'} Q_{q''} \\ & \Delta(\vec{q} + \vec{q}' + \vec{q}'') + \frac{1}{4!} \sum_{q, q', q'', q'''} C(\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'', \vec{q}''') Q_q Q_{q'} Q_{q''} Q_{q'''} \Delta(\vec{q} + \vec{q}' + \vec{q}'' \\ & + \vec{q}''') + \dots \end{aligned}$$

Cette relation amène plusieurs remarques [39] :

* Le terme d'ordre deux peut s'écrire $\sum_q A(\vec{q}, -\vec{q}) |Q_q|^2$ et le coefficient

$A(\vec{q}, -\vec{q}) = A(\vec{q})$ n'est autre que le carré de la fréquence quasi-harmonique $\omega^2(q)$ du phonon du vecteur d'onde \vec{q} . Au voisinage du vecteur critique \vec{q}_0 et pour une direction donnée de \vec{q} , $A(\vec{q})$ peut être mis sous la forme :

$$A(\vec{q}) = \omega^2(\vec{q}) = \omega_0^2(T) + v^2(\vec{q} - \vec{q}_0)^2$$

où $\omega_0(T)$ est la fréquence du mode critique pour le vecteur d'onde \vec{q}_0

* La condensation du mode critique donnant lieu à une phase modulée avec le vecteur d'onde \vec{q}_0 est obtenu lorsque l'énergie associée au vecteur d'onde de modulation \vec{q}_0 , telle que :

$$\begin{aligned}\Phi(\vec{q}_0) &= A(\vec{q}_0) |Q_{q_0}|^2 + \frac{1}{4} C(\vec{q}_0) |Q_{q_0}|^4 \\ &= \omega_0^2(T) \eta_0^2 + \frac{1}{4} C(\vec{q}_0) \eta_0^4 \quad [\eta_0 = \eta(q_0)]\end{aligned}$$

est minimale, soit :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_0} = \eta_0 [2 A(\vec{q}_0) + C(\vec{q}_0) \eta_0^2] = 0$$

avec la condition de stabilité :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_0^2} = 2 A(\vec{q}_0) + 3 C(\vec{q}_0) \eta_0^2 > 0$$

On a alors

$$\eta_0^2 = -\frac{2 A(\vec{q}_0)}{C(\vec{q}_0)} = -\frac{2 \omega_0^2(T)}{C(\vec{q}_0)} \quad \text{avec } A(\vec{q}_0) < 0$$

et $C(\vec{q}_0) > 0$

Dans l'expression de $\Phi(\vec{q}_0)$, le terme d'ordre 3 est nul à cause de la symétrie de translation. A l'aide de cette expression, on obtient pour le déplacement statique de l'atome l :

$$u_l = 2 \eta_0 \cos(\vec{q}_0 \cdot \vec{r}_l + \alpha_0)$$

c'est à dire une modulation purement sinusoïdale.

D'autre part, nous admettrons par la suite que le coefficient du terme d'ordre 4, $C(\vec{q})$, est indépendant du vecteur d'onde et que \vec{q}_0 est incommensurable.

On remarquera que l'énergie correspondant à la condensation du mode critique ne dépend que de l'amplitude du paramètre d'ordre Q_{q_0} et non de sa phase. Cette remarque suggère que le mode caractéristique de la phase incommensurable peut être pris comme une fluctuation locale de la phase pour la modulation sinusoïdale. Pour caractériser ce mode, nous allons calculer l'énergie $\delta \Phi_{q_0+q}$ associée à la fluctuation Q_{q_0+q} en présence d'une distorsion statique Q_{q_0} . Puisque Q_{q_0+q} représente une fluctuation par rapport à Q_{q_0} , nous ne garderons, dans l'expression de $\delta \Phi_{q_0+q}$ que les termes d'ordre le moins élevé en $Q_{q_0 \pm q}$ ou $Q_{-q_0 \pm q}$:

$$\delta \Phi_{q_0+q} = A (\vec{v}_0 + \vec{v}) Q_{q_0+q} Q_{-q_0-q} + C [Q_{q_0} Q_{-q_0} Q_{q_0+q} Q_{-q_0-q} + \frac{1}{2} Q_{q_0}^2 Q_{-q_0-q} Q_{-q_0+q}]$$

Dans cette expression de fluctuation d'énergie, nous avons à la fois la coordonnée normale Q_{q_0+q} et la coordonnée normale Q_{-q_0-q} . Celles-ci seront donc couplées et nous avons à calculer $\delta \Phi_{-q_0+q}$:

$$\delta \Phi_{-q_0+q} = A (-\vec{v}_0 + \vec{v}) Q_{-q_0+q} Q_{q_0-q} + C [Q_{-q_0} Q_{q_0} Q_{-q_0+q} Q_{q_0-q} + \frac{1}{2} Q_{-q_0}^2 Q_{q_0-q} Q_{q_0+q}]$$

ou encore, en posant $Q_{q_0} = Q_{-q_0} = \eta_0$ (le système de coordonnées est choisi de telle sorte que $\alpha_0 = 0$), on obtient :

$$\delta \Phi_{q_0+q} = [A (\vec{v}_0 + \vec{v}) - 2 A (\vec{v}_0)] Q_{q_0+q} Q_{-q_0-q} - A (\vec{v}_0) Q_{-q_0-q} Q_{-q_0+q}$$

$$\delta \Phi_{-q_0+q} = [A (-\vec{v}_0 + \vec{v}) - 2 A (\vec{v}_0)] Q_{-q_0+q} Q_{q_0-q} - A (\vec{v}_0) Q_{q_0-q} Q_{q_0+q}$$

avec, pour une direction donnée de \vec{v} ,

$$A (\vec{v}_0 + \vec{v}) = \omega_0^2 (T) + v^2 (\vec{v} - \vec{v}_0)^2$$

$$\text{et } A (-\vec{v}_0 + \vec{v}) = A (\vec{v}_0 - \vec{v}) = \omega_0^2 (T) + v^2 (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 = A (\vec{v}_0 + \vec{v})$$

si le vecteur d'onde \vec{q} est suffisamment petit, on a la même dispersion en fréquence de part et d'autre du vecteur d'onde critique \vec{q}_0 .

Les équations du mouvement peuvent être obtenues à partir des équations de Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_{q_1}} \right) - \frac{\partial L}{\partial Q_{q_1}} = 0$$

où q_1 est un vecteur d'onde de la zone de Brillouin.

$$L = T - \delta \Phi \text{ où l'énergie cinétique } T \text{ est égale à } T = \frac{1}{2} \sum_{q_1} \dot{Q}_{q_1} \dot{Q}_{-q_1}$$

$$\text{et l'énergie potentielle } \delta \Phi = \sum_{q_1} \delta \Phi_{q_1}$$

En prenant $\vec{q}_1 = (\vec{q}_0 + \vec{q})$ et $(-\vec{q}_0 + \vec{q})$, on obtient alors, avec des solutions harmoniques :

$$\omega^2 Q_{q_0 + q} = [A (\vec{q}_0 + \vec{q}) - 2 A (\vec{q}_0)] Q_{q_0 + q} - A (\vec{q}_0) Q_{-q_0 + q}$$

$$\omega^2 Q_{-q_0 + q} = [A (\vec{q}_0 + \vec{q}) - 2 A (\vec{q}_0)] Q_{-q_0 + q} - A (\vec{q}_0) Q_{q_0 + q}$$

Les fréquences caractéristiques ont alors pour expression :

$$\omega_+^2 = A (\vec{q}_0 + \vec{q}) - 3 A (\vec{q}_0) = -2 \omega_0^2 (T) + v^2 (\vec{q} - \vec{q}_0)^2$$

$$\omega_-^2 = A (\vec{q}_0 + \vec{q}) - A (\vec{q}_0) = v^2 (\vec{q} - \vec{q}_0)^2$$

Le premier mode ω_+ , qui tend vers $(-2 \omega_0^2 (T))^{1/2}$ lorsque q tend vers q_0 , a pour vecteur propre $Q_{q_0 + q} = Q_{-q_0 + q}$, ce qui implique pour le déplacement de l'atome l :

$$\begin{aligned} u_+(l) &\equiv Q_{q_0 + q} [e^{i(\vec{q}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{r}_l} + e^{i(-\vec{q}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{r}_l}] \\ &\equiv \eta_0 \cos (\vec{q}_0 \cdot \vec{r}_l) \end{aligned}$$

Ce déplacement représente une modulation de l'amplitude de la distorsion statique $u_0 = \eta_0 \cos(\vec{q}_0 \cdot \vec{l})$, le mode correspondant sera alors appelé amplitudon. Son comportement en température est analogue à celui du mode mou classique dans une phase basse température (Fig. I-11). A la transition de phase Normale - Incommensurable (T_I), sa fréquence est proportionnelle à $(T_I - T)^\beta$. En diffusion Raman, ce mode sera observable dans une configuration totalement symétrique.

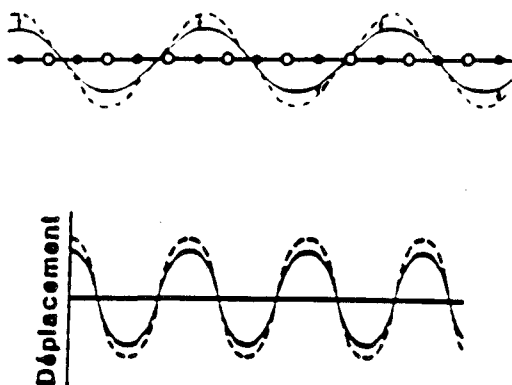


Fig. I-11 : Déplacements des atomes pour un amplitudon (cas d'une chaîne linéaire)

L'autre solution ω_- , tend vers zéro lorsque le vecteur d'onde tend vers q_0 , son vecteur propre est tel que $Q_{q_0 + q} = -Q_{q_0 - q}$ et l'on en déduit :

$$u_-(l) \equiv Q_{q_0 + q} [e^{i(\vec{q}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{l}} - e^{i(-\vec{q}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{l}}]$$

$$\equiv \eta_0 \sin(\vec{q}_0 \cdot \vec{l})$$

Ce déplacement représente une modulation de la phase pour la distorsion statique. Ce mode est appelé phason [40] (Fig. I-12). Celui-ci est une excitation élémentaire de la phase de distorsion [41] dont les fréquences s'annulent dans la limite des grandes longueurs d'onde et qui possède une relation de dispersion pseudo-acoustique (une variation infinitésimale de la phase ne change pas l'énergie). A l'approche de T_L (température de transition de phase Incommensurable-Commensurable), mais toujours dans la phase incommensurable, la modulation n'est plus décrite comme une sinusoïde mais comme une fonction créneau [42, 43] : nous

sommes dans le régime multisoliton. Dans ce régime bien particulier, la fréquence du phason est différente de zéro. Quand l'incommensurabilité disparaît à T_L , la phase de la modulation est fixée : on a un ancrage de la modulation. Le phason, pseudo-acoustique, disparaît. Il est remplacé par un mode optique ordinaire présentant une forte dépendance en température appelé pseudo-phason. En diffusion Raman, ce mode sera observable dans une configuration antisymétrique.

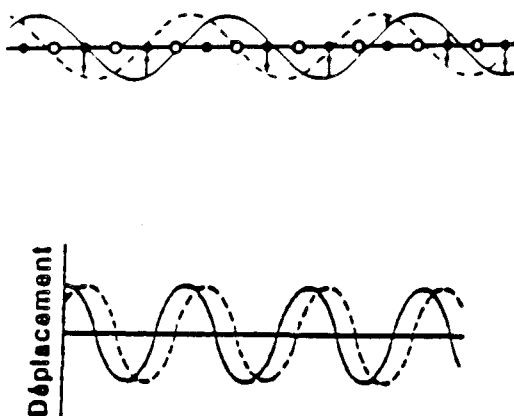


Fig. I-12 : Déplacements des atomes pour un phason (cas d'une chaîne linéaire)

I - 4 - 3 - Modes supplémentaires

L'introduction d'un super-groupe d'espace, afin de restaurer une périodicité dans la phase incommensurable, apporte des renseignements intéressants sur les études de spectres de vibration à la fois en diffusion Raman et en Infra-rouge [44 - 45]. La nature incommensurable d'une phase implique une maille élémentaire contenant une infinité d'atomes dans la cellule unité et entraîne donc l'existence d'une infinité de modes de vibration. Néanmoins, l'amplitude relativement faible de la modulation, dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , limite le nombre de modes distincts observés. Il est toutefois nécessaire de pouvoir prévoir l'origine de ces modes ainsi que leur variation en fréquence en fonction de la température. Un modèle d'oscillateur harmonique simple avec des constantes de force modulées a été proposé par Rasing *et al* afin d'expliquer l'origine physique de ces modes nouveaux dans Rb_2ZnBr_4 [45, 46]. Ce modèle différencie les modes de réseau, pour lesquels le cristal est assimilable à une chaîne de dipôles (Fig. I-13), des modes internes, pour lesquels

il est assimilable à une chaîne de tétraèdres (Fig. I-14). Les interactions entre proches voisins s'effectuent par l'intermédiaire de constantes de force modulées, ce qui permet d'introduire une dépendance en température dans le modèle.

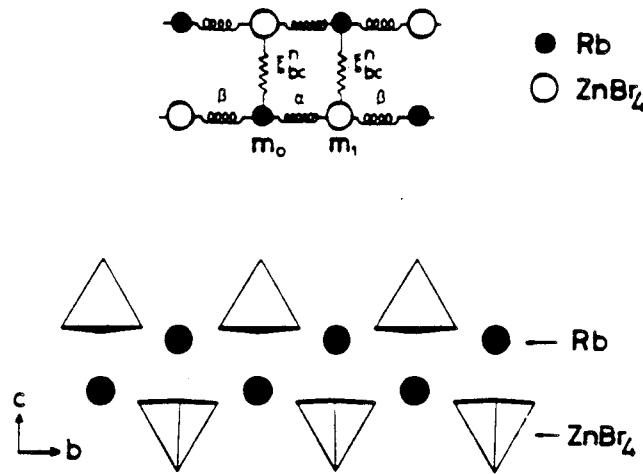


Fig. I-13 : Constantes de force associées aux modes de réseau dans Rb_2ZnBr_4 (d'après Th. Rasing et al [45, 46])

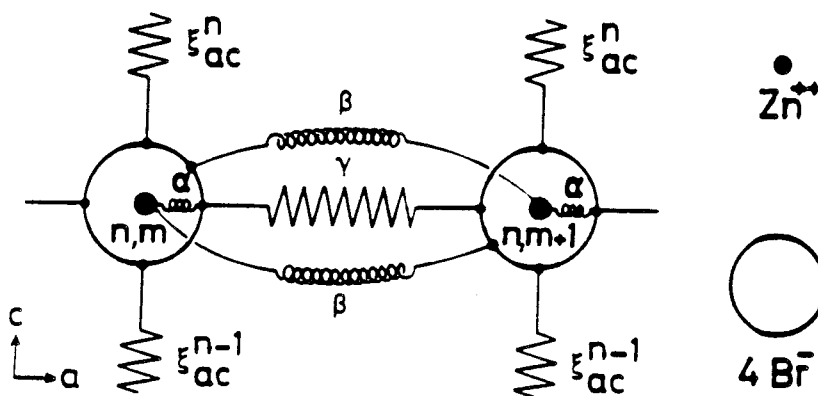


Fig. I-14 : Constantes de force associées aux modes internes des tétraèdres $ZnBr_4$ (d'après Th. Rasing et al [45, 46])

La résolution des équations du mouvement donne les fréquences propres des branches optiques et acoustiques, à la fois dans la phase normale et dans la phase incommensurable. On voit apparaître, dans cette dernière phase, des modes nouveaux qualifiés de supplémentaires et directement reliés à l'apparition de la modulation.

I - 5 - Mesures thermiques

Les mesures sur les propriétés thermiques des cristaux (chaleur spécifique [47], conductivité thermique, dilatation [48]) peuvent apporter non seulement des informations qualitatives sur la température et l'ordre de la transition de phase mais également des informations quantitatives sur la nature de chacune des transitions de phase. Une étude globale de chaleur spécifique effectuée par calorimétrie adiabatique, par D.S.C. (Differential Scanning Calorimetry) ou par D.T.A. (Differential Thermal Analysis) permet de caractériser la séquence des transitions de phase.

De telles expériences ont été réalisées sur des composés présentant une ou plusieurs phases incommensurables et appartenant à la famille des A_2ZnX_4 . Des thermogrammes, obtenus par calorimétrie adiabatique sur les composés Rb_2ZnBr_4 , Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 [49, 50, 51], sont représentés figure I-15 (a et b), en même temps que celui du composé de référence K_2SeO_4 [49]. La transition de phase Normale - Incommensurable présente toutes les propriétés d'une transition de phase du second ordre [47, 52], l'anomalie thermodynamique correspondante est très diffuse. Pour certains composés tels que K_2SeO_4 , Rb_2ZnBr_4 et K_2ZnCl_4 , la transformation, qui mènera à la phase normale à T_L , commence directement après la transition de phase Commensurable - Incommensurable à T_L . Par contre, pour d'autres composés comme Rb_2ZnCl_4 , elle semble commencer quelques dizaines de degrés au-dessus de cette même transition de phase. La variation de chaleur spécifique mesurée à la transition de phase Normale - Incommensurable est relativement importante, comparée à celle obtenue pour la transition de phase Commensurable - Incommensurable. La nature de cette dernière transition de phase (premier ou second ordre) a donné lieu à de nombreuses controverses [47, 53].

En effet, le modèle de Levanyuk-Sannikov [53], appliqué à un composé ferroélectrique impropre, $(NH_4)_2BeF_4$, montre que cette transition de phase est du second ordre. Cette interprétation semble être confirmée par des mesures diélectriques [54]. Cependant, des mesures thermodynamiques [47] permettent de conclure à un processus du premier ordre. Il semblerait que ce dernier aspect soit le plus plausible. En effet, d'un point de vue expérimental, les mesures de chaleur spécifique [52] présentent un pic relativement intense (Fig. I-15) à une température T_L qui est la même quelle que soit la vitesse de descente ou de montée en température. Ce pic est caractéristique d'une transition de phase du premier ordre.

De plus, d'un point de vue théorique, le modèle de Levanyuk-Sannikov a été revu par Shiba et Ishibashi [55] qui ont pris en compte un nombre infiniment grand d'harmoniques et ont ainsi mis en évidence la nature "premier ordre" de cette transition de phase.

La variation de chaleur spécifique correspondante est plus ou moins importante selon les composés. Parfois, le pic de la transition de phase Incommensurable - Commensurable n'est pas observé. C'est le cas du composé K_2ZnCl_4 où la manifestation thermodynamique de cette transition de phase est inexistante (Fig. I-15-a).

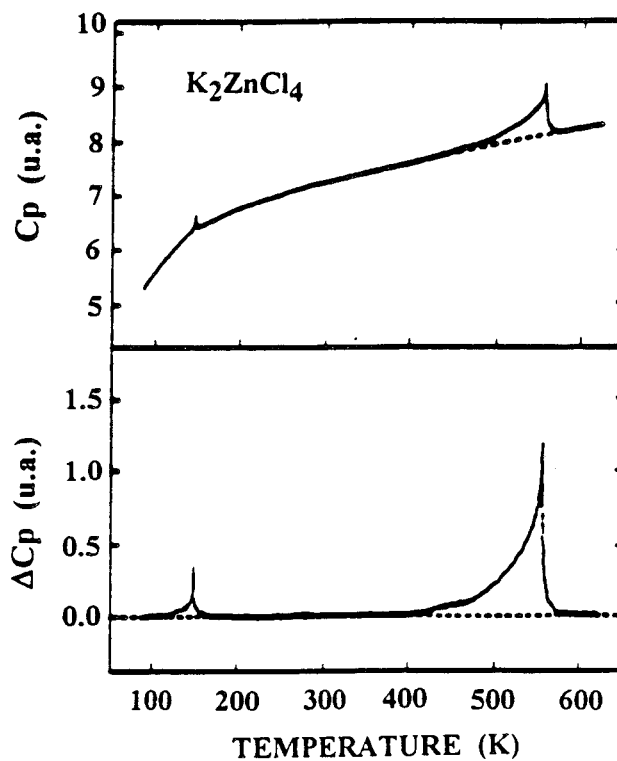


Fig. I-15-a : chaleur spécifique de K_2ZnCl_4 (d'après Haga et al [51])

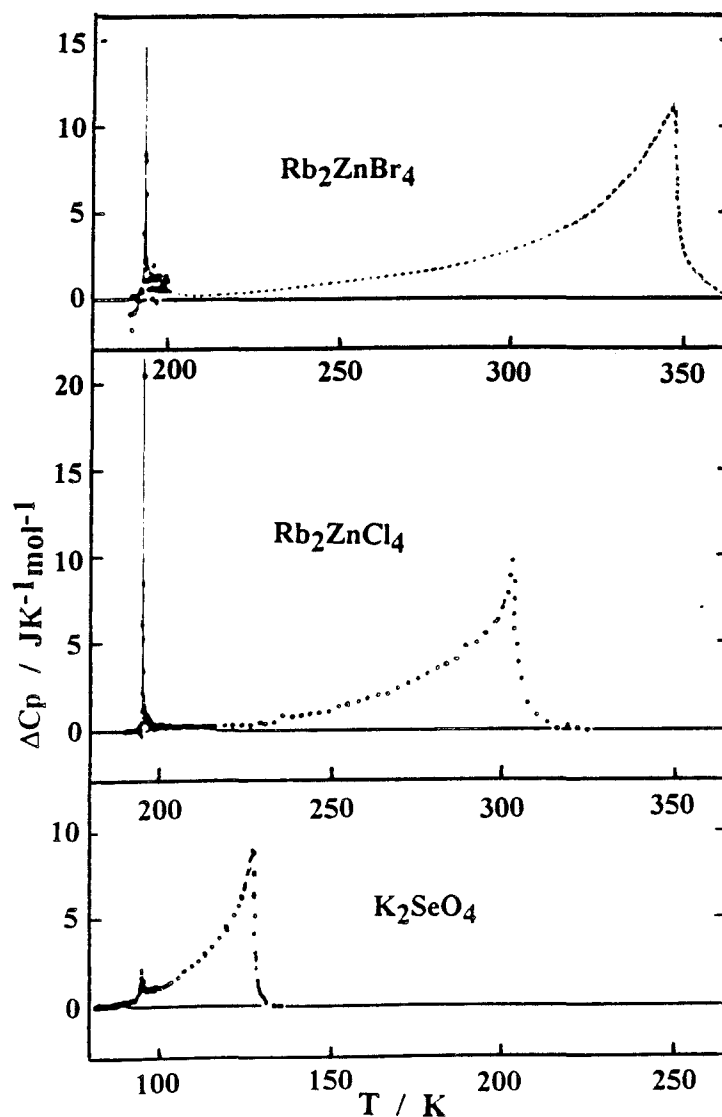


Fig. I-15-b : Chaleur spécifique dans quelques composés de la famille des A_2BX_4 (d'après Nomoto et al [49])

Une théorie de la chaleur spécifique a pu être développée à partir de l'énergie libre de Landau [49, 56]. Elle a mis en évidence non seulement la transition de phase Normale - Incommensurable mais aussi la transition de phase Incommensurable - Commensurable. Cette théorie prévoit que la chaleur spécifique augmente brutalement de zéro vers sa valeur maximale à T_I , température de transition de phase Normale - Incommensurable (Fig. I-16). Ce comportement ne correspond cependant pas à ce qui est observé expérimentalement puisque, à T_I , la chaleur spécifique décroît lentement. Ce phénomène a été interprété par des effets de fluctuations qui ne sont pas pris en compte dans la théorie de Landau.

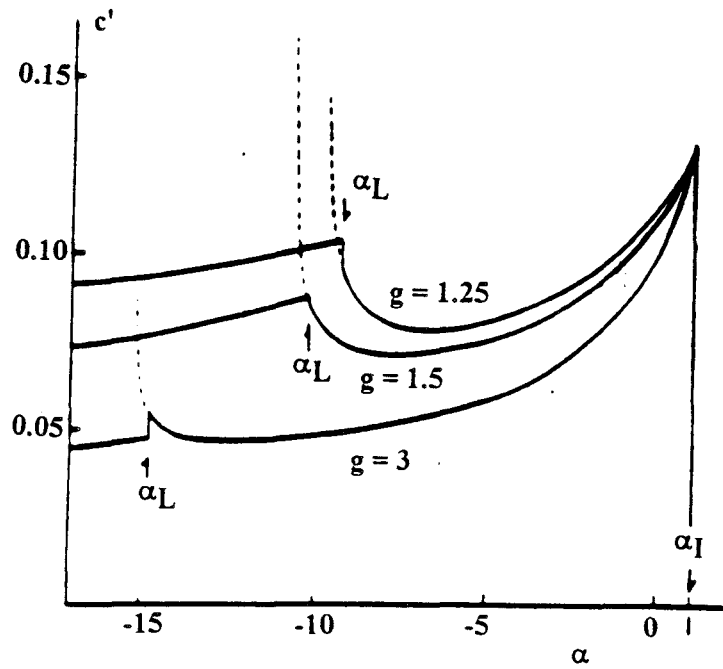


Fig. I-16 : Dépendance en température théorique de la chaleur spécifique dans la phase incommensurable des composés A_2BX_4 (d'après Ishibashi [56])

Références bibliographiques

- 1- M. MORE : Cours de DEA "Structure et dynamique des cristaux" (1991).
- 2- A.D. BRUCE : Advances in Physics, 29, 11 (1980).
- 3- S. AUBRY : Thèse d'état, Paris VI (1975).
- 4- T. JANSSEN : "Incommensurate phases in dielectrics", 1, 68, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North-Holland 1986).
- 5- T. JANSSEN, J.A. TJON : Phys. Rev. B, 24, 2245 (1981).
- 6- T. JANSSEN, J.A. TJON : Phys. Rev. B, 25, 3767 (1982).
- 7- T. JANSSEN, A. JANNER : Advances in Physics, 36, 519 (1987).
- 8- R.J. ELLIOTT : Phys. Rev., 124, 346 (1961).
- 9- Y. YAMADA, N. HAMAYA : J. Phys. Soc. Japan, 52, 3466 (1983).
- 10- P. BAK, J. VON BOEHM : Phys. Rev. B, 21, 5297 (1980).
- 11- Z.Y. CHEN, M.B. WALKER : Phys. Rev. Letters, 65, 1223 (1990).
- 12- M. IIZUMI, K. GESI : Solid State Commun., 22, 37 (1977).
- 13- K. GESI, M. IIZUMI : J. Phys. Soc. Japan Letters, 48, 1775 (1980).
- 14- H. KASANO, H. MASHIYAMA : J. Phys. Soc. Japan, 56, 4192 (1987).
- 15- A. SAWADA, J. SUGIYAMA, M. WADA, Y. ISHIBASHI : J. Phys. Soc. Japan Letters, 48, 1773 (1980).
- 16- C.J. DE PATER, J.D. AXE, R. CURRAT : Phys. Rev. B, 19, 4684 (1979).
- 17- I.A. BELOBROVA, A.K. MOSKALEV, N.V. BIZUKINA, S.V. MILUL, I.P. ALEKSANDROVA : Solid State Commun., 33, 1101 (1980).
- 18- M. BIZIOUET, R. ALMAIRAC, P. SAINT-GREGOIRE : J. Phys. C : Solid State Phys., 20, 2635 (1988).
- 19- K. HAMANO : "Incommensurate phases in dielectrics", 1, 365, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North-Holland, 1986)
- 20- K. HAMANO, K. EMA, S. HIROTSU : Ferroelectrics, 36, 343 (1981).
- 21- A. HEDOUX, Y. GUINET, J. LEFEBVRE, M. MORE : J. Chem. Phys., 94, 7775 (1991).
- 22- A. HEDOUX, D. GREBILLE, J. LEFEBVRE, R. PERRET : Phase transitions, 14, 177 (1989).
- 23- A. HEDOUX, Y. GUINET, J. LEFEBVRE, D. GREBILLE : Ferroelectrics, 125, 99 (1992).
- 24- A. JANNER, T. JANSSEN : Physica, A99, 47 (1979).
- 25- A. JANNER, T. JANSSEN : Acta Cryst., A36, 399 (1980).
- 26- P.M. DE WOLFF, T. JANSSEN, A. JANNER : Acta Cryst., A37, 625 (1981).

- 27- P.M. DE WOLFF : Acta Cryst., A33, 493 (1977).
- 28- A. JANNER, T. JANSSEN, P.M. DE WOLFF : Acta Cryst., A39, 658 (1983).
- 29- T. JANSSEN, A. JANNER : Advances in Physics, 36, 519 (1987).
- 30- T. JANSSEN : Condensed Matter News, 1, 7 (1992).
- 31- P.M. DE WOLFF : Acta Cryst., A30, 777 (1974).
- 32- A. HEDOUX, D. GREBILLE, J. JAUD, G. GODEFROY : Acta Cryst., B45, 370 (1989).
- 33- N. YAMADA, T. IKEDA : J. Phys. Soc. Japan, 53, 2555 (1984).
- 34- K. HASEBE, H. MASHIYAMA, N. KOSHITI, S. TANISAKI : J. Phys. Soc. Japan, 56, 3543 (1987).
- 35- M. FUKUI, R. ABE, K. TSUCHIDA : J. Phys. Soc. Japan, 52, 4369 (1983).
- 36- M. QUILICHINI, P. BERNEDE, J. LEFEBVRE, P. SCHWEISS : J. Phys. : Condens. Matter, 2, 4543 (1990).
- 37- V.A. GOLOVKO, A.P. LEVANYUK : "Light scattering near phase transitions", 5, 169, Eds. H.Z. Cummins - A.P. Levanyuk (North-Holland, 1983).
- 38- J.D. AXE, M. IIZUMI, G. SHIRANE : "Incommensurate phases in dielectrics", 2, 3, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North-Holland, 1986).
- 39- H.Z. CUMMINS : Physics Reports, 185, 248 (1990).
- 40- A.W. OVERHAUSER : Phys. Rev. B, 3, 3173 (1971).
- 41- J.D. AXE, M. TOZUMI, G. SHIRANE : Phys. Rev. B, 22, 3408 (1980).
- 42- T. JANSSEN, A. JANNER : Advances in Physics, 36, 576 (1987).
- 43- J. ETRILLARD : Thèse, Université de Rennes (1993).
- 44- Th. RASING, P. WYDER, A. JANNER, T. JANSSEN : Phys. Rev. B, 25, 7504 (1982).
- 45- Th. RASING, P. WYDER, A. JANNER, T. JANSSEN : Solid State Commun., 41, 715 (1982).
- 46- Th. RASING : Thèse, Université de Nimègue (1982).
- 47- B.K. CHAUDHURI, K. NOMOTO, T. ATAKE, H. CHIMARA : Physics Letters, 79A, 361 (1980).
- 48- I.N. FLEROV, L.A. KOT : Sov. Phys. Solid State, 23, 1415 (1981).
- 49- K. NOMOTO, T. ATAKE, B.K. CHAUDHURI, H. CHIMARA : J. Phys. Soc. Japan, 52, 3475 (1983).
- 50- Y. ISHIBASHI : "Incommensurate Phases in Dielectrics", 2, 57, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North Holland, 1986).
- 51- H. HAGA, A. ONODERA, Y. SHIOZAKI : Ferroelectrics, 125, 123 (1992).
- 52- R. BLINC, P. PRELOVSEK, V. RUTAR, J. SELIGER, S. ZUMER : "Incommensurate Phases in Dielectrics", 1, 248, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North-Holland, 1986).

- 53- A.P. LEVANYUK, D.G. SANNIKOV : Soviet Physics - Solid State, 18, 245 (1976).
- 54- A. LEVSTIK, P. PRELOVSEK, C. FILIPIC, B. ZEKS : Phys. Rev. B, 25, 3416 (1982).
- 55- H. SHIBA, Y. ISHIBASHI : J. Phys. Soc. Japan, 44, 1592 (1978).
- 56- Y. ISHIBASHI : J. Phys. Soc. Japan., 51, 1220 (1982).

Chapitre II

Chapitre II : Symétrie des modes de vibration

II - 1 - Symétrie dans la phase normale

II-1-1 - Dénombrement et symétrie des vibrations des modes externes

II-1-1-1 - Etude des modes externes de translation

II-1-1-2 - Etude des modes externes de rotation

II-1-1-3 - Résultats

II-1-2 - Symétrie des vecteurs propres des modes externes

II-1-2-1 - Modes externes de translation

II-1-2-2 - Modes externes de rotation

II-1-3 - Etude des modes internes

II-1-3-1 - les modes de translation

II-1-3-2 - les modes de rotation

II-1-3-3 - les modes internes

II-1-3-4 - Résumé

II-1-4 - Diagramme de corrélation

II - 2 - Symétrie dans la phase incommensurable

II-2-1 - Etude des modes externes

II-2-1-1 - Pour $\ell = 0$

II-2-1-2 - Pour $\ell \neq 0$

II-2-2 - Etude des modes internes

II-2-2-1 - Pour $\ell = 0$

II-2-2-2 - Pour $\ell \neq 0$

II - 3 - Symétrie dans la phase commensurable

II-3-1 - Dénombrement des modes externes

II-3-1-1 - Modes externes de translation

II-3-1-2 - Modes externes de rotation

II-3-1-3 - Résultats

II-3-2 - Etude des modes internes

Références Bibliographiques

Afin de nous aider dans l'interprétation des spectres de diffusion Raman, nous allons dénombrer les différents modes de vibration suivant leur symétrie. Ceci est fait à l'aide de la théorie des groupes.

II - 1 - Symétrie dans la phase normale

La phase haute température des composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 appartient au système orthorhombique de groupe spatial Pmcn (\mathcal{D}_{2h}^{16}). Cette phase possède 4 molécules par maille, soit 28 atomes, ce qui correspond à 84 modes de vibration. Parmi l'ensemble de ces modes, il est commode de distinguer les modes de vibration de réseau (modes externes) et les modes internes.

Pour les modes de vibration de réseau, on a les modes de translation des ions K^+ , ou Rb^+ , et la translation d'ensemble de l'ion $ZnCl_4^{2-}$ soit 9 degrés de liberté de translation par molécule et par suite 36 modes de translation pour la maille. Parmi ces modes, on distingue, en $\vec{k} = 0$, trois modes acoustiques de fréquence nulle et 33 modes optiques de fréquence non nulle. Pour les modes externes, nous avons également les rotations empêchées (librations) de l'ion $ZnCl_4^{2-}$ autour de son centre de gravité (l'atome de zinc). Il y a 12 modes de libration par maille.

Il reste alors 36 modes internes de vibration qui correspondent à des déformations des tétraèdres $ZnCl_4^{2-}$.

II - 1 - 1 - Dénombrément et symétrie des vibrations des modes externes

Pour déterminer la symétrie des différents modes, il est nécessaire de faire la décomposition en représentations irréductibles de la représentation matricielle $\Gamma^{(a)}$ associée au déplacement des différentes particules (a indique la nature des modes : modes de translation, de rotation, modes internes ou modes acoustiques). On utilise alors la formule de décomposition suivante [1]:

$$C(k) = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(k)*}(R) \chi^{(a)}(R)$$

où g est l'ordre du groupe ponctuel

$\chi^{(a)}(R)$ est le caractère associé à la représentation $\Gamma^{(a)}$ pour l'opération de symétrie R.

$\chi^{(k)}(R)$ est le caractère de la représentation irréductible k pour l'opération R et $C^{(k)}$ est la multiplicité de la représentation irréductible k dans la représentation $\Gamma^{(a)}$.

Les caractères des représentations réductibles χ^T , χ^R et χ^A associés respectivement aux modes optiques de translation, aux modes externes de rotation et aux modes acoustiques sont déterminés par l'application des formules classiques et reportés dans les tableaux ci-dessous.

On note ω_R le nombre de positions j dans une maille primitive qui restent invariantes sous l'effet de l'opération de symétrie R (E, C_{2z} , C_{2y} , C_{2x} , I, m_z , m_y , m_x)

Parmi les opérations de symétrie du groupe quotient \mathcal{D}_{2h}^{16} , isomorphe à mmm, seuls l'identité E et le plan m_x , perpendiculaire à la direction Ox , vont laisser invariant tous les atomes K (ou Rb) et tous les tétraèdres $ZnCl_4$ du composé K_2ZnCl_4 (ou Rb_2ZnCl_4).

II - 1 - 1 - 1 - Etude des modes externes de translation et des modes acoustiques

\mathcal{D}_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I	m_z	m_y	m_x
ω_R	12	0	0	0	0	0	0	12
$2 \cos \alpha_R$	2	-2	-2	-2	-2	2	2	2
$\chi^T = (\omega_R - 1) (\pm 1 + 2 \cos \alpha_R)$	33	1	1	1	3	-1	-1	11
$\chi^A = (\pm 1 + 2 \cos \alpha_R)$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1

Table II-1 : *Caractères pour les représentations des modes optiques de translation et les modes acoustiques de la phase normale*

Les signes (+) et (-) sont relatifs, respectivement, à une opération propre et impropre.

II - 1 - 1 - 2 - Etude des modes externes de rotation (ou de libration)

\mathcal{D}_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I	m_z	m_y	m_x
ω_R	4	0	0	0	0	0	0	4
$2\cos \alpha_R$	2	-2	-2	-2	-2	2	2	2
$\chi^R =$ $\omega_R(1 \pm$ $2 \cos \alpha_R)$	12	0	0	0	0	0	0	-4

Table II-2 : *Caractères de la représentation des modes de rotation de la phase normale*

II - 1 - 1 - 3 - Résultats

On déduit de ces tables les 3 décompositions pour les modes optiques de translation, les modes acoustiques et les modes de rotation :

$$\Gamma^T \equiv . 6 A_g \oplus 3 B_{1g} \oplus 3 B_{2g} \oplus 6 B_{3g} \oplus 3 A_u \oplus 5 B_{1u} \oplus 5 B_{2u} \oplus 2 B_{3u}$$

$$\Gamma^A \equiv . B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$$

$$\Gamma^R \equiv . A_g \oplus 2 B_{1g} \oplus 2 B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus 2 A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus 2 B_{3u}$$

Seules les représentations A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} sont actives en diffusion Raman.

Remarque

Les représentations A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} apparaissent dans la décomposition aussi bien pour les modes de translation que de libration. Il est évident que les modes actifs en diffusion Raman appartenant à ces symétries auront un caractère mixte translation - rotation (T, R).

II - 1 - 2 - Symétrie des vecteurs propres des modes externes

On se propose ici de déterminer les vecteurs de symétrie associés à chacune des représentations irréductibles actives en diffusion Raman. Cette détermination nécessite tout d'abord le calcul des opérateurs associés à chaque représentation irréductible du groupe \mathcal{D}_{2h} défini par [2]:

$$P_{\lambda\mu}^{(k)} = \frac{n_k}{g} \sum_{R \in G} [D_{\lambda\mu}^{*(k)}(R) \cdot D^{(a)}(R)]$$

où k caractérise une représentation irréductible du groupe \mathcal{D}_{2h}
 n_k est la dimension de la représentation irréductible k (pour le groupe \mathcal{D}_{2h} , toutes les représentations irréductibles sont de dimension 1),
 g est l'ordre du groupe (pour le groupe \mathcal{D}_{2h} , $g = 8$),
 $D_{\lambda\mu}^{(k)}(R)$ est l'élément $\lambda\mu$ de la matrice irréductible $D^{(k)}(R)$ pour l'opération R ,
 $D^{(a)}(R)$ est la matrice correspondant à la représentation $\Gamma^{(a)}$ (modes de translation ou de rotation) pour l'opération de symétrie R .

L'application des opérateurs sur un vecteur approprié de l'espace de représentation donne la forme générale du vecteur de symétrie associé à la représentation irréductible k .

II - 1 - 2 - 1 - Modes externes de translation

La représentation mécanique de l'espace de configuration des degrés de liberté des atomes dans la maille prend en compte à la fois les modes acoustiques et les modes optiques de translation. Elle est donc de dimension 36. Les vecteurs de symétrie sont exprimés avec les conventions suivantes : pour chacune des trois entités non équivalentes $K_{(1)}$ (ou $Rb_{(1)}$), $K_{(2)}$ (ou $Rb_{(2)}$), $ZnCl_4$, on donne les coordonnées des vecteurs de symétrie de l'atome ou du tétraèdre situé en $(\frac{1}{4}, y, z)$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$, $(\frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$ et $(\frac{3}{4}, -y, -z)$.

On obtient alors les vecteurs de symétrie suivants pour les quatre représentations irréductibles actives en diffusion Raman :

* Modes A_g

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale

$$\vec{U}^{A_g} = [0, Y_1, Z_1/0, \bar{Y}_1, Z_1/0, Y_1, \bar{Z}_1/0, \bar{Y}_1, \bar{Z}_1 // 0, Y_2, Z_2/0, \bar{Y}_2, Z_2/0, Y_2, \bar{Z}_2 // 0, Y_3, Z_3/0, \bar{Y}_3, Z_3/0, Y_3, \bar{Z}_3/0, \bar{Y}_3, \bar{Z}_3]$$

On obtiendrait les 6 vecteurs de symétrie A_g en prenant l'une des quantités Y_i ou Z_i égale à $\frac{1}{2}$ et les autres égales à 0.

* Modes B_{1g}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{B_{1g}} = [X_1, 0, 0/\bar{X}_1, 0, 0/X_1, 0, 0/\bar{X}_1, 0, 0//X_2, 0, 0/\bar{X}_2, 0, 0/X_2, 0, 0/\bar{X}_2, 0, 0//X_3, 0, 0/\bar{X}_3, 0, 0/X_3, 0, 0/\bar{X}_3, 0, 0]$$

On obtiendrait les 3 vecteurs de symétrie B_{1g} en prenant l'une des quantités X_i égales à $\frac{1}{2}$.

* Modes B_{2g}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{B_{2g}} = [X_4, 0, 0/X_4, 0, 0/\bar{X}_4, 0, 0/\bar{X}_4, 0, 0//X_5, 0, 0/X_5, 0, 0/\bar{X}_5, 0, 0/\bar{X}_5, 0, 0//X_6, 0, 0/X_6, 0, 0/\bar{X}_6, 0, 0/\bar{X}_6, 0, 0]$$

On obtiendrait les 3 vecteurs de symétrie B_{2g} en prenant l'une des quantités X_i égales à $\frac{1}{2}$.

* Modes B_{3g}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{B_{3g}} = [0, Y_4, Z_4/0, Y_4, \bar{Z}_4 /0, Y_4, Z_4/0, \bar{Y}_4, \bar{Z}_4 /0, Y_5, Z_5/0, Y_5, \bar{Z}_5 /0, Y_5, Z_5/0, \bar{Y}_5, \bar{Z}_5 //0, Y_6, Z_6/0, Y_6, \bar{Z}_6/0, Y_6, Z_6/0, Y_6, \bar{Z}_6]$$

On obtiendrait les 6 vecteurs de symétrie B_{3g} en prenant l'une des quantités Y_i ou Z_i égales à $\frac{1}{2}$ et les autres égales à 0.

II - 1 - 2 - 2 - Modes externes de rotation (dit de libration)

La représentation est de dimension 12. Pour les quatre représentations irréductibles actives en diffusion Raman, on a les vecteurs de symétrie suivants :

* Mode A_g

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{A_g} = [x_1, 0, 0/\bar{x}_1, 0, 0/\bar{x}_1, 0, 0/x_1, 0, 0]$$

ou encore

$$\vec{U}^{A_g} = \frac{1}{2} [1, 0, 0/\bar{1}, 0, 0/\bar{1}, 0, 0/1, 0, 0] \text{ pour que ce vecteur soit normé.}$$

Le mode A_g correspond à une rotation autour de l'axe \vec{a} donc à un déplacement des atomes de chlore dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) .

* Modes B_{1g}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{B_{1g}} = [0, y_1, z_1/0, \bar{y}_1, z_1/0, \bar{y}_1, z_1/0, y_1, z_1]$$

On obtiendrait les 2 vecteurs de symétrie B_{1g} en prenant l'une des quantités y_i ou z_i égales à $\frac{1}{2}$ et les autres égales à 0. Le mode B_{1g} correspond à une rotation à la fois autour de l'axe \vec{b} donc à un déplacement des atomes de chlore dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) , et de l'axe \vec{c} , soit un déplacement des atomes de chlore dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

* Modes B_{2g}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{B_{2g}} = [0, y_2, z_2/0, \bar{y}_2, \bar{z}_2/0, \bar{y}_2, \bar{z}_2/0, y_2, z_2]$$

et l'on obtient les deux vecteurs B_{2g} normés suivants :

$$\vec{U}_1^{B_{2g}} = \frac{1}{2} [0, 1, 0/0, 1, 0/0, 1, 0/0, 1, 0]$$

$$\vec{U}_2^{B_{2g}} = \frac{1}{2} [0, 0, 1/0, 0, \bar{1}/0, 0, \bar{1}/0, 0, 1]$$

Le mode B_{2g} correspond à une rotation à la fois autour de l'axe \vec{b} , donc à un déplacement des atomes de chlore dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) , et autour de l'axe \vec{c} , donc à un déplacement des atomes de chlore dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

* Mode B_{3g}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{B_{3g}} = [x_2, 0, 0/x_2, 0, 0/x_2, 0, 0/x_2, 0, 0]$$

ou encore

$$\vec{U}^{B_{3g}} = \frac{1}{2} [1, 0, 0/1, 0, 0/1, 0, 0/1, 0, 0] \text{ pour que ce vecteur soit normé.}$$

Le mode B_{3g} correspond à une rotation autour de l'axe \vec{a} donc à un déplacement des atomes de chlore dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) .

II - 1 - 3 - Etude des modes internes

Pour étudier la symétrie des modes internes, on peut, soit faire les décompositions des représentations comme il a été fait pour les modes externes, soit utiliser la méthode du site. Comme cette seconde méthode permet d'obtenir plus facilement la nature des modes (allongement, déformation angulaire) pour les différentes représentations irréductibles, c'est donc celle-ci que nous utiliserons par la suite.

Les modes internes correspondent aux allongements et aux déformations angulaires des groupements $ZnCl_4$. L'ensemble des opérations communes au groupe du tétraèdre (groupe de symétrie de l'ion $ZnCl_4^{2-}$ isolé) et au groupe du cristal qui laissent le tétraèdre invariant forme un groupe appelé groupe du site. Pour les composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , le groupe du site C_s est constitué des opérations E et m_x : les atomes Zn, $Cl_{(1)}$ et $Cl_{(2)}$ de coordonnées réduites $(\frac{1}{4}, y, z)$ sont dans ce plan,

tandis que les atomes Cl₍₃₎ et Cl₍₄₎ sont hors du plan mais sont symétriques par rapport à ce plan. Le groupe du tétraèdre est le groupe tétraédrique \mathcal{T}_d , et seuls les modes de symétrie A₁, E et F₂ sont actifs en diffusion Raman .

Les résultats obtenus pour le groupe de symétrie \mathcal{T}_d du tétraèdre ZnCl₄ isolé sont résumés dans la table II-3 ci-dessous :

\mathcal{T}_d	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6m _d
ω_R	5	2	1	1	3
$2 \cos \alpha_R$	2	-1	-2	0	2
$\chi^T = \pm 1 + 2 \cos \alpha_R$	3	0	-1	-1	+1
$\chi^R = 1 \pm 2 \cos \alpha_R$	3	0	-1	1	-1
$\chi^{int} = \omega_R (\pm 1 + 2 \cos \alpha_R) - (\chi^T + \chi^R)$	9	0	1	-1	3

Table II-3 : *Caractères des représentations des modes de translation, de rotation et des modes internes pour le groupement ZnCl₄ à l'état libre.*

Sachant que le mode E est doublement dégénéré et que le mode F₂ est triplement dégénéré, on obtient ainsi les décompositions et le nombre de modes actifs suivant :

II - 1 - 3 - 1 - Pour les modes de translation

$$\Gamma^T . \equiv . F_2$$

On obtient 3 modes de translation

II - 1 - 3 - 2 - Pour les modes de rotation

$$\Gamma^R . \equiv . F_1$$

Soit 3 modes de rotation.

II - 1 - 3 - 3 - Pour les modes internes

$$\Gamma^{int} . \equiv . A_1 \oplus E \oplus 2 F_2$$

On a alors 9 modes internes par tétraèdre $ZnCl_4$ mais correspondant seulement à 4 fréquences différentes.

II - 1 - 3 - 4 - Résumé

Le nombre total de modes internes de vibration du système est de 15. On obtient la décomposition suivante

$$\Gamma . \equiv . A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus 3 F_2$$

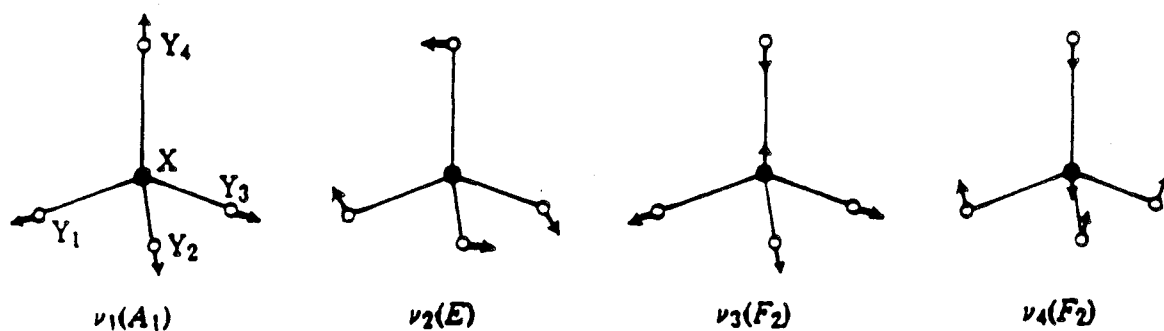


Fig. II-1 : Modes normaux du tétraèdre $ZnCl_4$

Le calcul des vecteurs de symétrie pour les modes internes montre que [3] (Fig. II-1) :

- le mode A_1 (ν_1) correspond à un mode d'allongement totalement symétrique des liaisons $Zn - Cl$

- le mode E (ν_2) et l'un des modes F_2 (ν_4) sont des modes de déformation angulaire du tétraèdre.

- le second mode F_2 (ν_3) est un mode d'allongement antisymétrique des liaisons $Zn - Cl$.

II - 1 - 4 - Diagramme de corrélation

A partir de ces résultats, un diagramme de corrélation (Fig. II-2) entre les ions tétraédriques et le cristal, dans la phase paraélectrique, a pu être établi :

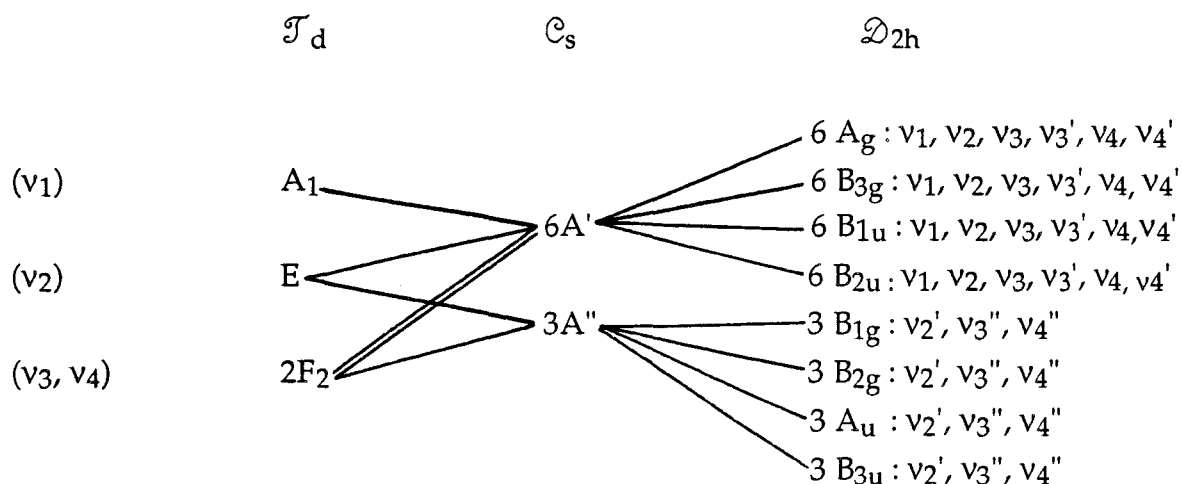


Fig. II-2 : Diagramme de corrélation

La décomposition des modes internes, pour le groupe de symétrie \mathcal{D}_{2h} , s'écrit sous la forme :

$$\Gamma \equiv 6 A_g \oplus 3 B_{1g} \oplus 3 B_{2g} \oplus 6 B_{3g} \oplus 3 A_u \oplus 6 B_{1u} \oplus 6 B_{2u} \oplus 3 B_{3u}$$

Ces résultats sont résumés dans la table II-4 ci-dessous. Seuls sont représentés les modes actifs en diffusion Raman.

Fréquences [4]*	Symétrie tétraédrique	Symétrie de site	Symétrie du cristal
	\mathcal{T}_d	\mathcal{C}_s	\mathcal{D}_{2h}
(275 cm^{-1}) v_1	A_1	A'	$A_g \oplus B_{3g}$
(79 cm^{-1}) v_2	E	$A' \oplus A''$	$A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$
(306, 104 cm^{-1}) v_3, v_4	F_2	$2 A' \oplus A''$	$2 A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 2 B_{3g}$

Table II-4 : Représentations irréductibles des modes internes du tétraèdre ZnCl_4 pour les différentes symétries intervenant dans Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4

*Les fréquences ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 correspondant au tétraèdre libre ont été déterminées en solution aqueuse.

D'après le diagramme de corrélation II-2 et la table II-4, on remarque qu'il y a 3 modes d'allongement pour les symétries A_g et B_{3g} (ν_1, ν_3 et ν_3') et 1 seul pour les symétries B_{1g} et B_{2g} (ν_3'').

II - 2 - Symétrie dans la phase incommensurable

Les opérations de symétrie d'une phase incommensurable peuvent être décrites dans un espace à $(3+d)$ dimensions par $(g_E, g_I) = (R_E, R_I/\vec{V}_E, \vec{V}_I)$

où R_E et \vec{V}_E décrivent l'opération du groupe spatial dans l'espace R^3 , R_E étant la partie rotation et \vec{V}_E la partie translation. R_I et \vec{V}_I sont les parties rotation et translation de l'espace interne. Si $d = 1$, comme cela est le cas pour la phase incommensurable des composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , alors $R_I = \pm 1$.

II - 2 - 1 - Etude des modes externes

Il faut tenir compte du fait d'une part, qu'en diffusion Raman on travaille en centre de zone ($\vec{k} = 0$), et d'autre part, que les vecteurs de Fourier \vec{d}^* sont identiquement nuls. Ceci implique que les caractères de la représentation associée aux déplacements d'ensemble des atomes ou groupements d'atomes sont donnés par [5].

$$\chi(g_E, g_I) = \chi(R_E) \left[\sum_{\vec{e}^*} \exp -i (\vec{q} \cdot \vec{u}(j) + \vec{e}^* \cdot \vec{V}_I) \right] \quad (\text{Eq II-1})$$

$$R_I \vec{e}^* = \vec{e}^*$$

(j invariant)

où la sommation est effectuée sur les atomes ou groupement d'atomes invariants sous l'effet de l'opération de symétrie (g_E, g_I) . \vec{q} est le vecteur de modulation dans l'espace R^3 et \vec{e}^* est le vecteur du réseau réciproque de l'espace interne. La sommation sur \vec{e}^* est faite sur les vecteurs de l'étoile \vec{e}^* (dans notre cas, il s'agit de $\pm \vec{e}^*$) et il faut, de plus, que l'on ait $R_I \vec{e}^* = \vec{e}^*$ (c'est à dire qu'il faut que $R_I = 1$). Le vecteur $\vec{u}(j)$ est déterminé par [6, 7] :

$$\vec{u}(j) = R_E \vec{r}_j + \vec{V}_E - \vec{r}_j$$

où \vec{r}_j est la position de l'atome (ou groupement d'atomes) j dans la maille.

Pour la représentation associée aux librations, il suffit d'ajouter au terme de droite de l'équation II-1, le terme $\det(R_E)$.

Dans les composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , dont le super-groupe d'espace est $P(\text{Pm}cn:ss\bar{1})$ avec $\vec{c} = \gamma \vec{c}^*$, seules les opérations de symétrie E et m_x laissent invariants tous les atomes K, ou Rb, et les tétraèdres $ZnCl_4$. Dans l'espace à (3 + 1) dimensions, ces opérations s'expriment par :

$$(R_E = E, R_I = 1 / V_E = (n_1, n_2, n_3), V_I = n_4)$$

$$(R_E = m_x, R_I = 1 / V_E = (\frac{1}{2}, 0, 0), V_I = \frac{1}{2})$$

Les vecteurs $\vec{u}(j)$ sont tels que :

- pour l'identité, $\vec{u}(j) = 0$ pour tout atome K, ou Rb, ou groupement $ZnCl_4$.
- pour le plan m_x :

j	1 $(\frac{1}{4}, y, z)$	2 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2})$	3 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$	4 $(\frac{3}{4}, \bar{y}, \bar{z})$
$\vec{u}(j)$	0	0	\vec{a}	\vec{a}

Cette séquence est valable pour les 4 atomes équivalents $K_{(1)}$ (ou $Rb_{(1)}$) et $K_{(2)}$ (ou $Rb_{(2)}$) et les 4 groupements $ZnCl_4$ en ce qui concerne les modes de translation ; et les 4 groupements $ZnCl_4$ pour ce qui est des modes de rotation.

II - 2 - 1 - 1 - Cas l = 0.

Dans ce cas, les caractères sont :

(36, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 12) pour les modes de translation et

(12, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -4) pour les modes de rotation.

Ceci conduit aux décompositions que nous avons trouvées dans la phase normale.

II - 2 - 1 - 2 - Cas $l \neq 0$

Il faut prendre alors en compte la contribution des termes \vec{e}^* et $-\vec{e}^*$. On obtient alors les caractères suivants :

$(72, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 24 (-1)^l)$ pour les modes de translation et
 $(24, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 8 (-1)^{l+1})$ pour les modes de rotation.

Ceci conduit aux décompositions suivantes :

- si l est impair :

$$\Gamma^T \equiv 6 A_g \oplus 12 B_{1g} \oplus 12 B_{2g} \oplus 6 B_{3g} \oplus 12 A_u \oplus 6 B_{1u} \oplus 6 B_{2u} \oplus 12 B_{3u}$$

$$\Gamma^R \equiv 4 A_g \oplus 2 B_{1g} \oplus 2 B_{2g} \oplus 4 B_{3g} \oplus 2 A_u \oplus 4 B_{1u} \oplus 4 B_{2u} \oplus 2 B_{3u}$$

- si l est pair

$$\Gamma^T \equiv 12 A_g \oplus 6 B_{1g} \oplus 6 B_{2g} \oplus 12 B_{3g} \oplus 6 A_u \oplus 12 B_{1u} \oplus 12 B_{2u} \oplus 6 B_{3u}$$

$$\Gamma^R \equiv 2 A_g \oplus 4 B_{1g} \oplus 4 B_{2g} \oplus 2 B_{3g} \oplus 4 A_u \oplus 2 B_{1u} \oplus 2 B_{2u} \oplus 4 B_{3u}$$

Comme dans la phase incommensurable des composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , seuls les satellites du 1^{er} ordre ont été observés par diffraction X [8, 9] ou par diffusion neutronique [10, 11], on peut donc considérer que la modulation est purement sinusoïdale et que seuls les termes correspondant à $l = \pm 1$ vont intervenir, la contribution des autres étant négligeable.

II - 2 - 2 - Etude des modes internes

Pour la symétrie des modes internes, on utilisera, pour calculer les caractères, la relation II-1 appliquée à l'ensemble des atomes et l'on retranchera le caractère des modes de translation et de rotation :

$$\chi^{\text{int}}(g_E, g_I) = \chi^{\text{Total}}(g_E, g_I) - \chi^{\text{T}}(g_E, g_I) - \chi^{\text{R}}(g_E, g_I)$$

Parmi les 8 opérations de symétrie du groupe \mathcal{D}_{2h} , seuls l'identité et le plan de symétrie m_x laissent des atomes invariants : il s'agit des atomes contenus dans le plan de symétrie, c'est à dire les atomes $K_{(1)}$ (ou $Rb_{(1)}$), $K_{(2)}$ (ou $Rb_{(2)}$), Zn, $Cl_{(1)}$ et $Cl_{(2)}$ soit 20 atomes sur les 28 atomes de la maille élémentaire. On obtient alors les résultats suivants :

II - 2 - 2 - 1 - Pour $l = 0$

$$\begin{aligned} \chi^{\text{Total}} &= (84, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 20) \\ \text{soit } \chi^{\text{int}} &= (36, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 12) \end{aligned}$$

Ceci conduit à la même décomposition que celle obtenue dans la phase normale, soit :

$$\Gamma^{\text{int}} \equiv . 6 A_g \oplus 3 B_{1g} \oplus 3 B_{2g} \oplus 6 B_{3g} \oplus 3 A_u \oplus 6 B_{1u} \oplus 6 B_{2u} \oplus 3 B_{3u}$$

II - 2 - 2 - 2 - Pour $l \neq 0$

$$\begin{aligned} \chi^{\text{Total}} &= (168, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 40 (-1)^l) \\ \text{soit } \chi^{\text{int}} &= (72, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 24 (-1)^l) \end{aligned}$$

On obtient alors les décompositions suivantes :

si l est impair :

$$\Gamma^{\text{int}} \equiv . 6 A_g \oplus 12 B_{1g} \oplus 12 B_{2g} \oplus 6 B_{3g} \oplus 12 A_u \oplus 6 B_{1u} \oplus 6 B_{2u} \oplus 12 B_{3u}$$

si l est pair :

$$\Gamma^{\text{int}} \equiv . 12 A_g \oplus 6 B_{1g} \oplus 6 B_{2g} \oplus 12 B_{3g} \oplus 6 A_u \oplus 12 B_{1u} \oplus 12 B_{2u} \oplus 6 B_{3u}$$

Comme pour les modes externes, seuls les modes internes correspondant à $l = \pm 1$ doivent être pris en compte dans la phase incommensurable.

En résumé, dans la phase incommensurable et pour les représentations irréductibles actives en diffusion Raman, on aura le nombre de modes suivant, en ne prenant en compte que les contributions $l = 0$ et $l = 1$:

- Pour les modes de translation

$$12 A_g \oplus 15 B_{1g} \oplus 15 B_{2g} \oplus 12 B_{3g}$$

- Pour les modes de rotation

$$5 A_g \oplus 4 B_{1g} \oplus 4 B_{2g} \oplus 5 B_{3g}$$

- Pour les modes internes

$$12 A_g \oplus 15 B_{1g} \oplus 15 B_{2g} \oplus 12 B_{3g}$$

II - 3 - Symétrie dans la phase commensurable

La phase commensurable des composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 appartient au système orthorhombique de groupe spatial $P2_1cn$ (C_{2v}). Cette phase a une maille triple par rapport à celle de la phase normale. Elle possède alors 12 molécules par maille, soit 84 atomes, ce qui correspond à 252 modes de vibration. Parmi l'ensemble de ces modes, nous distinguerons, comme précédemment, les modes de vibration de réseau (modes externes) et les modes internes.

Pour les modes de vibration de réseau, on distingue les modes de translation des ions K^+ , ou Rb^+ , et la translation d'ensemble de l'ion $ZnCl_4^{2-}$ soit au total 108 modes de translation pour la maille. Pour les modes externes, nous avons également les rotations empêchées des tétraèdres, considérés comme des entités. Il y a, au total, 36 modes de libration par maille.

Il reste alors 108 modes internes de vibration qui correspondent à des déformations des tétraèdres $ZnCl_4^{2-}$.

Parmi les opérations de symétrie du groupe C_{2v} , seule l'identité laisse invariante tous les atomes K (ou Rb) et tous les tétraèdres $ZnCl_4$ des composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 .

II - 3 - 1 - Dénombrement des modes externes

Nous allons effectuer, dans ce paragraphe, la décomposition en représentations irréductibles de la représentation matricielle associée au

déplacement des différentes particules. Par souci de clarté, nous reprenons les mêmes notations, et par conséquent les mêmes définitions, pour les caractères des représentations irréductibles χ^T , χ^R et χ^A , que celles données dans la phase normale.

II - 3 - 1 - 1 - Modes externes de translation

Ne considérant que les 3 atomes $K_{(1)}$, (ou $Rb_{(1)}$), $K_{(2)}$ (ou $Rb_{(2)}$) et Zn, on obtient les résultats suivants

C_{2v}	E	C_{2x}	m_y	m_z
ω_R	36	0	0	0
$2 \cos \alpha_R$	2	-2	2	2
χ^T	105	1	-1	-1
χ^A	3	-1	1	1

Table II-5 : *Caractères pour les représentations des modes optiques de translation et les modes acoustiques de la phase commensurable*

II - 3 - 1 - 2 - Modes externes de rotation (ou de libration)

En ne prenant en compte que les tétraèdres, assimilés à des ensembles rigides, on obtient les résultats suivants :

C_{2v}	E	C_{2x}	m_y	m_z
ω_R	12	0	0	0
$2 \cos \alpha_R$	2	-2	2	2
χ^R	36	0	0	0

Table II-6 : *Caractères de la représentation des modes de rotation de la phase commensurable*

II - 3 - 1 - 3 - Résultats

D'après ces deux dernières tables, on en déduit les 3 décompositions pour les modes optiques de translation, les modes acoustiques et les modes de rotation :

$$\Gamma^T. \equiv . 26 A_1 \oplus 27 A_2 \oplus 26 B_1 \oplus 26 B_2$$

$$\Gamma^A \equiv A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

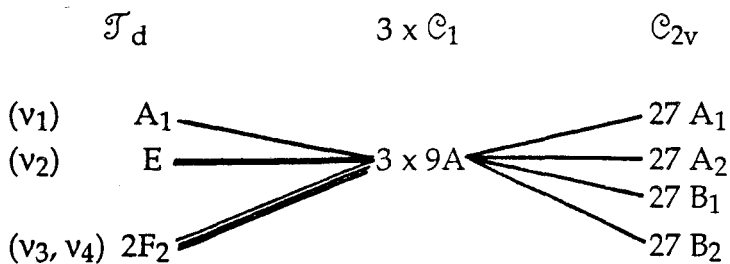
$$\Gamma^R \equiv 9 A_1 \oplus 9 A_2 \oplus 9 B_1 \oplus 9 B_2$$

Les modes A_1 , A_2 , B_1 et B_2 apparaissent à la fois dans la décomposition des translations et des rotations. Ils possèdent ainsi un caractère mixte translation-rotation (T, R).

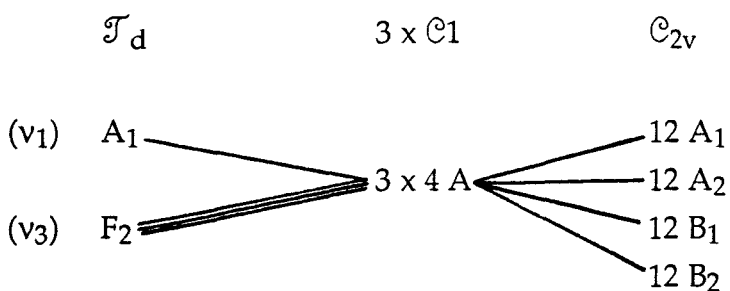
II - 3 - 2 - Etude des modes internes

Pour étudier la symétrie des modes internes, nous allons utiliser la méthode du site. Seule, l'identité laisse invariant le tétraèdre : le groupe de site est alors \mathcal{C}_1 .

A partir des résultats décrits au paragraphe I pour le groupe \mathcal{T}_d du tétraèdre ZnCl_4 , on obtient le diagramme de corrélation suivant, sachant que les 12 molécules de la maille élémentaire sont générées à partir de 3 molécules indépendantes :



Il est à noter que si l'on s'intéresse uniquement aux modes d'allongement du tétraèdre (modes v_1 et v_3), on obtient 12 modes pour chacune des représentations irréductibles du groupe \mathcal{C}_{2v} .



Références Bibliographiques

- 1- H. POULET, J.P. MATHIEU : "Spectres de vibration et symétrie des cristaux", Eds. Gordon - Breach (1970).
- 2- J. LEFEBVRE : Cours de DEA "Théorie des groupes" (1991).
- 3- K. NAKAMOTO : "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", II, 103, Eds. J. Wiley - Sons (New-York, 1963).
- 4- P.H.M. Van LOOSDRECHT, A. JANNER : J. Phys. : Condens. Matter, 3, 8113 (1991).
- 5- T. JANSSEN : J. Phys. C : Solid State Phys., 12, 5381 (1979).
- 6- A. JANNER, T. JANSSEN : Acta Cryst., A36, 399 (1979).
- 7- T. JANSSEN, A. JANNER : Advances in Physics, 36, 519 (1987).
- 8- H. MASHIYAMA : J. Phys. Soc. Japan, 50, 2655 (1981).
- 9- S.R. ANDREWS, H. MASHIYAMA : J. Phys. C : Solid State Phys., 16, 4985 (1983).
- 10- M. QUILICHINI, P. BERNEDE, J. LEFEBVRE, P. SCHWEISS : J. Phys. : Condens. Matter, 2, 4543 (1990).
- 11- K. GESI, M. IIZUMI : J. Phys. Soc. Japan, 53, 4271 (1984).

Chapitre III

Chapitre III : Techniques Expérimentales

III - 1 - Obtention des monocristaux

III-1-1 - K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4

III-1-2 - PbO

III - 2 - Diffusion Raman

III-2-1- Théorie de la diffusion Raman

III-2-1-1 - Théorie classique

III-2-1-2 - Théorie semi-quantique

III-2-1-3 - Symétries actives

III-2-2- Le spectromètre Raman

III-2-2-1 - Géométrie de diffusion

III-2-2-1-1 - K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4

III-2-2-1-2 - PbO pur et PbO dopé en TiO_2

III-2-2-2 - Acquisition des données et traitement des données

III-2-2-3 - Lissage des spectres

III-2-3 - Environnement échantillon

III-2-3-1 - Description

III-2-3-2 - Principe de fonctionnement

III - 3 - Analyse enthalpique différentielle

III-3-1 - Méthodes calorimétriques

III-3-1-1 - Analyse Thermique Différentielle

III-3-1-2 - Analyse Enthalpique Différentielle

III-3-2 - Dispositif expérimental

III-3-2-1- Description et caractéristiques

III-3-2-1-1- La partie DSC 7

III-3-2-1-2- La partie TAC 7/3

III-3-2-1-3- L'ordinateur 3700 Data Station et l'enregistreur graphique

III-3-2-2 - Préparation des échantillons

Références Bibliographiques

III - 1 - Obtention des monocristaux

III - 1 - 1 - K₂ZnCl₄ et Rb₂ZnCl₄

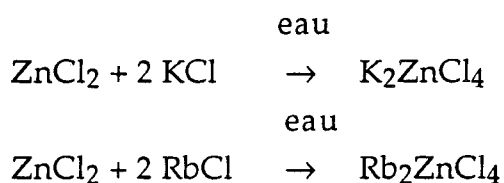
La plupart des expériences (diffusion Raman et A.E.D.) ont été effectuées sur des échantillons qui nous ont été fournis par M. Quilichini du Laboratoire Léon Brillouin (L.L.B.) à Saclay. Les échantillons ont été fabriqués par évaporation à partir d'une solution saturée à température ambiante.

Cependant, depuis le début de l'année 1993, c'est l'équipe de cristallogénèse de notre laboratoire, composée de Florence Danéde, Gérard Odou et Dominique Prévost, qui a pris en charge la fabrication des monocristaux de K₂ZnCl₄ et Rb₂ZnCl₄.

La croissance de ces deux monocristaux a nécessité des conditions bien spécifiques. F. Danéde et G. Odou ont préparé ces deux échantillons en maîtrisant la cristallisation elle-même de façon à éviter la formation d'un amas de cristaux et développer un cristal unique appelé monocristal.

Nous exposerons dans ce paragraphe, grâce à leurs précieuses informations, la méthode employée pour aboutir à la formation de monocristaux.

La préparation des produits de base K₂ZnCl₄ et Rb₂ZnCl₄ se fait à partir du mélange des composés commerciaux KCl et ZnCl₂ d'une part, et RbCl et ZnCl₂ d'autre part, en proportions stoechiométriques, dans l'eau, suivant les fractions molaires suivantes :



Les mélanges homogènes, ainsi obtenus, sont évaporés sous vide dans un évaporateur rotatif, puis séchés à l'étuve.

Pour la fabrication des monocristaux, la méthode de croissance adoptée est la croissance en solution :

- par abaissement lent de la température pour l'obtention de gros monocristaux.

- par évaporation contrôlée pour les petits monocristaux (germes).

Une solution saturée de K_2ZnCl_4 (ou Rb_2ZnCl_4) dans l'eau est introduite dans un pot de croissance à une température bien définie ($30^\circ C$ pour K_2ZnCl_4 , $31^\circ C$ pour Rb_2ZnCl_4) : il faut environ 60 % de poudre pour 40 % d'eau pour K_2ZnCl_4 et la proportion inverse pour Rb_2ZnCl_4 . L'abaissement lent de la température de cette solution, dans laquelle est suspendu un germe préalablement percé, conduit au développement d'un monocristal à faces naturelles : typiquement, de sept dixièmes de degré par semaine pour K_2ZnCl_4 et plus lentement encore, de deux dixièmes de degré par semaine pour Rb_2ZnCl_4 dont la solubilité varie beaucoup plus avec la température. Au bout d'un certain temps, quatre mois pour K_2ZnCl_4 , deux mois pour Rb_2ZnCl_4 , on obtient un monocristal de taille suffisante pour les expériences de diffusion Raman.

Le monocristal de K_2ZnCl_4 est d'une très bonne qualité optique (parfaitement transparent), d'habitus hexagonal et de poids égal à 2.88 g.

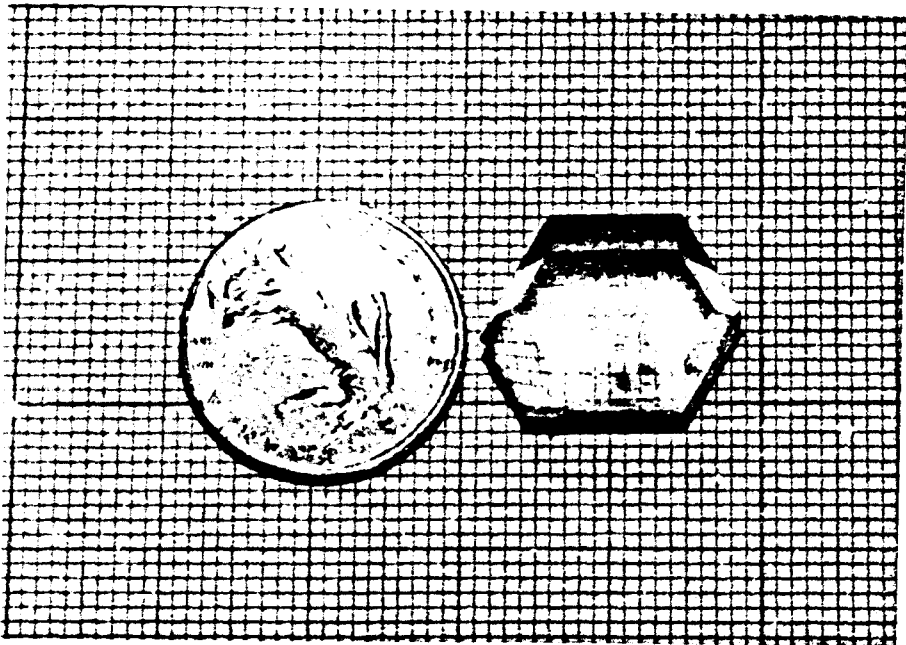


Fig. III-I-a : Cristal de K_2ZnCl_4 vue de face

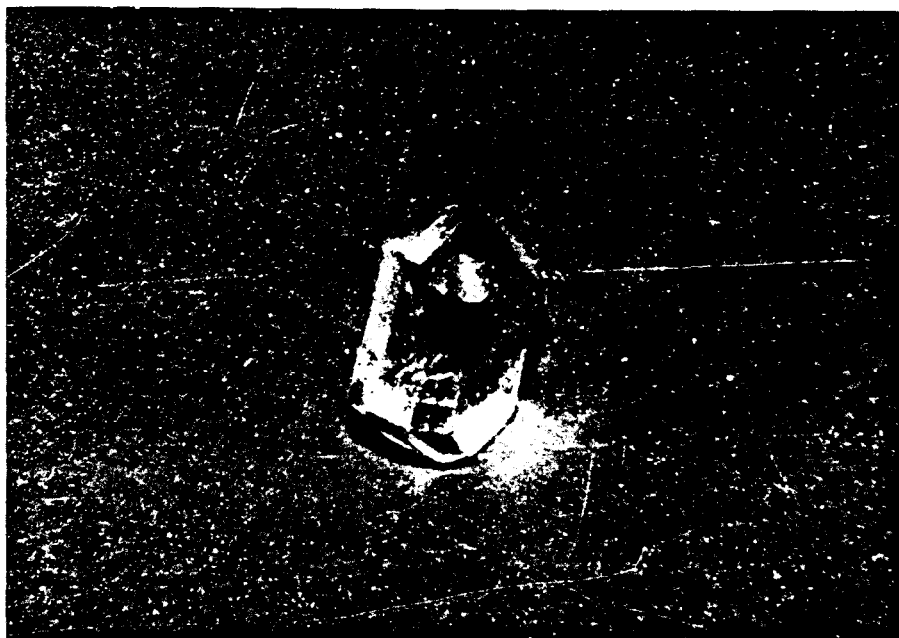


Fig. III-1-b : *Cristal de K_2ZnCl_4 vue de profil*

Celui de Rb_2ZnCl_4 est de qualité beaucoup plus moyenne ; il présente de nombreux défauts sous forme de failles. Il a une forme de plaquette carrée d'un poids égal à 1.55 g.

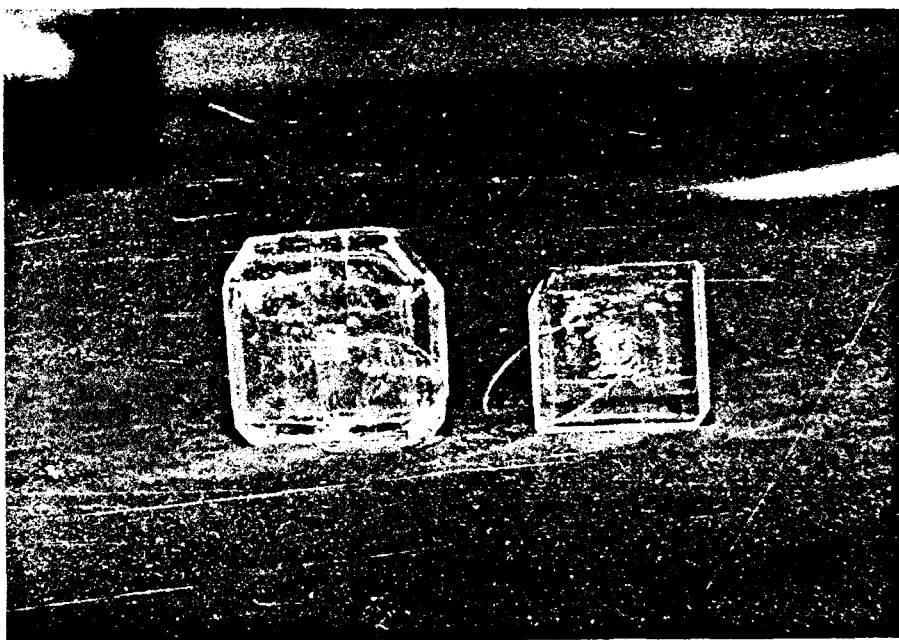


Fig. III-2-a : *Cristal de Rb_2ZnCl_4*

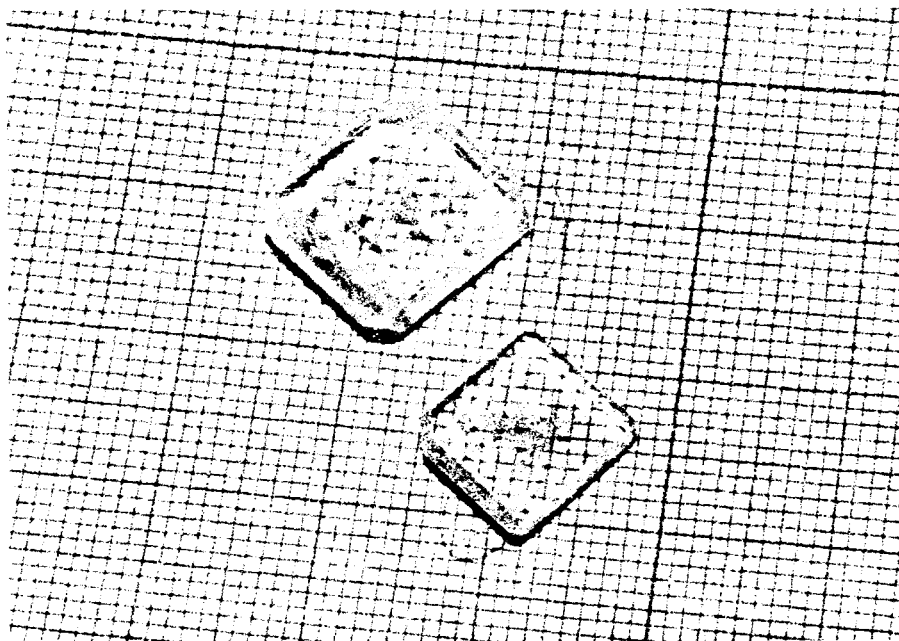


Fig. III-2-b : Cristal de Rb_2ZnCl_4

III - 1 - 2 - PbO

Les cristaux étudiés proviennent de l'Ecole Centrale de Paris. La croissance de monocristaux est délicate à obtenir. Les monocristaux de la phase quadratique $PbO - \alpha$ ont été obtenus par synthèse hydrothermale [1]. Pour cela, on chauffe 15 g d'hydroxyde de sodium et 15 g de dioxyde de plomb mélangés à 60 cm³ d'eau dans un tube en acier inoxydable placé à l'intérieur d'un autoclave à 370°C pendant trois jours. La pression interne atteint, dans ces conditions, 170 bars.

Il s'avère que la vitesse de refroidissement joue un rôle prépondérant en ce qui concerne la nature du produit final. Dans le cas d'un refroidissement trop lent, on obtient une poudre de minium Pb_3O_4 . S'il est trop rapide, le mélange résultant contient du minium et des petits cristaux jaunes de $PbO - \beta$. Un refroidissement intermédiaire permet l'obtention de cristaux rouges de $PbO - \alpha$, en forme de plaquette carrée aux angles tronqués (0.5 x 0.5 x 0.03 mm³).

III - 2 - Diffusion Raman

C'est en 1928 que Raman et Krishnan [2], dans une série d'expériences sur la diffusion de la lumière dans les liquides, ont observé qu'une très faible fraction de la lumière ($\approx 10^{-6}$) subissait un glissement de fréquence.

Simultanément, le même effet était observé par Landsberg et Mandelstan [3] sur le quartz. Ce phénomène est maintenant connu sous le nom de diffusion Raman.

III - 2 - 1 - Théorie de la diffusion Raman

III - 2 - 1 - 1 - Théorie classique

Considérons un cristal sur lequel arrive une radiation monochromatique de fréquence ω_1 . La lumière diffuse dans toutes les directions. Trois composantes sont observées (Fig. III-3) [4] :

- la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh : la fréquence de la lumière diffusée est identique à la fréquence incidente. La largeur spectrale de l'onde diffusée est égale à la largeur spectrale de l'onde incidente.

- la diffusion quasi-élastique : la fréquence du maximum de la bande de diffusion est toujours identique à la fréquence incidente mais la largeur spectrale de cette bande est supérieure à celle de l'onde incidente. Elle provient de fluctuations d'indice dues à des fluctuations thermodynamiques (densité, température ...) ou encore à des processus de réorientations moléculaires.

- la diffusion inélastique : la fréquence des raies diffusées est différente de la fréquence de l'onde incidente. Les mouvements de vibration des atomes dans le cristal sont responsables de ce phénomène qui constitue la diffusion Raman.

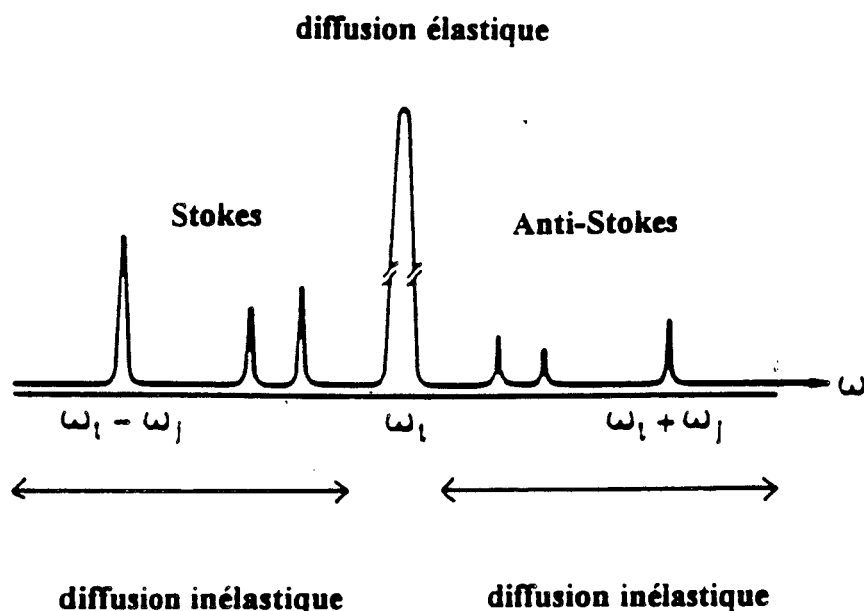


Fig. III-3 : Spectre Raman, composante Stokes (diffusion inélastique) et anti-Stokes (diffusion inélastique). La raie intense, à ω_1 est due à la diffusion Rayleigh (diffusion élastique)

Dans une molécule du cristal, le nuage des électrons légers et rapides suit adiabatiquement les mouvements lents de vibration des noyaux [5]. Par suite, toutes les propriétés qui sont fonction de la position des électrons vont varier avec la configuration du squelette nucléaire. C'est en particulier le cas de la polarisation électronique dont le tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ s'écrit en fonction des coordonnées normales Q_j des noyaux (Fig. III-4) sous la forme d'un développement en série :

$$\vec{\alpha} = \alpha_0 + \sum_j \left[\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j} \right]_0 Q_j(t) + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left[\frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial Q_j \partial Q_k} \right]_0 Q_j(t) Q_k(t) + \dots \quad (\text{Eq. III-1})$$

où $Q_j(t) = Q_{0j} [e^{i\omega_j t} + e^{-i\omega_j t}]$, ω_j étant la fréquence caractéristique de la coordonnée normale $Q_j(t)$.

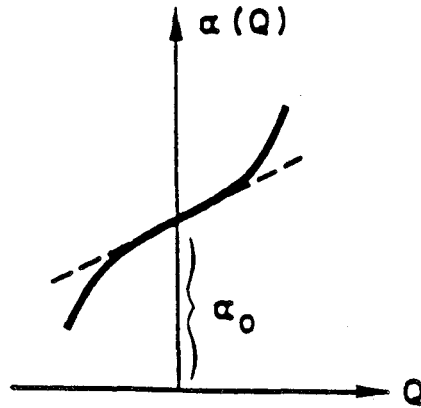


Fig. III-4 : Polarisabilité électronique en fonction de la coordonnée normale Q

L'application d'un champ électrique extérieur

$$\vec{E}_i(t) = \vec{E}_{oi} e^{i\omega_1 t} \quad (\text{Eq. III-2})$$

va déplacer le nuage électronique créant ainsi au sein des molécules du cristal un moment dipolaire induit \vec{P} oscillant tel que [6] :

$$\vec{P} = \overset{\Rightarrow}{\alpha} \vec{E}_i + \overset{\Rightarrow}{\beta} \vec{E}_i \cdot \vec{E}_i + \dots \quad (\text{Eq. III-3})$$

où $\overset{\Rightarrow}{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité du 1^{er} ordre responsable, entre autres, de la diffusion Raman.

$\overset{\Rightarrow}{\beta}$ est le tenseur de polarisabilité du 2^{ème} ordre qui donne lieu à la diffusion hyper-Raman. Ce terme sort du cadre de notre étude et sera négligé par la suite.

L'oscillation du moment dipolaire électronique à la fréquence du champ sera donc modulée par la vibration des noyaux intervenant dans le

tenseur $\overset{\Rightarrow}{\alpha}$.

En conséquence, l'élément constant α_0 de ce tenseur (Eq. III-1) sera responsable de la diffusion sans changement de fréquence : la diffusion

Rayleigh. $\left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right]_0$, le tenseur de polarisabilité dérivé, sera à l'origine de la diffusion Raman du 1^{er} ordre. Les ordres supérieurs du développement (Eq. III-1) donneront lieu aux diffusions Raman d'ordres supérieurs.

Le moment dipolaire induit s'écrira sous la forme

$$\vec{P}(t) = \alpha_0 E_{oi} e^{i\omega_1 t} + \sum_j \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right]_0 Q_{oj} \vec{E}_{oi} (e^{i(\omega_1 + \omega_j)t} + e^{i(\omega_1 - \omega_j)t}) \quad (\text{Eq. III-4})$$

Le terme $e^{i(\omega_1 - \omega_j)t}$ sera responsable de la diffusion Stokes et celui en $e^{i(\omega_1 + \omega_j)t}$ de la diffusion Anti-Stokes.

III - 2 - 1 - 2 - Théorie semi-quantique

La théorie classique prévoit donc bien l'apparition de raies symétriques de fréquence $(\omega_1 + \omega_j)$ et $(\omega_1 - \omega_j)$ par rapport à la raie centrale de fréquence ω_1 (La fréquence ω_j étant l'une des fréquences propres des oscillations des atomes dans la molécule ou dans la maille cristalline), mais elle conduit à prévoir des intensités égales pour les deux raies symétriques, résultat qui est nettement en contradiction avec l'expérience : il faut, pour l'expliquer, prendre les moyennes thermiques des coordonnées normales, ce qui se fait à l'aide de la théorie semi-quantique [7].

Il suffit, pour interpréter les raies Stokes ($\omega = \omega_1 - \omega_j$), d'admettre qu'une molécule est capable d'absorber le quantum d'énergie $\hbar \omega_j$, qui correspond au passage de l'état normal A à un état excité B en le prélevant sur un quantum $\hbar \omega_1$ de la vibration incidente, on a alors la création d'un phonon. Le reliquat $\hbar(\omega_1 - \omega_j)$ de ce quantum d'énergie est alors réémis, avec la fréquence $\omega_1 - \omega_j$ (Fig. III-5).

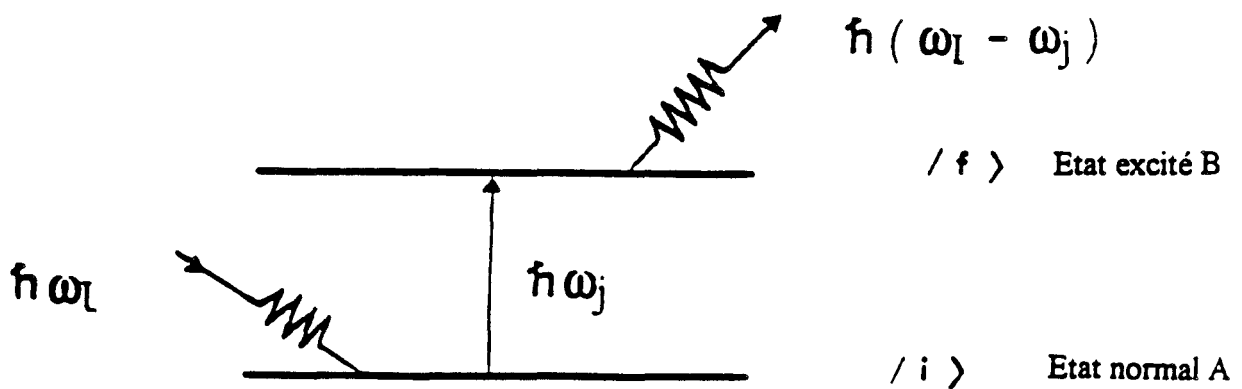


Fig. III-5 : *Processus quantique de la diffusion Stokes*

Pour expliquer l'émission de raies Anti-Stokes ($\omega = \omega_l + \omega_j$), il suffit d'admettre qu'il existe dans la substance des molécules dans l'état B et qu'elles sont susceptibles de revenir à l'état A en libérant l'énergie $\hbar \omega_j$ lors de l'absorption et de la réémission d'un quantum $\hbar \omega_l$ de l'énergie incidente, il s'agit de l'annihilation d'un phonon et, l'énergie réémise $\hbar(\omega_l + \omega_j)$, correspond bien à une radiation de fréquence $\omega_l + \omega_j$ (Fig. III-6).

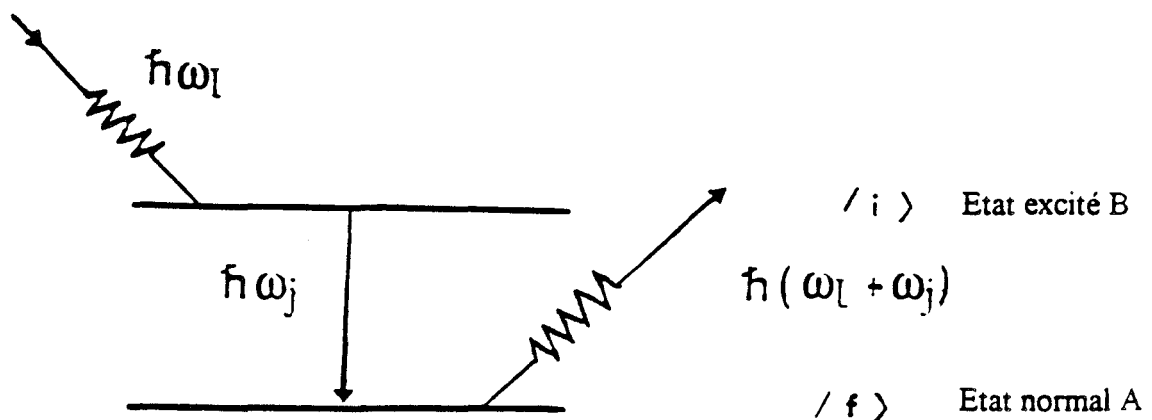


Fig. III-6 : *Processus quantique de la diffusion Anti-Stokes*

On voit ainsi que la raie Anti-Stokes ne peut être émise que par les molécules qui se trouvent dans un état vibrationnellement excité : la proportion de ces molécules est toujours plus faible que celle des molécules dans un état fondamental. L'intensité de la raie Anti-Stokes est donc de ce fait inférieure à celle de la raie Stokes.

On note R le rapport des intensités des raies Stokes et Anti-Stokes [8] :

$$R = \frac{\bar{I}(\omega_1 - \omega_j)}{\bar{I}(\omega_1 + \omega_j)} = \frac{(\omega_1 - \omega_j)^4}{(\omega_1 + \omega_j)^4} e^{\hbar\omega_j/kT}$$

Ce rapport sera toujours supérieur à 1 et il permet de déterminer la température de l'échantillon lors d'une expérience de diffusion Raman.

III - 2 - 1 - 3 - Symétries actives

Les tenseurs de polarisabilité dérivés dépendent de la symétrie des vibrations. Pour les groupes \mathcal{D}_{2h} et \mathcal{C}_{2v} des phases normale et commensurable de Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 , les symétries actives en diffusion Raman sont :

- pour \mathcal{D}_{2h} : $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$
- pour \mathcal{C}_{2v} : A_1, A_2, B_1, B_2

Les tenseurs de polarisabilité dérivés, exprimés dans le système des axes cristallins, ont pour expression :

$$\begin{array}{l}
 A_g, A_1 : \begin{vmatrix} a & . & . \\ . & b & . \\ . & . & c \end{vmatrix} \\
 B_{2g}, B_2 : \begin{vmatrix} . & . & e \\ . & . & . \\ e & . & . \end{vmatrix}
 \end{array}
 ;
 \quad
 \begin{array}{l}
 B_{1g}, B_1 : \begin{vmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{vmatrix} \\
 B_{3g}, A_2 : \begin{vmatrix} . & . & . \\ . & . & f \\ . & f & . \end{vmatrix}
 \end{array}$$

III - 2 - 2 - Le Spectromètre Raman

L'étude des différents cristaux par diffusion Raman a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Coderg T800 à triple monochromateur (Fig. III-7).

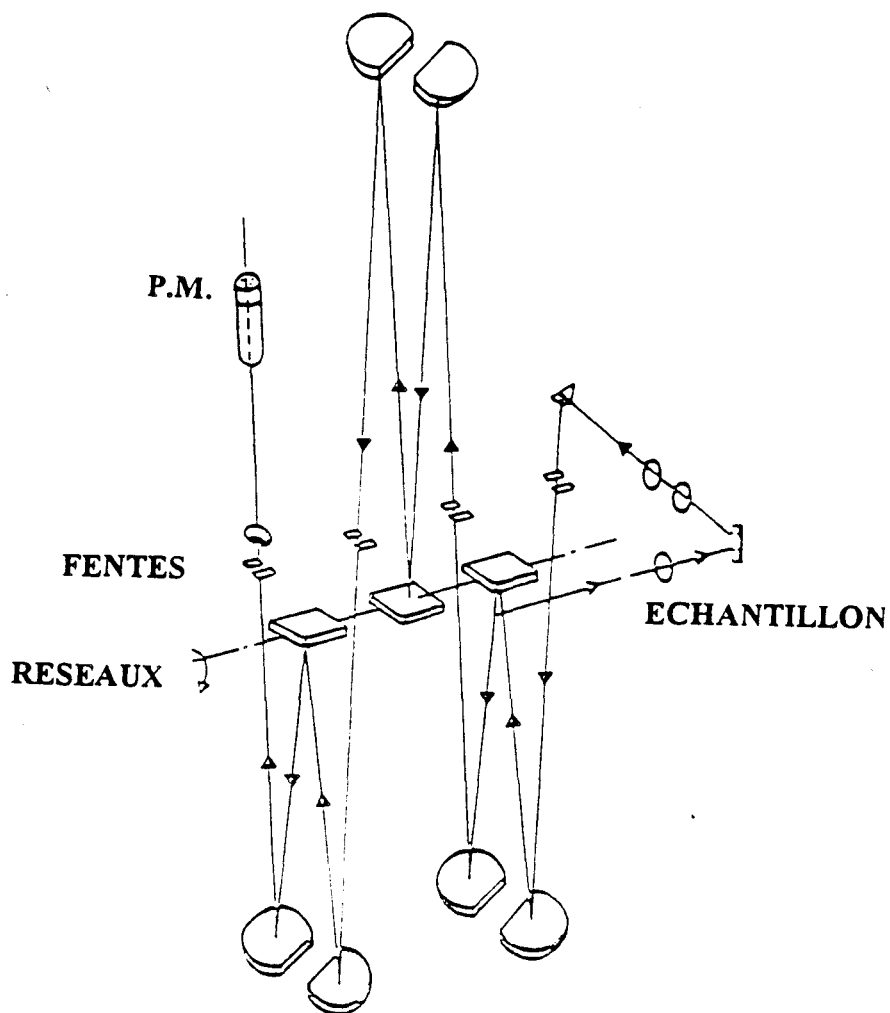


Fig. III-7 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman à trois réseaux

Le spectromètre est muni d'un dispositif à trois réseaux dispersifs plans (1800 traits/mm) synchronisés permettant d'améliorer la résolution. Celle-ci dépend de la largeur des fentes ainsi que de la longueur d'onde de la lumière incidente. Typiquement, elle sera de l'ordre de 1 cm^{-1} pour les expériences que nous avons réalisées. Ce spectromètre permet, grâce à ses trois réseaux, de travailler à des fréquences très proches de la fréquence excitatrice ω_1 (à partir de 5 cm^{-1}).

La radiation incidente est fournie par la lumière monochromatique et polarisée d'un laser hélium-néon ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) ou celle d'un laser à argon ionisé ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$). La puissance utilisée du laser est relativement faible (de l'ordre de 100-200 mW) de façon à éviter la surchauffe locale du cristal étudié.

III - 2 - 2 - 1 - Géométrie de diffusion

III - 2 - 2 - 1 - 1 - K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4

La géométrie de diffusion qui a été utilisée pour K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 est celle de la diffusion à angle droit. Pour caractériser nos expériences dans un état de polarisation donné, nous avons utilisé la notation de Porto [8] qui s'exprime sous la forme : $I(P_I P_F)F$. I indique la direction de propagation du faisceau incident, F la direction du faisceau diffusé, P_I et P_F donnent respectivement les directions de polarisation du rayonnement incident et du rayonnement diffusé.

Un système de deux miroirs plans orientables montés en périscope permet de régler l'alignement du faisceau par rapport au spectromètre Raman. Ce faisceau, fourni par la raie 4880 \AA d'un laser à argon ionisé "Cohérent", rencontre une lame demi-onde qui permet, par une rotation de 45° , de polariser le faisceau incident de deux façons différentes : verticalement et horizontalement. La lumière diffusée traverse un polariseur qui sélectionne la direction de polarisation verticalement ou horizontalement. Derrière le polariseur se trouve une lame quart-d'onde qui polarise circulairement la lumière diffusée. Ainsi, cette lumière arrive, quelle que soit sa polarisation initiale, de la même façon sur les réseaux et il sera possible de comparer valablement les intensités.

III - 2 - 2 - 1 - 2 - PbO pur et PbO dopé en TiO₂

En ce qui concerne PbO, pur ou dopé, la géométrie de diffusion est différente puisque les composés sont opaques ce qui limite le signal Raman diffusé. C'est principalement pour ces raisons que nous avons travaillé par réflexion. Le cristal est positionné de manière à ce qu'il soit sous une incidence initiale d'une trentaine de degrés. Ainsi, le faisceau laser réfléchi n'est pas renvoyé sur la fente d'entrée du spectromètre et le bruit de fond reste raisonnable. Cette géométrie de diffusion peut présenter un inconvénient : le faisceau laser peut augmenter la température de l'enceinte par rayonnement thermique. Pour éviter ce problème, nous avons travaillé à faible puissance. Ceci a également l'avantage d'éviter la surchauffe locale du cristal étudié. Par contre, le signal du faisceau diffusé étant alors relativement faible, nous avons dû effectuer plusieurs accumulations afin d'obtenir une meilleure statistique.

Des études préliminaires ont permis de mettre en évidence un échauffement important pour les rayonnements incidents de longueur d'onde 5 145 Å et 4 880 Å du laser à argon ionisé. Nous avons donc préféré travailler avec la longueur d'onde 6 328 Å du laser hélium-néon délivrant une puissance maximum de 35 mW.

Contrairement à K₂ZnCl₄ et Rb₂ZnCl₄, nous n'avons pas polarisé le faisceau incident et diffusé car la symétrie des modes est déjà connue.

III - 2 - 2 - 2 - Acquisition des données et traitement des données

L'acquisition des spectres s'opère de façon séquentielle. Le microordinateur pilote le mouvement des réseaux de façon à sélectionner une fréquence particulière. Lorsqu'elle est atteinte, le compteur accumule le nombre de photons pendant un temps t imposé par l'expérimentateur (de l'ordre de 10 s). Ce temps t est celui au bout duquel la valeur obtenue est transférée dans la mémoire de l'ordinateur. Les réseaux sont à nouveau déplacés d'un petit intervalle de fréquence mémorisé par le calculateur. En mode séquentiel, l'opération se répète ainsi un certain nombre de fois sur l'intervalle de fréquence à explorer. La vitesse de défilement des réseaux est fixée afin d'éviter des problèmes de synchronisation. La valeur finalement emmagasinée en mémoire est alors, pour chaque fréquence étudiée, la

moyenne du nombre de photons obtenu après les comptages successifs. Cette technique d'accumulation de comptages sur plusieurs balayages successifs a un double avantage : d'une part, elle permet de minimiser l'influence d'une éventuelle dérive de la puissance émise par la source, d'autre part, elle réduit les fluctuations de bruit de fond. On obtient ainsi un spectre parfaitement défini, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas de signaux de faible intensité. Les spectres sont matérialisés sur l'écran de visualisation du PC au fur et à mesure de leur enregistrement.

III - 2 - 2 - 3 - Lissage des spectres

L'analyse des spectres expérimentaux obtenus a été menée en assimilant l'ensemble des modes à des fonctions réponses de type oscillateur amorti (Eq III-5) [10]. Le but est ainsi de donner des valeurs numériques très précises aux fréquences ν_0 et aux largeurs de raies Γ_0 caractéristiques de ces modes de vibration. Pour la raie Stokes, on a utilisé la fonction :

$$I(\nu) = \left[\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \right] \left[\frac{I_0 \nu \Gamma_0}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \Gamma_0^2 \nu^2} \right] \quad (\text{Eq. III-5})$$

où ν_0 correspond à la fréquence de l'oscillateur Γ_0 à sa largeur et I_0 à son intensité.

III - 2 - 3 - Environnement échantillon

Un nouveau dispositif d'étude à basse température (cryostat) a été mis au point au laboratoire par G. Odou. Il permet d'effectuer des expériences de diffusion Raman de la lumière en géométrie 90° sur des échantillons (monocristaux, poudre, liquide) soumis à des températures comprises entre 15 et 300 K.

Nous présentons dans ce paragraphe la description et le principe de fonctionnement de ce cryostat [11, 12].

III - 2 - 3 - 1 - Description

Le cryostat est constitué de trois parties distinctes :

(i) Un cryogénérateur CTI (Fig. III-8) qui produit le froid dans l'appareil. Il est constitué d'un "doigt froid" (A) à deux étages relié par deux tuyaux flexibles haute pression à un compresseur. De l'hélium gazeux circule cycliquement dans un système fermé.

Deux détente adiabatiques de l'hélium permettent d'obtenir les températures de l'ordre de :

50 à 100 K sur le 1 ^{er} étage	}	en fonction de la charge avec une puissance frigorifique de 1 Watt à 20 K
10 à 20 K sur le 2 ^{ème} étage		

(ii) Une enceinte échantillon (B), solidaire du 2^{ème} étage du cryogénérateur. Elle est composée (Fig. III-9) d'un réchauffeur (a) et d'une tête goniométrique standard (b) STOE en "German Silver" sur laquelle est collé le porte échantillon (c). Un bouclier thermique cylindrique en cuivre (d) protège cet ensemble, des échanges par rayonnement et constitue un écran thermique à la température du 2^{ème} étage. Un second bouclier thermique (C) solidaire du 1^{er} étage enveloppe le tout.

(iii) Un corps extérieur coaxial au doigt froid. Il est muni à son extrémité inférieure de quatre fenêtres en quartz (spectrosil) assurant à la fois le passage de la lumière incidente et diffusée et le réglage optique de l'échantillon (D).

III - 2 - 3 - 2 - Principe de fonctionnement

L'échange thermique entre l'échantillon et le doigt froid se fait uniquement par conduction à travers le réchauffeur et la tête goniométrique. Une étude thermique a montré que la tête goniométrique avait une impédance thermique très grande et que, par conséquent, il y avait un gradient de température important entre sa base et le porte échantillon.

Une liaison directe, court-circuitant thermiquement la tête goniométrique et assurée par quatre tresses de cuivre, minimise au maximum ce gradient.

Compte tenu de ces contraintes, nous avons, grâce à cet appareil, pu effectuer nos mesures dans une gamme de température comprises entre 15 et 300 K avec une précision sur la régulation de température de l'ordre du dixième de degré. Il est à noter qu'un gradient peut exister entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon du fait de l'échauffement provoqué par le faisceau laser. C'est une des raisons pour lesquelles la puissance de la radiation incidente est limitée à 100 mW dans nos expériences.

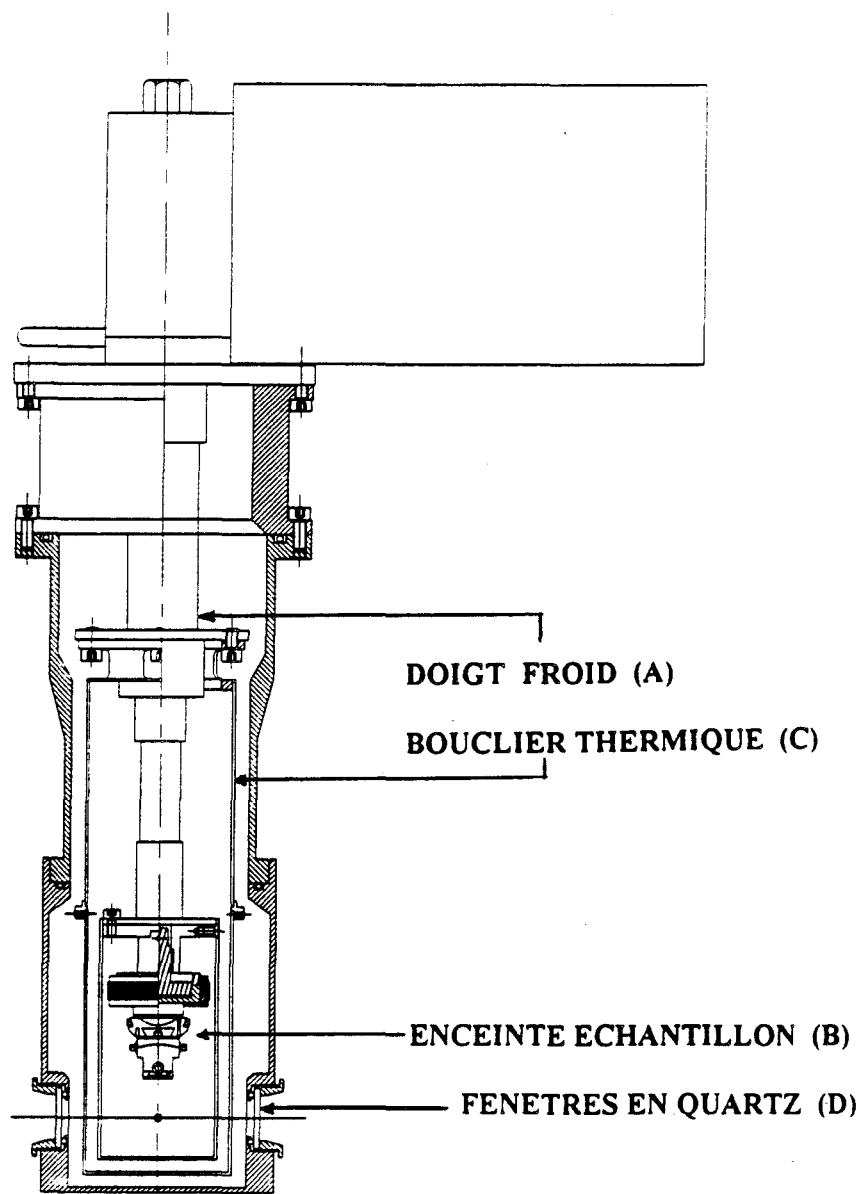


Fig. III-8 : Coupe du cryogénérateur

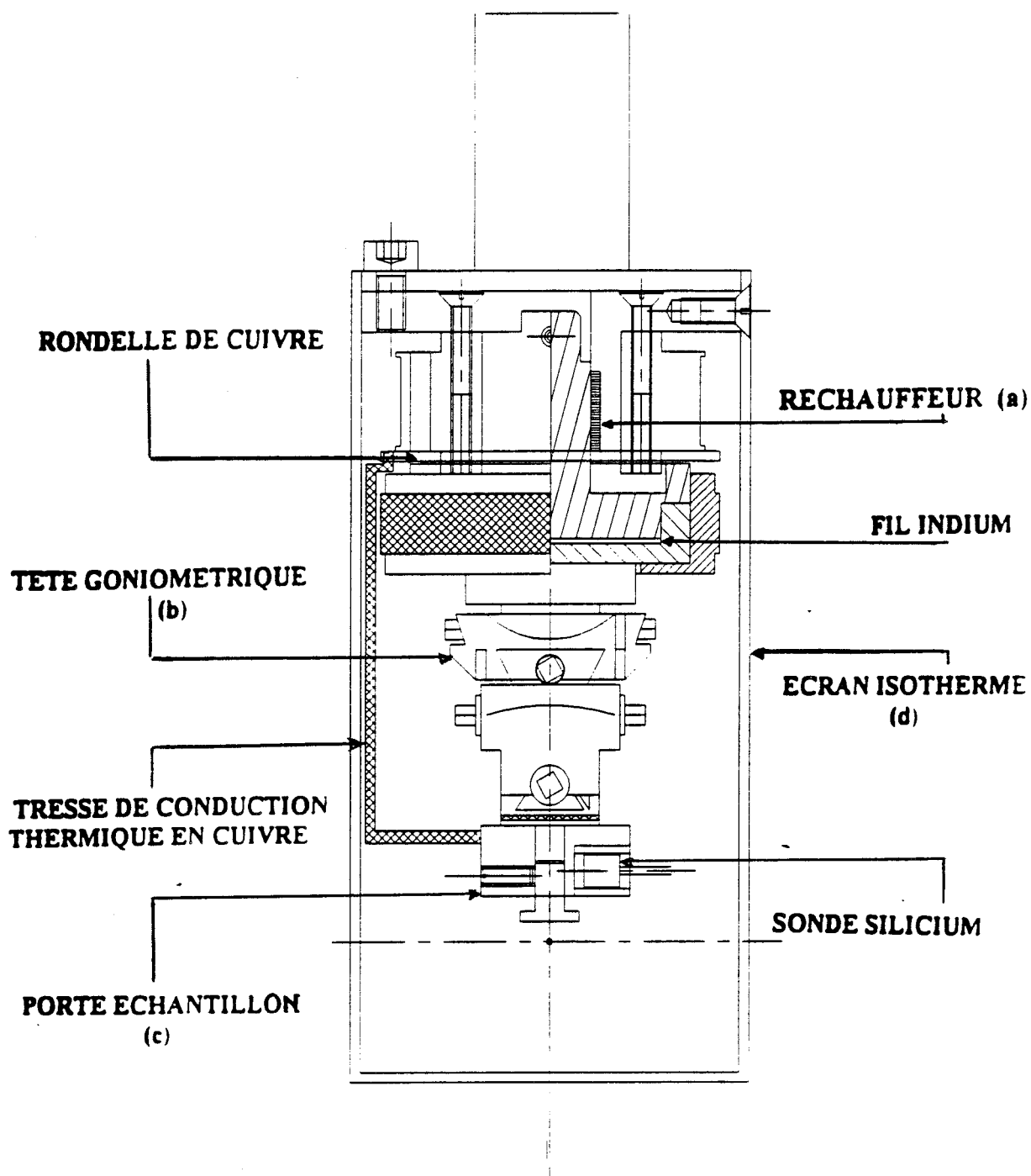


Fig. III-9 : Enceinte échantillon

III - 3 - Analyse enthalpique différentielle

La variation de la température d'un matériau favorise les changements d'état physique. La mesure de la température ainsi que celle de la chaleur, absorbée ou dégagée lors de ce processus, fournit les informations nécessaires à la détermination de diverses grandeurs thermodynamiques et cinétiques. La calorimétrie à balayage constitue une technique bien adaptée pour la mesure de la température, de l'enthalpie et de la capacité calorifique des transitions de phase. Elle fournit les informations nécessaires, entre autres, à la caractérisation des changements de phase solide-solide.

III - 3 - 1 - Méthodes calorimétriques

III - 3 - 1 - 1 - Analyse Thermique Différentielle

Les méthodes calorimétriques différentielles permettent d'étudier des phénomènes thermiques mettant en jeu des quantités de chaleur très petites et présentant une évolution rapide. L'Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.) consiste à suivre l'évolution de la différence de deux températures : celle de l'échantillon étudié et celle d'un corps témoin ne présentant pas d'événement thermique dans le domaine concerné (échantillon de référence). Les deux échantillons et leurs supports sont placés dans le même bloc métallique et chauffés (ou refroidis) selon un programme choisi. La différence de température ΔT entre les deux corps est mesurée par un thermo-couple. L'analyse thermique différentielle présente de nombreux avantages : elle permet, en particulier, d'obtenir des renseignements complets sur la nature et les caractéristiques des phénomènes observés. Cependant, l'analyse thermique du phénomène découle des mesures effectuées à partir d'un diagramme $T = f(t)$. On n'atteint donc pas directement les quantités de chaleur échangées avec l'environnement. D'autre part, le choix de l'élément de référence est souvent difficile car il doit présenter une grande analogie thermique avec l'échantillon étudié.

Afin de palier les insuffisances de cette technique et en particulier d'accroître la précision sur les mesures de la variation d'énergie lors des transitions, une nouvelle méthode de calorimétrie différentielle a été mise au point : l'Analyse Enthalpique Différentielle.

III - 3 - 2 - 1 - Analyse Enthalpique Différentielle

L'Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D.) [13, 14] consiste à mesurer la quantité de chaleur qu'il est nécessaire d'apporter soit à l'échantillon, soit à la référence pour maintenir une différence de température nulle entre eux.

Les systèmes d'A.E.D. sont conçus de telle sorte que les fours (Fig. III-10) soient pourvus d'éléments chauffants spécifiques et indépendants permettant une compensation de puissance lors d'un événement thermodynamique se produisant au niveau de l'échantillon. Le montage est équipé de deux boucles de contrôle. La première mesure les températures des deux calorimètres. La deuxième sert à ajuster la puissance de chauffe appliquée aux calorimètres lorsqu'une différence de température (réaction exothermique ou endothermique) est détectée entre l'échantillon et la référence. L'énergie électrique totale Q , fournie aux systèmes de chauffage permet de garder la température moyenne de l'échantillon et de la référence en correspondance avec la température programmée. Cette compensation n'est efficace que pour une vitesse inférieure à 80 K/mn. On enregistre un signal proportionnel au flux de chaleur différentiel $\frac{dQ}{dt}$, fourni à l'échantillon et à la référence, ainsi que la température moyenne.

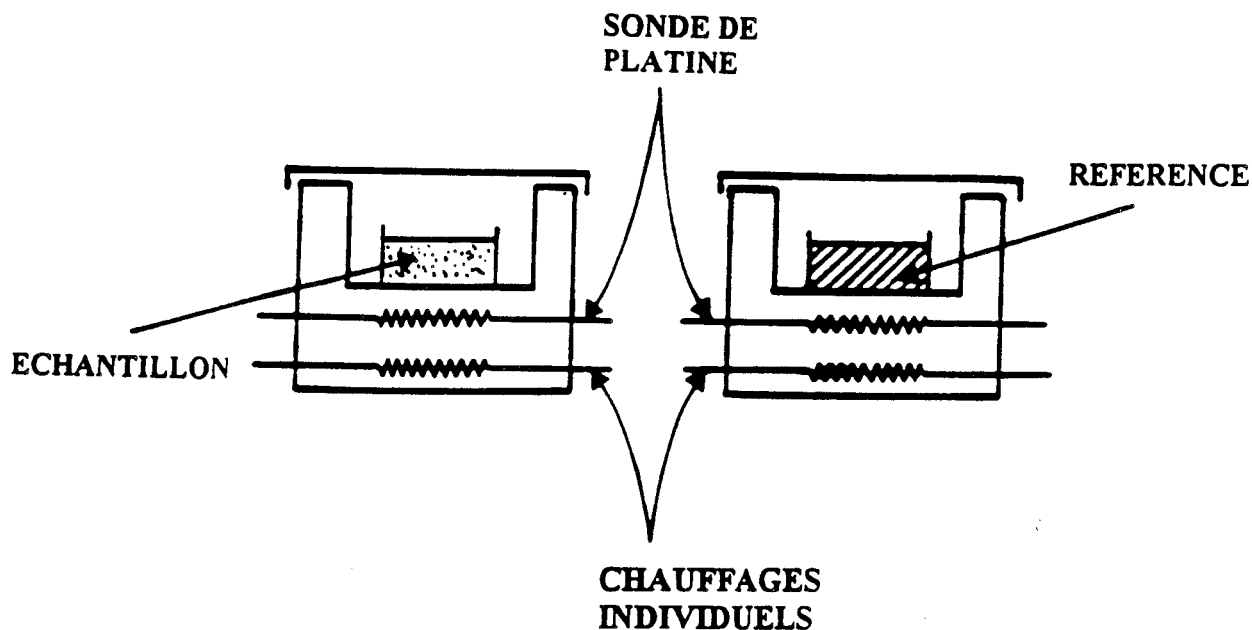


Fig. III-10 : Fours pourvus d'éléments chauffants spécifiques

On appelle un tel enregistrement thermogramme. Pour expliquer les allures des courbes d'A.E.D. et évaluer les grandeurs thermodynamiques responsables des phénomènes observés, les modèles utilisés supposent une dépendance linéaire du flux de chaleur $\frac{dQ}{dt}$ en fonction de la température [15, 16, 17, 18, 19].

III - 3 - 2 - Dispositif expérimental

Nos expériences ont été réalisées sur l'appareil DSC 7 de la Société Perkin-Elmer.

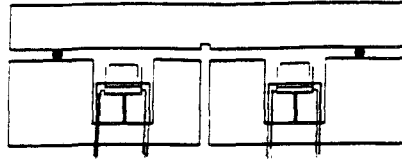
III - 3 - 2 - 1 - Description et caractéristiques

L'appareil comporte 3 parties principales

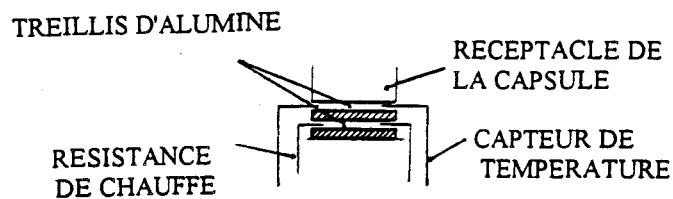
III - 3 - 2 - 1 - 1 - La partie DSC 7 (Differential Scanning Calorimetry 7)

C'est l'appareil de mesure ou calorimètre (Fig III-11). Il est constitué de deux fours. Ces fours sont indépendants et constitués d'un alliage platine et indium. Ils sont situés à l'intérieur d'un gros bloc d'aluminium. Un couvercle en platine couvre chacun des fours. Les couvercles doivent toujours être positionnés de façon identique par rapport aux fours. Le gaz d'échange, très pur (99.9 %), doit être adapté au domaine de température

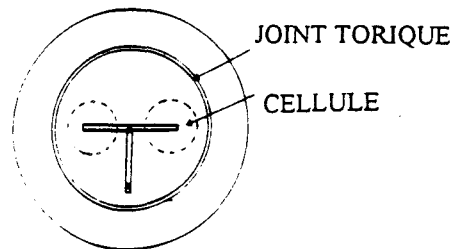
étudié. Il arrive par le bloc d'aluminium et circule dans les deux fours grâce à une rainure en T. Pour les mesures à basse température [100 K - 273 K], il faut utiliser de l'hélium gazeux ; à haute température [273 K - 900 K], l'azote gazeux sera suffisant.



VUE D'ENSEMBLE



DETAILS D'UN FOUR



CIRCULATION DU GAZ D'ECHANGE

Fig. III-11 : *Appareil de mesure*

Les vitesses de chauffage ou de refroidissement programmables sont comprises entre 0.1 K/mn à 200 K/mn par incrément de 0.1°C. En pratique, les vitesses supérieures à 100 K/mn sont uniquement utilisées pour atteindre rapidement la température à laquelle va commencer l'expérience. En refroidissement, ces vitesses rapides permettent d'effectuer des trempes.

III - 3 - 2 - 1 - 2 - La partie TAC 7/3.

C'est un microprocesseur qui relie l'ordinateur 3700 Data Station au module d'analyse thermique et qui contrôle le déroulement de l'expérience en cours.

III - 3 - 2 - 1 - 3 - L'ordinateur 3700 Data Station et l'enregistreur graphique.

L'ordinateur effectue les cycles thermiques programmés et permet le stockage ainsi que le traitement des données numériques.

Deux types de mesures ont été effectuées. En mesure dynamique, les thermogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de montée ou de descente en fonction de la température alors qu'en mesure statique, ce sont des isothermes qui sont obtenues.

III - 3 - 2 - 2 - Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape importante dont dépendra souvent la qualité des mesures : les expériences ne nécessitant pas l'emploi de température excédant 873 K, les capsules utilisées sont en aluminium, la température de fusion de ce métal étant de 933 K. Ces capsules sont constituées d'un réservoir et d'un couvercle. Elles sont scellées au moyen d'une presse. Le dessous de la capsule doit être le plus plat possible pour assurer le meilleur contact thermique avec le fond du four. La quantité de produit encapsulée peut varier entre 0.5 et 70 mg. Lors de nos expériences sur K_2ZnCl_4 , nous avons été amenés à utiliser une quantité importante de produit (66.6 mg). Ceci afin de pouvoir mesurer les différents phénomènes thermodynamiques caractérisant les transitions ou transformations de phase mises en évidence et qui sont généralement faibles dans ce composé.

Références Bibliographiques

- 1- D. LE BELLAC : Thèse, Paris-Sud (1993).
- 2- C.V. RAMAN, K.S. KRISHNAN : Nature, 121, 501 (1928).
- 3- G. LANDSBERG, L. MANDELSTAN : Naturwiss., 16, 557 (1928).
- 4- D.A. LONG : "Raman Spectroscopy", Ed. Mc Graw-Hill International Book Company (1977).
- 5- J. LEFEBVRE : Spectroscopie des solides, Enseignement en DEA Sciences des Matériaux à l'Université de Lille 1 (1990).
- 6- P. BRUESCH : "Phonons - Theory and experiments", II, Eds. Springer-Verlag (1986).
- 7- M. MORE : Cours de DEA "Structure et dynamique des cristaux" (1991).
- 8- H. POULET, J.P. MATHIEU : "Spectres de vibration et symétrie des cristaux", Eds. Gordon - Breach (1970).
- 9- G. HERZBERG : "Molecular Spectra and Molecular Structure", II, Ed. D. Van Nostrand (New York, 1945).
- 10- J.L. SAUVAJOL : Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
- 11- P. DEBAILLON : Rapport de stage "Essais et mises au point d'un cryostat pour la spectrométrie Raman" (1991).
- 12- A. HEDOUX, I. NOIRET, Y. GUINET, G. ODOU, J. LEFEBVRE : J. Chem. Phys., 97, 6181 (1992).
- 13- M.J. O'NEIL, R.L. FYANS : Design of Differential Scanning Calorimeters and the Performance of a new system. Paper presented at the Eastern Analytical Symposium New-York, (November 1971).
- 14- J.L. NAUGHTON, C.T. MORTIMER : La calorimétrie Differentielle à Balayage, IRS ; Physical Chemistry Series 2, 10 (1975).
- 15- A.P. GRAY : Proc. Amer. Chem. Soc. Symp. Analytical Calorimetry 209, New-York : Plenum Press (1968).
- 16- W.P. BRENNAN : Theory and Practise of Thermoanalytical Calorimetry, PhD Thesis, Princeton U (1970).
- 17- J.H. FLYNN : An analytical Evaluation of Differential Scanning Calorimetry. Status of Thermal analysis, 338, 119, O. Menis, Ed. NBS Special Publ (1970).
- 18- J.H. FLYNN : Thermal analysis 1, 127, M.G. Wiedermann, Ed. Birkauser, (1972).
- 19- R.N. GOLDBERG, E.J. PROSEN :Thermochimica Acta, 6 (1973).

Chapitre IV

Chapitre IV : Etude du tétrachlorozincate de rubidium

IV - 1 - Présentation

IV - 2 - Motivation de l'étude

IV - 3 - Rappels bibliographiques

IV - 4 - Résultats expérimentaux

IV-4-1 - Conditions expérimentales

IV-4-1-1 - Histoire thermique de l'échantillon

IV-4-1-2 - Géométrie de diffusion

IV-4-1-3 - Expérience préliminaire

IV-4-2 - Présentation et analyse des spectres expérimentaux

IV-4-2-1 - Phase normale

IV-4-2-2 - Phase incommensurable

IV-4-2-3 - Phase commensurable

IV-4-2-4 - Phases basse température

IV - 5 - Interprétation

IV-5-1 - Phase normale

IV-5-2 - Phase incommensurable et commensurable

IV-5-3 - Etude à plus basse température

Références Bibliographiques

IV - I - Présentation

De nombreuses études ont été effectuées sur Rb_2ZnCl_4 et ont conduit jusqu'à présent à la mise en évidence de quatre phases [1] :

Phases	4	3	2	1
Températures de transition	$T_1 = 75 \text{ K}$	$T_L = 192 \text{ K}$	$T_I = 302 \text{ K}$	

Table IV-1 : Séquence de transitions de phase dans Rb_2ZnCl_4 .

Les principales caractéristiques de ces phases sont :

Phase 1 : Normale, paraélectrique

Orthorhombique : $\mathcal{D}_{2h}^{16} = \text{Pmcn}$

$Z = 4$

$a = 7.285 \text{ \AA}$ $b = 12.730 \text{ \AA}$ $c = 9.265 \text{ \AA}$ [2,3]

Phase 2 : Incommensurable [4, 5, 6], orthorhombique: $\text{P}(\text{Pmcn}:\text{ss}\bar{1})$

$$q_\delta = [1 - \delta(T)] \frac{\vec{c}^*}{3} \quad [7]$$

Phase 3 : Commensurable, ferroélectrique [8] P_a ($P_s \cong 0,15 \text{ \mu C/cm}^2$ à 146 K)

Orthorhombique : $\mathcal{C}_{2v}^9 : \text{P}(\text{P}2_1\text{cn}:\bar{1}\text{s}\bar{1})$

$\vec{q} = \frac{\vec{c}^*}{3}$, soit un triplement de la maille suivant \vec{c} par rapport à la phase normale [9]

$Z = 12$

Phase 4 : Commensurable, ferroélectrique [10, 11]

Monoclinique : C1c1

Z = 24 ?

IV - 2 - Motivation de l'étude

Une étude récente, par diffusion Raman sur les modes internes d'allongement Zn - Cl, a conduit à la mise en évidence d'un mode supplémentaire à 285 cm^{-1} à la transition de phase Normale - Incommensurable dont la nature semble être liée à l'apparition de la modulation [12, 13]. Cette étude a montré que l'évolution de la fréquence des modes d'allongement en fonction de la température était fortement corrélée au comportement de cette modulation. Dans la mesure où ces expériences ont été limitées, pour des raisons matérielles, à un intervalle de température compris entre 300 K et 110 K, il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude jusqu'aux très basses températures dans le but d'analyser, d'un point de vue dynamique, le comportement de la modulation à la transition $T_1 = 75 \text{ K}$.

L'organisation de ce chapitre sera la suivante. Compte tenu de l'abondante littérature publiée sur Rb_2ZnCl_4 , nous commencerons par un bref rappel bibliographique synthétique des études antérieures puis nous décrirons les résultats de nos expériences en spectroscopie Raman et nous terminerons par une discussion qui consistera, quand cela sera possible, à identifier la nature des modes et à interpréter les phénomènes particuliers que nos expériences auront mis en évidence.

IV - 3 - Rappels bibliographiques

Le modèle purement displacif a longtemps été le seul proposé pour interpréter les résultats expérimentaux concernant la transition de phase Normale - Incommensurable. Qu'il s'agisse des identifications du phason [14] et de l'amplitudon [2, 15] dans la phase incommensurable, ou bien de l'interprétation des résultats de résonance magnétique nucléaire [16, 17], ou bien encore de la discussion des anomalies élastiques constatées par Hirotsu *et al* [18] dans leurs mesures de vitesse du son au voisinage de T_1 , toutes les interprétations faisaient appel à l'existence d'un hypothétique mode mou.

Cependant, aucun mode mou n'a été observé jusqu'à présent dans la phase normale de Rb_2ZnCl_4 . Une recherche particulièrement soignée de tels modes dans le cristal isostructural Rb_2ZnBr_4 s'est même apparemment révélée négative [19].

En 1983, remarquant la mise en évidence récente d'un net caractère désordonné dans les phases normales de Rb_2ZnBr_4 [20] et de $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ [21], Itoh *et al* [22] analysent leurs expériences de diffraction des rayons X sur Rb_2ZnCl_4 dans sa phase normale paraélectrique en appliquant un modèle où les groupements ZnCl_4 sont désordonnés. Ces derniers occupent deux positions équiprobables pour préserver la symétrie moyenne $\text{Pm}\bar{c}\text{n}$ (Fig. IV-1). Les atomes $\text{Cl}_{(1)}$ et $\text{Cl}_{(2)}$ sont hors du plan de symétrie m_x et l'on passe d'une position à l'autre à l'aide de ce plan de symétrie. Ils obtiennent un meilleur ajustement de leurs données (avec, en particulier, des amplitudes thermiques plus raisonnables) qu'en utilisant un modèle ordonné. Leurs analyses suggèrent ainsi qu'il existe un désordre orientationnel dans les positions des groupements ZnCl_4 avec des déplacements des atomes de chlore de l'ordre de 0.4 \AA par rapport au plan.

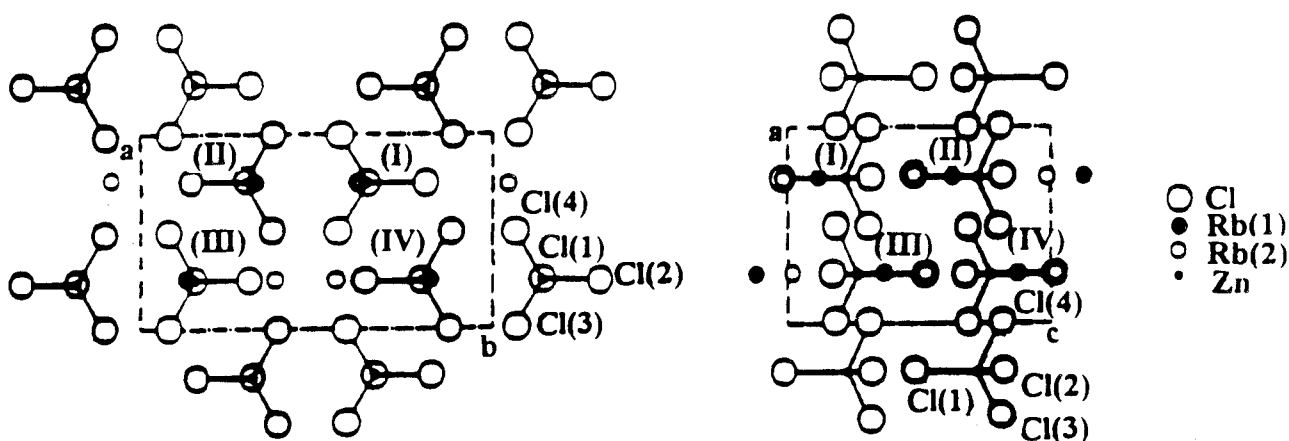


Fig. IV-1 : Structure moyenne de Rb_2ZnCl_4 dans la phase normale

La phase incommensurable, caractérisée par des réflexions satellites dépendant de la température, a été étudiée à la fois par diffusion neutronique [23, 24] et par diffraction des rayons X [7, 25]. Ces dernières expériences ont permis de tracer l'évolution du paramètre δ , caractéristique de la phase

incommensurable, en fonction de la température [25, 26]. Effectuées à la fois en montant et en descendant en température, ces études [25] ont mis en évidence un phénomène d'hystérésis. Celui-ci dépend, d'une part, de la qualité cristalline de l'échantillon et d'autre part, de son histoire thermique. A travers différentes investigations, il est devenu clair que la transition de phase Incommensurable - Commensurable dans Rb_2ZnCl_4 est accompagnée par un hystérésis thermique affectant des grandeurs physiques telles que le vecteur d'onde de modulation [26], la biréfringence [28] et la constante diélectrique [28, 29]. L'évolution en température de cette dernière suivant l'axe ferroélectrique \vec{a} [29] ont mis en avant un phénomène bien particulier.

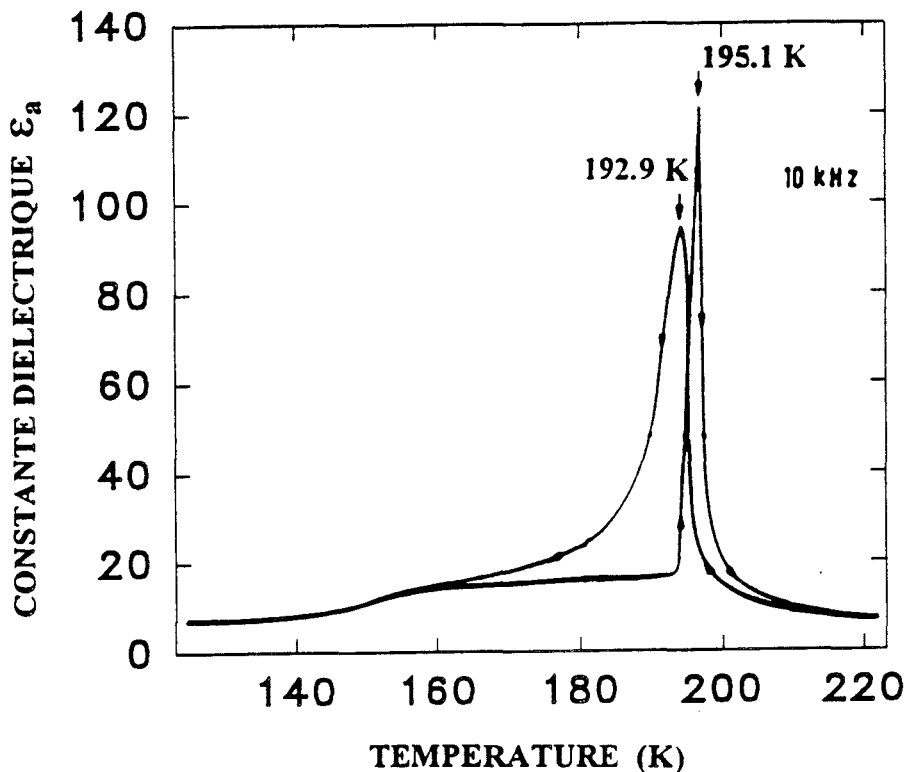


Fig. IV-2 : Evolution de la constante diélectrique suivant l'axe \vec{a} en fonction de la température au voisinage de T_L (d'après K. Hamano [29])

Dans la phase commensurable, sous T_L , et lorsque l'on abaisse la température, la courbe $\epsilon_a(T)$ présente une aile assez large qui n'est pas observée lorsque l'on réchauffe l'échantillon (Fig. IV-2). Cette largeur s'explique par une densité relativement forte des discommensurations qui, par la suite, s'écartent graduellement dans le cristal quand la température décroît [30, 31]. Lorsque les

discommensurations ont disparu, elles ne se reforment que lorsque le cristal est réchauffé au-dessus de T_L . A plus basse température, une anomalie, plus ou moins diffuse selon les techniques employées, a été observée vers 75 K [14, 32, 33]. Des mesures de biréfringence ont, pour l'instant, suggéré que cette transition est ferroélastique avec un axe polaire suivant l'axe \vec{c} [33]. Cette transition structurale serait du second ordre, la maille monoclinique et le groupe d'espace $C1c1$ [34].

IV - 4 - Résultats expérimentaux : Étude des modes d'allongement des liaisons Zn - Cl dans Rb_2ZnCl_4 par diffusion Raman.

IV - 4 - 1 - Conditions expérimentales

IV - 4 - 1 - 1 - Histoire thermique de l'échantillon

Compte tenu de l'existence d'un phénomène d'hystérésis à T_L , et d'éventuels effets de mémoire dus à l'interaction modulation-défauts, il apparaît nécessaire de connaître l'histoire thermique de l'échantillon. Rappelons, à cet effet, que dans les expériences exposées ci-dessous, nous avons refroidi directement le cristal depuis la température ambiante jusqu'à 15 K. Les spectres ont ensuite été enregistrés en régime de chauffage par paliers d'environ 10 K.

IV - 4 - 1 - 2 - Géométrie de diffusion

L'échantillon Rb_2ZnCl_4 a été placé de telle façon que l'axe \vec{c} soit suivant la direction du faisceau incident et l'axe \vec{b} soit suivant la direction du faisceau diffusé. Deux polarisations ont été étudiées : Verticale-Verticale (VV) et Horizontale-Horizontale (HH) (Fig. IV-3). En utilisant les notations de Porto, il s'agit respectivement des configurations $c(aa)b$ et $c(bc)b$.

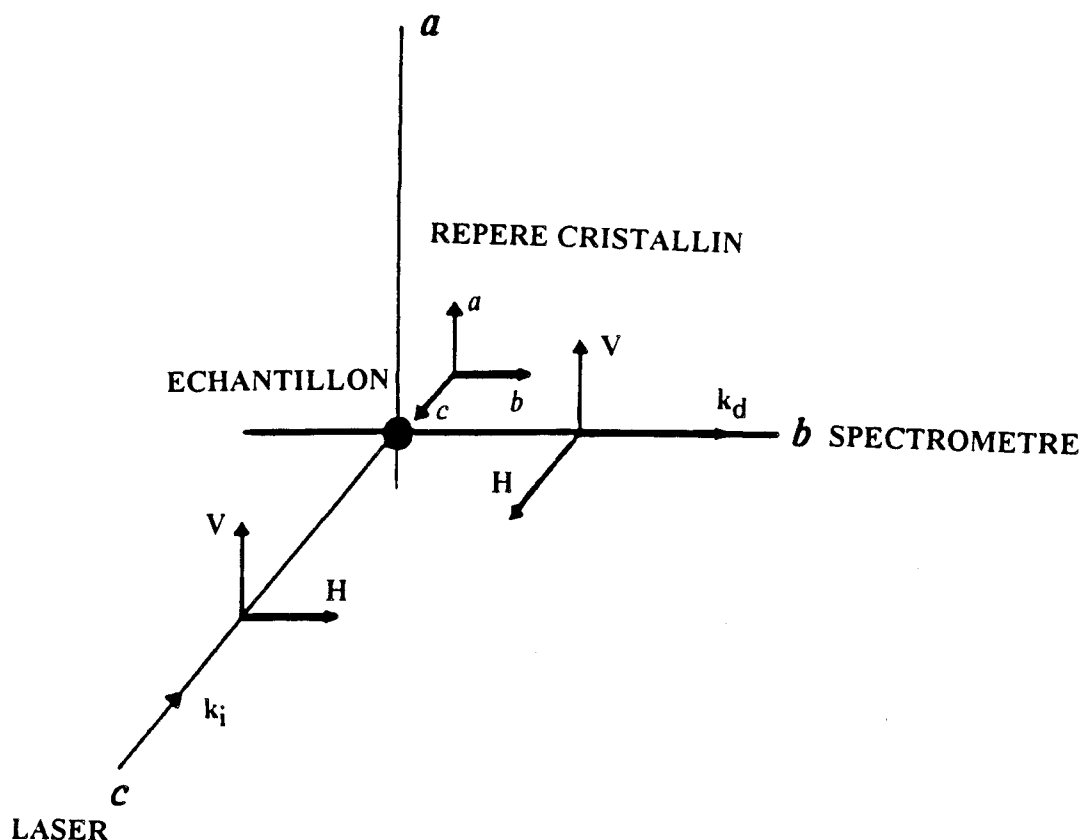


Fig. IV-3 : Orientation du cristal sur le spectromètre Raman

IV - 4 - 1 - 3 - Expérience préliminaire

Des études préalables [2], effectuées par diffusion Raman, ont montré que les fréquences de vibration dans Rb_2ZnCl_4 sont relativement basses puisque aucun mode n'a été observé au-delà de 400 cm^{-1} . Les modes de réseau et les modes internes apparaissent ainsi dans une gamme de fréquence comprise entre 5 et 330 cm^{-1} . Si les modes d'allongement (ou de stretching) sont relativement bien isolés entre 250 et 330 cm^{-1} , il n'en est pas de même pour les modes de déformation angulaire (ou de bending) et pour certains modes de réseau qui, eux, apparaissent dans des zones de fréquences qui se recouvrent [35].

IV - 4 - 2 - Présentation et analyse des spectres expérimentaux

Les expériences de diffusion Raman entre 230 cm^{-1} et 350 cm^{-1} nous ont permis d'étudier les modes d'allongement dans les configurations $c(aa)b$ et $c(bc)b$. Dans ces configurations, les modes de symétrie A_g et B_{3g} sont, respectivement, les seuls actifs (voir chapitre II-1).

IV - 4 - 2 - 1 - Phase normale

Compte tenu du fait que la température ambiante est très proche de la température de transition T_I (Table IV-1) et qu'à l'approche de T_I les écarts des atomes par rapport à leur position moyenne sont très faibles, les spectres enregistrés à cette température seront interprétés en considérant que l'échantillon est dans la phase normale.

Le meilleur ajustement du spectre à 300 K (Fig. IV-4), dans la configuration $c(aa)b$, a été obtenu avec deux oscillateurs amortis de fréquences $295.2 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $304 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, le premier étant le plus intense. Dans la configuration $c(bc)b$, le spectre ne peut être ajusté de manière satisfaisante qu'en prenant en compte quatre modes alors que seulement trois modes de symétrie B_{3g} sont attendus (Fig. IV-5).

Réaliser l'attribution des modes consiste à déterminer la correspondance entre modes observés et modes théoriquement attendus (ν_1, ν_3 ou ν'_3). Ainsi, pour les deux polarisations étudiées, le mode à 295.2 cm^{-1} a été attribué au mode ν_1 , dans la mesure où ce mode de respiration symétrique est généralement observé comme étant le plus intense [35].

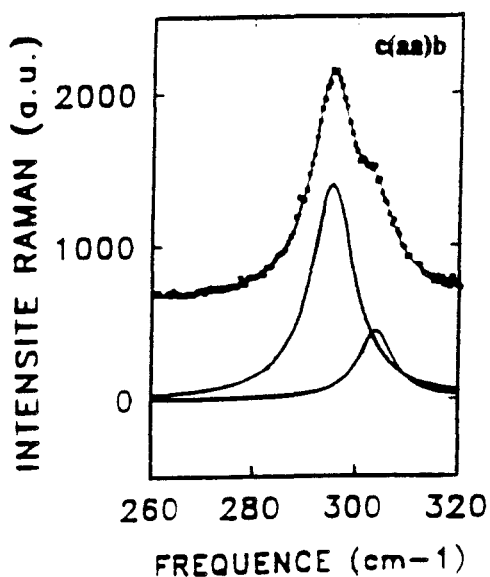


Fig. IV-4 : Spectre Raman de Rb_2ZnCl_4 en symétrie A_g à 300 K

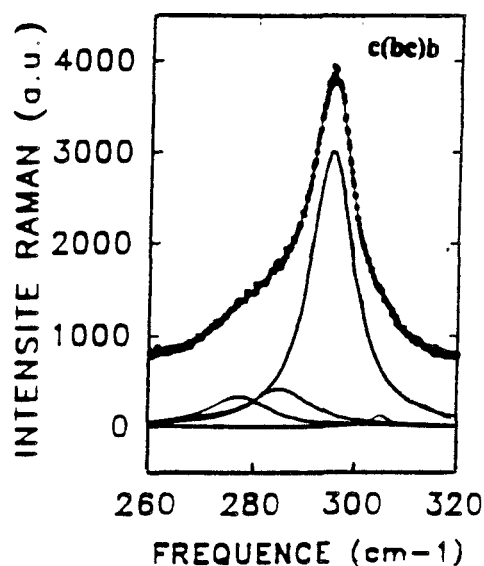


Fig. IV-5 : Spectre Raman de Rb_2ZnCl_4 en symétrie B_{3g} à 300 K

Dans la configuration c(aa)b, trois modes A_g sont actifs (chap. II, Table II-4), mais seulement deux d'entre eux ont pu être mis en évidence par ajustement numérique des spectres (Fig. IV-4). Dans la mesure où le mode ν_1 a été attribué à la raie la plus intense, la seconde raie, à 304 cm^{-1} , a été logiquement attribuée à l'un des deux modes ν_3 . L'absence d'un second mode ν_3 peut être liée à un effet de dégénérescence accidentel ou à une très faible activité des composantes du tenseur de polarisabilité mises en jeu, comme c'est aussi le cas dans K_2SeO_4 [36].

Dans la configuration c(bc)b, il apparaît une anomalie qui constitue en fait un résultat original dans la mesure où, comme nous le verrons plus loin, l'observation d'un mode supplémentaire par rapport aux trois que prévoit la décomposition des modes par théorie des groupes (chap. II, Table II-4) semble traduire l'effet d'un désordre orientationnel des tétraèdres précurseur de la formation d'une modulation. On observe, en effet, un mode intense à 295 cm^{-1} , deux modes d'intensité moyenne à 277.2 cm^{-1} et 285.3 cm^{-1} et un mode de très faible intensité à 305 cm^{-1} .

Bien qu'il soit toujours possible que le mode supplémentaire provienne d'un défaut d'orientation du cristal, nous considérons que l'hypothèse qui consiste à attribuer ce mode au désordre est d'autant plus plausible que le phénomène sera également observé, et de façon beaucoup plus nette, dans K_2ZnCl_4 .

IV - 4 - 2 - 2 - Phase incommensurable

En abaissant la température et suivant la configuration c(aa)b (modes A_g) un mode apparaît à 285 cm^{-1} qui s'ajoute aux deux modes de la phase normale (Fig. IV-6). Son intensité, faible à 260 K, augmente de façon continue quand on poursuit la descente en température dans la phase incommensurable (Fig. IV-7). L'évolution de cette intensité en fonction de la température est donnée figure IV-8.

Ce mode supplémentaire peut être attribué à l'apparition de la modulation incommensurable dans la mesure où la théorie des groupes à (3+1) dimensions prévoit l'observation de ces modes. Les fréquences des trois modes A_g actifs dans la phase incommensurable évoluent en fonction de la température. Les valeurs respectives de leurs pentes sont données dans la table IV-2.

ν (cm ⁻¹)	285 ± 0.3	296 ± 0.1	304.9 ± 0.4
$\frac{\partial \nu}{\partial T}$ (cm ⁻¹ /K)	- 0.016 ± 0.001	- 0.014 ± 0.001	- 0.023 ± 0.001

Table IV-2 : Pentes de la dépendance en température des modes d'allongement A_g , à 275 K, dans la phase incommensurable.

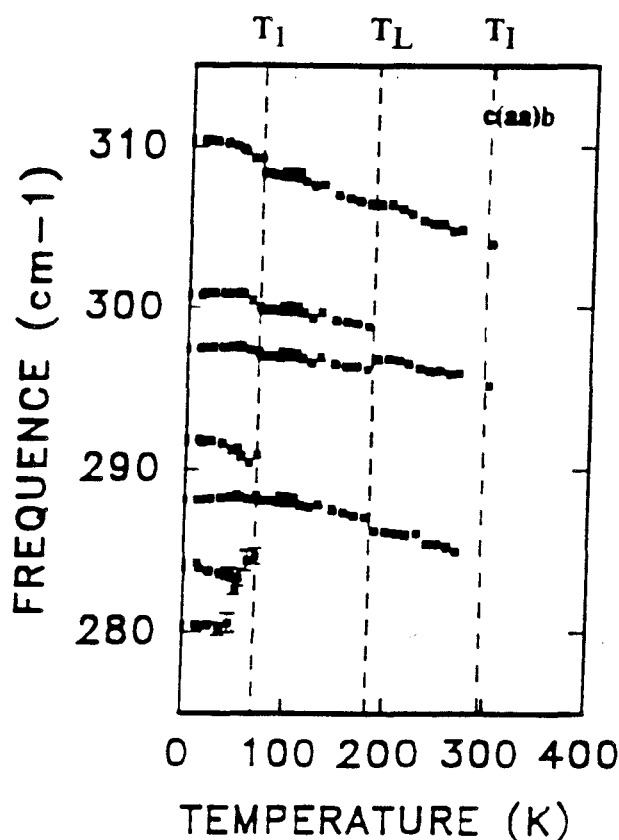


Fig. IV-6 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie A_g dans Rb_2ZnCl_4

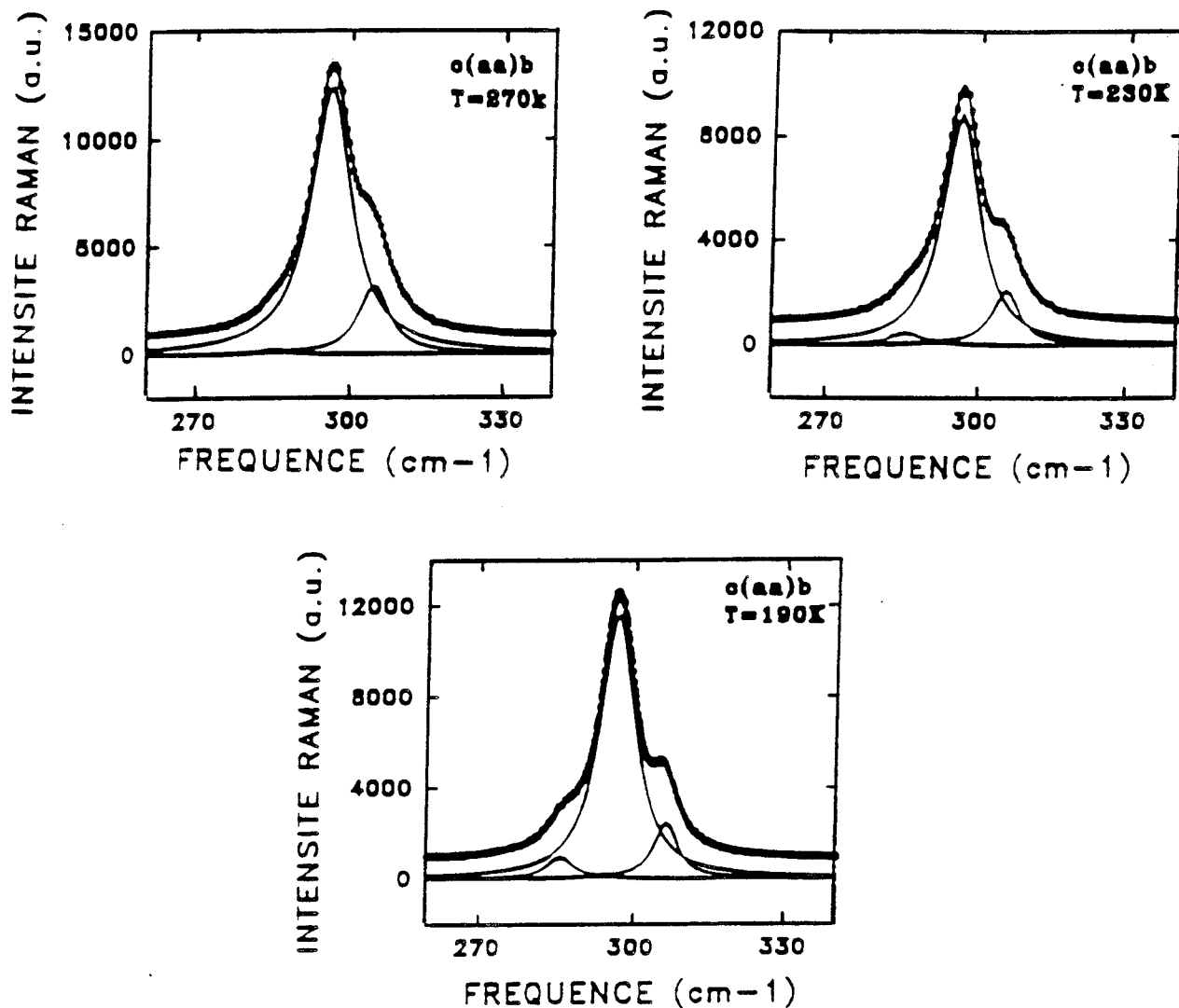


Fig. IV-7 : Spectres Raman de Rb_2ZnCl_4 , dans la phase incommensurable, pour différentes températures. On notera la croissance progressive de l'intensité du mode supplémentaire à 285 cm^{-1}

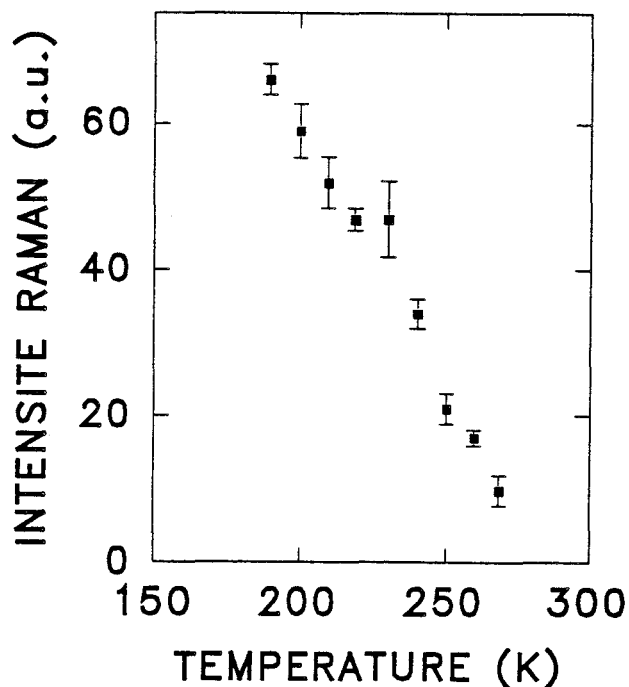


Fig. IV - 8 : Evolution en fonction de la température de l'intensité renormée du mode supplémentaire à 285 cm^{-1} en symétrie A_g dans la phase incommensurable de Rb_2ZnCl_4

Dans la configuration $c(bc)b$ (modes B_{3g}), aucun mode supplémentaire n'est observé (Fig. IV-9) alors que la théorie des groupes à (3+1) dimensions prévoyait 6 modes internes supplémentaires (modes d'allongement et modes de déformation angulaire). L'anharmonicité des quatre modes actifs déjà observés dans la phase normale peut être à l'origine de "l'absence" des modes supplémentaires attendus. Le mode dit de "respiration" ν_1 (295 cm^{-1}) ainsi que le mode à 305 cm^{-1} possèdent une largeur de 5 cm^{-1} et les modes à 277.2 et 285.3 cm^{-1} ont une largeur égale à 7 cm^{-1} . Un spectre obtenu à 220 K , et ajusté avec quatre modes, est représenté figure IV-10. La dépendance en température de ces quatre modes est représentée figure IV-9 et les pentes de ces modes en fonction de la température sont données à la table IV-3.

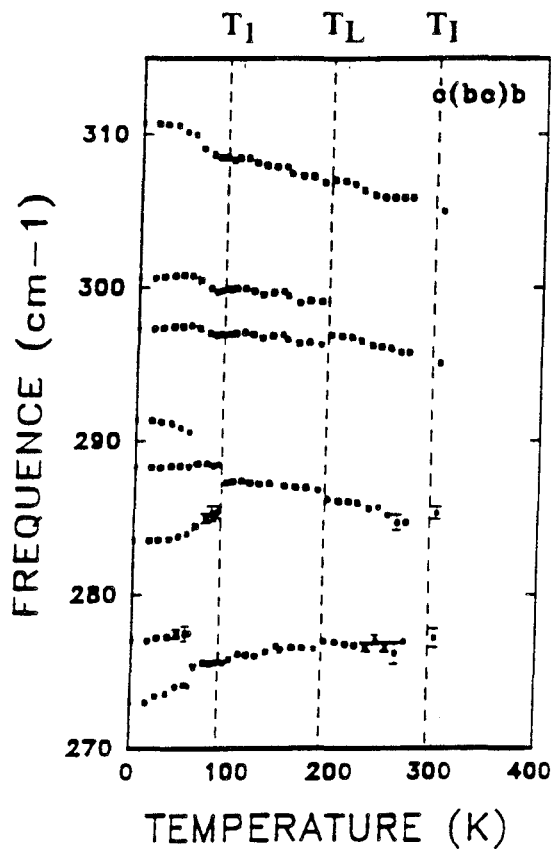


Fig. IV-9 : Evolution en fonction de la température des fréquences des modes de symétrie B_{3g} dans Rb_2ZnCl_4

ν (cm^{-1})	277.0 ± 0.3	284.7 ± 0.3	295.9 ± 0.1	305.9 ± 0.4
$\frac{\partial \nu}{\partial T}$ (cm^{-1}/K)	-0.004 ± 0.002	-0.021 ± 0.003	-0.016 ± 0.001	-0.017 ± 0.001

Table IV-3 : Pentes de la dépendance en température des modes d'allongement B_{3g} , à 275 K, dans la phase incommensurable.

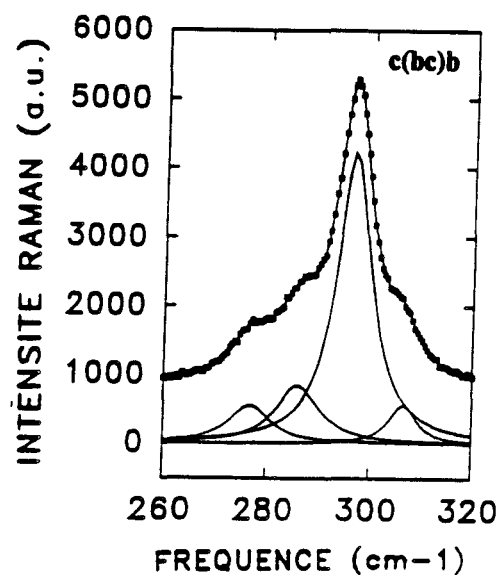


Fig. IV-10 : Spectre Raman de Rb_2ZnCl_4 en symétrie B_{3g} à 220 K



IV-4 - 2 - 3 - Phase commensurable

Dans les deux polarisations étudiées, la transition de phase Incommensurable - Commensurable se traduit par un éclatement du mode ν_1 et par des discontinuités des variations de fréquence avec la température pour les autres modes observés (Figs. IV-6 et IV-9). Les ajustements de spectre à 135 K dans les symétries A_1 et A_2 sont représentés respectivement figure IV-11 et figure IV-12. Les dépendances en température de la fréquence des modes ν_1 , dans chaque polarisation, ont été ajustées à partir des régressions linéaires dont les pentes sont données dans la table IV-4.

Symétrie	A ₁		A ₂	
ν (cm ⁻¹)	296.2 ± 0.1	298.9 ± 0.1	296.3 ± 0.1	299 ± 0.1
$\frac{\partial \nu}{\partial T}$ (cm ⁻¹ /K)	- 0.008 ± 0.001	- 0.010 ± 0.001	- 0.006 ± 0.001	- 0.007 ± 0.001

Table IV-4 : Pentés de la dépendance en température des modes d'allongement ν_1 en symétries A₁ et A₂, à 180 K, dans la phase commensurable.

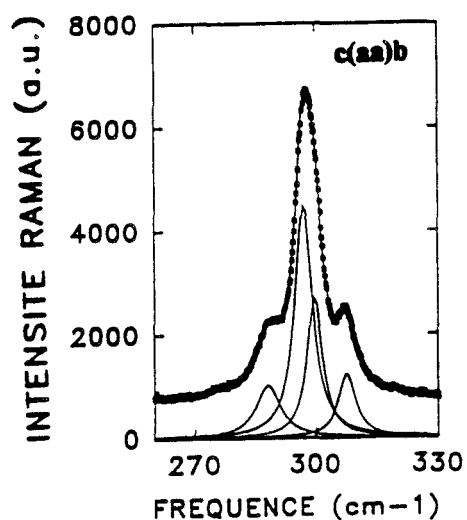


Fig. IV-11 : Spectre Raman de Rb₂ZnCl₄ en symétrie A₁ à 135 K

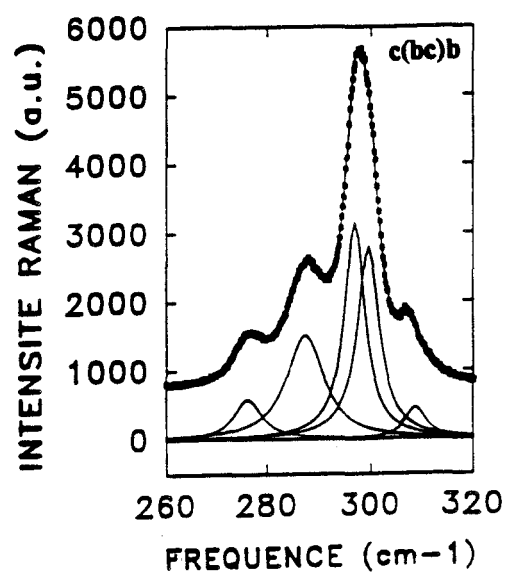


Fig. IV-12 : Spectre Raman de Rb₂ZnCl₄ en symétrie A₂ à 135 K

IV - 4 - 2 - 4 - Phase basse température

Suivant la configuration $c(aa)b$, des ruptures de pente relativement faibles sont observées sur les variations de fréquence en fonction de la température des modes à 297 cm^{-1} et 300 cm^{-1} vers $T_1 = 75\text{ K}$. De plus, des modes supplémentaires qui semblent provenir d'un éclatement du mode à 288 cm^{-1} sont observés vers 75 K (Fig. IV-6). Ces modes sont parfaitement définis par les ajustements des spectres en dessous de 75 K bien qu'une dissymétrie se manifeste dès 90 K . Ceci indique que l'apparition des modes supplémentaires s'effectue très progressivement. Il est à souligner la difficulté d'établir avec précision une température de transition compte tenu de l'étalement du phénomène en fonction de la température et de la très faible intensité des modes observés (Fig. IV-13).

A plus basse température, vers 50 K , le spectre se modifie à nouveau dans la mesure où apparaît un mode à 280 cm^{-1} qui semble provenir de l'éclatement d'un des modes observé à partir de 75 K (Fig. IV-14).

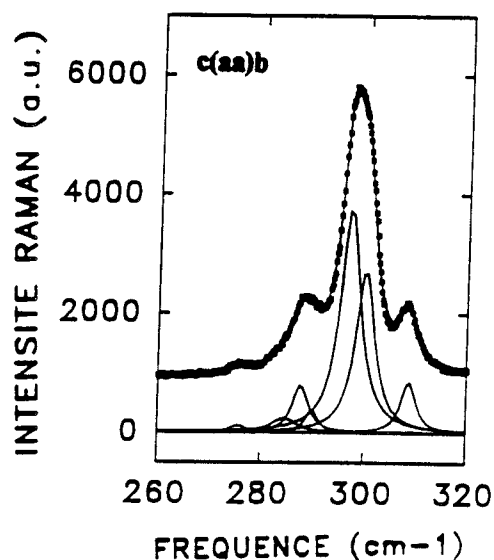


Fig. IV-13 : Spectre Raman de Rb_2ZnCl_4 en "symétrie Ag " à 70 K

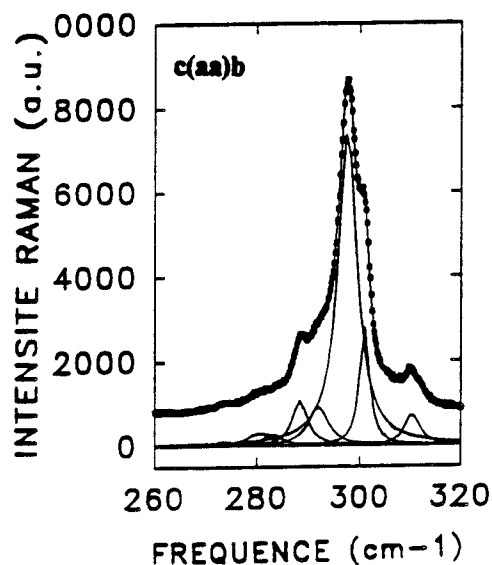


Fig. IV-14 : Spectre Raman de Rb_2ZnCl_4 en "symétrie Ag " à 25 K

Parallèlement à cet éclatement, des ruptures de pente sont observées sur la dépendance en température des fréquences des modes à 297 et 300 cm^{-1} (Fig. IV-5). En dessous de 50 K ($= T_2$), le comportement de tous les modes d'allongement semble devenir indépendant de la température.

Pour la configuration $c(bc)b$, on observe également des ruptures de pente à $T_1 = 75$ K, non seulement sur les modes correspondant à l'éclatement du mode de respiration ν_1 , c'est à dire les modes dont la fréquence est égale à 297 et 300 cm^{-1} , mais aussi sur le mode à 309 cm^{-1} . Un éclatement du mode à 287.5 cm^{-1} se produit à cette même température (Figs. IV-9 et IV-15). Là aussi, une dissymétrie dans le spectre semble observable dès 90 K.

A plus basse température, vers T_2 (50 K), on observe des phénomènes analogues à ceux décrits ci-dessus pour la configuration $c(aa)b$ (Figs. IV-9 et IV-16).

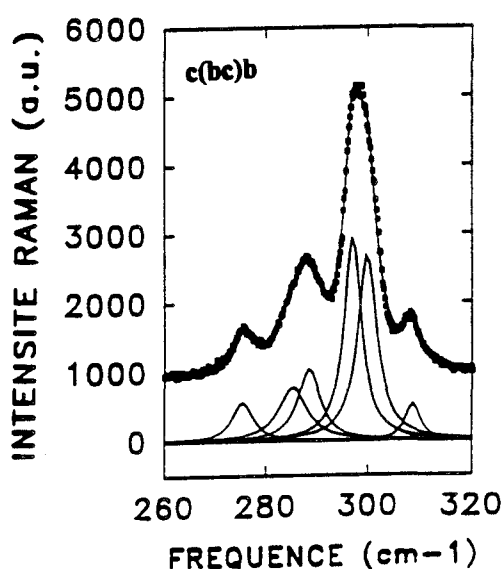


Fig. IV-15 : Spectre Raman de Rb_2ZnCl_4 en "symétrie B_{3g} " à 70 K

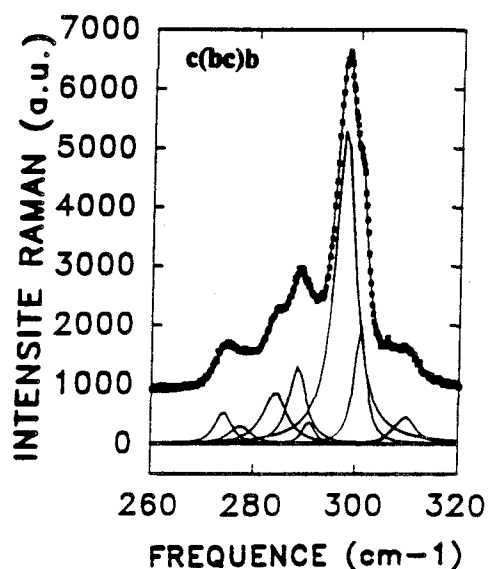


Fig. IV-16 : Spectre Raman de Rb_2ZnCl_4 en "symétrie B_{3g} " à 25 K

Bien que ces phénomènes (ruptures de pente et éclatements de modes) soient très faibles, ces expériences montrent l'existence d'un phénomène physique vers 50 K. En effet, les ajustements des spectres expérimentaux au-dessous de cette température ne peuvent être effectués avec des données compatibles (même nombre de modes) à celles utilisées pour les ajustements au-dessus de T_2 .

IV - 5 - Interprétation

IV - 5 - 1 - Phase normale

Notre interprétation de l'apparition d'un mode normalement interdit par la théorie des groupes en polarisation HH (ou configuration c(bc)b), repose sur l'hypothèse d'une brisure de symétrie due au désordre d'arrangement des tétraèdres existant dans la phase normale. Ce désordre est, en quelque sorte, précurseur de l'apparition de la modulation incommensurable à T_1 . En effet, la condition stipulant l'apparition de trois modes B_{3g} , et seulement trois, reposait sur l'hypothèse d'un cristal ordonné. Dans Rb_2ZnCl_4 , l'origine de la quatrième raie, dans la configuration c(bc)b, peut s'expliquer en disant que les orientations des tétrachlorozincates sont désordonnées, en accord avec les analyses en rayons X de Itoh [22]. La symétrie \mathcal{D}_{2h}^{16} n'est alors qu'une symétrie moyenne. Cette perte de symétrie est associée au fait que les tétraèdres $ZnCl_4$ peuvent prendre aléatoirement deux orientations autour de la configuration moyenne. Plus précisément, les chlores en site (1) et (2) (Fig. IV-1), qui, en symétrie $Pm\bar{c}n$ seraient astreints à demeurer dans le plan miroir $z = 1/4$, vont occuper, au hasard mais avec une équi-probabilité, deux sites possibles hors de ce plan, et l'on passe d'un site à l'autre à l'aide d'une rotation autour de l'axe pseudo-hexagonal \vec{c} . La position dans le plan miroir est instable et le potentiel présente en fait un double puits autour de cette position.

La principale conséquence de ce phénomène est un non-respect des règles de sélection dans la mesure où celles-ci ont été établies dans l'hypothèse d'un cristal ordonné. Ainsi, certains modes normalement interdits pourront apparaître. Par exemple, si la symétrie liée au plan miroir m_x n'est plus totalement respectée, le caractère symétrique et antisymétrique des modes par rapport à ce plan, sera moins bien défini. En d'autres termes, les modes antisymétriques prendront un léger caractère symétrique, et vice-versa. Ainsi, en toute rigueur, cette dénomination de parité perdra sa signification. Les modes précédemment dénommés u (ungerade) pourront devenir faiblement actifs en Raman et leur apparition sera alors perçue comme une anomalie. Par exemple, dans notre cas, aux trois modes B_{3g} (ou, du moins, de caractère prédominant symétrique) normalement attendus ν_1 , ν_3 et ν'_3 s'ajoutera l'observation d'un mode A_u (comportant une composante minoritaire symétrique) correspondant à

un mode de vibration ν''_3 , seul mode d'allongement A_u d'après la figure II-2 du chapitre II. De telles raies supplémentaires ont déjà été observées dans le spectre de la phase normale de K_2SeO_4 [36]. On remarquera que l'absence d'anomalie pour les modes externes [2, 15] confirme que le sous réseau des ions rubidium n'est probablement pas impliqué dans le désordre de la phase normale et que ce sont bien les tétraèdres qui en sont responsables.

L'attribution des modes en polarisation HH que nous proposons est donc la suivante : le mode le plus intense, à 295 cm^{-1} , est, nous l'avons dit, identifiable au mode de respiration ν_1 ; le mode le moins intense, à 305 cm^{-1} , ainsi que le mode d'intensité intermédiaire, à 272.2 cm^{-1} , sont les deux modes ν_3 et ν'_3 de symétrie normalement attendus ; le mode à 285.3 cm^{-1} est l'un de ces modes de brisure de symétrie causée par le désordre, c'est à dire ici un mode ν_3'' qui aurait eu la symétrie A_u en strict Pmcn.

La principale objection qu'on puisse opposer à cette attribution est le fait qu'elle implique que, par rapport au groupement en milieux aqueux (pour lequel $\nu_1 = 275\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 306\text{ cm}^{-1}$), le mode ν_1 dans le cristal se trouve déplacé d'environ 20 cm^{-1} vers les plus hautes fréquences alors que la fréquence moyenne des modes ν_3 (située vers 287 cm^{-1}) se trouve déplacée elle aussi de 20 cm^{-1} mais dans le sens opposé. Pour expliquer un tel déplacement des modes dans le cristal par rapport à ceux du groupement tétraédrique isolé, il faut admettre que le champ intermoléculaire dans Rb_2ZnCl_4 est particulièrement important.

Le soin que nous avons apporté aux réglages et l'absence de raies intenses à 285 cm^{-1} dans les autres polarisations, nous paraît exclure que la raie, attribuée ici à la brisure de symétrie, soit un artefact lié à un défaut d'alignement du cristal ou à un défaut de polarisation. Au contraire, une autre constatation vient en confirmation de l'interprétation que nous avons avancée. Il s'agit de l'existence, dans la polarisation VV, d'un mode supplémentaire, dans la phase incommensurable, possédant une fréquence variant avec la température qui tend vers la fréquence de la raie due à la brisure de symétrie de la phase paraélectrique à T_I et dont l'intensité croît lorsque l'on abaisse la température. Cette raie de la phase incommensurable et la raie de brisure de symétrie de la phase normale sont les mêmes car elles ont fondamentalement la même origine : le fait que la

symétrie $Pm\bar{c}n$ n'est qu'une symétrie moyenne et non une symétrie absolue. Dans la phase normale, c'est le désordre qui brise la symétrie ; dans la phase incommensurable, c'est l'apparition d'une modulation qui décrit les différentes configurations des tétraèdres dans le composé. Dans les deux cas, il est normal de voir apparaître, à la même fréquence, au voisinage de T_I , cette raie supplémentaire qui ne devrait pas exister dans une polarisation HH pour une symétrie $Pm\bar{c}n$ stricte.

IV - 5 - 2 - Phases incommensurable et commensurable

Dans la phase incommensurable et suivant la polarisation VV, l'apparition du mode supplémentaire à 285 cm^{-1} nous indique que celui-ci est directement connecté à l'apparition de la modulation. Le calcul de pente effectué pour chacun des modes de vibration indique que ces derniers sont tous perturbés par la modulation incommensurable correspondant à la distorsion des tétraèdres. Il en est de même pour chacun des modes actifs en symétrie B_{3g} . Un tel comportement a été interprété par Rasing *et al* à l'aide de constantes de force modulées [37]. Le nombre de modes d'allongement observé dans les deux configurations reste inférieur à celui prévu par la théorie des groupes à $(3 + 1)$ dimensions, ce qui est généralement le cas dans ces composés.

A T_L , dans la phase commensurable, l'observation de modes nouveaux s'interprète en termes de modification structurale. A la transition de phase Incommensurable - Commensurable, il y a une perte du centre d'inversion et du plan de symétrie m_x liée au déplacement d'un des atomes de rubidium. Cet abaissement de symétrie permet de lever des dégénérescences et donne ainsi lieu à des modes nouveaux actifs dans la phase commensurable comme le prévoit la théorie des groupes.

IV - 5 - 3 - Étude à plus basse température

Nous avons vu des modes nouveaux et des différences d'évolution des fréquences ont été observés à la fois vers 75 K et 50 K pour les deux polarisations étudiées. L'éclatement de certains modes ou des ruptures de pente dans les dépendances en température traduisent des modifications structurales certainement corrélées à l'arrangement des tétraèdres. Ainsi, des changements de symétrie pourraient avoir lieu non seulement vers 75 K mais aussi vers 50 K. Ces modifications successives pourraient s'effectuer de manière continue et les manifestations observées à 75 K et 50 K constitueraient un même phénomène. Il s'agirait de l'observation d'une transition de phase qui s'effectuerait de façon relativement lente et diffuse. Ces anomalies affectant les modes internes, cette transition de phase vers 75 K correspond à la réalisation d'un nouvel arrangement des tétraèdres qui se produirait progressivement. Des études en diffusion Raman des modes externes de vibration viennent confirmer nos observations pour les modes internes [14]. En effet, Franke *et al* ont mis en évidence deux phénomènes marquants :

- D'une part, suivant la configuration a(ca)b, sous 90 K, un mode relativement faible mais très bien défini "pousse" à proximité de la raie Rayleigh. De plus, sous 50 K, un deuxième mode apparaît [14, 38]. Ce mode serait attribué au pseudo-phason à cause de la forte dépendance en température de sa fréquence.

- D'autre part, suivant la configuration a(cc)b, un mode basse fréquence est observé à partir de 77 K. Entre 47 K et 64 K, sa variation en fréquence en fonction de la température suit la loi $A (T_1 - T)^{2\beta}$ où $2\beta = 1/2$. Ce mode reste sous-amorti à l'approche de $T_1 = 75$ K, ce qui est un comportement inhabituel pour un mode mou.

Dans cette même région, Günter *et al* [34] ont détecté de petites anomalies diélectriques à 75 K et Unruh et Stromich [33] ont observé une polarisation spontanée suivant l'axe pseudo hexagonal \vec{c} en plus de celle suivant l'axe polaire de la phase commensurable.

Des mesures de chaleur spécifique effectuées par Chaudhuri *et al* [32] mettent également en évidence une transition de phase vers 75 K. Ces études confirment le caractère relativement diffus et peu énergétique de cette transition puisqu'elle s'étale de 75 K à 50 K. Notons, malgré tout, que l'allure du thermogramme correspondant à cette transition de phase est fortement semblable à celle

obtenue pour la transition de phase Normale - Incommensurable (Fig. IV-17). Cependant, des études neutroniques récentes [39] ont permis de déterminer qu'à partir de 73.5 K, on observe une transition ferroélastique, la maille devenant monoclinique avec pour groupe d'espace C1c1.

En ce qui concerne les expériences de diffusion Raman effectuées à basse température sur Rb_2ZnCl_4 , on relèvera donc la forte corrélation, entre les études antérieures des modes de réseau et celles, réalisées ici, des modes internes. Une transition pilotée par un mode mou se produit vers 75 K. Elle affecte à la fois les modes basse fréquence et les modes internes. A 50 K, on peut avoir soit une fin de transformation, soit une nouvelle transition de phase. Cette dernière hypothèse semble la plus plausible car l'allure des spectres Raman et les évolutions des fréquences des modes de vibration en fonction de la température (Figs. IV-6, IV-9, IV-14 et IV-16) montrent un changement structural important. Ceci ne pourra cependant être confirmé que par des expériences de diffraction X.

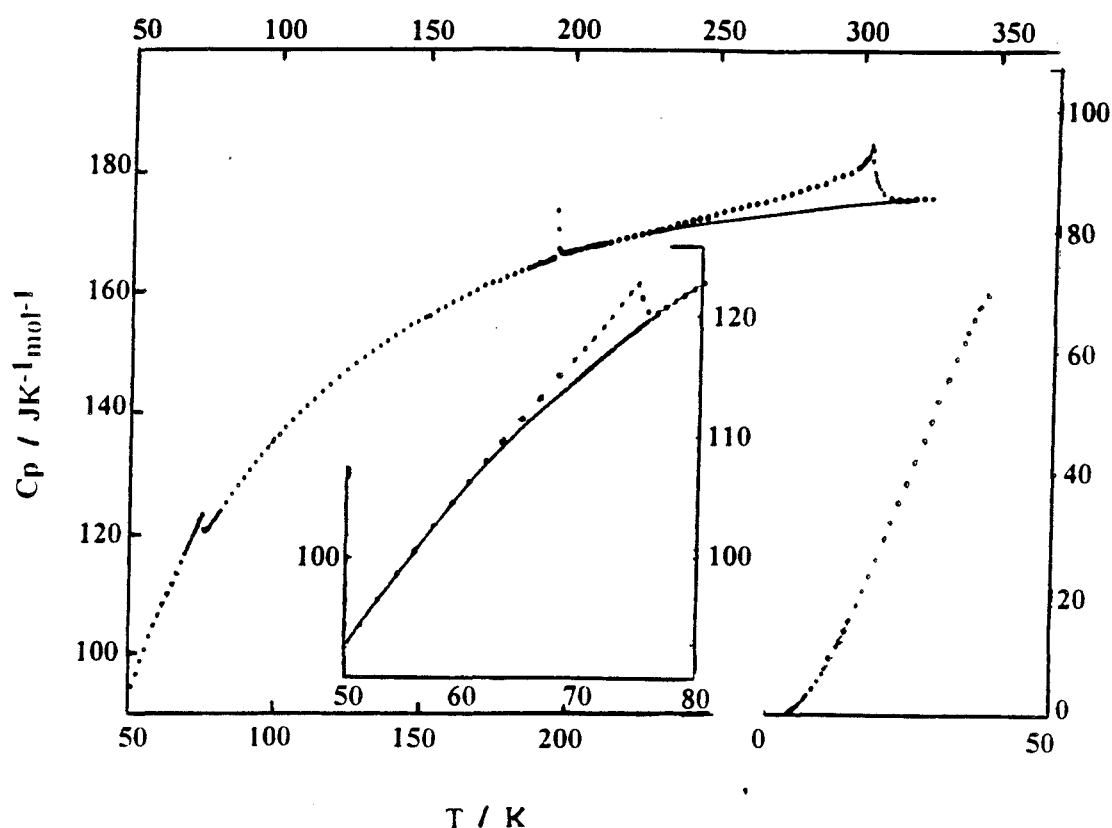


Fig. IV-17 : Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température dans Rb_2ZnCl_4 (d'après B.K. Chaudhuri [32])

En conclusion générale, notre étude a permis de compléter le diagramme des séquences de transitions de phase de Rb_2ZnCl_4 . Celui-ci a maintenant la forme de celui donné dans la table IV-1 auquel on rajoutera une cinquième phase.

Phases	5	4	3	2	1
Températures de transition		$T_2 = 50 \text{ K}$	$T_1 = 75 \text{ K}$	$T_L = 192 \text{ K}$	$T_I = 302 \text{ K}$

Table IV-5 : Séquence de transitions de phase dans Rb_2ZnCl_4 à la suite de nos expériences.

Ces principales caractéristiques des phases 1, 2 et 3 sont données au début de ce chapitre, à la suite de la table IV-1. La phase 4, comprise entre 75 K et 50 K, pilotée par un mode mou pourrait être une phase incommensurable. Ainsi, la transition de phase ferroélastique se produirait à 50 K et la phase 5 serait une phase commensurable monoclinique.

Références bibliographiques

- 1- H.Z. CUMMINS : Physics Reports, **185**, 323 (1990).
- 2- M. WADA, A. SAWADA, Y. ISHIBASHI : J. Phys. Soc. Japan, **47**, 1185 (1979).
- 3- A. GIBAUD, S.M. SHAPIRO, J.Y. GESLAND : J. Phys. : Condens. Matter, **3**, 4817 (1991).
- 4- A. JANNER, Th. RASING, P. BENNEMA, W.H. v.d. LINDEN : Phys. Rev. Letters, **45**, 1700 (1980).
- 5- E. SCHNEIDER, J. PETERSSON : Z. Phys., **B46**, 169 (1982).
- 6- B.W. Van BEEST, A. JANNER, R. BLINC : J. Phys., **C16**, 5409 (1983).
- 7- S.R. ANDREWS, H. MASHIYAMA : J. Phys. C : Solid State Phys., **16**, 4985 (1983).
- 8- S. SAWADA, Y. SHIROISHI, A. YAMAMOTO, M. TAKASHIGE, M. MATSUO : J. Phys. Soc. Japan Letters, **43**, 2099 (1977).
- 9- A.K. MOSKALEV, I.A. BELOBROVA, I.P. ALEKSANDROVA : Sov. Phys. Solid State, **20**, 1896 (1978).
- 10- V. DVORAK, R. KIND : Phys. Status Solidi, **B107**, k 109 (1981).
- 11- P. MURALT, E. VOIT, R. KIND : Phys. Status Solidi, **B119**, K 65 (1983).
- 12- A. HEDOUX, D. GREBILLE, J. LEFEBVRE, R. PERRET : Phase transitions, **14**, 177 (1989).
- 13- A. HEDOUX, Y. GUINET, J. LEFEBVRE, D. GREBILLE : Ferroelectrics, **125**, 99 (1992).
- 14- F. FRANCKE, M. Le POSTOLLEC, J. P. MATHIEU, H. POULET : Solid State Commun., **33**, 155 (1980).
- 15- M. WADA, A. SAWADA, Y. ISHIBASHI : J. Phys. Soc. Japan Letters, **45**, 1429 (1978).
- 16- R. BLINC, S. JUZNIC, V. RUTAR, J. SELIGER, S. ZUMER : Phys. Rev. Letters, **44**, 609 (1980).
- 17- R. OSREDKAR, S. JUZNIC, V. RUTAR , J. SELIGER, R. BLINC : Ferroelectrics, **24**, 147 (1980).
- 18- S. HIROTSU, K. TOYOTA, K. HAMANO : J. Phys. Soc. Japan, **46**, 1389 (1979).
- 19- C.J. De PATER, C. Van DIJK : Phys. Rev. B, **18**, 1281 (1978).
- 20- C.J. De PATER : Acta Cryst., **B35**, 299 (1979).
- 21- H. MATSUNAGA : J. Phys. Soc. Japan, **51**, 873 (1982).

- 22- K. ITOH, A. HINASADA, H. MATSUNAGA, E. NAKAMURA : J. Phys. Soc. Japan, 52, 664 (1983).
- 23- M. QUILICHINI, J. PANNETIER : Acta Cryst., B 39, 657 (1983).
- 24- K. GESI, M. IIZUMI : J. Phys. Soc. Japan, 46, 697 (1979).
- 25- H. MASHIYAMA, S. TANISAKI, K. HAMANO : J. Phys. Soc. Japan, 51, 2538 (1982).
- 26- H. MASHIYAMA, S. TANISAKI, K. HAMANO : J. Phys. Soc. Japan, 50, 2139 (1980).
- 27- J. FOUSEK, J. KROUPA, J. CHAPELLE : Solid State Commun., 63, 769 (1987).
- 28- K. HAMANO, Y. IKEDA, T. FUIMOTO, K. EMA, S. HIROTSU : J. Phys. Soc. Japan, 49, 2278 (1980).
- 29- K. HAMANO : "Incommensurate phases in dielectrics", 1, 367, Eds. R. Blinc, A.P. Levanyuk (North-Holland 1986).
- 30- H. BESTGEN : Solid State Commun., 58, 197 (1986).
- 31- K. TSUDA, N. YAMAMOTO, K. YAGI : J. Phys. Soc. Japan, 57, 2057 (1988).
- 32- B.K. CHAUDHURI, K. NOMOTO, T. ATAKE, H. CHIHARA : Physics Letters, 79A, 361 (1980).
- 33- H.G. UNRUH, J. STRÖMICH : Solid State Commun., 39, 737 (1981).
- 34- P. GÜNTER, R. SANTUARY, F. ROHNER, H. AREND, W. SEIDENBUSCH : Solid State Commun., 37, 883 (1981).
- 35- V. KATKANANT, F.G. ULLMAN, J.R. HARDY : Japanese J. Applied Phys., 24, 790 (1985).
- 36- N.E. MASSA, F.G. ULLMAN, J.R. HARDY : Phys. Rev. B, 27, 1523 (1983).
- 37- Th. RASING, P. WYDER, A. JANNER, T. JANSSEN : Phys. Rev. B, 25, 7504 (1982).
- 38- M. WADA, A. SAWADA, Y. ISHIBASHI : J. Phys. Soc. Japan, 50, 531 (1981).
- 39- H. MASHIYAMA, K. SUGIMOTO, Y. OHARA, H. YOSHIZAWA : J. Phys. Soc. Japan, 61, 3042 (1992).

Chapitre V

Chapitre V : Etude du tétrachlorozincate de potassium

V - 1 - Etude des modes d'allongement des liaisons Zn - Cl dans K_2ZnCl_4

V-1-1 - Conditions expérimentales

V-1-1-1 - Histoire thermique de l'échantillon

V-1-1-2 - Importance du traitement thermique

V-1-1-3 - Géométrie de diffusion

V-1-2 - Modes d'allongement dans les phases normale, incommensurable et commensurable

V-1-2-1 - Phase Normale : $T > 553$ K

V-1-2-2 - Phase incommensurable : 403 K $< T < 553$ K

V-1-2-2-1 - Symétrie A_g

V-1-2-2-2 - Symétries B_{1g} et B_{3g}

V-1-2-3 - Phase commensurable : $T < 403$ K

V-1-2-3-1 - Symétrie A_1

V-1-2-3-2 - Symétrie B_1

V-1-2-3-3 - Symétrie A_2

V-1-3 - Interprétations

V-1-3-1 - Désordre dans la phase normale de K_2ZnCl_4

V-1-3-2 - Phases incommensurable et commensurable

V-1-4 - Modes d'allongement dans le domaine des basses températures (300 K-15 K)

V-1-4-1 - Mise en évidence d'une transformation de phase cinétique vers 250 K

V-1-4-2 - Résultats complémentaires en diffusion Raman

V-1-4-3 - Mesure de chaleur spécifique de 300 K à 120 K

V-1-4-4 - Analyse des spectres par diffusion Raman de 120 K à 15 K

V - 2 - Modes de réseau

V-2-1 - Conditions expérimentales

V-2-2 - Modes de réseau dans les phases normale, incommensurable et commensurable

V-2-2-1 - Présentation et analyse des spectres

V-2-2-1-1 - Etude des modes A_g

V-2-2-1-2 - Etude des modes B_{2g}

V-2-2-2 - Interprétation

V - 2 - 3 - Etude des modes de réseau à basse température (300 K à 15 K)

V-2-3-1 - Importance du traitement thermique

V-2-3-2 - Mise en évidence d'une distorsion ferroélastique à 105 K

V-2-3-3 - Etude complémentaire par diffusion Raman à basse température.

Références Bibliographiques

Faisant suite à l'étude de Rb_2ZnCl_4 , ce chapitre sera entièrement consacré à l'étude d'un autre chlorozincate alcalin, le tétrachlorozincate de potassium K_2ZnCl_4 . Ces deux composés structurellement isomorphes dans la phase normale présentent de nombreuses analogies mais aussi des différences notables. Ainsi, d'études antérieures effectuées par diffraction X, il ressort que les rotations des tétraèdres chlorozincates autour des deux directions cristallographiques \vec{b} et \vec{c} sont nettement plus importantes dans K_2ZnCl_4 que dans Rb_2ZnCl_4 .

Il nous a donc semblé intéressant de réaliser sur K_2ZnCl_4 , jusqu'ici moins étudié que Rb_2ZnCl_4 , un ensemble de travaux destinés à mieux cerner ses propriétés. Notre but était également de mettre en évidence les analogies et surtout les différences entre ces deux composés afin de disposer d'éléments qui permettent de comparer leurs séquences de transitions de phase et les évolutions des modulations dont ils sont le siège.

Nous allons voir comment ces objectifs ont pu être atteints à partir essentiellement d'expériences de diffusion Raman, complétées par des mesures d'enthalpie différentielle et de chaleur spécifique.

Les résultats sont présentés en deux parties, la première consacrée aux modes d'allongement des liaisons Zn - Cl des tétraèdres, la seconde aux modes de vibration du réseau.

Dans la première partie, nous analyserons, pour chaque phase, les résultats expérimentaux relatifs aux différentes symétries actives en Raman pour les modes d'allongement. En complément de cette étude par diffusion Raman, nous présenterons des mesures de chaleur spécifique obtenues dans le cadre d'une collaboration entre l'Université d'Utrecht (Dr. J.C. Van Miltenburg) et l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Dans la seconde partie, nous nous intéresserons aux modes de basses fréquences. La présentation est analogue à celle adoptée dans la première partie. Les spectres seront dans un premier temps analysés phase par phase (la phase normale servant de référence) et dans un second temps interprétés.

avant de présenter nos résultats, rappelons que jusqu'à présent, les différentes études sur K_2ZnCl_4 ont conduit à l'identification de cinq phases dont les températures de transition sont répertoriées dans la table ci-dessous :

Phases	5	4	3	2	1
Températures de transition	$T_{L_1} = 144 \text{ K}$		$T_{I_1} = 148 \text{ K}$	$T_L = 403 \text{ K}$	$T_I = 553 \text{ K}$

Table V-1 : Séquence des transitions de phase connues dans K_2ZnCl_4

Les principales caractéristiques de ces phases sont :

Phase 1 : Normale, paraélectrique [1, 2]
orthorhombique : $\mathcal{D}_{2h}^{16} = Pmcn$
 $Z = 4$

Phase 2 : Incommensurable [3, 4, 5, 6] $P(Pmcn:ss\bar{1})$
 $\vec{q}\delta = [1 - \delta(T)] \frac{\vec{c}^*}{3}$

Phase 3 : Commensurable, ferroélectrique [7, 8, 9, 10, 11]
Orthorhombique : $\mathcal{C}_{2v}^9 = P2_1cn$
 $Z = 12$
 $\vec{q} = \frac{\vec{c}^*}{3}$, soit un triplement de la maille suivant \vec{c} par rapport à la phase normale

Phase 4 : Incommensurable [12, 13]
 $\vec{q}\delta = [\frac{1}{2} - \delta(T)] \vec{a}^* + \frac{1}{2} \vec{b}^*$

Phase 5: Commensurable, ferroélastique ? [14, 15, 16, 17, 18, 19]
Monoclinique ?
Z = 24 ? [6]

V - I - Etude des modes d'allongement des liaisons Zn-Cl dans K₂ZnCl₄

V - 1 - 1 - Conditions expérimentales

V - 1 - 1 - 1 - Histoire thermique de l'échantillon

La phase normale de K₂ZnCl₄ occupant un domaine situé à "très haute" température (supérieure à 553 K), nous avons effectué deux séries d'expériences.

Tout d'abord, pour une étude à basse température, de 15 K à 300 K, nous avons d'une part, refroidi directement le cristal, placé dans un cryostat, depuis la température ambiante jusqu'à 15 K pour ensuite enregistrer les spectres en augmentant la température par paliers d'environ 10 K. D'autre part, pour certaines orientations, les spectres ont été enregistrés en refroidissant l'échantillon par paliers de 15 K de la température ambiante jusqu'à 100 K. Pour cette dernière série d'expériences, nous avons utilisé une chambre à flux d'azote gazeux régulé en température.

Quant à l'étude à haute température, elle a été réalisée à l'aide d'une chambre à flux d'air chaud. Les mesures ont été faites en chauffant progressivement le cristal, également par paliers d'environ 10 K.

Pour réaliser l'ensemble des études par diffusion Raman en haute et basse température, nous avons le plus souvent utilisé des monocristaux différents, mais de même provenance. Il s'agit de monocristaux fournis par M. Quilichini obtenus par évaporation d'une solution aqueuse (KCl + ZnCl₂). Les cristaux étaient généralement vierges de tout traitement thermique en début d'expériences. En particulier, pour les orientations 1, 3 et 4 (Table V-2), les cristaux n'ont subi aucun traitement thermique initial avant d'effectuer l'enregistrement des spectres à basse température (15 K - 300 K) ou à haute température (300 K - 600 K). Par contre, pour l'orientation 2, nous avons effectué nos expériences basse ou haute température dans la même continuité (sur le même échantillon). Ainsi, lors de l'étude entre 300 K et 600 K, le cristal avait déjà subi un traitement thermique résultant des expériences réalisées.

V - 1 - 1 - 2 - Importance du traitement thermique

Avant de commencer les expériences haute et basse température, nous avons orienté le cristal en réalisant un diagramme de Laüe. Sur le cliché, les tâches de diffraction du cristal K_2ZnCl_4 étaient nettes et parfaitement définies. A la suite des expériences à haute température, nous avons de nouveau effectué un diagramme de Laüe. Sur le cliché, nous avons ainsi observé à la fois des tâches de diffraction de K_2ZnCl_4 mais également des cercles qui montrent la présence d'une poudre dans la partie polycristalline de l'échantillon. Ainsi, à haute température, le cristal K_2ZnCl_4 se décomposerait partiellement pour donner du $ZnCl_2$ et du KCl . Ce raisonnement est appuyé par le fait que la température de fusion du composé $ZnCl_2$ est de 556 K soit à la limite de la température de transition de phase Normale - Incommensurable. Ainsi, pour chaque étude effectuée au-delà de T_I , le cristal se décomposerait partiellement puis lorsque l'on abaisserait la température se recristalliserait sous forme de poudre.

V - 1 - 1 - 3 - Géométrie de diffusion

Pour l'étude des modes internes, nous avons enregistré des spectres Raman dans les géométries de diffusion donnée dans la table V-2.

	Orientations	Polarisations *			
		VV	HH	VH	HV
1		b(cc)a [15 K - 600 K]	b(ab)a [15 K - 600 K]	b(cb)a Phase Normale	b(ac)a Phase normale
2		a(cc)b [180 K - 600 K]	a(ba)b [180 K - 600 K]	----	----
3		c(aa)b [15 K - 600 K]	c(cc)b [15 K - 600 K]	----	----
4		a(bb)c [15 K - 600 K]	----	a(ba)c [100 K - 300 K]	----

Table V-2 : Géométries de diffusion étudiées dans K_2ZnCl_4 et gammes de températures correspondantes.

* Seules les polarisations étudiées sont données en notation de Porto. Les températures écrites entre crochets correspondent à la gamme de température couverte dans l'étude des modes internes.

L'ensemble de ces expériences a permis l'analyse, dans une gamme de température allant de 15 K à 600 K :

- des modes de symétrie A_g de la phase normale (correspondant aux modes A_1 de la phase commensurable) à partir des trois "polarisations" (aa), (bb), (cc).
- des modes de symétrie B_{1g} (ou B_1) à partir de la "polarisation" (ab).
- des modes de symétrie B_{3g} (ou A_2) à partir de la "polarisation" (bc).
- des modes de symétrie B_{2g} ou B_2 obtenus, à partir de la "polarisation" (ac), n'ont été étudiés que dans la phase normale.

Pour l'étude des modes d'allongement des tétraèdres $ZnCl_4$, nous avons enregistré les spectres dans une gamme de fréquence allant de 225 à 350 cm^{-1} .

V - 1 - 2 - Modes d'allongement dans les phases normale, incommensurable et commensurable de K_2ZnCl_4

Nous présenterons et analyserons d'abord les spectres obtenus entre 300 K et 600 K (phases commensurable, incommensurable et normale). L'étude du domaine compris entre 15 K et 300 K fera l'objet d'un paragraphe ultérieur. Comme dans l'étude de Rb_2ZnCl_4 , c'est la phase normale qui servira de référence pour décrire la séquence de transitions de phase de K_2ZnCl_4 .

V - 1 - 2 - 1 - Phase normale : $T > 553$ K

Contrairement à Rb_2ZnCl_4 , et de manière à priori assez étonnante, les spectres Raman des modes d'allongement des tétraèdres dans la phase normale de K_2ZnCl_4 sont très similaires, quel que soit l'état de polarisation étudié (Figs. V-1).

Ces spectres contiennent, en général deux composantes : une raie intense et large (de l'ordre de 8 cm^{-1} , HWHM : demi-largeur à mi-hauteur) vers 292 cm^{-1} , flanquée d'une raie de faible intensité et encore plus large (en moyenne 17 cm^{-1} HWHM, avec une incertitude maximum sur la mesure de 3 cm^{-1}) dont le maximum se situe vers 275 cm^{-1} (Table V-3).

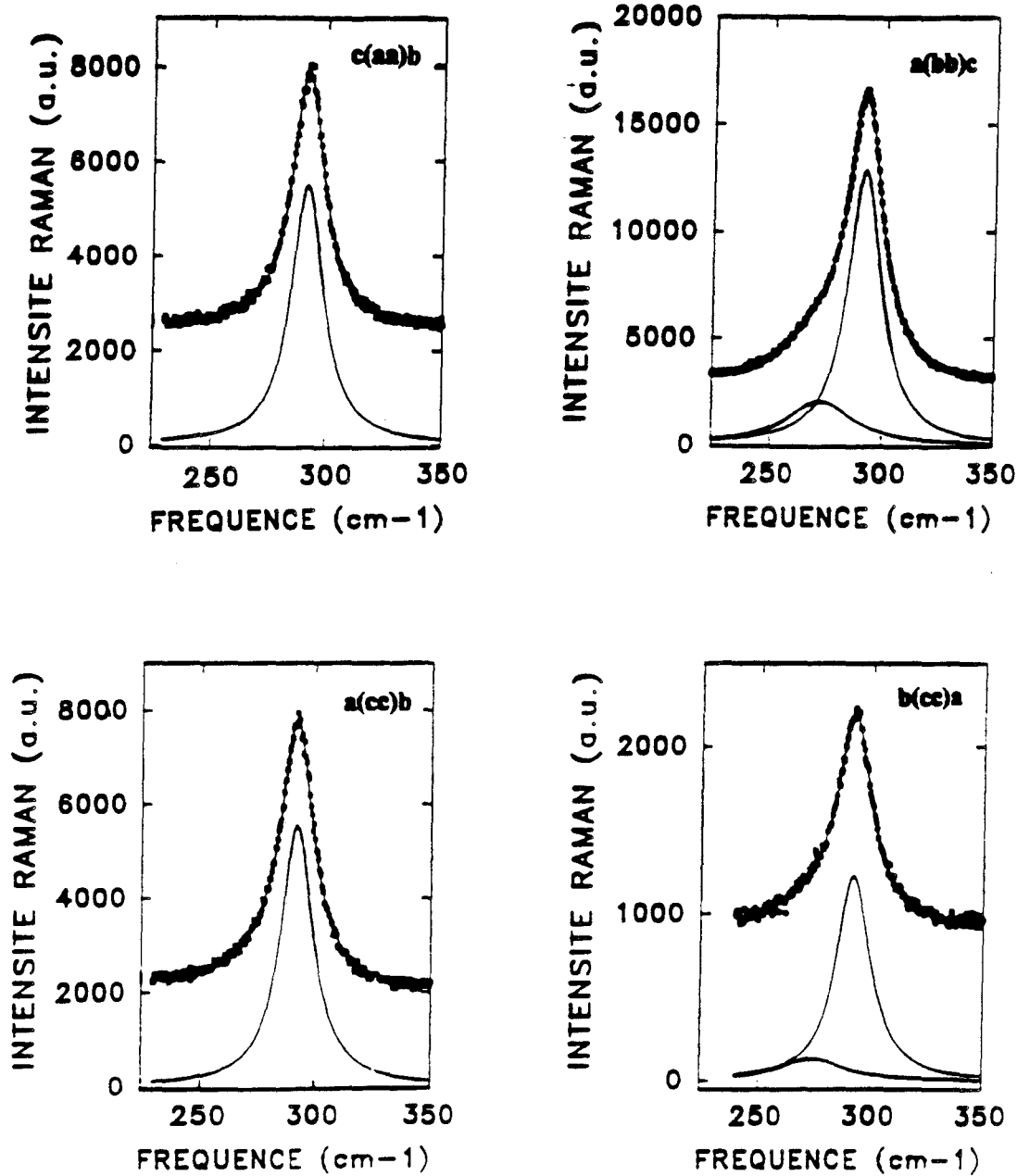


Fig. V-1-a : Spectres Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie A_g à 600 K

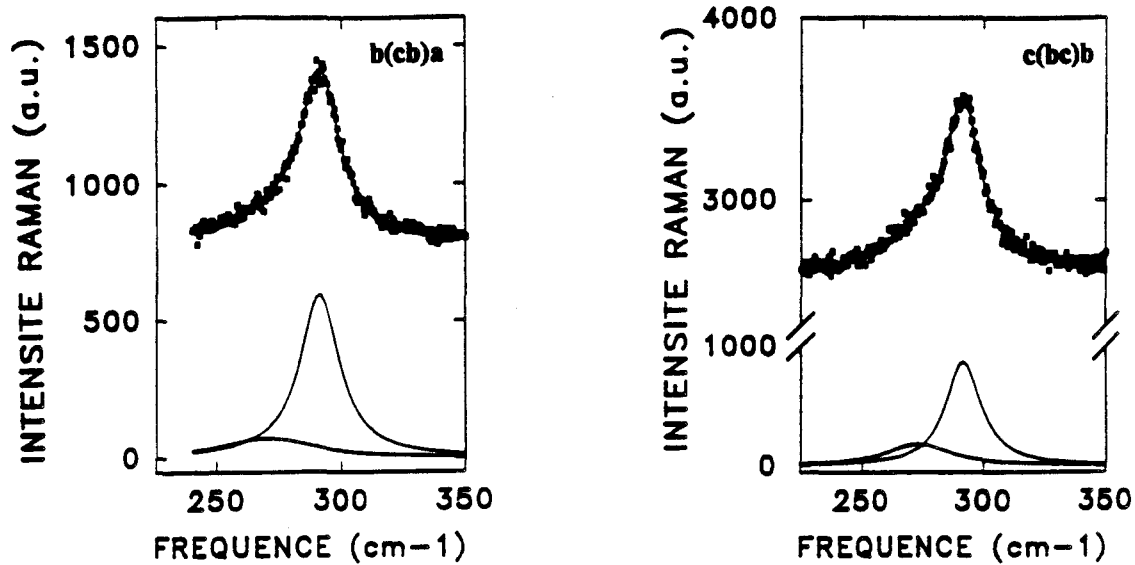


Fig. V-1-b : Spectres Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_{3g} à 600 K

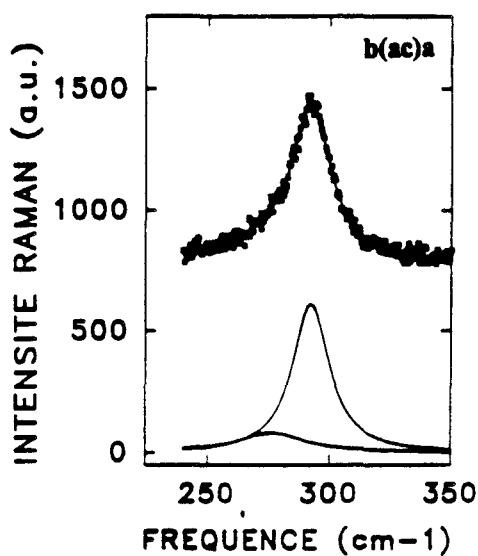


Fig. V-1-c : Spectres Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_{2g} à 600 K

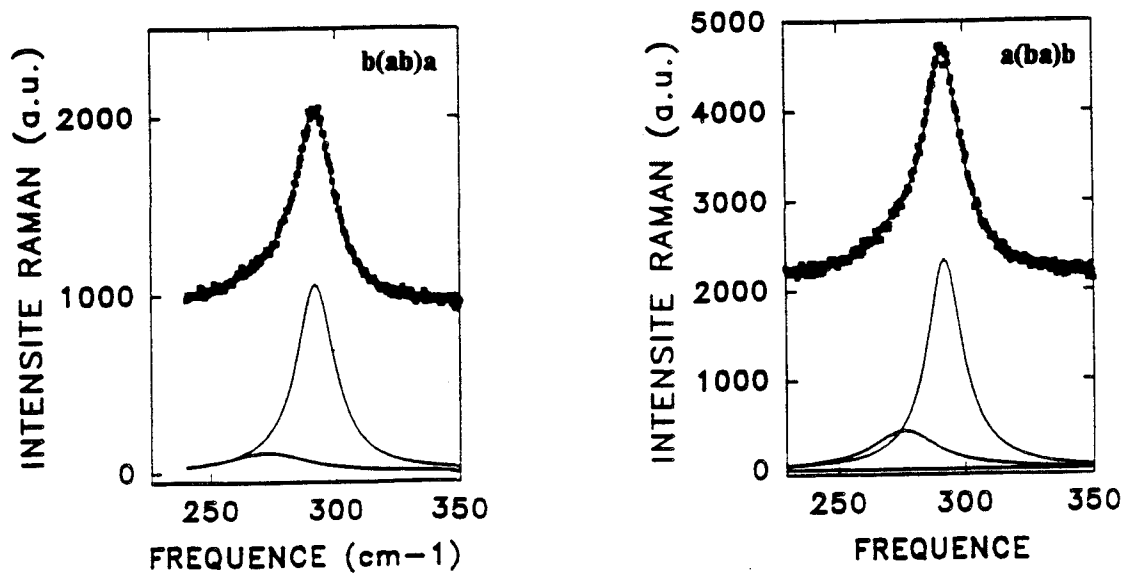


Fig. V-1-d : Spectres Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_{1g} à 600 K

Cependant en configuration $a(cc)b$ et $c(aa)b$, on ne met en évidence qu'une seule composante, la seconde ayant sans doute une intensité trop faible pour être observée (Figs. V-1-a).

D'après les résultats de la théorie des groupes (Figure II-2 du chapitre II), on devrait obtenir des différences plus significatives entre spectres correspondant à des polarisations différentes :

- trois modes A_g (ν_1, ν_3, ν'_3) en "polarisations" (aa), (bb) et (cc),
- trois modes B_{3g} (ν_1, ν_3, ν'_3) en "polarisation" (bc),
- un mode B_{1g} , d'origine ν_3 , en "polarisation" (ab),
- un mode B_{2g} , également d'origine ν_3 , en polarisation (ac).

Par conséquent, en "polarisations" (ab) (Fig. V-1-d) et (ac) (Fig. V-1-c), l'un des deux modes observés est, à l'évidence, un mode non prévu par la théorie des groupes pour la symétrie $Pm\bar{c}n$. Nous verrons dans la suite de ce chapitre (paragraphe V-I-3-1) que cet effet pourra être attribué au désordre des tétraèdres.

Configuration		Fréquences (cm ⁻¹)	
A _g	c (aa) b	-----	291.6 ± 0.1
	a (bb) c	272.8 ± 0.5	292.0 ± 0.1
	b (cc) a	274.4 ± 3.6	292.3 ± 0.1
	a (cc) b	-----	292.0 ± 0.1
B _{1g}	a (ba) b	275.9 ± 1.7	292.0 ± 0.1
	b (ab) a	276.0 ± 4.8	292.2 ± 0.1
B _{2g}	b (ac) a	277.0 ± 5.0	292.6 ± 0.2
B _{3g}	b (cb) a	270.3 ± 5.0	290.8 ± 0.1
	c (bc) b	273.5 ± 1.7	291.8 ± 0.1

Table V-3 : Fréquences des différents modes d'allongement de K₂ZnCl₄ dans la phase normale (T = 600 K)

V - 1 - 2 - 2 - Phase incommensurable : 403 K < T < 553 K

V - 1 - 2 - 2 - 1 - Symétrie A_g

Sur les quatre orientations étudiées correspondant à la symétrie A_g, trois présentent un mode supplémentaire à T_I. En configurations c(aa)b et a(cc)b où il n'y avait qu'un seul mode intense dans la phase normale, la fréquence de ce mode supplémentaire est respectivement de 283 ± 1 cm⁻¹ et de 277 ± 1 cm⁻¹ à T = 533 K. L'incertitude, relativement importante, est due à la faible intensité du signal (Figs. V-2 et V-3). La détermination de la fréquence du mode supplémentaire pour la configuration a(bb)c est plus difficile car cette polarisation présente déjà deux modes dans la phase normale. Cependant, par analogie avec les autres configurations, on peut attribuer sa fréquence à 282 ± 1 cm⁻¹ à T = 533 K (Fig. V-4).

Ce mode supplémentaire, attribué au mode d'origine ν₃, est directement lié à l'apparition de la modulation incommensurable. La théorie des groupes à (3 + 1) dimensions prévoit l'apparition de deux modes ν₃ supplémentaires mais le deuxième mode est probablement masqué ou d'intensité trop faible pour être détectable.

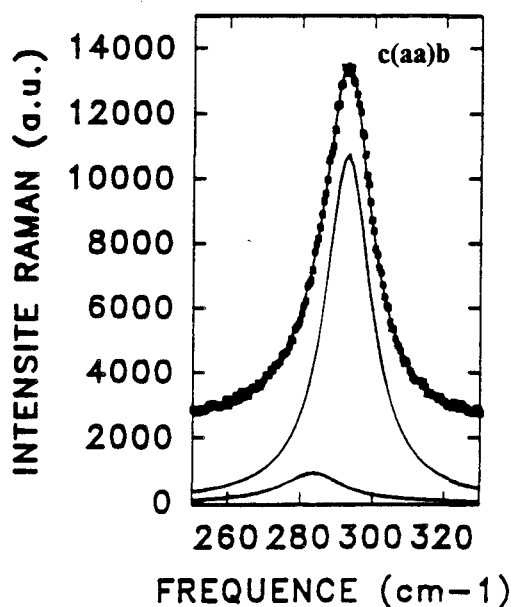


Fig. V-2 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie A_g à 533 K

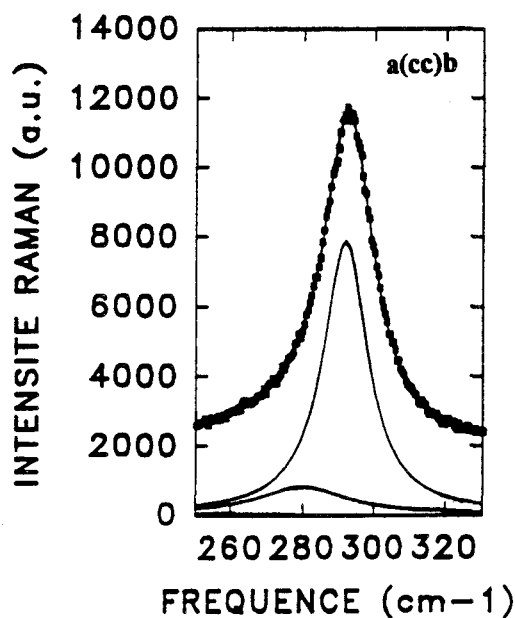


Fig. V-3 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie A_g à 533 K

Par contre, en configuration $b(cc)a$, aucun mode supplémentaire n'est observé (Fig. V-5). Les évolutions de chacune des fréquences en fonction de la température, suivant les différentes orientations, sont représentées sur les figures V-6, V-7, V-8 et V-9 entre 300 K et 650 K. La pente de l'évolution de la fréquence du mode ν_1 en fonction de la température mesurée pour les quatre orientations étudiées, est donnée dans la table V-4.

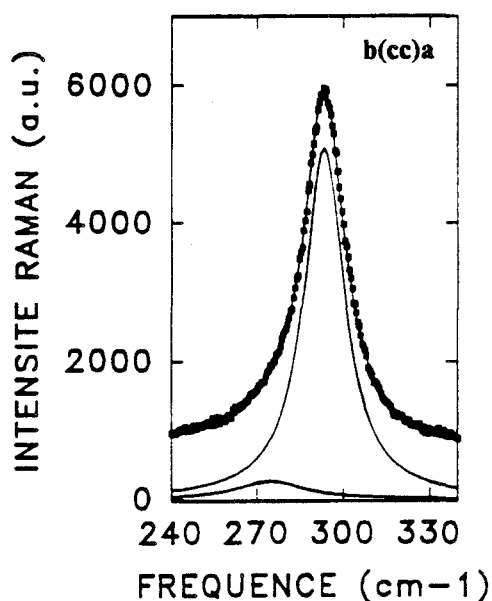


Fig. V-4 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie A_g à 533 K

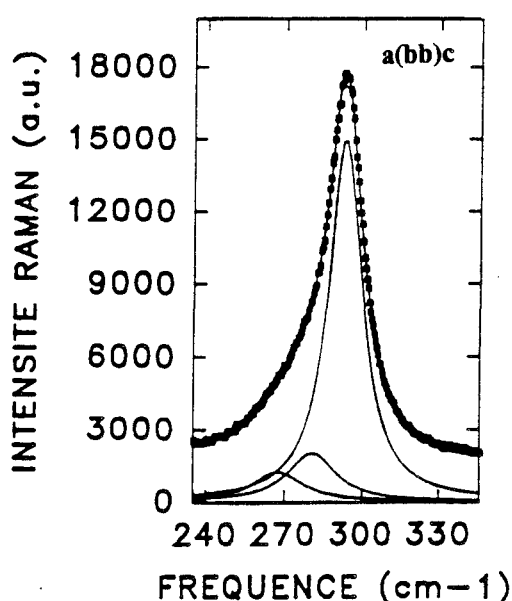


Fig. V-5 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie A_g à 533 K

A_g	c (aa) b	a (bb) c	a (cc) b	b (cc) a
ν_1 (cm ⁻¹)	292.9 ± 0.1	292.8 ± 0.1	292.3 ± 0.1	293.0 ± 0.1
$\frac{\partial \nu_1}{\partial T}$ (cm ⁻¹ /K)	-0.010 ± 0.001	-0.010 ± 0.001	-0.016 ± 0.001	-0.015 ± 0.001

Table V-4 : Fréquences (à $T = 533$ K) et pentes du mode ν_1 de symétrie A_g dans la phase incommensurable de K_2ZnCl_4 , pour les différentes configurations étudiées.

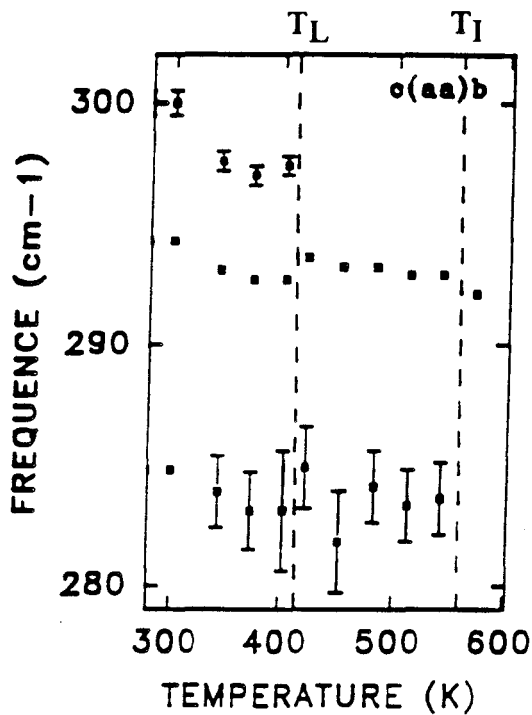


Fig. V-6 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie A_g dans K_2ZnCl_4

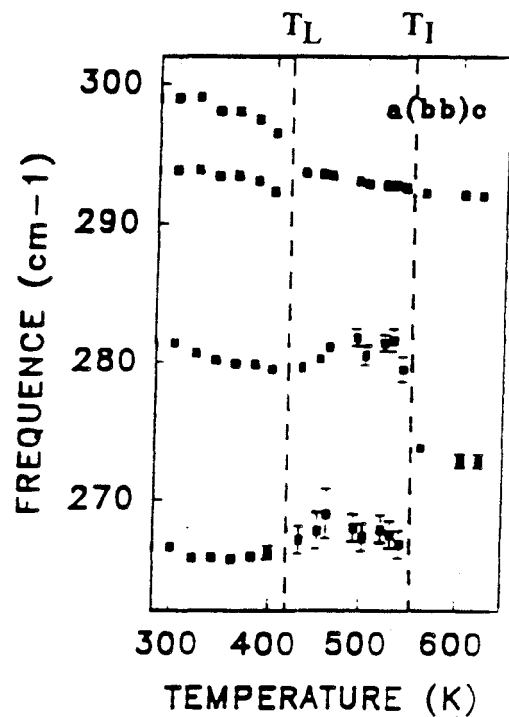


Fig. V-7 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie A_g dans K_2ZnCl_4

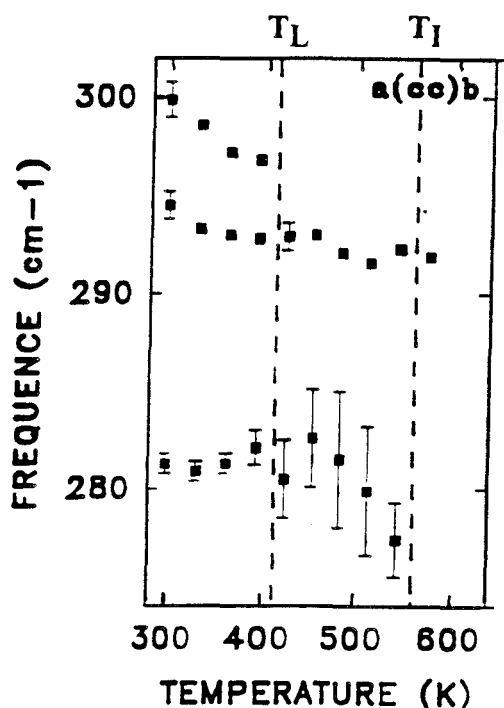


Fig. V-8 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie A_g dans K_2ZnCl_4

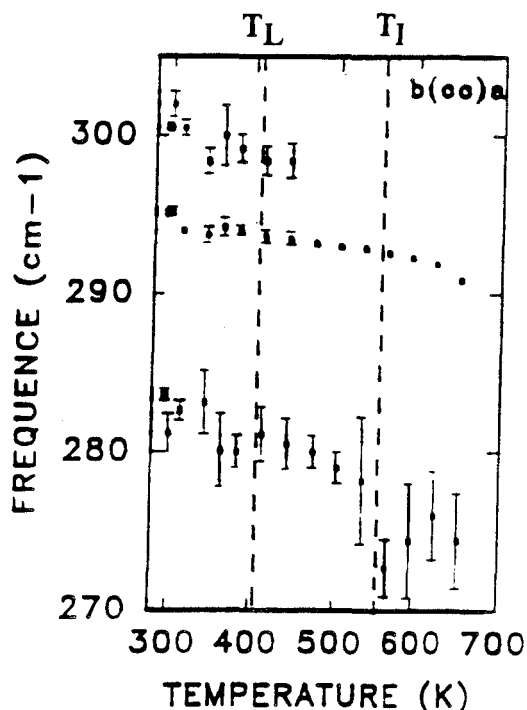


Fig. V-9 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie A_g dans K_2ZnCl_4

V - 1 - 2 - 2 - 2 - Symétries B_{1g} et B_{3g}

En abaissant la température et suivant les deux configurations de symétrie B_{1g} étudiées : $a(ba)b$ et $b(ab)a$, aucun mode supplémentaire n'est observé (Figs. V-10 et V-11). On retrouve ce même comportement pour la symétrie B_{3g} obtenue à partir de la configuration $c(bc)b$ (Fig. V-12). Il est fort possible que certains des modes attendus ne soient pas observés simplement parce qu'ils sont contenus dans les deux composantes obtenues par les déconvolutions des spectres expérimentaux et qui constitueraient, dans ce cas, une enveloppe de plusieurs modes très larges (Figs. V-13, V-14 et V-15). Par exemple en symétrie B_{3g} , le mode ν_1 , de fréquence $292.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ à $T = 533 \text{ K}$ possède une largeur (HWHM) de $8.3 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ alors que le mode à $273.8 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$, à $T = 533 \text{ K}$, a une largeur (HWHM) de $14.4 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$. Ce mode, par analogie avec le composé Rb_2ZnCl_4 , pourrait être interprété comme un mode d'origine ν_3 . Seule la pente en fonction de la température des modes de symétrie B_{3g} est reportée dans la table V-5.

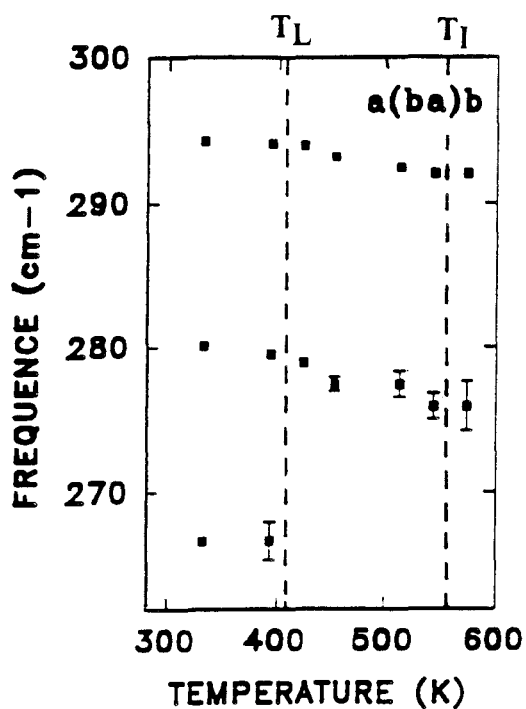


Fig. V-10 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie B_{1g} dans K_2ZnCl_4

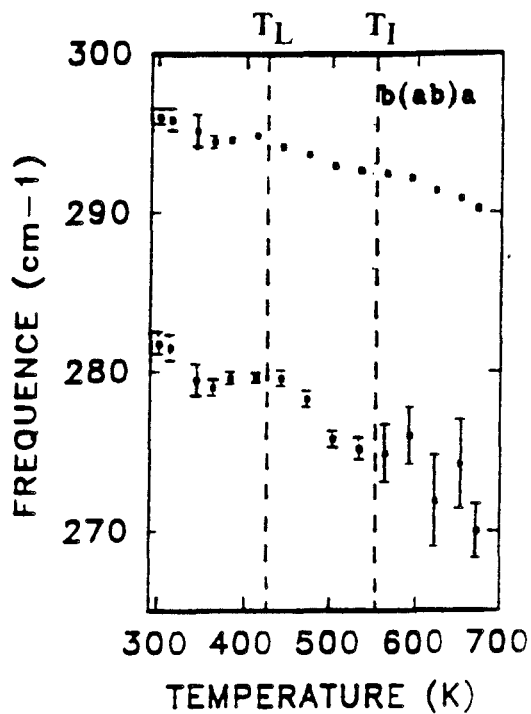


Fig. V-11 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie B_{1g} dans K_2ZnCl_4

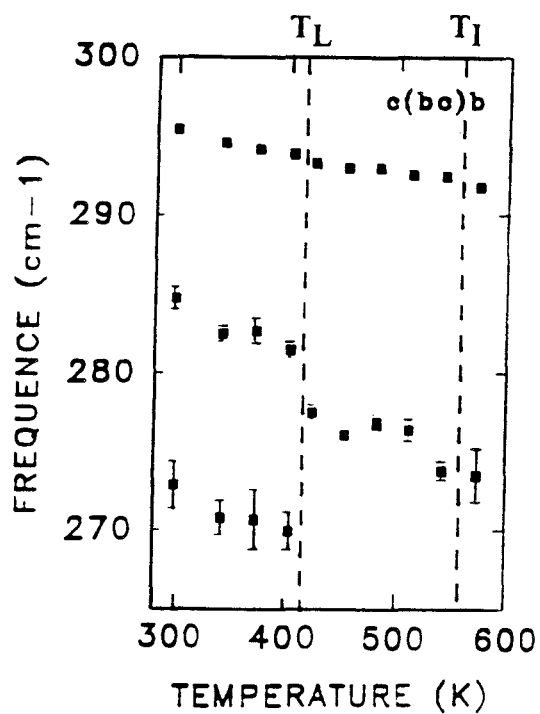


Fig. V-12 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie B_{3g} dans K_2ZnCl_4

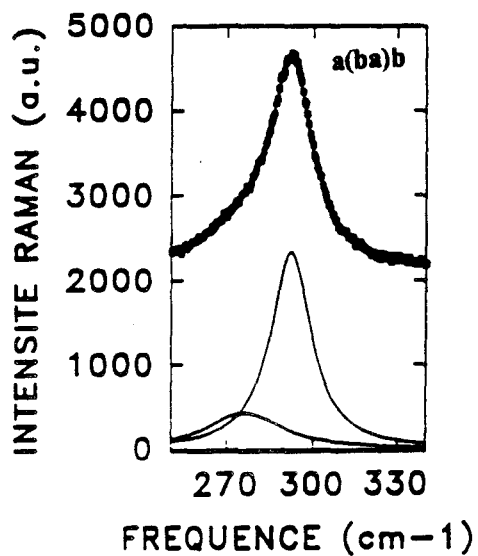


Fig. V-13 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_{1g} à 533 K

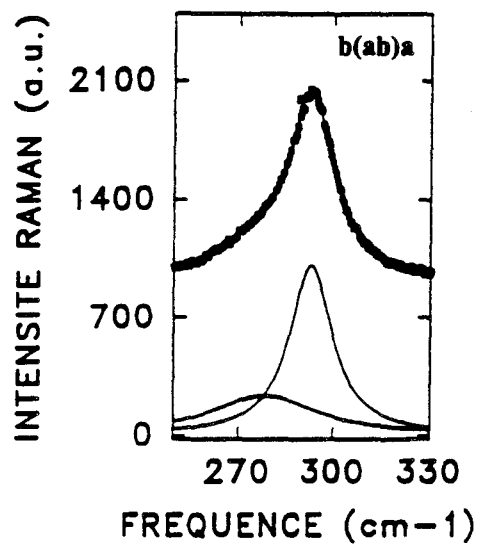


Fig. V-14 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_{1g} à 533 K

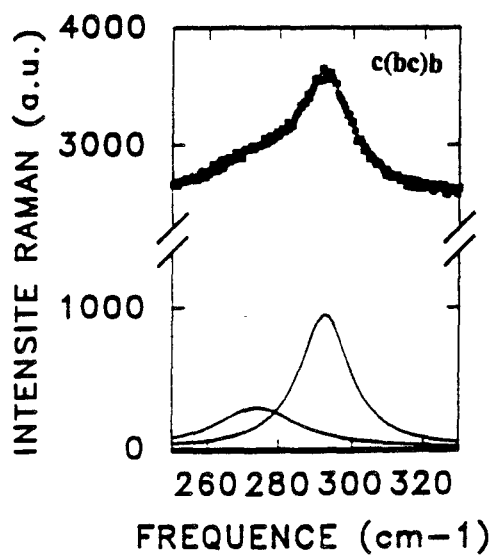


Fig. V-15 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_{3g} à 533 K

B_{3g}	$c(bc)b$	
ν (cm ⁻¹)	273.8 (ν_3) ± 0.6	292.5 (ν_1) ± 0.1
$\frac{\partial \nu}{\partial T}$ (cm ⁻¹ /K)	- 0.026 ± 0.001	-0.009 ± 0.001

Table V-5 : Fréquences (à $T = 533$ K) et pentes des modes B_{3g} dans la phase incommensurable de K_2ZnCl_4

V - 1 - 2 - 3 - Phase commensurable : $T < 403$ K

V - 1 - 2 - 3 - 1 - Symétrie A_1

Dans la symétrie A_1 , le passage de la transition de phase Incommensurable - Commensurable se traduit par un éclatement du mode ν_1 et des ruptures de pentes. Cela se produit pour trois configurations sur les quatre configurations étudiées : $c(aa)b$, $a(bb)c$ et $a(cc)b$ (Figs. V-6, V-7 et V-8). Dans ce cas, le mode supplémentaire ν_1 est d'intensité plus faible que le mode principal et de fréquence plus élevée.

Les dépendances en température des fréquences des modes ν_1 dans chacune de ces polarisations ont été ajustées par régression linéaire. Les taux de variation ainsi obtenus en cm⁻¹/K sont donnés dans la table V-6.

A_1	$c(aa)b$		$a(bb)c$		$a(cc)b$		$b(cc)a$	
ν_1 (cm ⁻¹)	292.7	297.3	293.0	297.5	293.3	298.6	293.9	299.0
$\frac{\partial \nu_1}{\partial T}$ (cm ⁻¹ /K)	- 0.015 ± 0.001	- 0.019 ± 0.001	- 0.014 ± 0.001	- 0.018 ± 0.001	- 0.017 ± 0.001	- 0.034 ± 0.001	- 0.008 ± 0.001	- 0.020 ± 0.001

Table V-6 : Fréquences (à $T = 393$ K) et pentes des modes ν_1 de symétrie A_1 dans la phase commensurable de K_2ZnCl_4 pour les différentes configurations étudiées.

Dans la configuration $b(cc)a$, on observe un phénomène inhabituel. Il s'agit de l'éclatement du mode ν_1 bien au-dessus de la température de transition : il est, en effet, conservé jusqu'à 453 K, soit 50 K au-dessus de T_L (Fig. V-9). Les taux de variation en température des fréquences de ces deux modes de vibration ν_1 ont ainsi pu être déterminés entre 300 K et 453 K (Table V-6). L'ajustement des spectres en symétrie A_1 est donné figure V-16.

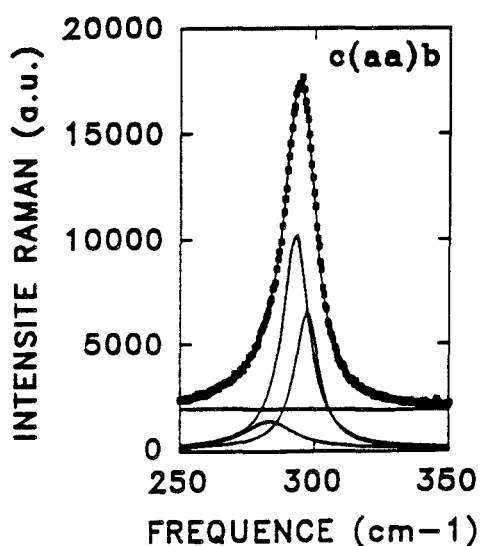


Fig. V-16-a

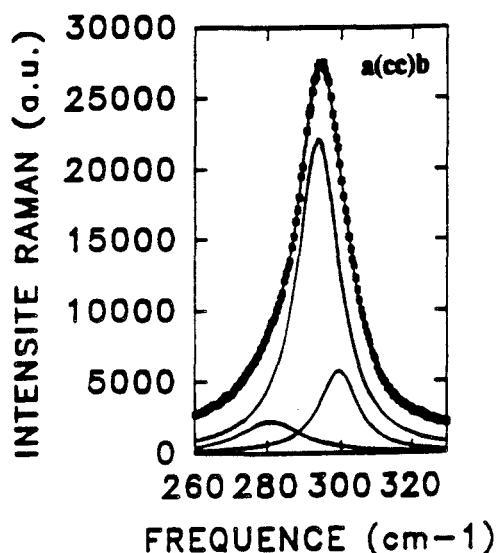


Fig. V-16-b

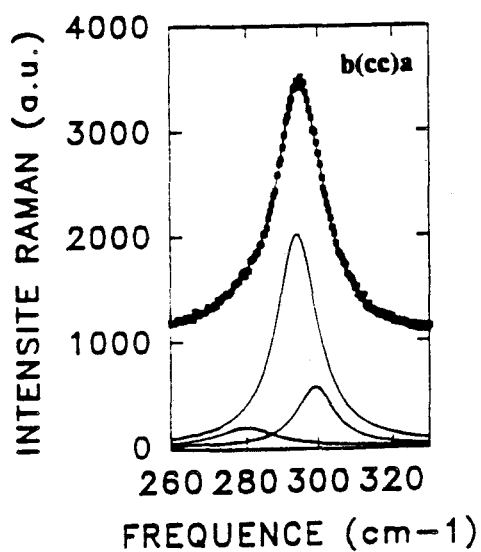


Fig. V-16-c

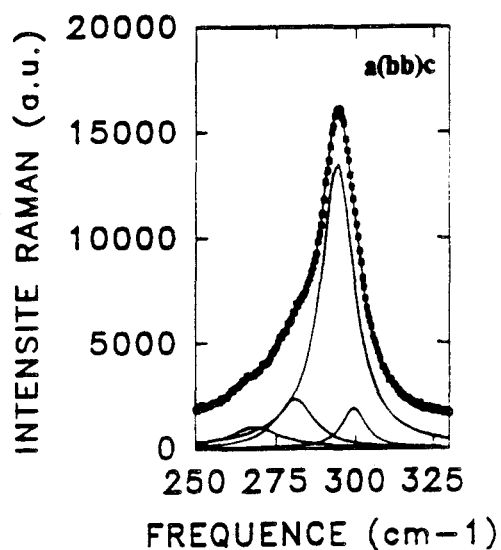
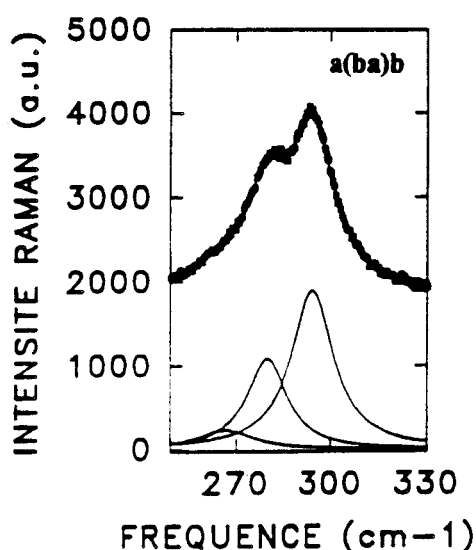


Fig. V-16-d

Fig. V-16 : Spectres Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie A_1 à 373 K

V - 1 - 2 - 3 - 2 - Symétrie B_1

Dans la configuration a(ba)b (Fig. V-10), un mode apparaît à 267 cm^{-1} au-dessous de T_L (Fig. V-17). Son intensité, faible à 403 K (T_L), augmente de façon continue quand on suit son évolution dans la phase commensurable. Par contre, sur nos spectres dans la configuration b(ab)a, ce mode semble absent au voisinage de T_L , dans la mesure où dans cette configuration, le rapport signal sur bruit est très faible (Fig. V-18).



Figs. V-17 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_1 à 373 K

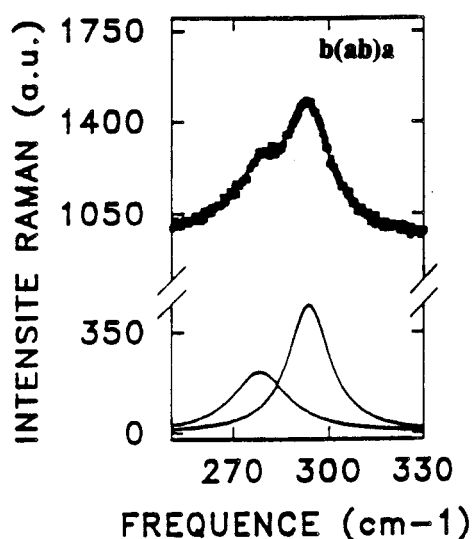


Fig. V-18 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_1 à 373 K

V - 1 - 2 - 3 - 3 - Symétrie A_2

La transition de phase Incommensurable - Commensurable dans la configuration c(bc)b se manifeste par un éclatement du mode à 277.5 cm^{-1} et une discontinuité des variations de fréquence avec la température du mode ν_1 (Fig. V-12). L'ajustement d'un spectre à 373 K est représenté figure V-19. La pente, correspondant au mode ν_1 , calculée par régression linéaire, vaut $-0.014 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

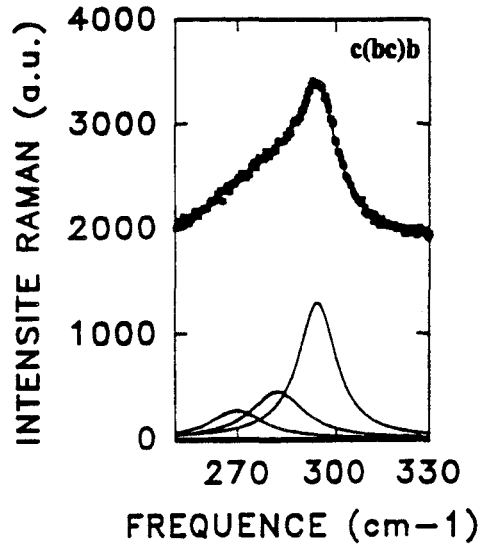


Fig. V-19 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie A_2 à 373 K

V - 1 - 3 - Interprétations

V - 1 - 3 - 1 - Désordre dans la phase normale de K_2ZnCl_4

Comme nous l'avons fait pour Rb_2ZnCl_4 (chap. IV), nous attribuons l'observation de modes d'allongement, normalement inactifs en Raman d'après la théorie des groupes, à l'existence d'un désordre orientationnel des tétraèdres $ZnCl_4$. L'existence du désordre liée à l'orientation des tétraèdres est confirmée par le fait qu'aucun mode supplémentaire n'est dénombré dans les modes de réseau [17] et qu'aucun mode mou n'a été observé dans la phase normale [2].

Par exemple, en configuration $b(ab)a$ (symétrie B_{1g}), au seul mode ν_3 théoriquement attendu peuvent s'ajouter, par effet du désordre, les trois modes B_{2u} : un d'origine ν_1 et deux d'origine ν_3 . Ceci est possible si l'on admet que le plan m_x n'est qu'un plan de symétrie moyen pour les tétraèdres $ZnCl_4$. Le groupe de symétrie à prendre en compte seraient alors C_{2v} et non plus D_{2h} .

Cette hypothèse est confirmée par le fait que les spectres sont semblables pour les quatre représentations irréductibles actives en Raman. Nous sommes ainsi amenés à la conclusion que les deux composantes à 275 et 292 cm^{-1} sont les deux raies correspondant respectivement aux fréquences ν_3 et ν_1 du tétraèdre $ZnCl_4$ à l'état libre (en solution aqueuse), pour lequel $\nu_3 = 305 cm^{-1}$ et $\nu_1 = 272 cm^{-1}$ [20]. Cette attribution est guidée par des arguments d'intensité qui prévoient que le mode ν_1 , complètement symétrique, doit être plus intense que les modes ν_3 . Les glissements

en fréquence des modes des tétraèdres dans le cristal, par rapport à leur valeur en solution ($\Delta \nu_1 = 20 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta \nu_3 = -30 \text{ cm}^{-1}$) sont importants mais d'un ordre de grandeur déjà observé en phase solide dans d'autres composés de la famille des A_2BX_4 [20]. La largeur de chacun des modes peut être un autre argument favorable à cette attribution. En effet, la raie à 275 cm^{-1} est environ trois fois plus large que la raie à 292 cm^{-1} : cette largeur pourrait résulter d'une enveloppe de trois modes ν_3 qui auraient des fréquences légèrement différentes.

Un autre facteur peut cependant expliquer ces largeurs importantes dans K_2ZnCl_4 , il s'agit de la température. En effet, dans l'hypothèse anharmonique, la largeur d'un mode de fréquence ν est donnée par la relation [21] :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left[\frac{2}{e^{h\nu/2kT} - 1} + 1 \right]$$

où Γ_0 est la largeur à $T = 0 \text{ K}$. Pour des températures suffisamment importantes ($kT > \frac{h\nu}{2}$), cette largeur devient proportionnelle à la température. Si l'on compare les largeurs de modes ν_1 et ν_3 obtenues dans la phase normale de Rb_2ZnCl_4 à 300 K ($\Gamma_1 \cong 5 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_3 \cong 13 \text{ cm}^{-1}$) et celles de K_2ZnCl_4 à 553 K ($\Gamma_1 \cong 8 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_3 \cong 17 \text{ cm}^{-1}$), on peut conclure que l'élargissement des raies dans K_2ZnCl_4 par rapport à celles de Rb_2ZnCl_4 est une contribution due à un effet d'anharmonicité.

Il faut cependant noter que ces largeurs sont plus importantes que dans K_2SeO_4 (largeurs inférieures à 3 cm^{-1} à $T = 300 \text{ K}$) pour lequel les tétraèdres SeO_4 ne sont que très peu désordonnés dans la phase normale. De plus, étant donné le décalage des températures des transitions de phase dans K_2SeO_4 , la contribution anharmonique est moins importante.

On peut donc conclure que les largeurs des raies dans Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 ont effectivement une contribution due d'une part au désordre et d'autre part à l'anharmonicité.

V - 1 - 3 - 2 - Phases incommensurable et commensurable

L'apparition de modes supplémentaires, en symétrie A_g , à T_L , correspond à la distorsion des tétraèdres et traduit ainsi l'apparition de la modulation. En comparant les pentes du mode de vibration ν_1 dans la phase incommensurable, on constate que celle-ci est plus importante en "configuration" (cc) qu'en (aa) ou (bb). Ainsi, les mouvements correspondant à des vecteurs propres dirigés suivant l'axe \vec{c} sont plus importants que ceux dirigés suivant les axes \vec{a} et \vec{b} .

A la température de la transition de phase Incommensurable - Commensurable ($T = 403$ K), l'éclatement du mode ν_1 donne deux nouveaux modes de fréquences égales à 293 cm^{-1} et 298 cm^{-1} à 393 K. En comparant leur variation avec la température pour les configurations $c(aa)b$, $a(bb)c$ et $a(cc)b$, on constate que la fréquence du mode à 293 cm^{-1} évolue de façon analogue dans les trois configurations, avec une pente égale à $-0.015 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ alors que la fréquence du mode à 298 cm^{-1} varie deux fois plus vite dans la configuration $a(cc)b$ où l'on a $-0.034 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ que dans les deux autres configurations $-0.018 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

La comparaison avec le taux de variation en configuration $b(cc)a$ ne peut se faire de façon rigoureuse car, dans cette configuration, les calculs ont été effectués entre 453 K et 300 K et non de 403 K à 300 K comme cela était le cas dans les trois autres. En effet, en configuration $b(cc)a$, l'éclatement du mode ν_1 , caractéristique de la phase commensurable, se conserve dans la phase incommensurable 50 K au-dessus de T_L . Cela traduit une modification structurale dont le décalage peut être attribué à un blocage, par les défauts, de la diffusion des discommensurations. Les domaines ferroélectriques sont alors conservés bien au-dessus de T_L . Ces domaines ferroélectriques conservés ont une orientation bien déterminée puisque cet effet n'est pas observé dans toutes les configurations.

V - 1 - 4 - Modes d'allongement dans le domaine des basses températures (300 K - 15 K) : mise en évidence d'une nouvelle transformation cinétique de l'arrangement des tétraèdres.

Dans cette seconde partie du chapitre consacrée aux modes d'allongement de K_2ZnCl_4 entre 300 K et 15 K, nous présenterons d'abord un certain nombre de résultats sous la forme d'un article publié dans *Europhysics Letters* (paragraphe V-1-4-1). A la suite de cet article, nous exposerons les résultats d'expériences plus récentes effectuées entre 300 K et 120 K venant confirmer l'existence de la transition ci-dessus et son interprétation. Il s'agit de résultats de diffusion Raman dans d'autres configurations (paragraphe V-1-4-2) et de mesures de chaleur spécifique (paragraphe V-1-4-3). Enfin, nous terminerons par la présentation et l'analyse des spectres de diffusion Raman des modes d'allongement dans la région 120 K - 15 K qui suggèrent la présence d'une transition de phase à 105 K. Cette transition sera cependant plus nettement mise en évidence par l'étude des modes de réseau présentée dans la seconde partie de ce chapitre sur K_2ZnCl_4 , et c'est à cette occasion que nous serons vraiment en mesure de l'interpréter.

V - 1 - 4 - 1 - Mise en évidence d'une transformation de phase cinétique vers 250 K par diffusion Raman et par analyse enthalpique différentielle

Les résultats correspondant concernent la mise en évidence, par diffusion Raman, d'un nouveau phénomène vers 250 K. Ce phénomène se caractérise par l'éclatement du mode supplémentaire apparu à T_I dans certaines polarisations et par des ruptures de pentes dans les évolutions de fréquence en fonction de la température de plusieurs modes. Des mesures d'analyse enthalpique différentielle révèlent le caractère cinétique de cette transformation structurale continue, typique des transitions du second-ordre.

A Kinetic-Phase Transformation Near 250 K in Potassium Tetrachlorozincate.

I. NOIRET, A. HEDOUX, Y. GUINET and M. FOULON

*Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, CNRS URA 801
Université de Lille 1, U.F.R. de Physique
Bât. P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

(received 4 December 1992; accepted 12 March 1993)

PACS. 64.70R - Commensurate-incommensurate transitions.

PACS. 63.20 - Phonons and vibrations in crystal lattices.

PACS. 33.20F - Raman and Rayleigh spectra (inc. scattering).

Abstract. - Raman-scattering experiments have been performed to study the successive phase transitions of K_2ZnCl_4 over the temperature range (100 + 600) K. The spectra provide the temperature dependence of the mode frequencies and linewidths for two different spatial configurations: $a(bb)c$ and $c(aa)b$. Special emphasis is put upon a new phenomenon observed in the spectra around 250 K in the $c^*/3$ superstructure. Its kinetic character is revealed by complementary DSC measurements carried out over the range (120 + 300) K. This phenomenon is interpreted as a progressive structural transformation which corresponds to a slow modification of the tetrahedron distortions.

Introduction. - The A_2ZnX_4 ($A = K, Rb, NH_4$; $X = Cl, Br$) compounds constitute an extensively studied subgroup of the A_2BX_4 family [1]. Our attention was focused on two of its members (Rb_2ZnCl_4 and K_2ZnCl_4) which exhibit the characteristic phase transition sequence Normal (N)-Incommensurate (INC)-Commensurate (C) in two different temperature ranges [2,3]. At room temperature the crystals grow in two different phases: in the INC phase near T_1 for Rb_2ZnCl_4 , in the superstructure for K_2ZnCl_4 (table I). These conditions of crystal growth could be at the origin of different phase transition sequences at lower temperature in the two compounds. This argument could explain the supplementary INC phase observed in K_2ZnCl_4 between 144 K and 148 K by Gesi [4], whereas such a supplementary INC phase has not yet been reported in Rb_2ZnCl_4 [5]. More recently a Raman-scattering study has revealed a ferroelastic distortion in K_2ZnCl_4 below 105 K [6].

In this paper investigations on K_2ZnCl_4 have been performed from 600 K (N phase) down to 100 K in order to understand the phase transition sequence in the low-temperature range of the A_2ZnCl_4 materials. The N-phase, $T > T_1$, in both compounds is characterized by librations of $ZnCl_4$ tetrahedra between two equilibrium configurations [7] which soften at T_1 and thus induce the appearance of the modulation. Between T_1 and T_L , the modulation $q_z = [1/3 - \delta(T)]c^*$ has been principally described [8] by rotations ($0, Ry, Rz$) of $ZnCl_4^{2-}$

TABLE I. - Characteristics of the phase sequence of two crystals of the A_2ZnX_4 family: A = Rb, K and X = Cl.

K_2ZnCl_4						
Phases	VI	V	IV	III	II	I
Space group	?	— Lock-in	— INC	$P21cn$ Lock-in	$P(Pm\bar{c}n: ss\bar{1})$ INC	$Pm\bar{c}n$ N
Transition temperature	105 K		144 K	148 K	403 K	553 K
Rb_2ZnCl_4						
Phases	IV	III	II	I		
Space group	?		$P21cn$ Lock-in	$P(Pm\bar{c}n: ss\bar{1})$ INC	$Pm\bar{c}n$ N	
Transition temperature		74.6 K		189 K		302 K

tetrahedra and translations $(tx, 0, 0)$ of A^+ (A = Rb, K) ions in the $P(Pm\bar{c}n: ss\bar{1})$ superspace group but with an increase of rotations compared to those in Rb_2ZnCl_4 [9, 10]. Below T_L the $c^*/3$ superstructure of K_2ZnCl_4 has not yet been described in the superspace group formalism. However, as in Rb_2ZnCl_4 [8] and in accordance with NMR experiments [9], one can assume that tetrahedron distortions become more and more marked as the temperature decreases [8]. Below 148 K a new modulation $q_z = [1/2 - \delta(T)]a^* + (1/2)b^*$ is observed in K_2ZnCl_4 [4], but its structural description remains to be determined. In the light of studies performed at higher temperature, it can be suggested that the new modulation corresponds to new distortions of $ZnCl_4$ tetrahedra. Consequently internal modes in K_2ZnCl_4 tetrahedra were analysed in the stretching region between 250 cm^{-1} and 350 cm^{-1} , from Raman-scattering experiments, carried out from 600 K to 100 K. This study is completed by Differential Scanning Calorimetry experiments between 120 K and 300 K motivated by the observation of a peculiar phenomenon appearing around 250 K.

Raman-scattering study. - The experiments were carried out using single crystals of K_2ZnCl_4 grown by slow evaporation of KCl and $ZnCl_2$ aqueous solution at room temperature. To cover the fairly extended ((100 ÷ 600) K) temperature range studied in the Raman-scattering experiments two different methods had to be used. Temperatures higher than 300 K were attained using a compressed-hot-air stream system. Raman-scattering spectra were recorded at different temperatures by step of 25 K. from 300 K up to 600 K. Temperatures below 300 K down to 100 K were explored using an N_2 -gas flow system (Enraf Nonius device) by irregularly spaced steps of about 20 K.

The sample was excited with the 4880 Å radiation of an Ar^+ -laser. The scattered light was analysed by a CODERG TS00 triple monochromator with a spectral resolution of 1 cm^{-1} . A Photon Counter 1109 of Princeton Research and a Dilor data acquisition system were used to record the spectra.

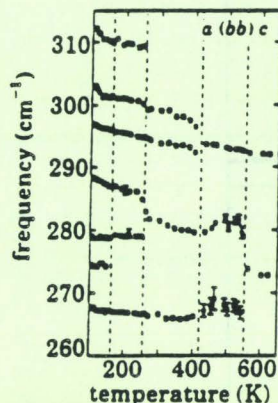


Fig. 1

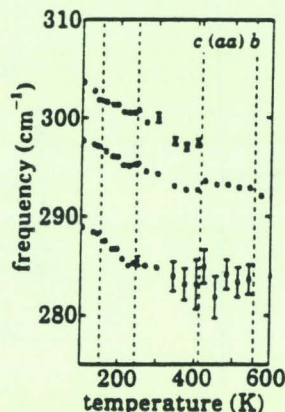


Fig. 2

Fig. 1. - Temperature dependence of the frequency of the modes observed in the $a(bb)c$ scattering geometry.

Fig. 2. - Temperature dependence of the frequency of the modes observed in the $c(aa)b$ scattering geometry.

For each studied temperature, the A_g Raman-scattering spectra over the $(250 \div 350) \text{ cm}^{-1}$ range were recorded in $a(bb)c$ and $c(aa)b$ geometries. The temperature dependence of the frequency of the stretching modes is reported in fig. 1 and 2.

Above 553 K, K_2ZnCl_4 is in the N-phase. Two broad phonon peaks are observed in the two configurations and assigned to the symmetric breathing ν_1 -mode (292 cm^{-1} in both geometries) and components of the ν_3 -mode (273 cm^{-1} in the $a(bb)c$ configuration and a very weak peak at 282 cm^{-1} in the $c(aa)b$ one) [11].

In the incommensurate phase, below T_1 , a third mode appears in the $a(bb)c$ configuration. This is to put in parallel with the similar appearance of an additional mode at the corresponding phase transition ($T_1 = 302 \text{ K}$) in Rb_2ZnCl_4 [12]. Such a mode was interpreted as an extra-activated mode which is only predicted from the selection rules in the super-space of the modulated phase. At the opposite the number of modes remains two in the $c(aa)b$ configuration (fig. 2).

When passing into the lock-in phase, below T_L , a new mode appears in both configurations. This mode can be assigned to the ν_1 symmetric mode. Such a change in the number of modes has not been observed at the corresponding transition in the $a(bb)c$ configuration in Rb_2ZnCl_4 [11, 13]. This suggests that the magnitude of the tetrahedron distortions in the lock-in phase could be more important in K_2ZnCl_4 than in Rb_2ZnCl_4 .

With decreasing temperature the Raman spectra reported in fig. 3 and 4 reveal unambiguously a new phenomenon at about 250 K which is observed in both $a(bb)c$ and $c(aa)b$ configurations:

i) The spectra below 250 K in the $a(bb)c$ configuration cannot be fitted assuming only four modes: two additional modes clearly appear to be present in this configuration. One of them is a growing mode at 310 cm^{-1} , while the other arises from the splitting of the 280 cm^{-1} mode which can be interpreted as an extra-activated mode, *i.e.* a mode connected to the modulation. The observation of additional modes below 250 K can be considered as due to the appearance of new eigenvector components for the ν_1 symmetric breathing mode and to a degeneracy breaking of the supplementary ν_3 -mode probably induced by a change in the

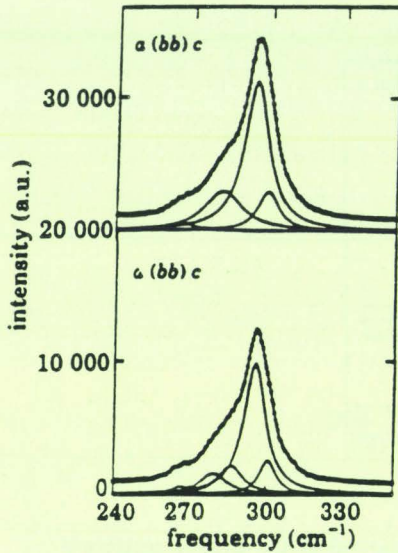


Fig. 3

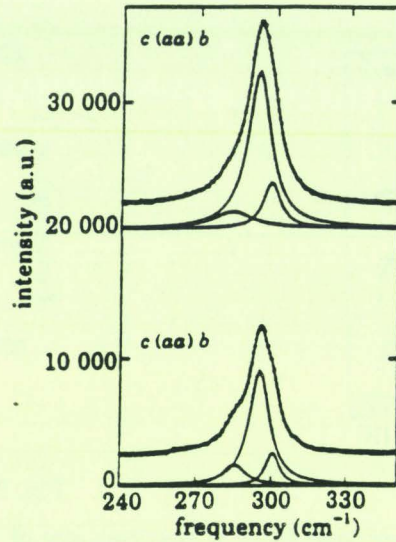


Fig. 4

Fig. 3. - Raman spectra of the stretching modes at different temperatures ($T = 270$ K above, $T = 215$ K below) in the $a(bb)c$ configuration. Filled circles represent the experimental data and the lines correspond to the calculated spectrum and its components.

Fig. 4. - Raman spectra of the stretching modes at different temperatures (same as in fig. 3) in the $c(aa)b$ configuration. Filled circles represent the experimental data and the lines correspond to the calculated spectrum and its components.

tetrahedron distortions. This hypothesis is in accordance with the fact that the temperature dependence of the frequency is the same for both additional modes down to 150 K and that no special feature is observed for the ν_3 component which is temperature independent (fig. 1). Below 150 K the frequency of the ν_1 component at 310 cm^{-1} presents a change in its temperature dependence whereas a supplementary ν_3 -mode is observed. These observations seem to correspond to a new change of the tetrahedron distortions.

ii) At the opposite of the $a(bb)c$ configurations, the study of the spectra recorded in the $c(aa)b$ geometry does not show the appearance of additional modes between $T_L = 403$ K and

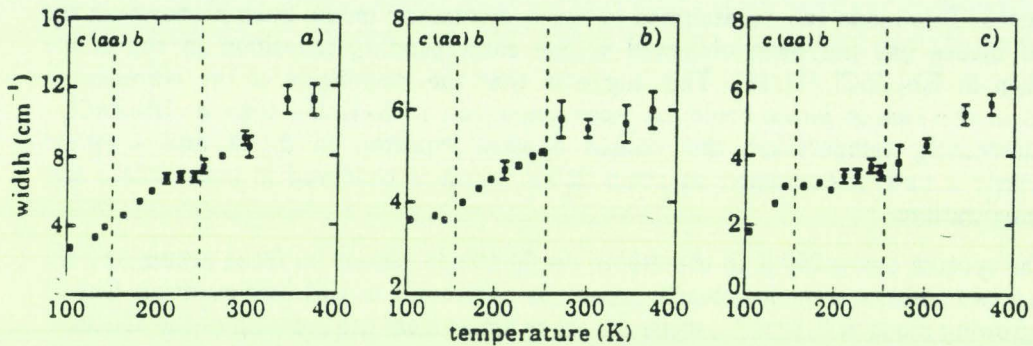


Fig. 5. - Temperature dependence of the linewidth of a) the 282 cm^{-1} mode, b) the 292 cm^{-1} mode, c) the 297 cm^{-1} mode.

105 K. As concerns the ν_1 -mode components no change of the temperature dependence of the frequency (fig. 2) is observed at 250 K and 150 K, whereas the temperature dependence of the corresponding linewidths exhibits changes at 250 K and 150 K (fig. 5b) and c)). The temperature dependence of both the frequency and linewidth of the ν_3 -mode seems to present a change only at 250 K. The behaviour of this mode below 250 K (fig. 2 and 5a)) seems to represent the loss of vibrational components corresponding to the 280 cm^{-1} mode in the $a(bb)c$ configuration.

Differential scanning calorimetry measurements. – DSC measurements were undertaken in view of complementing the observations of the Raman-scattering experiments. Specific-heat measurements were made using a Perkin-Elmer DSC 7 differential scanning calorimeter. The calorimeter was calibrated at the transition between the low-temperature and plastic phases of adamantane ($T = 208.6\text{ K}$) that is in the same range of temperature as the above-mentioned phenomenon observed at about 250 K in K_2ZnCl_4 . Powder was encapsulated in a metallic cell containing 66.6 mg. The calorimeter operated between 120 K and 300 K with rates of temperature changes of $\pm (5 \div 80)\text{ K/min}$. For each scanning rate, both cooling runs and heating runs were performed.

Heating runs (fig. 6) exhibit an exothermic peak at $142\text{ K} (\pm 2\text{ K})$. This peak seems to be characteristic of a first-order transition. It should correspond to the previously reported transition at 144 K between phases IV [4] and V [6]. Apart from this peak, the heating runs reveal a spread phenomenon which exhibits a kinetic character (fig. 6). The transition peak and the spread phenomenon appear less and less separated as the scanning rate increases. These observations are consistent with the Raman-scattering study of the ZnCl_4 stretching modes which pointed out the existence of two phenomena at about 250 K and 150 K.

The cooling runs (fig. 7) exhibit an endothermic peak at about $145\text{ K} (\pm 2\text{ K})$ the differential enthalpy of which is constant whatever the scanning rate ($\Delta H = -20\text{ J/mole}$). It corresponds to the measurements performed on the exothermic peak in heating runs. This peak seems to have the same nature as the exothermic peak: it corresponds to the second lock-in transition at 144 K . The fundamental difference with heating runs is that the supplementary spread phenomenon is not apparent in cooling runs.

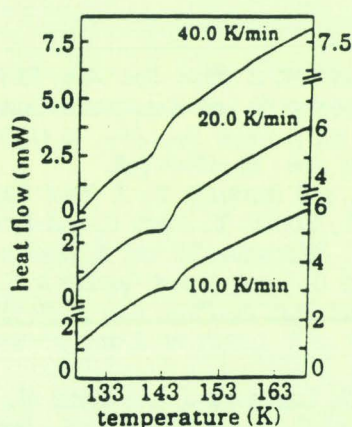
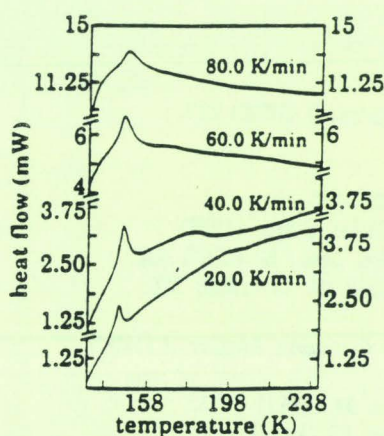


Fig. 6

Fig. 7

Fig. 6. – Evolution on heating run of the differential energy with different scanning rates.

Fig. 7. – Evolution on cooling run of the differential energy with different scanning rates.

Concluding remarks. - The complementary data provided by Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry reveal unambiguously a kinetic phenomenon at about 250 K.

From Raman data, this phenomenon seems to correspond principally to the transformation of the tetrahedron distortion, *i.e.* the appearance of a new modulation. This interpretation is confirmed from the observation of diffuse scattering [4,14] at 200 K (*i.e.* in phase III) around the superstructure peak positions of phase V on the one hand, and on the other hand by the fact that no striking feature was observed in the low-frequency spectra [15] in the same temperature range.

DSC experiments highlight the kinetic character of the structural transformation from heating and cooling runs. The heating runs clearly show the scanning-rate dependence of the spread phenomenon (fig. 6) at the opposite of the first-order phase transition. The fact that the phenomenon was not observed in cooling runs (fig. 7) seems to indicate that the structural-transformation process is not realized when scanning is much faster than in Raman-scattering experiments. The discrepancy between Raman scattering and DSC experiments in cooling run could also result from the nature of the sample used (single crystals for Raman-scattering study and powder in DSC experiments). In this case, the tetrahedron distortions should be highly dependent on the thermal history of the single crystal, *i.e.* highly dependent on the original tetrahedron configuration. This hypothesis is in accordance with the fact that these successive transformations of tetrahedron distortions are not observed in Rb_2ZnCl_4 where the tetrahedra are weakly distorted at the temperature of crystal growth (near T_1).

From earlier neutron scattering [9,14] studies and according to observations reported in the present paper, the spread transformation could correspond to the realization of an intermediate incommensurate state which could be occulted because of the speed of the cooling runs. In view of this the phenomenon at 250 K represents a progressive structural transformation that should be ascribed to a slow kinetic transformation of the tetrahedron distortions.

The authors are grateful to Dr. M. QUILICHINI for providing samples.

REFERENCES

- [1] YAMADA Y. and HAMAYA N., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 52 (1983) 3466.
- [2] KUCHARCZYK D., PACIOREC W. and KALICINSKA-KARUT J., *Phase Trans.*, 2 (1982) 277.
- [3] GESI K. and LIZUMI M., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 46 (1979) 697.
- [4] GESI K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59 (1990) 416.
- [5] WADA M., SAWADA A. and ISHIBASHI Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 50 (1981) 531.
- [6] HEDOUX A., NOIRET I., GUINET Y., ODOU G. and LEFEBVRE J., *J. Chem. Phys.* (1992).
- [7] ITOH K., HINASADA A., MATSUNAGA H. and NAKAMURA E., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 52 (1983) 664.
- [8] HEDOUX A., GREBILLE D., JAUD J. and GODEFROY G., *Acta Crystallogr. B*, 45 (1989) 370.
- [9] MILLA F., KIND R. and SLAK J., *Phys. Rev. B*, 27 (1983) 6662.
- [10] QUILICHINI M., BERNEDE P., LEFEBVRE J. and SCHWEISS P., *J. Phys. Condens. Matter*, 2 (1990) 4543.
- [11] HEDOUX A., GUINET Y., LEFEBVRE J. and MORE M., *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 7775.
- [12] KATKANANT V., ULLMAN F. G. and HARDY J. R., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 (1985) 790.
- [13] HEDOUX A., GUINET Y., LEFEBVRE J. and GREBILLE D., *Ferroelectrics*, 125 (1992) 99.
- [14] QUILICHINI M., DVORAK V. and BOUTROUILLE P., *J. Phys. I*, 1 (1991) 1321.
- [15] SEKINE T., TAKAYAMA H., UCHINOKURA K. and MATSUURA E., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55 (1986) 3903.

V - 1 - 4 - 2 - Résultats complémentaires en diffusion Raman

Depuis la parution de l'article précédent, nous avons effectué d'autres expériences de diffusion Raman qui viennent confirmer les résultats obtenus vers 250 K. Nous allons présenter, dans ce paragraphe, les évolutions de fréquence en fonction de la température pour les différentes orientations et polarisations étudiées jusqu'à présent.

En polarisation VV, nous avons étudié les configurations a(cc)b et b(cc)a. On observe un mode nouveau à $307.0 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ vers 250 K (Figs. V-20 et V-21). Seule la configuration b(cc)a a été étudiée jusqu'à 15 K. Nous pouvons ainsi mettre en évidence la transition de phase à 150 K prévue dans la littérature. Elle se manifeste par l'apparition de deux modes nouveaux (Fig. V-21). L'un est observé à $278.0 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ et le second à $327.4 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

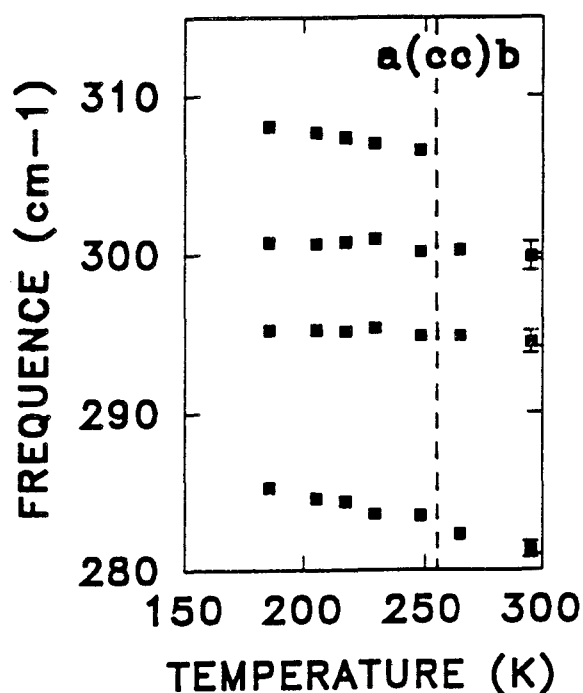


Fig. V-20 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de "symétrie" A_1 dans K_2ZnCl_4

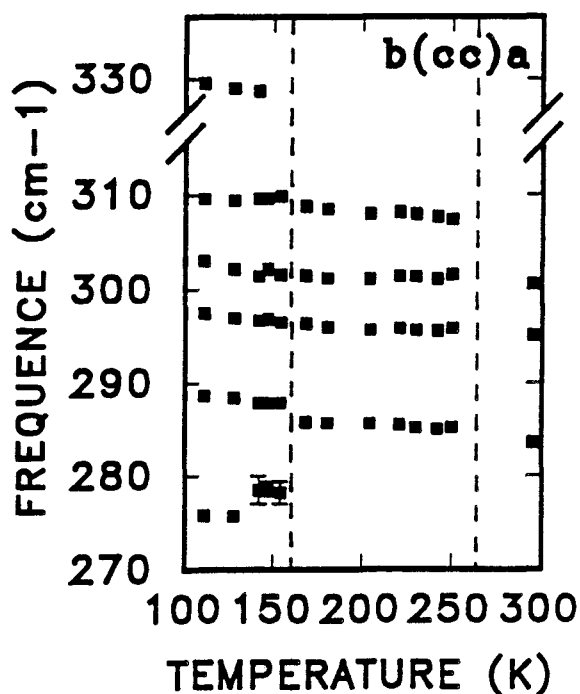


Fig. V-21 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de "symétrie" A_1 dans K_2ZnCl_4

Dans la configuration c(bc)b, on observe un éclatement du mode à 270 cm^{-1} et une rupture de pente du mode de symétrie ν_1 (296.5 cm^{-1}) vers 250 K (Fig. V-22). En effet, entre 403 K et 250 K, sa pente valait $-0.013 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ alors qu'entre 250 K et 150 K, elle vaut pratiquement le double : $-0.024 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. A 150 K, aucun phénomène marquant n'apparaît.

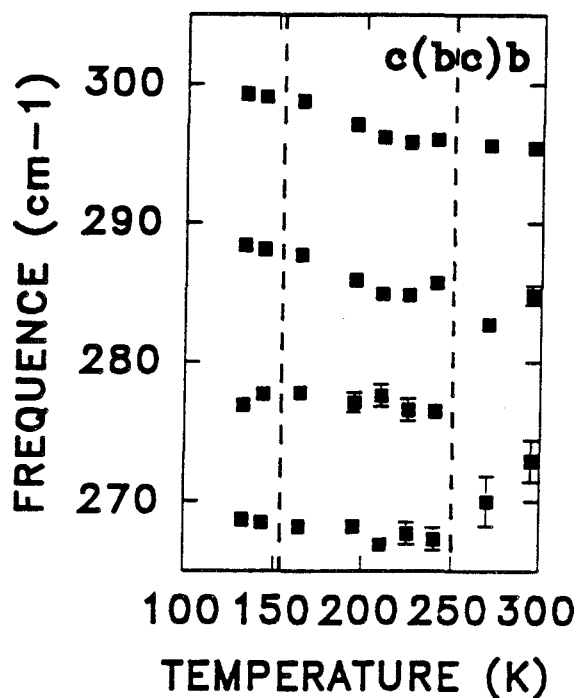


Fig. V-22 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de "symétrie" A_2 dans K_2ZnCl_4

En polarisation HH, les configurations a(ba)b, b(ab)a et a(ba)c ont été étudiées. On observe un éclatement du mode de vibration ν_1 (296 cm^{-1}) vers 250 K (Figs. V-23, V-24, V-25). Jusqu'à 150 K, ces deux modes ν_1 ont des fréquences qui varient de façons analogues puisque leurs pentes respectives sont toutes deux égales à $-0.011 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. A 150 K, un mode de faible intensité apparaît à $278.0 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$ en configuration a(ba)c. Son intensité augmente au fur et à mesure de l'abaissement de la température. Des ruptures de pente sont observées pour les modes de symétrie ν_1 . Le mode ν_1 , à 298 cm^{-1} , a une pente de $-0.032 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ et le mode ν_1 de fréquence 301 cm^{-1} possède une pente égale à $-0.065 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Sur tout l'intervalle de températures étudié et présenté ici, le mode à $268.0 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ reste indépendant de

la température. On notera que ce mode est observé dans la configuration $b(ab)a$ en dessous de 300 K. Au-delà de cette température, nous avons des difficultés à l'observer car le rapport signal sur bruit était relativement faible (paragraphe V-1-2-3-2).

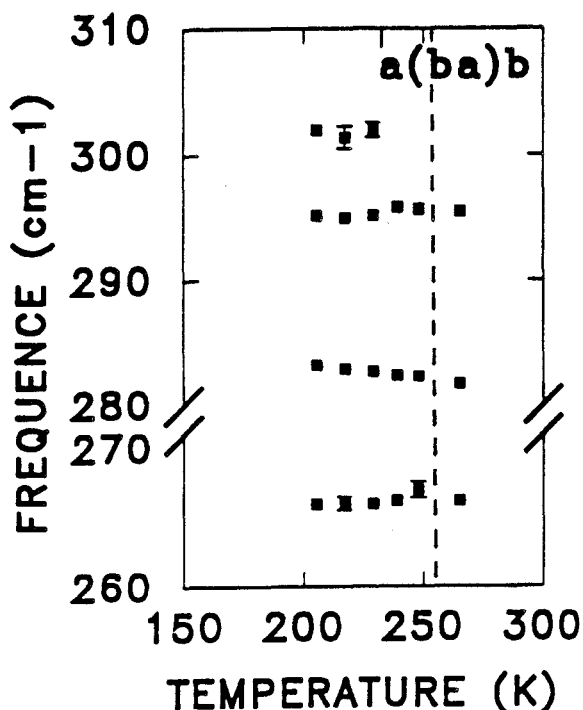


Fig. V-23 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de "symétrie" B_1 dans K_2ZnCl_4

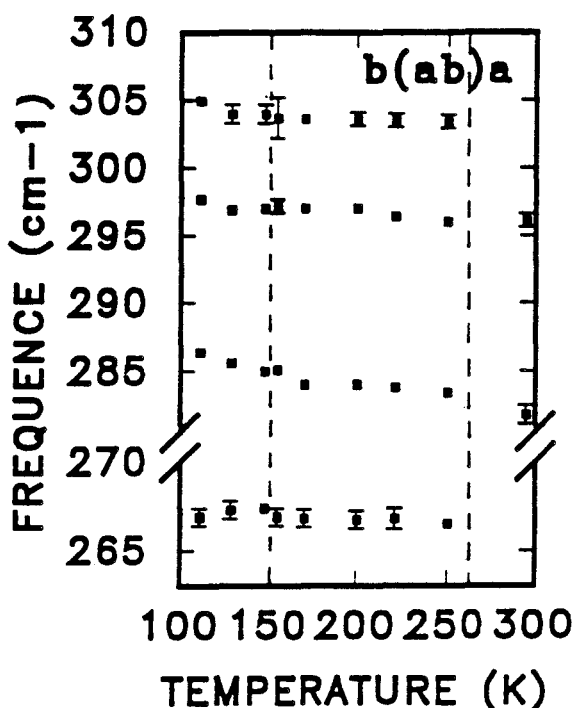


Fig. V-24 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de "symétrie" B_1 dans K_2ZnCl_4

Toutes les configurations étudiées mettent en évidence des phénomènes relativement importants, essentiellement à partir de 250 K. Ces phénomènes sont certainement liés à un changement d'orientation des tétraèdres c'est à dire à l'observation d'une nouvelle modulation dans la mesure où ils sont observés principalement sur les modes supplémentaires (au sens quadrimensionnel).

Il est à noter que la transition à 150 K généralement associée à la distorsion du réseau est quasiment inobservable par l'étude des modes internes d'allongement et ce, dans la quasi totalité des configurations étudiées ce qui confirme la nature de cette transition.

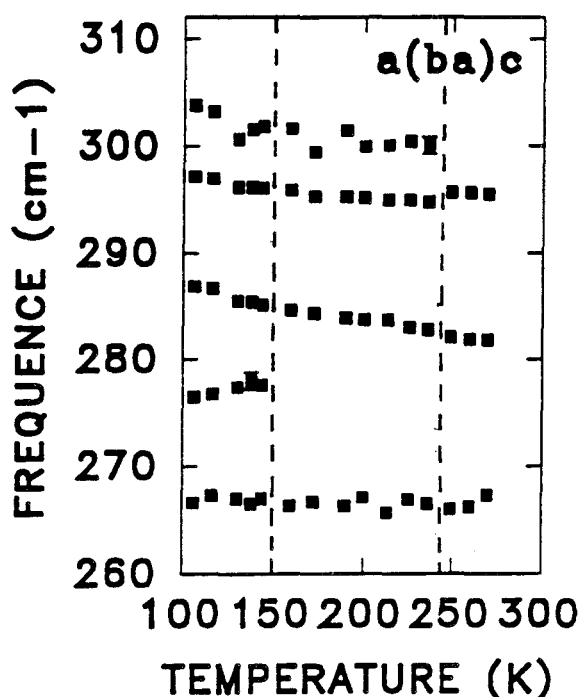


Fig. V-25 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de "symétrie" B_1 dans K_2ZnCl_4

V - 1 - 4 - 3 - Mesure de chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration entre l'Université d'Utrecht (Dr. J.C. Van Miltenburg) et l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Pour ces études, les monocristaux de K_2ZnCl_4 ont été broyés puis séchés sous vide. La masse du produit utilisé est d'environ 12 g. Des études systématiques réalisées en chauffant l'échantillon, seule possibilité de mesures pour cet appareil (calorimètre vessel) ont été faites entre 5 K et 350 K. Les résultats rapportés dans ce paragraphe sont en parfait accord avec ceux de Takai *et al* [22]. Cette similitude entre les deux études montre que nos résultats ne sont pas perturbés par les effets de l'adsorption d'eau par l'échantillon [22, 23] qui semblent avoir une influence importante sur la transition de phase à 144 K.

Cependant, l'analyse des données dépend fortement du traitement des mesures et plus particulièrement du choix de la ligne de base. En ce qui nous concerne, nous avons traité les données en prenant en compte une discontinuité de la ligne de base à la température de transition de phase (Fig. V-26).

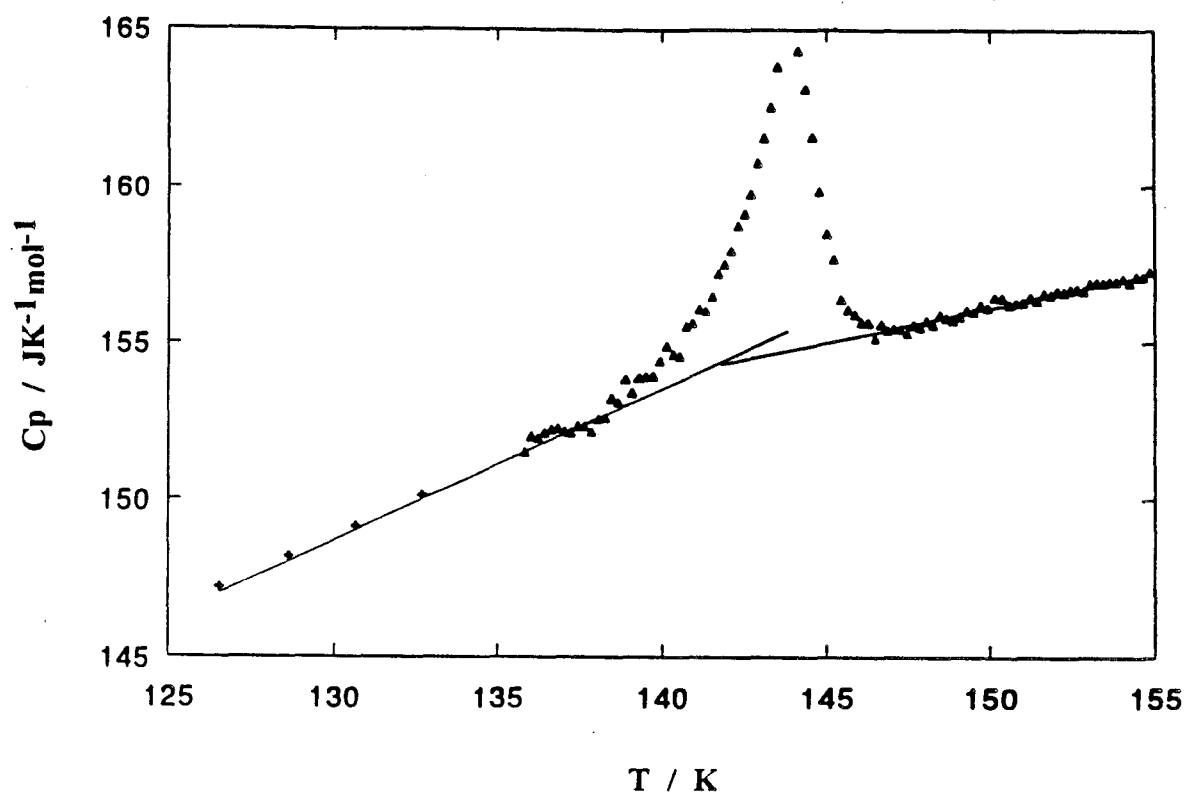


Fig. V-26 : Thermogramme de K_2ZnCl_4

Cette façon de procéder nous a conduit aux résultats suivants :

D'une part, l'observation d'un pic à 144 K d'énergie 30 J/mol, associé à la distorsion du réseau, corrobore parfaitement nos expériences d'A.E.D.. Dans l'aile de ce pic est observé un pied sur environ 2°.

D'autre part, vers 210 K, se manifeste une très nette rupture de pente accompagnée d'une instabilité thermique au niveau de l'échantillon qui se traduit par une variation anormale de l'incertitude sur la détermination de la température (Fig. V-27). Ce phénomène traduit une lente réorganisation à l'intérieur de l'échantillon qui s'étale de 148 K à 210 K. Ceci confirme également nos observations réalisées à la fois par A.E.D. et par diffusion Raman, à savoir l'existence d'un réarrangement très lent des tétraèdres au-dessus de la température où apparaît la distorsion du réseau. Par contre, dans le mode de traitement de ses données, Takai n'avait pris en compte aucune discontinuité dans le tracé de la ligne de base (Fig. V-28). De ce fait, il trouve, pour l'enthalpie associée à la transition de phase du premier ordre, une valeur bien supérieure (57 J/mol) à celle obtenue à la fois avec le traitement décrit ci-dessus et à partir de nos expériences d'A.E.D. De plus, par cette méthode un pied dans le pic correspondant à la transition de phase est mis en évidence sur une dizaine de degrés et la rupture de pente à 210 K n'existe pas.

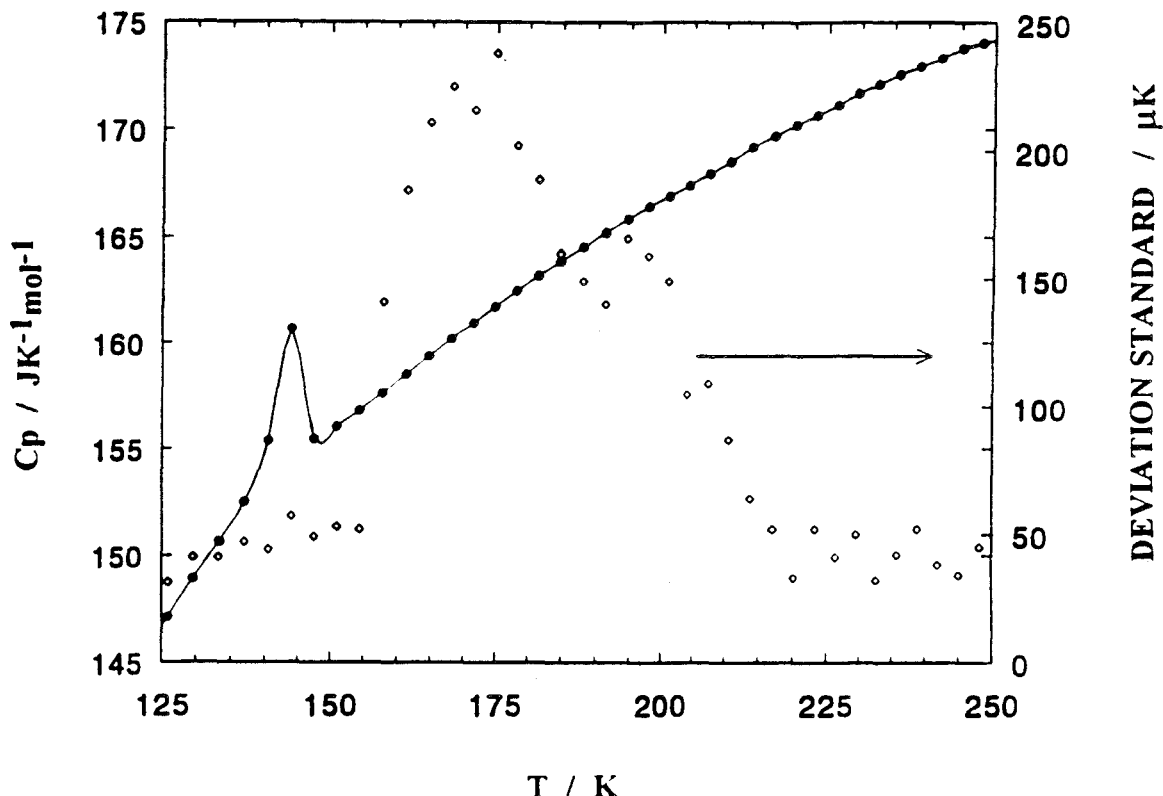


Fig. V-27 : Thermogramme de K_2ZnCl_4 et déviation standard de la température

Ces études calorimétriques confirment ainsi les observations faites par diffusion Raman sur les modes d'allongement Zn - Cl vers 250 K. Cette transformation structurale s'effectue de façon relativement lente et peut être attribuée à un réarrangement des tétraèdres c'est à dire à un changement de la modulation. Ce caractère cinétique lent peut provenir d'un effet conjugué des caractéristiques de la modulation (grande amplitude, périodicité ancrée au réseau de base) et celles de l'interaction modulation-défauts.

Cette interprétation permet d'expliquer le fait que diverses anomalies aient été constatées autour de 200 K. Ainsi, une diffusion diffuse a été observée vers 200 K autour des positions des pics de surstructure en $\frac{1}{2} (\vec{a}^* + \vec{b}^*)$ [16, 24] en diffusion neutronique sur des échantillons de même provenance (M. Quilichini) et sur des échantillons de provenance différente (K. Gesi). De même, Shuvalov *et al* [14] ont observé des variations brutales des propriétés élastiques et inélastiques aux fréquences infra-son de K_2ZnCl_4 . Enfin, Milia *et al* [25] ont mesuré par R.Q.N. des amplitudes de rotation des tétraèdres anormalement fortes à cette température. Signalons également que la figure représentant l'évolution en température de la capacité calorifique de K_2ZnCl_4 publié par Flérov *et al* [15] montre, autour de 200 K, des phénomènes faibles que n'ont pas relevés ces auteurs mais que révèle un examen plus attentif guidé par les remarques précédentes.

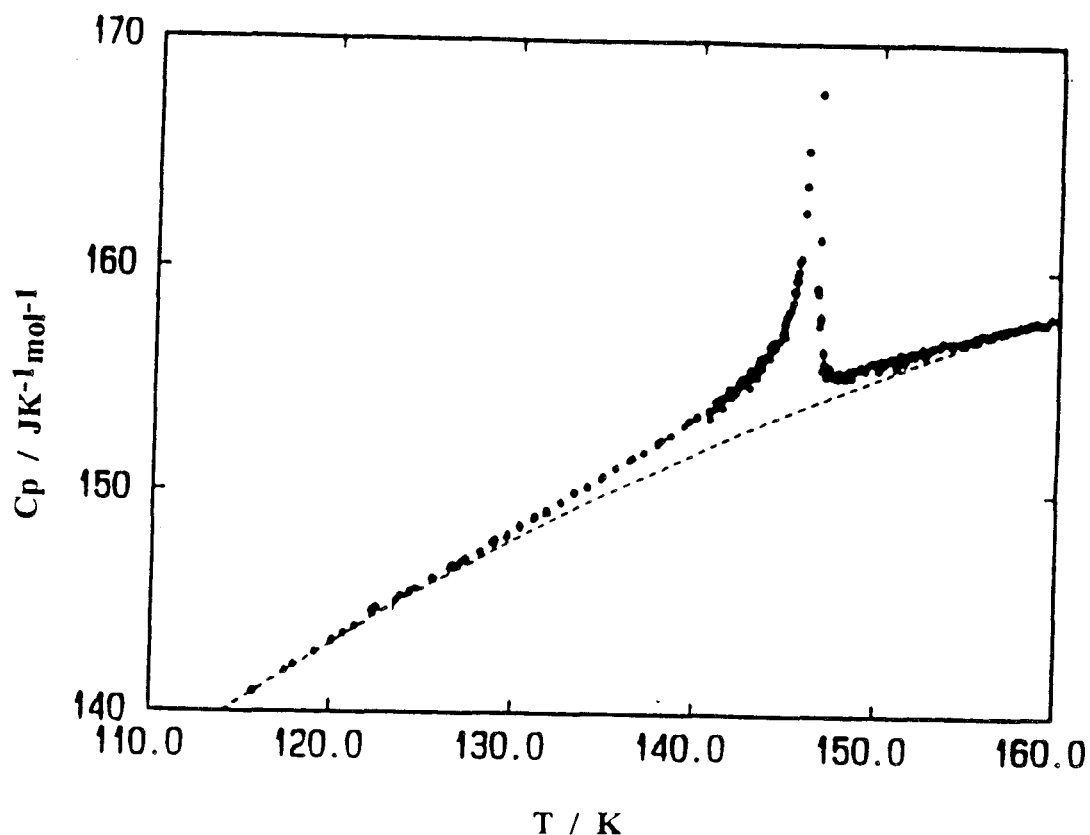


Fig. V-28 : Thermogramme de K_2ZnCl_4 d'après Takai et al [22]

V - 1 - 4 - 4 - Présentation et analyse des spectres par diffusion Raman de 120 K à 15 K

Nous ne retiendrons, dans cette partie, que trois configurations : $a(bb)c$, $c(aa)b$ et $c(bc)b$, la quatrième configuration $a(ba)c$ n'ayant été étudiée que jusqu'à 100 K.

Pour ces trois configurations, on observe, vers 105 K, une rupture de pente dans la dépendance en température de la fréquence de certains modes d'allongement (Figs. V-29, V-30 et V-31). Au-dessous de cette température, la fréquence de chaque mode d'allongement devient quasiment indépendante de la température. Cependant pour la configuration $c(bc)b$, on observe, toujours à cette même température, d'une part, un éclatement du mode de vibration ν_1 et d'autre part, une variation en température des modes de fréquence 270 cm^{-1} et 300 cm^{-1} (Fig. V-31).

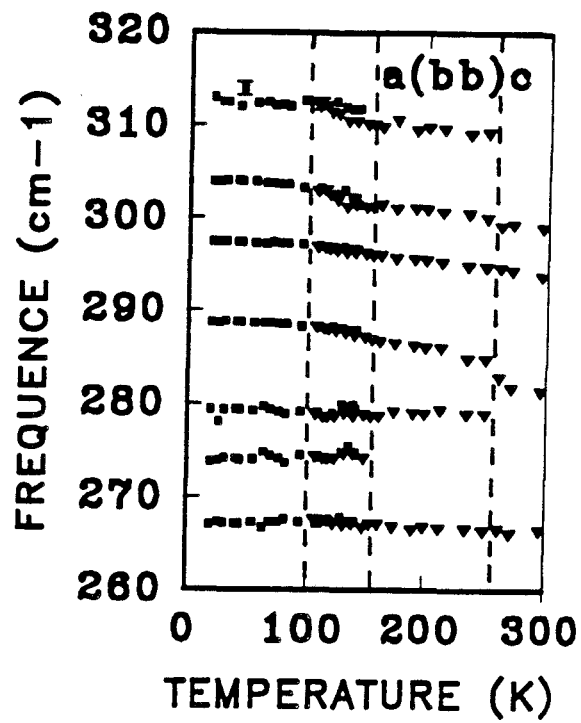


Fig. V-29 : Evolution des fréquences en fonction de la température dans la "symétrie" A_1 dans K_2ZnCl_4 . Les triangles correspondent aux expériences effectuées en abaissant la température. Quant aux carrés, ils correspondent aux expériences effectuées en augmentant la température.

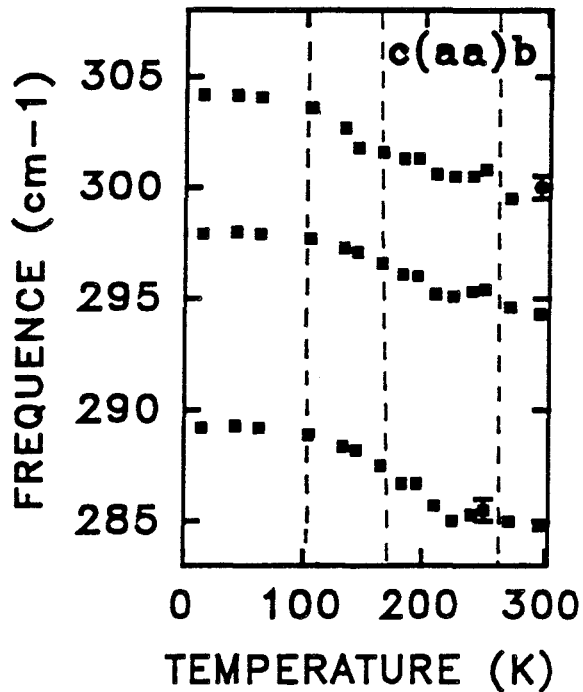


Fig. V-30 : Evolution des fréquences en fonction de la température dans la "symétrie" A_1 dans K_2ZnCl_4

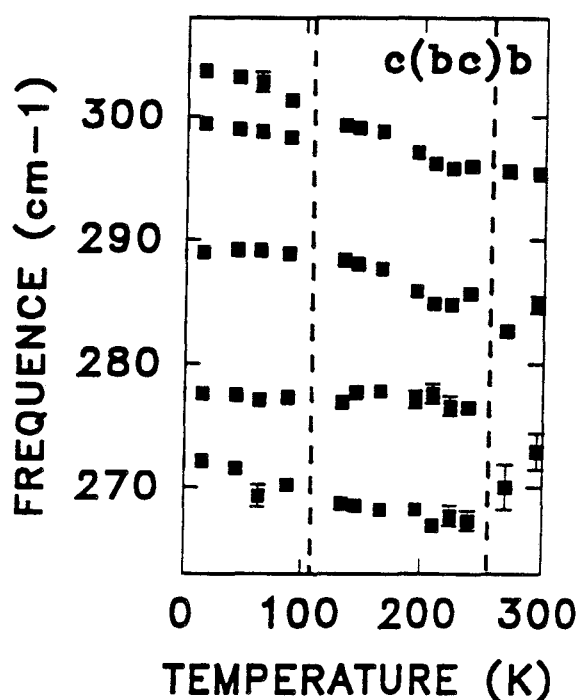


Fig. V-31 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes en "symétrie" A_2 dans K_2ZnCl_4

En configuration a(bb)c, les études ont été effectuées à la fois en abaissant et en augmentant la température entre 150 K et 105 K. On remarque, sur la figure V-29, un décalage des fréquences entre les régimes de réchauffement et de refroidissement. Ce décalage n'est observé que sur les modes dont la fréquence présente une variation notable en fonction de la température. Il peut être interprété comme un phénomène d'hystérésis sur la transformation de l'arrangement des tétraèdres, dans la mesure où il se manifeste sur l'évolution des modes internes.

V - 2 - Modes de réseau

V - 2 - 1 - Conditions expérimentales

Dans cette étude en fonction de la température concernant les modes externes (ou modes de réseau), nous nous sommes attachés à suivre l'évolution des modes dans les différentes phases et à voir l'apparition de modes supplémentaires

liés à l'existence des phases incommensurables en particulier l'amplitudon. Nous avons enregistré les spectres Raman entre 5 et 70 cm^{-1} . Il est possible que d'autres modes externes apparaissent au-delà de 70 cm^{-1} , mais dans cette étude, nous avons fixé notre attention sur les modes qui peuvent avoir un comportement critique au passage des transitions de phase. Les polarisations étudiées, avec leur gamme de température correspondante, sont les suivantes :

L'étude à haute température, de 300 K à 600 K, a été effectuée d'une part, dans la symétrie B_{2g} (la phase normale sert de référence) suivant la configuration $b(ac)a$ et d'autre part, dans la symétrie A_g suivant la configuration $b(cc)a$. Les spectres ont, comme pour les modes internes, été enregistrés en augmentant la température par paliers d'environ 15 K. En partant de 600 K, des spectres dans la configuration $b(ac)a$ ont également été enregistrés en abaissant la température lentement jusqu'à l'ambiante.

L'étude à basse température a été réalisée de deux façons différentes. Nous avons, dans un premier temps, enregistré les spectres en abaissant la température de 300 K à 15 K. Ceux-ci ont été réalisés dans les configurations $b(cc)a$ et $b(ac)a$. Dans un deuxième temps, nous avons enregistré les spectres en augmentant la température de 15 K à 300 K. Ceux-ci ont été réalisés dans la configuration $c(aa)b$. Quant à la configuration $b(ac)a$, elle n'a été étudiée qu'entre 15 K et 160 K.

V - 2 - 2 - Modes de réseau dans les phases normale, incommensurable et commensurable de K_2ZnCl_4

Nous présenterons et analyserons d'abord les spectres obtenus entre 600 K et 300 K (phases normale, incommensurable, et commensurable). L'étude du domaine compris entre 15 K et 300 K fera l'objet d'un paragraphe ultérieur. Comme dans l'étude des modes internes de K_2ZnCl_4 , c'est la phase normale qui servira de référence pour décrire la séquence de transitions de phase de K_2ZnCl_4 .

V - 2 - 2 - 1 - Présentation et analyse des spectres

V - 2 - 2 - 1 - 1 - Etude des modes A_g

L'étude des modes A_g a été effectuée dans la configuration b(cc)a. Un spectre enregistré à 600 K n'a permis de mettre en évidence qu'un mode de très faible intensité et dont la fréquence est égale à 47 cm^{-1} . Paradoxalement, celle-ci semble relativement bien définie ($\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$), bien que sa largeur (HWHM) soit assez importante : $11.2 \pm 1.3 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. V-32).

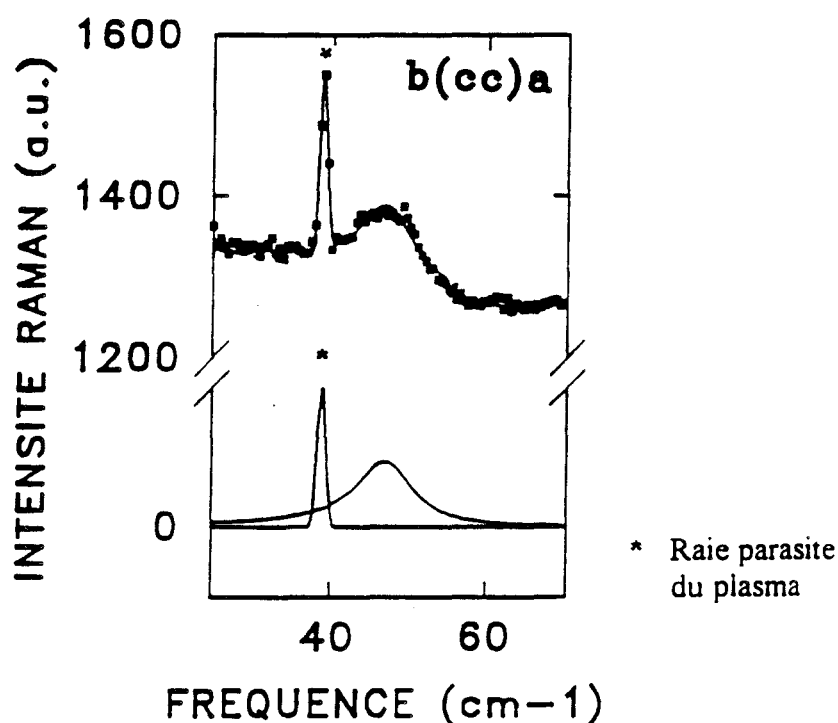


Fig. V-32 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie A_g à 600 K

A T_L , se produit un gel de certains mouvements de rotation des tétraèdres autour de l'axe \vec{c} . A ce gel va correspondre l'apparition d'une modulation de périodicité incommensurable avec le réseau de base. En dessous de T_I (553 K), deux modes supplémentaires apparaissent (Fig. V-33). Le premier, de fréquence $44.5 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$ et de largeur $10.0 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$ (HWHM) à 553 K, a une intensité qui reste toujours faible dans tout l'intervalle de température de la phase incommensurable et même

jusqu'à 300 K. Le deuxième mode supplémentaire de fréquence $25.3 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$ et de largeur (HWHM) $18.2 \pm 3.4 \text{ cm}^{-1}$, à 553 K, actif dans une configuration symétrique, est attribué à l'amplitudon [26] (chapitre I, paragraphe I-4-2). Ce mode, correspondant aux fluctuations de l'amplitude de l'onde de modulation, ne présente pas un caractère sur-amorti. Sa fréquence semble évoluer de façon linéaire avec la température de 300 K à 443 K (Fig. V-33), c'est pourquoi son taux de variation a été calculé par régressions linéaires et il vaut $-0.017 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Au-delà de 443 K, la fréquence de l'amplitudon devient indépendante de la température.

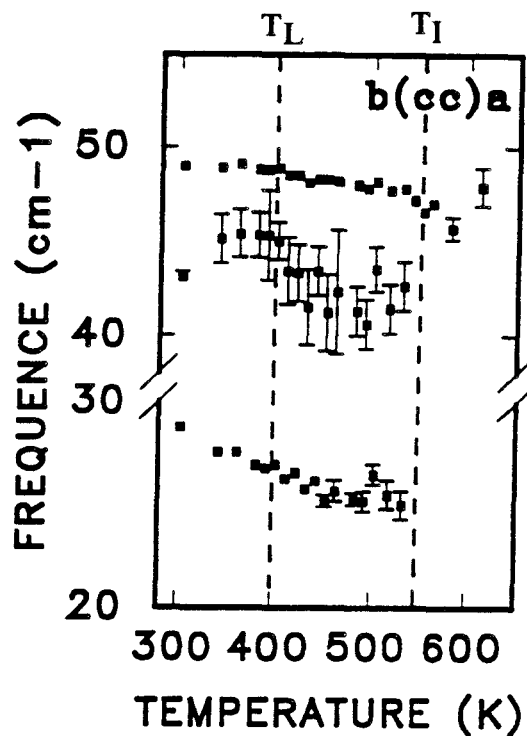


Fig. V-33 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes en symétrie A_g dans K_2ZnCl_4

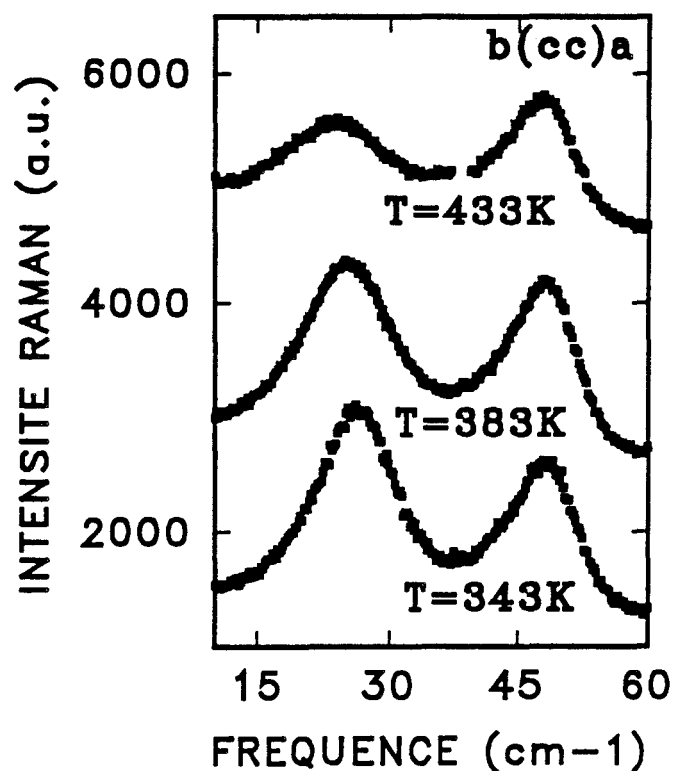


Fig. V-34 : Superposition des spectres Raman dans les phases incommensurable (443 K) et commensurable (383 K, 343 K) dans K_2ZnCl_4

Dans la phase commensurable, en dessous de T_L (403 K), la diffusion Raman ne nous a pas permis de mettre en évidence de nouveaux modes de réseau dans la gamme de fréquence étudiée. Jusqu'à 300 K, on observe ainsi toujours les trois mêmes modes qui sont actifs dès la phase incommensurable. Une superposition de spectres obtenus à 443 K (phase incommensurable) et 343 K, 383 K (phase commensurable) est représentée figure V-34.

L'intensité, normalisée de l'amplitudon, en fonction de la température est représentée figure V-35. On observe une chute brutale de cette intensité dans la phase incommensurable et celle-ci s'annule au voisinage de T_L .

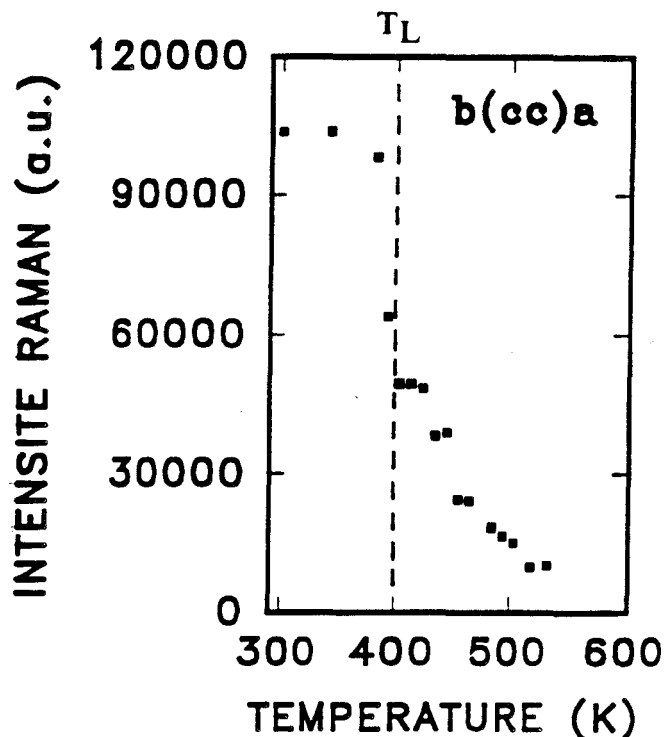


Fig. V-35 : Intensité normalisée de l'amplitudon en fonction de la température en symétrie A_g dans K_2ZnCl_4

V - 2 - 2 - 1 - 2 - Etude des modes B_{2g}

L'étude des modes B_{2g} a été effectuée dans la configuration b(ac)a. Comme nous l'avons dit précédemment, les spectres ont d'abord été enregistrés en augmentant la température et ensuite en la diminuant. Dans les deux cas, l'exploitation des spectres dans la phase normale et dans la partie "haute température" de la phase incommensurable, c'est à dire entre 553 K et 443 K, est délicate. En effet, dans cette gamme de température, de 600 K à 443 K, on observe un mode très large d'intensité faible. On peut alors penser que ce mode correspond en fait à l'enveloppe de plusieurs modes non discernables sur les spectres à cause de leur faible intensité et leur largeur importante. L'ensemble de ces modes se traduit alors par une large bande spectrale (Fig. V-36) dont la fréquence centrale est égale à $47.4 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ à 553 K.

A plus basse température, lorsque les spectres sont enregistrés en augmentant la température, un mode reste bien défini jusqu'à 443 K. A cette température, sa fréquence est égale à $17.8 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Ce mode actif dans une configuration anti-symétrique est attribué au pseudo-phason [27-28]. Il garde une largeur correspondant à la résolution expérimentale et sa fréquence montre une forte dépendance en fonction de la température entre 300 K et 443 K (Fig. V-37) : elle est linéaire dans la phase incommensurable et l'on observe un changement de pente au passage de la transition de phase à T_L .

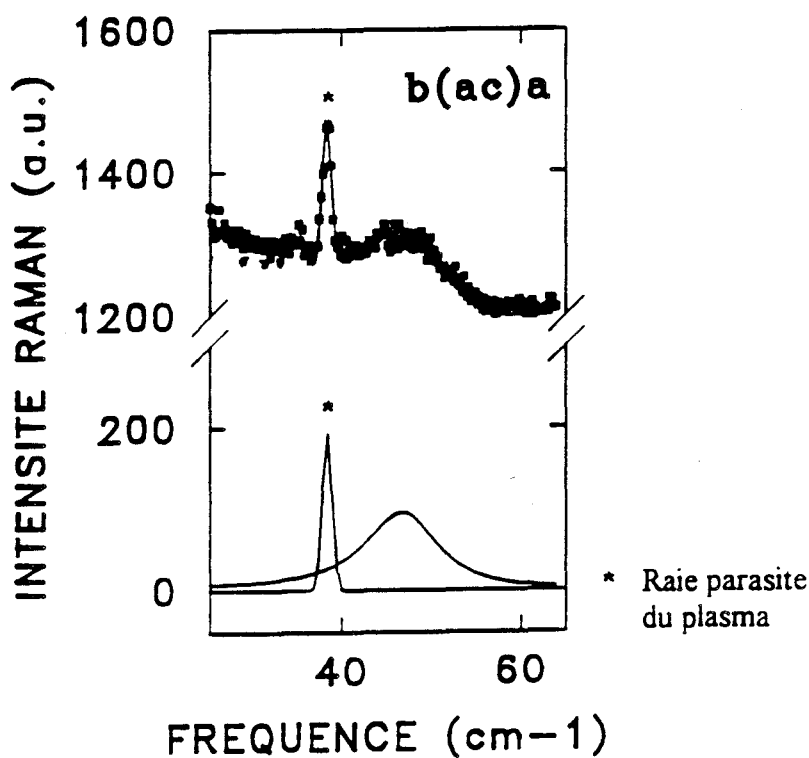


Fig. V-36 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 en symétrie B_{2g} à 600 K

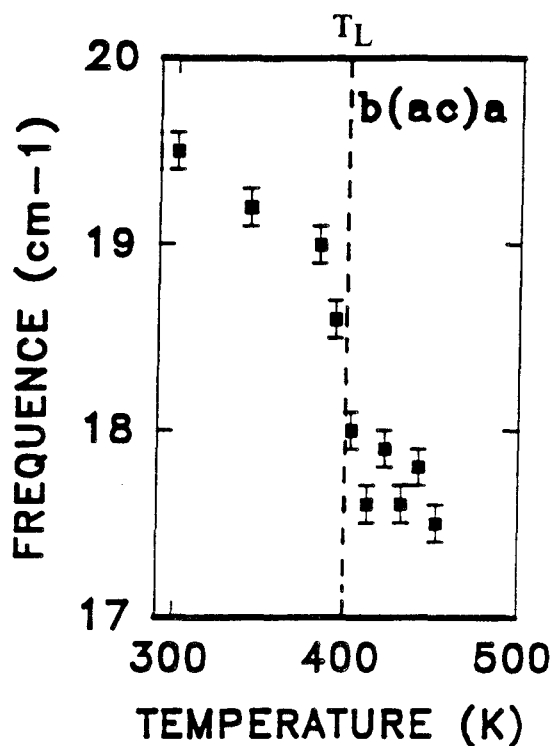


Fig. V-37 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes en symétrie B_{2g} dans K_2ZnCl_4

Une superposition de spectres à 443 K (phase incommensurable) et 343 K, 383 K (phase commensurable) est représentée figure V-38. L'intensité du pseudo-phason en fonction de la température est représentée figure V-39. L'évolution de la fréquence du mode très large, observé vers 47.4 cm^{-1} à 533 K, n'a pas été représentée car ce mode est toujours très mal défini.

Pour les spectres enregistrés en abaissant la température, le pseudo-phason n'est pas observé pour des températures supérieures à 343 K. En dessous de cette température, les spectres présentent deux modes larges. L'un possède une fréquence de $27.5 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ et l'autre une fréquence de $48.2 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ à 343 K. Leurs largeurs respectives sont de 8.0 cm^{-1} et 11.8 cm^{-1} définies toutes les deux à 1.5 cm^{-1} près. A 19.7 cm^{-1} , un mode de très faible intensité semble apparaître (Fig. V-40). Sa largeur (HWHM) est de 1.3 cm^{-1} . Ce dernier mode correspond au pseudo-phason qui a déjà été observé lors des expériences faites en augmentant la température.

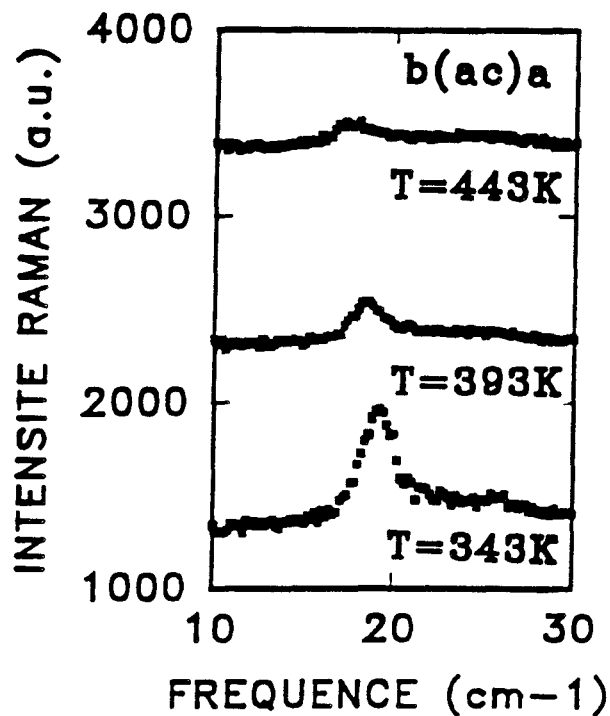


Fig. V-38 : Superposition des spectres Raman dans les phases incommensurable (443 K) et commensurable (383 K, 343 K) dans K_2ZnCl_4

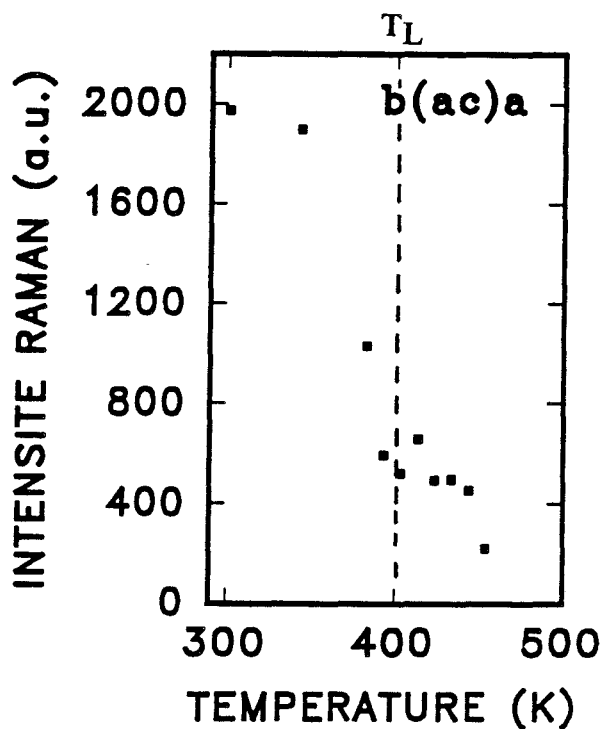


Fig. V-39 : Intensité normalisée du pseudo-phason en fonction de la température en symétrie B_{2g} dans K_2ZnCl_4

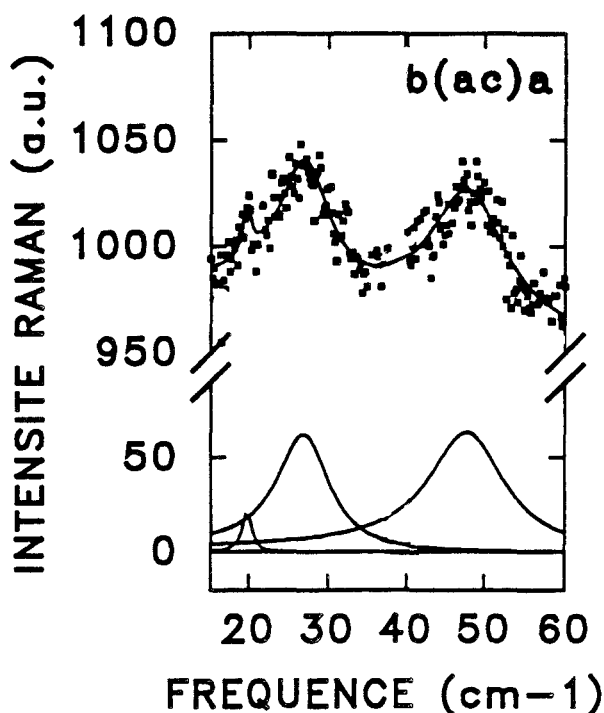


Fig. V-40 : Spectre Raman
de K_2ZnCl_4 en symétrie B_{2g} à 343 K

V - 2 - 2 - 2 - Interprétation

Bien que la gamme de fréquence explorée lors de ces expériences ne couvre pas la totalité de l'intervalle de fréquence relatif aux modes de réseau, on peut néanmoins en conclure qu'en symétrie A_g , le nombre de modes observés dans la phase normale est nettement inférieur à celui prévu par la théorie des groupes (chapitre II). En effet, on devrait observer six modes de translation et un mode de rotation : sur les sept modes attendus, un seul est observé. Cependant, celui-ci est très large (11.2 cm^{-1}), ce qui justifie l'hypothèse qu'il s'agisse plus vraisemblablement d'une enveloppe de plusieurs modes non discernables à cause de leur faible intensité. L'amplitudon, à 25.3 cm^{-1} , ainsi qu'un autre mode, à 44.5 cm^{-1} , apparaissent sous T_I . L'amplitudon est bien observé dans une configuration totalement symétrique (cc). La dépendance en température de son intensité intégrée est proportionnelle à la température.

En observant l'évolution de la fréquence de l'amplitudon en fonction de la température, on remarque qu'elle reste constante entre 553 K et 443 K. En dessous de cette température, on observe une discontinuité et sa fréquence augmente rapidement lorsque la température diminue. Cette différence de comportement dans la phase incommensurable peut s'expliquer de la façon suivante. Dans la partie haute température de la phase incommensurable, les déplacements atomiques correspondent à une modulation sinusoïdale. Dans la partie basse température de la phase incommensurable, c'est à dire au-dessus de la température de transition de phase de lock-in, ces déplacements sont décrits de manière différente. Ainsi, il se forme des domaines qui possèdent une structure commensurable (de période égale à celle de la phase commensurable) séparés par des discommensurations. On définit alors le régime multisoliton qui présente des régions commensurables où la phase est constante, séparées par des parois de domaines (discommensurations) où la phase varie brusquement [29, 30]. L'observation, 40 K au-dessus de la transition de phase de lock-in du pseudo-phason, constitue un résultat important de cette étude. En effet, dans le régime multisoliton, la fréquence du phason n'est plus nulle. Le décalage "rigide" de l'onde de modulation courte de l'énergie au système. Ceci est dû aux parois de domaines qui bloquent l'onde de modulation. Le vecteur propre du phason décrit, dans cette région, un mode localisé qui correspond aux oscillations relatives des discommensurations les unes par rapport aux autres. Notons ici que l'accrochage du phason résulte d'une cause intrinsèque au cristal et n'est en rien corrélé avec la présence de défauts qui pourraient également être la cause d'un tel phénomène [31].

Pour la symétrie B_{2g} , nous n'analyserons pas la phase normale et la partie haute température de la phase incommensurable car l'allure des spectres ne permet pas d'apporter des renseignements nouveaux. Seule vient confirmer l'idée que le désordre, mis en évidence dans l'étude des modes d'allongement, n'affecte pas les modes de réseau, tout au moins dans la gamme de fréquence étudiée, puisque le nombre de modes observés reste nettement inférieur à celui prévu par la théorie des groupes à la fois dans la symétrie A_g et B_{2g} .

Dans la configuration $b(cc)a$, correspondant aux modes de symétrie A_g (ou A_1) à la transition de phase Incommensurable - Commensurable, aucun mode nouveau n'apparaît. Pourtant, la perte du plan miroir m_x et le triplement de la maille suivant \vec{c} , sous T_L , impliquent de nouveaux modes actifs en Raman. La théorie des groupes prévoit, au total, en symétrie A_1 , 26 modes de translation et 8 modes de rotation. L'absence de modes nouveaux dans la phase ferroélectrique peut s'expliquer d'une

part, par le fait qu'à T_L le déplacement d'un atome de potassium par rapport à sa position moyenne est trop faible pour donner lieu à des effets détectables au niveau des modes de réseau [32] et d'autre part par le fait que les modes observés sur les spectres correspondent à des interactions qui ne mettent pas en jeu les atomes de potassium. Il se produit le même phénomène en symétrie B_{2g} où seul le pseudo-phason reste actif jusqu'à 300 K.

Tous les résultats que nous venons de décrire ont été déterminés à partir de spectres enregistrés en augmentant la température. Lorsque nous avons abaissé la température afin de revenir à la température ambiante, nous avons enregistré des spectres en configuration $b(ac)a$. Cette descente en température (de 600 K à 300 K) a été effectuée en deux jours. A aucun moment, nous n'avons pu observer le pseudo-phason et seul le mode très large et de très faible intensité a été observé. On peut supposer que l'abaissement en température a été trop rapide et ainsi, le pseudo-phason n'a pas eut assez de temps pour être activé. On peut également supposer qu'à haute température, le cristal a subi un recuit. Les répartitions des défauts, dans le cristal, peuvent être différentes après recuit, ce qui peut, entre autre, modifier la répartition des discommensurations. Ceci justifierait le fait que le pseudo-phason n'a pas été observé lorsque la température a été abaissée dans la partie basse température de la phase incommensurable et dans la phase commensurable.

Cette expérience montre l'importance du traitement thermique. Comme nous le verrons, dans le prochain paragraphe, celui-ci peut être à l'origine de l'observation ou non de certains modes.

V - 2 - 3 - Etude des modes de réseau à basse température (300 K à 15 K) : mis en évidence d'une distorsion ferroélastique à 105 K

Dans cette seconde partie du chapitre concernant les modes de réseau dans K_2ZnCl_4 entre 300 K et 15 K, nous présenterons d'abord un phénomène qui se produit à 300 K suite à un traitement thermique. Puis nous exposerons les principaux résultats obtenus grâce à la diffusion Raman sous la forme d'un article publié dans Journal of Chemical Physics. Ces résultats concernent la mise en évidence d'une transition de phase supplémentaire vers 105 K. Elle se caractérise par l'éclatement de certains modes et en particulier de l'amplitudon. A la suite de cet article, nous présenterons les spectres obtenus dans les configurations $b(ac)a$ et $b(ab)a$ pour lesquelles on observe le pseudo-phason ainsi que des ruptures de pentes vers 105 K dans l'évolution des fréquences en fonction de la température des autres modes.

V - 2 - 3 - 1 - Importance du traitement thermique

Avant d'étudier l'évolution des modes à basse température dans la configuration b(cc)a, nous avons d'abord enregistré un spectre à la température ambiante alors que le cristal était vierge de tout traitement thermique. Nous avons alors dénombré au total trois modes : l'un correspond à l'amplitudon qui a une fréquence égale à $28.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ et les deux autres modes ont des fréquences égales à $43.4 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ et $49.1 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons ensuite effectué nos expériences à basse température de 15 K à 300 K : les spectres ont ainsi été enregistrés en augmentant la température. L'expérience a duré, dans son intégralité, 20 jours. De retour à la température ambiante, nous avons de nouveau enregistré un spectre. Nous avons alors dénombré cinq modes : l'amplitudon, de fréquence égale à $28.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ puis les trois autres modes qui ont respectivement comme fréquence $19.8 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $43.9 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $48.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ et $51.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Les deux spectres superposés, obtenus à température ambiante, sont représentés figure V-41.

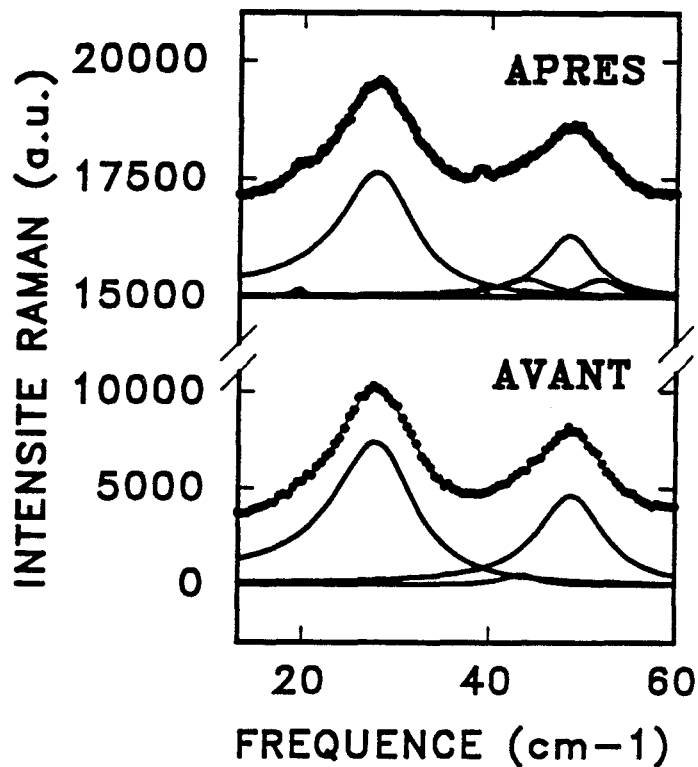


Fig. V-41 : Superposition des spectres Raman obtenus à la température ambiante en "symétrie" A_1 dans K_2ZnCl_4 lorsque le cristal est vierge de tout traitement thermique (AVANT) et lorsqu'il ne l'est plus (APRES).

Nous voyons ici de nouveau l'importance du traitement thermique puisqu'il apparaît, à 300 K, deux modes supplémentaires lorsque le cristal a subi un abaissement de température. Il est fort probable que ce phénomène soit corrélié à l'interaction entre la modulation et les défauts. Cependant, de nombreux paramètres sont actuellement inconnus et notamment, la durée pour le retour à l'état initial. L'interprétation d'un tel comportement nécessite l'apport d'études structurales sur un cristal qui aurait subi le même traitement thermique.

V - 2 - 3 - 2 - Mise en évidence d'une distorsion ferroélastique à 105 K dans
 K_2ZnCl_4

Dans l'article, sont regroupés les résultats obtenus par diffusion Raman à la fois sur les modes externes et sur les modes internes.

Raman scattering evidence of a ferroelastic distortion at 105 K in K_2ZnCl_4

A. Hedoux, I. Noiret, Y. Guinet, G. Odou, and J. Lefebvre

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, U.A. 801, Université de Lille 1, UFR de Physique, Bat. P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

(Received 5 February 1992; accepted 25 June 1992)

Raman scattering measurements on K_2ZnCl_4 have been performed from 20 up to 250 K in the lattice mode frequency range and in the Zn-Cl stretching mode region. The splitting of certain modes in the low-frequency region and a change in the slope of the frequency vs temperature plot at 105 K show the existence of a phase transition at this temperature. Characteristic phenomena are also observed for the phase transition near 150 K.

I. INTRODUCTION

Potassium tetrachlorozincate (K_2ZnCl_4) undergoes the classical phase sequence for the A_2BX_4 compounds: normal (I, N)—incommensurate (II, INC)—ferroelectric commensurate (III, C). The first transition temperature is $T_I=553$ K and the second one is $T_L=403$ K. Using $Pm\bar{c}n$ as the space group of the normal phase, the modulation wave vector is $q_\delta=[1/3-\delta(T)]c^*$ and this modulation is mainly due to rotations of the $ZnCl_4$ tetrahedra around the pseudohexagonal c axis, and also to smaller rotations around the b direction. In the C phase, below $T_L=403$ K, the modulation wave vector is locked in $c^*/3$, the space group of the average structure is $P2_1cn$, and the distortion of the tetrahedra is weakly marked compared to the INC phase. From the structural results^{1,2} it appears that the rotations in K_2ZnCl_4 are larger than those observed in Rb_2ZnCl_4 . The disorder of the BX_4 tetrahedra can have an effect on the phase transition sequence of the A_2BX_4 materials. Thus, it is necessary to investigate all the low temperature range both in Rb_2ZnCl_4 and K_2ZnCl_4 to understand the successive transformations of the modulation. Recently, a new incommensurate phase was observed in K_2ZnCl_4 (Ref. 3) between 144.5 and 148 K (phase IV). Inelastic neutron scattering measurements⁴ performed in K_2ZnCl_4 and Rb_2ZnCl_4 have revealed a soft optic mode at the $\frac{1}{2}(a^*+b^*)$ point of the Brillouin zone. This mode could be responsible for the phase transition from the ferroelectric phase to the "lowest temperature phase" in both compounds. However the special behavior of this mode, observed in K_2ZnCl_4 , near the temperature of the transition in the new incommensurate phase explains why this phase is not observed in Rb_2ZnCl_4 . The present study was carried out in order to analyze the behavior of the modulation in the successive phases of K_2ZnCl_4 from Raman scattering investigations in the stretching mode region and the low-frequency one. The low-temperature range, from 250 down to 15 K, has been investigated too. The results will be compared to previous studies performed both in K_2ZnCl_4 (Ref. 5) and Rb_2ZnCl_4 .^{6,7}

II. EXPERIMENT

Single crystals of K_2ZnCl_4 were grown by slow evaporation of a KCl and $ZnCl_2$ aqueous solution at room temperature.

A cryostat recently developed in the laboratory was used to cool the sample. The cooling unit is a double stage closed-cycle refrigerator from CTI-Cryogenics. The crystal holder, shown in Fig. 1, is a small goniometer head, thermally coupled to the cryocooler cold finger. So, the sample is first centered at room temperature and the final alignment at low temperature is achieved with XYZ translation of the cryostat. The cryocooler cold head is always working at full capacity, and any desired temperature above the lowest operational limit (15 K) has to be obtained by increasing the heat load which is achieved by passing an electric current through a resistance wire wound around the goniometer holder. This current is supplied by a laboratory temperature controller which monitors a platinum sensor. The temperature near the sample, at the top of the goniometer head, is determined by a silicon diode.

The sample was excited with the 4880 Å radiation of an Ar^+ laser. The scattered light was analyzed by a CODERG T800 triple monochromator with a spectral resolution of 1 cm^{-1} . Photon counter 1109 of Princeton Applied and Research and a Dilor data acquisition system were used to record the spectra. Frequencies and half-widths of the observed bands were determined by fitting the experimental spectra using damped oscillator profiles.

III. LOW-FREQUENCY MODE ANALYSIS

At room temperature K_2ZnCl_4 is in the C phase and belongs to the $P(P2_1cn:\bar{1}51)$ superspace group (in the quadridimensional formalism).⁸ The low-frequency spectra were recorded in the $b(cc)a$ and $b(ac)a$ configurations in which the A_1 and A_2 species are, respectively, Raman active.

In the $b(ac)a$ polarization, a very sharp phonon peak is observed at 20 cm^{-1} . This mode was identified as the pseudophase mode.⁵ It corresponds to the phase mode in the INC phase which results from the collective fluctuations of the modulation phase. Below T_L , in the C phase, the modulation is locked and the pseudophase mode can be observed. Its frequency is zero in $c^*/3$ and its dispersion curve corresponds to an acoustic branch. As a consequence this mode has no intrinsic width and does not frequency shift as it was experimentally observed from room temperature down to 15 K [Fig. 3(b)]. The other A_2 modes have always a weak intensity and consequently their temperature dependence was not reported in this paper.

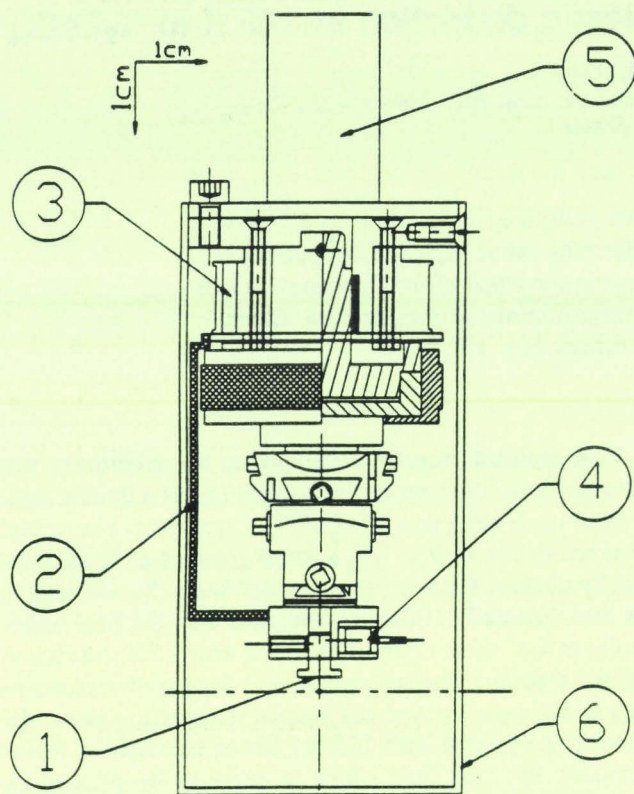


FIG. 1. Longitudinal section of the low-temperature sample holder assembly: (1) sample holder; (2) heat transfer cable; (3) goniometer holder; (4) silicon diode; (5) cold finger; (6) radiation shield.

In the $b(cc)a$ configuration, four A_1 modes are observed at 30, 44, 49, and 52 cm^{-1} , and in addition the very weak A_2 component at 20 cm^{-1} appears, certainly due to a small misalignment of the crystal. In the N phase only the 49 cm^{-1} peak remains observable above this temperature. The 30 cm^{-1} peak was identified as the amplitude mode;^{5,9} when the temperature is increased this mode softens near T_f and disappears at T_f which corresponds to the collective fluctuations of the modulation amplitude. From our experiments the two other phonon peaks at 44 and 52 cm^{-1} are observed below room temperature from the deconvolution procedure [Fig. 2(a)]. They can result either from a decreasing in the linewidths, or from a degeneracy breaking caused by the existence of the modulation. In the latter hypothesis both modes are considered as extra-activated modes. The Raman activation of these modes is only predicted from the selection rules in the superspace of the modulation phase.¹⁰ The frequency-temperature dependence of the four modes observed in the $b(cc)a$ scattering geometry is plotted in Fig. 4(a) and 4(b), when the temperature is decreased from 300 down to 20 K. The damping constants of the 30 and 49 cm^{-1} modes, which correspond to the intrinsic linewidth [full width at half maximum (FWHM)], are also plotted in Fig. 5. (The intrinsic linewidth was obtained by subtracting the spectral resolution from the experimental linewidth.) Above 150 K the width of these two modes has a linear temperature dependence, and becomes constant below. This behavior

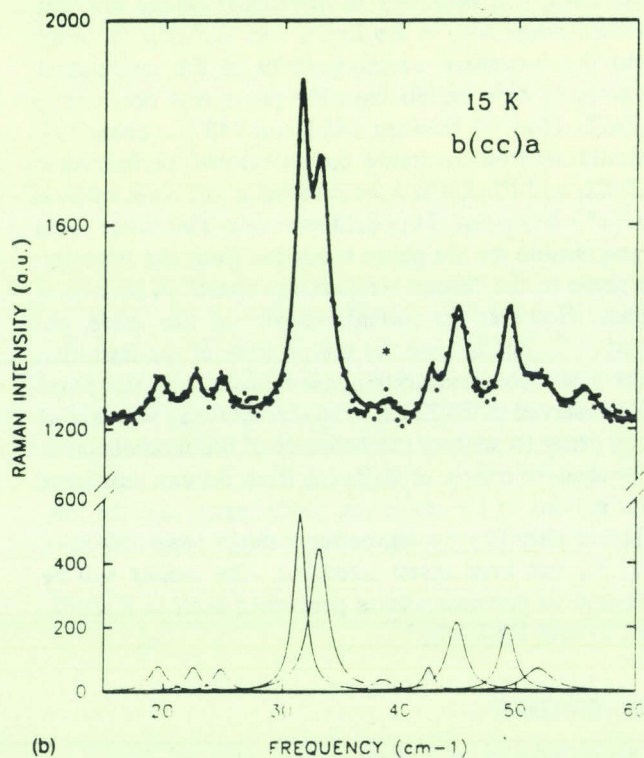
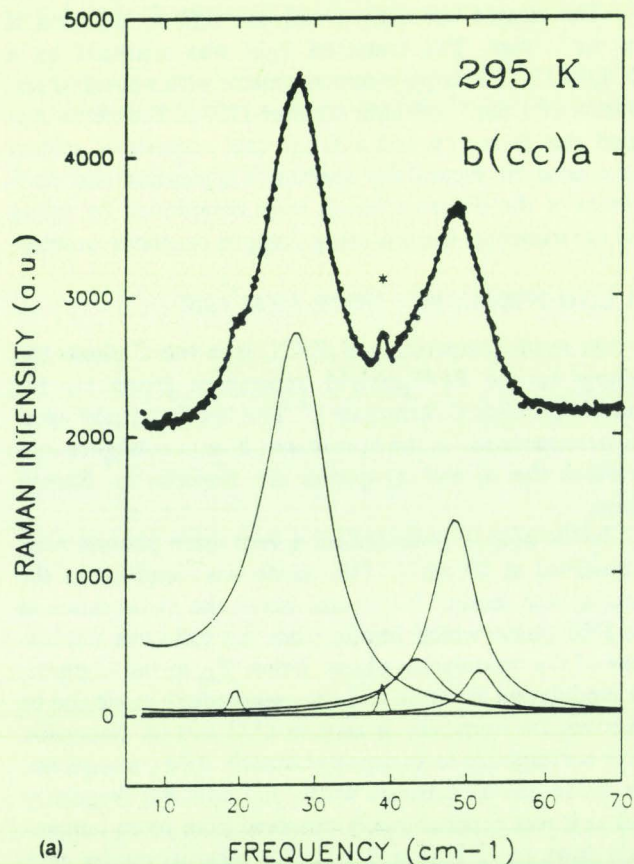


FIG. 2. The low-frequency Raman spectrum in the $b(cc)a$ scattering geometry (a) at room temperature, (b) at 15 K. The star corresponds to a laser line.

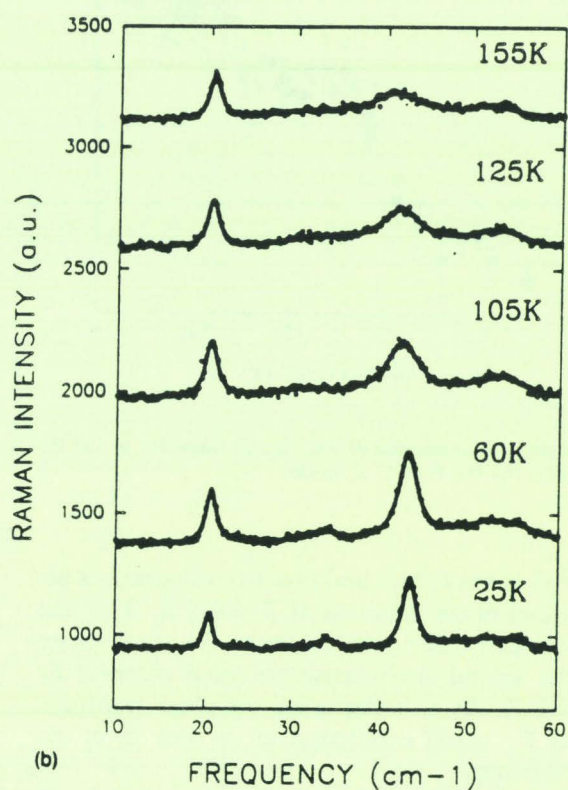
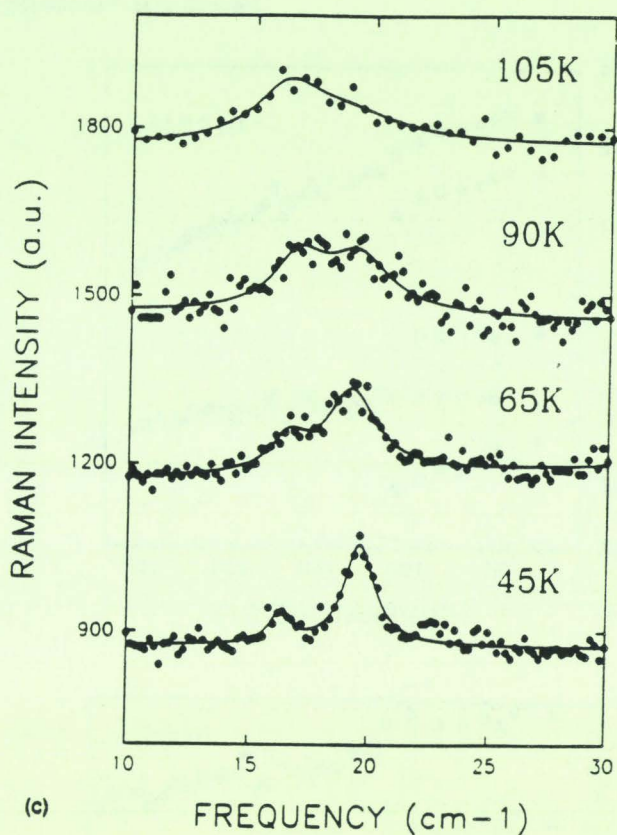
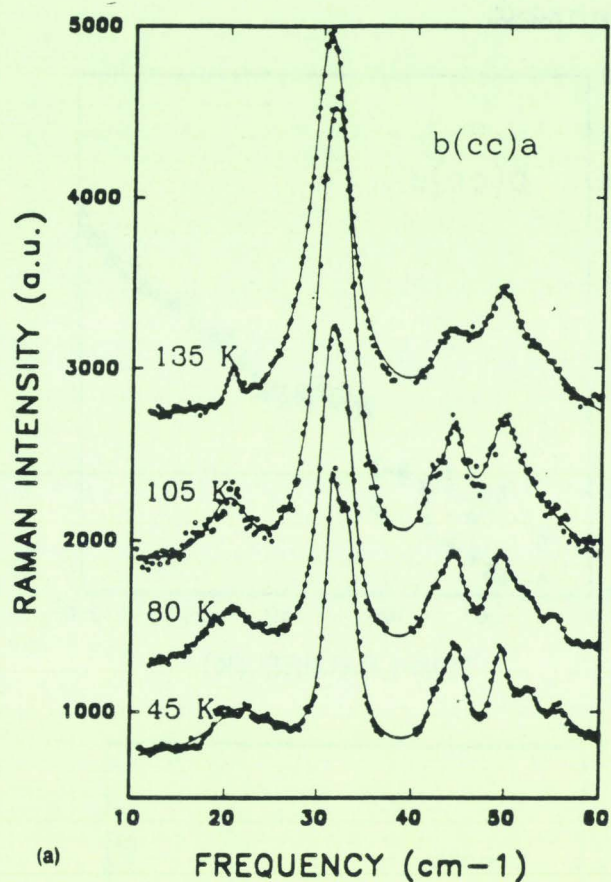


FIG. 3. Temperature dependence of the low-frequency Raman spectra: (a) in the $b(cc)a$ geometry; (b) in the $b(ac)a$ geometry; (c) in the $c(aa)b$ geometry. The filled circles represent the experimental data and the lines correspond to the calculated spectra.

change corresponds certainly to the transition in the new incommensurate phase or in the lock-in phase (i.e., to the transitions at 144.5 or 148 K according to Gesi³). Since the temperature was decreased with a step of five degrees, only one of the two characteristic temperatures of this new in-

commensurate phase was observed. This phase transition is also observed on the frequency-temperature dependence (Fig. 4) with a weak change of the slope below 150 K. However at a lower temperature (105 K) most of the Raman active modes in the $b(cc)a$ configuration are split, and

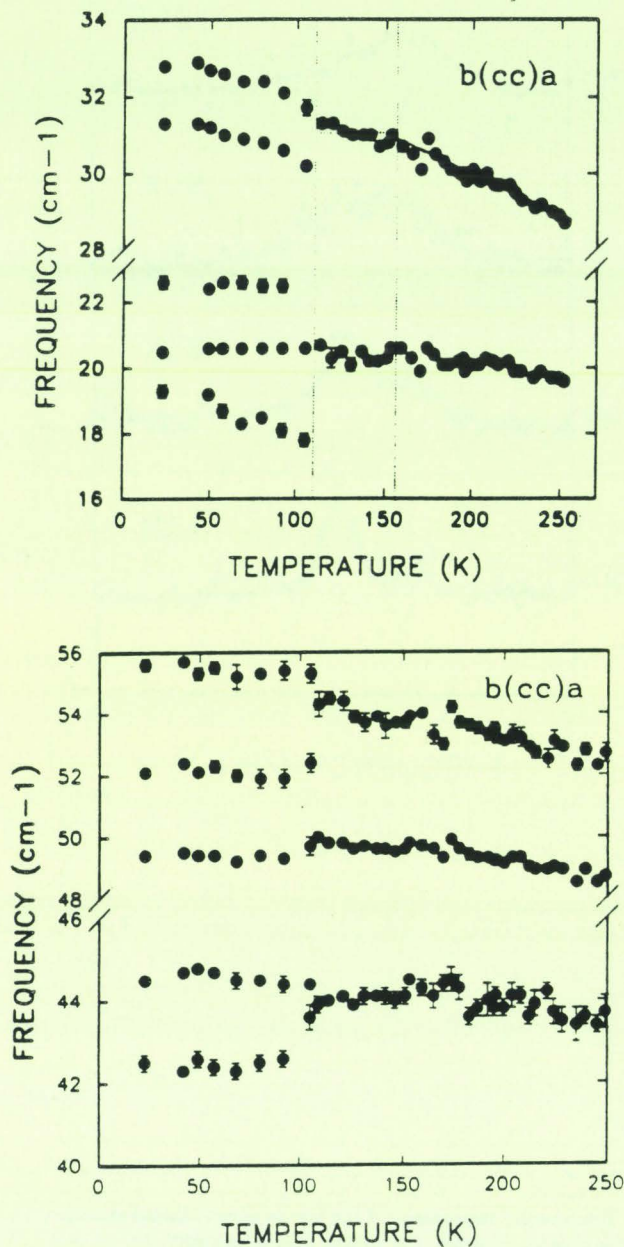


FIG. 4. Frequency-temperature dependence of the modes observed in the $b(cc)a$ scattering geometry.

two weak modes appear [Fig. 3(a)]. Only the 49 cm^{-1} mode is not split [Fig. 2(b)], but the temperature dependence of its frequency and its damping constant presents a discontinuity at this temperature.

The same phenomenon was observed in the $a(cc)b$ scattering geometry in which the same A_1 modes are Raman active at room temperature. However at 15 K no split is observed in the $b(cb)a$ and $b(ac)a$ spectra but, a sharp phonon peak at 44 cm^{-1} presents a decreasing of its Raman intensity from 15 up to 105 K and becomes broader above 105 K [Fig. 2(b)].

In the $c(aa)b$ scattering configuration where a totally symmetric soft mode was observed by Quilichini *et al.*,⁹ a very sharp phonon peak appears below 105 K and its frequency remains fixed at about 20 cm^{-1} . Between 15 and 105 K this mode has a pseudophase mode behavior as it

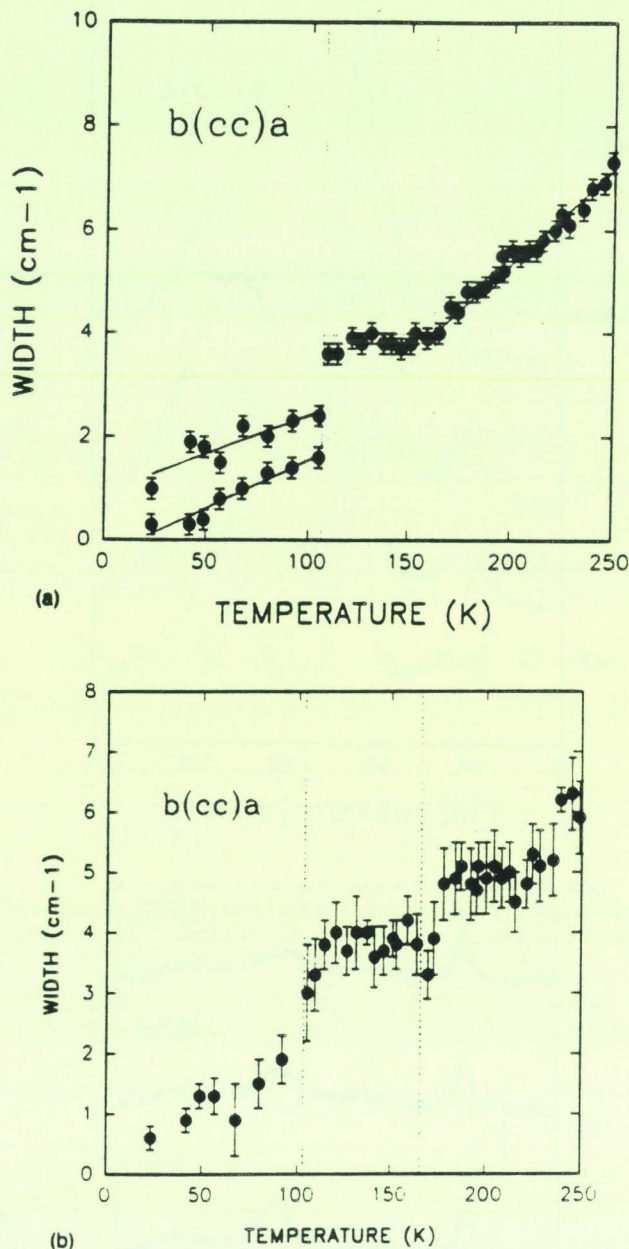


FIG. 5. Temperature dependence of the intrinsic linewidth of (a) the amplitude mode; (b) the 49 cm^{-1} A_1 mode.

was observed in the $b(cb)a$ and $b(ac)b$ configurations below the lock-in phase transition at $T_L=403\text{ K}$. This fact suggests that this mode corresponds to the pseudophase mode of the second incommensurate phase observed by Gesi³ at 148 K. As a consequence, the phase transition observed at T_L would correspond to the lock in of the second modulation.

IV. STRETCHING MODE ANALYSIS

The study of the stretching modes in $ZnCl_4$ tetrahedra was performed in the $a(bb)c$ configuration in order to make a comparison with the results obtained from similar experiments achieved on Rb_2ZnCl_4 .⁷

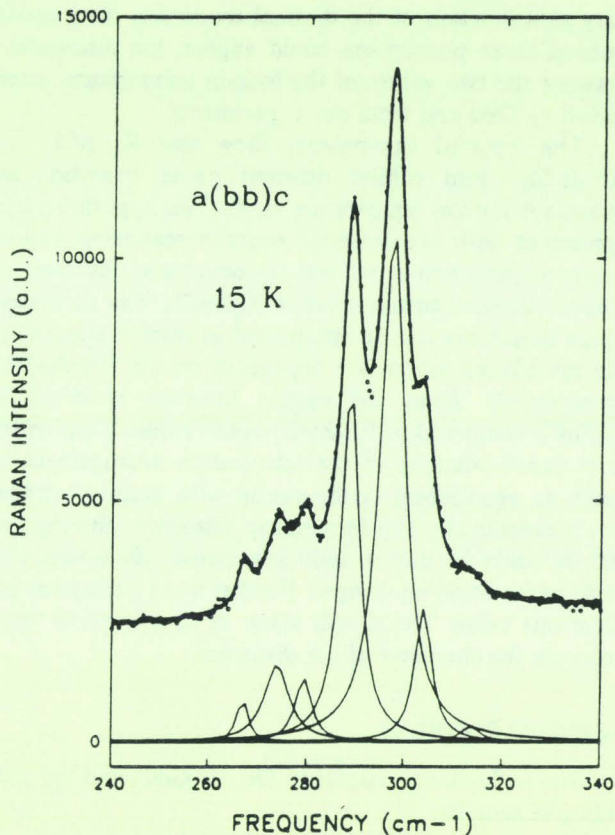


FIG. 6. The Raman spectrum of the stretching modes at 15 K in the $a(bb)c$ configuration. Filled circles represent the experimental data and the line corresponds to the calculated spectrum.

The reported experiments were performed in a cooling run from 250 down to 100 K, and in a heating run from 15 K (Fig. 6) up to 155 K.

Above 150 K in the C phase, six modes are observed in the $a(bb)c$ geometry from numerical deconvolution whereas only four modes were observed in the same geom-

TABLE I. The correlation between the free ion tetrahedral symmetry T_d and the symmetry of the room temperature phase (C phase) C_{2v} through the site symmetry C_1 .

	T_d	C_1	C_{2v}
ν_1	A_1	A	$5A_1$
	A_2		$5A_2$
ν_2	E		$5B_1$
	F_1		$5B_2$
ν_3, ν_4	F_2		

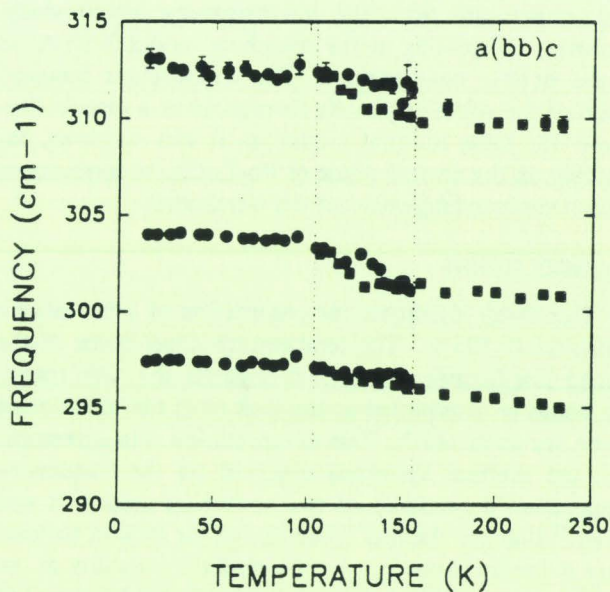
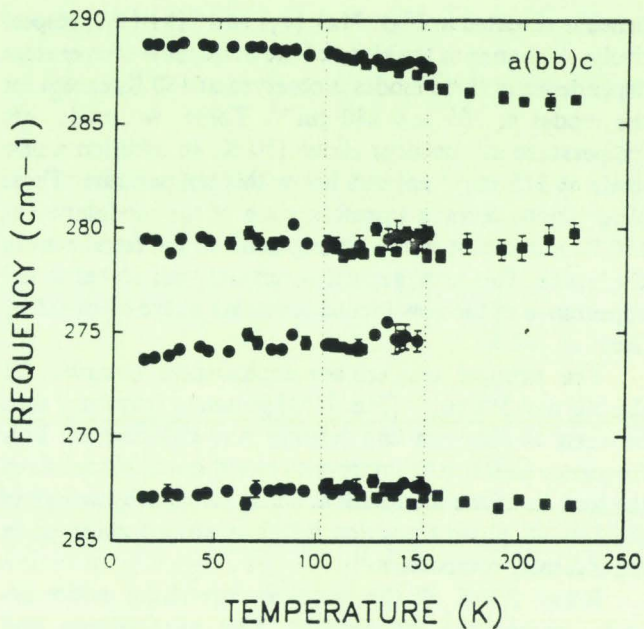


FIG. 7. Frequency temperature dependence of the stretching modes observed in the $a(bb)c$ scattering geometry. Filled circles correspond to the heating run and filled squares to the cooling run.

etry spectrum recorded in the C phase of Rb_2ZnCl_4 . The previous Raman scattering experiments⁷ have shown that from these four modes, one seems to disappear above T_1 and thus could be interpreted as an extra-activated mode, directly connected to the existence of the modulation, i.e., to the distortion of the tetrahedra. Consequently, the observation of six stretching modes in K_2ZnCl_4 would reveal the existence of several extra-activated stretching modes and thus confirms a greater distortion of the $ZnCl_4$ tetrahedra observed from the structural determination of the INC phase of K_2ZnCl_4 .¹

The observed stretching modes are assigned to the ν_3 and ν_1 (Table I) modes of the free tetrahedron (Table I and Fig. 1 of Ref. 7). Their frequency-temperature depen-

dence is reported in Figs. 7(a) (ν_3) and 7(b) (ν_1), respectively. A change in the slope of the frequency-temperature dependence of these modes is observed at 150 K, except for the modes at 266 and 280 cm^{-1} . These two modes are temperature independent above 150 K. In addition a new mode at 275 cm^{-1} appears below this temperature. These observations reveal a transformation of the modulation at 150 K, induced by a new arrangement of the tetrahedra in the lattice. This arrangement is certainly correlated to the appearance of the new incommensurate phase observed by Gesi³ at 148 K.

The stronger temperature dependences observed for the 302 and 310 cm^{-1} [Fig. 7(b)] present a frequency shift between cooling run and heating run experiments. This frequency shift can be interpreted as a thermal hysteresis of the lock in of the modulation, i.e., a thermal hysteresis of the INC-C phase transition which is always observed in the A_2ZnCl_4 compounds.¹¹

Below 105 K all the frequency stretching modes become temperature independent. This phenomenon also confirms the existence of the phase transition observed at this temperature from the low-frequency region study. However, no splitting of the stretching modes is observed in the $a(bb)c$ configuration. The temperature independence of the stretching mode frequencies is a classical behavior for these internal modes, as it was observed, for example, in the normal phase of Rb_2ZnCl_4 . It corresponds to an orderly arrangement of the tetrahedra.

V. CONCLUSION

This study highlights the observation of a ferroelastic transition at 105 K. The temperature dependence of the $c(aa)b$ low-frequency spectrum suggests that this transition could be interpreted as the lock in of the modulation which occurs at 148 K. This interpretation is in agreement with the thermal hysteresis observed on the frequency-temperature dependence of two stretching modes. It was shown¹¹ that the thermal hysteresis of the lock-in temperature is hardly dependent on the crystalline quality of the samples: a low quality induces a large thermal hysteresis of the lock-in transition. Moreover the distribution of the defects is hardly dependent on the thermal history of the sample, and thus, the temperature of a phase transition can

vary as a function of the thermal treatment. As a consequence, these phenomena could explain the discrepancy between the two values of the lock-in temperature determined by Gesi and from our experiments.

The reported experiments show that K_2ZnCl_4 and Rb_2ZnCl_4 could exhibit different phase transition sequences in the low temperature range. This hypothesis is in agreement with the inelastic neutron scattering experiments of Quilichini *et al.*⁴ and the observation by Gesi³ of a new incommensurate phase in K_2ZnCl_4 . The successive phase transitions can be interpreted as transformations of the modulation which are dependent on the tetrahedron arrangement. Thus, the largest rotations observed in K_2ZnCl_4 compared to Rb_2ZnCl_4 could induce supplementary transformations of the tetrahedron arrangement to reach an equilibrium configuration with orderly tetrahedra. Consequently the ferroelastic distortion observed at 105 K could be due to only superlattice distortion, the basic lattice being unchanged. Further x-ray diffraction experiments below 150 K will allow us to determine more precisely the character of the distortion.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Dr. M. Quilichini for providing of samples.

¹M. Quilichini, P. Bernede, J. Lefebvre, and P. Schweiss, *J. Phys. Condensed Matter* **2**, 4543 (1990).

²A. Hedoux, D. Grebille, J. Jaud, and G. Godefroy, *Acta Crystallogr. B* **45**, 370 (1989).

³K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 416 (1990).

⁴M. Quilichini, V. Dvorak, and P. Boutrouille, *J. Phys. I. France* **1**, 1321 (1991).

⁵T. Sekine, M. Takayama, K. Uchinokura, and E. Matsuura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 3903 (1986).

⁶M. Wada, A. Sawada, and Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 531 (1981).

⁷A. Hedoux, Y. Guinet, J. Lefebvre, and M. More, *J. Chem. Phys.* **94**, 7775 (1991).

⁸P. M. De Wolff, T. Janssen, and A. Janner, *Acta Crystallogr. A* **37**, 625 (1981).

⁹M. Quilichini, J. P. Mathieu, M. Le Postollec, and N. Toupry, *J. Phys.* **43**, 787 (1982).

¹⁰T. Janssen, *J. Phys. C* **12**, 5381 (1979).

¹¹A. Hedoux, D. Grebille, J. Lefebvre, and R. Perret, *Phase Trans.* **14**, 177 (1989).

V - 2 - 3 - 3 - Etude complémentaire par diffusion Raman à basse température

De 300 K à 15 K, des spectres ont été enregistrés avec le seul faisceau incident, dirigé suivant l'axe \vec{B} du cristal, polarisé horizontalement. La direction du faisceau diffusé, non polarisé, était suivant l'axe \vec{a} . Ainsi, nous avons obtenu simultanément les polarisations (HV) et (HH). Nous avons abaissé la température par paliers de 15 K.

Le même nombre de modes, quatre au total, est observé sur tout l'intervalle de température étudié. Un mode reste toujours bien défini de 300 K à 15 K. Il possède une fréquence de $20.1 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ et une largeur correspondant à la résolution expérimentale, c'est à dire de l'ordre de 1 cm^{-1} . Ce mode, actif dans une configuration antisymétrique par rapport à l'axe Ox : B_1 et B_2 (si la phase commensurable, de groupe d'espace C_{2v} , sert de référence), a été attribué au pseudo-phason. Sa fréquence ainsi que sa largeur n'évolue pas en fonction de la température (Fig. V-42).

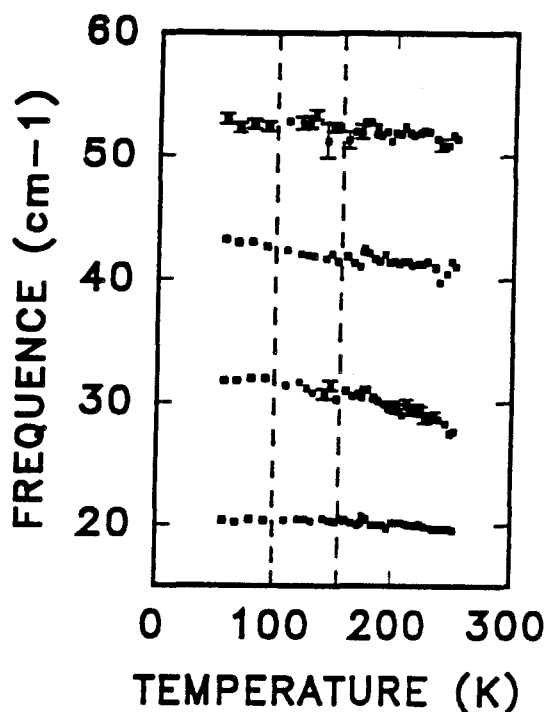


Fig. V-42 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes en polarisations (HV) et (HH) dans K_2ZnCl_4 .

Les trois autres modes sont relativement mal définis. Par exemple, il a fallu un nombre d'accumulations important (12) pour obtenir le spectre représenté sur la figure V-43. Les deux modes de fréquence $28.0 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ et $41.2 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ présentent une rupture de pente vers 105 K, ce qui vient confirmer l'existence d'une transition de phase à cette température, comme il a été reporté dans l'article ci-dessus (paragraphe V-2-3-2).

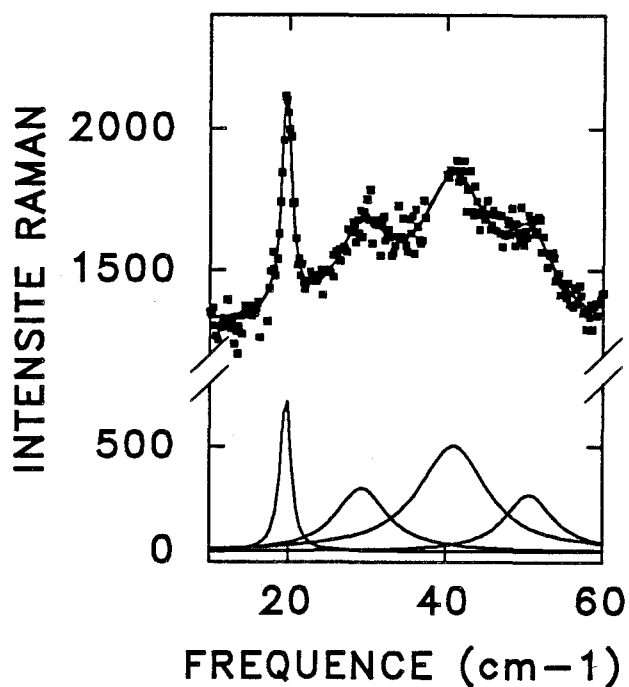


Fig. V-43 : Spectre Raman de K_2ZnCl_4 à 200 K

Références Bibliographiques

- 1- M. QUILICHINI, P. BERNEDE, J. LEFEBVRE, P. SCHWEISS : J. Phys. : Condens. Matter, **2**, 4543 (1990).
- 2- K. GESI, M. IIZUMI : J. Phys. Soc. Japan, **53**, 4271 (1984).
- 3- K. GESI, M. IIZUMI : J. Phys. Soc. Japan Letters, **46**, 697 (1979).
- 4- F. MILIA, M. VOUDOURIS : Physics Letters, **76A**, 350 (1980).
- 5- H. MASHIYAMA, H. KASATANI : J. Phys. Soc. Japan, **56**, 3347 (1987).
- 6- P. ECHEGUT, F. GERVAIS, N.E. MASSA : Phys. Rev. B, **30**, 6039 (1984).
- 7- K. ITOH, T. KATAOKA, H. MATSUNAGA, E. NAKAMURA : J. Phys. Soc. Japan Letters, **48**, 1039 (1980).
- 8- K. GESI : J. Phys. Soc. Japan Letters, **45**, 1431 (1978).
- 9- M. QUILICHINI, G. HEGER, P. SCHWEISS : Ferroelectrics, **79**, 117 (1988).
- 10- I. MIKHAIL, K. PETERS : Acta Cryst. **B35**, 1200 (1979).
- 11- S. HIROTSU, K. TOYOTA, K. HAMANO : Physics Letters, **80A**, 32 (1980).
- 12- K. GESI : J. Phys. Soc. Japan Letters, **59**, 416 (1990).
- 13- T. TSUBOI, I. MATSUBARA : Phys. Stat. Sol. (b), **177**, K63 (1993).
- 14- L.A. SHUVALOV, S.A. GRIDNEV, B.N. PRASOLOV, V.G. SANNIKOV : Sov. Phys. Solid State, **26**, 162 (1984).
- 15- I.N. FLEROV, T. YAMAGUCHI, S. SAWADA, M.V. GOREV, K.S. ALEKSANDROV : J. Phys. Soc. Japan., **61**, 1606 (1992).
- 16- K. GESI : J. Phys. Soc. Japan, **61**, 1225 (1992).
- 17- T. SEKINE, M. TAKAYAMA, K. UCHINOKURA, E. MATSUURA : J. Phys. Soc. Japan, **55**, 3903 (1986).
- 18- I.N. FLEROV, L.A. KOT : Sov. Phys. Solid State, **23**, 1415 (1981).
- 19- H.Z. CUMMINS : Physics Reports, **185**, 315 (1990).
- 20- P.M.M. Van LOODSRECHT, A. JANNER : J. Phys. : Condens. Matter, **3**, 8113 (1991).
- 21- J. LEFEBVRE : Thèse, Université de Lille (1976).
- 22- S. TAKAI, T. ATAKE, K. GESI : J. Phys. Chem. Solids, **54**, 213 (1993).
- 23- J.C. Van MILTENBURG, I. NOIRET, A. HEDOUX : Thermochemica Acta, soumis.
- 24- M. QUILICHINI, V. DVORAK, P. BOUTROUILLE : J. Phys. I France, **1**, 1321 (1991).
- 25- F. MILIA, R. KIND, J. SLAK : Phys. Rev. B, **27**, 6662 (1983).
- 26- M. QUILICHINI, J.P. MATHIEU, M. LE POSTOLLEC, N. TOUPRY : J. Physique, **43**, 787 (1982).

- 27- M. WADA, A. SAWADA, Y. ISHIBASHI : J. Phys. Soc. Japan, 47, 1185 (1979).
- 28- M. POULET, R.M. PICK : "Incommensurate phases in dielectrics", 1, 315, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North-Holland 1986).
- 29- T. JANSSEN : "Incommensurate phases in dielectrics", 1, 68, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North - Holland 1986).
- 30- T. JANSSEN, A. JANNER : Advances in Physics, 36, (1987).
- 31- T. JANSSEN, J.A. TJON : Phys. Rev. B, 25, 3767 (1982).
- 32- F. GERVAIS, P. ECHEGUT : "Incommensurable phases in dielectrics", 1, 337, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North - Holland 1986).

Chapitre VI

Chapitre VI : Etude comparative des deux composés Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4

VI - 1 - Modes d'allongement Zn - Cl dans les phases normale, incommensurable et commensurable

VI-1-1 - Phase normale

VI-1-2 - Phase incommensurable

VI-1-3 - Phase commensurable

VI - 2 - Etude comparative des phases normale, incommensurable et commensurable par A.E.D.

VI - 3 - Etude comparative de la séquence de transitions de phase basse température $T < T_L$

Références Bibliographiques

Dans ce chapitre, nous allons effectuer une étude comparative sur les deux composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , portant sur leur comportement dans chacune des phases normale, incommensurable, commensurable ainsi qu' à basse température. Les éléments de comparaison seront fournis par nos études de diffusion Raman, plus particulièrement celles sur les modes d'allongement Zn - Cl, et par nos expériences d'analyse enthalpique différentielle.

Pour la diffusion Raman, cette étude portera sur les spectres obtenus dans les configurations $c(aa)b$ et $c(bc)b$ qui ont été mesurées pour les deux composés. Néanmoins, lors de cette comparaison, il ne faudra pas perdre de vue que les températures des transitions de phase de K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 sont très différentes.

VI - 1 - Modes d'allongement Zn - Cl dans les phases normale, incommensurable et commensurable

Avant d'aborder l'étude comparative des phases normale, incommensurable et commensurable des deux composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , nous avons superposé, sur les figures VI-1 et VI-2, les spectres des deux composés à 300 K dans les deux configurations $c(aa)b$ et $c(bc)b$. Les deux cristaux ne sont pas dans la même phase puisque, à température ambiante, K_2ZnCl_4 se trouve dans la phase commensurable alors que Rb_2ZnCl_4 se trouve en limite de la phase normale [1]. Le nombre de modes doit ainsi être différent et inférieur dans Rb_2ZnCl_4 par rapport à K_2ZnCl_4 . En configuration $c(bc)b$, on en observe pourtant quatre dans Rb_2ZnCl_4 et trois dans K_2ZnCl_4 . C'est ce dernier résultat qui nous a permis de mettre en évidence le désordre orientationnel des tétraèdres $ZnCl_4$ dans Rb_2ZnCl_4 .

Afin d'étudier l'importance du désordre pour chacun des composés, nous allons comparer la largeur de la raie la plus intense, c'est à dire celle du mode ν_1 , dit de respiration, obtenue dans K_2ZnCl_4 à cette même température. Cette comparaison n'est faite que sur la configuration $c(bc)b$ car en $c(aa)b$, à 300 K, on observe deux modes ν_1 pour K_2ZnCl_4 . Ainsi, dans la symétrie (bc) , ce mode possède des fréquences quasiment égales pour les deux composés : $295.0 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ pour K_2ZnCl_4 et $295.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ pour Rb_2ZnCl_4 , tandis que leur largeur est nettement différente : $6.8 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ pour K_2ZnCl_4 et $4.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ pour Rb_2ZnCl_4 (HWHM). Cette largeur à mi-hauteur, une fois et demi plus importante dans K_2ZnCl_4 par rapport à Rb_2ZnCl_4 , peut paraître, a priori, étonnante car à 300 K, K_2ZnCl_4 est dans la phase

commensurable et Rb_2ZnCl_4 en limite de phase normale avec les tétraèdres ZnCl_4 désordonnés [2, 3, 4]. En fait, la détermination des structures dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 montre que l'amplitude de rotation des tétraèdres autour de l'axe \vec{a} est plus importante dans la phase commensurable que dans la phase incommensurable, ce qui explique le résultat observé [5, 6, 7].

Nous allons maintenant comparer, phase par phase et dans les deux configurations $c(aa)b$ et $c(bc)b$ étudiées, les composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 .

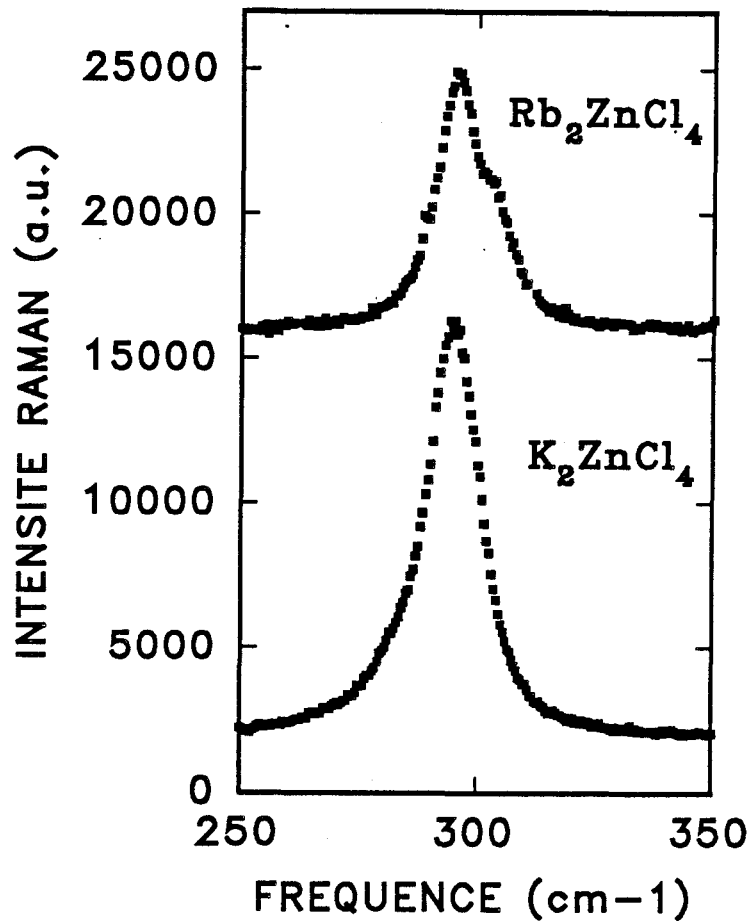


Fig. VI-1 : Spectres de diffusion Raman, sur Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 , obtenus à 300 K en configuration $c(aa)b$

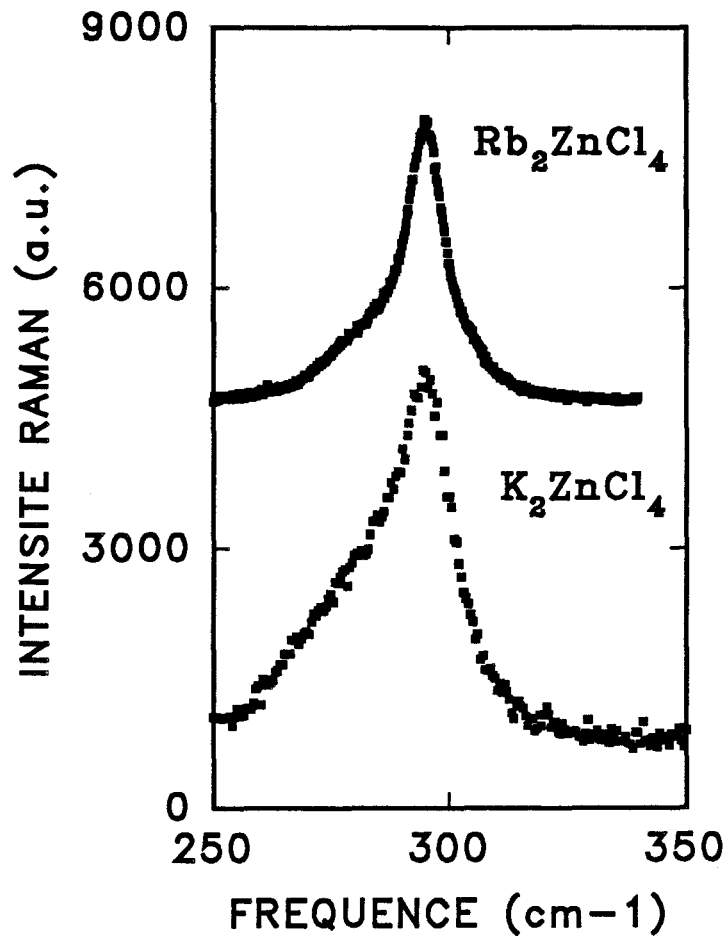


Fig. VI-2 : Spectres de diffusion Raman, sur Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 , obtenus à 300 K en configuration $c(bc)b$

VI - 1 - 1 - Phase normale

Pour chacun des deux composés, nous avons mis en évidence un désordre orientationnel des tétraèdres $ZnCl_4$ dans la phase normale (Chaps. IV et V). Celui-ci a été caractérisé, en diffusion Raman, par l'observation de modes d'allongement normalement inactifs d'après la théorie des groupes.

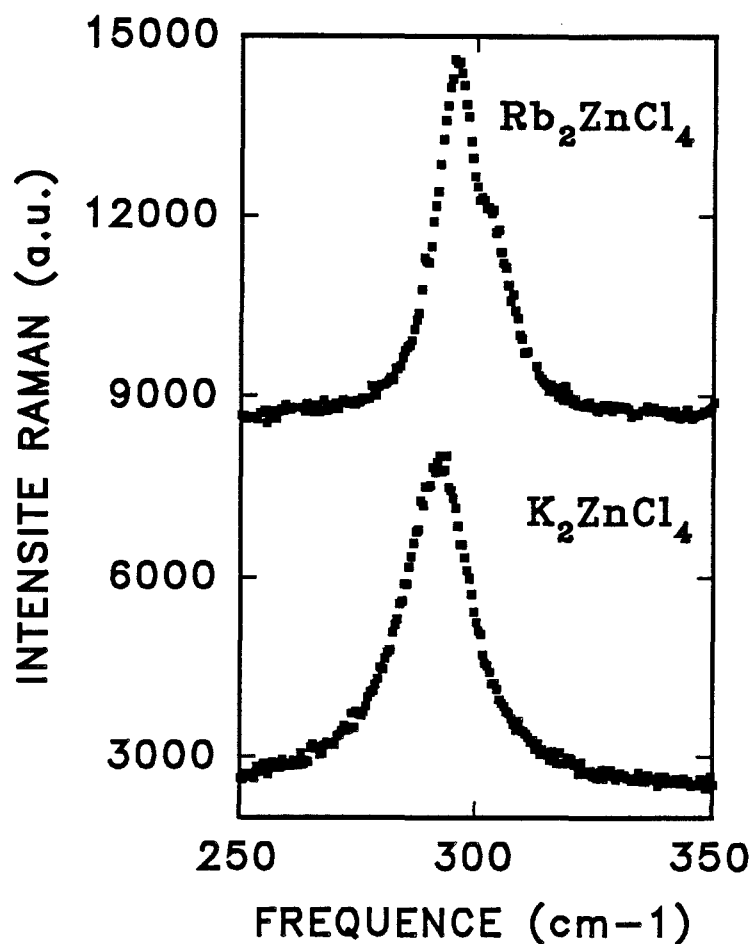


Fig. VI-3 : Spectres de diffusion Raman, obtenus dans la phase normale en symétrie A_g , pour Rb_2ZnCl_4 ($T = 300$ K) et K_2ZnCl_4 ($T = 603$ K)

En comparant les spectres obtenus dans les configurations c(aa)b (Fig. VI-3) et c(bc)b (Fig. VI-4), pour les composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , on constate que les raies des spectres de K_2ZnCl_4 sont beaucoup plus larges que dans le cas de Rb_2ZnCl_4 . Ceci peut avoir deux origines : d'une part, un élargissement dû à l'anharmonicité plus conséquent dans K_2ZnCl_4 car, comme nous l'avons vu au chapitre V, pour des températures suffisamment élevées, la largeur devient proportionnelle à la température, et d'autre part, un désordre plus important dans K_2ZnCl_4 . Ce dernier, suggéré par nos expériences de diffusion Raman, ne pourra être confirmé que lorsque la structure de la phase normale aura été résolue.

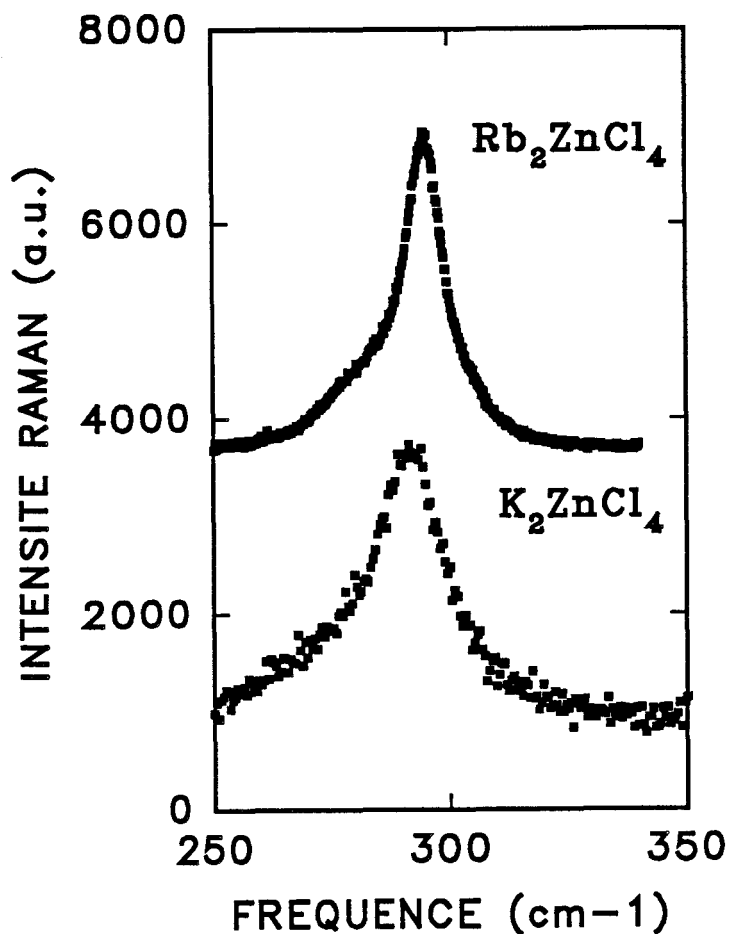


Fig. VI-4 : Spectres de diffusion Raman, obtenus dans la phase normale en symétrie B_{3g} , pour Rb_2ZnCl_4 ($T = 300$ K) et K_2ZnCl_4 ($T = 603$ K).

VI - 1 - 2 - Phase incommensurable

La phase incommensurable des deux composés est décrite de manière identique, c'est à dire par les distorsions des tétraèdres, certainement inhérentes au désordre d'arrangement de ces derniers dans la phase normale haute température. Cependant, les études structurales mettent en évidence, pour K_2ZnCl_4 , des rotations des tétraèdres de plus grande amplitude autour des directions cristallographiques \vec{b} et \vec{c} [7].

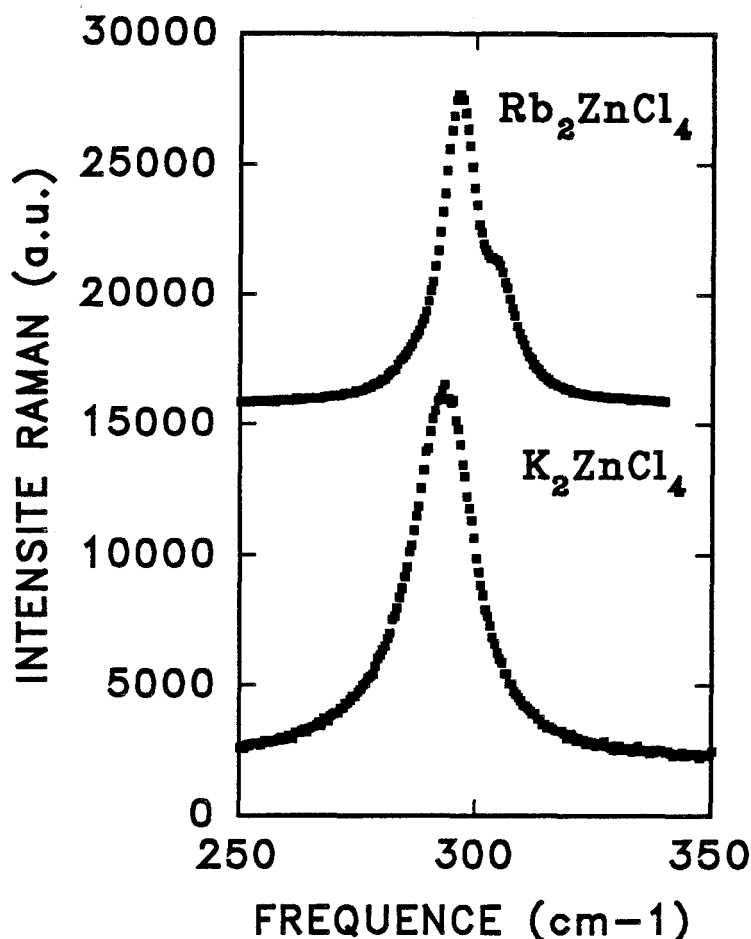


Fig. VI-5 : Spectres de diffusion Raman, obtenus dans la phase incommensurable en symétrie A_g , pour Rb_2ZnCl_4 ($T = 250$ K) et K_2ZnCl_4 ($T = 483$ K)

Les spectres Raman dans la phase incommensurable, à 250 K pour Rb_2ZnCl_4 et à 483 K pour K_2ZnCl_4 , dans les deux configurations $c(aa)b$ et $c(bc)b$, sont respectivement représentés sur les figures VI-5 et VI-6. Ces spectres sont toujours caractérisés par des largeurs de raies plus importantes dans K_2ZnCl_4 . Pour les deux composés, on observe en symétrie A_g (chaps. IV et V) d'une part, l'apparition d'un mode supplémentaire à 285.0 ± 0.2 cm^{-1} pour Rb_2ZnCl_4 et 283 ± 1 cm^{-1} pour K_2ZnCl_4 et, d'autre part, une évolution de la fréquence en fonction de la température identique pour le mode de vibration ν_1 . Pour ce qui est de la symétrie B_{3g} , le nombre de modes ne change pas au passage de la transition de phase Normale - Incommensurable mais l'évolution de la fréquence du mode ν_1 en fonction de la température est nettement plus importante dans Rb_2ZnCl_4 (-0.016 cm^{-1}/K) que dans K_2ZnCl_4 (-0.002 cm^{-1}/K).

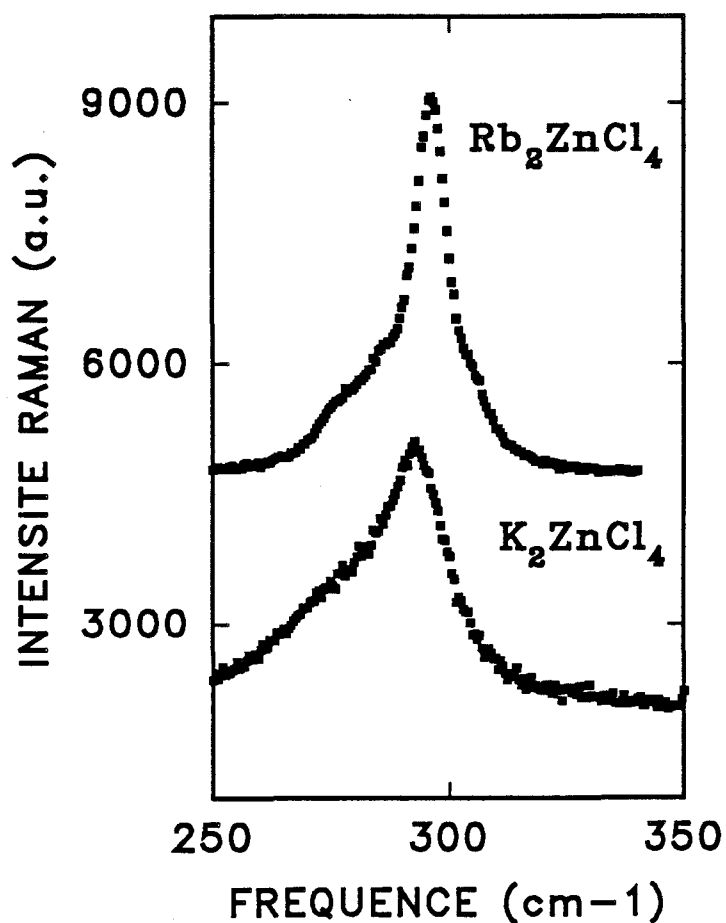


Fig. VI-6 : Spectres de diffusion Raman, obtenus dans la phase incommensurable en symétrie B_{3g} , pour Rb_2ZnCl_4 ($T = 250$ K) et K_2ZnCl_4 ($T = 483$ K)

VI - 1 - 3 - Phase commensurable

Les spectres obtenus dans la phase commensurable, à 100 K pour Rb_2ZnCl_4 et 343 K pour K_2ZnCl_4 , dans les deux configurations $c(aa)b$ et $c(bc)b$, sont respectivement représentés sur les figures VI-7 et VI-8.

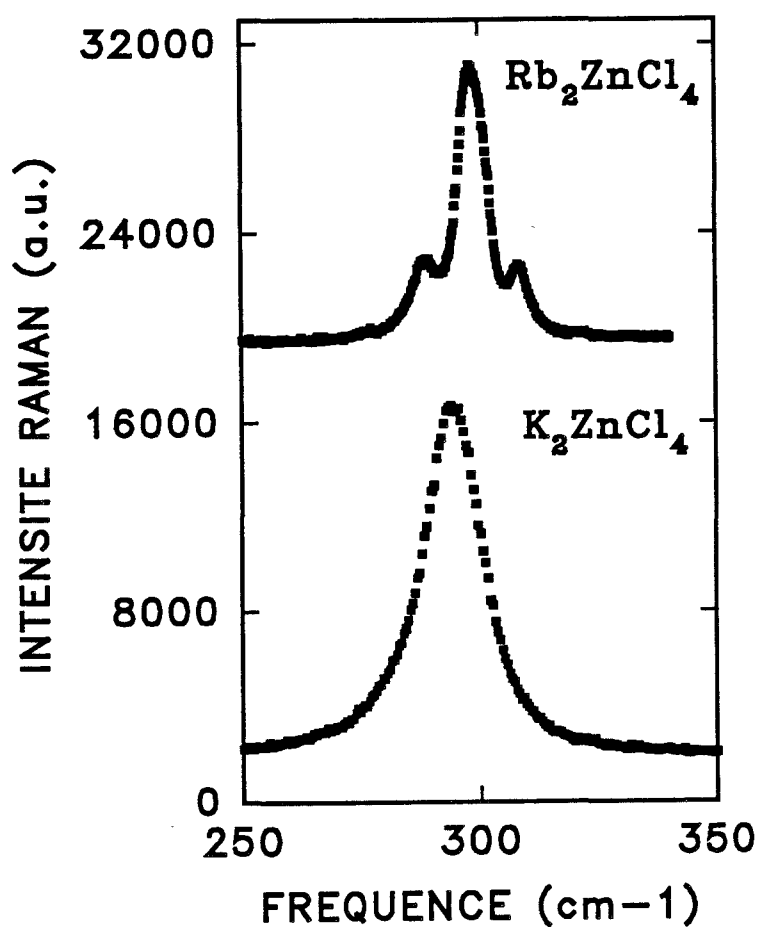


Fig. VI-7 : Spectres de diffusion Raman, obtenus dans la phase commensurable en symétrie A_1 , pour Rb_2ZnCl_4 ($T = 100$ K) et K_2ZnCl_4 ($T = 343$ K)

On notera que les taux de variation des fréquences en fonction de la température des modes ν_1 dans ces deux configurations, sont plus élevés dans K_2ZnCl_4 que dans Rb_2ZnCl_4 (Chaps. IV et V).

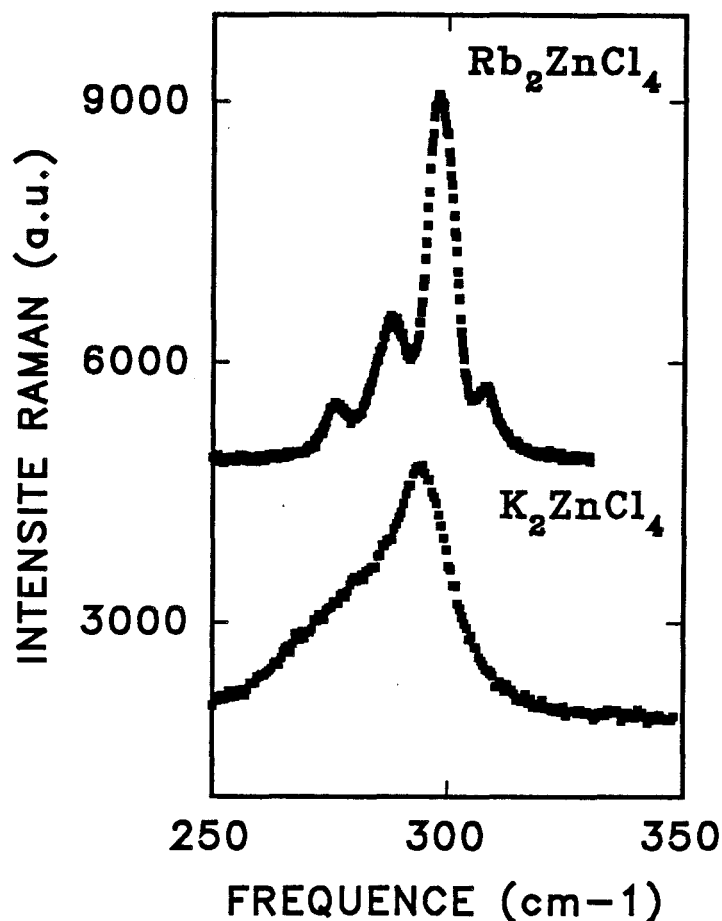


Fig. VI-8 : Spectres de diffusion Raman, obtenus dans la phase commensurable en symétrie A_2 , pour Rb_2ZnCl_4 ($T = 100$ K) et K_2ZnCl_4 ($T = 343$ K)

VI - 2 - Etude comparative des phases normale, incommensurable et commensurable par A.E.D.

De récentes expériences d'A.E.D. réalisées sur poudre pour K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 ont mis en évidence des différences notables dans la caractérisation thermodynamique des transitions de phase Normale - Incommensurable - Commensurable de ces deux composés. Pour Rb_2ZnCl_4 , les expériences d'A.E.D. ont été effectuées entre 300 K et 120 K. Dans ce cas, la transition de phase Normale - Incommensurable n'a pu être mise en évidence par suite d'un problème lié au gaz d'échange. Pour K_2ZnCl_4 , les expériences ont été réalisées entre 300 K et 573 K en augmentant et en abaissant la température.

Des thermogrammes pour K_2ZnCl_4 sont représentés sur les figures VI-9 et VI-10 respectivement en montant et en abaissant la température à une vitesse de 20 K/mn. La transition de phase Normale - Incommensurable présente un caractère diffus. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la transformation de la modulation incommensurable commence immédiatement après T_L [8, 9]. Nos expériences d'A.E.D. semblent indiquer deux comportements différents dans cette transformation. Dans la figure VI-9, lorsque la température augmente, on met en évidence, dans la partie basse température de la phase incommensurable, une "courbure" entre T_L et 463 K, notée partie I, puis, dans la partie haute température de la phase incommensurable, on observe une évolution croissante jusqu'à T_I , notée partie II.

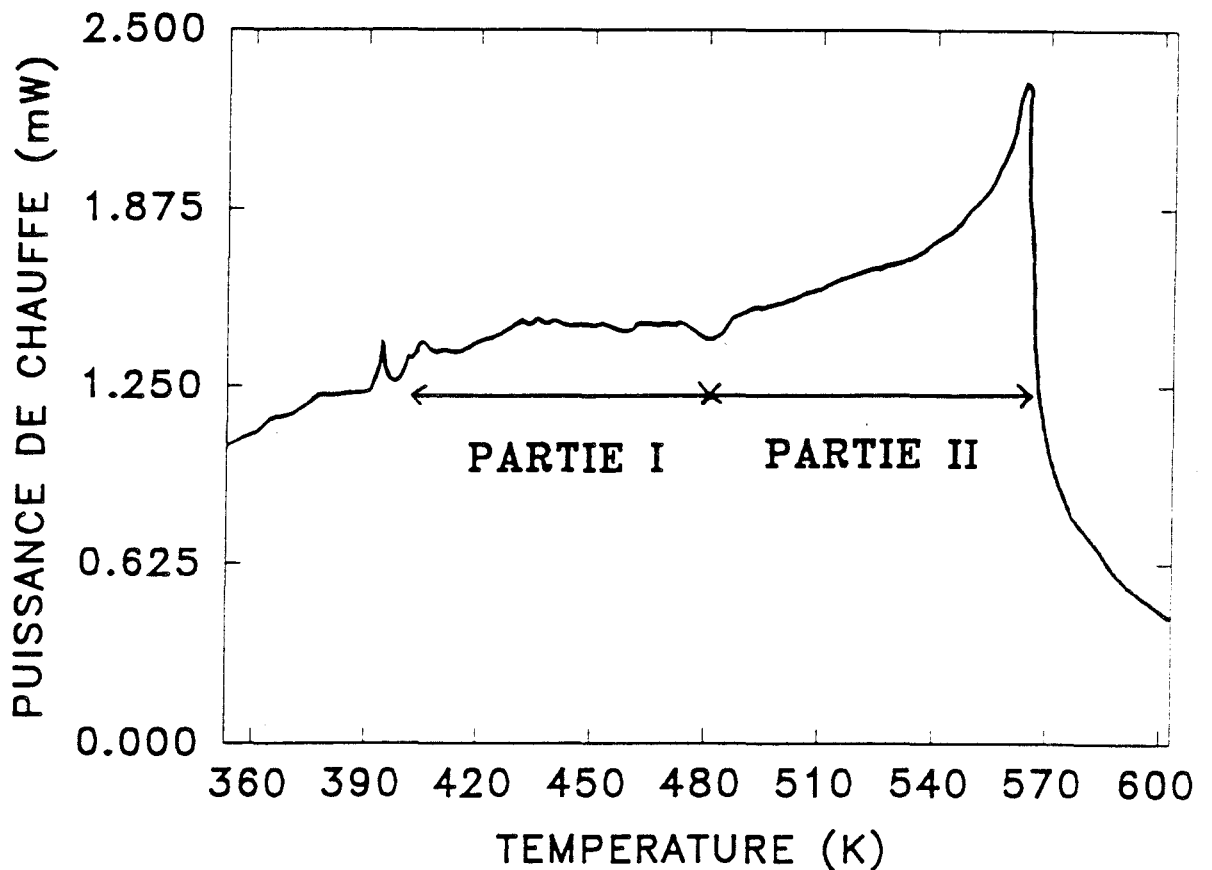


Fig. VI-9 : Thermogramme de K_2ZnCl_4 obtenu en augmentant la température à une vitesse de 20 K/mn

Ce phénomène, qui corrobore nos expériences de diffusion Raman, peut s'interpréter à partir d'une description différente suivant que l'on est dans la partie basse ou haute température de la phase incommensurable [10, 11, 12, 13]. A basse température, la partie I s'interprète par la conservation de domaines ferroélectriques au moins 50 K au-dessus de T_L : ceci correspond à l'observation, par diffusion Raman, du pseudo-phason 50 K au-dessus de T_L . Le régime multisoliton s'étend ainsi sur une cinquantaine de degrés au-dessus de T_L . Dans la partie haute température (partie II) de la phase incommensurable, on observe une transformation de la modulation qui correspond sans doute à une évolution de l'intensité des satellites (leur intensité tend vers zéro à T_I , effet couplé à une variation de δ qui s'achève à 553 K [14]). Par contre, les comportements différents des parties haute et basse température dans la phase incommensurable n'ont pas été mis en évidence sur le thermogramme obtenu en abaissant la température (Fig. VI-10). En effet, on observe une évolution de la modulation sur tout le domaine de température correspondant à la phase incommensurable.

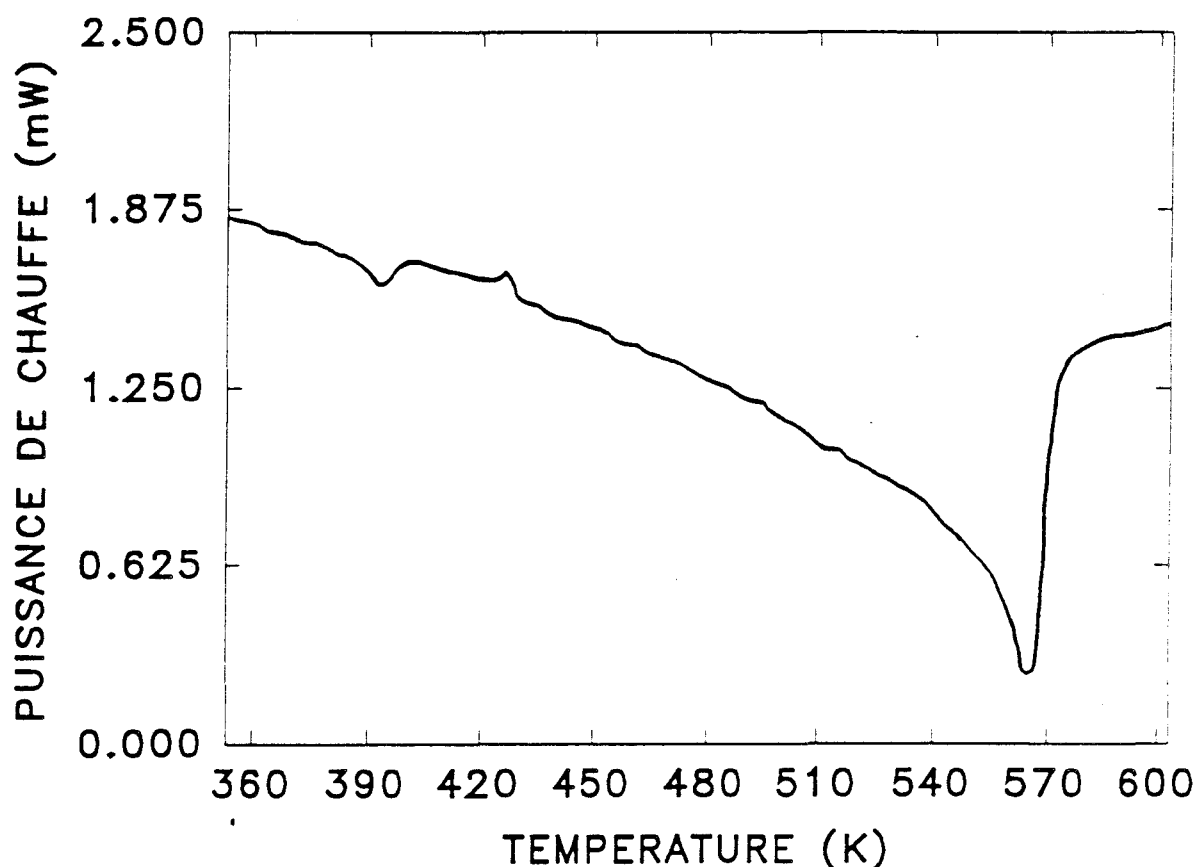


Fig. VI-10 : Thermogramme de K_2ZnCl_4 obtenu en abaissant la température à une vitesse de 20 K/mn

La transition de phase Incommensurable - Commensurable, à T_L , se manifeste, à la fois pour K_2ZnCl_4 (Figs. VI-9 et VI-10) et pour Rb_2ZnCl_4 (Figs. VI-11 et VI-12), par un pic caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. Cette transition de phase est très faiblement énergétique pour les deux composés mais elle l'est encore plus pour Rb_2ZnCl_4 ($\Delta H = 2.77$ J/mole) que pour K_2ZnCl_4 ($\Delta H = 10.75$ J/mole).

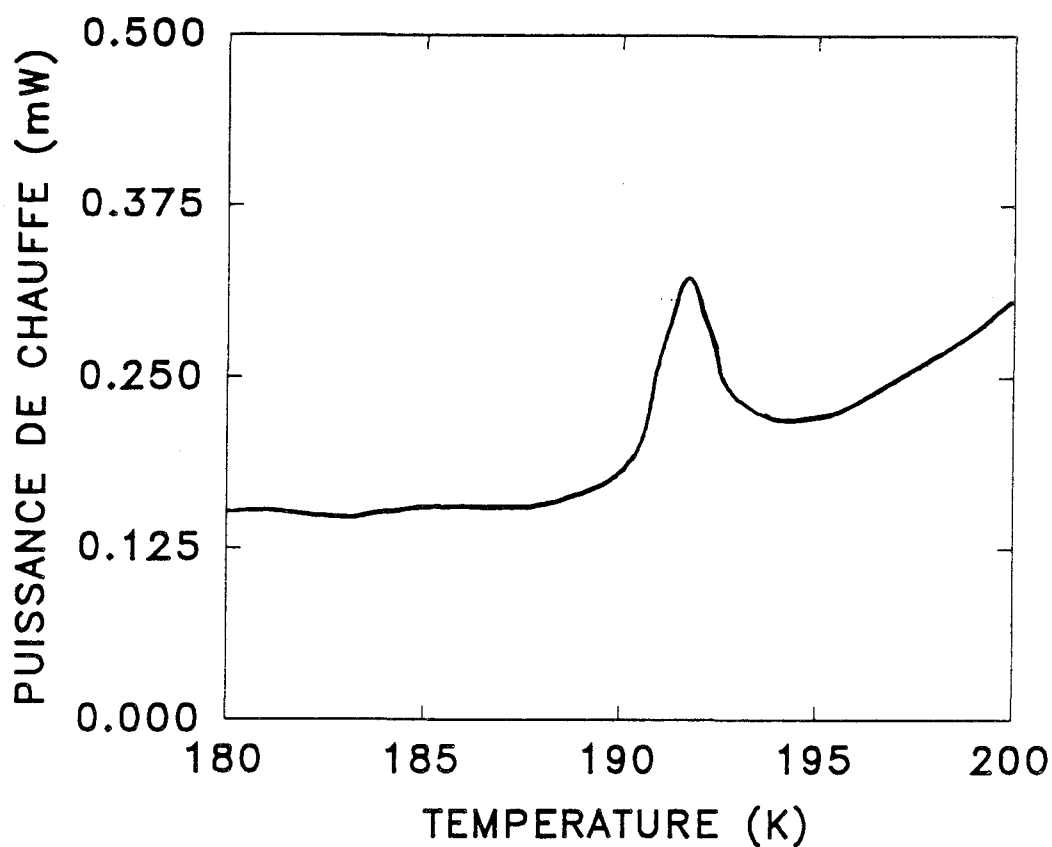


Fig. VI-11 : Thermogramme de Rb_2ZnCl_4 obtenu en augmentant la température à une vitesse de 20 K/mn.

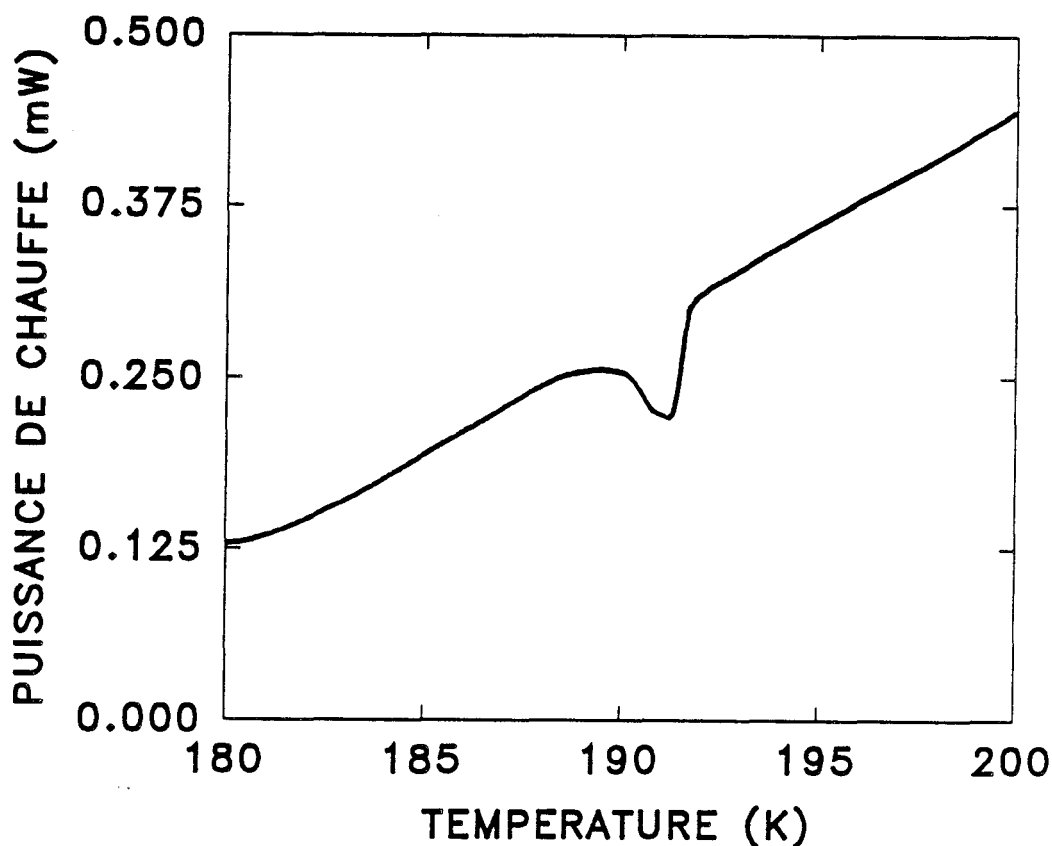


Fig. VI-12 : Thermogramme de Rb_2ZnCl_4 obtenu en abaissant la température à une vitesse de 20 K/mn

Des thermogrammes, enregistrés en abaissant la température dans K_2ZnCl_4 pour différentes vitesses : 20 K/mn, 40 K/mn et 60 K/mn (Figs. VI-13), montrent qu'au plus la vitesse de refroidissement est grande, au moins le pic caractéristique de la transition de phase Incommensurable - Commensurable est observable. Lorsque ces expériences sont réalisées par réchauffement, on n'observe pas de transition franche. Par contre, pour Rb_2ZnCl_4 , que l'on augmente ou que l'on abaisse la température à différentes vitesses, la transition de phase Incommensurable - Commensurable est toujours observée.

Ainsi, bien que la séquence de transition de phase Normale - Incommensurable - Commensurable soit la même dans les deux composés, les transitions de phase semblent se manifester différemment suivant les traitements thermiques appliqués.

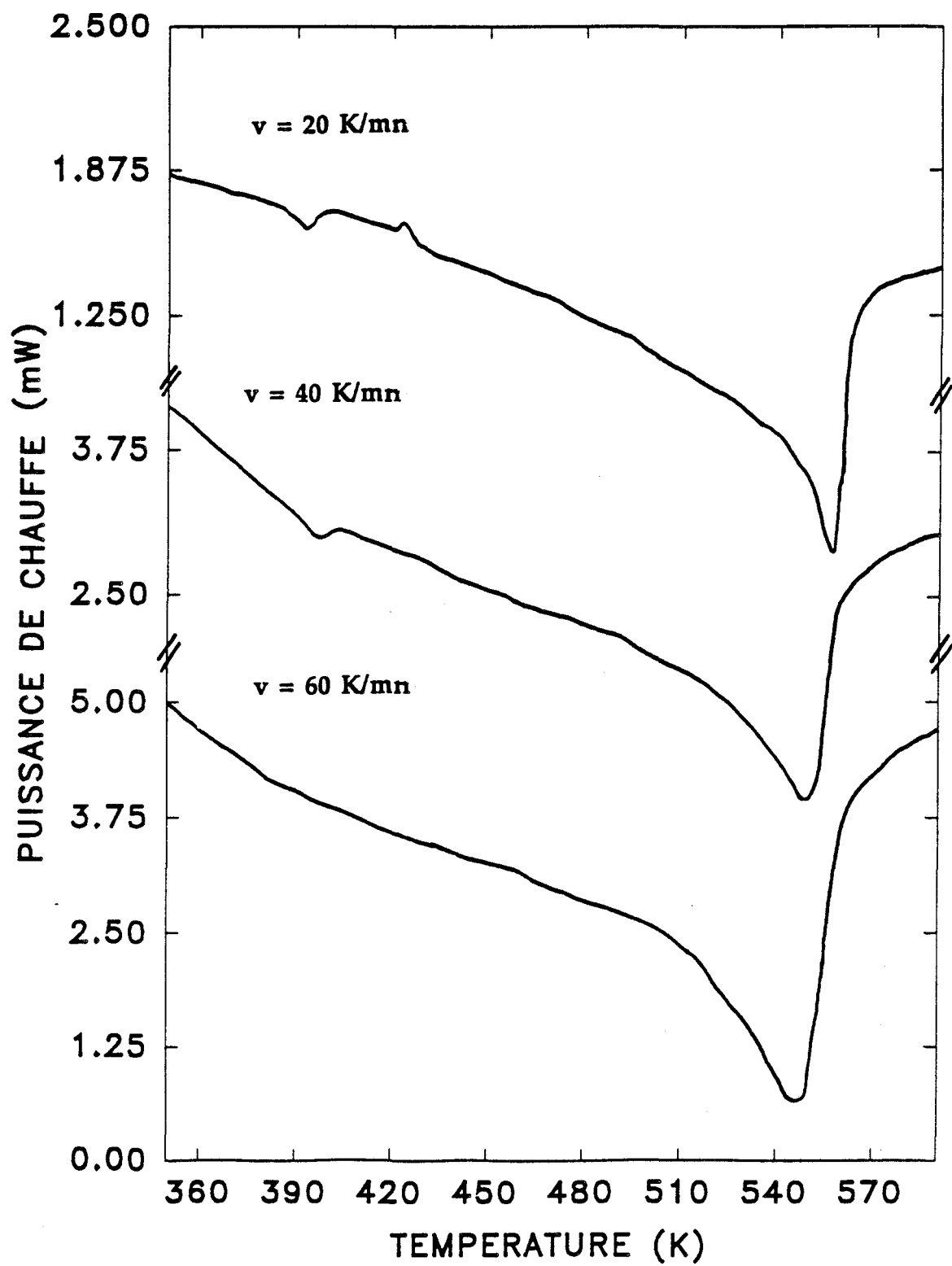
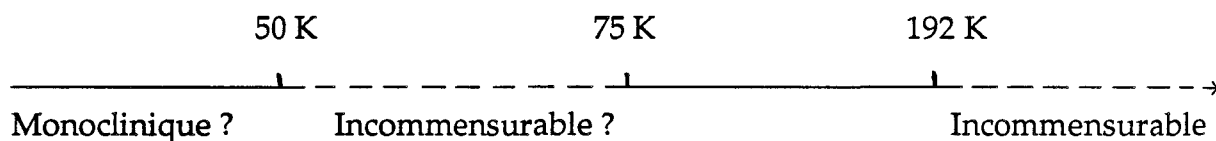


Fig. VI-13 : Thermogrammes de K_2ZnCl_4 obtenus en abaissant la température à différentes vitesses

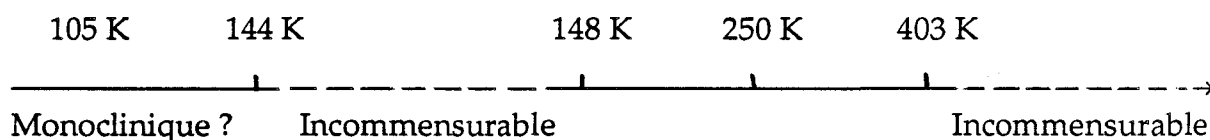
VI - 3 - Etude comparative de la séquence de transitions de phase basse température ($T < T_L$)

Nous allons rappeler, ci-dessous, les séquences de transitions de phase basse température obtenues pour les deux composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 .

Rb_2ZnCl_4



K_2ZnCl_4



Les expériences de diffusion Raman mettent en évidence des phénomènes de même nature à basse température, c'est à dire une évolution des tétraèdres vers une configuration stable.

Le résultat le plus marquant de cette étude comparative sur les deux composés réside dans l'apparition de modes d'allongement supplémentaires dans la phase ferroélectrique vers 250 K pour K_2ZnCl_4 et vers 75 K pour Rb_2ZnCl_4 .

Dans K_2ZnCl_4 , cette observation traduit certainement une modification très lente de la modulation qui s'achèverait à 148 K, température à laquelle apparaît une nouvelle phase incommensurable [15]. Cette hypothèse est confirmée par les expériences d'A.E.D., dans la mesure où un phénomène diffus, fortement dépendant de la vitesse de réchauffement, est observé et coexiste avec le pic qui caractérise la

transition de phase du premier ordre observée à 144 K (fin de la phase incommensurable lorsqu'on abaisse la température). Cet effet caractérise l'évolution de la modulation et peut être interprété comme un phénomène de nucléation croissance d'une nouvelle phase incommensurable, certainement plus lent que celui observé dans Rb_2ZnCl_4 entre 75 K et 50 K.

Cette différence peut résulter d'une configuration d'arrangement des tétraèdres plus stable à 300 K dans la phase d'ancrage de K_2ZnCl_4 que dans la phase incommensurable très proche de T_I de Rb_2ZnCl_4 . Le fait que la croissance de composés de nature très voisine s'effectue dans deux phases différentes aurait pour conséquence d'engendrer deux séquences de transitions de phase différentes. K_2ZnCl_4 cristallise dans la phase de surstructure, caractérisée par une modulation de grande amplitude et une période ancrée au réseau de base. Par contre, Rb_2ZnCl_4 cristallise dans la phase incommensurable en limite de phase normale. La modulation est alors de très faible amplitude et de périodicité incommensurable par rapport au réseau de base. Ainsi, la transformation correspondant à l'arrangement des tétraèdres est beaucoup plus étalée dans K_2ZnCl_4 car elle est d'une part, plus importante et d'autre part, plus difficile.

Un autre phénomène joue également un rôle important : l'interaction de l'onde de modulation avec les défauts. Celle-ci s'établit lors de la croissance de l'échantillon et confère à celui-ci un effet mémoire. De plus, il semble logique que l'interaction modulation-défauts dépende de la stabilité de la phase dans laquelle l'échantillon cristallise. De ce fait, celle-ci serait plus marquée pour K_2ZnCl_4 dont la croissance s'effectue dans la phase commensurable stable, que pour Rb_2ZnCl_4 qui croît dans la phase incommensurable, très près de T_I . Ce phénomène peut-être à l'origine des différences observées dans les deux composés, à la fois au niveau du nombre de phases mais également au niveau de la nature des transitions de phase.

Références bibliographiques

- 1- H.Z. CUMMINS : Physics Reports, **185**, 323 (1990).
- 2- K. ITOH, A. HINASADA, H. MATSUNAGA, E. NAKAMURA : J. Phys. Soc. Japan, **52**, 664 (1983).
- 3- K. GESI, M. IIZUMI : J. Phys. Soc. Japan, **53**, 4271 (1984).
- 4- M. QUILICHINI, P. BERNEDE, J. LEFEBVRE, P. SCHWEISS : J. Phys. : Condens. matter, **2**, 4543 (1990).
- 5- A. HEDOUX, D. GREBILLE, J. JAUD, G. GODEFROY : Acta Cryst., **B45**, 370 (1989).
- 6- A. HEDOUX, Y. GUINET, J. LEFEBVRE, D. GREBILLE : Ferroelectrics, **125**, 99 (1992).
- 7- A. HEDOUX : Thèse d'Habilitation à diriger les recherches, Lille (1993).
- 8- K. NOMOTO, T. ATAKE, B.K. CHAUDHURI, H. CHIMARA : J. Phys. Soc. Japan, **52**, 3475 (1983).
- 9- Y. ISHIBASHI : "Incommensurate Phases in Dielectrics", **2**, 57, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North-Holland, 1986).
- 10- T. JANSSEN, J.A. TJON : Phys. Rev. B, **25**, 3767 (1982).
- 11- T. JANSSEN, J.A. TJON : J. Phys. C. : Solid State Phys., **16**, 4789 (1983).
- 12- T. JANSSEN, A. JANNER : Advances in Physics, **36**, 579 (1987).
- 13- T. JANSSEN, J.A. TJON : Phys. Rev. B, **24**, 2245 (1981).
- 14- K. HAMANO : "Incommensurate Phases in Dielectrics", **1**, 365, Eds. R. Blinc - A.P. Levanyuk (North-Holland, 1986).
- 15- K. GESI : J. Phys. Soc. Japan, **59**, 416 (1990).

Chapitre VII

Chapitre VII : Interprétation microscopique

VII - 1 - Introduction

VII - 2 - Les effets de volume

VIII-2-1 - Le modèle

VII-2-2 - Interprétation de la présence d'une phase incommensurable dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4

VII-2-3 - Interprétation du désordre dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4

VII - 3 - Mécanisme microscopique des transitions de phase dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4

VII - 4 - Généralisation du modèle aux composés A_2BX_4

VII - 5 - Conclusion

Références Bibliographiques

VII - 1 - Introduction

L'objectif de ce chapitre est de discuter, au niveau microscopique des interactions entre ions, de l'origine des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 . Plus précisément, les questions auxquelles nous désirons répondre à l'issue des expériences de diffusion Raman peuvent ainsi se formuler :

- 1) A quelle cause fondamentale faut-il attribuer l'existence des instabilités qui entraînent la succession des transitions de phase observées ?
- 2) Quelle est la corrélation entre les interactions microscopiques et les propriétés rencontrées à l'échelle macroscopique ?
- 3) Par quel mécanisme se produisent les déplacements d'ions qui provoquent les changements de phase et pourquoi ?
- 4) Dans un ordre d'idée plus général, peut-on étendre l'interprétation des phénomènes observés dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 aux autres composés de la même famille ?

La phase normale est la phase de référence utilisée pour étudier la dynamique de ces composés. Pour l'instant, la structure de la phase normale de K_2ZnCl_4 n'a pas été déterminée, sans doute parce que, se situant dans un domaine de température relativement élevé, elle se prête moins facilement que pour d'autres composés à une analyse par rayons X. Cependant, compte tenu de la similitude existant entre les propriétés de K_2ZnCl_4 et de Rb_2ZnCl_4 , il est logique de penser que les structures des phases correspondantes de ces composés doivent être analogues.

VII - 2 - Les effets de volume

La réponse aux deux premières questions posées au début de ce chapitre consistera à attribuer les propriétés dynamiques observées dans K_2ZnCl_4 et

Rb₂ZnCl₄ à l'importance des interactions stériques résultant des volumes relatifs des groupements tétraédriques et des atomes alcalins. Nous reprenons là une idée antérieurement suggérée par Nakayama *et al* [1] et tout récemment appliquée par Etxebarria, Perez-Mato et leurs divers collaborateurs [2-6] à la détermination de potentiels modèles paramétrés destinés à l'étude de la dynamique de réseau d'un grand nombre de cristaux de la famille des A₂BX₄ dont K₂ZnCl₄ et Rb₂ZnCl₄. Les paramètres de leurs potentiels sont déterminés par ajustement moindres carrés des données expérimentales de la structure d'équilibre statique. Ceci limite par conséquent leurs études aux composés pour lesquels cette structure est connue. Dans le but d'éviter cette restriction, nous avons choisi d'aborder le problème de façon plus "a priori" en étudiant les effets de volume à partir des valeurs des rayons "effectifs" des ions telles qu'elles ont été déterminées par l'étude comparative des longueurs des liaisons interatomiques dans les molécules [7]. Nous allons voir que notre modèle, quoique élémentaire, est pourtant qualitativement suffisant pour dégager les tendances générales qui expliquent bon nombre des données expérimentales sur les composés A₂BX₄.

VII - 2 - 1 - Le modèle

Ce modèle consiste à représenter un cristal A₂BX₄ comme un sous réseau d'atomes A dans lequel viennent s'inclure les tétraèdres BX₄.

Considérons donc d'abord un arrangement idéal fictif d'atomes alcalins A sphériques tous identiques, de rayon r_A, empilés en réseau hexagonal compact. Entre les atomes se trouvent des interstices dont le volume est d'autant plus grand que l'alcalin A est plus volumineux, donc que son numéro atomique est plus élevé.

Considérons maintenant l'inclusion des groupements BX₄ dans ce réseau alcalin. La taille de ces groupements sera caractérisée par un "rayon tétraédrique" r_T que nous prendrons égal à la somme des rayons ioniques r_B + r_X. Comme ils sont plus volumineux que les interstices du réseau des alcalins où ils doivent se placer, les groupements BX₄ écartent les ions A⁺ et subissent de ce fait un effet de "blocage" orientationnel d'autant plus important que les tétraèdres sont gros et les interstices du réseau alcalin originel (donc le rayon des ions A⁺ eux-mêmes) petits.

Pour quantifier ce blocage des tétraèdres dans le sous-réseau des alcalins, nous introduisons le paramètre $\eta = \frac{r_T}{r_A}$. D'après les commentaires qui précèdent, au plus η sera grand, au plus les tétraèdres BX₄ seront à l'étroit dans la cage des

ions alcalins et au plus l'effet de blocage auquel ils sont soumis sera important. Ainsi, le fait que le rapport η soit plus grand dans K_2ZnCl_4 (1.59) que dans Rb_2ZnCl_4 (1.45) indique que les tétraèdres $ZnCl_4$ ont plus de difficulté à s'introduire dans le réseau des potassium que dans celui des rubidium, et, en conséquence, y sont plus bloqués. Pour fixer les idées, précisons que les valeurs de η pour K_2ZnCl_4 (1.59) et Rb_2ZnCl_4 (1.45) sont des valeurs qu'on doit considérer comme élevées. A titre de comparaison, les valeurs de η dans K_2SeO_4 et K_2SO_4 sont nettement plus petites (1.09 et 0.99 respectivement) : pris dans un réseau alcalin donné, les tétraèdres oxygénés BO_4 sont plus petits, donc plus libres de leurs mouvements, que les tétraèdres halogénés BX_4 .

VII - 2 - 2 - Interprétation de la présence d'une phase incommensurable dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 .

Les effets de volume semblent être une cause directe de la présence d'une phase de nature incommensurable dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 . En effet, si, comme dans le modèle EXAFII décrit au chapitre I, on considère la phase incommensurable comme une succession continue de phases transitionnelles entre les phases normale et incommensurable, il semble logique de penser que la transformation se fera d'autant moins facilement dans un composé que les tétraèdres y seront moins libres.

Une manifestation macroscopique de l'effet de blocage des tétraèdres est l'étendue du domaine de température correspondant à la phase incommensurable : au plus les tétraèdres seront gênés, au plus la structure résistera à la déformation et au plus la phase incommensurable couvrira une large gamme de température. De ce point de vue, ce modèle s'accorde bien avec les déterminations expérimentales : la phase incommensurable est plus étendue dans K_2ZnCl_4 ($T_I - T_L = 150$ K) que dans Rb_2ZnCl_4 ($T_I - T_L = 111$ K) [8]. De même, dans K_2SeO_4 où le rapport η est plus petit, donc les rotations des tétraèdres sont moins gênées, la plage $T_I - T_L$ n'est que de 37 K [9]. Elle est même nulle dans K_2SO_4 [10] où les tétraèdres sont encore moins volumineux (il n'y a pas de phase incommensurable dans ce composé).

L'observation d'un pseudo-phason de fréquence non nulle dans la phase incommensurable de K_2ZnCl_4 jusqu'à 50 K au-dessus de la température de transition de phase Incommensurable - Commensurable (T_L) peut être

considérée comme une autre manifestation macroscopique de l'effet de blocage des tétraèdres. En effet, l'existence du pseudo-phason dans la phase incommensurable est due à l'existence d'un ordre ferroélectrique local par l'intermédiaire des discommensurations (chap. V). Dans K_2ZnCl_4 , où le rapport η est particulièrement élevé, les discommensurations auront tendance à ne se résorber que lentement en fonction de la température au-dessus de T_L . Le pseudo-phason subsiste ainsi jusqu'à des températures nettement supérieures à T_L alors qu'il devrait disparaître à T_L .

La troisième manifestation macroscopique de l'influence du blocage des tétraèdres sur la transition de phase concerne la température à laquelle survient cette transition. D'un point de vue purement qualitatif, on peut relier la valeur de cette température aux effets de volume de la manière suivante. En partant de la phase commensurable et en augmentant la température, le processus qui permet de déplacer les ions pour amener le cristal dans la phase normale nécessite une énergie de vibration pour les tétraèdres d'autant plus importante que ceux-ci sont fortement bloqués dans le réseau des alcalins. Conformément à ce point de vue, il s'ensuit que la transition de phase Normale - Incommensurable doit avoir lieu à plus basse température dans Rb_2ZnCl_4 (où $T_I = 192$ K) que dans K_2ZnCl_4 (où $T_I = 553$ K).

VII - 2 - 3 - Interprétation du désordre dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4

Le modèle présenté au paragraphe VII-2-1 de ce chapitre et la représentation phénoménologique d'Aubry [11], décrite au chapitre I, permettent également de donner une justification qualitative du désordre observé dans les phases normales de K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 lors de l'analyse de nos spectres Raman (chaps. IV et V). Ce désordre consiste en un désordre orientationnel des tétraèdres. Il provient du fait que les positions d'équilibre stables des ions chlore $Cl_{(1)}$ et $Cl_{(2)}$ des groupements $ZnCl_4$ ne se trouvent pas dans le plan miroir de la structure $Pm\bar{c}n$, mais sont situées hors du plan. Pour l'une des deux positions d'équilibre, $Cl_{(1)}$ sera au-dessus du plan et $Cl_{(2)}$ en dessous et l'on aura la configuration inverse pour l'autre position d'équilibre. C'est l'occupation aléatoire de ces positions qui est à l'origine du désordre.

Dans la représentation du modèle à double puits d'Aubry (Fig. VII-1), ces deux configurations correspondent aux deux positions d'équilibre caractérisées par les abscisses $-a$ et $+a$. La position moyenne des atomes de chlore $\text{Cl}_{(1)}$ et $\text{Cl}_{(2)}$ dans le plan miroir est donc une position instable.

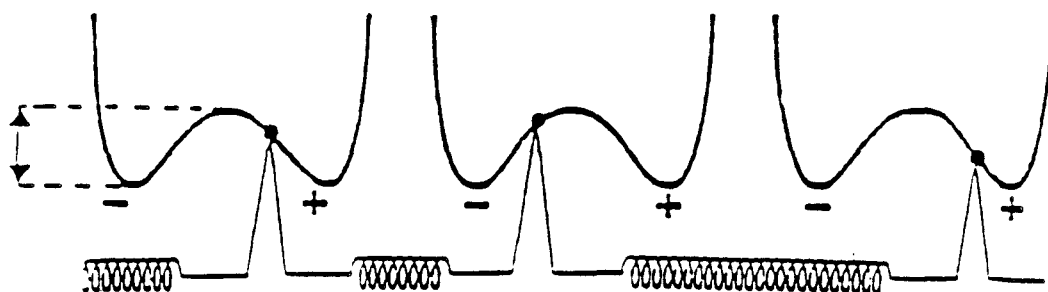


Fig. VII-1 : Potentiel à double puits et interactions entre atomes premiers voisins

L'énergie de couplage inter-maillages, notée Ca^2 dans la représentation d'Aubry, est égale à la différence d'énergie potentielle entre la configuration où tous les tétraèdres d'une maille auraient la même position d'équilibre et la configuration où l'un des tétraèdres de la maille aurait l'autre position d'équilibre, les autres tétraèdres gardant la position d'équilibre initiale. Comme il s'agit d'une interaction inter-maillages, dans des configurations pré-définies, cette énergie de couplage Ca^2 n'est pas directement liée aux effets de blocage de notre modèle. Par contre, le paramètre E_0 du modèle d'Aubry, qui est la hauteur de la barrière de potentiel qu'un tétraèdre doit franchir pour passer d'une orientation d'équilibre stable à l'autre, est un paramètre qui dépend des effets de blocage. Au plus le blocage sera important au moins le saut d'une position d'équilibre à l'autre sera facile, et par suite, au plus la barrière de potentiel E_0 sera élevée. Dans ce cas, le temps de résidence du tétraèdre dans l'une de ses positions d'équilibre sera long par rapport à la période de la libration : il s'agit, alors, d'un désordre statique.

Cette façon de voir est confortée par la comparaison entre deux simulations de dynamique moléculaire effectuées récemment par Lu et Hardy sur Rb_2ZnCl_4 [12] et sur K_2SeO_4 [13, 14] respectivement. En simulant la relaxation d'une super maille ($2\vec{a} \times \vec{b} \times 3\vec{c}$) de chacun de ces composés, ces auteurs peuvent étudier la façon dont évolue la position des ions X^- et

déterminer le temps nécessaire pour atteindre la symétrie moyenne Pmcn. Alors que dans K_2SeO_4 , la symétrie Pmcn est pratiquement atteinte en 2 ps, ils trouvent qu'elle ne s'établit qu'asymptotiquement au bout de 100 ps dans Rb_2ZnCl_4 . Ceci montre que, bien que le mécanisme du désordre soit le même, les transitions de phase entre deux orientations d'équilibre stable impliquent des échelles de temps beaucoup plus longues dans Rb_2ZnCl_4 , où les tétraèdres sont fortement bloqués, que dans K_2SeO_4 où ils sont relativement plus libres, conformément aux valeurs de η données ci-dessus (paragraphe VII-2-1).

Nous avons vu, de manière qualitative, que les valeurs relatives de la température de transition de phase dans les composés A_2BX_4 peuvent être reliées à l'importance des effets de volume. Nous allons montrer, maintenant, que ces derniers peuvent également expliquer la nature des transitions de phase. Les températures des transitions de phase peuvent être déduites du modèle de Aubry [11] dans les deux cas limites suivant : T_{O-D} (température de transition pour une transition de phase ordre - désordre) et T_d (température de transition de phase pour une transition displacive).

On a d'après le chapitre I :

$$T_{O-D} \cong 0.844 Ca^2/k_B \quad (E_o \gg Ca^2).$$

$$T_d \cong 0.4 \sqrt{Ca^2 E_o} /k_B \quad (E_o \ll Ca^2).$$

Puisque le modèle d'Aubry ne prévoit pas le cas des phases incommensurables intermédiaires, nous allons comparer ces valeurs théoriques à la valeur expérimentale moyenne $1/2(T_I + T_L)$. Le calcul de T_{O-D} et T_d nécessite la connaissance de Ca^2 et E_o , deux quantités définies phénoménologiquement mais dont nous avons précisé le sens physique adapté à notre problème au début de ce paragraphe. En adoptant pour ces grandeurs des valeurs déterminées par Etxebarria *et al* [4] à partir des paramètres ajustés sur la structure cristalline expérimentalement observée, on peut dresser la table VII-1. Cette table montre que la température expérimentale moyenne est plus proche de la température de transition de phase ordre - désordre théorique pour K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , ce qui est en accord avec nos observations de spectrométrie Raman qui indiquaient un fort désordre dans leur phase normale. Par contre, elle est plus proche de la

température de transition de phase displacive théorique pour K_2SeO_4 , ce qui confirme le mécanisme de transition par condensation d'un mode mou observé dans ce composé par Iizumi *et al* [15], bien que dans ce cas, la condition $E_0 \ll Ca^2$ ne soit pas réalisée et qu'une composante ordre-désordre subsiste.

	K_2ZnCl_4	Rb_2ZnCl_4	K_2SeO_4
E_0 (meV)	348	83	27
Ca^2 (meV)	58	25	17
E_0/Ca^2	6.0	3.3	1.6
T_{O-D} (K)	568	245	166
T_d (K)	659	211	99
$\frac{1}{2} (T_I + T_L)$	478	248	111
$\eta = \frac{r_T}{r_A}$	1.59	1.45	1.09

Table VII-1 : Rapport E_0/Ca^2 et comparaison des valeurs des températures théoriques T_{O-D} et T_d avec la valeur expérimentale (données théoriques E_0 et Ca^2 tirées de la réf. [4]).

Enfin, l'autre enseignement important de la table VII-1 est la corrélation qui existe entre les valeurs du rapport E_0/Ca^2 , dont la grandeur est en rapport avec le caractère ordre - désordre ou displacif de la transition, et la valeur du rapport des rayons η . Quand η grandit, donc quand le blocage augmente, le rapport E_0/Ca^2 grandit également car la barrière de potentiel augmente sans que soit sensiblement affecté le couplage inter-mailles. Le caractère désordonné de la phase normale augmente en même temps que η et E_0/Ca^2 . Remarquons d'ailleurs que, même pour K_2SeO_4 , le rapport E_0/Ca^2 est supérieur à un, semblant indiquer que, dans tous ces composés, le caractère ordre - désordre est, à des degrés divers, le caractère dominant de la transition et que par conséquent leur phase normale est toujours plus ou moins désordonnée.

Cette corrélation entre E_0/Ca^2 et η confirme l'intérêt de notre modèle qui explique, grâce aux effets de volume, l'instabilité responsable d'une phase incommensurable dans les cristaux A_2BX_4 et le désordre dans leur phase

normale. Une généralisation de ce point de vue à certains composés A_2BX_4 sera étudiée plus en détail au paragraphe VII-4. Auparavant, nous allons répondre à la troisième des questions que nous avons posées au début de ce chapitre et qui est relative au mécanisme microscopique de la transition de phase.

VII - 3 - Mécanisme microscopique des transitions de phase dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 .

Au paragraphe précédent, nous avons montré que les séquences de transitions de phase Normale - Incommensurable - Commensurable observées dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 étaient une conséquence du blocage des tétraèdres dans le sous-réseau des ions alcalins. C'est ce que nous avons appelé les effets de volume. Il reste à étudier les conséquences à l'échelle microscopique de ce modèle, c'est à dire à décrire les déplacements des ions K^+ (ou Rb^+) et des groupements $ZnCl_4^{2-}$ associés aux transitions. Ceci correspond à la troisième des questions posées au début de ce chapitre. Dès lors que nous connaissons la raison de l'existence de transitions de phase, il devient intéressant de savoir comment celles-ci se produisent. La réponse que nous donnons est largement inspirée du concept de "symétrie latente hexagonale" introduit par Katkanant *et al* [16].

D'un point de vue cristallographique, les structures des phases successives de tous les cristaux A_2BX_4 sont dérivées de la structure hexagonale parente dont le groupe d'espace est $P6_3/mmc$ (\mathcal{D}_{6h}^4). Cette phase haute température n'existe pas dans certains composés A_2BX_4 car parfois ceux-ci passent directement de la phase normale à la phase liquide ou encore ils se décomposent avant d'atteindre cette phase. Elle n'a, en fait, été observée que pour peu d'entre eux, et en particulier dans K_2SeO_4 [10]. Cette phase correspond au minimum de l'énergie pour les très hautes températures ; elle est, à ce titre, la phase de référence du cristal car elle est la plus symétrique.

Le concept de symétrie latente hexagonale est mis en évidence à la figure VII-2 qui présente la projection dans la section $(2\vec{a}, \vec{b})$ de la structure de la phase normale de Rb_2ZnCl_4 . Sur cette figure, sont reliées par des pointillés les projections de six atomes de zinc qui forment un hexagone quasiment régulier. En fait, les trois atomes de zinc, notés B, F et D sur la figure VII-2 sont à la côte $\sim \vec{c}/4$ et les trois autres atomes A, E et C sont à la côte $\sim 3\vec{c}/4$. Chacun de ces deux groupes d'atomes forme un triangle qui devient équilatéral si $b = a\sqrt{3}$.

De la même façon, l'hexagone formé par les six atomes de zinc devient régulier si la coordonnée réduite du zinc $y(\text{Zn}) = 5/12 \cong 0.4167$. Dans ce cas, on a alors un axe d'ordre six hélicoïdal suivant \vec{c} et c'est pour cette raison que l'axe \vec{c} est parfois appelé axe pseudo-hexagonal. Expérimentalement, on trouve $a = 7.285 \text{ \AA}$, $b = 12.730 \text{ \AA}$, soit $b/a = 1.75$ et $y(\text{Zn}) = 0.4217$, qui sont des valeurs proches des valeurs théoriques. Ceci montre que la structure de la phase normale de Rb_2ZnCl_4 ne subit que de faibles distorsions par rapport à la phase hexagonale de référence.

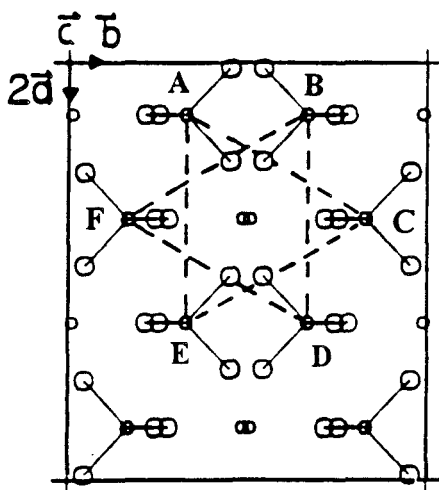


Fig. VII-2 : Projection dans la section $(2\vec{a}, \vec{b})$ de la structure de la phase normale de Rb_2ZnCl_4 (d'après Katkanant et al [16]).

Nous avons donc deux rangées de tétraèdres ZnCl_4 , disposés en triangle, décalés l'un par rapport à l'autre de 180° autour de l'axe \vec{c} et séparé de $c/2$ comme indiqué sur la figure VII-2. A l'intérieur de chaque rangée, les côtes des atomes de zinc, B et F par exemple, sont différentes de $c/7$. On peut également caractériser la disposition des tétraèdres ZnCl_4 par une hélice dont le pas est égal à $3c$. Avec la symétrie pseudo-hexagonale, on passe d'un tétraèdre à l'autre par un glissement de $c/2 \pm (\cong c/7)$. Nous pouvons conclure que le passage de la phase hexagonale vers la phase normale orthorhombique se fait par des rotations corrélées entre les triangles adjacents. Ces mouvements entraînent une très faible variation d'énergie dans la mesure où les déplacements des atomes représentent une très faible variation de la distance entre tétraèdres premiers voisins. Cette situation est alors très favorable à l'établissement d'une phase incommensurable.

En plus de ces deux mouvements, il existe d'autres déplacements, perpendiculairement à l'axe \vec{c} , des ions Rb^{2+} et des tétraèdres ZnCl_4 qui permettent de compenser le surplus d'énergie dû aux rotations des tétraèdres. Ces déplacements doivent être périodiques par rapport à l'hélice des ions ZnCl_4^{2-} , ce qui implique un triplement de la maille suivant \vec{c} : c'est justement ce qui est observé dans la phase commensurable.

Nous nous contenterons ici de cette description qualitative de la transition de phase. Une explication plus quantitative nécessite d'explicitier analytiquement les interactions évoquées ci-dessus comme l'on fait Janssen [17, 18] et Hogervost [19]. Celui-ci, en particulier, a montré que trois types d'interaction sont nécessaires pour expliquer, par la frustration qu'engendre sous certaines conditions leur compétition, l'existence des phases incommensurables dans ces composés et la réalisation de leur ancrage à basse température.

En guise de conclusion à ce paragraphe, nous pouvons remarquer qu'en ayant introduit le concept de symétrie latente, Katkanant *et al* [16] l'avaient considéré non pas comme un simple mécanisme de transition mais bien comme la raison fondamentale de l'instabilité menant aux transitions de phase observées. La discussion précédente nous a amenés à les présenter plus comme la conséquence de ces instabilités que comme leur cause. Comme nous l'avons vu, leur véritable cause se trouve en fait dans les effets de volume. Par le blocage des tétraèdres qu'ils provoquent, ce sont ces effets qui déclenchent les processus des transitions de phase, aussi bien dans K_2ZnCl_4 et dans Rb_2ZnCl_4 que dans K_2SeO_4 et probablement dans les autres composés de la famille des A_2BX_4 présentant une phase incommensurable. Pour montrer la validité de notre modèle des effets de volume, nous consacrons maintenant le dernier paragraphe de ce chapitre à son application aux composés de la famille des A_2BX_4 .

VII - 4 - Généralisation du modèle aux composés A_2BX_4

L'objectif de ce paragraphe est de fournir des éléments de réponse à la quatrième et dernière question que nous avons posée en début de ce chapitre, à savoir : le modèle des effets de volume que nous avons élaboré est-il assez cohérent pour rendre compte d'une manière suffisamment systématique des observations expérimentales concernant les transitions de phase dans les composés A_2BX_4 ? Pour cela, nous allons le tester sur une classe particulière de

cette famille, celle où A est un ion alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+), X, un ion halogène (F^- , Cl^- , Br^- ou I^-) et B, un ion de la colonne du zinc (Zn, Cd, ou Hg) ou bien du cobalt. Cette classe contient la plupart des composés A_2BX_4 présentant une phase modulée incommensurable. Parmi ceux qui ont une phase incommensurable et qui ne sont pas contenus dans cette classe, figurent K_2SeO_4 , cristal type de la série, et les TMA - MCl_4 . Conformément à la méthode que nous avons développée au paragraphe VII-2-1, nous avons donc calculé la valeur du rapport $\eta = r_T/r_A$ pour chacun des composés définis ci-dessus. Les valeurs trouvées couvrent le domaine $1.06 < \eta < 3.51$. Les résultats détaillés sont donnés dans la table VII-2.

X^-	Γ_{X^-} (pm)	Γ_T (pm)	Li^+ (90 pm)	Na^+ (116 pm)	K^+ (152 pm)	Rb^+ (166 pm)	Cs^+ (181 pm)
F	119	CoF_4 191	2.12	1.65	1.26	1.15	1.06
		ZnF_4 193	2.14	1.66	1.27	1.16	1.07
		CdF_4 211	2.34	1.82	1.39	1.27	1.17
		HgF_4 229	2.54	1.97	1.51	1.38	1.26
Cl^-	167	CoCl_4 239	2.66	2.06	<u>1.57</u> (558/454)	<u>1.44</u> (292/192)	1.32
		ZnCl_4 241	2.68	2.08	<u>1.59</u> (553/403)	<u>1.45</u> (302/192)	1.33
		ZnCl_4 259	2.88	2.23	1.70	1.56	1.43
		HgCl_4 277	3.08	2.39	1.82	1.67	<u>1.53</u> (220/196)
Br^-	182	CoBr_4 254	2.82	2.19	<u>1.67</u> (555/473)	<u>1.53</u> (333/192)	1.40
		ZnBr_4 256	2.85	2.21	<u>1.68</u> (561/473)	<u>1.54</u> (347/200)	1.41
		CdBr_4 274	3.04	2.36	1.80	1.65	<u>1.51</u> (252/237)
		HgBr_4 292	3.24	2.52	1.92	1.76	<u>1.61</u> (245/232)
I^-	206	CoI_4 278	3.09	2.40	1.82	1.68	1.54
		ZnI_4 278	3.11	2.41	1.84	1.69	<u>1.55</u> (119/108)
		CdI_4 298	3.31	2.57	1.96	1.79	<u>1.64</u> (330/259)
		HgI_4 316	3.51	2.72	2.08	1.90	1.75

Table VII-2 : Valeur du rapport $\eta = r_T/r_A$ pour les tétrahalogénates alcalins A_2BX_4 avec $B = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$. Les rayons ioniques utilisés sont ceux de la référence [7]. Les valeurs en caractères gras soulignés sont relatives aux composés dans lesquels une phase incommensurable a été identifiée [20-32]. Dans ce cas, les valeurs de T_I et T_L sont données entre parenthèses. Les valeurs en italiques sont relatives aux composés dont l'existence est connue mais dans lesquels aucune phase incommensurable n'a été ou n'a pas encore pu être observée (Fig. VII-1).

Dans cette table, les cristaux pour lesquels nous avons pu trouver, dans la littérature, des données expérimentales relatives à leur séquence de transitions de phase, apparaissent soit en caractère gras souligné (avec entre parenthèses les valeurs de T_I et T_L) pour ceux d'entre eux où une modulation incommensurable a été décelée [20-32], soit en italiques pour ceux où ce type de modulation n'a pas été trouvé [33-38].

L'analyse de cette table confirme la généralité de notre modèle pour la classe de composés considérée. On remarque, en particulier, que les composés qui présentent une phase incommensurable correspondent tous à des valeurs du paramètre η comprises dans un étroit domaine allant de $\eta_{\min} = 1.44$ à $\eta_{\max} = 1.68$ c'est à dire moins de 10 % de tout l'éventail des valeurs de η calculées. Cette constatation semble constituer une preuve significative de la validité de notre modèle des effets de volume pour expliquer la séquence des transitions de phase des composés A_2BX_4 .

Une autre constatation renforce encore notre confiance dans la validité de notre modèle : trois composés pour lesquels il a été clairement rapporté qu'une recherche de phase incommensurable s'était révélée négative (il s'agit de Cs_2CoCl_4 [33], Cs_2ZnCl_4 [34] et Cs_2ZnBr_4 [1, 37]) correspondent tous à des valeurs de η extérieures à ce domaine, mais seulement légèrement inférieures à η_{\min} . En accord avec notre modèle, ceci signifie que leurs tétraèdres sont plus libres de leurs mouvements que dans les cristaux présentant des phases incommensurables : ceci permet à leur phase normale d'être stable jusqu'aux basses températures, conformément aux résultats expérimentaux.

Étendant cette idée aux autres composés du groupe, on peut avancer que, sauf structure particulière et s'ils existent réellement sous une forme stable, les cristaux de tétramétallohalogénates d'alcalins pour lesquels η est inférieur à 1.44 ont toutes les chances d'avoir la même propriété, c'est à dire de conserver la structure $Pm\bar{c}n$, peut être même la structure hexagonale, jusqu'au zéro absolu.

Quant aux autres cristaux, ceux pour lesquels η est plus grand que 1.68, limite supérieure du domaine des cristaux à phases incommensurables, il est probable que bon nombre d'entre eux sont instables (impossibles à synthétiser) car les tétraèdres sont, dans ce cas, trop gros pour le sous-réseau des alcalins dans lequel ils devraient s'inclure. Pour ceux qui seraient stables, leurs tétraèdres

doivent être complètement bloqués dans le sous réseau alcalin et les températures de transition de phase T_I et T_L de leurs éventuelles séquences de transitions de phase Normale - Incommensurable - Commensurable doivent être très élevées, largement au-delà de 500 K. On peut même concevoir que la phase commensurable ferroélectrique existe jusqu'à la température de fusion du cristal (souvent de l'ordre de 800 à 1 000 K dans ces composés). D'autre part, l'étude que nous venons de faire concerne la séquence des phases normale, incommensurable et commensurable et ceci n'interdit pas l'existence d'autres phases, par exemple tricliniques ou monocliniques, en dessous de la phase commensurable, comme on en observe dans Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 .

La figure VII-3 a été réalisée dans le but d'explicitier graphiquement la partie la plus intéressante de la table VII-2. Les composés sont rangés dans l'ordre décroissant de leur rapport η pour chaque alcalin. Pour ceux dont on sait qu'ils présentent une phase incommensurable, on a tracé en traits horizontaux le domaine de température $T_I - T_L$. La figure VII-3 met bien en évidence la zone restreinte de η sur laquelle se trouvent réunis tous ces composés. Elle montre également que les quatre composés du potassium ont des séquences de phase situées à des températures nettement plus élevées (autour de 500 K) que les composés du rubidium et du césium (autour de 200 - 300 K).

L'intérêt principal de la figure VII-3 réside, avant tout, dans sa clarté synthétique qui permet la comparaison entre les composés dont la séquence de phase est connue expérimentalement et ceux où elle ne l'est pas encore. Elle permet, en particulier, d'identifier les composés dont la valeur de η se situe dans le domaine 1.44 - 1.68 ou dans son voisinage immédiat, ce qui en fait des candidats susceptibles de présenter une phase modulée incommensurable. Il faut, de plus, que ces composés soient stables et qu'ils puissent cristalliser.

De ce point de vue, le meilleur candidat susceptible de présenter une phase incommensurable est sans conteste le tétrachlorocadmiate de rubidium Rb_2CdCl_4 qui, avec $\eta = 1.56$, se situe exactement au milieu du domaine favorable à l'apparition d'une telle phase. Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune donnée expérimentale relative à ce composé. Il serait intéressant de chercher une méthode de cristallogénèse permettant de le fabriquer afin de pouvoir déterminer sa structure et sa séquence de phase. Cs_2CoI_4 , lui aussi, se trouve dans la zone favorable mais on sait qu'il se désagrège sous 779 K [38].

				200	400	600	T (K)
			Cs ₂ CoF ₄ Cs ₂ ZnF ₄				
		Rb ₂ CoF ₄ Rb ₂ ZnF ₄	Cs ₂ CdF ₄				
	K ₂ CoF ₄ K ₂ ZnF ₄	Rb ₂ CdF ₄	Cs ₂ HgF ₄	1.25			
			Cs ₂ CoCl ₄ Cs ₂ ZnCl ₄				
	K ₂ CdF ₄	Rb ₂ HgF ₄	Cs ₂ CoBr ₄ Cs ₂ ZnBr ₄				
		<u>Rb₂CoCl₄</u> <u>Rb₂ZnCl₄</u>	Cs ₂ CdCl ₄	-----			
	K ₂ HgF ₄		<u>Cs₂CdBr₄</u>	1.50			
		<u>Rb₂CoBr₄</u> <u>Rb₂ZnBr₄</u> Rb ₂ CdCl ₄	<u>Cs₂HgCl₄</u> Cs ₂ CoI ₄ <u>Cs₂ZnI₄</u>	-----			
	<u>K₂CoCl₄</u> <u>K₂ZnCl₄</u>		<u>Cs₂HgBr₄</u>	-----			
Na ₂ CoF ₄ Na ₂ ZnF ₄		Rb ₂ CdBr ₄ Rb ₂ HgCl ₄ Rb ₂ CoI ₄ Rb ₂ ZnI ₄	<u>Cs₂CdI₄</u>	-----			
	<u>K₂CoBr₄</u> <u>K₂ZnBr₄</u> K ₂ CdCl ₄			-----			
		Rb ₂ HgBr ₄	Cs ₂ HgI ₄	1.75			
Na ₂ CdF ₄	K ₂ CdBr ₄ K ₂ HgCl ₄ K ₂ CoI ₄ K ₂ ZnI ₄	Rb ₂ CdI ₄					
		Rb ₂ HgI ₄					
	K ₂ HgBr ₄						
Na ₂ HgF ₄	K ₂ CdI ₄			2.00			
Na ₂ CoCl ₄ Na ₂ ZnCl ₄	K ₂ HgI ₄						
Li ₂ CoF ₄ Li ₂ ZnF ₄							
				η			

Fig. VII-3 : Corrélation entre les valeurs du paramètre $\eta = r_T/r_A$ et le domaine de température couvert par la (première) phase incommensurable dans les tétrahalogénates alcalins A_2BX_4 avec $B = Co, Zn, Cd, Hg$ (Voir la légende de la Table VII-2 pour plus de détails)

Les mêmes remarques sur l'opportunité de rechercher une phase incommensurable s'appliquent à K_2HgF_4 ($\eta = 1.51$) et, avec moins de certitude, à deux autres tétrafluorures, Na_2CoF_4 ($\eta = 1.65$) et Na_2ZnF_4 ($\eta = 1.66$) qui seraient les seuls cristaux à base de sodium susceptibles de présenter une phase incommensurable. Nous pouvons également citer Rb_2CdBr_4 , Rb_2HgCl_4 et Cs_2CdCl_4 qui ont des valeurs de η proches de la borne supérieure. Cependant, ce dernier composé semble avoir une symétrie inhabituelle dans sa phase normale [35], ce qui rend peut-être plus problématique l'application de notre modèle dans ce cas.

VII - 5 - Conclusion

Dans notre modèle microscopique, exclusivement basé sur les effets de volume, les composés A_2BX_4 ne se distinguent les uns des autres que par la valeur de leur paramètre η , laquelle est fonction des rayons ioniques des atomes composant le cristal. En dépit de son extrême simplicité, nous avons vu, aux paragraphes précédents, que le modèle permet de donner une interprétation de l'existence ou non d'une phase incommensurable dans certains composés A_2BX_4 . Il présente également un certain intérêt prédictif qu'il s'agira toutefois de manier avec précaution. D'après notre étude, le modèle s'applique bien à la classe des "halogéno-métallates" alcalins mais des vérifications expérimentales de nos prédictions s'imposent. L'existence d'un domaine restreint de valeurs de η ($1.44 < \eta < 1.68$) favorisant l'apparition de phases incommensurables a clairement été mise en évidence mais uniquement pour cette classe particulière de composés. Pour les composés oxygénés A_2BO_4 , le domaine en question est situé plus bas, entre $\eta = 1.09$ (K_2SeO_4) et $\eta = 1.34$ (K_2WO_4), tandis que pour les TMA - MCl_4 , il est beaucoup plus élevé, aux alentours de $\eta = 2.80$.

Ceci montre bien que notre modèle est trop simplifié pour pouvoir espérer être quantitativement général. D'autres paramètres que les effets de volume doivent entrer en ligne de compte. Il s'agit, par exemple, des répartitions de densités électroniques à l'intérieur des tétraèdres. Selon Etxebarria *et al* [4], l'augmentation de la charge de l'ion B central semble avoir pour effet d'augmenter, à η donné, les températures de transition T_I et T_L . Dans notre modèle limité aux effets de volume, prendre en compte cet effet de densité électronique reviendrait phénoménologiquement à augmenter la valeur effective de η lorsque cette charge augmente. Ceci peut expliquer, au moins en

partie, pourquoi le composé K_2SeO_4 possède une phase incommensurable comme K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , en dépit d'une valeur de r_T/r_A beaucoup plus faible : pour comparer K_2SeO_4 aux halogénures, son paramètre effectif η_e devrait être pris plus grand que la valeur r_T/r_A puisque le sélénium a une charge formelle de $+6 |e|$ (sans doute exagérée) dans l'ion sélénate alors que les métaux des halogénures ont une charge formelle de $+2 |e|$ dans leur tétraèdre. Le renforcement du rôle de l'effet de densité de charge dans K_2SeO_4 par rapport à K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 pourrait être à l'origine de la différence de classification de la transition de phase, qui est plutôt displacive dans le sélénate, et plutôt de type ordre-désordre dans les chlorozincates.

Références Bibliographiques

- 1- N. NAKAYAMA, N. NAKAMURA, H. CHIHARA : Bull. Chem. Soc. Japan, 60, 99 (1987).
- 2- I. ETXEBARRIA, J.M. PEREZ-MATO, A. CRIADO : Phys. Rev. B, 42, 8432 (1990).
- 3- J.M. PEREZ-MATO, I. ETXEBARRIA, G. MADARIAGA : Phys. Scr., T39, 81 (1991).
- 4- I. ETXEBARRIA, J.M. PEREZ-MATO, G. MADARIAGA : Phys. Rev. B, 46, 2764 (1992).
- 5- I. ETXEBARRIA, R.M. LYNDEN-BELL, J.M. PEREZ-MATO : Phys. Rev. B, 46, 13 687 (1992).
- 6- I. ETXEBARRIA, M. QUILICHINI, J.M. PEREZ-MATO, P. BOUTROUILLE, F.J. ZUNIGA, T. BREZIEWSKI : J. Phys. : Condens. Matter, 4, 8551 (1992).
- 7- R.D. SHANNON : Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- 8- H.Z. CUMMINS : Physics Reports , 185, 211 (1990).
- 9- H. TERAUCHI, H. TAKANAKA, K. SHIMAOKA : J. Phys. Soc. Japan, 39, 435 (1975).
- 10- H. ARNOLD, W. KURTZ, A. RICHTER-ZINNIUS, J. BETHKE, G. HEGER : Acta Cryst., B37, 1643 (1981).
- 11- S. AUBRY : J. Chem. Phys., 62, 3217 (1975).
- 12- H.M. LU, J.R. HARDY : Phys. Rev. B, 45, 7609 (1992).
- 13- H.M. LU, J.R. HARDY : Phys. Rev. Letters, 64, 661 (1990).
- 14- H.M. LU, J.R. HARDY : Phys. Rev. B, 42, 8339 (1990).
- 15- M. IIZUMI, J.D. AXE, G. SHIRANE, K. SHIMAOKA : Phys. Rev. B, 15, 4392 (1977).
- 16- V. KATKANANT, P.J. EDWARDSON, J.R. HARDY, L.L. BROYER : Phys. Rev. Letters, 57, 2033 (1986).
- 17- T. JANSSEN : Ferroelectrics, 66, 203 (1986).
- 18- T. JANSSEN : Japanese J. Applied Physics, 24, 747 (1985).
- 19- A.C.R. HOGERVORST : Thèse, Université de Nimègue (1986).
- 20- H. MASHIYAMA, H. SUZUKI, F. SHIMIZU, T. YAMAGUCHI, S. SAWADA : J. Phys. Soc. Japan, 59, 3479 (1990).
- 21- M. QUILICHINI, P. BERNEDE, J. LEFEBVRE, P. SCHWEISS : J. Phys. : Condens. Matter, 2, 4543 (1990).

- 22- H. MASHIYAMA, H. KASANO, T. YAMAGUSHI : J. Phys. Soc. Japan, 60, 45 (1991).
- 23- K. GESI : J. Phys. Soc. Japan, 54, 2401 (1985).
- 24- A. HEDOUX, D. GREBILLE, J. JAUD, G. GODEFROY : Acta Cryst., B45, 370 (1989).
- 25- F. SHIMIZU, T. YAMAGUSHI, H. SUZUKI, M. TAKASHIGE, S. SAWADA : J. Phys. Soc. Japan, 59, 1936 (1990).
- 26- M. QUILICHINI, J. PANNETIER : Acta Cryst., B39, 657 (1983).
- 27- T. UEDA, S. IIDA, H. TERAUCHI : J. Phys. Soc. Japan, 51, 3953 (1982).
- 28- S.N. KALLAEV, V.V. GLADSKIJ, V.A. KIRIKOV, V.I. PAKHOMOV, I.N. IVANOVA-KORFINI, A.V. GORYUNOV : Sov. Phys. Solid State, 31, 1267 (1989).
- 29- N.L. SPEZIALI, G. CHAPUIS : Acta Cryst., B45, 20 (1989).
- 30- D. ALTERMATT, H. ARENDT, H. GRAMLICH, A. NIGGLI, W. PATTER : Acta Cryst., B40, 347 (1984).
- 31- O.P. LAMBA, M.B. PATEL, S. RAM, P. CHAND, H.D. BIST : Solid State Commun., 50, 321 (1984).
- 32- K.S. ALEKSANDROV, I.N. FLEROV, I.T. KOKOV, A.I. KRUGLIK, Yu. G. ELIZARYEV : Ferroelectrics, 79, 137 (1988).
- 33- T.P. MELIA, R. MERRIFIELD : J. Chem. Soc., A1971, 1258 (1971).
- 34- A. ONODERA, O. WATANABE, H. HAGA, T. KIKUTA, E. SUZUKI, H. YAMASHITA, Y. SHIZAOKI : Ferroelectrics, 125, 141 (1992).
- 35- H.J. SEIFERT, F. W. KOKNAT : Zeit. Anorg. Allg. Chem., 357, 314 (1968).
- 36- H.J. SEIFERT : Thermochemica Acta, 20, 31 (1977).
- 37- S. PLESKO, R. KIND, H. AREND : Phys. Status Solidi, A61, 87 (1980).
- 38- H.J. SEIFERT, L. STAUDEL : Zeit. Anorg. Allg. Chem., 429, 105 (1977).

Chapitre VIII

Chapitre VIII : Etude du monoxyde de plomb

VIII - 1 - Présentation structurale des composés PbO pur et dopé au dioxyde de titane

VIII-1-1 - Rappels structuraux de PbO - α

VIII-1-2 - Rappels structuraux de PbO - α'

VIII - 2 - Etude par théorie des groupes de PbO - α

VIII-2-1 - Représentations irréductibles

VIII-2-2 - Détermination des vecteurs propres

VIII - 3 - Etude de la dynamique de PbO par diffusion Raman

VIII-3-1 - Conditions expérimentales

VIII-3-2 - Analyse des modes de vibration dans PbO pur

VIII-3-2-1 - Présentation des résultats obtenus dans PbO pur entre 300 K et 105 K

VIII-3-2-2 - Etude des modes de vibration de PbO pur réalisée par diffusion Raman entre 300 K et 15 K

VIII - 4 - Etude de la dynamique de PbO dopé en TiO₂ par diffusion Raman

VIII - 5 - Interprétation

Références Bibliographiques

Parallèlement à l'étude des A_2BX_4 , il a été entrepris, dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de Chimie Physique du Solide de l'École Centrale, l'étude du monoxyde de plomb dont l'incommensurabilité se différencie de celle observée dans les A_2BX_4 [1, 2]. En effet, la phase incommensurable, notée PbO - α' , qui apparaît en dessous de 208 K à la suite d'une très faible distorsion ferroélastique, présente des propriétés de stabilité tout à fait particulières en ce sens que sa modulation ne varie pas avec la température et surtout qu'elle n'a pas ce caractère de phase intermédiaire qu'on rencontre dans les A_2BX_4 : dans PbO - α' , aucune transition d'ancrage n'est observée et la phase incommensurable est stable jusqu'aux plus basses températures (ou du moins jusqu'à 2 K [1]).

Afin de comprendre l'origine de la modulation ainsi que les causes de sa stabilité, nous avons pris en charge, à Lille, l'étude dynamique de PbO ainsi que celle de PbO dopé au dioxyde de titane où la phase incommensurable n'est plus observée [3]. C'est donc dans ce cadre que s'inscrivent les expériences de diffusion Raman qui sont présentées dans ce chapitre.

VIII - 1 - Présentation structurale des composés PbO pur et PbO dopé au dioxyde de titane

VIII - 1 - 1 - Rappels structuraux de PbO - α

La structure du monoxyde de plomb, dans la phase α , se décrit de manière relativement simple. PbO cristallise dans une symétrie quadratique avec $P4/nmm$ comme groupe d'espace. Chaque maille, de paramètres $a = b = 3.974 \text{ \AA}$ et $c = 5.022 \text{ \AA}$, contient deux molécules ($Z = 2$), soit seulement quatre atomes. Le cristal est formé de couches perpendiculaires à la direction Oz séparées par de larges intercouches. Chaque couche se compose de trois sous-couches : un réseau carrés plan d'atomes d'oxygène et, de part et d'autre, deux couches d'atomes de plomb qui forment également des réseaux carrés. Chaque atome de plomb est placé au sommet d'une pyramide dont la base est formée de quatre atomes d'oxygène. Les positions réduites des atomes non-équivalents sont respectivement $(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0)$ pour O^{2-} et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ pour Pb^{2+} avec $z = 0.236$ à température ambiante. On notera que la distance entre deux couches (intercouches) est plus grande que l'épaisseur d'une couche.

La saturation des liaisons plomb-oxygène laisse deux électrons non liés par atome de plomb ; ces électrons forment des paires non liées (lone pairs) notées E^{2-} qui ont, selon Galy *et al* [4], un comportement assez analogue à celui d'ions O^{2-} , aussi bien en ce qui concerne la charge qu'en ce qui concerne l'encombrement stérique. Dans ces conditions, il sera avantageux de considérer ces paires électroniques non liées comme des ions E^{2-} et de séparer les ions Pb^{2+} en deux "sous-ions" Pb^{4+} et E^{2-} . Par suite de la symétrie de cette structure, les orbitales occupées par les électrons des paires non liées sont des orbitales hybridées $6 sp$ pointant dans la direction de l'axe quadratique [5]. Elles sont représentées en grisé sur la figure VIII-1.

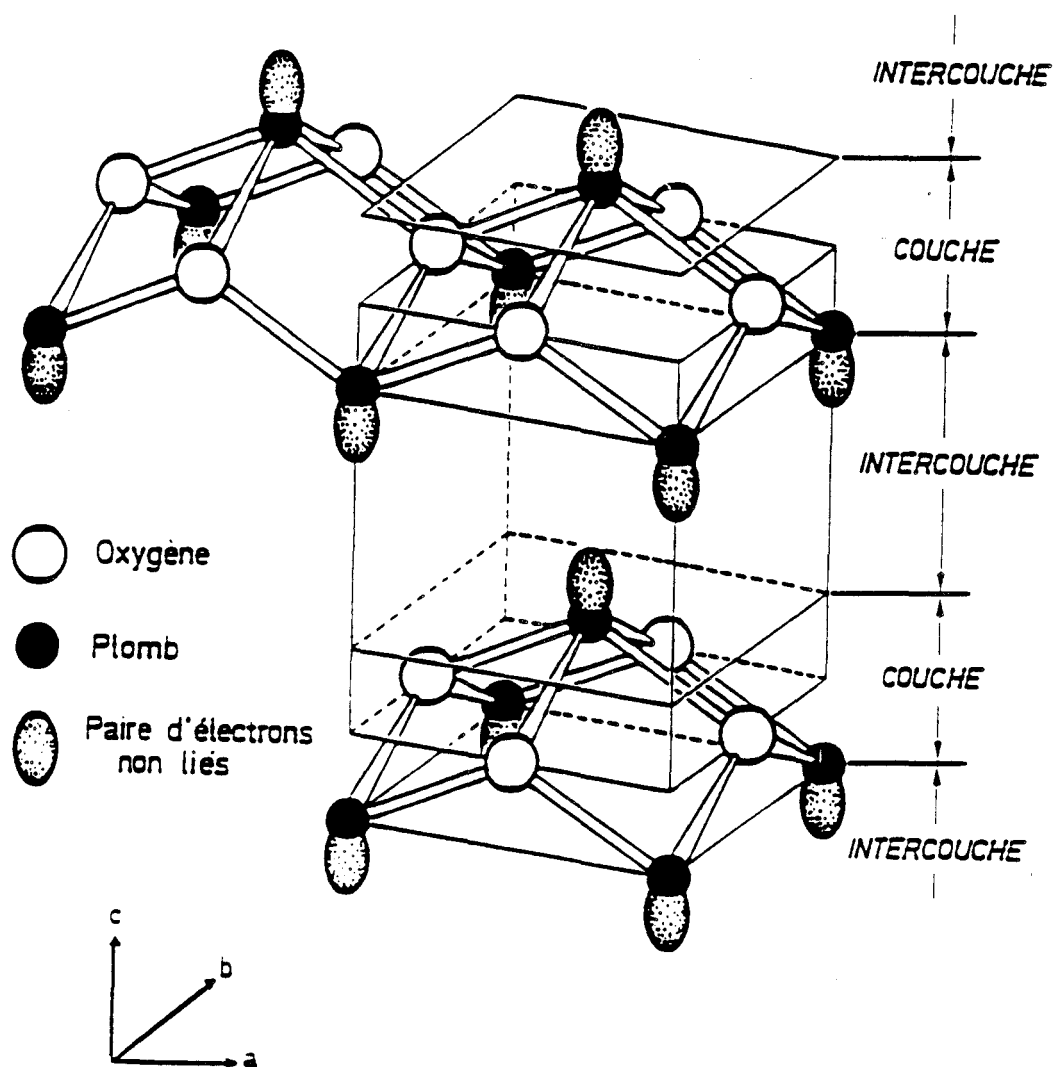


Fig. VIII-1 : Structure cristalline de $PbO - \alpha$ à température ambiante

On constate que ces paires non liées E^{2-} , repoussées principalement par les charges négatives des oxygènes plus proches voisins, se décalent significativement, par rapport aux ions Pb^{4+} correspondants, vers l'intérieur de la zone inter-couches. Ceci leur permet de se recouvrir partiellement d'une couche à l'autre pour assurer la cohésion du cristal, comme l'indiquent les études de Vigouroux *et al* [6, 7].

VIII - 1 - 2 - Rappels structuraux sur $PbO - \alpha'$

La phase incommensurable $PbO - \alpha'$, qui apparaît en dessous de 208 K, s'étend jusqu'aux plus basses températures. La relative simplicité de la description structurale du composé a pallié l'absence de monocristaux pour déterminer la structure de la phase modulée α' . Celle-ci a été résolue à partir de données obtenues sur poudre et enregistrées sous rayonnements X et neutronique [8].

La résolution structurale a été effectuée dans le super groupe d'espace $P(C2mb:1\ 11)$ en considérant quatre molécules par maille ($\vec{a}_o = \vec{a} + \vec{b}$, $\vec{b}_o = \vec{a} - \vec{b}$, $\vec{c}_o = \vec{c}$). On notera que la structure de base de la phase α' , résolue sans prendre en compte les raies satellites, n'est pas décrite dans le groupe d'espace $Cmma$ [9] correspondant à la symétrie moyenne de la structure modulée $C2mb$. La détermination des déplacements modulés des atomes de plomb et d'oxygène a mis en évidence des mouvements de précession des paires d'électrons non liées (lorsque la phase varie), ce qui a conduit à attribuer l'origine de l'incommensurabilité à des interactions entre les paires d'électrons non liées. La modulation correspondante, caractérisée par le vecteur de modulation $\vec{q} = \delta \vec{b}^*$ avec $\delta = 0.370$, est schématisée sur la figure VIII - 2.

VIII - 1 - 3 - Rappels structuraux sur $Pb_{1-x}Ti_xO_{1+x}$

La transition vers la phase incommensurable n'est plus observée dans le composé PbO dopé au dioxyde de titane (entre 4% et 8% de TiO_2). La phase normale est alors stabilisée et la maille se contracte, surtout dans la direction \vec{c} ($a = b = 3.964 \text{ \AA}$, $c = 4.964 \text{ \AA}$ à 300 K pour un dopage à 4%) (Fig. VIII-3). La description de cette structure [10, 11] permet de confirmer l'interprétation ci-dessus. Nous verrons en effet que le fait que ce composé ne présente pas de phase incommensurable peut être interprété par la rupture de certaines interactions entre paires d'électrons non liées.

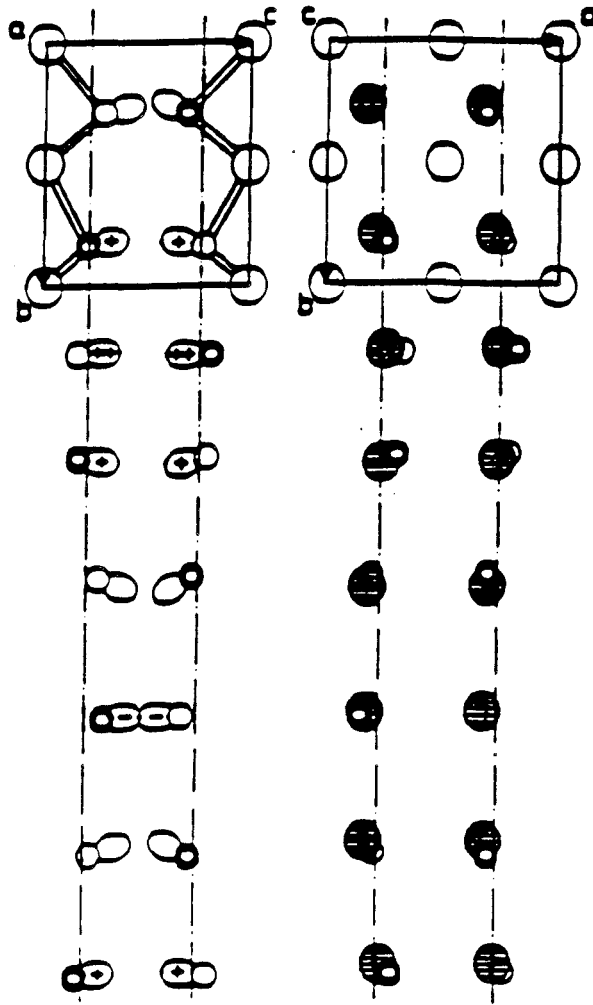


Fig. VIII-2 : Description de la modulation des atomes de plomb (petits cercles épais en position $+z$ et petits cercles blancs en position $-z$) et des positions des paires non liées dans quatre mailles consécutives de $\text{PbO-}\alpha'$. Les atomes d'oxygène sont représentés dans leurs positions moyennes dans la maille d'origine par des gros cercles blancs. Les paires non liées sont représentées par les cercles hachurés dans le plan (\vec{a}_0, \vec{b}_0) et les lobes dans le plan (\vec{b}_0, \vec{c}) . Les signes dans les lobes déterminent approximativement leur inclinaison dans la direction \vec{a}_0 (d'après Hedoux et al [9]).

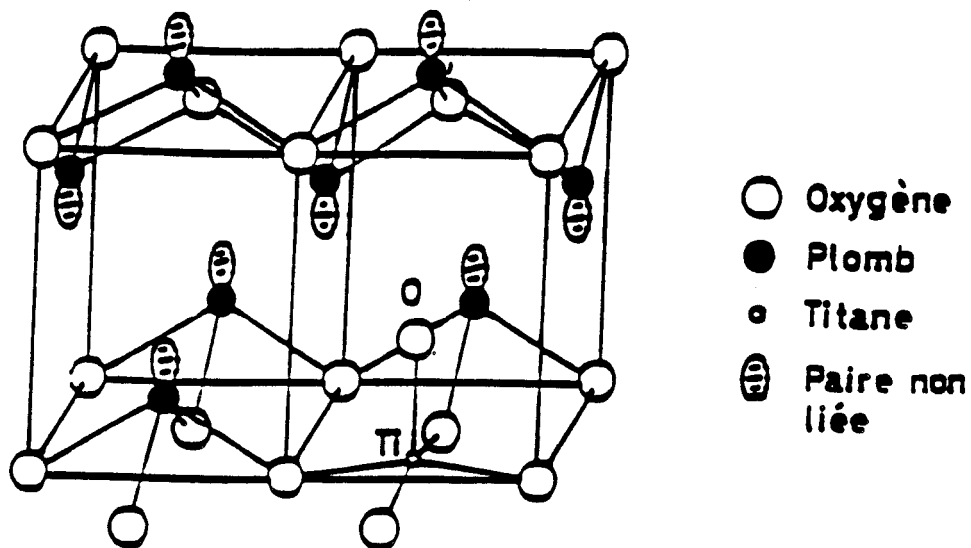


Fig. VIII-3 : Présentation de la structure quadratique de $Pb_{1-x}Ti_xO_{1+x}$

VIII - 2 - Étude de $PbO - \alpha$ par la théorie des groupes

VIII - 2 - 1 - Représentations irréductibles

La maille élémentaire de la phase α de PbO contient 2 molécules, soit 4 atomes, par maille dont les positions sont $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ pour les atomes d'oxygène et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, z)$ pour les atomes de plomb. Il s'agit d'une maille quadratique de groupe d'espace $P4/mmm$. En plus des translations du réseau les seize générateurs des opérations de symétrie sont alors :

(E, n_1, n_2, n_3)	$(C_{2x}, \frac{\vec{a}}{2})$	$(I, 0)$	$(m_x, \frac{\vec{a}}{2})$
$(C_4, \frac{\vec{a}}{2})$	$(C_{2y}, \frac{\vec{b}}{2})$	$(S_4, \frac{\vec{b}}{2})$	$(m_y, \frac{\vec{b}}{2})$
$(C_4^3, \frac{\vec{b}}{2})$	$(C_{2, \vec{a} + \vec{b}}, \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2})$	$(S_4^3, \frac{\vec{a}}{2})$	$(m_{\vec{a} + \vec{b}}, \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2})$
$(C_{23}, \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2})$	$(C_{2, \vec{a} - \vec{b}}, 0)$	$(m_z, \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2})$	$(m_{\vec{a} - \vec{b}}, 0)$

Cette phase possédant 2 molécules par maille, on dénombre au total 12 modes de vibration. La décomposition des douze modes de vibration suivant les représentations irréductibles du groupe \mathcal{D}_{4h} est la suivante :

\mathcal{D}_{4h}	E	$2C_4$	C_{2z}	$2C_{2x,y}$	$2C_{2, \frac{a+b}{a-b}}$	I	$2S_4$	m_z	$2m_{x,y}$	$2m_{\frac{a+b}{a-b}}$
$\chi(D)$	12	2	-4	0	-2	0	-2	0	4	2

$$\Gamma . \equiv . A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus 2E_g \oplus 2A_{2u} \oplus 2E_u$$

VIII - 2 - 2 - Détermination des vecteurs propres

Les différents vecteurs correspondant à ces représentations irréductibles ont été déterminés à l'aide des projecteurs définis par la relation donnée au chapitre II (paragraphe II-1-1).

L'ordre des atomes correspondant à celui qui leur a été assigné dans le paragraphe précédent, on obtient les vecteurs de symétrie suivant :

*Mode A_{1g}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme :

$$\vec{u}^{A_{1g}} = [0, 0, 0 / 0, 0, 0 / 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} / 0, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}].$$

Il s'agit du mode optique suivant l'axe Oz des deux atomes de plomb.

*Mode B_{1g}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme :

$$\vec{u}^{A_{1g}} [0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} / 0, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}} / 0, 0, 0 / 0, 0, 0].$$

Il s'agit du mode optique, polarisé suivant l'axe Oz, des deux atomes d'oxygène.

*Mode E_g

La représentation E_g est doublement dégénérée. Les vecteurs propres s'écrivent sous la forme générale :

$$\vec{u}^{E_{g(1)}} = [0, Y_1, 0/0, -Y_1, 0/0, Y_2, 0/0, -Y_2, 0]$$

$$\vec{u}^{E_{g(2)}} = [Y_1, 0, 0/-Y_1, 0, 0/-Y_2, 0, 0/Y_2, 0, 0]$$

Si $Y_1 = 0$ et $Y_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, il s'agit des modes optiques des atomes de plomb dans le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre 4. Ce mode sera nommée E_{g(1)} par la suite.

Si $Y_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et $Y_2 = 0$, il s'agit des modes optiques des atomes d'oxygène, toujours dans le plan de base. Ce mode sera appelé E_{g(2)} par la suite. Ces deux modes E_{g(1)} et E_{g(2)} sont, bien sûr, couplés entre eux.

*Mode A_{2u}

Le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{u}^{A_{2u}} = [0, 0, Z_1/0, 0, Z_1/0, 0, Z_2/0, 0, Z_2]$$

En prenant $Z_1 = Z_2 = \frac{1}{2}$, il s'agit du mode acoustique suivant l'axe Oz.

Par contre, si $Z_1 = -Z_2 = \frac{1}{2}$, il s'agit d'un mode optique, polarisé suivant Oz avec les atomes d'oxygène et de plomb en antiphase.

*Mode E_u

La représentation E_u est doublement dégénérée. Les vecteurs propres s'écrivent sous la forme générale :

$$\vec{u}^{E_{u(1)}} = [X_1, 0, 0/X_1, 0, 0/X_2, 0, 0/X_2, 0, 0]$$

$$\vec{u}^{E_{u(2)}} = [0, X_1, 0/0, X_1, 0/0, X_2, 0/0, X_2, 0]$$

En prenant $X_1 = -X_2 = \frac{1}{2}$, ce sont des modes optiques, polarisés dans le plan de base, avec les atomes d'oxygène et de plomb en opposition de phase.

Les modes normaux optiques sont représentés sur la figure VIII-4.

En diffusion Raman, seuls les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actifs. Les tenseurs de polarisabilité dérivés correspondants sont les suivants où $O_z // C_4$ et $O_x // m_v$:

$$A_{1g}: \begin{vmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & b \end{vmatrix} ; \quad B_{1g}: \begin{vmatrix} c & . & . \\ . & -c & . \\ . & . & . \end{vmatrix}$$

$$A_{g(1)}: \begin{vmatrix} . & . & . \\ . & . & e \\ . & e & . \end{vmatrix} ; \quad E_{g(2)}: \begin{vmatrix} . & . & e \\ . & . & . \\ e & . & . \end{vmatrix}$$

Dans la phase normale de PbO, la diffusion Raman permettra de mesurer les fréquences du mode A_{1g} , du mode B_{1g} et des deux modes E_g .

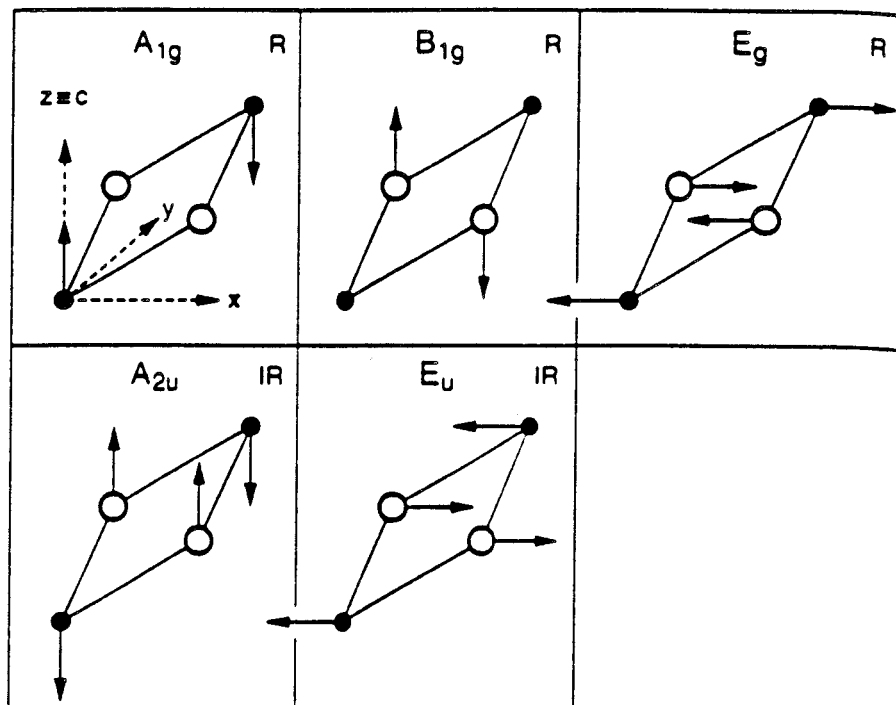


Fig. VIII-4 : Modes normaux optiques de PbO.

VIII - 3 - Étude de la dynamique de PbO pur par diffusion Raman

VIII - 3 - 1 - Conditions expérimentales

Compte tenu de l'impossibilité d'obtenir des monocristaux de PbO et $(\text{PbO})_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$, les expériences ont été effectuées sur des échantillons polycristallins (monocristaux maclés) et, par conséquent, en lumière non polarisée. La simplicité du motif structural et de son arrangement dans la maille quadratique de la phase α a cependant rendu très simple l'attribution des modes de vibration dans le composé PbO.

VIII - 3 - 2 - Analyse des modes de vibration dans PbO pur.

Cette étude a été réalisée, dans un premier temps, entre la température ambiante et 105 K. Elle nous a permis de mettre en évidence l'apparition de la distorsion ferroélastique à 208 K par des ruptures de pente pour les quatre modes de vibration mesurés par diffusion Raman. Des comportements anharmoniques sont observés pour les deux modes de vibration des atomes d'oxygène. Ces résultats sont rassemblés dans un article publié dans *Ferroelectrics* que nous présentons ci-dessous.

VIII - 3 - 2 - 1 - Présentation des résultats obtenus dans PbO pur entre 300 K et 105 K.

Dans l'article, sont regroupés les résultats obtenus à la fois par diffraction des rayons X et par diffusion Raman. Les premières études ont été effectuées à l'École Centrale de Paris et les secondes au Laboratoire de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires de Lille.

DIFFRACTION AND RAMAN SCATTERING STUDIES OF THE INCOMMENSURATE PHASE OF PbO AND OF THE ISOMORPHIC SnO STRUCTURE

DAVID LE BELLAC^{*}, JEAN-MICHEL KIAT^{*+}, ALAIN HEDOUX[§],
PIERRE GARNIER[†], DOMINIQUE GREBILLE[†], YANNICK
GUINET[§] AND ISABELLE NOIRET[§]

^{*}Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (URA CNRS) Ecole Centrale,
92295 Châtenay-Malabry Cedex, France, [†]LLB, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-
Yvette Cedex and [§]Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires,
Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Abstract: The incommensurate phase of the lead monoxide PbO (224 K) is characterized by Raman scattering and X-ray diffraction. We show that the isomorphous compound SnO doesn't display long range incommensurate behaviour; however one observes diffuse scattering at 295 K and an anomaly on the *a* cell parameter temperature dependence below 100 K. The two different behaviours have been correlated with the stereochemical influence of the electron lone pairs of the divalent Pb and Sn atoms.

INTRODUCTION

The alpha PbO oxide exhibits a ferroelastic phase transition at low temperature from a tetragonal phase ($P4/nmm$; $Z=2$) to an orthorhombic incommensurate one (superspace group $P(C2mb)$: $(\bar{1}\bar{1}1)$; $Z=4$)¹⁻². The low temperature phase ($a_0 = a_t + b_t$, $b_0 = a_t - b_t$, $c_0 = c_t$) is mono-incommensurate with a temperature independent modulation vector $k = 0.370 b^*$. This transition has been explained by interactions between the electron lone pairs of the divalent lead atoms. The aim of this paper is to characterize this transition and to compare the behaviour of the isomorphous PbO and SnO structures.

THE NORMAL-INCOMMENSURATE TRANSITION OF PbO

Satellite Intensity and Critical Exponent

The integrated intensity of the (3111) satellite peak, measured by X-ray diffraction on powder sample, is plotted as a function of the temperature (Figure 1). In the incommensurate phase the data can be fitted with the classical law $I = (T_I - T)^{2\beta}$

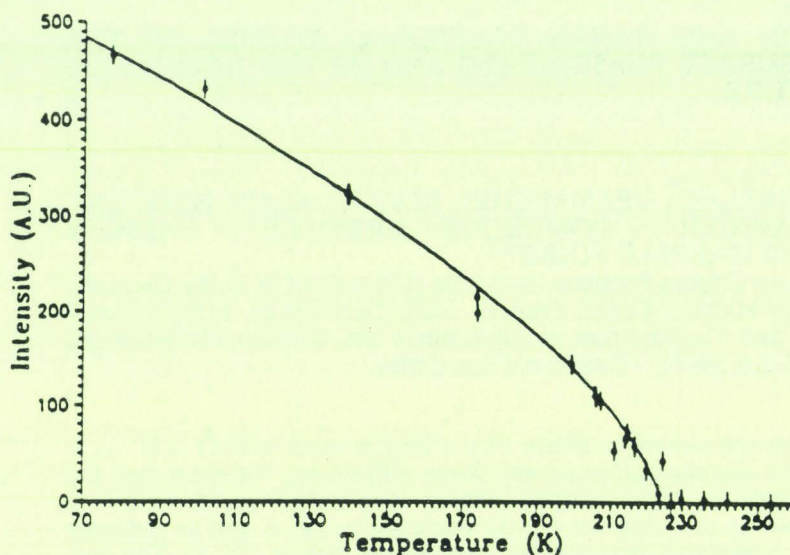


FIGURE 1: (3111) satellite intensity vs temperature for PbO.

with $\beta = 0.34(2)$ and $T_I = 224(1)$ K. These values are different from the previous estimated ones (0.24 and 208 K respectively) from experiments with a lower signal-to-noise level which could not give accurate informations in the vicinity of T_I . A slight tail on the $I(T)$ curve is detected which is characteristic of the diffuse scattering of the pretransitional regim. The satellite peak width is temperature independent and the estimated correlation length equals 4000 \AA .

Raman Scattering Study

Raman scattering experiments were performed, from 300 K down to 105 K, on PbO single crystals obtained by hydrothermal synthesis. Raman spectra were recorded on a triple monochromator spectrometer (T800 Coderg) using the 6318 \AA exciting line. The four Raman active modes of the tetragonal phase (Table 1) are observed; no extra activated line appears down to 105 K. The temperature dependences of the frequencies and the linewidths are plotted on Figures 2 and 3. A change of slope of the frequency temperature dependences is observed near $T_I = 205$ K. This temperature given by the thermocouple is lower than the one determined by X-ray measurements probably because of the heating of the sample by the exciting line. Because of the weak intensity and the strong anharmonicity of the $E_g^{(2)}$ mode we cannot determine an accurate temperature dependence of its frequency and linewidth (Figures 2b and 3).

TABLE I Description of the four Raman active modes at 295 K.

Interaction	eigen vectors	symmetry	frequency (cm^{-1})
Pb-Pb	(x,y,0) (-x,-y,0)	$E_g^{(1)}$	82
Pb-Pb	(0,0,z) (0,0,-z)	A_{1g}	147.5
O-O	(x,y,0) (-x,-y,0)	$E_g^{(2)}$	326
O-O	(0,0,z) (0,0,-z)	B_{1g}	341

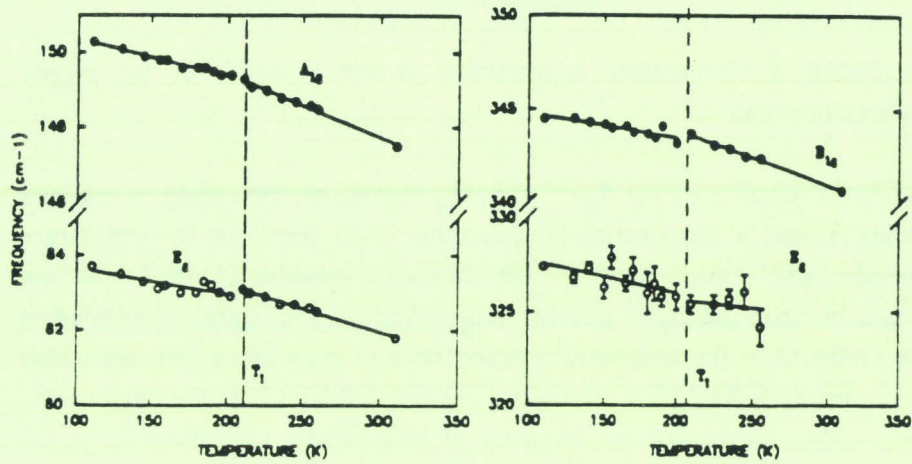


FIGURE 2 Temperature dependence of the frequencies corresponding to the lead (a) and oxygen (b) vibrations.

TABLE II Slopes of the frequency temperature dependences ($d\nu/dT$), fitted by an one order regression ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Mode	$E_g^{(1)}$	A_{1g}	$E_g^{(2)}$	B_{1g}
Normal phase	-0.013(1)	-0.017(1)	-0.006(4)	-0.029(1)
INC phase	-0.007(1)	-0.010(1)	-0.017(6)	-0.013(3)

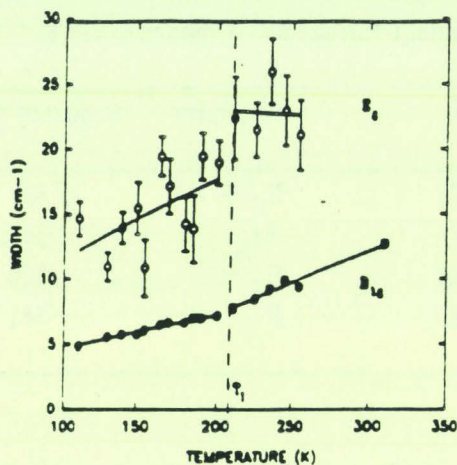


FIGURE 3 Temperature dependences of the linewidth of the oxygen vibration modes.

In the normal phase : (i) the $E_g^{(1)}$ and A_{1g} modes, corresponding to the lead vibrations, exhibit a quasi-harmonic behaviour; their linewidth is temperature independent and almost equal to the intrinsic linewidth (1 cm^{-1}). So the difference between the $E_g^{(1)}$ and the A_{1g} frequency temperature dependences can be explained by the temperature dependence of the a and c cell parameters ($\alpha_a = 11$ and $\alpha_c = 24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ between 200 and 300 K); (ii) at the opposite the Figure 3 shows an anharmonic behavior of both modes corresponding to the oxygen vibrations. The Figures 2b and 3 point out a special behaviour of the more anharmonic mode $E_g^{(2)}$: above T_I the linewidth and the frequency seem to be temperature independent and below T_I in the incommensurate phase its linewidth becomes strongly temperature dependent whereas its frequency seems to follow the same temperature dependence than for the other three Raman modes.

DIFFRACTION STUDY OF THE SnO TETRAGONAL STRUCTURE

The SnO structure is isomorphic of the PbO one at room temperature. X-ray and neutron diffraction studies performed down to 5 K show a different behaviour; for the SnO structure we don't observed the presence of satellites but some anomalies are however noted. Both electronic and X-ray precession diffraction patterns recorded at room temperature on PbO single crystals show diffuse scattering in the

a_t^* + b_t^* direction of the tetragonal reciprocal lattice *i.e.* parallel to the low temperature incommensurate vectors. A similar diffuse scattering pattern is also observed for SnO on electronic diffraction patterns at room temperature. In both cases this diffuse scattering also appears on neutron diffraction patterns as undulations of the background (Figure 4). In the case of PbO they disappear at low temperature when the incommensurate satellites appear. For the SnO patterns the diffraction background is lower at low temperature especially at great angles but the undulations do not disappear.

The cell parameters of the SnO structure have been measured by very precise X-ray diffraction and refined by a least-square method using 8 diffraction peaks. To compare the behaviours of the SnO and PbO structures we have plotted on the Figure 5 the reduced parameters as a function of the temperature (for example $c = c_T/c_{295}$). For the c axis, normal to the layers of the structure, one observed a regular evolution for the two compounds, the expansion coefficient being slightly greater for SnO. At the opposite, for SnO the a_t parameter is temperature independent below 100 K. For PbO the tetragonal symmetry is broken below T_1 and the thermal expansion is greater parallel to the direction of the modulation vector (b_0 axis) than in the normal direction (a_0 axis). We observe for SnO a behaviour similar to the one of the a axis of PbO.

CONCLUSIONS

In the isotypic SnO no breaking of symmetry could be detected down to 5 K in the opposite to PbO; however the diffraction study reveals the existence of diffuse scattering very similar to that of PbO and an anomaly in the thermal lattice expansion. We believe that short length dynamic correlations probably exists in both compounds at room temperature: in the case of PbO these correlations freeze at low temperature with a long range extension (soft mode) whereas they remains on a short range scale for SnO. We may assume that the spatial extension of the electron lone pair is less important for Sn^{2+} than for Pb^{2+}

The special behaviour of the $E_g^{(2)}$ mode in both phases shows that the motion of the oxygen atoms (described by the eigen vectors in Table I) in the (a,b) plane is directly connected with the origin of the transition at T_1 . The oxygen atom motion in the (a,b) plane would be correlated with the precession motion of the electronic lone pairs along the b direction caused by the variation of the modulation phase.

Moreover the behaviour of the lone pairs could create a force field in the crystal which would explain the same frequency temperature dependence observed for the four Raman active modes.

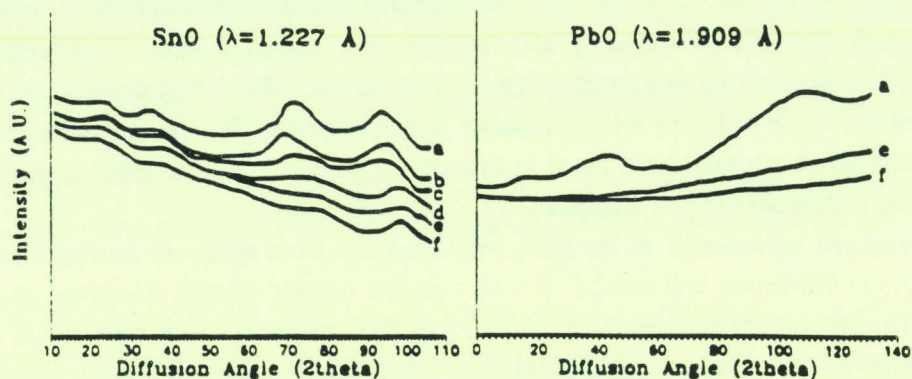


FIGURE 4 Undulations of the neutron diffraction background for SnO and PbO¹ at 295 K (a), 245 K (b), 178 K (c), 120 K (d), 70 K (e), 20 and 8 K (f).

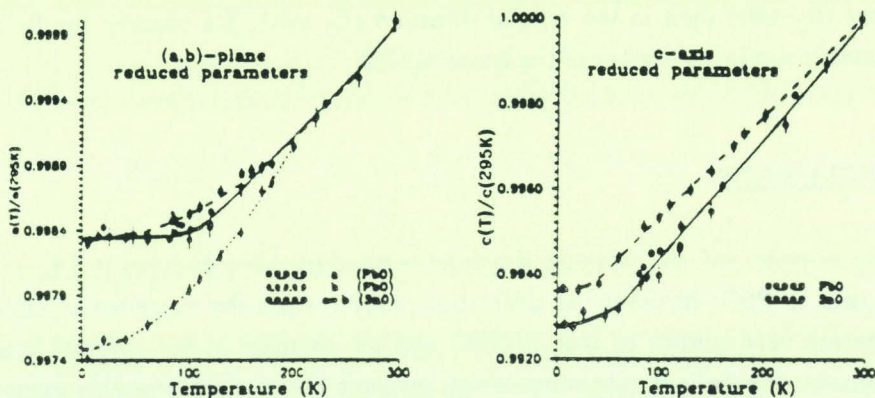


FIGURE 5 Thermal evolution of the a and c reduced parameters.

REFERENCES

1. J. Moreau, J.M. Kiat, P. Garnier and G. Calvarin, *Phys. Rev. B*, 39, 10296 (1989).
2. A Hédoux, D. Grebille and P. Garnier, *Phys. Rev. B*, 40, 10653 (1989).

VIII - 3 - 2 - 2 - Etude des modes de vibration de PbO pur réalisée par diffusion Raman entre 300 K et 15 K

La réalisation au laboratoire d'un cryostat à hélium gazeux, en circuit fermé adapté au spectromètre Raman, a permis la poursuite de l'étude précédente dans un intervalle de température allant de 300 K jusqu'à 15 K. Ces nouvelles expériences ont confirmé et surtout affiné certaines observations reportées dans l'article précédent.

Dans la phase normale, les quatre modes de vibration normalement actifs en diffusion Raman sont observés. Deux d'entre eux correspondent aux modes de vibration des atomes d'oxygène : l'interaction oxygène-oxygène intra-couche dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) correspond au mode $E_{g(2)}$ de fréquence 325 cm^{-1} alors que l'interaction oxygène-oxygène inter-couches correspond au mode B_{1g} de fréquence 341 cm^{-1} (valeurs à 300 K). Les deux autres modes sont relatifs aux vibrations des atomes de plomb : l'interaction plomb-plomb dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) correspond au mode $E_{g(1)}$ de fréquence 81.8 cm^{-1} à température ambiante alors que l'interaction des plombs entre couches différentes correspond aux modes A_{1g} de fréquence 147.5 cm^{-1} à 300 K.

L'observation la plus marquante résulte de l'éclatement du mode $E_{g(1)}$ correspondant aux vibrations des atomes de plomb dans le plan des couches (Fig. VIII-5). Cet éclatement est visualisé nettement sur le spectre enregistré à 15 K (Fig. VIII-6) malgré la très faible déformation du réseau ($e_{12} = 3.37 \cdot 10^{-4}$ à 2 K [1]). Une superposition de spectres, dans la phase incommensurable, est représentée sur la figure VIII-7.

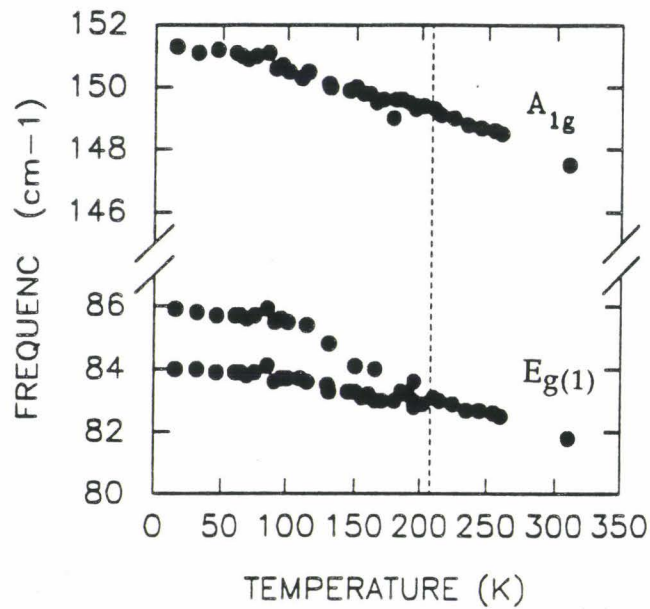


Fig. VIII-5 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de symétrie A_{1g} et $E_g(1)$

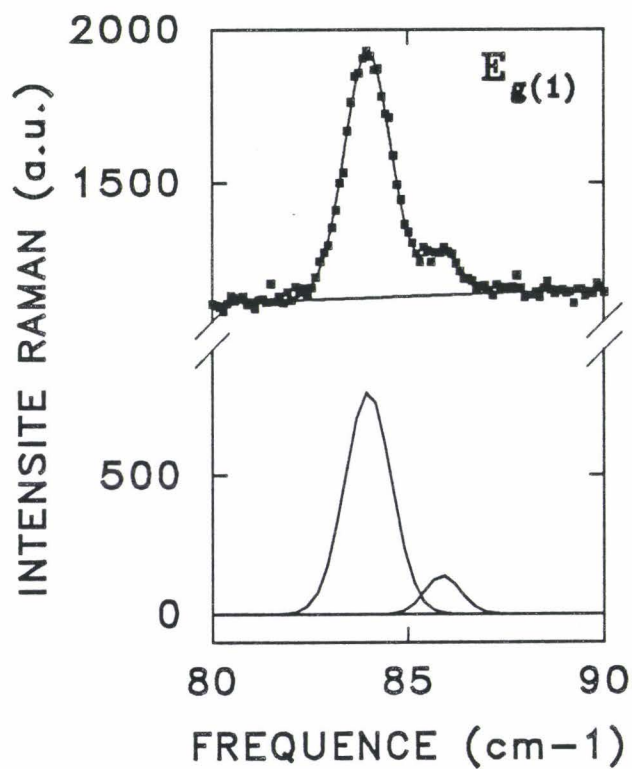


Fig. VIII-6 : Spectre Raman des modes de symétrie $E_g(1)$ de $PbO - \alpha$ à 15 K

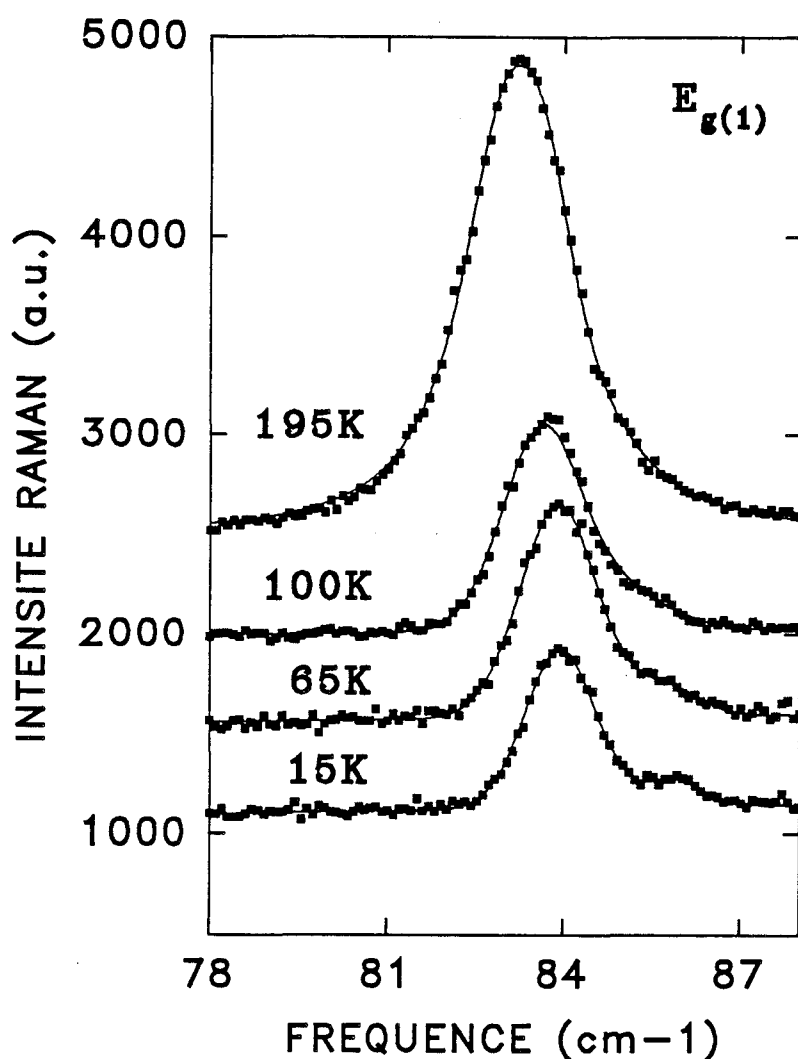


Fig. VIII-7 : Superposition des spectres Raman des modes de symétrie $E_g(1)$ dans la phase incommensurable de $PbO - \alpha'$

Le passage de la symétrie quadratique à la symétrie orthorhombique, à T_L , permet donc de lever la dégénérescence du mode $E_g(1)$. L'importance de l'éclatement de ce mode montre qu'il existe, dans la phase incommensurable, une différence importante de ces interactions. L'évolution de cet éclatement en fonction de la température est à mettre en parallèle avec l'évolution des paramètres a et b (Fig. VIII-8 [3]) : la différence de fréquence entre ces deux modes est, en effet, proportionnelle à la différence des paramètres ($a - b$).

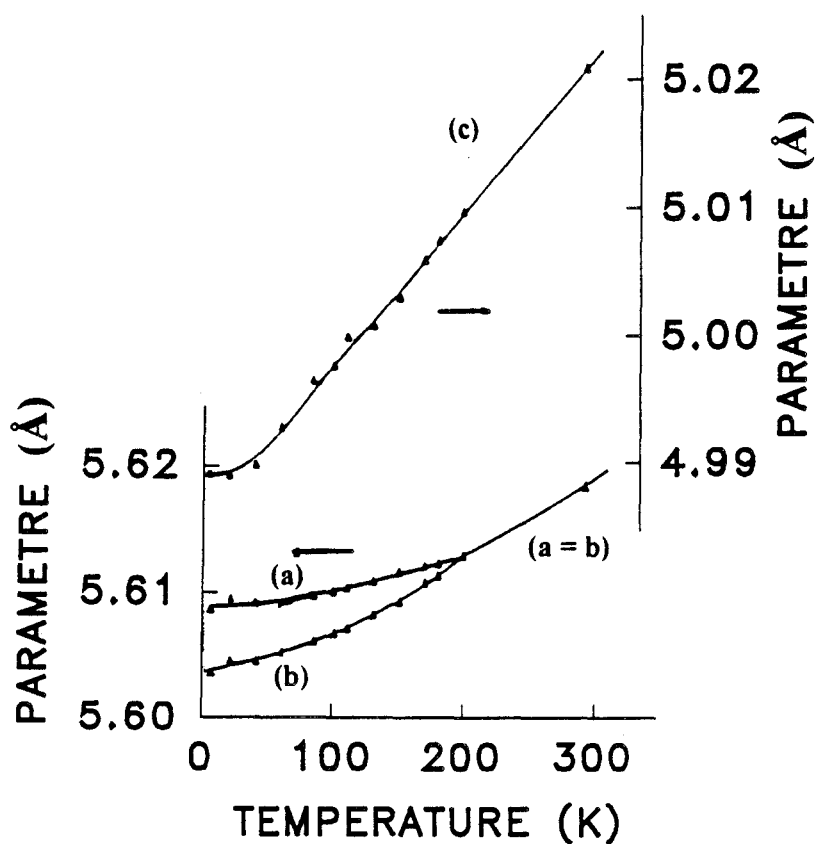


Fig. VIII-8 : Evolution des paramètres en fonction de la température dans PbO.

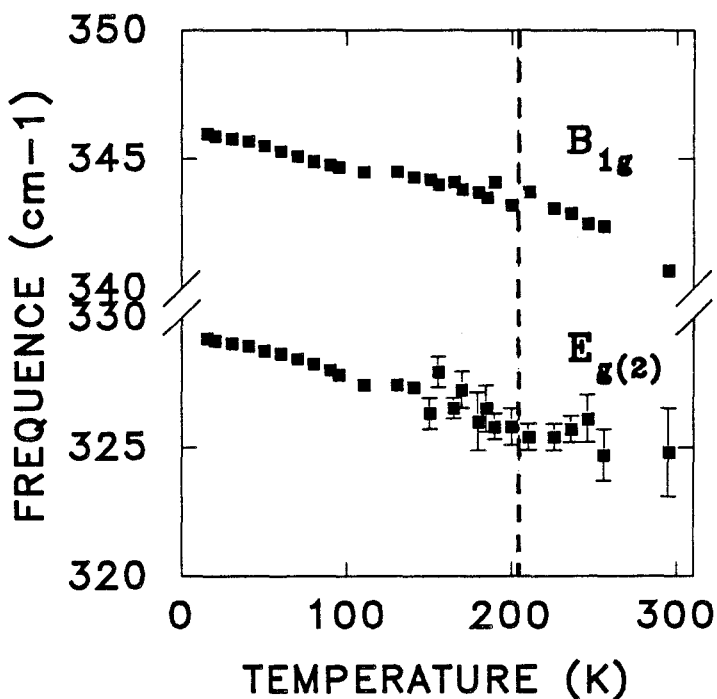


Fig. VIII-9 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de vibration d'oxygène dans PbO

Aucun éclatement n'est observé, à T_I , sur le mode $E_g(2)$ correspondant aux vibrations des atomes d'oxygène dans le plan des couches. Ceci est certainement dû à la très faible intensité et à la forte anharmonicité de ce mode (Figs. VIII-10). Cependant, il semble que la déformation du réseau favorise les interactions entre les ions oxygène dans le plan des couches dans la mesure où le mode $E_g(2)$ présente deux comportements différents de part et d'autre de T_I .

Au-dessus de T_I , le mode est indépendant de la température alors qu'au-dessous de T_I , on observe une dépendance de sa fréquence et de sa largeur en fonction de la température.

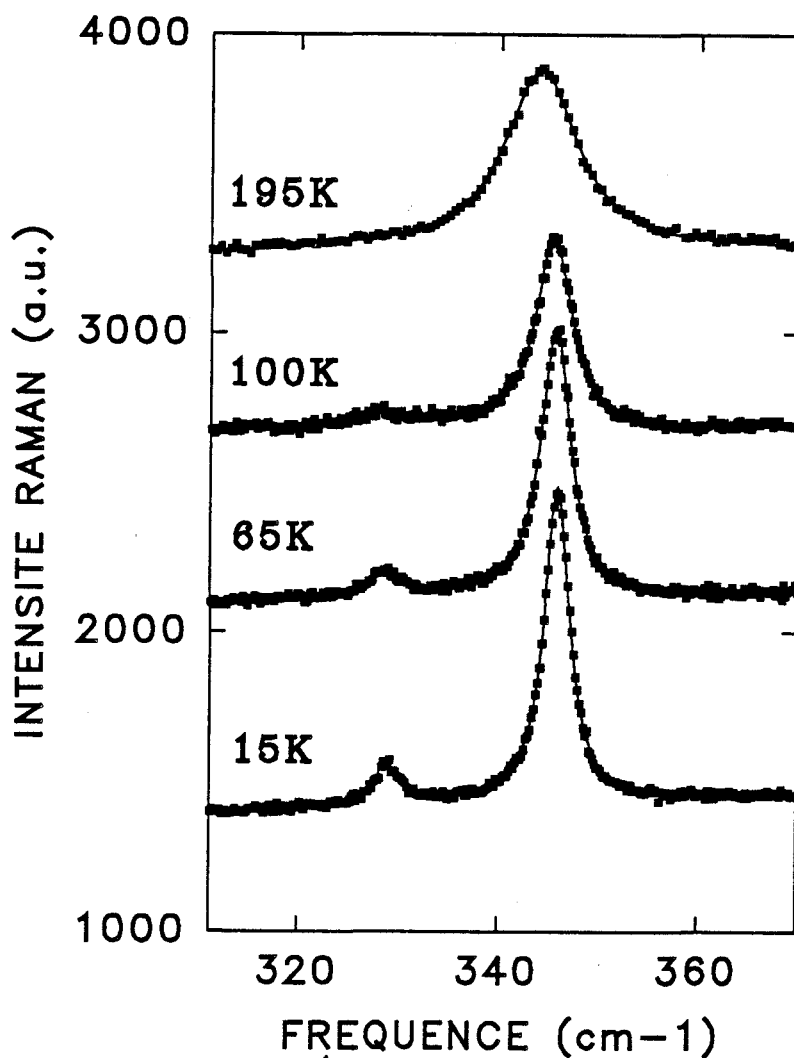


Fig. VIII-10 : Superposition de spectres à différentes températures dans la phase incommensurable dans $PbO-\alpha'$

VIII - 4 - Étude de la dynamique de PbO dopé en TiO₂ par diffusion Raman.

L'inclusion de "l'impureté" TiO₂ dans le réseau PbO - α entraîne l'apparition de nombreux modes supplémentaires. Ces modes sont sans aucun doute porteurs de renseignements tout à fait importants sur le rôle joué par ces substituants TiO₂ au niveau de la stabilisation de la phase quadratique obtenue. L'identification de la nature de ces modes est toutefois difficile et nous nous sommes limités dans ce travail à une étude comparative des propriétés des quatre modes de vibration communs aux deux composés (dopé et non dopé).

De ce point de vue, on observe dans Pb_{1-x}Ti_xO_{1+x} (x = 8%) un élargissement important des raies pour les quatre modes considérés : il est de l'ordre en moyenne, de 40% par rapport à leur largeur dans PbO pur. Cet élargissement s'interprète par la présence des "défauts" extrinsèques que représentent les "impuretés" TiO₂. La largeur des raies augmente avec la température sauf pour le mode à 320 cm⁻¹, caractéristique des interactions intra-couche entre oxygènes. Pour ce mode, elle a une valeur importante mais qui reste pratiquement constante dans toute la gamme de température explorée.

Une autre caractéristique de ce mode à 320 cm⁻¹ dans Pb_{1-x}Ti_xO_{1+x} est qu'il possède une fréquence quasiment constante jusqu'aux plus basses températures. Ceci était déjà le cas dans PbO pur mais uniquement dans la phase α . Dans la phase incommensurable, au contraire, la dépendance en température était manifeste (Fig. VIII-9) : la rupture de pente de ce mode à T_I constitue d'ailleurs une des caractéristiques principales de la transition de phase conduisant à la structure PbO - α' . L'absence de rupture de pente pour ce mode dans PbO dopé peut ainsi être considérée, a contrario, comme une indication de l'absence de transition de phase dans ce composé.

Le second mode (341 cm⁻¹ à la température ambiante), correspondant aux interactions entre atomes d'oxygène, caractérise les "couplages" inter-couches et possède une fréquence qui croît quand la température diminue. Il est frappant de constater la similarité de l'évolution en température de cette fréquence dans PbO dopé et dans PbO pur (Fig. VIII-11).

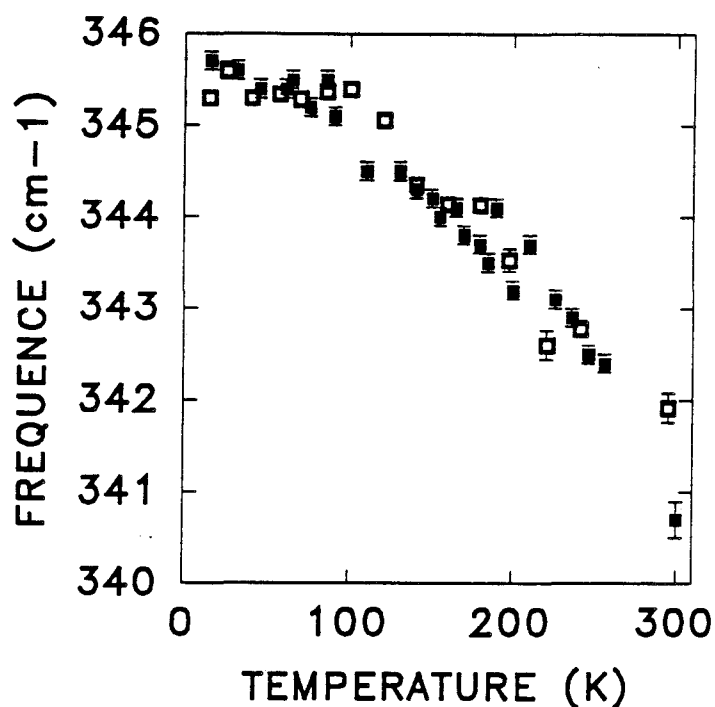


Fig. VIII-11 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de vibration des atomes d'oxygène inter-couches dans PbO pur (■) et PbO dopé en TiO₂ (□)

On peut en déduire que ce mode, qui n'était pas perturbé à la transition de phase Normale - Incommensurable dans PbO pur, n'est pas non plus affecté par le dopage au dioxyde de titane.

Contrairement aux interactions entre oxygène, les interactions plomb - plomb intra et inter-couches sont fortement perturbées par la présence de TiO₂. La conséquence la plus remarquable du dopage est de faire disparaître l'éclatement du mode basse-fréquence (vers 80 cm⁻¹) caractéristique des interactions plomb - plomb intra-couche (Fig. VIII-12) : cette observation confirme de manière définitive l'absence de distorsion ferroélastique, et donc de transition de phase, dans Pb_{1-x} Ti_x O_{1+x}. Ce résultat est en accord avec les conclusions des expériences de diffraction des rayons X et de diffusion neutronique [10, 11].

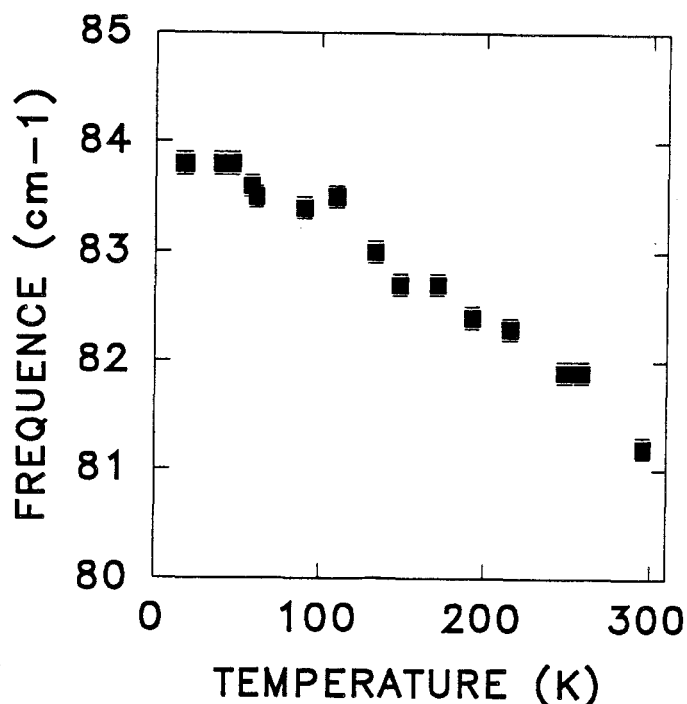


Fig. VIII-12 : Evolution de la fréquence en fonction de la température du mode de vibration des atomes de plomb dans PbO dopé

Pour ce mode à 80 cm^{-1} , ainsi que pour le mode caractéristique des interactions plomb - plomb inter-couches (vers 150 cm^{-1}), la fréquence est plus basse dans PbO dopé que dans PbO pur (Figs. VIII-13 et VIII-14). Ces modes doivent faire intervenir, à la fois des atomes de plomb et de titane d'une part, et des paires d'électrons non liées et des atomes d'oxygène d'autre part. Les masses des atomes de plomb et de titane sont sensiblement identiques, par contre la masse de l'atome d'oxygène est, bien sûr, nettement supérieure à la masse de deux électrons. Ceci a pour effet, si l'on considère que les constantes de force restent sensiblement constantes, de diminuer les fréquences dans le composé dopé par rapport au composé pur. La pente de l'évolution de ces fréquences avec la température est également plus petite dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ que dans PbO pur.

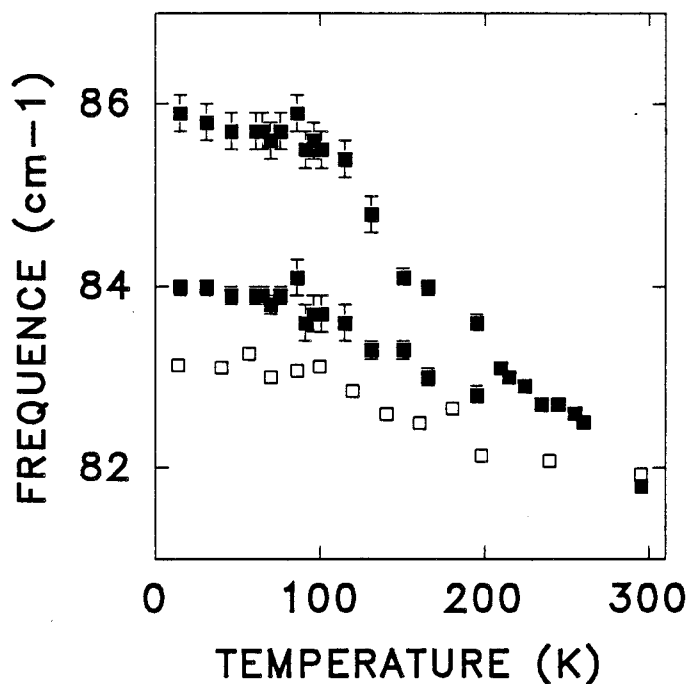


Fig. VIII-13 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de vibration des atomes de plomb dans PbO pur (■) et PbO dopé en TiO₂ (□) en symétrie E_g(1)

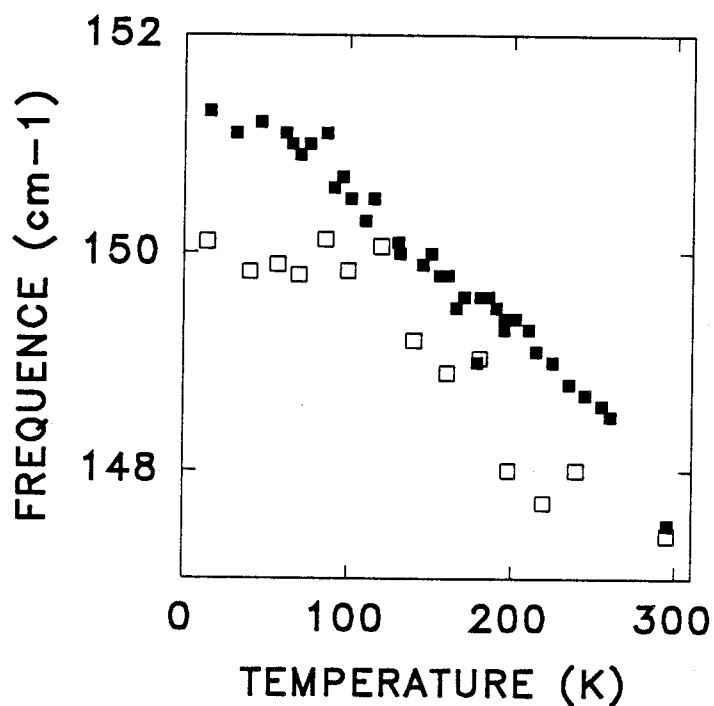


Fig. VIII-14 : Evolution des fréquences en fonction de la température des modes de vibration des atomes de plomb dans PbO pur (■) et PbO dopé en TiO₂ (□) en symétrie A_{1g}

VIII - 5 - Interprétation

Nos résultats expérimentaux de diffusion Raman, dans PbO, confirment ceux obtenus par diffraction des rayons X et diffusion neutronique. Ils s'interprètent à partir de l'influence prépondérante de la délocalisation des paires d'électrons non liées des ions Pb^{2+} . Cette délocalisation est, en particulier, responsable de la transition de phase. Le Bellac [3] en a fait une étude semi-empirique détaillée fondée sur une méthode initialement proposée par Verbaere *et al* [12].

Si on assimile une paire d'électrons non liés E^{2-} à une charge $-2 |e|$ déplacée de $\vec{\zeta}$ par rapport au centre de masse de l'ion sphérique Pb^{4+} auquel elle est attachée, le moment dipolaire du groupement ionique Pb^{2+} ($\text{Pb}^{4+} + \text{E}^{2-}$) par rapport au noyau de plomb peut s'écrire de deux façons différentes. D'une part, il est égal au produit de la charge $-2 |e|$ par son déplacement $\vec{\zeta}$. D'autre part, ce moment dipolaire est pratiquement égal au produit de la polarisabilité du plomb Pb^{2+} ($\alpha = 4.9 \text{ \AA}^3$) [13, 14] par le champ local \vec{E}_l créé par les charges et dipôles environnants (O^{2-} , Pb^{4+} , paires libres E^{2-}). Pour ce calcul, la polarisation de coeur, celle des ions Pb^{4+} , est négligée.

Considérons d'abord la phase normale PbO - α du composé pur. Dans cette phase, les paires libres sont décalées de $+\vec{\zeta}$ ou $-\vec{\zeta}$ selon leur position par rapport à l'inter-couche (voir figure VIII-1). Ainsi, le champ local qui va induire le déplacement $\vec{\zeta}$ d'une paire non liée donnée est lui-même fonction de $\vec{\zeta}$, compte tenu des interactions entre les déplacements des paires non liées (en particulier, pour des raisons de symétrie, ces déplacements doivent tous être égaux en valeur absolue dans la phase PbO - α). Dans ces conditions, le problème de la localisation des paires non liées revient à résoudre l'équation :

$$-2 |e| \vec{\zeta} = \alpha \vec{E}_l (\vec{\zeta}).$$

La résolution itérative de cette équation fournit, dans la phase PbO - α , une valeur du déplacement ζ des paires non liées proche de 1.00 \AA [3]. Il s'agit là d'un déplacement important puisqu'il représente $1/5$ du paramètre \vec{c} de la maille. C'est l'encombrement stérique des densités électroniques correspondantes qui impose à l'inter-couche d'être si important. En même temps, c'est cette extension des lobes des orbitales ainsi polarisées qui va permettre les recouvrements des densités électroniques entre "ions" E^{2-} nécessaires à la cohésion du système.

La méthode peut s'étendre à un calcul approximatif de la phase modulée incommensurable de PbO (PbO - α'), pour laquelle le paramètre de modulation δ vaut 0.370. Cette valeur étant proche de la valeur commensurable $3/8$, Le Bellac propose de calculer les déplacements $\vec{\zeta}$ modulés des paires non liées en prenant une maille multiple formée de huit mailles suivant la direction \vec{b}_0 ($\vec{b}_0 = \vec{a} - \vec{b}$) et en imposant aux positions des ions la modulation sinusoïdale adéquate, c'est à dire de longueur d'onde $3 \vec{b}_0$. Dans cette phase PbO - α' , on trouve que les positions $\vec{\zeta}$ des paires non-liées sont principalement modulées, autour de la direction \vec{b}_0 , dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , comme l'illustre la figure VIII-15.

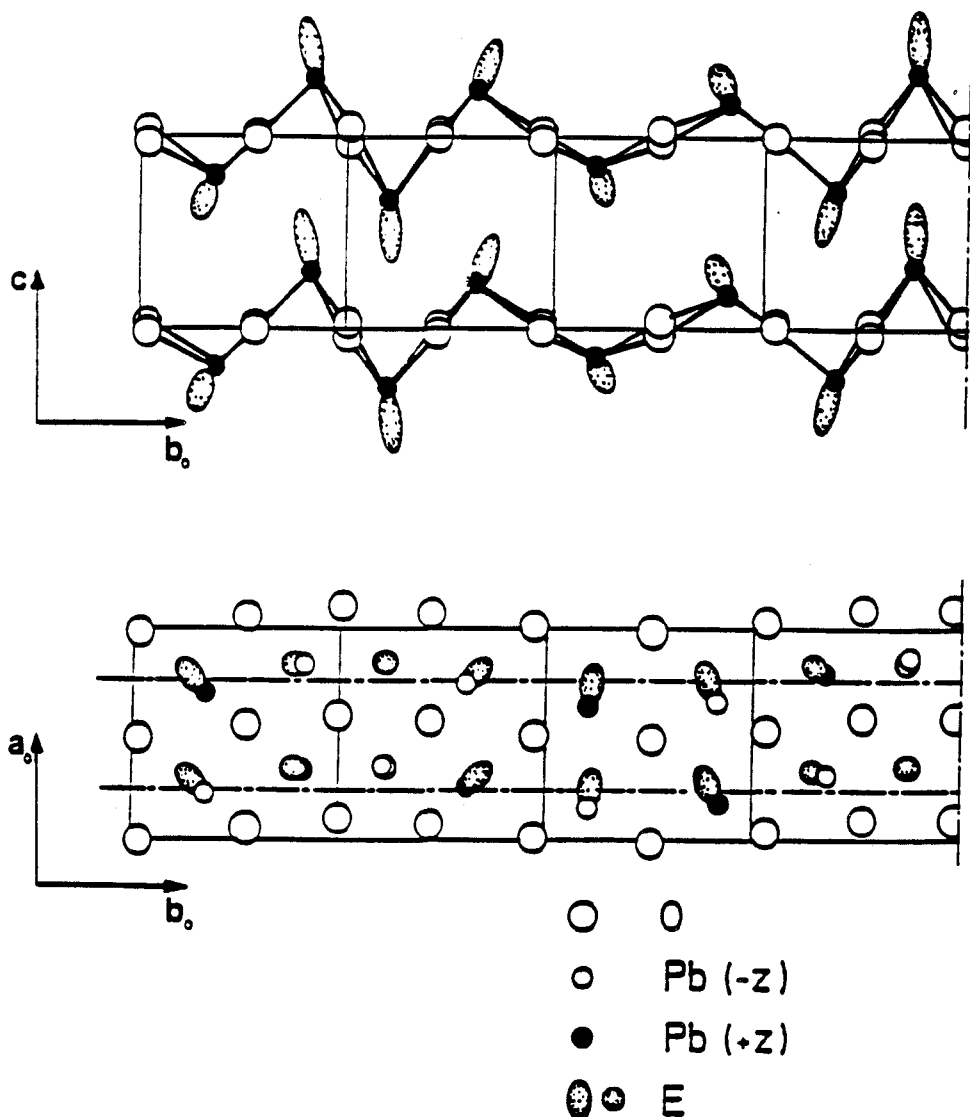


Fig. VIII-15 : Représentation de la modulation des atomes de plomb et d'oxygène dans PbO - α' et de la modulation des positions des paires non liées induites. Les amplitudes des déplacements atomiques et des paires non liées sont multipliées par cinq (d'après Le Bellac [3]).

Pour étudier la délocalisation des paires non liées dans PbO dopé par TiO₂, une façon de modéliser approximativement le composé est de considérer une maille multiple obtenue en triplant la maille simple dans les trois directions de l'espace et en substituant un groupement Pb⁴⁺ - E²⁻ de la maille élémentaire centrale par un groupement Ti⁴⁺ - O²⁻. Cette façon de procéder revient à faire un remplacement pour un groupement sur 54 (x~2%). Les résultats sont représentés sur la figure VIII-16.

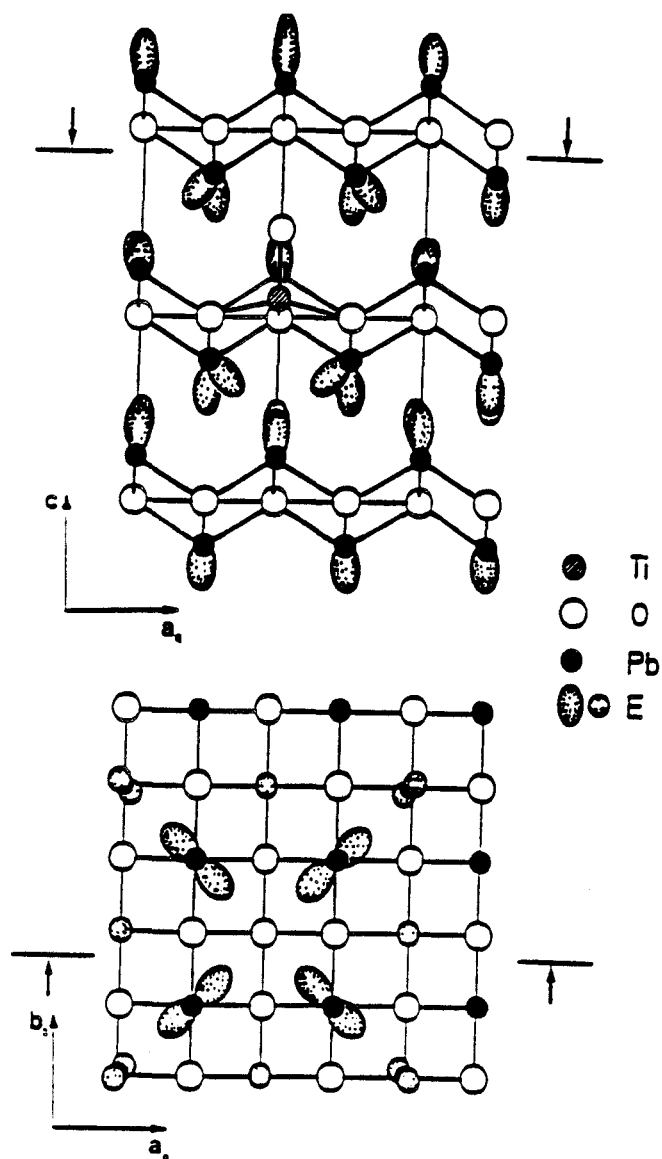


Fig. VIII-16 : Représentation des positions des paires non liées dans la maille 3x3x3 de PbO - α avec, au centre, une substitution du groupement PbE par TiO. Les déplacements des paires non liées par rapport à leurs positions dans PbO - α sont multipliés par cinq (d'après le Bellac [3])

La modification locale ainsi introduite influe sur la position et l'orientation des paires non liées avoisinantes. Certaines paires non liées prennent, par rapport aux directions des paires non liées dans le composé pur, une inclinaison notable qui peut dépasser la dizaine de degrés pour certains sites situés au voisinage immédiat des sites de substitution. De plus, les composantes selon l'axe \vec{c} des déplacements $\vec{\zeta}$ dans l'espace inter-couches se trouvent significativement réduites (de l'ordre de plusieurs centièmes en unités réduites) par rapport au cas du cristal non dopé.

Ainsi, ce calcul montre que le remplacement d'un ion Pb^{2+} (avec sa paire non liée) par un groupement Ti - O diminue fortement l'encombrement stérique des autres paires non liées. Ceci explique la contraction de l'axe \vec{c} observée expérimentalement pour des petites valeurs de x [15]. Il en résulte une augmentation de la cohésion entre les couches qui se traduit par une diminution du coefficient de dilatation thermique [3]. Ceci est également à mettre en parallèle avec le fait que les pentes des modes associés aux interactions plomb - plomb (modes $E_{g(1)}$) sont beaucoup moins importantes dans PbO dopé ($-0.008 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) que dans PbO pur ($-0.013 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$).

On a vu que le dopage de $\text{PbO} - \alpha$ par TiO_2 entraîne la disparition de la transition de phase observée dans le composé pur. Ceci s'explique par la perturbation importante que provoquent dans les interactions électrostatiques les impuretés incluses dans le réseau. A cause de cette perturbation, les chaînes linéaires que formaient les paires non liées dans $\text{PbO} - \alpha$ suivant les axes \vec{a} et \vec{b} sont rompues au voisinage des groupements Ti - O si bien que la modulation ne peut plus s'établir.

Il reste à expliciter le mécanisme de la transition de phase dans PbO pur. En mettant en évidence le dédoublement du mode $E_{g(1)}$, nos expériences de diffusion Raman ont révélé qu'au passage de la transition de phase, les effets les plus importants concernaient les ions plomb. En fait, le calcul du champ local à partir des forces coulombiennes dans $\text{PbO} - \alpha$ montre que les positions de tous les ions, aussi bien O^{2-} que Pb^{2+} , si elles sont bien stables dans la direction \vec{c} , sont très instables dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) [16]. Si l'effet prépondérant observé concerne plus spécifiquement les atomes de plomb, c'est parce qu'il se manifeste sur les paires non liées des atomes de plomb. Ainsi, le dédoublement du mode $E_{g(1)}$ à 208 K exprime bien le fait que le mécanisme de la transition de phase est piloté par les paires non liées. Associée à la présence de fortes interactions induites par

les paires non liées au niveau de l'inter-couche, cette instabilité des ions dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) est une des causes majeures de la transition vers la phase incommensurable dans PbO pur. Dans cette transition de phase, le gain en énergie électrostatique qu'apporte la modulation dans la phase PbO - α' est proportionnelle au carré des déplacements "atomiques" (ions et paires non liées). L'énergie électrostatique tend donc à éloigner le système de sa structure d'équilibre non modulée de la phase PbO - α . L'énergie de répulsion s'oppose à ces déplacements qui tendent à rapprocher les ions. La modulation incommensurable choisie par le système (avec un paramètre $\delta = 0.370$) résulte d'un compromis qui minimise la somme de ces deux énergies. Il y a donc, là aussi, un effet de volume : la modulation créée par la précession des paires d'électrons non liées permet un arrangement plus favorable de l'encombrement stérique des paires non liées.

Références bibliographiques

- 1 - P. BOHER, P. GARNIER : C. R. Acad. Sc. Paris, Série II, 298, 203 (1984).
- 2 - J. MOREAU, J.M. KIAT, P. GARNIER, G. CALVARIN : Phys. Rev. B, 39, 10 296 (1989).
- 3 - D. LE BELLAC : Thèse, Université Paris XI, Orsay (1993).
- 4 - J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, A. ASTROM : J. Solid State Chem., 13, 142 (1975).
- 5 - G. TRINQUIER, R. HOFFMAN : J. Phys. Chem., 88, 6696 (1984).
- 6 - J.P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, E. HUSSON : J. Solid State Chem., 45, 343 (1982).
- 7 - J.P. VIGOUROUX : Thèse, Ecole Centrale de Paris (1980).
- 8 - J. MOREAU : Thèse, Université Paris XI, Orsay(1989).
- 9 - A. HEDOUX, D. GREBILLE, P. GARNIER : Phys. Rev. B, 40, 10653 (1989).
- 10 - J. MOREAU, P. BOHER, P. GARNIER : Mat. Res. Bull., 24, 1241 (1989).
- 11 - K. CHHOR, C. POMMIER, P. GARNIER, L. ABELLO : J. Phys. Chem. Solids, 52, 895 (1991).
- 12 - A. VERBAERE, R. MARCHAND, M. TOURNOUX : J. Solid State Chem., 13, 142 (1972).
- 13 - J.R. TESSMAN, A.H. KAHN, W. SHOCKLEY : Phys. Rev., 92, 890 (1953).
- 14 - H. SHANKER, T. AGARWAL : Indian J. Pure Appl. Phys., 14, 79 (1976).
- 15 - J. MOREAU : Thèse, Université Paris VI (1989).
- 16 - A. WATANABE : Mat. Res. Bull., 19, 877 (1984).

Conclusion

*Chaque progrès donne un nouvel espoir,
suspendu à la solution d'une nouvelle difficulté.
Le dossier n'est jamais clos.*

Claude LEVI-STRAUSS, le cru et le cuit.

Alors que s'achève ce mémoire, il convient, en guise de conclusion, d'en faire émerger les points originaux. Ceci consistera essentiellement à mettre en relief non seulement les résultats nouveaux qu'il contient mais aussi à bien faire apparaître l'apport original des techniques de diffusion Raman ainsi que les perspectives ouvertes à court et moyen termes.

Nous mettrons d'abord l'accent sur l'avantage qu'a représenté l'opportunité d'avoir pu mener de front l'étude de plusieurs composés. La comparaison, on le sait, est un élément fondamental à la fois dans l'émergence et dans la vérification des théories. La mise en parallèle de résultats relatifs à un même phénomène est, lorsqu'il s'agit de le comprendre, toujours infiniment plus riche que chacun d'entre eux pris séparément. Le modèle d'encombrement stérique particulièrement simple que nous avons utilisé pour interpréter les comportements observés dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 en est une illustration significative.

Notre travail a donc porté sur l'étude des séquences de transitions de phase de trois composés cristallins dont au moins une des phases est modulée incommensurable. Pour deux d'entre eux, K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , la phase incommensurable apparaît comme une phase intermédiaire entre une phase paraélectrique normale non modulée et une phase ferroélectrique modulée. Pour le troisième composé, PbO pur, la phase incommensurable n'est plus une phase intermédiaire et elle reste stable jusqu'aux plus basses températures.

Lorsque nous avons décidé d'entreprendre ce travail, nous savions que les composés que nous allions étudier avaient déjà fait l'objet de multiples investigations. Ceci constituait un avantage certain dans la mesure où nous avions déjà ainsi une base sur laquelle s'appuieraient nos propres études. Mais nous savions aussi que beaucoup de ces données restaient à vérifier, à approfondir ou à unifier et que, de plus, il restait de vastes champs d'investigation encore inexplorés. Nos travaux ont essentiellement été réalisés par spectroscopie Raman, qui s'est révélé être un outil expérimental particulièrement puissant et efficace aussi bien pour confirmer et compléter les données existantes que pour mettre en évidence de nouveaux phénomènes.

Nos expériences nous ont permis d'analyser toutes les phases des composés étudiés jusqu'à la température de 15 K. Dans les deux composés de type A_2BX_4 , nous avons complété l'analyse des modes de réseau et réalisé dans la gamme de

température 600 K - 15 K, celle des modes internes, laquelle s'est révélée particulièrement instructive. L'étude comparative de PbO pur et de PbO dopé par diffusion Raman est, à ce jour, la seule effectuée par cette technique expérimentale sur ces composés. Nous avons ainsi pu suivre de façon systématique et unifiée la variation en température des intensités, des fréquences et des largeurs de raies. Nous avons pu étudier les propriétés dynamiques de chaque phase et mettre en évidence les séquences de transitions de phase complètes des composés.

L'une des difficultés majeures de l'interprétation des spectres Raman est l'identification de la nature des modes observés. Dans PbO pur, cette identification est relativement aisée car la structure est simple. Dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , par contre, la complexité des cristaux a nécessité de recourir à des techniques de polarisation pour effectuer une préselection des symétries actives. Il a ainsi été possible de tirer profit au maximum des règles de sélection déduites de la théorie des groupes pour effectuer une identification des modes internes observés expérimentalement.

Sans l'utilisation de faisceaux polarisés, il n'aurait pas été possible de constater la présence de raies interdites et de faire apparaître ce qui constitue sans doute l'un des résultats les plus originaux de cette thèse, à savoir la mise en évidence du désordre dans la phase normale de Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 qui peut être considéré comme un effet précurseur de l'apparition de la modulation. Plus intéressant encore l'étude comparative des spectres des deux composés, en révélant leur profonde différence, a permis de montrer que le désordre orientationnel des tétraèdres est beaucoup plus accusé dans K_2ZnCl_4 que dans Rb_2ZnCl_4 , à tel point que les spectres des modes internes dans K_2ZnCl_4 sont plus proches d'une structure de symétrie C_{2v} que d'une structure de symétrie D_{2h} . Néanmoins, l'étude des modes de réseau, qui sont peu affectés par le désordre des tétraèdres permet de trancher en faveur de la symétrie D_{2h} , caractéristique de la structure β - K_2SO_4 classique pour les composés A_2BX_4 .

Nos études démontrent que la diffusion Raman est réellement une méthode pertinente pour détecter la présence d'un désordre variant aléatoirement au cours du temps. En effet, les techniques de diffraction permettent d'atteindre des grandeurs moyennées dans le temps et dans l'espace. Au contraire, dans la mesure où les temps de résidence sont importants par rapport aux périodes de vibration, on obtient par spectroscopie Raman, des grandeurs dynamiques correspondant à l'une des

positions d'équilibre. Les mesures ainsi effectuées donnent des renseignements pour les différents états du désordre dans le cristal : pour les modes internes (modes d'allongement) cela correspond à la perte du plan de symétrie des tétraèdres $ZnCl_4$.

En fait, cette caractérisation du désordre n'est qu'un aspect du rôle privilégié que peut jouer la spectroscopie Raman dans la détection fine de brisures de symétrie par rapport à la structure parfaite présumée. Si ce n'est la suppression du caractère aléatoire du désordre, les raies supplémentaires qu'on observe dans les phases incommensurable et commensurable peuvent, en quelque sorte, être elles-mêmes considérées comme provenant de l'écart de leur structure par rapport à la structure de la phase normale lorsque c'est celle-ci qui est prise comme référence. Dans le même ordre d'idées, les nombreuses raies supplémentaires qui apparaissent dans le spectre de PbO dopé au dioxyde de titane (par rapport au spectre de PbO pur pris comme référence) traduisent la présence de défauts extrinsèques constitués par la substitution de certains ions plomb par des molécules de dioxyde de titane, au même titre que les raies normalement interdites mais qui apparaissent dans la phase normale des A_2BX_4 traduisent la présence de ce type de défaut intrinsèque particulier que constitue le désordre présent dans chaque maille.

Outre la mise en évidence expérimentale de l'existence de transitions de phase et des propriétés liées à la présence de défauts, la diffusion Raman nous a permis de contribuer directement à la compréhension des mécanismes qui pilotent ces transitions de phase. Dès lors que l'analyse permet une attribution des modes, donc une identification de leur symétrie et surtout de la nature des interactions auxquelles ils correspondent, il devient possible d'en mieux comprendre les processus. Nous citons trois exemples particulièrement significatifs.

Ainsi, dans K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , le fait que les raies normalement interdites dans la phase normale sont observées dans les spectres de modes internes des tétraèdres et non dans ceux des modes de réseau prouve que le désordre est uniquement dû à ces tétraèdres.

De même, l'observation dans K_2ZnCl_4 du pseudo-phason jusqu'à 50 K au-dessus de la température d'ancrage de la modulation T_L indique la persistance de domaines ferroélectriques à l'intérieur même de la phase incommensurable.

Enfin, dans PbO, le fait que les modes affectés par la transition de phase ferroélectrique soient les modes caractéristiques des interactions entre ions plomb conduit à reconnaître le rôle prépondérant des paires non liées de ces ions dans ce processus.

Les études à basse température constituent un autre volet original de ce travail, en particulier, en ce qui concerne K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 . Dans ces cristaux, nous avons clairement mis en évidence l'existence de nouvelles transitions de phase en dessous de la séquence classique Normale - Incommensurable - Commensurable. Bien que la structure de ces phases reste à déterminer, nous pensons à la suite de nos expériences pouvoir établir une correspondance entre les deux composés. Il semble possible d'identifier la nouvelle transition de phase que nous avons mis en évidence à 250 K dans K_2ZnCl_4 à la fois par diffusion Raman, par Analyse Enthalpique Différentielle et par Calorimétrie adiabatique, à la transition de phase connue à 75 K dans Rb_2ZnCl_4 dont les caractéristiques suggèrent la nature commensurable - incommensurable. La nouvelle transition de phase que nous avons identifiée à 150 K dans K_2ZnCl_4 grâce également aux trois techniques expérimentales citées ci-dessus correspondrait à la transition de phase ferroélastique, nouvelle elle aussi, observée par diffusion Raman à 50 K dans Rb_2ZnCl_4 . Cette transition semble posséder, dans K_2ZnCl_4 , un fort hystéresis portant sur environ 40 K d'après nos études de diffusion Raman en régimes de montée et de descente en température.

L'ensemble de nos résultats constitue donc un apport notable, mais, bien entendu, nullement exhaustif, à l'étude des composés K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 et PbO. Il apparaît que la connaissance des différentes structures sont hautement souhaitables pour caractériser non seulement les nouvelles phases découvertes à basse température mais également la phase normale de K_2ZnCl_4 dont l'étude par diffraction X se heurte aux difficultés liées au domaine de température de la phase qui se situe au-dessus de 553 K.

En ce qui concerne les études en diffusion Raman, il serait souhaitable de pouvoir étudier les modes internes de déformation angulaire (bending) des tétraèdres $ZnCl_4$ pour confirmer l'existence du désordre orientationnel. Malheureusement, cette étude semble assez délicate dans ces composés dans la mesure où ces modes apparaissent dans la même zone de fréquence que certains modes de réseau.

D'autre part, nous envisageons de prolonger notre étude par diffusion Raman de PbO en nous intéressant au composé isostructural à température ambiante SnO pour tenter de comprendre pourquoi celui-ci ne présente pas la transition de phase $\alpha \rightarrow \alpha'$ comme dans PbO.

La dernière perspective qu'ouvre notre travail est issue du modèle microscopique que nous avons adopté pour interpréter les phénomènes observés dans les composés K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 . Rappelons que ce modèle repose sur une mesure de l'encombrement stérique relatif des tétraèdres par rapport au sous-réseau des alcalins et qu'il conduit à une explication qualitative satisfaisante des résultats expérimentaux en terme de blocage des tétraèdres pour beaucoup de composés de la famille des A_2BX_4 . Son extension aux autres composés de la famille, synthétisée dans la figure VIII-3, nous a révélé que le composé Rb_2CdCl_4 , encore jamais étudié, est un candidat particulièrement prometteur pour l'étude des phases incommensurables. Dans la continuité de cette thèse, c'est vers la cristallogénèse puis, si celle-ci est réalisable, vers l'étude structurale et dynamique de ce cristal que nous nous proposons d'orienter nos prochaines recherches en parallèle avec les sujets évoqués précédemment.