

gen 2010 5803

50376
1995
327

N° d'ordre: 1546

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Philippe CARPENTIER



Etude des transitions de phase du cristal ferroélectrique (CH₃NH₃)₅Bi₂Cl₁₁ (PMACB): structure et dynamique

Soutenue le 13 juillet 1995 devant la commission d'examen:

M. More
H. Cailleau
M. Couzi
P. Zielinski

Professeur Université de Lille I
Professeur Université de Rennes I
Directeur de recherche CNRS Université de Bordeaux I
Docteur habilité Institut de Physique Nucléaire de Cracovie (Pologne)
Professeur Université d'Artois
Professeur Université de Lille I

Président rapporteur
rapporteur
examineur
examineur
directeur de thèse



A mes Parents



Sommaire



Introduction générale.....1

Références bibliographiques.....6

Chapitre I:

Généralités sur $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ (PMACB).....8

I Introduction.....9

II Synthèse chimique et préparation des monocristaux de PMACB.....9

III La ferroélectricité dans PMACB.....11

III-1 Etude pyroélectrique.....11

III-2 Etude diélectrique.....18

III-3 Détermination des coefficients de Landau par les méthodes pyroélectrique et diélectrique, et non linéarité.....27

IV Etude calorimétrique30

V Conclusion35

Références bibliographiques.....37

Chapitre II:

Etude cristallographique.....39

I Introduction.....40

II Distorsion du réseau cristallin.....40

II-1 Etude dilatométrique41

II-2 Etude par diffraction des rayons X.....46

III	Résolution des structures des phases paraélectrique, ferroélectrique et ferroélastique.....	52
III-1	Introduction.....	52
III-2	Dispositif expérimental.....	53
III-3	Faisceau diffracté.....	54
III-4	Principe d'affinement des structures cristallines.....	55
III-5	Résolution de la structure de la phase ORT.....	57
III-6	Résolution de la structure de la phase OHT.....	61
III-7	Résolution de la structure de la phase MLT.....	64
III-8	Le sous réseau anionique.....	70
III-9	Le sous réseau cationique.....	77
III-10	Le système de liaisons hydrogènes	85
IV	Changement de groupe de symétrie et ferroïcité.....	89
IV-1	Symétrie et ferroélectricité.....	89
IV-2	Transition de phase ferroélectrique de PMACB, brisure de symétrie.....	91
IV-3	Transition de phase ferroélectrique-polaire.....	92
IV-4	Symétrie et ferroélasticité.....	94
IV-5	Le tenseur de déformation spontanée.....	100
V	Conclusion.....	106
	Références bibliographiques.....	108
 <u>Chapitre III:</u>		
	Dynamique	112
	Introduction	113
	Première Partie: étude diélectrique	115

Références bibliographiques.....	124
Deuxième Partie: Diffusion de la lumière et des neutrons par les solides	125
I Introduction	126
II Diffusion de la lumière par un milieu matériel.....	126
III Le spectromètre Raman	129
IV Diffusion inélastique des neutrons.....	131
V Principe de fonctionnement du spectromètre à trois axes.....	134
Références bibliographiques	137
Troisième Partie: Symétrie des modes de vibration	139
I Introduction	140
II Modes de symétrie du cation méthylammonium	140
III Modes de symétrie de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$	
IV Dénombrement des modes de vibration dans la maille cristalline	150
IV-1 Phase OHT	150
IV-2 Phase ORT	152
IV-3 Phase MLT	154
V Symétrie du tenseur de polarisabilité et configuration de diffusion	155

Quatrième Partie: modes de vibration interne	159
I Vibrations internes du cation méthylammonium	160
II Dépendance en température de la fréquence des modes internes de vibration du cation méthylammonium au voisinage de la transition ferroélectrique	168
III Dépendance en température des largeurs de raie des modes internes du cations méthylammonium	178
III-1 Théorie	178
III-2 Résultats expérimentaux et discussion	179
IV Dépendance en température des modes internes du cation CH_3NH_3^+ dans la zone de basse température	186
V Modes de vibration interne de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$	188
V-1 Les halogénures de bismuth en spectroscopie	188
V-2 Résultats expérimentaux et discussion.....	191
Références bibliographiques	207
Cinquième Partie: modes de réseau	211
I Mesure des modes de réseau par diffusion Raman.....	212
I-1 Observation qualitative du pic central	212
I-2 Observation qualitative d'un mode mou	215
I-3 Caractérisation du mode mou, fréquence de relaxation	221
I-4 Synthèse.....	225

II Mesure des modes de vibration de réseau par diffusion incohérente des neutrons.....	229
II-1 Résultats expérimentaux	229
II-2 Symétrie des modes de vibration	233
II-3 Discussion	235
Références bibliographiques	241
Conclusion	243

Chapitre IV:

Transition de phase.....	245
I Introduction	246
II Propriétés diélectriques près de la transition ferroélectrique du modèle TNS (phénoménologique)	247
II-1 paramètre d'ordre et énergie libre.....	247
II-2 Susceptibilité diélectrique.....	250
III Propriété dynamique, interprétation des deux temps de relaxation de PMACB par le modèle TNS.....	251
IV Transition de phase ferroélectrique isomorphe, interprétation de la seconde anomalie par le modèle TNS.....	253
IV-1 Energie libre	253
IV-2 Diagramme de phase dans le cadre de la théorie des catastrophes.....	255
IV-3 Influence du couplage sur la mise en ordre du second sous réseau.....	259

V Simulation d'un système TNS.....	264
------------------------------------	-----

VI Conclusion	270
---------------------	-----

Références bibliographiques	274
-----------------------------------	-----

<u>Conclusion générale</u>	277
---	-----

Annexe A:

Théorie de Landau, diagramme de phases.....	1
--	----------

I Introduction.....	2
---------------------	---

II Energie libre.....	2
-----------------------	---

III Transition de phase du premier ordre	3
--	---

IV Transition de phase du second ordre	4
--	---

V Transition de phase isomorphe	5
---------------------------------------	---

VI Diagramme de phases.....	7
-----------------------------	---

VII Paramètre d'ordre	9
-----------------------------	---

Références bibliographiques.....	13
----------------------------------	----

Annexe B:

Compléments de structure.....	14
--------------------------------------	-----------

I Introduction.....	15
II Phase OHT (349K) et Phase ORT (294K).....	15
II-1 Tableau des longueurs de liaison	15
II-2 Tableau des angles de liaison	16
III Phase MLT (130K)	17
III-1 Tableau des longueurs de liaison	17
III-2 Tableau des angles de liaison	18

Annexe C:

Théorie des phénomènes dynamiques critiques pour les systèmes de pseudospins couplés aux phonons.....

I Introduction	20
II Hamiltonien	20
III Fluctuation, entropie	22
IV Corrélations temporelles des grandeurs fluctuantes	24
V Vibrations du réseau cristallin	25
V-1 Oscillateurs amortis.....	25
V-2 Couplage pseudospin-phonon.....	27
VI Discussion des spectres de couplage pseudospins-phonons	31
VI-1 Cas de la relaxation rapide	31
VI-2 Cas de relaxation lente	32

VII Expression réduite de la fonction de corrélation	34
VII Fréquence des extrema	34
VII Interprétation	39
Références bibliographiques.....	43



***Introduction
générale***



Les sels d'alkylammonium de formule générale $(\text{NH}_{4-n}(\text{CH}_3)_n)_x\text{Me}_y\text{X}_z$ sont des composés de type organométallique; Me étant un métal et X un halogène. Ces matériaux présentent de nombreuses propriétés intéressantes liées à leur séquence riche en transitions de phase. Ces transitions présentent une large diversité de caractères: ferroélectrique, pyroélectrique, ferroélastique (premier et second ordre). Depuis de nombreuses années, l'étude des transitions de phase de ces matériaux a suscité un intérêt croissant: plusieurs centaines de ces sels ont été à ce jour étudiés, et la littérature les concernant ne cesse de s'étoffer. Nous ne citerons ci-dessous que les exemples les plus caractéristiques.

Le groupe des halogénures d'ammonium constitue le plus simple exemple de cette famille, pour lequel $n=0$, $x=1$, $y=0$, et $z=1$ dans la formule générale, avec $X= \text{Cl}$, Br ou I , soit NH_4Br , NH_4Cl , NH_4I [1, 2 et 3]. Ces composés ne sont pas exactement des sels d'alkylammonium dans la mesure où ils ne possèdent pas de groupement alkyl. Cependant, par la simplicité de leur structure ces composés ont permis le développement de modèles de transitions de phase qui font référence. Une première transition de phase est liée à la mise en ordre du cation NH_4^+ qui peut occuper deux positions dans la maille. Une seconde transition est attribuée à une modification du sous réseau anionique.

Le groupe des halogénures de méthylammonium constitue le premier véritable exemple de sel d'alkylammonium [4 et 5], pour lequel $n=1$, $x=1$, $y=0$, $z=1$ dans la formule générale, soit $(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{Cl}$, $(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{Br}$, $(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{I}$. Ils présentent quatre phases (certaines sont métastables) dont l'existence est liée à la grande mobilité du cation méthylammonium. Les transitions sont relatives au gel progressif des degrés de liberté de cet ion lorsque l'on baisse la température. La modélisation des transitions de phase des halogénures de méthylammonium est un problème plutôt complexe.

Nous ne pouvons omettre de citer un autre exemple important de sel d'alkylammonium: les composés de formule $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$, avec $n=1$, $x=1$, $y=1$, $z=1$ et $\text{Me} = \text{Cd}$, Mn , Fe , Cu [6-7 et 8]. Ces matériaux, de type perovskite, cristallisent dans une structure en couches. Ces couches sont constituées d'octaèdres MeCl_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations sont placés entre les couches, liés aux atomes de chlore par des liaisons hydrogène faibles $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$. La séquence de transitions de phase générale est la suivante:

tétraгонаle (HT) → orthorhombique (RT) → tétraгонаle (LT) → monoclinique (LT).

Les deux premières transitions sont dues à la mise en ordre des cations méthylammoniums, la dernière ne peut s'expliquer que par une modification du sous réseau anionique.

Si maintenant dans ce dernier groupe, on prend $\text{Me}=\text{Zn}$ ou Hg , la structure n'est alors plus du type perovskite [9 et 10]. La séquence de transitions de phase et les modèles microscopiques associés sont par conséquent totalement différents.

On montre par ce simple exemple qu'il est difficile d'établir les traits de caractères communs unissant l'ensemble des sels d'alkylammonium. On ne peut pas non plus énoncer de règles générales régissant les transitions de phases dans tous ces matériaux. Cependant, une idée directrice émerge de tous ces travaux: les différentes propriétés de ces cristaux sont principalement liées à la grande mobilité des cations organiques $(\text{NH}_4-n(\text{CH}_3)_n)^+$, alors que les anions métalliques $\text{Me}_y\text{X}_z\text{X}^-$ présentent une relative stabilité. D'une manière générale, cette famille présente des séquences de transitions de phase de type ordre-désordre que l'on attribue aux changements de la dynamique des cations organiques.

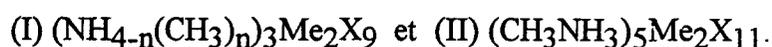
Les phénomènes observés dépendent plus particulièrement de trois paramètres importants:

-(1) Ils dépendent en premier lieu, de la taille des cations organiques ($n=1,2,3$); leur mobilité (que nous supposons être à l'origine des transitions de phase) étant plus faible pour les cations de grande taille.

-(2) Ils dépendent aussi de la nature du sous réseau anionique. Ce dernier peut se présenter d'une part sous forme d'unités connectées par des liaisons chimiques (structure perovskite, structure en couche, structure en chaînes polymériques). Ce sous réseau peut se présenter d'autre part sous forme d'unités discrètes, stabilisées par des interactions de Van der Waals. Selon sa stabilité, le sous réseau peut être plus ou moins impliqué dans certaines transitions de phase, mais son rôle demeure mineur par rapport à celui joué par les cations organiques.

-(3) Ils dépendent enfin des liaisons hydrogène $\text{NH}\dots\text{X}$, qui assurent la cohésion entre les cations et les anions. La liaison hydrogène peut être forte, moyenne ou faible, et, selon sa stabilité, entrave plus ou moins la mobilité des cations.

Dans le cadre des recherches des nouveaux matériaux polaires, notre intérêt s'est porté sur la famille des sels d'alkylammonium halogénure d'antimoine (III) et de bismuth (III) { $\text{Me} = \text{Sb}, \text{Bi}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ } [12]. On la subdivise en deux sous groupes de stoechiométrie différente ($x=3, y=2, z=9$) et ($x=5, y=2, z=11$),



Nous avons concentré notre intérêt sur le second sous groupe qui ne comporte que deux composés,



Ces matériaux ont été récemment synthétisés [13 et 14]. L'étude des transitions structurales de PMACB et PMABB constitue un problème complètement nouveau, encore peu connu de la littérature.

Ces deux composés polaires sont très prometteurs: ils possèdent des propriétés diélectriques et pyroélectriques comparables à celles de la famille de TGS $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$. Depuis la découverte de la ferroélectricité de TGS [15] en 1956, ce matériau est toujours extrêmement étudié. La structure cristallographique de TGS, comme celle de PMACB et de PMABB (nous le montrerons au cours du second chapitre), n'est pas particulièrement simple, nous savons de premier abord que ces matériaux seront difficiles à modéliser. Leurs propriétés polaires sont relativement intéressantes, mais pas exceptionnelles (en comparaison avec les ferroélectriques du premier groupe tels que les ABO_3 [16]). On trouve une des nombreuses raisons pour laquelle TGS a suscité tant d'intérêt, dans le fait que son comportement phénoménologique est particulièrement simple. La transition de phase ferroélectrique de TGS semble être une transition du second ordre des plus typiques, elle s'explique par les théories élémentaires. D'autre part, le fait que ce cristal développe ses propriétés ferroélectriques à la température ambiante (comme c'est également le cas de PMACB et PMABB), constitue certainement le critère décisif. En effet, les températures de

transition de phase de TGS, PMACB et PMABB sont respectivement 320 K, 307 K et 311 K. Il en résulte qu'une faible élévation de la température de l'un de ces cristaux (à partir de la température ambiante) permet d'atteindre et d'observer les phénomènes critiques relatifs à la transition ferroélectrique.

En plus de la transition ferroélectrique, les premiers travaux de caractérisation sur PMACB et PMABB montrent l'existence d'un second phénomène à plus basse température, qui ne trouve pour le moment aucune véritable interprétation. Si la température de transition de phase ferroélectrique est sensiblement la même pour les deux cristaux, ce second phénomène apparaît à des températures très différentes: il survient aux environs de 80K pour PMABB et 170K pour PMACB. PMACB est par conséquent le cristal dont les phénomènes sont les plus facilement accessibles du point de vue expérimental. D'autre part, en tenant compte du fait que le chlore absorbe moins le rayonnement X que le brome, nous savions qu'il serait plus facile de résoudre la structure de PMACB. Nous avons logiquement décidé de nous investir totalement, au cours de ce premier travail, dans l'étude du composé le plus aisé, le point de vue expérimental désignant PMACB comme le candidat le plus adapté à cet effet.

La présentation de ce travail s'articule en quatre parties. La première partie sera consacrée à faire le point sur les connaissances et les questions posées par les travaux antérieurs. Au cours de la seconde partie, nous présenterons la structure de chacune des phases de PMACB, afin de dégager les changements qui s'opèrent au cours des transitions de phase structurales. Nous tenterons de cerner les mécanismes microscopiques qui sont mis en jeu et le rôle de chacun des éléments de la structure qui prennent part à ces mécanismes. Nous présenterons dans la troisième partie l'apport des techniques spectroscopiques de diffusion Raman et diffusion inélastique des neutrons à la caractérisation de ces transitions de phase. Nous essaierons en particulier d'établir le régime des transitions de phase: displacif ou ordre-désordre. Enfin, dans la dernière partie, nous essaierons de modéliser la mise en ordre du composé; l'objectif étant d'expliquer, en particulier, l'origine de l'anomalie qui est observée vers 170 K par de nombreuses techniques expérimentales, et qui reste une question ouverte.

Références bibliographiques

- [1] W. Press, J. Eckert, D. E. Cox, C. Rotter et W. Kamitakahara, Phys. Rev. B 14, page 1983 (1976).
- [2] Y. Yamada, M. Mori et Y. Noda, J. Phys. Soc. Japan, Vol. 32, 6 page 1565 (1972).
- [3] C. W. Garland, R. C. Leung et F.P. Missell, Phys. Rev. B 18, page 4848 (1978).
- [4] H. Ishida, R. Ikeda et D. Nakamura, J. Phys. Chem. 86, page 1003 (1982).
- [5] H. Hishida, R. Ikeda et D. Nakamura, Chem. Lett., 1943 (1982).
- [6] R. Blinc, Phys. Rev. B 17, page 3409 (1978)
- [7] R. Kind, Ferroelectrics, 24, 81 (1981).
- [8] K. Knorr, I. R. Jahn et G. Heger, Sol. State commun., 15, 231 (1974).
- [10] J.M. Perez-Mato, J. L. Manes, J. Fernandez, J. Zuniga, M. J. Tello, C. Socias et M. Arriandiaga, Phys. Stat. Sol. (a), 68, 29 (1981).
- [11] P. S. R. Prasa, S. Sathaiah et H. D. Bist, Chem. Phys. Lett., 142, 341 (1987).
- [12] R. Jakubas, Habilitation à diriger des recherches, Wroclaw Pologne (1990).
- [13] R. Jakubas, Sol. State commun., 69, 267, (1989).

[14] R. Jakubas, L. Sobczyk et J. Lefebvre, *Ferroelectrics*, 100, 143 (1989).

[15] B.T. Matthias, C.E. Miller et J.P. Remeika, *Phys. Rev. B*, 104 (1956) page 849.

[16] T. Mitsui, I. Tatsuzaki et E. Nakamura, *Ferroelectricity and related phenomena: an introduction to the physics of ferroelectrics*, Gordon and Breach (1976).

❧ Chapitre I ❧
Généralités sur
 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ (PMA CB)

I Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons faire le point sur les principaux résultats et les conclusions, obtenus à l'issue d'études expérimentales antérieures menées sur le composé PMACB. Nous ferons par ailleurs état des questions et problèmes soulevés lors de ces études et qui ne purent alors être résolus. L'objet de ce chapitre est donc de faire un bref bilan des connaissances et des interrogations que ces études ont apportées, afin de situer notre travail dans son contexte. Nous tenterons ensuite, dans les prochains chapitres, d'apporter une réponse aux problèmes soulevés lors de ces expériences.

II Synthèse chimique et préparation des monocristaux de PMACB

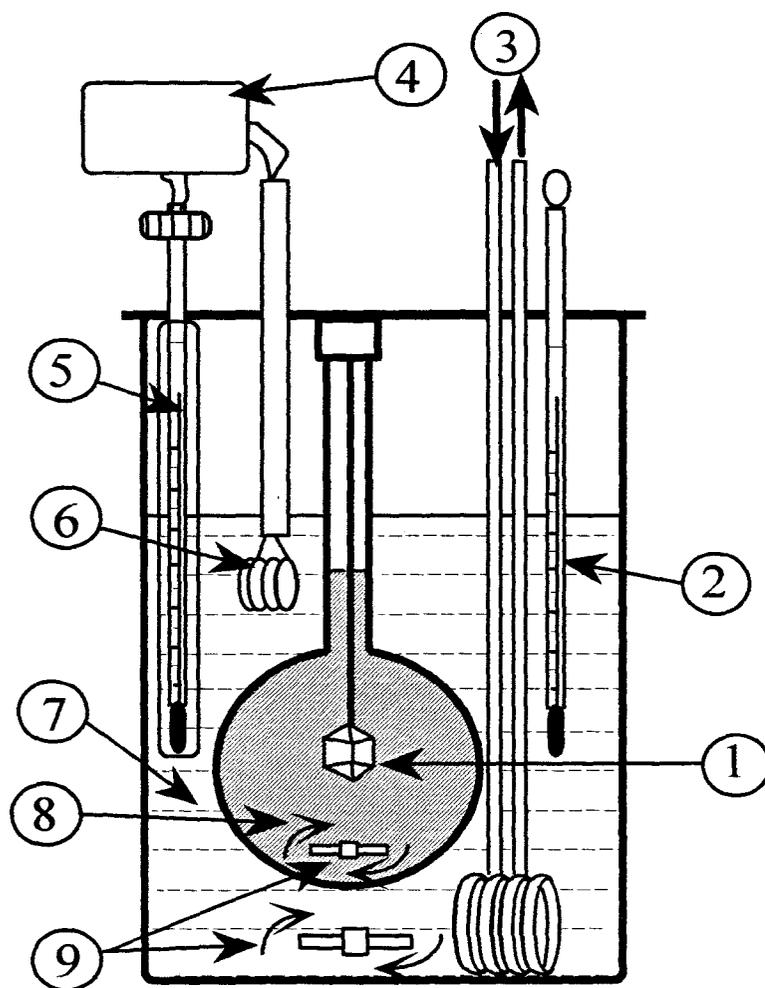
La solution aqueuse de PMACB est préparée par réaction entre $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ dans un fort excès d'acide chlorhydrique HCl (solvant). La croissance cristalline de PMACB s'effectue à partir de cette solution légèrement sursaturée. La légère sursaturation de cette solution peut être obtenue selon deux méthodes:

- (1) par évaporation lente du solvant.

La sursaturation de la solution, qui conduit à l'apparition des germes et à la croissance des monocristaux, est obtenue par évaporation lente, à température ambiante, de la solution diluée dans HCl. Pour améliorer la pureté du produit de base, et par conséquent la qualité des monocristaux, les cristaux obtenus peuvent de nouveau être dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau, et recristallisés à plusieurs reprises selon la même méthode. Cette première méthode présente cependant l'inconvénient de développer plusieurs monocristaux dans la solution. La compétition de croissance entre les germes ne permet pas d'obtenir un cristal de volume important ($\sim 1\text{mm}^3$).

- (2) par abaissement de la température (figure I-1)

Un germe unique obtenu par évaporation est placé dans une solution saturée maintenue à 30°C par un thermostat. La sursaturation (donc le développement du germe) s'effectue en abaissant très lentement et de façon continue la température jusqu'à la température ambiante. On obtient par cette méthode un monocristal de volume relativement important ($\sim 1\text{cm}^3$).



Légende

- 1 monocristal
- 2 thermomètre pour l'expérimentateur
- 3 circulation d'eau courante
- 4 électronique du thermostat
- 5 thermomètre de contrôle du thermostat
- 6 résistance chauffante
- 7 milieu thermostaté
- 8 solution
- 9 agitateur

figure I-1

III La ferroélectricité dans PMACB

La découverte de la ferroélectricité dans les composés de la famille de formule $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{X}_{11}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) est à l'origine de l'intérêt porté à ces cristaux. Nous commencerons donc par la présentation de cette propriété du cristal qui nous semble essentielle.

La manifestation de la ferroélectricité se caractérise par l'apparition d'un moment dipolaire permanent dépendant de la température et s'accompagne généralement par un accroissement important de la permittivité diélectrique statique à l'approche de la température de transition de phase; phénomène nommé " catastrophe de la polarisation ".

Nous allons donc présenter successivement, l'évolution de la polarisation spontanée P_s en fonction de la température (étude pyroélectrique), ainsi que celle de la permittivité diélectrique statique ϵ (étude diélectrique). On appelle ces grandeurs, de façon plus concise, les paramètres diélectriques [1 et 2].

Il est à noter, que dans ce paragraphe toutes les grandeurs vectorielles sont considérées le long de l'axe cristallographique \vec{c} , de telle sorte que nous nous limiterons à écrire leurs normes.

III-1 Etude pyroélectrique

Parmi les matériaux pyroélectriques en général, on distingue ceux qui sont plus particulièrement ferroélectriques. L'ensemble de ces matériaux (pyro et ferroélectriques) se caractérise par l'apparition de la polarisation spontanée P_s , lors du passage de la transition de phase entre la modification cristalline non pyroélectrique et la modification cristalline pyroélectrique. Dans le cas plus général de la pyroélectricité, le changement de direction de la polarisation spontanée, obtenu en appliquant un champ électrique extérieur, nécessite une reconstruction importante du réseau cristallin, de sorte qu'elle présente une barrière énergétique très élevée rendant l'opération pratiquement irréalisable. Dans le cas particulier de la ferroélectricité, la situation est différente: la disposition des atomes dans la phase pyroélectrique est proche de celle de la phase non-pyroélectrique. Le renversement de la polarisation spontanée ne demande qu'une faible reconstruction du réseau cristallin et ne

requiert donc qu'un faible apport d'énergie. L'expérimentateur peut par conséquent différencier les cristaux ferroélectriques parmi les cristaux pyroélectriques en retournant la polarisation spontanée de ces matériaux, en leur appliquant un champ électrique extérieur.

J. Mroz et R. Jakubas [3] ont obtenu la courbe de la polarisation spontanée de PMACB en fonction de la température en mesurant le courant pyroélectrique. Ce dernier s'exprime en fonction de la dérivée première de la polarisation spontanée par rapport à la température (voir la description de la méthode pyroélectrique dans les références [1 et 2]):

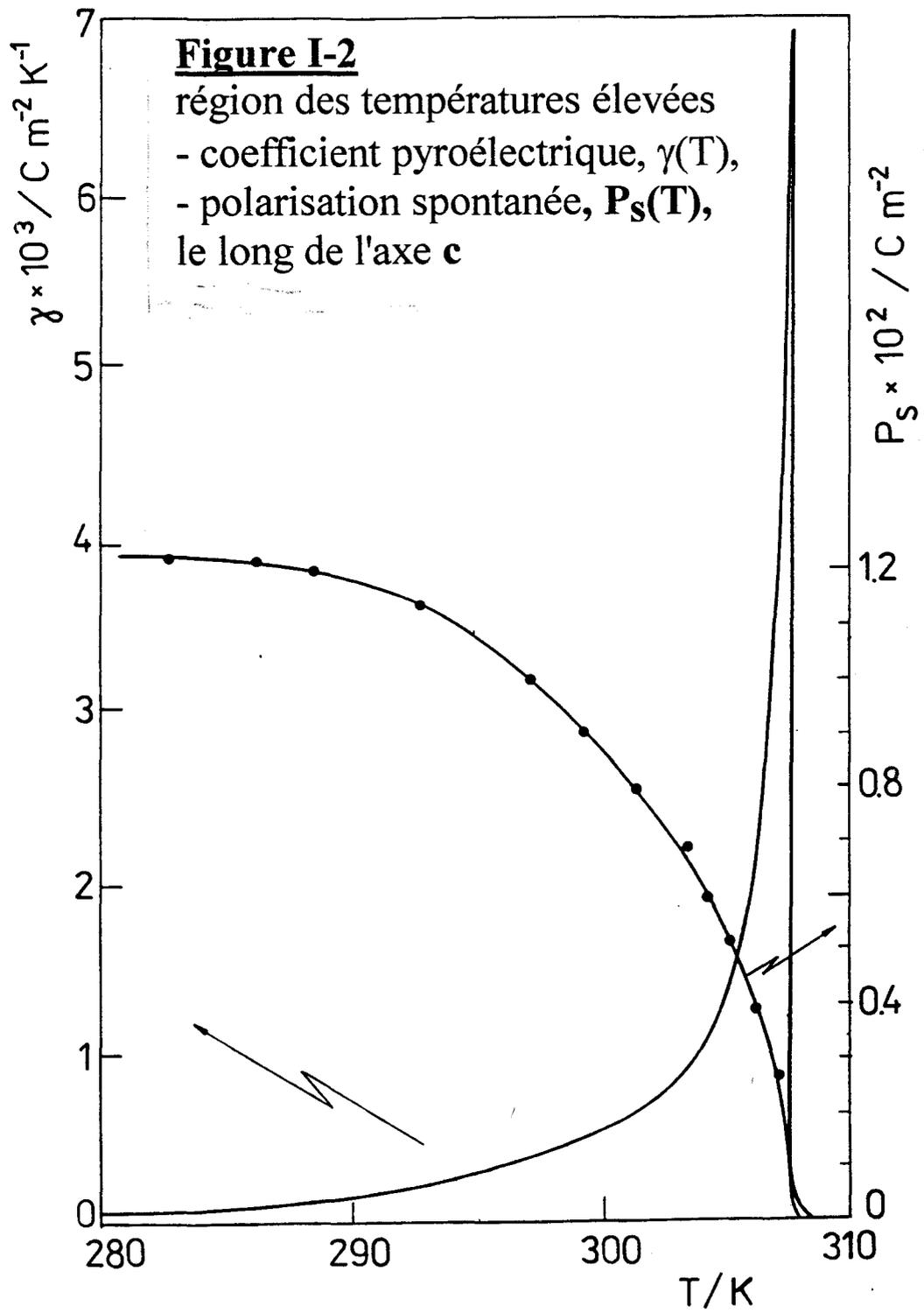
$$I = S \cdot \left(\frac{dP_s}{dT} \right) \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (\text{I-1}) .$$

On définit le coefficient pyroélectrique $\gamma(T)$ par,

$$\gamma(T) = \left(\frac{dP_s}{dT} \right) = \frac{I}{S \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)} \quad (\text{I-2}),$$

où $\left(\frac{dT}{dt} \right)$ est la vitesse de changement de température de l'échantillon, S étant la surface des électrodes utilisées lors de l'expérience. La polarisation spontanée est obtenue par intégration du coefficient pyroélectrique (I-2). La courbe du coefficient pyroélectrique $\gamma(T)$ et celle de la polarisation spontanée $P_s(T)$ sont présentées figure I-2 pour la région des températures élevées, et figure I-3 pour les plus faibles températures. La figure I-4 montre la variation de la polarisation spontanée dans toute la gamme de mesure en température.

La polarisation spontanée apparaît le long de l'axe \vec{c} à la température de Curie $T_c=307$ K (figure I-2). Cet axe devient alors une direction cristallographique privilégiée (axe ferroélectrique). A cette température, la polarisation spontanée devient non nulle sans discontinuité, ceci suggère qu'il s'agit d'une transition de phase du second ordre selon la classification d'Ehrenfest (ferroélectrique). Les deux sens de l'axe \vec{c} sont équivalents et la polarisation spontanée peut croître indifféremment suivant l'une ou l'autre direction. Avec l'apparition de la polarisation spontanée, la symétrie de la phase paraélectrique est brisée. Une nouvelle variable thermodynamique additionnelle à la température et à la pression est nécessaire pour caractériser le système.



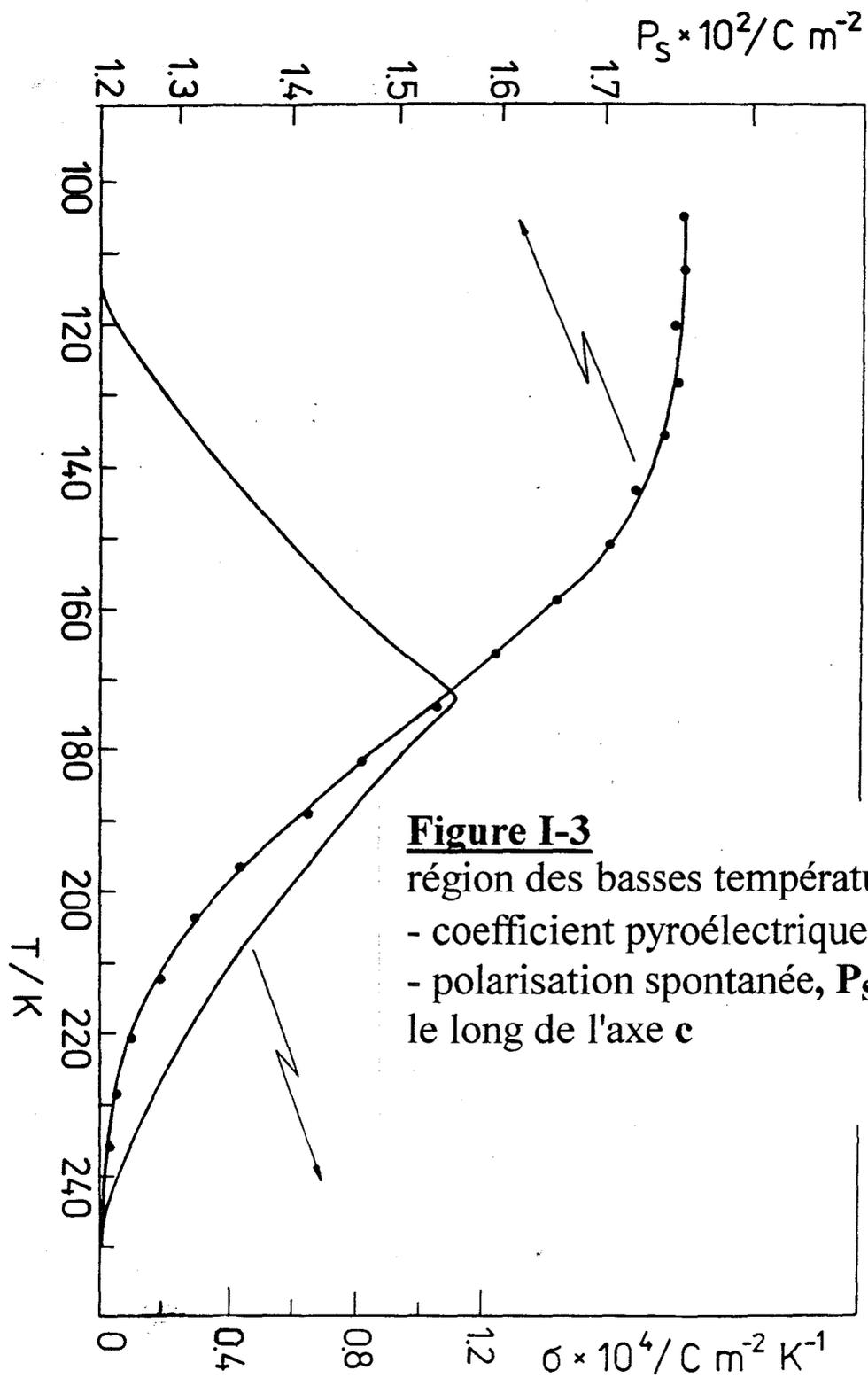
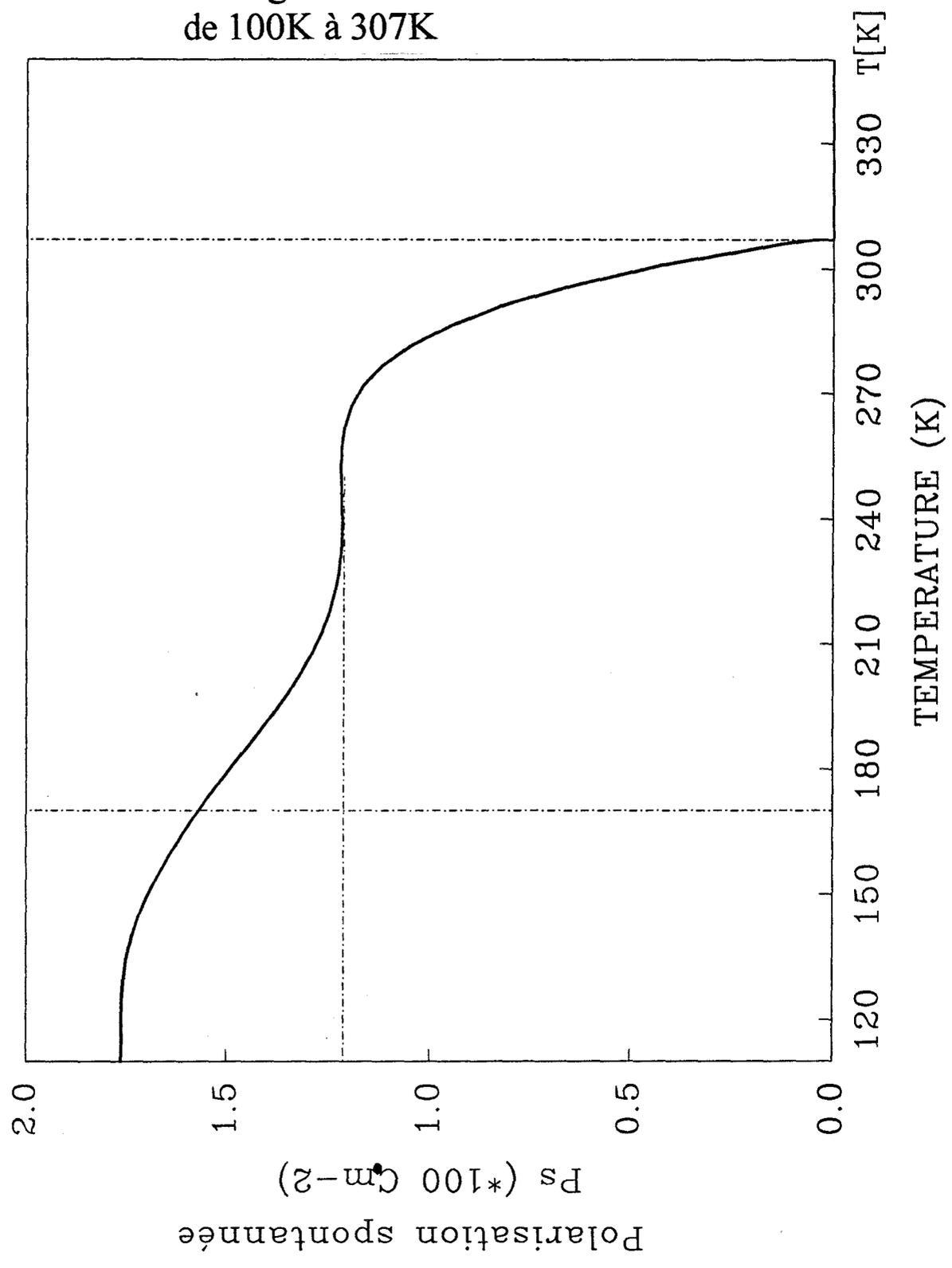


Figure I-3

région des basses températures,
 - coefficient pyroélectrique, $\gamma(T)$,
 - polarisation spontanée, $P_s(T)$,
 le long de l'axe c

Figure I-4

situation générale:
polarisation spontanée, P_s ,
le long de l'axe c
de 100K à 307K



Cette nouvelle variable, appelée paramètre d'ordre (P) décrit l'état de la phase ferroélectrique. Dans le cadre de la théorie phénoménologique de Landau pour l'étude des transitions de phase du second ordre [4], la polarisation spontanée est prise comme paramètre d'ordre. On considère que sa valeur détermine l'écart de la symétrie de la phase ferroélectrique par rapport à la symétrie de la phase paraélectrique. P_S (norme de la polarisation suivant \vec{c}) est une variable thermodynamique déterminée par les conditions d'équilibre du composé, et, plus précisément, par le minimum du potentiel thermodynamique Φ . Si Φ_0 est le potentiel thermodynamique de la phase paraélectrique, la différence de potentiel thermodynamique entre les deux phases (para et ferroélectrique), qui, à une certaine température, stabilise la phase ferroélectrique, est appelée excès de potentiel thermodynamique. Cet excès dépend de T et de P_S , et près de la température de Curie ($T_c=307K$), il peut être développé en puissances de P_S . Ce développement ne peut contenir que des puissances paires de P car les deux directions \vec{c} et $-\vec{c}$ sont équivalentes ($\Phi(P) = \Phi(-P)$). Soit, pour un développement à l'ordre 8:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}A.P_S^2 + \frac{1}{4}B.P_S^4 + \frac{1}{6}C.P_S^6 + \frac{1}{8}D.P_S^8 + \dots \quad (I-3).$$

La condition d'équilibre est obtenue lorsque ce potentiel thermodynamique est minimum soit:

$$\frac{d\Phi}{dP_S} = P(A + B.P_S^2 + C.P_S^4 + D.P_S^6) = 0 \quad (I-4),$$

et la condition de stabilité du système exige que la dérivée seconde soit positive:

$$\frac{d^2\Phi}{dP_S^2} = A + 3B.P_S^2 + 5C.P_S^4 + 7D.P_S^6 > 0 \quad (I-4').$$

* En phase paraélectrique, c'est à dire pour $T > 307 K$, on a $A > 0$ et le minimum du potentiel thermodynamique est obtenu si $P_S = 0$.

* En phase ferroélectrique, c'est à dire pour $T < 307 K$, afin que la valeur de la polarisation spontanée soit non nulle, il est nécessaire que l'on ait $A < 0$. Par conséquent A , qui est une variable continue, doit s'annuler au point de transition de phase ($T_c = 307 K$). L. Landau propose un développement limité au premier ordre de A au voisinage de la transition de phase en puissances de $(T-T_c)$: $A = a(T-T_c)$ (avec $a > 0$). La condition de stabilité impose au coefficient B d'être positif et nous le considérerons indépendant de la température $B=B(T_c) > 0$. Pour une transition de phase du second ordre, nous pouvons négliger les termes

d'ordre 6, CP⁶ et 8, CP⁸. Le minimum du potentiel thermodynamique (I-4), état stable du cristal, est alors obtenu pour:

$$P_S = \pm \sqrt{\frac{a}{B}} \cdot (T_c - T) \quad (\text{I-5}).$$

J. Mroz et R. Jakubas [3] ont ajusté la courbe de la polarisation spontanée expérimentale du cristal PMACB, selon la relation $P_S = k \cdot (T - T_c)^\beta$, dans une région de température allant jusqu'à 12 K en dessous de la température de transition de phase. Ils ont déterminé un exposant critique $\beta = 0.495$ très proche de celui prévu par la théorie de L. Landau (relation I-5). La valeur de saturation de la polarisation spontanée $P_S = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ s'observe aux environs de 280 K (figure I-3).

Dans la région des plus basses températures, la situation devient beaucoup plus complexe. Vers 250 K la polarisation recommence à croître (avec l'abaissement de température), mais contrairement au cas de la transition de phase ferroélectrique, l'accroissement n'apparaît pas brutalement: il est dans un premier temps très faible. La courbe de la polarisation spontanée présente ensuite un second palier de saturation, $P_{S,\text{max}} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$, aux environs de $T = 105 \text{ K}$. Entre les deux paliers, la courbe $P_S(T)$ présente un point d'inflexion vers 170 K, qui correspond à un pic de la courbe du coefficient pyroélectrique $\gamma(T)$. Il existe, à cette température, une discontinuité de la dérivée seconde de $P_S(T)$ ou première de $\gamma(T)$ (figure I-3).

Les anomalies observées sur les courbes de la polarisation spontanée et du coefficient pyroélectrique seraient la conséquence d'une modification structurale dans la région des basses températures. Cependant, il semble difficile de donner, à ce stade, une interprétation précise à ce phénomène.

J. Mroz et R. Jakubas concluent qu'à 170 K le cristal subit une nouvelle transition de phase du second ordre, par analogie avec le composé bromé (PMABB) pour lequel la situation dans cette région de température est beaucoup plus claire [5 et 6] (figure I-13-a).

Comme, expérimentalement, il n'est pas possible d'observer le cycle d'hystérésis, en raison de la trop forte valeur du champ coercitif $E_C(T)$, il n'est donc pas possible de confirmer ou d'infirmer la nature ferroélectrique de la phase dans la région des basses températures. Les

auteurs précédemment cités en déduisent alors, que dans l'état actuel des connaissances, la modification cristalline de PMACB à basse température ne peut être qualifiée simplement que de phase polaire.

III-2 Etude diélectrique

L'évolution thermique de la constante diélectrique de PMACB, le long de l'axe ferroélectrique, présente une anomalie remarquable. Examinons d'abord, d'un point de vue théorique, le comportement de la constante diélectrique au voisinage d'une transition de phase ferroélectrique. Lorsque le champ électrique E dans le cristal est non nul, le potentiel thermodynamique précédent (I-3) doit être modifié. L'induction électrique D dérive de ce nouveau potentiel thermodynamique $\tilde{\Phi}$ [7]:

$$\frac{d\tilde{\Phi}}{dE} = -D = -\epsilon_0 E - P \quad (\text{I-6}).$$

Pour obtenir $\tilde{\Phi}$ on intègre l'expression (I-6), dans laquelle la polarisation P joue le rôle d'une variable indépendante. Comme, en champ nul ($E=0$), ce nouveau potentiel doit coïncider avec le potentiel Φ de l'expression (I-3), nous pouvons écrire:

$$\tilde{\Phi} = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(T - T_c)P^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}C.P^6 + \frac{1}{8}D.P^8 - \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 - PE \quad (\text{I-7}).$$

Dans ce nouveau potentiel, on constate la présence de deux termes supplémentaires relatifs à l'existence du champ électrique E . Le minimum du potentiel thermodynamique $\tilde{\Phi}$ est alors fonction de E et la polarisation est telle que:

$$a(T - T_c)P + BP^3 + C.P^5 + D.P^7 = E \quad (\text{I-8}).$$

Cette dernière équation, généralement appelée "équation d'état diélectrique", a une importance capitale. Elle lie la polarisation P au champ électrique E régnant dans le cristal. En simplifiant cette expression pour la réduire à une équation linéaire du type, $P=\chi.E$, on exprime la susceptibilité χ en fonction du potentiel thermodynamique par,

$$\chi = \left\{ \frac{\partial P}{\partial E} \right\}_{E=0} = \left\{ \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial P^2} \right\}^{-1} = \frac{1}{A + 3B.P_S^2 + 5C.P_S^4 + 7D.P_S^6} \quad (\text{I-9}),$$

où l'on introduit la polarisation spontanée P_S puisque l'on se place à champ électrique nul.

La susceptibilité linéaire χ diverge à la température de transition de phase. Au voisinage de T_c , elle est sensiblement égale à la constante diélectrique du cristal: $\epsilon = 1 + \chi \approx \chi$.

* Pour $T > T_c$, en phase paraélectrique, P_S est nulle, on obtient alors pour la constante diélectrique:

$$\epsilon(+)\approx\chi(+)=\frac{1}{a(T-T_c)} \quad (T > T_c) \quad (I-10).$$

* Pour $T < T_c$, en phase ferroélectrique, P est donnée par la relation (I-5) et comme nous l'avons fait précédemment pour une transition du second ordre, nous négligerons les termes $C.P^6$ et $D.P^8$ du potentiel thermodynamique $\tilde{\Phi}$ ($C=D=0$). Nous obtenons alors pour la constante diélectrique:

$$\epsilon(-)\approx\chi(-)=\frac{1}{2a(T_c-T)} \quad (T < T_c) \quad (I-11).$$

Les propriétés diélectriques de PMACB furent étudiées par R. Jakubas (et ses coauteurs) [8] et [9], Cach et Jakubas [10], et par un groupe de chercheurs japonais, M. Iwata et Y. Ichibachi [11] et [12].

La figure I-5 présente la dépendance en température de la permittivité diélectrique statique (1 kHz) le long de l'axe \vec{c} au voisinage de la température de transition de phase $T_{c1} = 307$ K. Ce comportement de ϵ_c est typique d'une transition de phase ferroélectrique telle que nous l'avons décrite précédemment. Cette anomalie se caractérise par un pic important à $T_{c1} = 307$ K, qui peut atteindre un maximum $\epsilon_{cmax} = 8.5 \cdot 10^3$ quand le cristal est de bonne qualité (figure I-13-b) [9]. Dans le cas représenté [8] par la figure I-5, en raison de la qualité plus modeste du cristal, on observe $\epsilon_{cmax} = 5 \cdot 10^3$. L'anomalie est deux fois moins importante lors du refroidissement que lors du réchauffement, et il existe un léger hystérésis de l'ordre de 0.4 K.

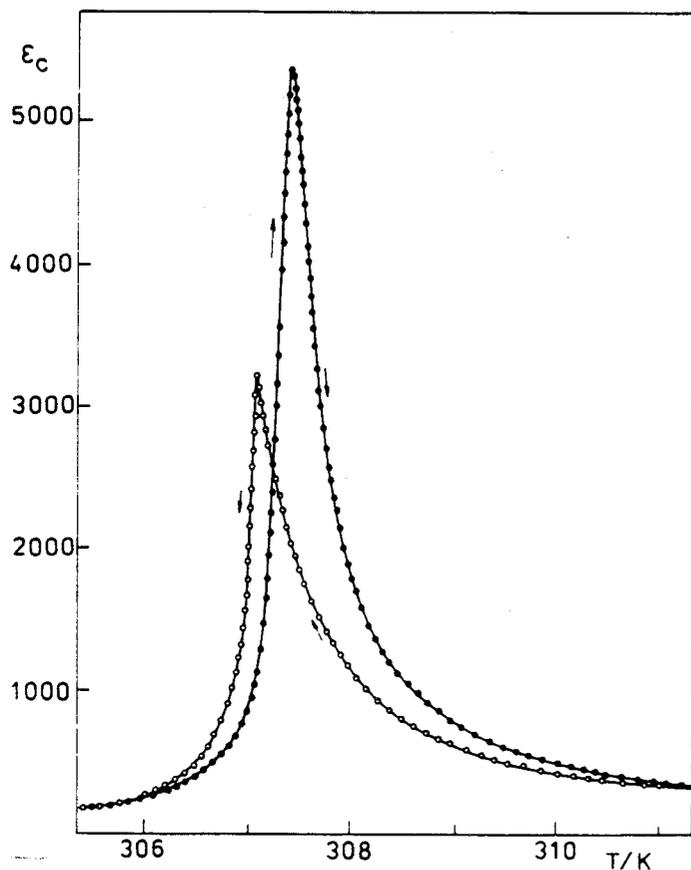


Figure I-5

accroissement de la permittivité diélectrique statique (1 KHz) le long de l'axe c , ϵ_c , près de $T_{c1}=307$ K, avec un hystérésis (0.4 K)
 ◦ refroidissement
 ● réchauffement

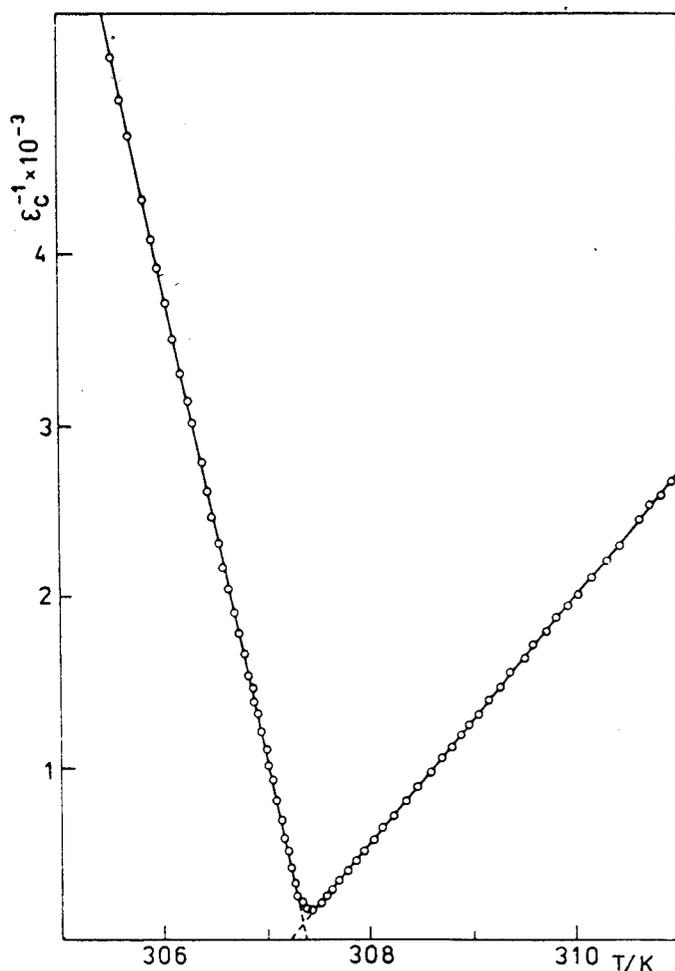


Figure I-6

inverse de la permittivité diélectrique, ϵ_c^{-1} , loi de Curie-Weiss près de $T_{c1}=307$ K:

$$\epsilon_c = \frac{C_p}{T - T_{op}} \text{ pour } T > T_c$$

$$(C_p = 1.38 \cdot 10^3 \text{ K})$$

$$\epsilon_c = \frac{C_f}{T_{of} - T} \text{ pour } T < T_c$$

$$(C_f = 0.36 \cdot 10^3 \text{ K})$$

La figure I-6 montre que l'inverse de la permittivité $\epsilon_c^{-1}(T)$ varie de façon linéaire avec la température dans une zone de quelques degrés autour de la température de transition de phase. La permittivité diélectrique statique obéit donc bien à une loi de Curie-Weiss:

$$\epsilon_c = \frac{C_p}{T - T_{op}} \text{ pour la phase paraélectrique} \quad (\text{I-12}),$$

$$\epsilon_c = \frac{C_f}{T_{of} - T} \text{ pour la phase ferroélectrique} \quad (\text{I-13}).$$

Le maximum de la permittivité diélectrique n'est pas infini, c'est la raison pour laquelle il faut introduire dans (I-12) et (I-13) deux températures de Curie T_{op} et T_{of} , très peu différentes l'une de l'autre ($T_{op} - T_{of} \approx 0.2^\circ$). Les constantes C_p et C_f sont égales à 1380 K et 360 K, respectivement [8]. Le rapport $C_p/C_f = 3.83$, est différent de la prévision théorique donnée par les équations (I-10) et (I-11), pour lesquelles ce rapport est égal à 2. Ce rapport C_p/C_f a été confirmé par les études diélectriques effectuées par M. Iwata [11]. A l'issue de cette étude diélectrique, l'existence de la transition de phase ferroélectrique semble clairement établie.

On observe également une anomalie de la constante diélectrique vers 170 K. Les points de vue des différents auteurs concernant le phénomène responsable de cette anomalie divergent. Mroz et Jakubas ont mesuré la dépendance en température de la permittivité diélectrique statique (1 KHz) de PMACB le long de l'axe polaire \vec{c} relatif à la région de basse température (figure I-7) [8]. Ces auteurs ont associé cette anomalie à une transition de phase du second ordre, par analogie avec le composé bromé (PMABB), figure I-13-b, et en accord avec la conclusion de leur étude pyroélectrique. Cependant, ce phénomène se matérialise par un accroissement faible et diffus de la permittivité diélectrique s'étalant sur une zone très large autour de 170 K (de 140 K à 250 K). Les observations expérimentales ne permettent pas, comme les auteurs précédents l'ont affirmé, de conclure de façon définitive sur la nature du phénomène observé vers 170 K. Le groupe de chercheurs japonais s'est particulièrement intéressé à ce problème [12]. M. Iwata réalisa une nouvelle étude diélectrique de PMACB,

ainsi qu'un examen sous microscope polarisant. Ces deux expériences ont été exécutées dans un domaine de température allant de 80 K à 300 K.

L'examen sous microscope polarisant n'a pas permis de déceler de domaines ferroélastiques. M Iwata conclut donc, qu'entre 80 K et 300 K, le cristal ne subit pas de transition de phase, d'une modification cristalline non ferroélastique, vers une modification cristalline ferroélastique, et que le réseau de Bravais n'est pas modifié dans cette région de température. Cependant, comme le groupe d'espace peut néanmoins changer, l'hypothèse de l'existence d'une transition de phase ne peut donc toujours pas être écartée. Afin de discuter ce dernier point, l'auteur proposa des résultats originaux concernant la dispersion diélectrique pour des fréquences allant de 1 MHz à 10 MHz. La constante diélectrique complexe est décrite par:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu) \quad (\text{où } \nu \text{ est la fréquence}) \quad (\text{I-14}).$$

La figure I-8 présente la partie réelle de la permittivité ε' en fonction de la température à 1MHz le long de l'axe \bar{c} . L'anomalie que l'on peut remarquer est semblable à celle observée par Jakubas [8] à 1 KHz (figure I-7). M. Iwata constate également que la courbe $\varepsilon'(T)$, ainsi que sa dérivée $\frac{\partial \varepsilon'}{\partial T}$, ne présentent pas de discontinuité entre 80 K et 300 K. Il en déduit que

PMACB ne subit aucune transition de phase dans cette zone de température étudiée. La dépendance en température de la susceptibilité diélectrique, selon l'auteur, peut s'expliquer en tenant compte des termes d'ordre supérieur du potentiel thermodynamique de Landau. Les données expérimentales de la susceptibilité diélectrique peuvent être ajustées sur le modèle de l'équation (I-9), dans laquelle on ne néglige aucun terme. Les coefficients doivent aussi vérifier la condition de stabilité (I-4). Pour faciliter les calculs, M. Iwata a adopté la convention $B=D=1$, en prenant une échelle appropriée pour l'énergie libre et pour la polarisation spontanée. Il ne restait donc qu'à ajuster les valeurs de A et de C (ce choix permet de garder toute sa généralité au problème). L'affinement donne d'une part $C = -1.45$ et d'autre part $a = 1.9 \cdot 10^{-3}$, avec $A = a.(T-T_C)$. Nous avons évidemment $A = 0$ à $T=307$ K et d'autre part $A = -0.26$ pour $T=170$ K. La courbe théorique obtenue à l'aide de cet ajustement est présentée

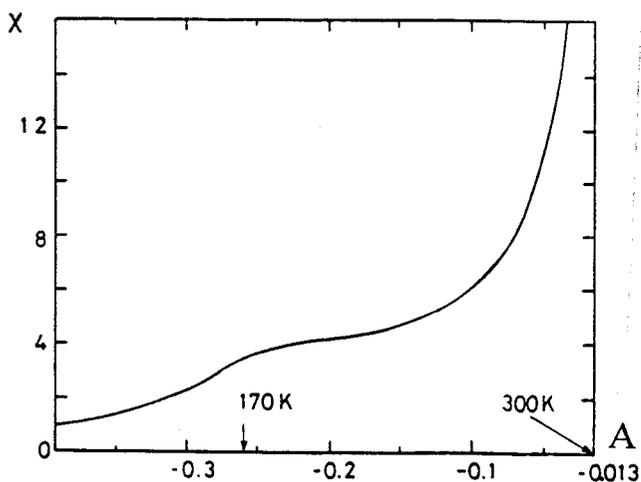
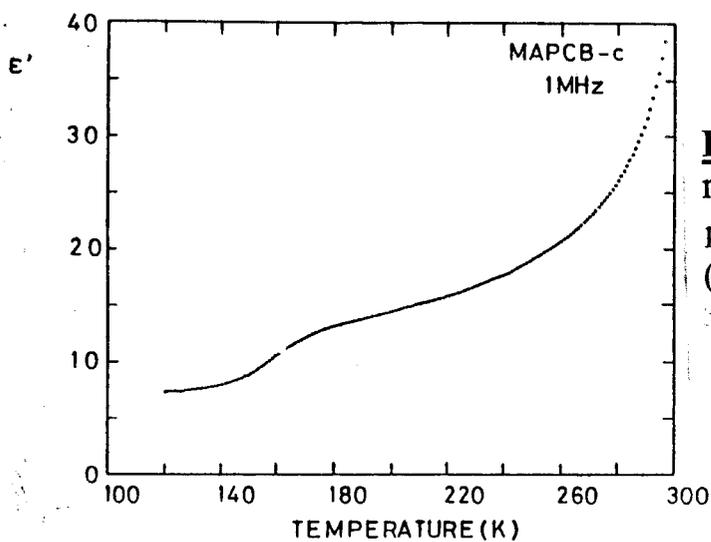
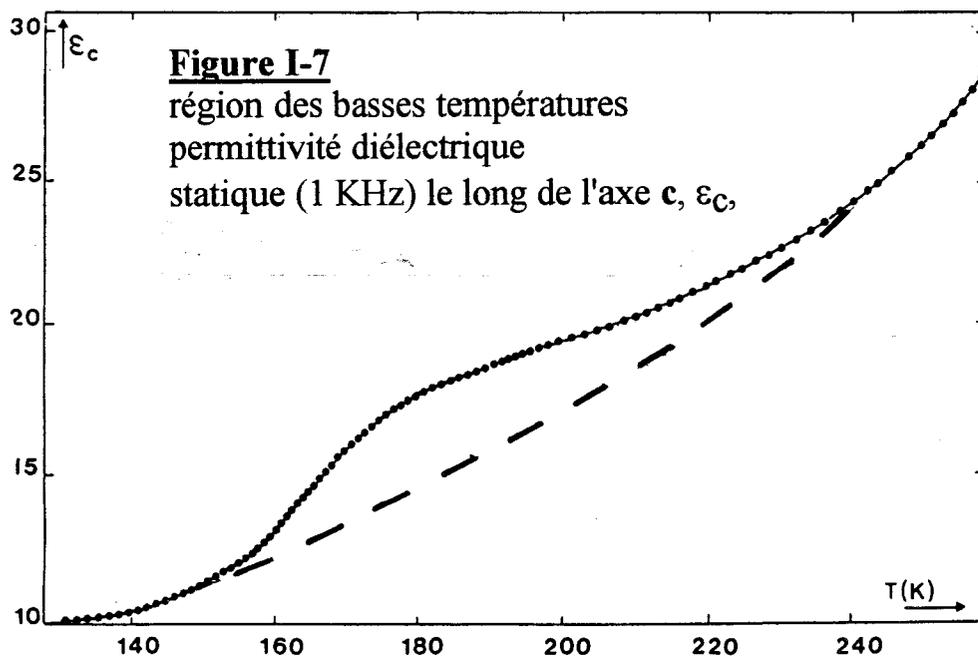


figure I-9 en fonction de A (M. Iwata) et en fonction de T (figure I-12). Ces calculs, effectués dans le cadre de la théorie de Landau, montrent qu'il existe un excellent accord entre cette théorie et les déterminations expérimentales sur toute la gamme de température étudiée.

M.Iwata a voulu étayer davantage ses hypothèses concernant l'anomalie de la constante diélectrique observée à 170 K, qui n'est pas, selon lui, relative à une transition de phase. M. Iwata affirme que cette transformation, si elle existe réellement, ne peut être qu'ISOMORPHE. Dans ce cas, la séquence qu'il propose est la suivante:

paraélectrique $\xrightarrow{307K}$ *ferroélectrique(1)* $\xrightarrow{170K}$ *ferroélectrique(2)*

Une transition de phase isomorphe ne s'accompagne d'aucun changement de la symétrie du cristal. De telles transformations sont encore appelées équisymétriques ou isostructurales, et sont peu étudiées pour l'instant. C'est la théorie de Landau [4] qui nous conduit souvent à associer transition de phase, et changement de symétrie. Il faut tout de même admettre que les exemples de transitions de phase isomorphes sont fort rares. La théorie de Landau est cependant capable de prévoir ce type de transition de phase (Y. Ishibashi et Y. Hidaka [13], voir Annexe A). Au sens de K. Gesi [14], une transition de phase isostructurale est relative à un changement quantitatif de la symétrie du cristal. L'énergie libre d'un cristal sujet à ce phénomène, présente deux minima correspondants à deux valeurs du paramètre d'ordre, P_1 et P_2 (ou de la polarisation spontanée). Ces deux valeurs du paramètre d'ordre sont relatives à deux arrangements atomiques différents, mais qualitativement de même symétrie. Il convient de comparer la stabilité relative des deux arrangements atomiques pour connaître l'état du cristal à une température donnée. En d'autres termes, il nous faut distinguer entre P_1 et P_2 , la valeur qui donne le minimum absolu de l'énergie libre. La stabilité relative de ces deux arrangements peut s'inverser avec la variation de température et une transition de phase entre l'état ferroélectrique(1) (correspondant à P_1) et l'état ferroélectrique(2) (correspondant à P_2) peut se produire, (figure A-4 de l'annexe A). M. Iwata a donc situé PMACB dans le diagramme de phase (A,C) de l'espace des coefficients de Landau (figure A-4), à partir des résultats obtenus par l'étude diélectrique. Le chemin suivi dans ce diagramme est proche du chemin n°3 présenté dans l'annexe A. En conséquence la séquence de transition de phase qui est retenue est la suivante:

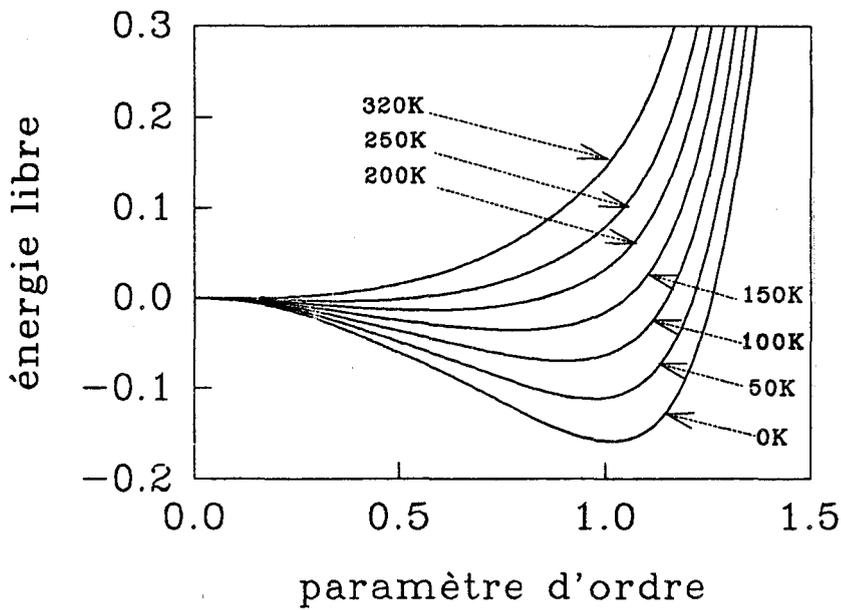


Figure I-10
 énergie libre en fonction
 du paramètre d'ordre
 à différentes températures
 selon l'affinement
 de M. Iwata

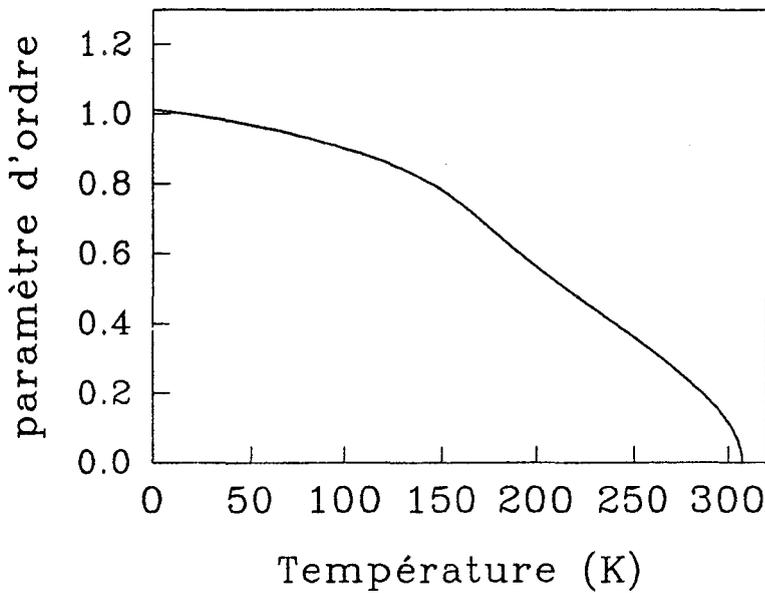


Figure I-11
 évolution du paramètre
 d'ordre en fonction
 de la température selon
 l'affinement de
 M. Iwata

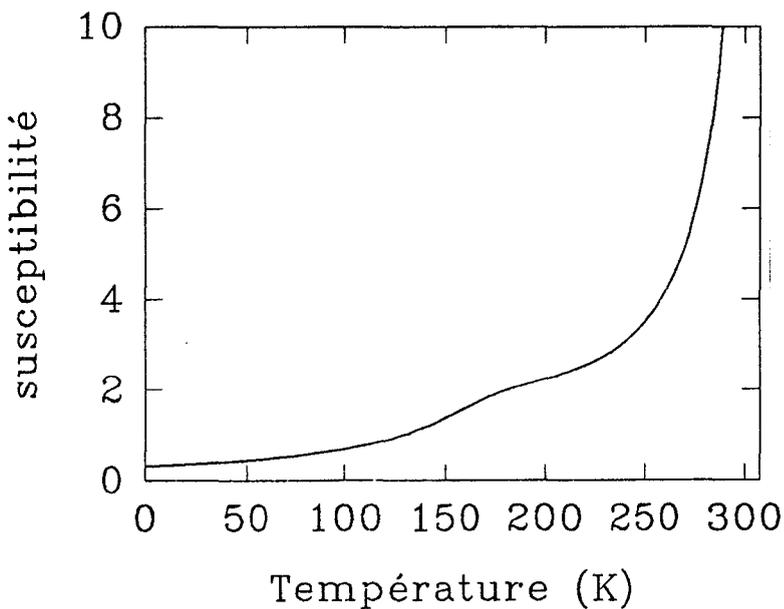
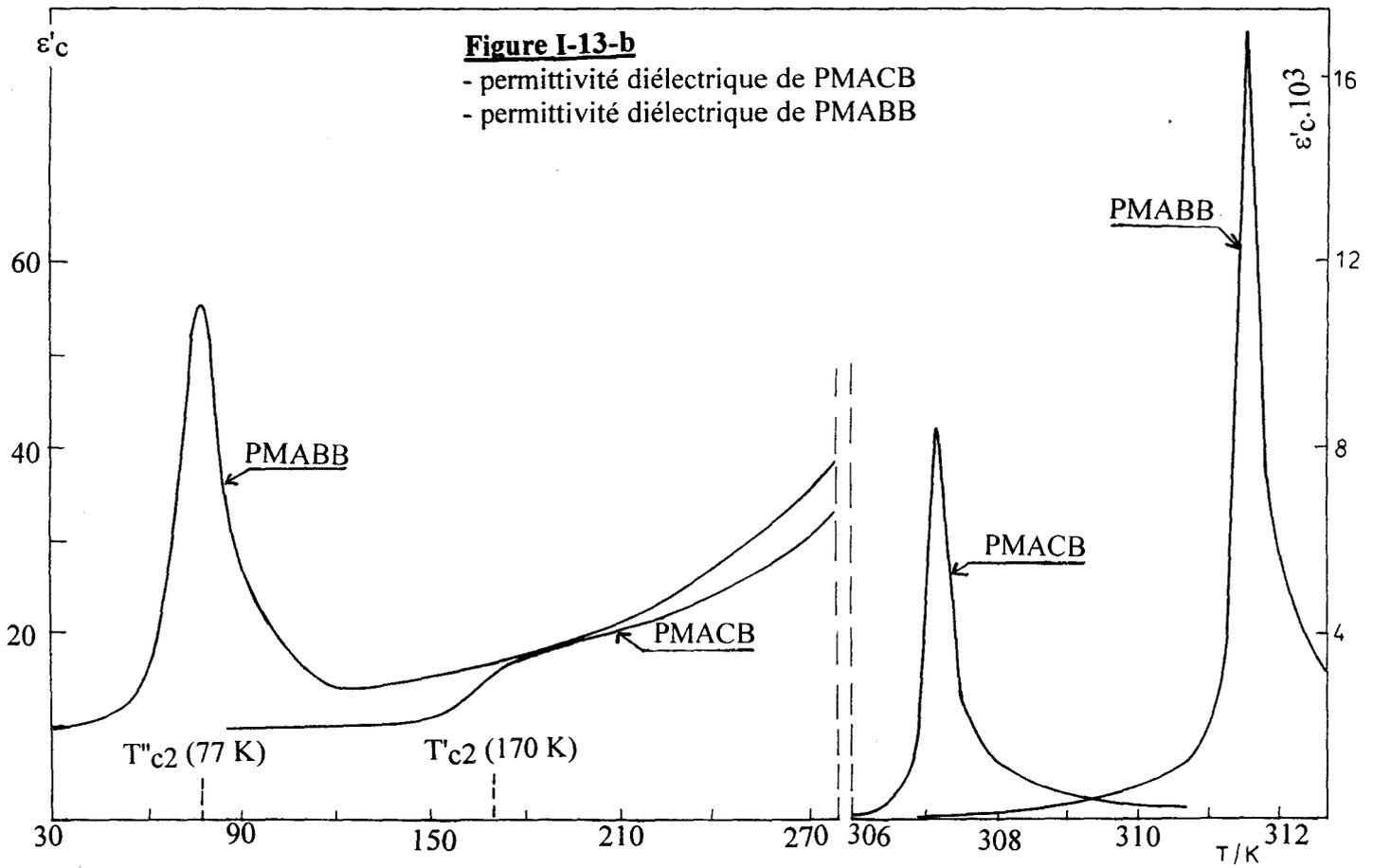
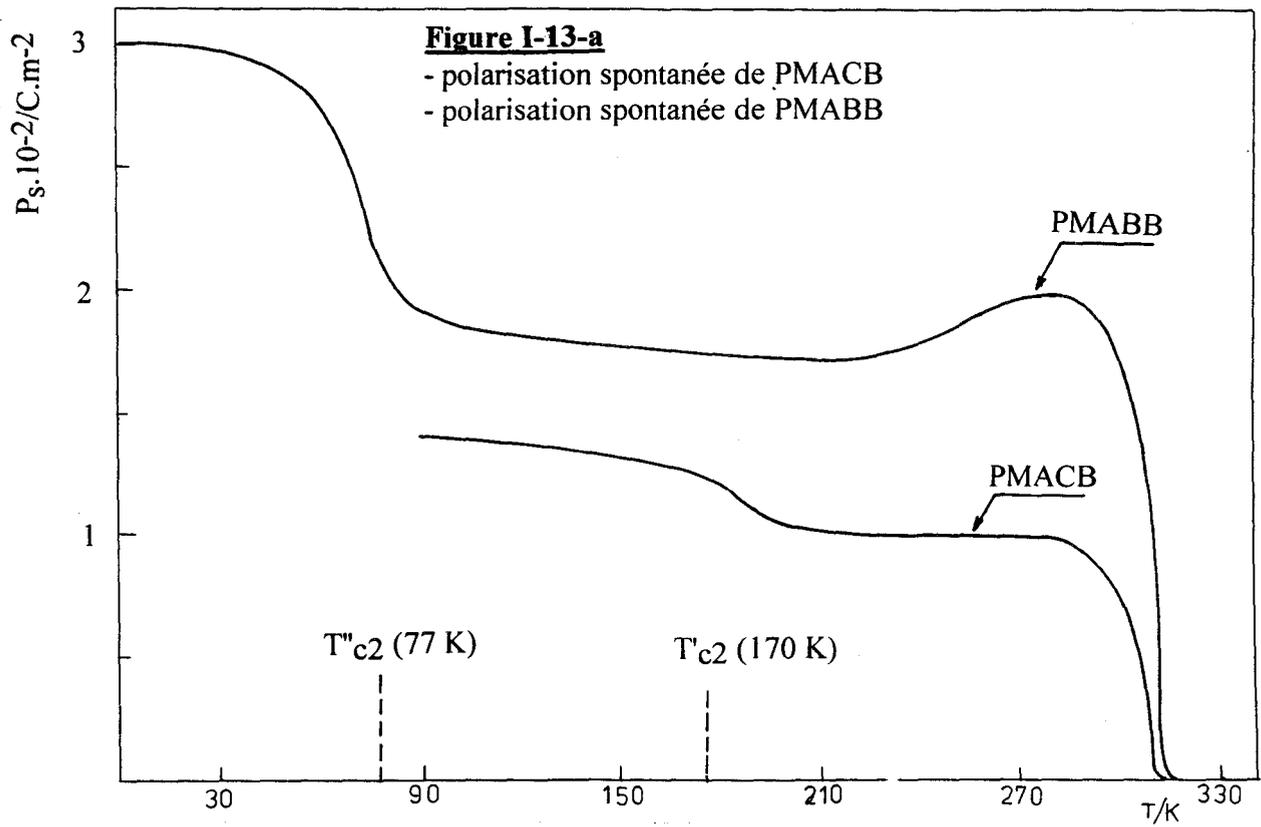


Figure I-12
 évolution du paramètre
 de la permittivité
 diélectrique en fonction
 de la température selon
 l'affinement de
 M. Iwata



paraélectrique $\xrightarrow{307\text{ K } 2^{\text{ème}} \text{ ordre}}$ *ferroélectrique*.

Aucune transition de phase n'est donc à prévoir vers 170 K. Le comportement de l'énergie libre en fonction de la température est schématisé figure I-10. A toute température l'énergie libre ne présente qu'un seul minimum ce qui exclut toute éventualité de transition isostructurale.

Si la théorie d'Iwata rend parfaitement compte du comportement de la susceptibilité diélectrique, il n'en est pas de même pour la polarisation spontanée. La courbe théorique du paramètre d'ordre (figure I-11) selon la théorie d'Iwata est très différente de la courbe expérimentale mesurée par R. Jakubas (figure I-2, I-3 et I-4). En particulier elle ne présente ni plateau aux environs de 250K, ni point d'inflexion vers 170 K, critère qui a poussé R. Jakubas à penser qu'il pouvait s'agir d'une transition de phase.

III-3 Détermination des coefficients de Landau par la méthode pyroélectrique et diélectrique, et non linéarité.

Pour clore la discussion concernant la ferroélectricité de PMACB, il est intéressant d'exposer les résultats quantitatifs obtenus par R. Cach [15] à ce sujet. Ce dernier s'appuyant sur les résultats expérimentaux relatifs aux mesures pyroélectriques (paragraphe III-1) et diélectriques (paragraphe III-2) au voisinage de T_{C1} , a proposé une évaluation des coefficients du potentiel thermodynamique de Landau (I-3). Cette relation est le fondement des interprétations qualitatives que nous avons données aux phénomènes observés.

L'auteur montre que les propriétés diélectriques de PMACB dans la phase paraélectrique sont mieux décrites par une loi de Curie-Weiss modifiée, de la forme:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{C_p}{T - T_c} \quad (\text{I-15}),$$

où le terme additionnel ε_{∞} est la partie de la permittivité non dépendante de la température. Ce terme peu influent près de T_c , accroît cependant le domaine de validité de la loi de Curie-Weiss jusqu'à 20 K au dessus de T_c (figure I-14). L'ajustement de la courbe $(\varepsilon - \varepsilon_{\infty})^{-1} = f(T)$, avec $\varepsilon_{\infty} = 34$, a permis à l'auteur de déterminer le premier coefficient de l'énergie libre de Landau:

$$a = 11.56 \cdot 10^7 \text{ VmC}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (\text{I-16}).$$

En se limitant à une zone de température de 4 K au dessous de la température de transition de phase (zone critique) et en excluant les points expérimentaux proches de T_c qui subissent les effets d'hystérésis, la courbe de la polarisation spontanée en fonction de la température est décrite par l'exposant critique: $\beta = 0.39$ [15] (figure I-15). Cette exposant est inférieur à celui avancé par Mroz [3] relatif à une zone de température plus étendue. Pour les traitements théoriques il semble donc nécessaire de prendre en considération le terme $C.P^6$ du potentiel thermodynamique (I-3). Cette situation fut également constatée pour des cristaux ferroélectriques présentant les mêmes propriétés, tels que T.S.C.C. [16], et évidemment PMABB [17]. Dans ces conditions, la courbe de la polarisation spontanée en fonction de la température doit être ajustée selon l'expression suivante:

$$T = T_c - \frac{B}{a} P_S^2 - \frac{C}{a} P_S^4 \quad (\text{I-17}).$$

Cette expression décrit le minimum du potentiel thermodynamique Φ (I-4) lorsque le paramètre C ($C > 0$) n'est plus négligé. En prenant en compte dans cet ajustement la valeur de a trouvée plus haut (I-16), R Cash obtient les valeurs des coefficients B_{ferro} et C_{ferro} de l'équation d'état diélectrique dans la phase ferroélectrique:

$$B_{\text{ferro}} = 7.2 \cdot 10^{12} \text{ Vm}^5\text{C}^{-3} \quad (\text{I-18}),$$

$$C_{\text{ferro}} = 2.4 \cdot 10^{17} \text{ Vm}^9\text{C}^{-5} \quad (\text{I-19}).$$

D'autre part, l'auteur fournit une description non linéaire des propriétés diélectriques de PMACB en phase paraélectrique. Sous champ, la polarisation du cristal dans cette phase est non nulle en phase paraélectrique et lorsque ce dernier est important, la polarisation devient une fonction non linéaire de E . Contrairement à la description linéaire (I-10) et (I-11), le paramètre B apparaît dans l'expression de la susceptibilité électrique. En se limitant à ce terme dans l'expression (I-8), nous obtenons la relation liant la polarisation et le champ électrique:

$$E = A \cdot P + B \cdot P^3 \quad (\text{I-20}).$$

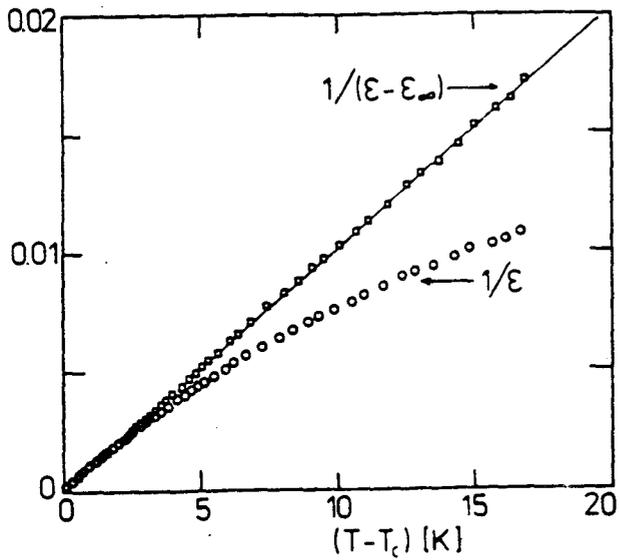


Figure I-14

inverse de la permittivité diélectrique:

- loi de Curie-Weiss: $1/\epsilon$

- loi de Curie-Weiss modifiée: $1/(\epsilon - \epsilon_\infty)$

près de $T_{c1}=307$ K

R. Cach

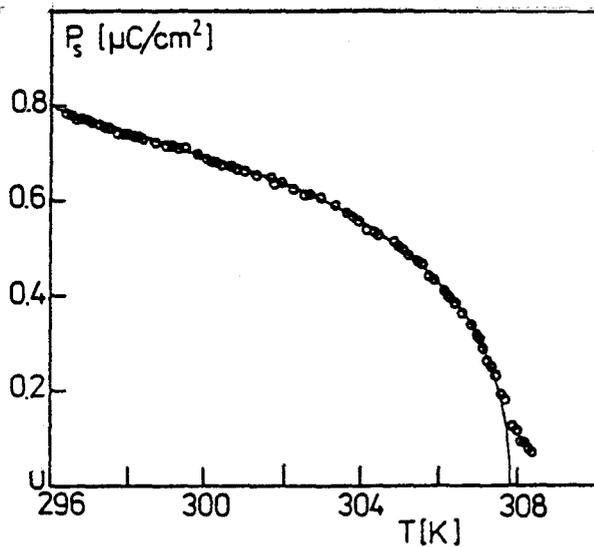


Figure I-15

région des températures élevées,

polarisation spontanée, P_S ,

le long de l'axe c ,

affinement de l'exposant critique:

$\beta=0.39$

R. Cach

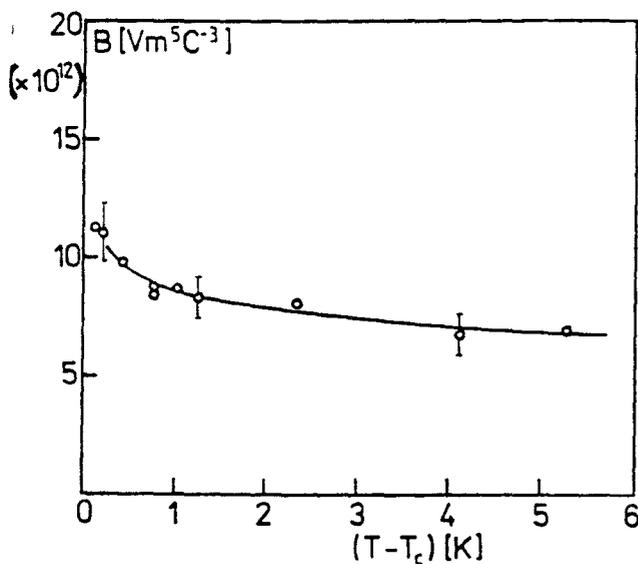


Figure I-16

comportement non-linéaire

en fonction de la température

du coefficient B de Landau

en phase paraélectrique

R. Cach

En différentiant l'équation (I-20), nous obtenons l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température:

$$\frac{1}{\epsilon} = A + 3B \cdot P^2 \quad (\text{I-21}),$$

où $A = a(T - T_c)$. En éliminant la polarisation P entre les équations (I-20) et (I-21), on obtient [17, 18]:

$$f(\epsilon, T) = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^3 + 3A\left(\frac{1}{\epsilon}\right)^2 - 4A^3 = 27B \cdot E^2 \quad (\text{I-22}).$$

Sur la base de l'équation (I-22) (relation de non linéarité entre ϵ et E), l'observation de la permittivité diélectrique, en fonction de la température pour des champs électriques d'intensité variable, a permis à l'auteur de déterminer le coefficient B du potentiel thermodynamique de Landau dans la phase paraélectrique de PMACB. Ce dernier révèle une dépendance en température non linéaire à l'approche de la transition de phase (figure I-15). Le même effet fut observé pour TGS [17] (cristal ferroélectrique comparable à PMACB) et PMABB [15], et il fut décrit par le même formalisme.

IV Etude calorimétrique

L'analyse enthalpique différentielle constitue une méthode expérimentale d'investigation des transitions de phase, très simple à mettre en oeuvre compte tenu des résultats qu'elle est susceptible de fournir. Si cette méthode ne donne pas d'information très précise sur les phénomènes mis en jeu, l'analyse des thermogrammes permet cependant de déterminer les températures auxquelles le matériau étudié subit d'éventuelles transformations.

Les études calorimétriques de PMACB [8] révèlent deux anomalies, l'une à 307 K et l'autre dans un domaine compris entre 150 K et 160 K. Quand on réchauffe l'échantillon, l'anomalie se manifestant à 307 K se matérialise sur le thermogramme par un pic endothermique (figures I-17 et I-18). Ce pic correspond exactement au pic de la susceptibilité diélectrique statique et à l'apparition de la polarisation spontanée. Cette anomalie est incontestablement la manifestation sur le thermogramme de la transition de phase ferroélectrique.

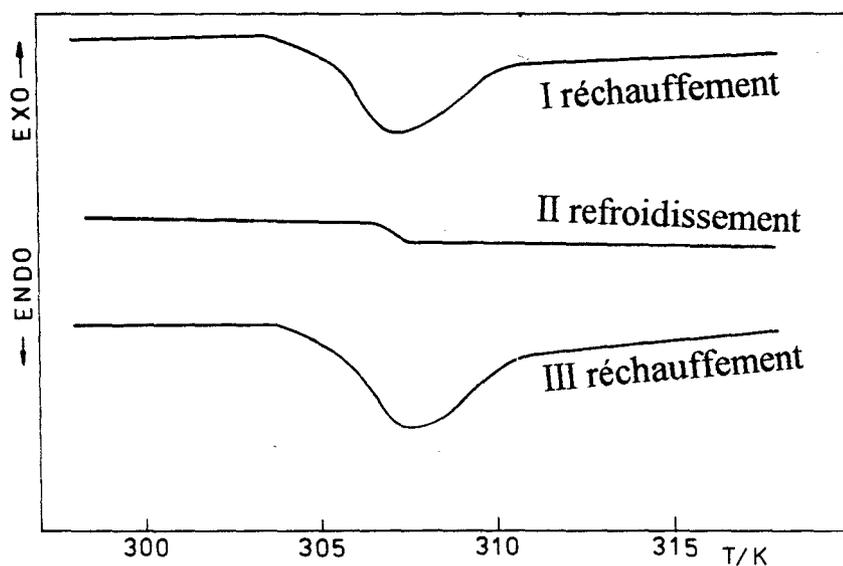
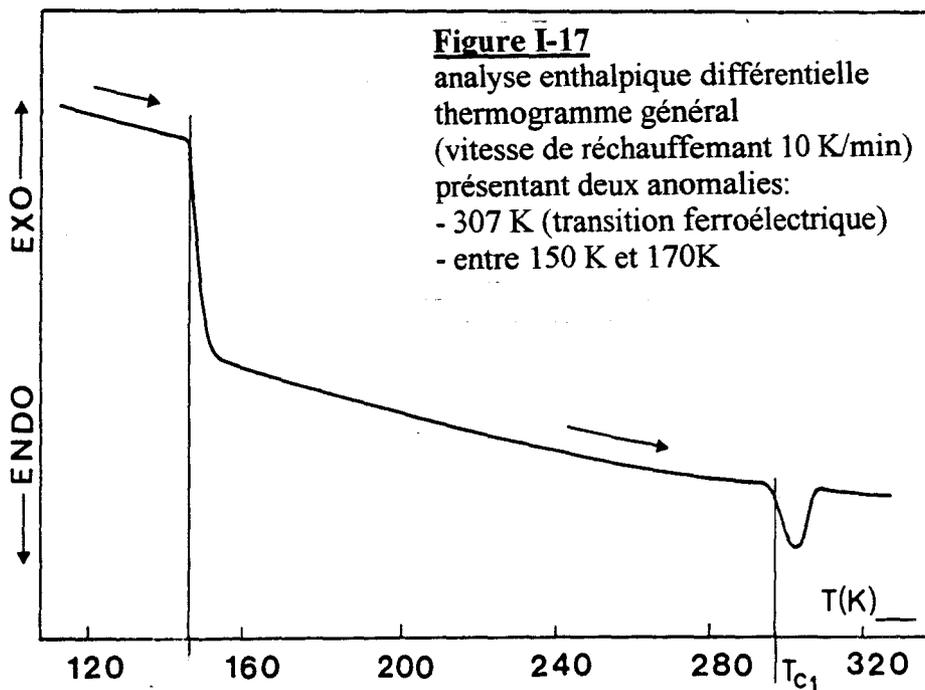


Figure I-18
 analyse enthalpique différentielle
 (refroidissement et
 réchauffement 5 K/min),
 thermogramme près de la température
 de transition de phase ferroélectrique,
 $T_{c1}=307$ K,

La seconde anomalie observée vers 150 K-160 K se matérialise par un important décalage de la ligne de base du thermogramme (figure I-17). Cette température ne correspond pas exactement à celle de l'anomalie diélectrique que l'on observait plutôt vers 170 K. Comme lors de l'étude diélectrique, la seconde anomalie du thermogramme est diffuse, il n'est pas possible de déterminer de façon précise la température à laquelle elle intervient. Il serait donc très imprudent d'associer cette anomalie du thermogramme à une transition de phase.

Récemment [19], B. A. Strukov a effectué des mesures de la chaleur spécifique du cristal PMACB en fonction de la température. Ces résultats sont représentés sur la figure I-19 pour toute la zone de température et sur la figure I-20 en ce qui concerne plus particulièrement la zone de température proche de 170 K. L'accident thermique habituel, le saut de chaleur spécifique, accompagne la transition ferroélectrique. L'auteur confirme l'existence d'une seconde anomalie vers 170 K, cette dernière apparaît clairement mais n'a pas l'allure habituelle que l'on observe lors d'une transition de phase. Cette anomalie serait plutôt apparentée à l'anomalie de la chaleur spécifique que l'on rencontre au cours d'une transition liquide-gaz. Sur la base de ces mesures l'auteur a pu déterminer la valeur de l'échange de chaleur ΔQ_i ($i=1$ pour $T=307K$ et $i=2$ $T=170K$), ainsi que la valeur de la variation d'entropie ΔS_i , pour chaque accident thermique. Une approximation de la ligne de base, correspondant à la chaleur spécifique du réseau, est donnée par le polynôme suivant:

$$C_{Latt} = 123.31 + 4.870 T - 0.00978 T^2 + 8.9135 \cdot 10^{-6} T^3 \text{ (J / molK)}.$$

La valeur de l'échange de chaleur ainsi que la valeur de la variation d'entropie sont obtenues par les relations,

$$\Delta Q_i = \int_{T_1}^{T_2} (C_{exp} - C_{Latt}) dT, \quad \Delta S_i = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(C_{exp} - C_{Latt})}{T} dT.$$

Sur la base de ces résultats il est possible d'exprimer les coefficients de l'énergie libre de Landau.

* le coefficient A est obtenu à partir de l'étude diélectrique (loi de Curie-Weiss).

$$* B = A^2 T_C / 2 \Delta C$$

$$* C = \frac{A^3}{16} \frac{d}{dT} (\Delta C / T)^{-2}$$

ΔC est le saut de chaleur spécifique à la température de transition de phase T_c ($\Delta C = C_{\text{exp}} - C_{\text{Latt}}$). Le tableau I-1 présente les résultats obtenus, ceux-ci sont comparables aux résultats issus de l'étude diélectrique [10], que nous avons exposé au paragraphe précédent.

Nous devons néanmoins remarquer que les valeurs des entropies de transition expérimentales ΔS_1 et ΔS_2 sont proches de $2R \ln 2 = 11.74 \text{ J/molK}$. Ce résultat conduit à penser que les deux anomalies sont liées à des évolutions structurales du type ordre-désordre: deux composantes moléculaires différentes de la maille élémentaire qui ont chacune deux positions d'équilibre deviennent successivement ordonnées aux températures de transition de phase.

Tableau I-1: Paramètres thermodynamiques du cristal PMACB

ΔQ_1	(J/mol)	3520
ΔS_1	(J/molK)	12.5
ΔQ_2	(J/mol)	1936
ΔS_2	(J/molK)	11.9
a	(Vm/CK)	$8.3 \cdot 10^7$
B	(Vm ⁵ /C ³)	$3.4 \cdot 10^{12}$
C	(Vm ⁹ /C ⁵)	$3.3 \cdot 10^{15}$

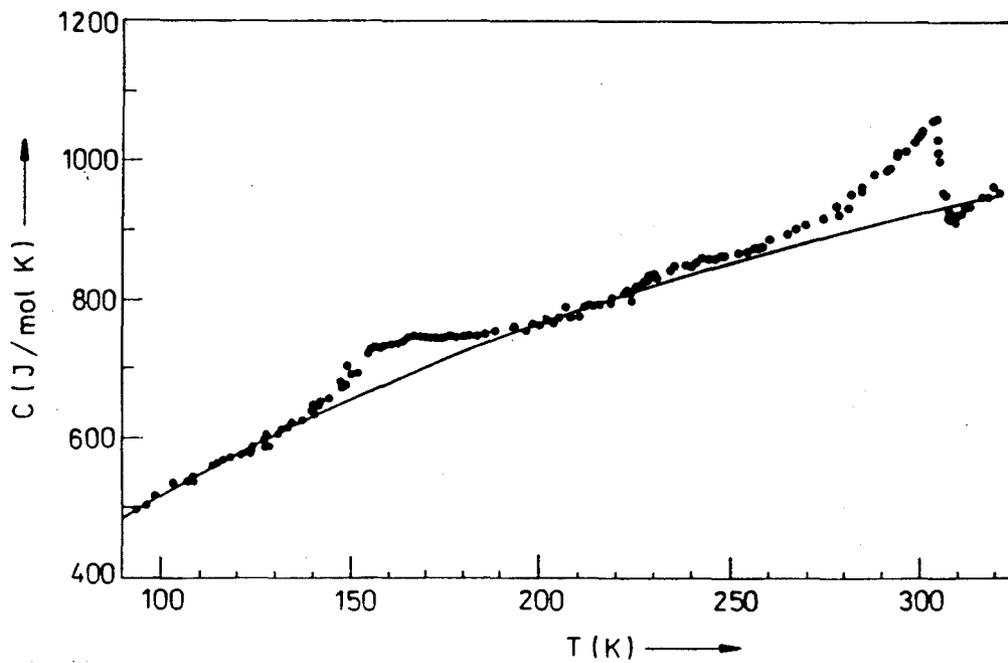


figure I-19:

Dépendance de la chaleur spécifique dans le domaine de température de 80 K à 350 K

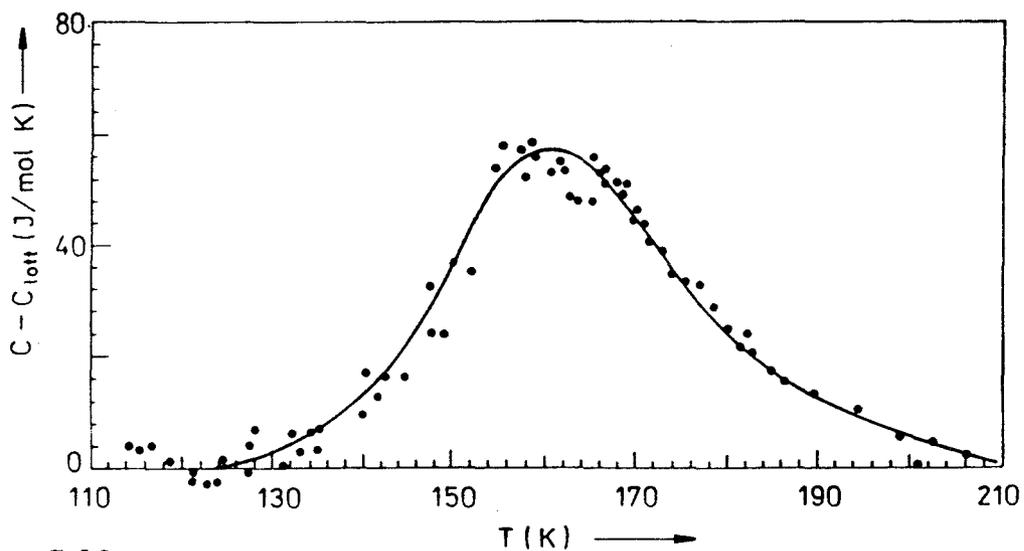


figure I-20:

Variation de la chaleur spécifique dans la région des basses températures.

V Conclusion

De façon générale, les hypothèses avancées jusqu'alors ont toujours été fondées sur l'observation expérimentale de grandeurs physiques macroscopiques (constantes diélectrique et pyroélectrique, D.S.C.). A travers ces diverses expériences, il apparaît de façon incontestable que le cristal de PMACB subit une transition de phase ferroélectrique du second ordre à 307 K. Il apparaît tout aussi clairement qu'il existe un second phénomène vers 170 K. L'interprétation de ce dernier est l'objet d'une controverse. Nos premiers travaux, en collaboration avec R. Jakubas, spécialiste de la caractérisation des sels d'alkylammoniums [20], nous ont conduit à d'abord penser qu'il pouvait effectivement s'agir d'une seconde transition de phase. En revanche, l'opinion de M. Iwata et de Y. Ishibashi à ce sujet est totalement différente. Eu égard leur connaissance en matière de composés subissant une transition de phase isomorphe [13,14], ces auteurs ont certainement beaucoup contribué à la progression des idées relatives à ce problème. La conclusion d'Iwata consiste à opter pour une évolution continue de la structure dans ce domaine de température, plutôt qu'à une véritable transition de phase. A l'issue des résultats expérimentaux et des démonstrations théoriques présentés par ces auteurs, cette conclusion peut sembler plus réaliste. Il n'en subsiste pas moins d'énormes difficultés quant à la compréhension de certains phénomènes observés à basse température: la dépendance en température du paramètre d'ordre n'a pu être interprétée. L'explication d'Iwata qui consiste à dire que la seconde anomalie de la constante diélectrique est la conséquence de la première transition de phase (en maintenant tous les termes du potentiel thermodynamique), n'est donc pas satisfaisante. Nous persistons à penser qu'il existe un second phénomène à 170 K qui est distinct de la transition de phase ferroélectrique à 307 K. Jusqu'à présent, la question s'est toujours posée en ces termes: le phénomène observé vers 170 K doit-il ou non être nommé "transition de phase"? Dans la mesure où personne ne conteste l'existence de ce phénomène, quelle qu'en soit la nature, répondre à cette question n'est pas d'une aussi grande importance. En revanche, trouver les origines de cette anomalie constituerait un réel progrès. C'est donc sur cette voie que nous avons engagé nos recherches. Au cours de ce travail, le problème sera abordé sous un angle différent. Nous nous sommes proposés de commencer dans un premier temps par résoudre la structure de PMACB à différentes températures, et par

là, d'établir les mécanismes microscopiques d'évolution structurale. C'est sur cette base que nous nous reposerons, par la suite, pour fournir une interprétation aux phénomènes observés.

Références bibliographiques

- [1] F. Jona et G. Shirane, *Ferroelectric crystals* (Oxford 1962, Dover publication 1993).
- [2] A. Sawada, S. Ohya, Y. Ishibashi et Y. Takagi, *J.Phys. Soc. Japan*, 38, 5, p 1408-1413, (1975).
- [3] J. Mroz et R. Jakubas, *Ferroelectrics*, 1-4, 118, p. 29-33, (1991).
- [4] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique, physique statistique première partie, tome V* (1976, éditions mir 1984)
- [5] R. Jakubas, *Solid state communications*, 69, 3, p. 267-269, (1989).
- [6] J. Mroz et R. Jakubas, *Solid state communications*, 72, 8, p. 813-816, (1989).
- [7] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique, Electrodynamique des milieux continus , tome VIII* (1982, éditions mir 1990)
- [8] R. Jakubas, L. Sobczyk et J. Lefebvre, *Ferroelectrics*, 100, p. 143-149, (1989).
- [9] R. Jakubas et J. Lefebvre, *Ferroelectrics*, 108, p. 115-120, (1990).
- [10] R. Cach et R. Jakubas, *Ferroelectrics*, 108, p. 121-126, (1990).
- [11] M. Iwata et Y. Ishibachi, *J.Phys. Soc. Japan*, 59, 12, p 4239-4242, (1990).
- [12] M. Iwata et Y. Ishibachi, *J.Phys. Soc. Japan*, 61, 12, p 4615-4618, (1992).

- [13] Y. Ishibashi et Y. Hidaka, *J. Phys. Soc. Japan*, 60, 5, p 1634-1637, (1982).
- [14] K. Gesi, *J. Phys. Soc. Japan*, 40, 2, p 483-489, (1976).
- [15] G. Sorge et U. Straube, *Phys. Stat. Sol.(a)*, 51, p 117-121, (1979).
- [16] R. Cach et R. Jakubas, *Ferroelectrics*, 110, p 271-276, (1990).
- [17] R. Cach, A. Jaskiewicz et R. Lamber, *Acta physica polonica A*, 62, P 249-256, (1982).
- [18] R. Cach et S. Dacko, *Acta physica polonica A*, 76, P 521-526, (1989).
- [19] B. A. Strukov, R. Poprawski, S. A. Taraskin et J. Mroz *Phys. stat. sol. (a)*, 143, K9 (1994)
- [20] J. Lefebvre, P. Carpentier, R. Jakubas et L. Śobczyk, *Phase Transition*, 33, 31-34 (1991)
- [21] R. Jakubas, *Structure and phase transitions in alkylammonium halogenoantimonates (III) and bismuthates (III)*, *Habilitation à diriger des recherches*, Wrocław (1990).

Chapitre II :
Etude cristallographique

I Introduction

Ce chapitre est consacré à la résolution de la structure de PMACB et se compose de 3 parties. Dans un premier temps nous présenterons l'étude de la distorsion de la maille cristalline, qui a été réalisée à l'aide de 2 techniques expérimentales: la dilatométrie et la diffraction des rayons X. Dans une seconde partie, nous discuterons plus précisément de la structure, c'est à dire, de la position des atomes dans la maille cristalline. La structure de PMACB a été résolue pour chaque phase, afin de mettre en évidence les mécanismes microscopiques participant aux divers changements structuraux. Ce travail a permis, en particulier, de révéler les rôles, du sous réseau cationique, du sous réseau anionique et des liaisons hydrogènes dans ces mécanismes. Enfin, dans la dernière partie, nous proposerons une étude de la symétrie du cristal. L'examen des changements de groupes ponctuels et spatiaux constitue certainement une des approches les plus simples du problème des transitions de phase de PMACB.

II Distorsion du réseau cristallin

Le concept de réseau cristallin n'a aucune réalité physique, c'est au contraire un outil d'abstraction mathématique visant à mettre en évidence la symétrie de la structure du cristal. Il est inutile de rappeler ici l'importance que revêt le rôle joué par la symétrie du réseau dans le phénomène de transition de phase. Le réseau cristallin est décrit par 3 vecteurs non coplanaires \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . La maille élémentaire est définie par les 3 longueurs de ces vecteurs a , b et c , ainsi que par les 3 angles entre ces vecteurs pris 2 à 2: $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{c}, \vec{a})$ et $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$. L'étude de la distorsion du réseau cristallin, consiste à observer la dépendance en température de ces 6 paramètres. Nous exposerons l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température à partir des résultats expérimentaux issus de 2 techniques; la dilatométrie et la diffraction des rayons X.

Une première étude de PMACB par diffraction des rayons X a été réalisée par R. Jakubas et J. Lefebvre [1]. L'objet de ce travail a consisté à déterminer les groupes spatiaux des phases paraélectrique et ferroélectrique. Cette étude a révélé en particulier que la symétrie de la maille cristalline de PMACB est orthorhombique pour ces deux phases avec pour

paramètres: $a=12.924(2)$ Å, $b=14.034(2)$ Å, $c=15.364(2)$ Å à 294 K et $a=13.003(2)$ Å, $b=14.038(2)$ Å, $c=15.450(2)$ Å à 349 K. Cette constatation revêt une grande importance pour l'étude dilatométrique. En effet, la dilatométrie consiste à mesurer la variation d'épaisseur d'une lame à faces parallèles du cristal étudié. Il s'agit, généralement, de faces naturelles d'indices peu élevés, du type $[1,0,0]$, $[0,1,0]$ ou $[0,0,1]$. Ces faces sont donc perpendiculaires aux directions \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* du réseau réciproque. Dans notre cas, on a affaire à une maille orthorhombique, et ces directions correspondent également aux directions \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} du réseau direct. En revanche, si à basse température la maille devient monoclinique ou triclinique, on ne pourra plus assimiler, dans ce cas, les dilatations mesurées à des directions du réseau cristallin.

II-1 Etude dilatométrique [2,3]

D'une manière générale, la dilatométrie est une technique expérimentale, qui, appliquée aux sels d'alkylammonium, donne des résultats très sensibles à leurs changements structuraux. Des monocristaux de PMACB furent préparés à cet effet, ils furent taillés de sorte qu'ils présentaient une grande longueur le long de l'axe étudié et de petites dimensions le long des 2 autres directions. Des monocristaux ayant la forme de bâtonnets ($3 \times 3 \times 10$ mm³) furent taillés pour l'étude des axes principaux \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Ces études furent menées sur un domaine de température qui s'étend de 80 K à 350 K, tant en mode de réchauffement qu'en mode de refroidissement, avec une gamme de vitesses de variation de température comprises entre 0.1 K/min et 0.4 K/min. Les anomalies de dilatation thermique observées sont reproductibles avec différents échantillons en présentant des écarts inférieurs à 5%. Les figures II-1, II-2 et II-3 présentent les résultats obtenus respectivement le long des axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Les courbes représentent les variations relatives de la longueur des paramètres de maille, $\frac{\Delta a}{a_0}$, $\frac{\Delta b}{b_0}$ et $\frac{\Delta c}{c_0}$, en fonction de la température, où a_0 , b_0 et c_0 sont les longueurs des paramètres de maille à une température donnée (294 K par exemple).

Nous constatons qu'à 307K (température de la transition ferroélectrique) et à 170K (température où la polarisation spontanée présente un point d'inflexion), les courbes de dilatation présentent des accidents importants.

Figure II:1-2-3:

Variations relatives de la longueur, le long des axes a, b, et c du cristal de PMACB mesurées par dilatométrie.

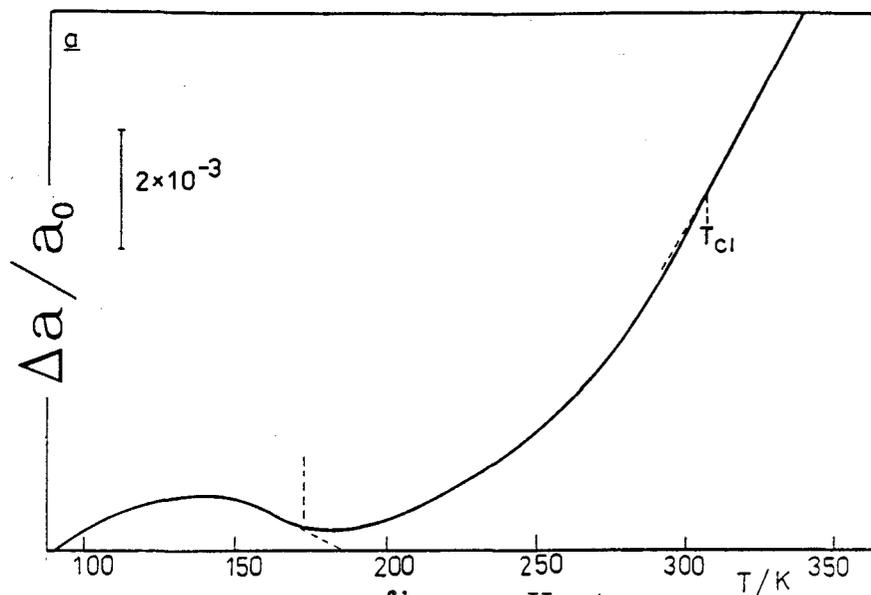


figure II-1

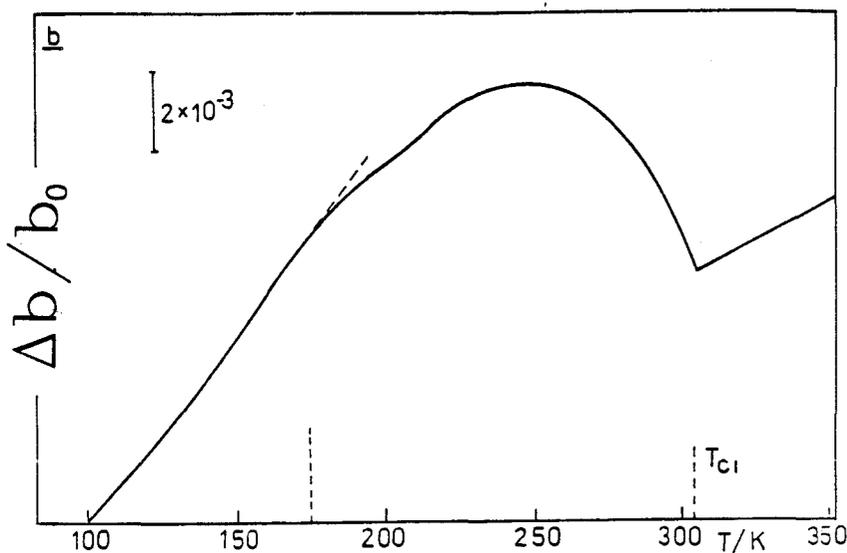


figure II-2

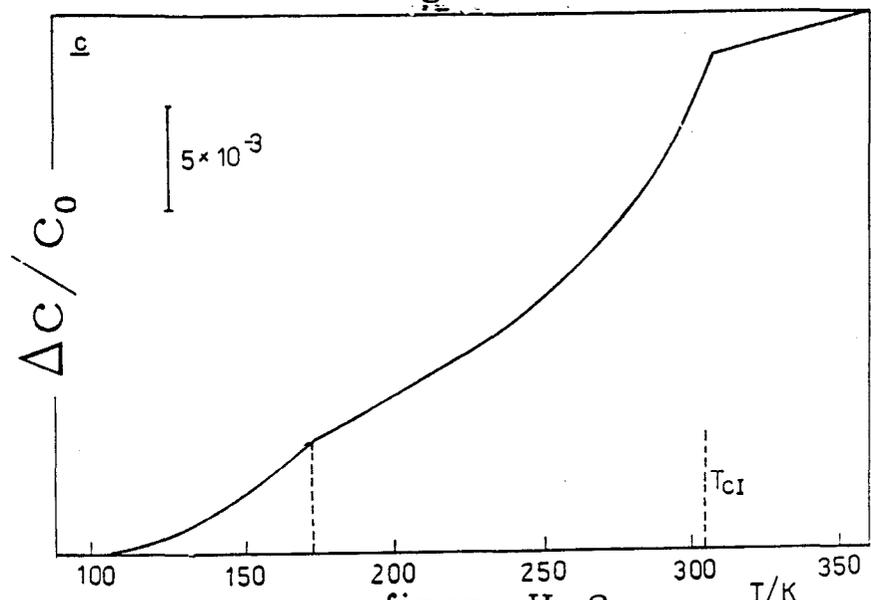
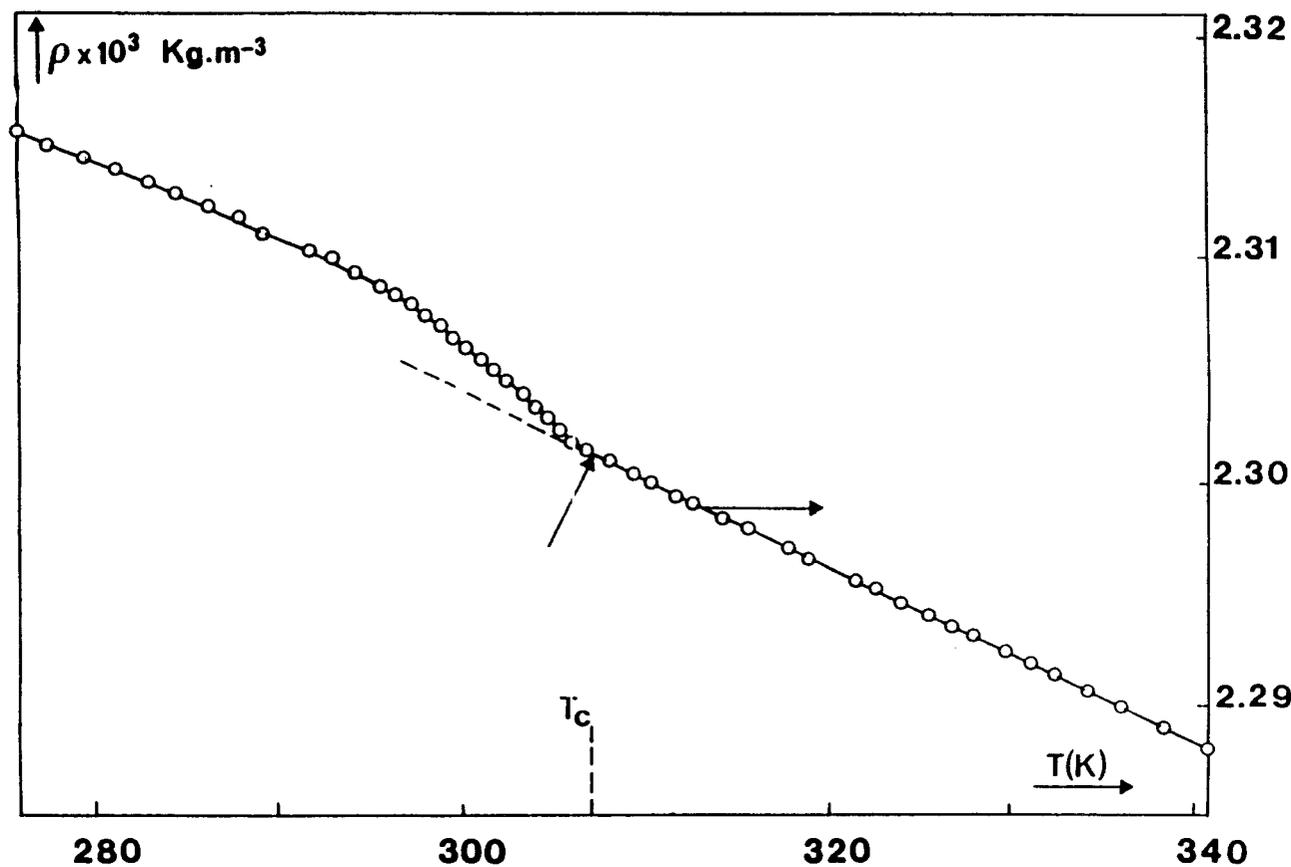


figure II-3

Figure II-4:

Variation de la masse volumique de PMACB en fonction de la température de 275K à 340K.



A 307K, les dérivées premières des courbes de dilatation des paramètres \vec{b} et \vec{c} sont discontinues et il faut signaler un coefficient de dilatation négatif pour \vec{b} dans la phase ferroélectrique au voisinage de la transition, la valeur maximale de ce paramètre étant obtenue vers 250K. En revanche, le paramètre \vec{a} est pratiquement insensible à cette transition de phase.

A 170K, la courbe de dilatation du paramètre \vec{a} présente un point d'inflexion avec un changement de signe pour le coefficient de dilatation (le maximum pour le paramètre \vec{a} est obtenu vers 140K). Les paramètres \vec{b} et \vec{c} ne ressentent que très faiblement les effets de l'évolution structurale éventuelle à cette température. Enfin, dans la mesure où nous ne connaissons pas le réseau cristallin à 170K, il est difficile de conclure, ne sachant pas si les directions observées correspondent réellement à des directions du réseau cristallin.

La figure II-4 [4] montre l'anomalie de la masse volumique de PMACB au cours de la transition ferroélectrique. On peut aisément relier cette anomalie à celle du volume de la maille élémentaire par la relation:

$$V(A^3) = \frac{6432 \cdot 10^3}{\rho(Kg \cdot m^3)},$$

où le nombre $6432 \cdot 10^3$ représente la masse de 4 molécules de PMACB. Pour cette valeur, on tient compte de la présence des isotopes naturels des différents éléments composant cette molécule. Sur la gamme de température étudiée (de 280K à 360K) le volume de la maille élémentaire (orthorhombique) est donné par la relation:

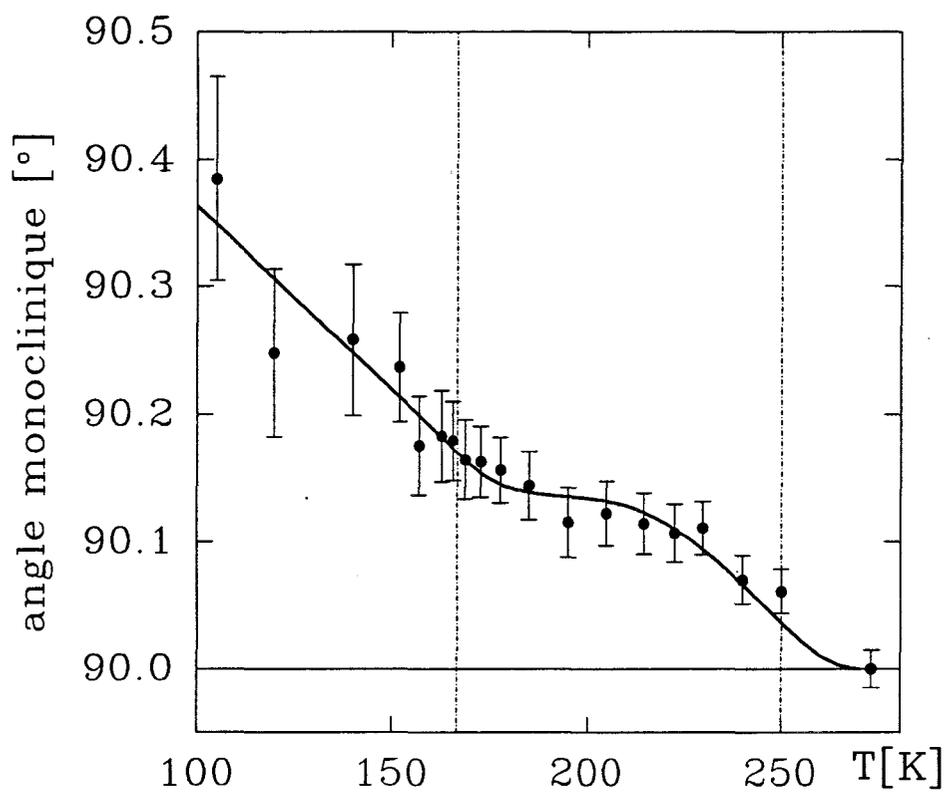
$$V = a \cdot b \cdot c$$

où a, b et c sont les paramètres de maille.

L'anomalie de la densité, et par conséquent l'anomalie de volume, se matérialise par un changement de la ligne de base. A la transition de phase ferroélectrique, la dérivée première de la densité (ou du volume) présente une discontinuité. La transition de phase ferroélectrique a pour effet d'accroître anormalement la densité, ou de diminuer le volume de la même façon. L'anomalie de volume est globalement moins importante que les anomalies de chacun des paramètres de maille, a, b et c considérés de façon indépendante. Par conséquent la diminution de volume occasionnée par la contraction du paramètre c lors du passage vers la phase ferroélectrique, tend à être compensée par l'accroissement du paramètre b.

Figure II-5:

Evolution de l'angle monoclinique en fonction de la température (entre 105 et 260 K), mesurée par diffraction des rayons-X.



II-2 Etude par diffraction des rayons X [5]

-a- Détermination du réseau de Bravais

Nous abordons maintenant un point important concernant la mesure directe du réseau cristallin obtenue par diffraction X en ajustant la position de 25 réflexions de Bragg par moindres carrés. Nous avons vu que le réseau de Bravais des phases paraélectrique et ferroélectrique est orthorhombique. Le problème qui se pose, consiste à établir la nature du réseau cristallin de PMACB, dans la zone de basse température. Cette question fut déjà soulevée par M. Iwata (chapitre I, paragraphe III-2), qui avait émis l'hypothèse que le réseau de Bravais demeure orthorhombique à toute température. Afin de fixer les idées à ce propos, nous avons commencé par déterminer la maille cristalline à la température la plus basse qu'il est possible d'atteindre avec l'appareillage dont nous disposons, $T=105\text{ K}$, pour avoir la distorsion la plus importante possible. Le système cristallin s'est révélé être monoclinique à cette température. Pour être cohérent avec les déterminations des mailles à 294K et 349K , nous avons pris la direction \vec{c} pour l'axe monoclinique et donc l'angle $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$ différent de 90° . A cette température (105K) les paramètres de maille sont:

$$a = 12.89(1)\text{ \AA}, b = 13.85(1)\text{ \AA}, c = 15.05(1)\text{ \AA}, \gamma = 90^\circ.38(8).$$

-b- Evolution thermique de l'angle monoclinique

L'étape suivante de notre travail consistait à établir la dépendance en température des paramètres de maille et plus particulièrement de l'angle monoclinique. C'est ce dernier paramètre qui caractérise la distorsion du réseau monoclinique par rapport au réseau orthorhombique. La mesure de cet angle γ en fonction de la température a été faite sur deux monocristaux différents en partant de 105K jusqu'à la température ambiante. Les deux séries de mesures ont donné des résultats similaires et la figure II-5 présente l'une d'entre elles. De 105K à 170K , l'angle γ décroît de façon linéaire de $90^\circ.38$ à $90^\circ.13$. Il atteint ensuite un plateau à $90^\circ.13$ entre 170K et 230K . Sa valeur est exactement égal à 90° vers 250K : la maille devient donc orthorhombique au-delà de cette température (compte tenu des erreurs expérimentales commises sur la mesure de l'angle γ , cette température ne peut être connue qu'à 10K près).

Il faut noter que le passage du système monoclinique vers le système orthorhombique se fait de façon continue et progressive. Il n'est donc pas étonnant que cette évolution structurale soit invisible par la plupart des techniques expérimentales. Il faut cependant noter, que c'est vers 250K que la polarisation spontanée de PMACB recommence à croître dans la phase ferroélectrique (en abaissant la température). C'est aussi vers 250K que la longueur du paramètre de maille b présente un maximum. Remarquons, enfin, que la déviation de l'angle monoclinique γ par rapport à 90° reste toujours très faible, et ainsi, la proposition de M. Iwata qui, à l'issue d'observations sous microscope polarisant, ne prévoyait aucun changement de réseau, est relativement proche de la réalité.

-c- Evolution thermique des paramètres de maille

La figure II-6 montre les variations des paramètres a , b et c de la maille dans la région de basse température (105 K à 270 K). Il existe une grande similitude entre ces résultats expérimentaux et ceux obtenus par dilatométrie. Théoriquement la différence entre ces deux techniques devrait être négligeable car la valeur de l'angle monoclinique est très proche de 90° . Toutefois la mesure de la maille par diffraction des rayons X est évidemment beaucoup plus précise. Cette technique a mis en évidence des détails subtils de l'évolution du réseau de PMACB. Ce travail a permis, en particulier, de montrer qu'il n'existe pas de réelles discontinuités des coefficients de dilatation thermique ($\frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dT}$, $\frac{1}{b} \cdot \frac{db}{dT}$ et $\frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dT}$) à 170 K. Nous pouvons néanmoins constater que la courbe de dilatation de l'axe \vec{a} et dans une moindre mesure celle de l'axe \vec{c} changent de concavité à 170 K. En conséquence ce sont les dérivées secondes ($\frac{d^2a}{dT^2}$ et $\frac{d^2c}{dT^2}$) qui s'annulent à 170 K. D'une manière générale, l'évolution de ces paramètres sur ce domaine de température est caractérisée par une forte anisotropie des propriétés thermiques. En effet, la distorsion de la maille s'effectue essentiellement dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) . Les dimensions des paramètres b et c varient d'environ 1.5% entre 105K et 260K, tandis que la variation du paramètre a est pratiquement négligeable. Inversement, et comme nous l'avons déjà souligné, les axes b et c sont peu sensibles au phénomène qui est observé vers 170 K. En revanche, l'évolution thermique du paramètre de maille a , y est fortement impliquée. Le comportement de l'axe \vec{a} est très surprenant.

Figure II-6:

Evolution des paramètres de maille a, b et c en fonction de la température (entre 105 et 270 K), mesurée par diffraction de rayons-X.

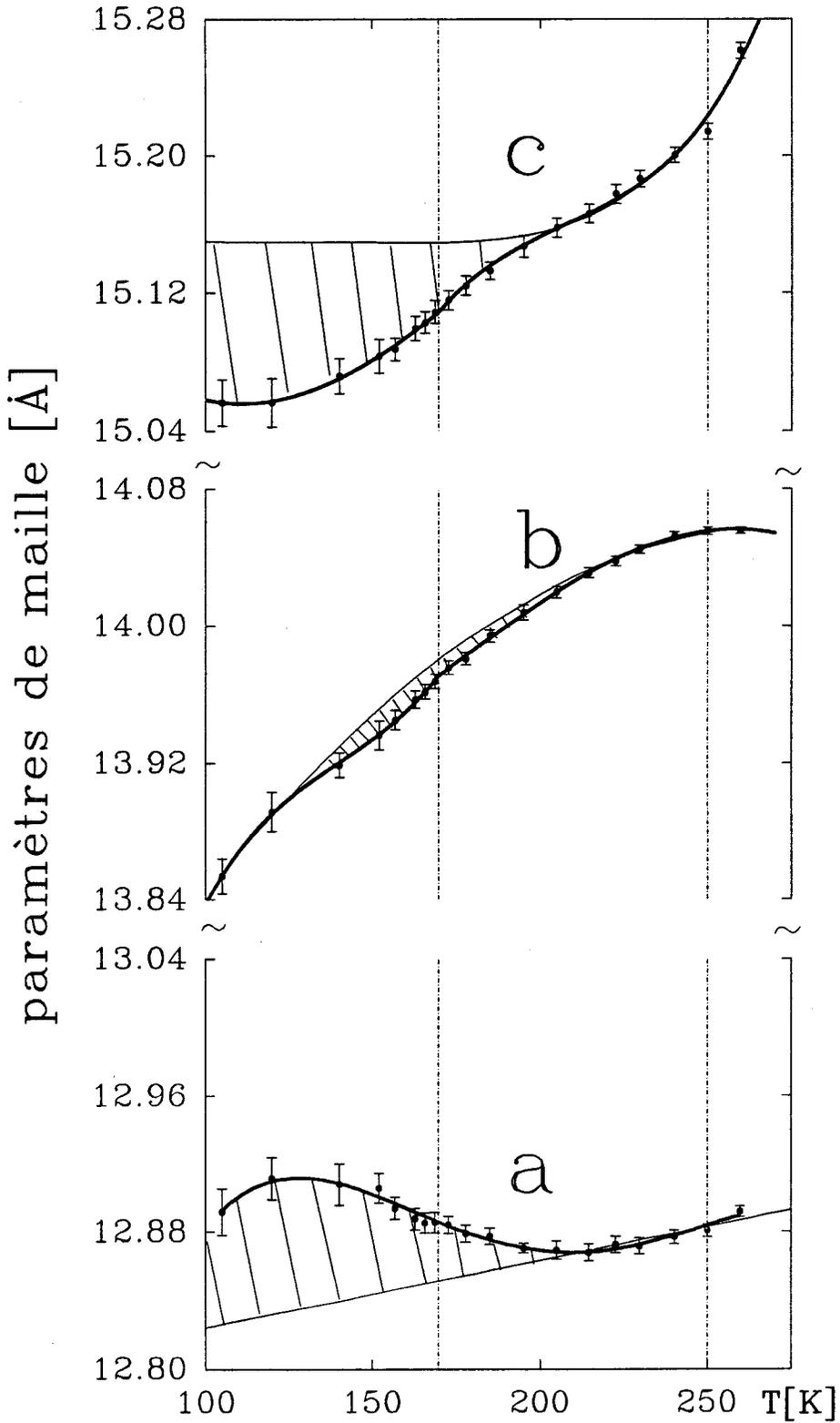
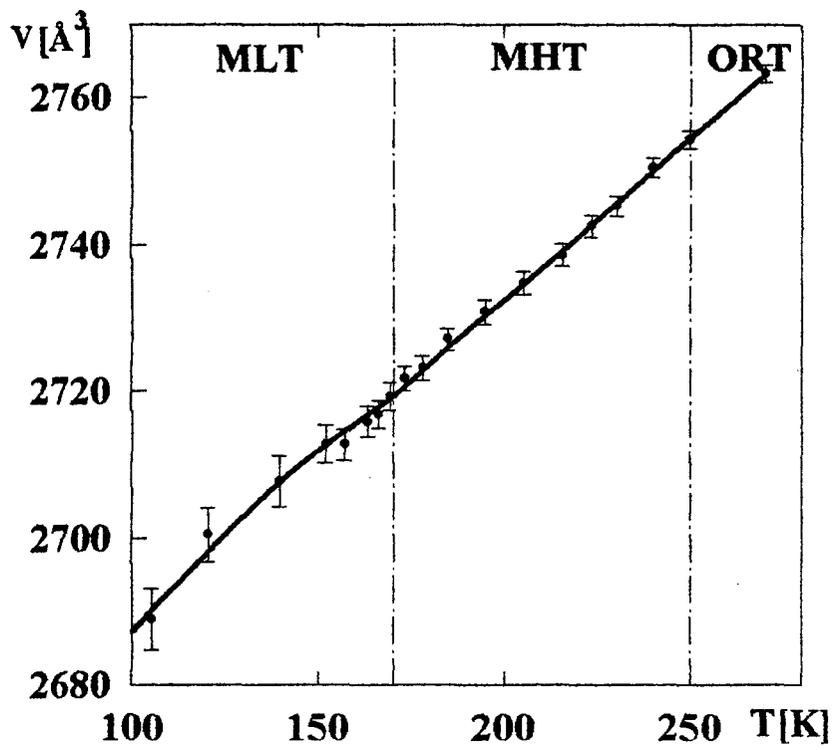


Figure II-7:

Variation du volume de la maille élémentaire de PMACB en fonction de la température de 100 à 270 K



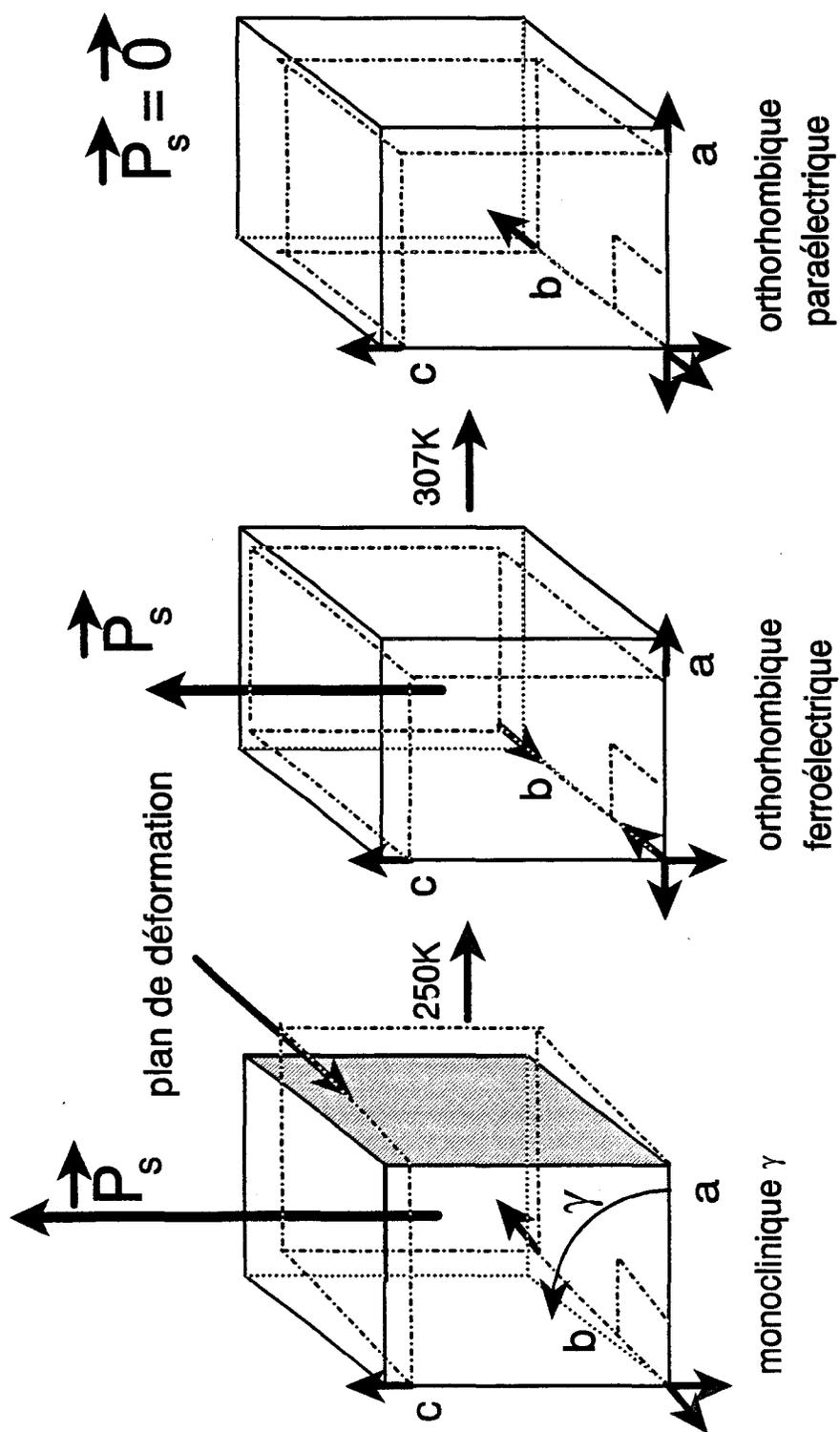
Le coefficient de dilatation thermique associé, $\frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dT}$, change deux fois de signe dans la zone de température qui s'étend de 100 K à 270 K. La courbe d'évolution thermique de ce paramètre présente un minimum vers 210 K et un maximum vers 130 K. Entre ces deux températures, le coefficient de dilatation thermique est négatif, et il devient positif à l'extérieur de ce domaine. La courbe de dilatation thermique du paramètre a présente un point d'inflexion vers 170 K. On peut conclure, qu'il existe à cette température, un événement qui demeure, pour l'instant, inexplicé. Néanmoins, nous avons montré que cet événement n'est pas lié à un changement de maille cristalline (170K).

La figure II-8 résume les différentes étapes des distorsions de la maille cristalline de PMACB sur toute la gamme de température s'étalant de 105 K à 350 K.

La figure II-7 présente l'anomalie du volume de la maille élémentaire de 100 K à 260 K. On remarque qu'à 250K la courbe ne présente aucun accident. De 170K à 250K la variation du volume de la maille élémentaire varie de façon linéaire en fonction de la température. En revanche, de 100K à 170K, la courbe du volume de la maille élémentaire présente une concavité. La dérivée seconde $\frac{d^2V}{dT^2}$ est négative en dessous de 170K, et elle est nulle au dessus de cette température. L'anomalie du volume est peu prononcée en comparaison des anomalies des longueurs de la maille élémentaire a, b et c, comme c'était aussi le cas au cours de la transition ferroélectrique. Lorsque l'on abaisse la température, le gain de volume occasionné par la dilatation du paramètre a tend à être compensé par la perte de volume occasionnée par la contraction du paramètre c.

Figure II-8:

Illustration des diverses étapes de la distorsion de la maille cristalline, à travers les différentes phases.



III Résolution des structures des phases paraélectrique, ferroélectrique et ferroélastique

III-1 Introduction

La structure complète du cristal PMACB a été résolue dans la phase paraélectrique ($T=349$ K), dans la phase ferroélectrique ($T=294$ K), et dans la phase ferroélastique ($T=130$ K) [5-6]. Les différences que nous avons pu observer entre ces structures sont si faibles, qu'il n'a pas été utile de résoudre la structure à d'autres températures. Ces trois structures sont, en effet, suffisantes pour comprendre les mécanismes microscopiques d'évolution et les changements structuraux s'opérant sur toute la gamme de température.

Par la suite, nous nommerons OHT la phase orthorhombique haute température, c'est à dire la phase paraélectrique ($T>307$ K). De même, nous nommerons ORT la phase orthorhombique à température ambiante, soit encore la phase ferroélectrique ($250\text{K}<T<307\text{K}$). Dans la mesure où de nombreuses expériences révèlent une anomalie vers 170 K, nous avons divisé la phase ferroélastique en deux parties, en gardant à l'esprit le fait qu'à cette température le cristal ne subit fort probablement pas de véritable transition de phase (chapitre I). Entre 170K et 250K la phase ferroélastique sera appelée, monoclinique haute température MHT. Au-dessous de 170K, cette phase sera nommée monoclinique basse température, MLT. Pour les raisons que nous venons d'invoquer la structure de la phase MHT n'a pas été résolue. L'origine des anomalies que l'on observe vers 170K n'est pas d'ordre structural et une interprétation sera proposée ultérieurement. L'ordre avec lequel nous allons présenter la structure de chacune des phases ORT, OHT et MHT n'a aucune raison scientifique. Cette ordre suit la chronologie avec laquelle nous avons réalisé les expériences de diffraction des rayons X. La phase ORT a été résolue dans un premier temps, car l'expérience n'a nécessité aucun appareillage de régulation de la température. La phase OHT a été résolue ensuite. Nous avons pu ainsi déterminer le mécanisme de transition de phase ferroélectrique sur la base des structures des phases ORT et OHT. La phase MLT a été résolue plus tard sur la base de mesures effectuées à partir d'une nouvelle expérience.

III-2 Dispositif expérimental

En raison de l'absorption importante des rayons X, nous avons utilisé des échantillons sphériques. Nous avons obtenu ces sphères en polissant des cristaux à l'aide d'un appareil à jet d'air conçu à cet effet. Trois monocristaux différents ont été utilisés pour les collections de données. Les diamètres de ces monocristaux étaient: 0.18, 0.21 et 0.13mm pour les phases OHT, ORT, MLT respectivement.

Les mesures d'intensité de diffraction ont été réalisées sur un diffractomètre automatique CAD4 de la société Enraf-Nonius. Le rayonnement incident, obtenu avec une anticathode au molybdène ($\lambda_{K\alpha}=0.7107\text{\AA}$), est rendu monochromatique par la réflexion sur une lame au graphite pyrolytique.

Pour effectuer les mesures dans la phase OHT, il a fallu utiliser une chambre haute température. La régulation de la température à 349 K a été effectuée par un flux gazeux chaud dont le débit a été contrôlé en fonction des fluctuations de la température au niveau de l'échantillon de PMACB 6]. Les variations de température autour de la température de consigne 349 K, étaient inférieures à 1 K.

De même, pour les mesures de la phase MLT nous avons utilisé une chambre basse température. Un flux d'azote gazeux froid régulé en température et en débit (selon les fluctuations de la température du cristal) s'écoule sur l'échantillon. Un second flux plus chaud sort du diffuseur, coaxialement au premier, et empêche la formation de givre. La stabilité en température était meilleure que 1K.

Les mailles élémentaires pour chacune des phases ont été affinées à partir de 25 réflexions réparties dans le réseau réciproque et telles que $15^\circ < 2\theta < 25^\circ$. On trouve une symétrie orthorhombique pour les phases OHT et ORT, et une symétrie monoclinique ($\gamma \neq 90^\circ$) pour la phase MLT.

Nous avons utilisé la technique ω - 2θ pour la mesure d'intensité des réflexions sur une largeur $\Delta\omega=(0.50+0.34.tg(\theta))$ et dans un domaine angulaire $2^\circ < \theta < 30^\circ$. La vitesse de déplacement angulaire était ajustée de façon à obtenir un écart type de la mesure de l'intensité tel que $\sigma(I)/I=0.03$ avec un temps de comptage maximum de 3 min. L'orientation du cristal était contrôlée toutes les 100 réflexions. L'intensité de 3 réflexions standards était mesurée

toutes les 2 heures pour la phase ORT (294K) et toutes les heures pour les phases OHT (349K) et MLT (130K). Une décroissance de l'intensité de 3% pour la phase OHT, de 7% pour la phase ORT et de 10% pour la phase MLT a été observée. Cette décroissance, essentiellement due à la sublimation du cristal, a été corrigée à l'aide du programme SPD [7].

Les données du cristal et les détails des affinements des structures ont été reportées dans le tableau II-4. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Une correction de l'absorption a été effectuée, celle-ci étant facilitée par le fait que les monocristaux étaient sphériques. Afin de contrôler la sphéricité des cristaux, nous avons mesuré systématiquement les intensités des réflexions équivalentes (h, k, l) et (\bar{h}, k, l) à température ambiante. Le facteur d'accord, quand les valeurs moyennes sont calculées, est de 2.6% pour les réflexions "observés" ($I/\sigma(I) > 3$). A température ambiante, la densité de PMACB mesurée par la méthode de flottaison, est $D_m = 2.31 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui conduit à $Z=4$ molécules par maille élémentaire dans la phase ORT. Etant donné les paramètres de maille des phases OHT et MLT (voir tableau II-4), on en déduit qu'il y a également 4 molécules de PMACB par maille pour chacune de ces phases.

III-3 Le faisceau diffracté

Le diffractomètre automatique amène le cristal en position de réflexion, d'après la loi de Bragg: $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$,

ou d_{hkl} est la distance interréticulaire, θ étant l'angle entre le faisceau incident et le vecteur normal au plan (hkl). Un vecteur du réseau réciproque est défini par

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* .$$

L'intensité du faisceau diffracté est proportionnelle au module du facteur de structure:

$$I_{\vec{H}} \propto |F(\vec{H})|^2 .$$

Ce facteur de structure est défini par l'expression:

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j(\vec{H}) \exp(i2\pi\vec{H}\vec{r}_j)$$

où la sommation s'étend à tous les atomes j de la maille cristalline.

$f_j(\vec{H})$ est le facteur de diffusion atomique relatif à l'atome j . Il est obtenu par l'approximation numérique:

$$f_j(\vec{H}) = \sum_{i=1}^4 a_{j,i} \exp(-b_{j,i} H^2) + c_j$$

où les coefficients $a_{j,i}$, $b_{j,i}$ et c_j sont donnés par les Tables Internationales de Cristallographie [8].

III-4 Principe d'affinement des structures cristallines

-a- La densité électronique

La structure d'un cristal peut être décrite par la fonction de densité électronique ρ , ses maxima indiquant les positions des atomes dans la maille. Cette fonction est développée en série de Fourier:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\vec{r}).$$

- V est le volume de la maille.

- la sommation s'effectue sur tous les vecteurs $\vec{H}=(h,k,l)$ du réseau réciproque.

- \vec{r} repère la position dans la maille élémentaire.

- $F(\vec{H})$ est le facteur de structure, qui est une quantité complexe.

L'expérience de diffraction des rayons X nous permet seulement d'accéder à la valeur du module du facteur de structure $|F(\vec{H})|$, mais malheureusement ne permet pas d'obtenir la valeur de sa phase. Cette dernière peut être obtenue par le calcul (méthode de la multiresolution).

-b- affinement par moindres carrés

Les paramètres à affiner lors de la résolution d'une structure sont: les 3 paramètres de position et les facteurs de température isotropes ou anisotropes pour chacun des atomes non équivalents de la maille cristalline, et un facteur d'échelle k .

On appelle F_O le facteur de structure observé (obtenu par l'expérience) et F_C le facteur de structure calculé sur la base d'une certaine représentation que l'on se fait de la structure.

L'affinement par moindres carrés consiste à faire varier progressivement les paramètres à affiner afin de minimiser la fonction:

$$\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left\{ |F_O(\vec{H})| - |kF_C(\vec{H})| \right\}^2,$$

où $w(\vec{H})$ est le poids affecté à la réflexion (hkl), et k est le facteur qui met le module des facteurs de structure calculés à l'échelle des facteurs de structure observés. Les progrès de l'affinement sont donnés par un nombre R, appelé facteur d'accord et tel que:

$$R = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| |F_O(\vec{H})| - |F_C(\vec{H})| \right|}{\sum_{\vec{H}} |F_O(\vec{H})|}$$

s'approche de zéro.

-c- Affinement par série de Fourier différence

A l'aide des paramètres obtenus par le calcul, on peut définir la densité électronique "calculée":

$$\rho_C = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F_C(\vec{H}) \cdot \exp(-i2\pi(\vec{H}\vec{r}))$$

Comme on ne connaît que les modules du facteur de structure observé, pour calculer la densité électronique "observée", on utilise la phase du facteur de structure "calculé". On a alors:

$$\rho_O = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F_O(\vec{H}) \cdot \exp(-i2\pi(\vec{H}\vec{r})).$$

ρ_O qui est une expression semi-calculée ne représente donc pas la structure réelle du cristal, mais constitue une meilleure approche que ρ_C qui est une expression totalement calculée.

Au moyen de la différence $\Delta F = F_O - F_C$,

on exprime les séries de Fourier différence,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_O - \rho_C = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \Delta F(\vec{H}) \cdot \exp(-i2\pi\vec{H}\vec{r}).$$

$\Delta\rho(\vec{r}) < 0$: région de la maille où le modèle présente une insuffisance d'électrons.

$\Delta\rho(\vec{r}) > 0$: région de la maille où le modèle place trop d'électrons.

L'utilisation des séries de Fourier différence permet de placer les atomes légers (et en particulier les atomes d'hydrogène) lors de l'affinement par moindre carrés, et de juger de la qualité de l'affinement final.

III-5 Résolution de la structure de la phase ORT

A la température ambiante, dans la phase ORT, la maille cristalline de PMACB est orthorhombique, et nous avons vu qu'elle contient quatre molécules $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$. La maille élémentaire est donc composée de 20 cations CH_3NH_3^+ et de 4 anions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$.

L'extinction systématique des réflexions du type, $0kl$, avec l impair et des réflexions du type, $h0l$, pour h pair nous suggère deux groupes spatiaux: Pcam et $\text{Pca}2_1$. Etant donné que cette phase est ferroélectrique, le groupe spatial est donc non-centrosymétrique, d'où le choix de $\text{Pca}2_1$. Nous avons choisi des opérations de symétrie modifiées par rapport à celles que donnent les Tables Internationales de Cristallographie [8]. Ce choix fut adopté pour avoir une cohérence entre les coordonnées des atomes des deux phases ORT et OHT:

$$x, y, z / \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z / \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z / \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z.$$

L'ordre du groupe d'espace est 4, l'unité asymétrique comporte donc une seule molécule, soit un anion $(\text{Bi}_2\text{Cl}_{11})^{5-}$ et cinq cations $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ et tous les atomes sont en position générale. Les calculs d'affinement de la structure ont été réalisés avec le programme SHELX76 [9]. Nous avons pu localiser les atomes de bismuth qui sont des atomes très lourds par des séries de Patterson. L'atome Cl(1), situé entre les deux atomes de bismuth, a été ajusté par le calcul. Des séries de Fourier différence ont d'abord permis de localiser les atomes de chlore, puis tous les atomes de carbone et d'azote. A ce stade, nous avons réalisé des affinements avec des facteurs de température anisotropes pour Bi et Cl et isotropes pour C et N. Dans le but de déterminer la position des atomes d'hydrogène, nous avons réalisé de nouvelles séries différences. De nouveaux pics de densité électronique sont apparus près de deux des cinq cations méthylammoniums. Les distances de ces nouvelles positions par rapport aux atomes de carbone et d'azote montrent que ces pics ne peuvent absolument pas correspondre à des atomes d'hydrogène. En fait, il s'agit d'un désordre d'orientation de deux cations méthylammoniums.

Figure II-9:
Phase ORT (294K), projection de la maille cristalline suivant l'axe \bar{a} .

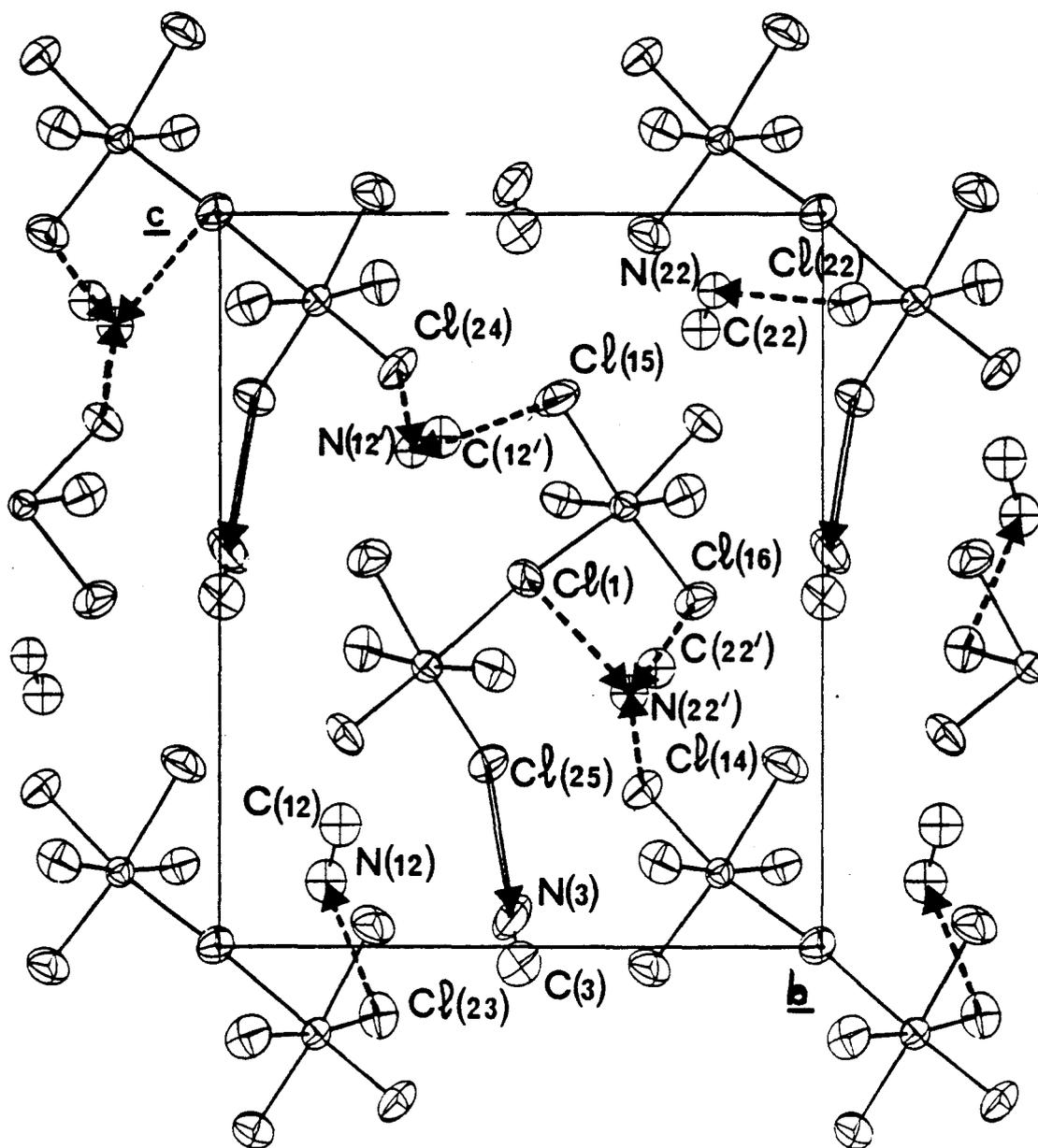
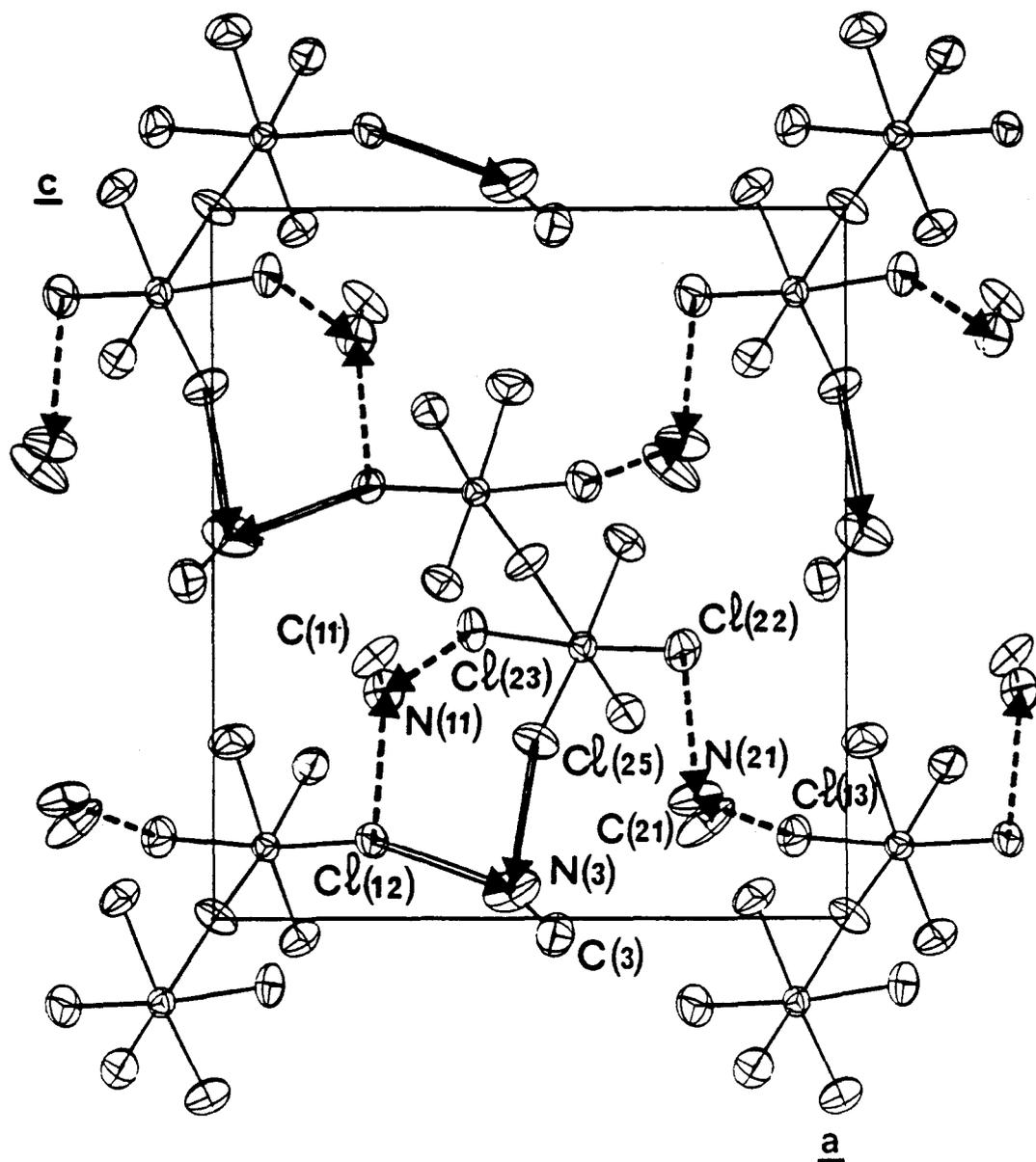


Figure II-10:
Phase ORT (294K), projection de la maille cristalline suivant l'axe \vec{b} .



Un cation désordonné a deux positions d'équilibre (notées (12) et (12)' pour l'un de ces cations et (22) et (22)' pour l'autre). Nous reviendrons sur ce désordre d'orientation au paragraphe III-9. Pour définir l'origine de la maille, nous avons dû fixer la coordonnée z de l'un des atomes de bismuth. Tous les atomes ordonnés ont été affinés avec des facteurs de température anisotropes, alors que les atomes désordonnés ont des facteurs de température isotropes. La position des atomes d'hydrogène n'a pu être déterminée. Les coordonnées atomiques réduites ainsi que les facteurs de température équivalents sont reportés au tableau II-1. Les figures II-9 et II-10 représentent les projections suivant les axes \vec{a} et \vec{b} respectivement de la maille cristalline. Ces figures ont été réalisées à l'aide du programme ORTEP [10] et les ellipsoïdes représentent l'agitation thermique.

Tableau II-1: Paramètres de position des atomes ($\cdot 10^4$) et facteurs de température équivalents ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) de la phase ORT

atome	X	Y	Z	U_{eq}
Bi (1)	-1696 (1)	826 (1)	1010	41 (1)
Bi (2)	1570 (1)	-811 (1)	-1179 (1)	44 (1)
Cl (1)	-83 (4)	40 (6)	21 (5)	66 (6)
Cl (12)	-674 (3)	2521 (3)	1096 (3)	58 (5)
Cl (13)	-2701 (4)	-836 (3)	1157 (4)	71 (7)
Cl (14)	-3007 (4)	1554 (4)	2147 (3)	83 (6)
Cl (15)	-610 (4)	291 (4)	2490 (4)	86 (8)
Cl (16)	-2889 (4)	1373 (4)	-281 (3)	82 (7)
Cl (22)	461 (4)	-2404 (4)	-1227 (4)	74 (7)
Cl (23)	2638 (4)	886 (3)	-937 (4)	67 (6)
Cl (24)	2944 (4)	-1488 (4)	-2109 (4)	95 (7)
Cl (25)	541 (4)	-97 (4)	-2502 (4)	84 (7)
Cl (26)	2534 (4)	-1479 (4)	294 (4)	90 (7)
N (11)	-907 (12)	2713 (11)	3200 (11)	83 (25)
N (21)	-884 (16)	7605 (17)	1692 (18)	113 (36)
N (12)	1737 (14)	1506 (15)	893 (14)	82 (7)
N (12)'	1810 (57)	192 (57)	1763 (52)	50 (24)
N (22)	1792 (32)	6445 (29)	3958 (23)	58 (13)
N (22)'	1778 (23)	5249 (26)	3459 (18)	64 (9)
N (3)	-136 (13)	4719 (20)	399 (17)	142 (39)
C (11)	120 (16)	2572 (18)	3690 (13)	104 (33)
C (21)	88 (15)	7774 (20)	1350 (15)	165 (44)
C (12)	1984 (20)	823 (21)	1661 (18)	85 (7)
C (12)'	1348 (95)	1127 (65)	1954 (85)	78 (41)
C (22)	2031 (48)	5697 (50)	3426 (32)	73 (14)
C (22)'	2212 (35)	6116 (32)	3805 (30)	72 (11)
C (3)	-20 (18)	5390 (18)	-232 (21)	88 (38)

Le facteur de température équivalent est défini par la relation:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

III-6 Résolution de la structure de la phase OHT

Dans la phase haute température, OHT, la maille est également orthorhombique avec $Z=4$ molécules. En plus des deux extinctions systématiques de la phase ORT, il existe une troisième extinction systématique: $hk0$, avec k impair, ce qui conduit au groupe d'espace centrosymétrique $Pcab$, ce qui est cohérent avec la nature paraélectrique de cette phase. L'ordre du groupe d'espace étant 8, les 4 anions $(Bi_2Cl_{11})^{5-}$ sont nécessairement en position spéciale. Le groupe spatial $Pcab$ ne possède que deux positions spéciales dans la phase ORT. L'atome central $Cl(1)$ se trouvant près de l'origine, nous placerons par conséquent, les groupements $(Bi_2Cl_{11})^{5-}$ en position (4-a). Ces anions sont centrosymétriques et les coordonnées des 4 atomes $Cl(1)$ sont: $(0, 0, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$. De la même façon, la maille contient 20 cations méthylammoniums, que l'on répartit de la façon suivante:

- 2 séries de 4 cations en position générale, dont les coordonnées réduites sont les suivantes:

$$x, y, z / \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z / \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z / \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} / x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z / x - \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} - z / \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$$

- 1 série de 4 cations qui occupe la deuxième position spéciale (4-b), soit les centres d'inversion situés en: $(0, 0, 1/2)$; $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$

Le cation méthylammonium n'est pas une unité centrosymétrique, comme ils est en position spéciale, ils doit être désordonné avec deux positions d'équilibres équiprobables ($p = 0.5$). Nous avons commencé l'affinement en plaçant uniquement les atomes de bismuth et de chlore avec les coordonnées de la phase ORT. Une série différence a permis de localiser tous les atomes de carbone et d'azote des cations méthylammoniums ordonnés (de type (1)) et désordonnés: les 2 cations de type (2), déjà désordonnés dans la phase ORT, et qui sont devenus équivalents, et, comme prévu par la symétrie, les cations de type (3) qui se trouvent

Figure II-11:
Phase OHT (349K), projection de la maille cristalline suivant l'axe \bar{a} .

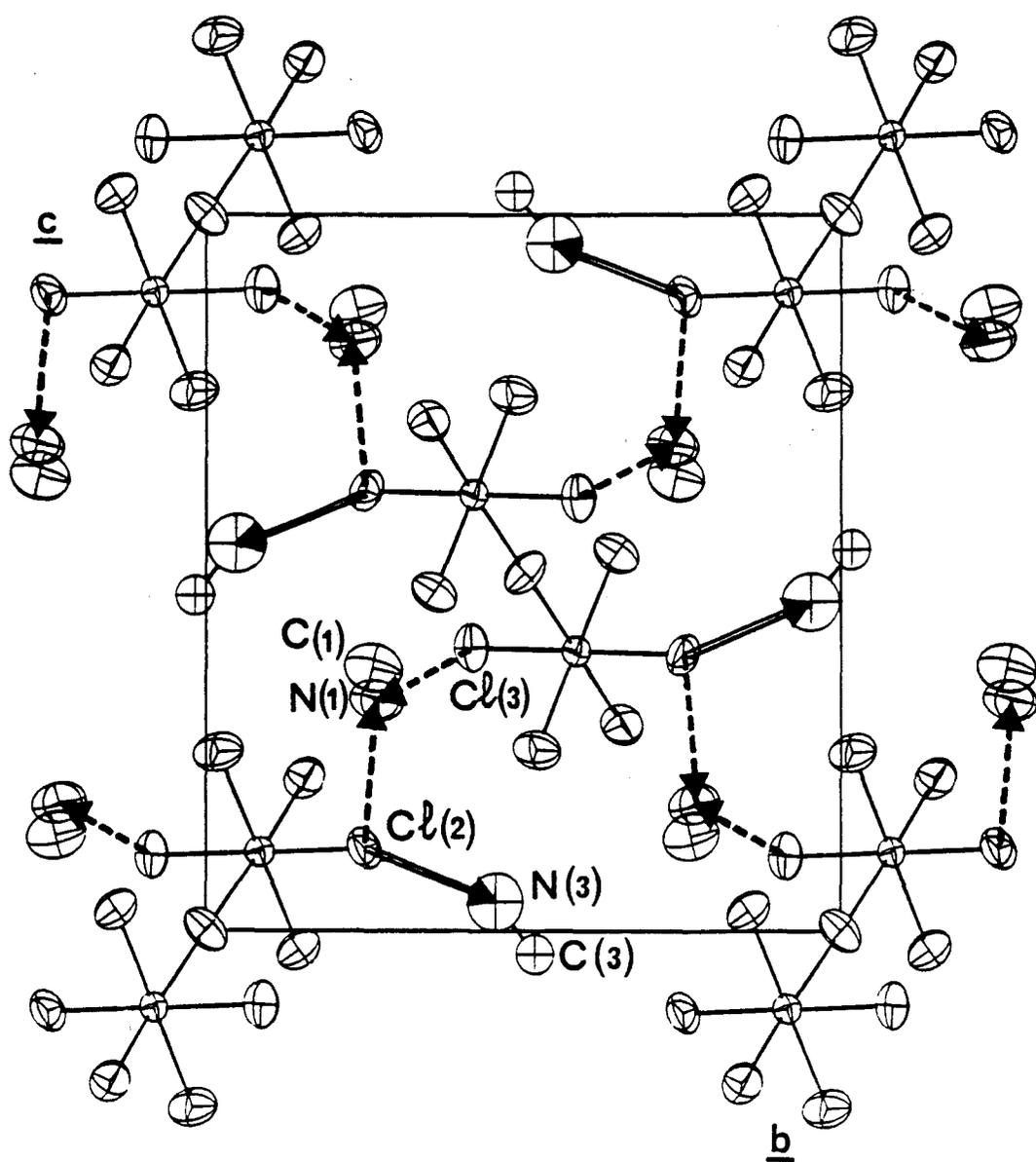
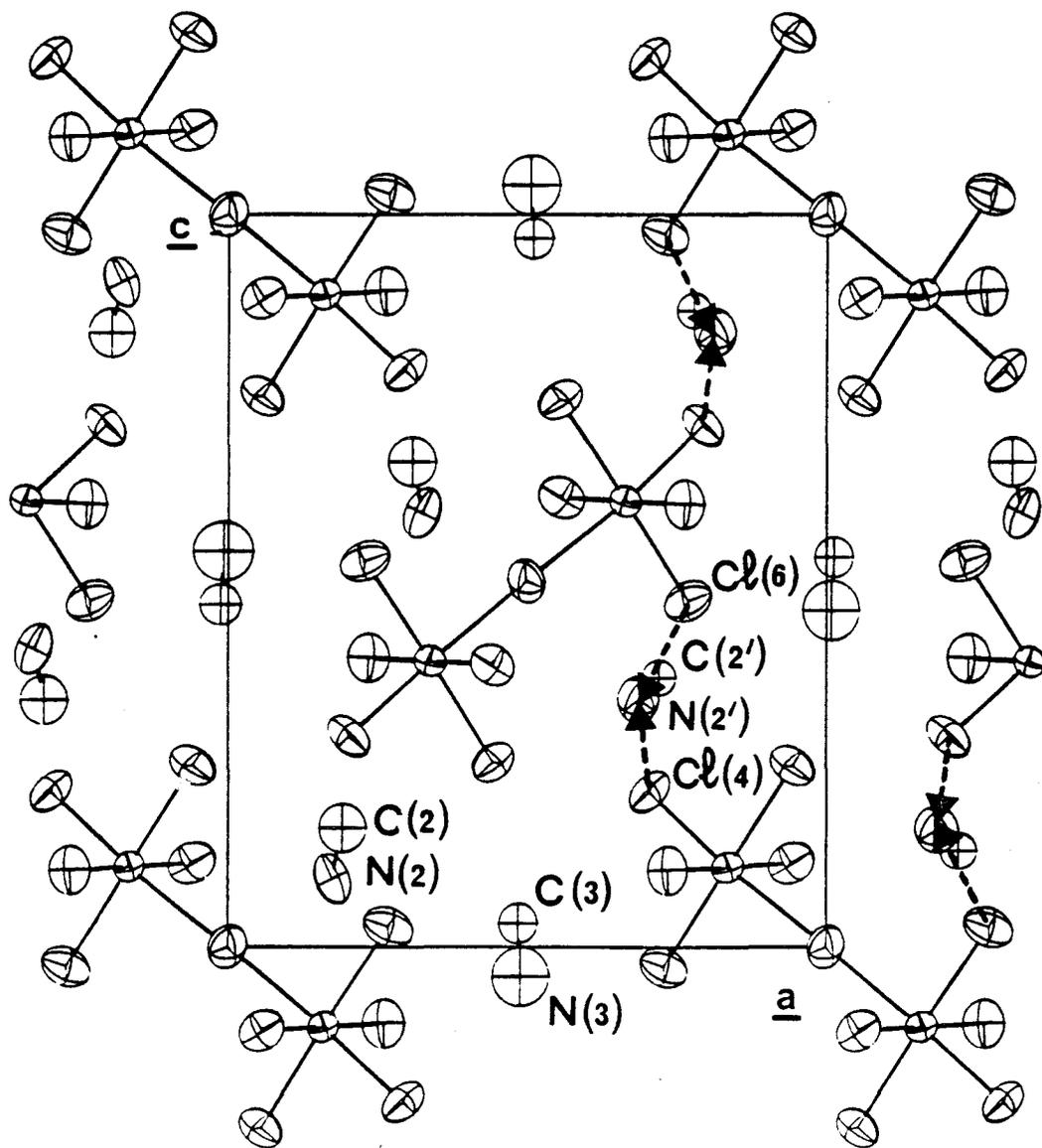


Figure II-12:
Phase OHT (349K), projection de la maille cristalline suivant l'axe \vec{b} .



près du centre d'inversion (0, 1/2, 0); ce désordre d'orientation sera étudié de façon plus précise au paragraphe III-9.

Le dernier affinement a été réalisé en utilisant des facteurs de structure anisotropes pour les atomes ordonnés et isotropes pour les atomes d'azote et de carbone désordonnés. Comme pour la phase ORT, les atomes d'hydrogène n'ont pas pu être localisés.

Le tableau II-2 donne les coordonnées réduites et les facteurs de température équivalents des atomes dans la phase OHT. On donne les projections de la maille cristalline suivant les axes \vec{a} et \vec{b} aux figures II-11 et II-12 respectivement.

Tableau II-2: Paramètres de position des atomes ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents ($\text{\AA} \times 10^3$) de la phase OHT

atome	X	Y	Z	Ueq
Bi	-1622 (1)	822 (1)	1091 (1)	47 (1)
Cl (1)	0	0	0	77 (12)
Cl (2)	-575 (14)	2487 (4)	1144 (3)	72 (8)
Cl (3)	-2637 (4)	-858 (4)	1046 (3)	81 (8)
Cl (4)	-2958 (4)	1522 (4)	2122 (3)	104 (8)
Cl (5)	-558 (4)	194 (5)	2478 (4)	97 (9)
Cl (6)	-2701 (5)	1433 (4)	-275 (3)	102 (9)
N (1)	-857 (18)	2679 (16)	3222 (11)	125 (39)
N (2)	1762 (23)	1466 (19)	932 (21)	75 (48)
N (2)'	1850 (38)	180 (42)	1609 (31)	92 (91)
N (3)	79 (48)	4533 (41)	403 (50)	164 (31)
C (1)	88 (19)	2629 (23)	3671 (14)	107 (48)
C (2)	1930 (49)	801 (46)	1627 (30)	111 (19)
C (2)'	2202 (44)	1045 (39)	1317 (39)	60 (20)
C (3)	124 (42)	5172 (46)	-324 (37)	76 (18)

III-7 Résolution de la structure de la phase MLT

Nous avons vu que, la maille élémentaire de PMACB dans la phase MLT est monoclinique et contient 4 molécules. Pour cette phase, nous avons conservé l'orientation des axes cristallographiques a, b, et c des phases ORT et OHT, ce qui fait que c'est l'angle γ qui est l'angle monoclinique ($\gamma \neq 90^\circ$). Il faut cependant noter que la distorsion est faible: $\gamma = 90^\circ.13$ à 130 K. La résolution de la structure et l'étude de l'évolution thermique de l'angle monoclinique (II-figure II-5) ont été réalisées à partir de deux monocristaux de PMACB différents, c'est la raison pour laquelle la valeur de l'angle γ à T=130 K diffère légèrement entre ces deux études, cette différence demeure cependant inférieure aux incertitudes de mesure.

Les extinctions systématiques des phases ORT et OHT ($0kl$, l impair) et ($h0l$, h impair) deviennent des réflexions observées dans la phase MLT. Seule ne subsiste que l'extinction systématique ($00l$, l impair), ce qui conduit au groupe spatial $P2_1$, qui est un sous groupe de $Pca2_1$. Les opérations de symétrie de ce groupe,

$$x, y, z / \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z,$$

ont été modifiées par rapport à celles que l'on trouve dans les Tables Internationales de Cristallographie [8], par soucis de cohérence avec les opérations de symétrie des phases ORT et OHT. L'ordre de ce groupe d'espace est 2, ce qui conduit à deux molécules de PMACB non-équivalentes. Nous avons commencé l'affinement avec les atomes de bismuth et de chlore en utilisant les coordonnées de la phase ORT (pour le deuxième cation $(Bi_2Cl_{11})^{5-}$, nous avons pris les coordonnées des atomes générés par le plan m_x de la phase ORT).

Après une localisation correcte des atomes de bismuth et de chlore, une succession de séries différences a permis de localiser progressivement tous les atomes de carbone et d'azote. Pour les cations méthylammoniums désordonnés en phase ORT, nous n'avons pas trouvé de seconde position dans la phase MLT. Comme nous pouvions le prévoir, tous les cations sont ordonnés, ce qui constitue la principale caractéristique de la phase MLT. Tous les atomes ont été affinés avec un facteur de température anisotrope et les atomes d'hydrogène n'ont pas pu être localisés. Toutes les coordonnées réduites des atomes de l'unité asymétrique (2 molécules) dans la phase MLT sont présentées au tableau II-3. Les figures II-13 et II-14 représentent une coupe de la maille cristalline de PMACB suivant l'axe b respectivement en $y = 0$ et en $y = 1/2$. Ces figures ont été réalisées à l'aide du programme PLUTO [11]. Le diamètre des sphères représentant les atomes est choisi suivant la valeur relative du numéro atomique de chaque élément. La figure II-15 représente l'unité asymétrique dans une projection de la maille cristalline le long de l'axe \vec{b} avec la désignation des atomes.

Tableau II-3: Paramètres de position des atomes ($\times 10^4$)
 et facteurs de température équivalents ($\text{\AA} \times 10^3$) de la phase MLT

atome	X	Y	Z	Ueq
Bi (1)	-1816 (1)	820 (1)	1062 (1)	16 (1)
Bi (2)	1415 (1)	-815 (1)	-1222 (1)	15 (1)
Cl(1)	-220 (2)	-6 (2)	-10 (2)	23 (2)
Cl (12)	-765 (2)	2539 (2)	974 (2)	21 (2)
Cl (13)	-2903 (2)	-780 (2)	1255 (2)	27 (2)
Cl (14)	-3034 (2)	1682 (2)	2168 (2)	25 (2)
Cl(15)	-647 (2)	331 (2)	2442 (2)	25 (2)
Cl(16)	-3053 (2)	1318 (2)	-351 (2)	23 (2)
Cl (22)	162 (2)	-2258 (2)	-1454 (2)	22 (2)
Cl(23)	2630 (2)	882 (2)	-917 (2)	29 (2)
Cl (24)	2774 (2)	-1460 (2)	-2256 (2)	36 (2)
Cl (25)	431 (2)	100 (2)	-2600 (2)	22 (2)
Cl (26)	2177 (2)	-1674 (2)	-200 (2)	19 (2)
C(11)	23 (9)	2668 (9)	3641 (8)	28 (13)
N(11)	-920 (8)	2694 (6)	3113 (6)	24 (10)
C(21)	-620 (13)	-2399 (11)	1159 (12)	40 (19)
N(21)	190 (7)	-1806 (7)	1586 (7)	27 (10)
C(12)	2011 (11)	741 (9)	1527 (9)	33 (14)
N(12)	1551 (9)	1470 (7)	917 (6)	31 (11)
C(22)'	-2433 (10)	-1172 (8)	-1241 (10)	31 (14)
N(22)'	-1900 (8)	-353 (6)	-1630 (7)	24 (10)
C(3)	-167 (11)	5607 (9)	-290 (9)	38 (13)
N(3)	-268 (7)	4673 (7)	223 (7)	22 (10)
Bi (3)	6817 (1)	819 (1)	6061 (1)	14 (1)
Bi (4)	3585 (1)	-815 (1)	3778 (1)	14 (1)
Cl (3)	5220 (2)	-1 (2)	4989 (2)	17 (2)
Cl (32)	5763 (2)	2538 (2)	5976 (2)	21 (2)
Cl (33)	7886 (2)	-783 (2)	6254 (2)	27 (2)
Cl (34)	8037 (2)	1683 (2)	7170 (2)	18 (2)
Cl (35)	5642 (2)	330 (2)	7436 (2)	26 (2)
Cl (36)	8055 (2)	1317 (2)	4650 (2)	24 (2)
Cl (42)	4841 (2)	-2258 (2)	3548 (2)	25 (2)
Cl (43)	2369 (2)	881 (2)	4079 (2)	25 (2)
Cl (44)	2225 (2)	-1465 (2)	2750 (2)	22 (2)
Cl (45)	4574 (2)	95 (2)	2399 (2)	24 (2)
Cl (46)	2824 (2)	-1668 (2)	5197 (2)	27 (2)
C(31)	4935 (10)	2647 (8)	8655 (8)	34 (13)
N(31)	5946 (8)	2685 (7)	8115 (6)	29 (10)
C(41)	5611 (8)	-2405 (9)	6184 (9)	32 (13)
N(41)	4793 (8)	-1777 (9)	6572 (9)	33 (13)
C(32)	3002 (10)	734 (9)	6525 (9)	38 (14)
N(32)	3436 (7)	1470 (6)	5914 (6)	21 (10)
C(42)'	7475 (9)	-1188 (8)	3780 (10)	28 (13)
N(42)'	6902 (7)	-352 (7)	3361 (7)	25 (10)
C(6)	5179 (11)	5578 (10)	4713 (9)	43 (15)
N(6)	5222 (8)	4659 (7)	5232 (7)	27 (10)

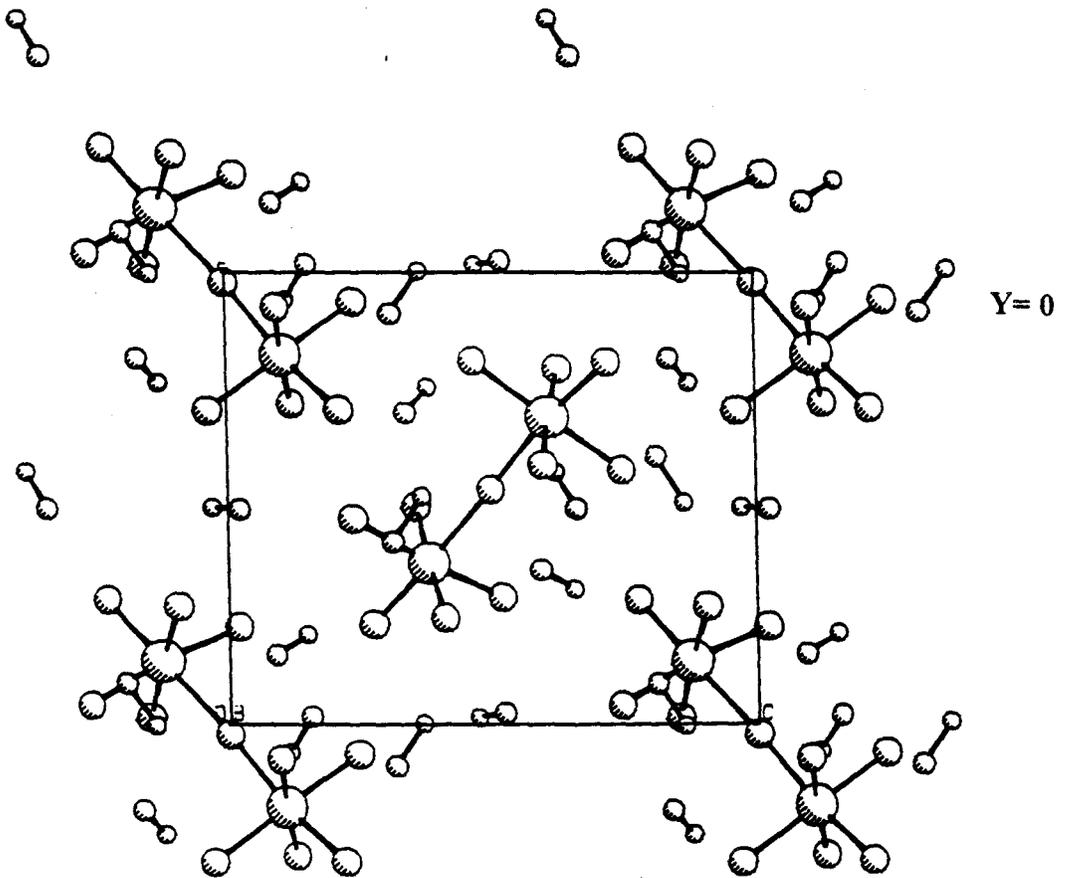


Figure II-13:
Phase MLT (130K), projection de la maille cristalline suivant l'axe \bar{b}
en $Y=0$.

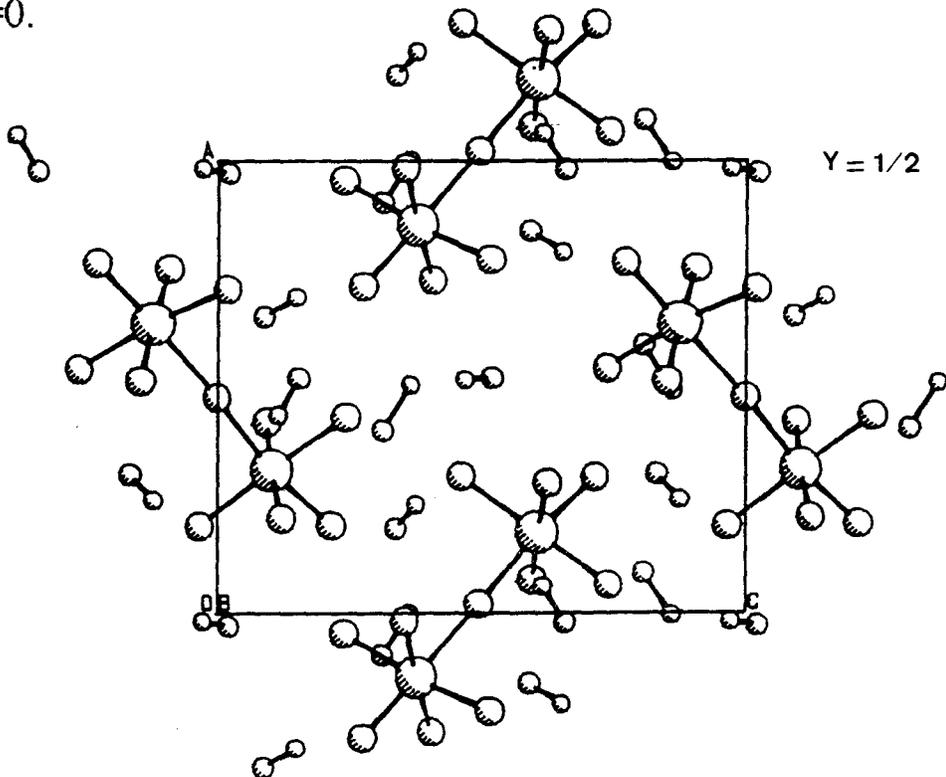


Figure II-14:
Phase MLT (130K), projection de la maille cristalline suivant l'axe \bar{b}
en $Y=1/2$.

Figure II-15:

Projection de l'unité asymétrique le long de l'axe \bar{b} , avec une nomination des atomes Phase: MLT

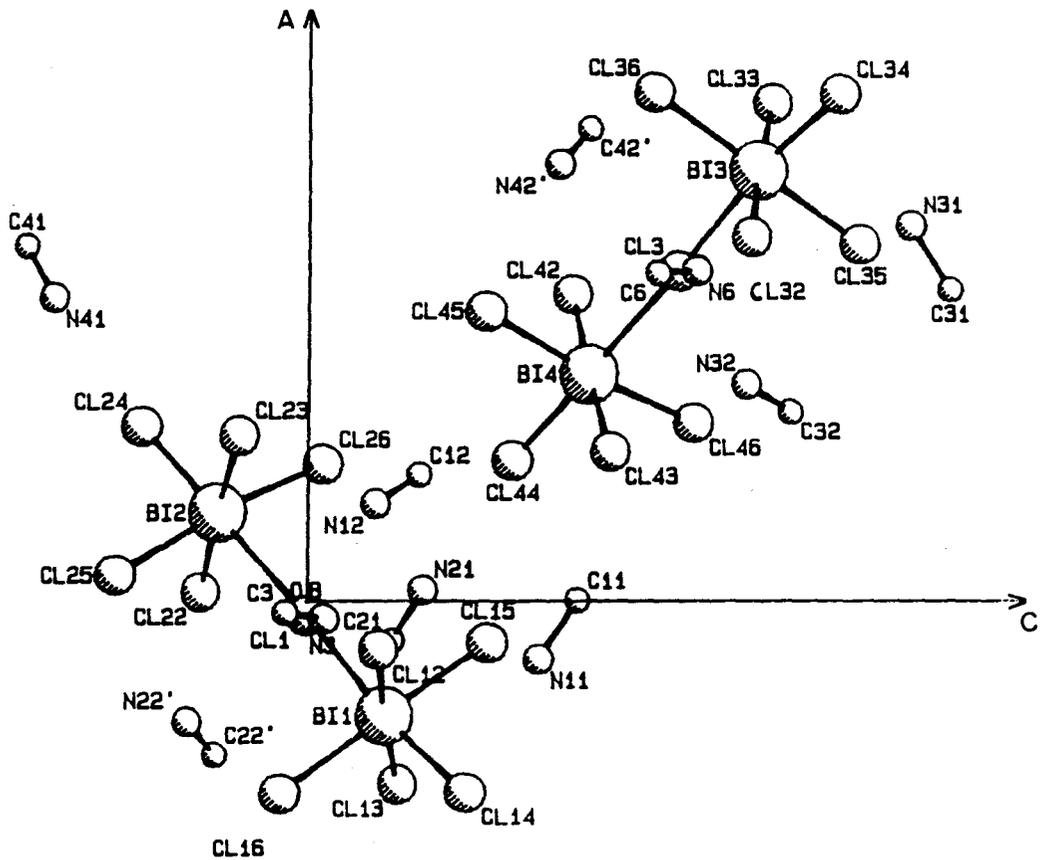


Tableau II-4: récapitulatif des paramètres d'affinement

	phase MLT	phase ORT	phase OHT
T(°K)	130	294	349
groupe d'espace	P2 ₁	Pca2 ₁	Pcab
Z	4	4	4
a(Å)	13.880 (4)	12.924 (2)	13.003 (2)
b(Å)	13.916 (3)	14.034 (2)	14.038 (3)
c(Å)	15.059 (5)	15.364 (2)	15.450 (2)
V(Å ³)	2699.0 (7)	2786.6 (6)	2820.1 (7)
γ(°)	90.13	90	90
D _x (gcm ⁻³)	2.38	2.31	2.28
nombre de réflexions mesurées	9592	8151	5000
nombre de réflexions observées	5931	2197	1219
μ(cm ⁻¹)	140.9	136.6	134.8
μ.r	1.9	1.4	1.3
nombre de paramètres	414	205	114
R	0.031	0.032	0.044
région h	-18 ≤ h ≤ 18	-18 ≤ h ≤ 18	0 ≤ h ≤ 18
région k	0 ≤ k ≤ 19	0 ≤ k ≤ 19	0 ≤ k ≤ 19
région l	0 ≤ l ≤ 21	0 ≤ l ≤ 18	0 ≤ l ≤ 21

III-8 Le sous réseau anionique

-a- Présentation générale

Contrairement aux autres composés de la famille des sels d'alkylammonium pour lesquels les sous réseaux anioniques se composent de chaînes d'atomes liés. PMACB et PMABB sont les premiers composés de cette famille dont les sous réseaux anioniques sont constitués d'entités indépendantes. L'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ (figure II-16) se présente sous la forme d'un bioctaèdre. Un atome de bismuth se trouve au centre de chaque octaèdre, un atome de chlore est commun aux deux octaèdres, et les 10 autres sommets des octaèdres sont occupés par des atomes de chlore.

-b- Les résidus de densité électronique près des atomes de bismuth

Les séries différences finales, effectuées à l'issue des affinements des trois phases OHT, ORT et MLT, révélèrent des pics et des trous de densité électronique importants localisés à moins de 1 Å de l'atome de bismuth. Ces résidus électroniques nous indiquent que le modèle de la densité électronique sphérique, utilisé pour l'affinement, n'est pas totalement satisfaisant pour les atomes comportant un nuage électronique très riche, tel que l'atome de bismuth. De plus, bien que la valeur de ces trous et pics de densité soient comparables pour des températures relativement proches $T=349$ K (phase OHT) et $T=294$ K (phase ORT), ceux-ci sont environ deux fois plus importants à basse température $T=130$ K (phase MLT), certainement à cause de l'agitation thermique moins importante à basse température (tableau II-5). Ce modèle est néanmoins suffisant en ce qui concerne notre problème, car il nous a permis de localiser avec précision les atomes de bismuth. Le fait qu'il y ait autant de résidu de densité électronique près de l'atome de bismuth, est aussi une des raisons pour laquelle il n'a pas été possible de positionner les atomes d'hydrogène, et donc, d'exprimer le caractère ionique des atomes Cl et Bi.

Tableau II-5: pics et trous de densité électronique autour de l'atome de bismuth

	MLT	ORT	OHT
$\Delta\rho(\text{e.}\text{\AA}^{-3})$ max	1.77	1.2	1.5
$\Delta\rho(\text{e.}\text{\AA}^{-3})$ min	-2.35	-0.9	-1.0

-c- Le bioctaèdre dans la phase OHT

Dans la phase OHT le bioctaèdre est centrosymétrique. L'atome de chlore central Cl(1) est en position spéciale: il se trouve sur un centre d'inversion de la maille cristalline. La figure II-16 réalisée à l'aide du programme ORTEP représente l'unité bioctaédrique. On peut remarquer que la longueur de la liaison Bi-Cl(1) vaut 2.937 Å, alors que les autres liaisons Bi-Cl sont plus courtes, avec, en particulier la longueur Bi-Cl(4) qui vaut 2.553 Å. Cl(4) dans ce cas, est l'atome de chlore terminal. La moyenne des longueurs des liaisons Bi-Cl (perpendiculaire à l'axe du bioctaèdre ou latérale) est de 2.70 Å. En ce qui concerne les angles de liaison Cl-Bi-Cl, la plupart ont des valeurs proches de 90° ou de 180°. Les octaèdres sont, par conséquent, quasiment parfaits, et tous les atomes de cet anion se trouvent dans deux plans perpendiculaires (l'atome Cl(4) est, néanmoins, légèrement hors du plan: 0.12 Å). Nous pouvons donc considérer que la symétrie de l'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est pratiquement 4/mmm, en phase OHT. Les valeurs des angles (Bi-Cl-Bi et Cl-Bi-Cl) et des longueurs des liaisons Bi-Cl sont données en annexe B.

-d- Déformation du bioctaèdre dans la phase ORT

Dans la phase ferroélectrique OHT, l'atome Cl(1) n'est évidemment plus placé sur un centre d'inversion, puisque cette phase est non centrosymétrique. Il en résulte que les deux octaèdres ne sont plus équivalents du point de vue de la symétrie. Pratiquement, on observe une importante déformation de l'unité $(\text{Bi}_2\text{Cl}_{11})^{5-}$. La distance entre le centre de masse du bioctaèdre et l'atome central Cl(1) est 0.089 Å, alors que celle-ci était, à cause du centre d'inversion, nulle dans la phase OHT. L'atome Cl(1) est fortement déplacé par rapport aux deux atomes de bismuth Bi(1) et Bi(2), la distance qui sépare cet atome de chlore de ces deux derniers vaut respectivement 2.807 Å et 3.063 Å. D'autre part, en passant de la phase OHT à la phase ORT, toutes les longueurs des liaisons Bi-Cl ont variées de 2.5 % à 8%. Les angles de liaison Cl-Bi-Cl subissent également des variations importantes. Ils sont d'une part distribués entre 83.5° et 98.2°, au lieu d'être égaux à 90° pour l'octaèdre parfait, et d'autre, part distribués entre 171° et 178.2° au lieu d'être égaux à 180°. Un tableau des angles (Bi-Cl-Bi et Cl-Bi-Cl) et des longueurs des liaisons Bi-Cl se trouvent dans l'annexe B.

Figure II-16:
Représentation de l'unité bioctaédrique ($\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$) (ORTEP) avec
désignation des atomes

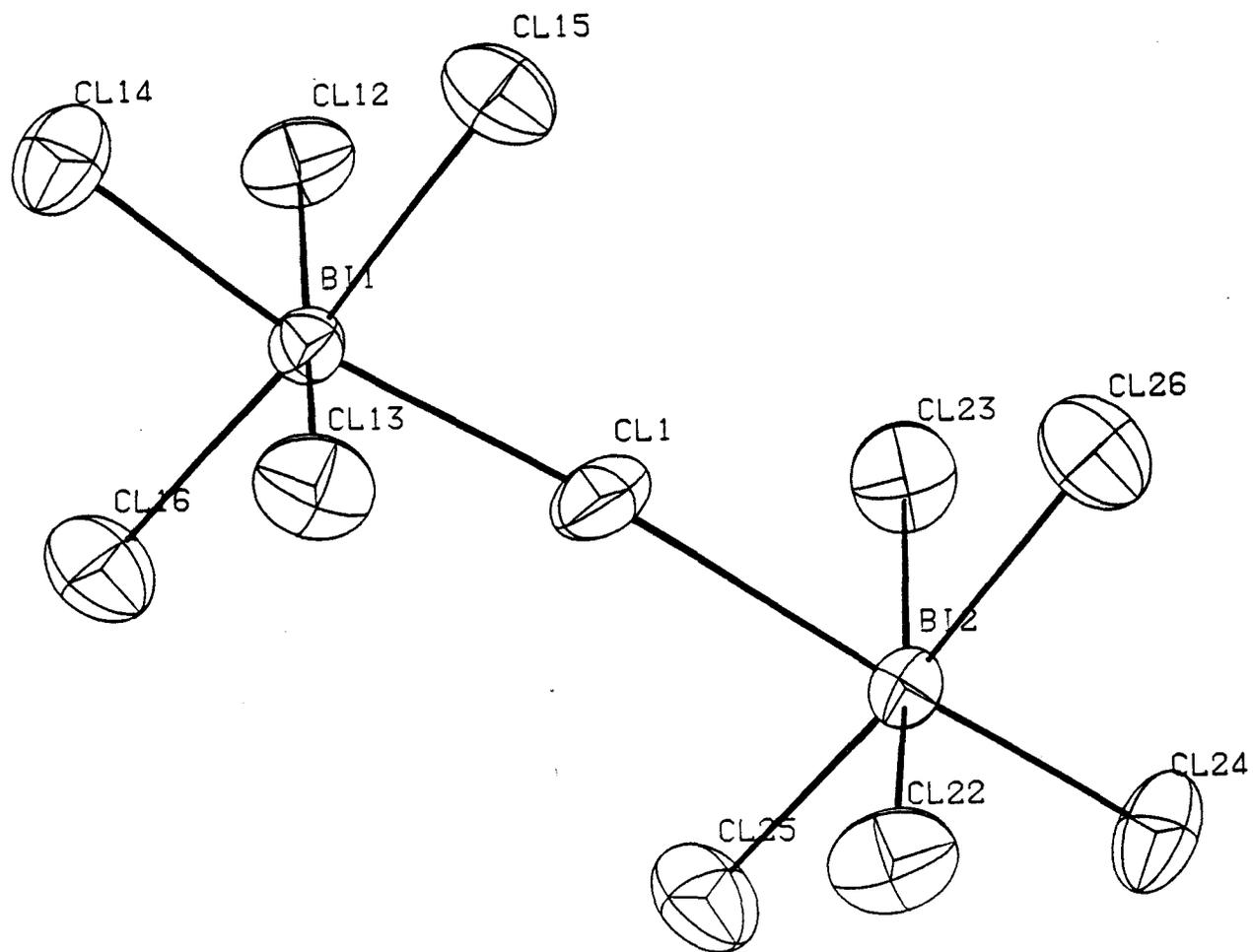


Figure II-17:

Evolution de l'angle de torsion de l'unité bioctaédrique ($\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$) dans les différentes phases.

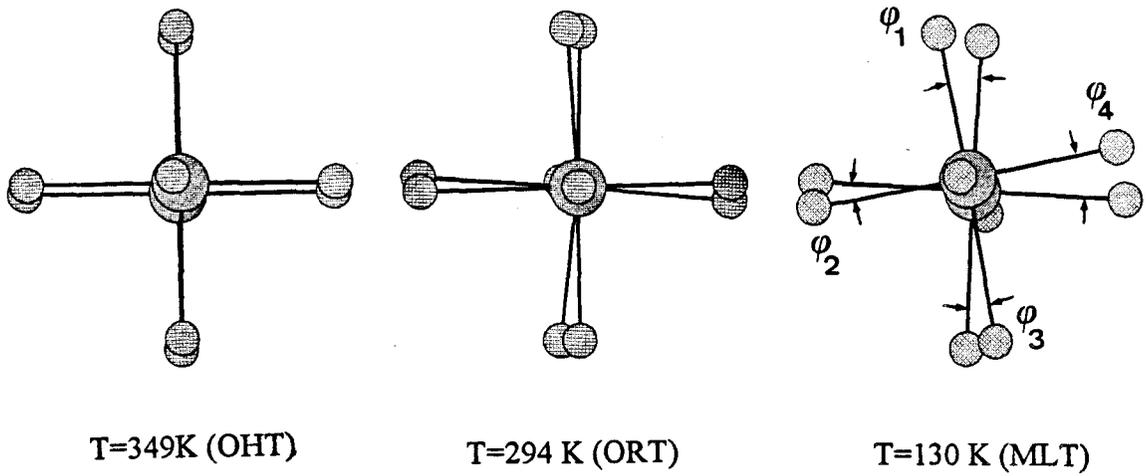


Figure II-18:

représentation de l'angle de torsion de la liaison Cl-Bi-Cl

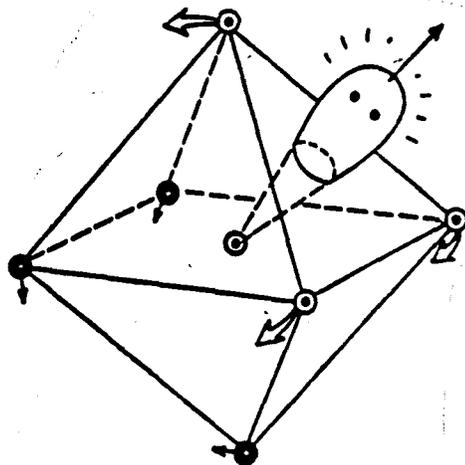
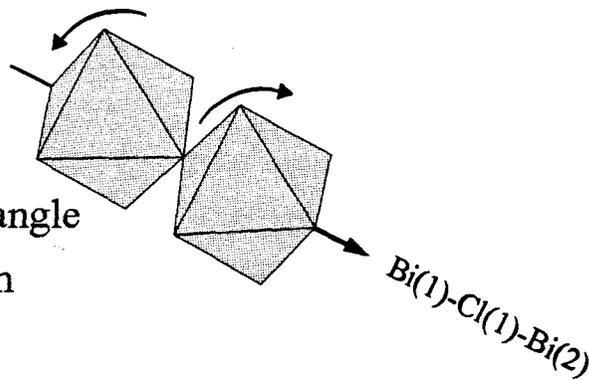


Figure II-19:

Effet de la paire d'électrons libres ($6s^2$) dans une unité octaédrique BiCl_6

-e- Déformation du bioctaèdre pour la phase MLT

L'écart entre le centre de masse de l'anion et l'atome central Cl(1) vaut 0.083 Å. Cette valeur est tout à fait comparable à celle que nous avons trouvée pour la phase ORT. La déformation des octaèdres peut être déduite des tableaux des distances et des angles de liaison, qui sont présentés dans l'annexe B. A 130 K les angles de liaisons sont distribués entre 85.8° et 95.9° d'une part, et entre 171.2° et 179.3° d'autre part. Ces angles de liaison sont tout à fait comparables à ceux que nous avons trouvés pour la phase ORT. De même, les longueurs des liaisons Bi-Cl n'ont pratiquement pas évolué entre 294 K et 130 K. Ce qui signifie qu'en dépit d'un abaissement important de la température (164 K), la déformation de chaque octaèdre n'a pratiquement pas évoluée entre la phase ORT et la phase MLT.

-f- Angle de torsion du bioctaèdre

En revanche, nous avons pu observer une évolution notable de l'angle de torsion de l'unité bioctaédrique. L'angle de torsion peut être défini comme l'angle existant entre les vecteurs normaux à deux plans définis par trois atomes (figure II-17). Ces deux plans, dans notre cas, sont choisis de telle sorte que si le bioctaèdre était parfait, ils seraient confondus, et par conséquent, l'angle de torsion serait nul. Nous avons d'abord pris les plans contenant les atomes [Bi(1), Bi(2), Cl(12)] et [Bi(1), Bi(2), Cl(23)] pour les phases ORT et MLT et aussi [Bi(3), Bi(4), Cl(32)] et [Bi(3), Bi(4), Cl(43)] pour le second bioctaèdre de l'unité asymétrique de la phase MLT. Ces paires de plans définissent l'angle de torsion ϕ_1 , comme le montre la figure II-17. Nous avons trouvé les valeurs suivantes pour chaque phase:

- $\phi_1 \approx 1^\circ$ pour la phase OHT
- $\phi_1 = 5.96^\circ$ pour la phase ORT
- $\phi_1 = 12.3^\circ$ et 15.53° pour deux unités bioctaédriques non-équivalents de la phase MLT.

Nous pouvons définir de la même façon les trois autres angles ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 (figure II-17), qui ont des valeurs comparables à celles de ϕ_1 dans chaque phase. Ce dernier résultat confirme que les octaèdres n'ont pas de déformation propre. En revanche, nous pouvons donc conclure qu'entre 307 K et 130 K, les deux octaèdres qui constituent l'anion effectuent l'un par rapport à

l'autre une torsion (figure II-18) autour de l'axe principal Bi-Cl-Bi. Cette rotation s'effectue probablement de façon continue sur toute la gamme de température.

-g- Effet de la paire d'électrons libres

L'ion Bi^{3+} , malgré les trois électrons de la couche $6p^3$, a une certaine tendance à s'entourer de six atomes d'halogène. C'est aussi le cas de PMACB, les atomes de bismuth dans PMACB ont une coordination octaédrique. Il demeure cependant une orbitale $6s^2$, contenant une paire d'électrons libres. Les modèles qui ont eu le plus de succès pour décrire de tels systèmes, révèlent un trait de caractère commun, les atomes d'halogène tentent à quitter une certaine partie de la sphère de coordination, pour migrer vers l'autre côté de la molécule. Ce sont les effets répulsifs de la paire d'électrons libres qui est stéréochimiquement active (figure II-19) [12, 13, 14].

- dans la phase OHT, nous savons que les octaèdres ne sont pas déformés, cela signifie que dans cette phase, la paire $6s^2$ est distribuée autour de l'atome de bismuth en respectant la symétrie $4/mmm$ de l'unité bioctaédrique .

- dans les phases ORT et MLT les octaèdres sont extrêmement déformés. La symétrie de l'unité bioctaédrique est rompue dans ces deux phases. La paire d'électrons libres est alors stéréochimiquement active et se place d'un côté de chaque octaèdre engendrant ainsi cette forte déformation. Nous suggérons que la paire d'électrons libres s'oriente le long de l'axe du moment dipolaire et contribue à la valeur de ce dernier. La propriété de ferroélectricité du cristal impose donc à cette paire d'électrons libres de se retourner avec le dipôle électrique. Dès que la paire d'électrons s'est fixée d'un côté de l'octaèdre et y demeure (si le dipôle électrique ne se retourne pas), l'octaèdre est déformé, et cette déformation n'évolue pas sur toute la zone de température des phases ORT et MLT.

Un tel comportement fut observé dans des sels contenant des anions du type TeX_6^{-2} ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [15]. Il a été montré que l'état d'orientation des paires d'électrons libres dépend fortement du groupe de symétrie de l'atome métallique ou autrement dit, est fortement influencé par la symétrie du champ cristallin. Dans le cas qui nous concerne, le changement du groupe de symétrie du site de l'atome de bismuth, est le suivant:

(pratiquement) $4/m\bar{m}m$ (OHT) \rightarrow 1 (ORT et MLT).

L'effet de la paire d'électrons libres existe aussi dans des composés qui ne contiennent pas d'atome d'hydrogène. Par exemple, les cations (SnX_6^{2-}) qui forment des liaisons hydrogènes, ne subissent jamais de distorsion [15]. La distorsion n'est donc pas la conséquence de la création du système des liaisons hydrogènes, dans les sels qui contiennent des atomes d'hydrogène. Le type de cation n'a en fait aucune influence sur l'effet de la paire d'électrons libres. W. Abriel [15] montre qu'en règle générale, la distorsion des octaèdres, et notamment l'accroissement des longueurs Me-X (dans notre cas Bi-Cl), améliore le caractère ionique des atomes d'halogène. Ces derniers étant davantage polarisables, sont ainsi capables de former plus facilement des liaisons hydrogènes X..H-N (dans notre cas Cl..H-N). Mais l'effet de la paire libre n'est pas un phénomène dominant dans ce cas. Ce n'est pas ce dernier qui pilote les changements structuraux de PMACB. C'est au contraire un effet secondaire gouverné par le champ cristallin, c'est pourquoi nous ne nous attarderons pas davantage sur ce problème.

-h- Distorsion du sous réseau anionique

Le tableau II-6 donne les valeurs des angles entre la direction du bioctaèdre caractérisée par la liaison Bi-Bi et les directions cristallographiques \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} pour les phases OHT, ORT et les directions \bar{a}^* , \bar{b} , \bar{c} pour la phase MLT. On trouve entre parenthèses, l'écart de la valeur de cette angle avec la valeur de l'angle correspondant dans la phase qui précède.

Tableau II-6: Orientation des bioctaèdres dans la maille

phase	\bar{a}, \bar{a}^*	\bar{b}	\bar{c}
OHT	44.08°	66.86°	54.96°
ORT	43.98° (-0.10°)	66.94° (+0.08°)	55.01° (+0.05°)
MLT	44.74° (+0.76°)	67.15° (+0.21°)	54.05° (-0.96°)

Ces résultats sont cohérents avec les conclusions de l'étude de la distorsion de la maille cristalline. Le sous réseau anionique, formé d'unités lourdes, constitue le squelette rigide du réseau cristallin. Nous remarquons sans difficulté que les angles caractérisant la direction Bi-Bi dans la maille sont pratiquement identiques dans les phases OHT et ORT. La maille cristalline qui est orthorhombique pour ces deux phases ne subit effectivement pas de profondes

modifications au cours de la transition ferroélectrique. En revanche, on note des variations relativement significatives entre la phase ORT et la phase MLT (de l'ordre de 1°). Nous avons également montré que c'est à 250K que la maille cristalline subit un changement important, puisqu'elle passe du système orthorhombique au système monoclinique. L'étude de la distorsion du réseau cristallin a montré une forte anisotropie de distorsion, puisque cette dernière s'effectue essentiellement dans le plan (\bar{b}, \bar{c}) . Le tableau II-6 montre que l'axe du bioctaèdre a, en fait tendance à se rapprocher ("s'aligner") de la direction polaire \bar{c} aux dépens de la direction \bar{b} et surtout aux dépens de la direction \bar{a} . Cette distorsion peut s'interpréter par le fait qu'un grand nombre de liaisons hydrogènes orientées le long de l'axe \bar{c} sont créées lorsque l'on baisse la température. Ces liaisons hydrogènes interconnectant les bioctaédres via les cations méthylammoniums tendent, d'une part, à aligner les axes Bi-Bi le long de la direction \bar{c} , et d'autre part, à contracter le paramètre de maille \bar{c} avec l'abaissement de température.

III-9 Le sous réseau cationique

Nous abordons ici une des parties les plus importantes de ce travail, la séquence de transitions de phase de PMACB qui ne peut être expliquée que par un changement dans la dynamique des cations $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$. Le cation méthylammonium est une unité asymétrique chargée, et à ce titre, possède un moment dipolaire permanent. Cela signifie qu'un changement dans le processus dynamique de ce cation apporte une contribution à la polarisation spontanée du cristal, et par conséquent participe à l'évolution du paramètre d'ordre.

Dans la mesure où il n'a pas été possible de déterminer la position des atomes d'hydrogène, les cations méthylammoniums seront simplement matérialisés par leur axe C-N. Dans les trois phases (OHT, ORT et MLT) les longueurs des liaisons C-N sont comprises entre 1.37Å et 1.55Å (voir annexe B) et semblent comparables d'une phase à l'autre. Les longueurs couramment observées pour cette liaison dans la littérature sont 1.56Å [16], 1.47Å [17] et 1.44Å [18]. Les plus basses valeurs obtenues au cours de ce travail correspondent à des cations qui sont désordonnés ou qui ont une agitation thermique importante.

-a- Phase OHT

La maille élémentaire de PMACB contient 20 cations méthylammoniums. Comme d'une part, l'ordre du groupe spatial P_{cab} de la phase OHT est égale à 8, et d'autre part, le cation méthylammonium ne possédant pas de centre d'inversion, il en résulte que 4 cations au moins doivent être désordonnés.

En fait la résolution de la structure dans la phase OHT montre qu'il existe effectivement 3 cations méthylammonium non-équivalents:

- le cation méthylammonium de type (1) ordonné, en position générale, et qui, par symétrie génère 8 cations dans la maille élémentaire.

- Le cations méthylammonium de type (3), proche d'un centre d'inversion, qui est désordonné, comme le prévoit la symétrie. Ce cation occupe l'une des deux positions d'équilibre générées par le centre d'inversion avec la probabilité 0.5. Il y a 4 cations méthylammonium de type (3) dans la maille élémentaire.

- Le cation méthylammonium de type (2) qui est en position générale (il y a donc 8 cations de ce type). La résolution de la structure montre que ce cation est également désordonné. Il existe donc deux positions d'équilibre avec des probabilités p_2 pour l'une d'entre elles et $(1-p_2)$ pour l'autre, car ce désordre n'est généré par aucun élément de symétrie.

Le désordre caractérisé au cours du présent travail, consiste en deux positions d'équilibre pour le cation concerné et ce dernier effectue des sauts de l'une à l'autre (toutes les positions intermédiaires sont négligées dans la mesure où le temps de saut entre les 2 positions est beaucoup plus court que le temps de résidence dans chacune d'elles). On note la seconde position de ces cations par un prime; (2)' et (3)'. Les paramètres relatifs au désordre des cations furent affinés par le programme SHELX76. Le tableau II-7 donne les résultats caractérisant le mouvement de réorientation de chaque cation méthylammonium de la phase OHT. Dans ce tableau, la translation consiste en la distance entre les deux centres de la liaison C-N correspondant aux deux positions d'équilibre, et la rotation exprime l'angle entre les liaisons C-N correspondant à ces 2 positions. Pour les cations méthylammoniums de type (3) cette rotation est égale à 180° pour des raisons de symétrie.

Tableau II-7: Caractérisation du désordre des cations méthylammoniums dans la phase OHT

type du cation méthylammonium	probabilité d'occupation	processus de réorientation	
		rotation (°)	translation (Å)
(2)	0.60 (5)	140	0.82 (15)
(2)'	0.40		
(3)	0.50 (sur un centre d'inversion)	180	0.51 (19)
(3)'	0.50		

-b- Phase ORT

L'unité asymétrique de la maille cristalline en phase ORT comporte une molécule de PMACB. Cela signifie qu'il existe 5 cations méthylammonium différents du point de vue de la symétrie dans la maille élémentaire. Un cation de type (1) de la phase OHT génère deux cations dans la phase ORT: (11), (21). Un cation de type (2) de la phase OHT génère deux cations dans la phase ORT: (12), (22). Un cation de type (3) de la phase OHT génère un seul cation dans la phase ORT: (3), car ce dernier compte uniquement pour un demi dans l'unité asymétrique de la phase OHT. Dans la phase ferroélectrique, à la température ambiante, le cation méthylammonium de type (3) devient ordonné. Mais il est en fait plus réaliste de penser que ce cation qui est désordonné dans la phase haute température, et qui devient ordonné à température ambiante, s'ordonne progressivement quand la température de transition de phase est franchie. Il n'a cependant pas été possible à 294K ($T_C - 13$ K) de trouver de densité électronique résiduelle significative à proximité de ce cation, et pour cette raison nous l'avons considéré comme totalement ordonné. Néanmoins, ceci n'exclut pas l'existence possible d'un faible désordre de ce cation à température ambiante. La figure II-20 montre le principe suivant lequel la mise en ordre du cation de type (3) lors du passage de la transition de phase ferroélectrique, brise la symétrie de la phase paraélectrique (perte du centre d'inversion). C'est bien sûr la mise en ordre du cation méthylammonium de type (3) qui pilote la transition de

phase ferroélectrique, puisque son état dynamique change de façon très importante entre les deux phases. Les deux cations méthylammonium (12) et (22) qui étaient désordonnés en phase OHT sont encore désordonnés à 294 K. Ils ont donc chacun deux positions d'équilibre, et la seconde position sera différenciée par un prime ((12)' et (22)'). Le tableau II-8 donne les caractéristiques du désordre de ces cations. Cependant la figure II-21 montre comment le changement d'état dynamique du cation méthylammonium de type (2), et notamment le fait que d'une part la probabilité d'occupation $p(12) = 0.84$ n'est pas égale à la probabilité d'occupation $p(22) = 0.4$ et d'autre $p(12)' = 0.16$ diffère de $p(22)' = 0.6$, brise la symétrie de la phase paraélectrique au cours de la transition de phase. Le cation de type (2) conduit lui aussi à la perte du centre d'inversion qui est la caractéristique principale de la phase paraélectrique. Ce cation intervient donc dans le mécanisme de transition de phase ferroélectrique, mais dans une moindre mesure puisque celui-ci reste désordonné dans les phases para et ferroélectrique.

Tableau II-8: Caractérisation du désordre des cations méthylammoniums dans la phase ORT

type de du cation méthylammonium	probabilité d'occupation	processus de réorientation	
		rotation (°)	translation (Å)
(12)	0.84 (3)	119	1.20 (20)
(12)'	0.16		
(22)	0.40 (6)	141	0.51 (12)
(22)'	0.60		

-c- Phase MLT

L'unité asymétrique de la maille cristalline en phase MLT comporte deux molécules de PMACB. Cela signifie qu'il existe 10 cations méthylammonium non-équivalents du point de vue de la symétrie dans la maille élémentaire. Chaque cation de la phase ORT engendre 2 cations dans la phase MLT. Tous les cations de la phase MLT sont ordonnés.

Figure II-20:

Brisure de symétrie occasionnée par la mise en ordre des cations méthylammonium de type (3) au cours de la transition ferroélectrique (perte du centre d'inversion)

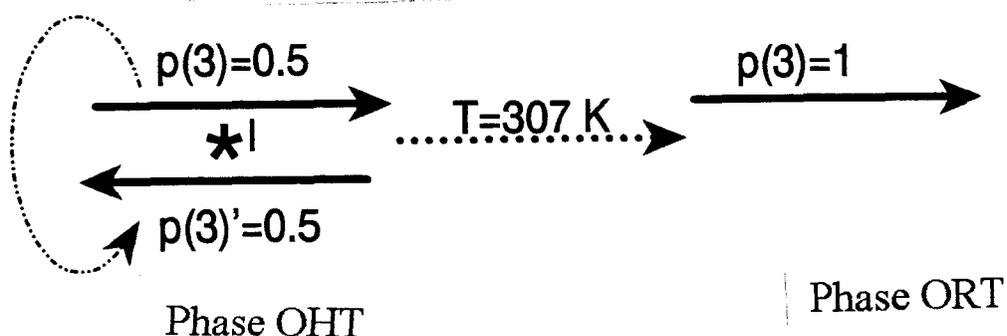
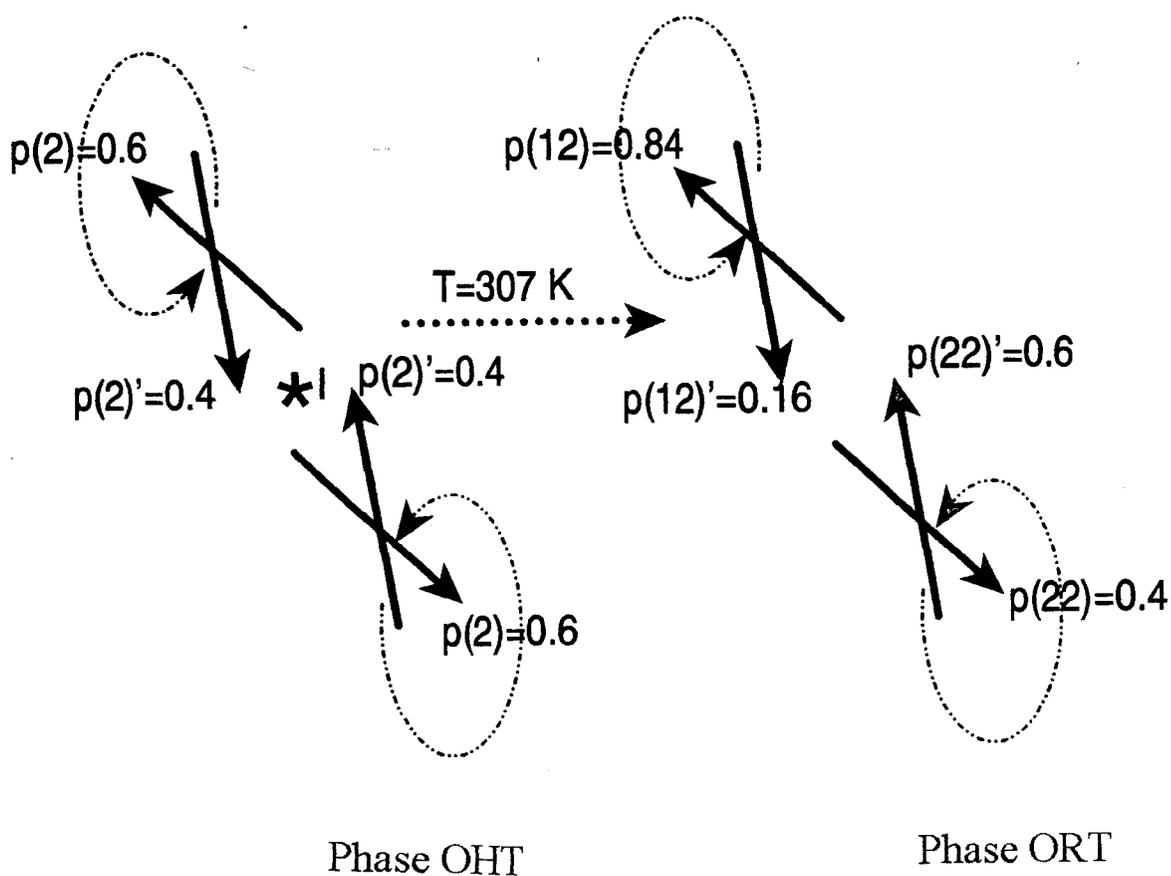


Figure II-21:

Brisure de symétrie occasionnée par la mise en ordre des cations méthylammonium de type (2) au cours de la transition ferroélectrique (perte du centre d'inversion)



La correspondance entre les cations au passage des phases MLT, ORT et OHT, ainsi que la probabilité d'occupation de chaque position, sont proposées en figure II-22.

-d- Mécanisme microscopique de changements structuraux lié au sous réseau cationique

Si nous voulons élaborer un mécanisme de transition de phase microscopique, il est nécessaire de suivre l'évolution de l'état dynamique des cations méthylammoniums à travers toutes ces phases. A cet effet, nous présentons figure II-22 l'évolution des probabilités du modèle à deux positions, pour chacun des cations méthylammoniums. $p=1$ indique que le cation est ordonné dans cette position, et dans ce cas, pour l'autre position, si elle existe, on a évidemment $p=0$. Il apparaît que, d'une part les cations méthylammoniums de type 3 sont désordonnés dans la phase OHT et deviennent ordonnés dans les phases ORT et MLT, et d'autre part les cations méthylammoniums de type 2 sont désordonnés dans les phases OHT et ORT et ordonnés dans la phase MLT. Les cations de type (3) sont par conséquent fortement impliqués dans la transition de phase ferroélectrique, et les cations de type (2) dans l'évolution structurale vers 170 K.

Tableau II-9

type de cation	OHT	ORT	MLT
(2)	désordonné	désordonné	ordonné
(3)	désordonné	ordonné	ordonné

L'évolution de la polarisation spontanée dans les phases MLT, ORT et OHT est présentée en figure II-23. Sur cette figure, nous proposons aussi la contribution des différents cations à la valeur de la polarisation spontanée, Δp_s . Etant donné qu'il existe un changement de l'état des cations (2) et (3) au cours de la transition de phase ferroélectrique, il en résulte que ces deux cations contribuent à Δp_{s1} en dessous de 307 K, mais la part des cations (3) qui est pratiquement ordonnée à 294 K est dominante. Il est évident que seuls les cations méthylammoniums de type (2) contribuent à l'augmentation de la polarisation spontanée Δp_{s2} à partir de 250K. Si nous prenons en compte les probabilités d'occupation de chaque position

Figure II-22:

Représentation de l'évolution du désordre des cations méthylammonium dans toutes les phases de PMACB.

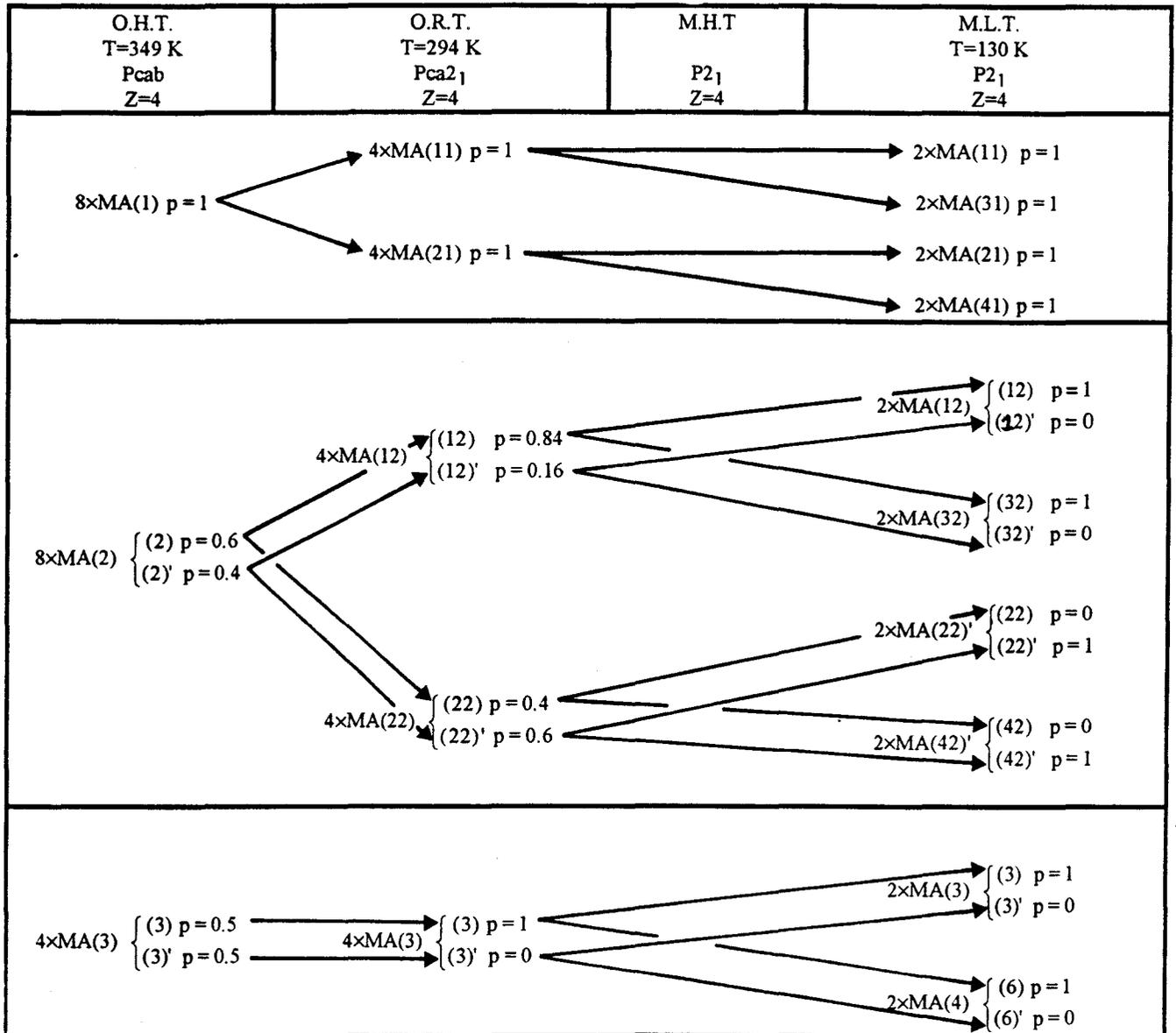
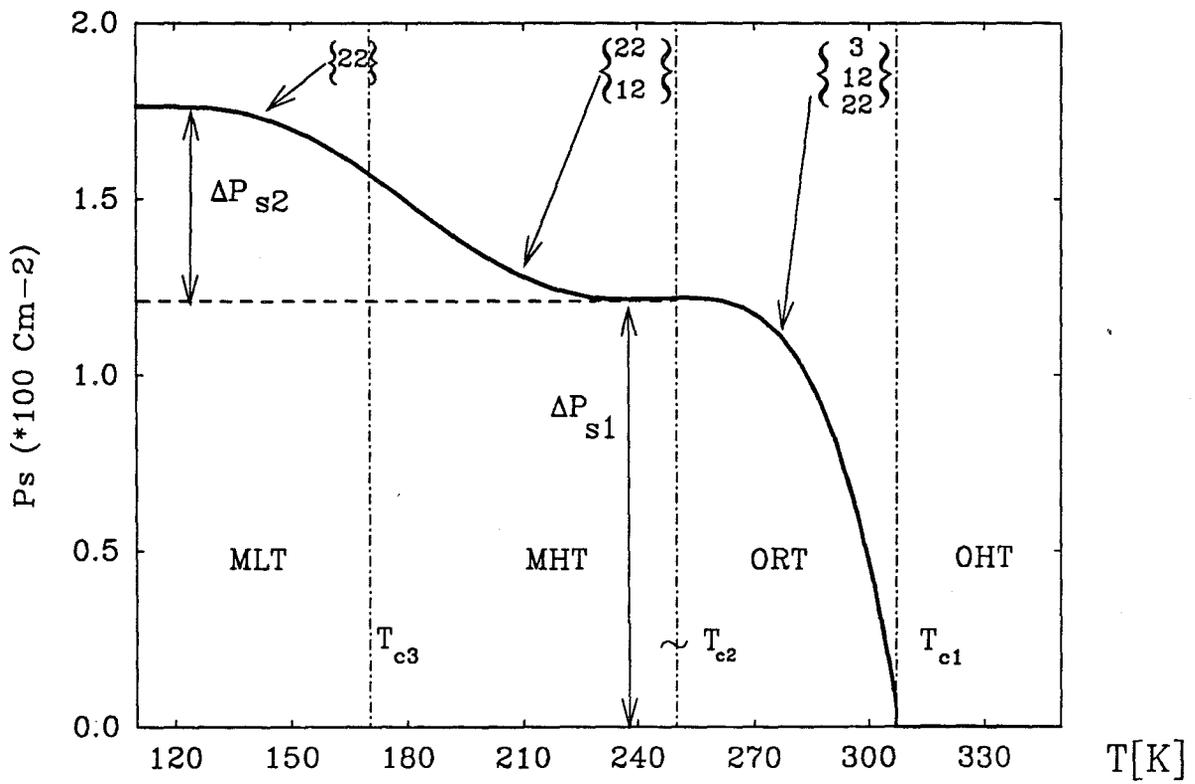


Figure II-23:

Contribution des différents cations à la polarisation spontanée de PMACB.



des cations (12) et (22) dans la phase ORT, nous pouvons proposer la séquence de mise en ordre des cations de type (2). En premier lieu le cation de type (12) qui est déjà pratiquement ordonné à 294K ($p=0.84$) devrait rapidement se bloquer sur la position (12), en phase ORT, qui correspond aux positions (12) et (32) en phase MLT. Ensuite, le cation (22) qui est encore fortement désordonné à 294K ($p=0.4$) s'ordonne à plus basse température sur la position (22)' en phase ORT, qui correspond aux positions (22)' et (42)' en phase MLT. Nous pouvons proposer le schéma de mise ordre des cations méthylammonium suivant:

170K	307K	T (K)→
mise en ordre totale des cations de type (2)	mise en ordre totale des cations de type (3), et partielle des cations de type (2) [suivant la séquence (12) puis (22)]	les cations de type (2) et (3) désordonnés

III-10 Le système des liaisons hydrogènes

Les tableaux II-10, 11 et 12 donnent les distances Cl--N les plus courtes dans les phases OHT, ORT et MLT respectivement. Celles-ci sont susceptibles de correspondre à des liaisons hydrogènes. On constate qu'en ce qui concerne PMACB la distance des liaisons Cl--N sont généralement de l'ordre de 3.2Å, ce qui correspond à des liaisons hydrogènes faibles. Il arrive cependant qu'elle soit de l'ordre de 3.0 Å, ce qui est une liaison hydrogène intermédiaire

-a- Cations de type (1)

Dans la phase OHT, l'atome d'azote N(1) relatif au cation méthylammonium de type (1) est engagé dans deux liaisons hydrogènes avec les atomes de chlore de deux unités $BI_2Cl_{11}^{5-}$ premières voisines différentes (voir figure II-11 et tableau II-10). Dans la phase ORT, la situation demeure la même avec les cations (11) et (21) engendrés par le cation de type (1) de la phase OHT (figure II-10 et tableau II-11). Dans la phase MLT, on constate que

les cations (11), (21), (31) et (41) engendrés par les cations de type (1) de la phase OHT sont engagés dans de multiples liaisons hydrogènes (tableau II-12). Cette interaction stabilise le cation de type (1) sur sa position d'équilibre dans toutes les phases du cristal, il en résulte que celui-ci est solidaire du sous réseau anionique et ne prend pas part aux mécanismes microscopiques d'évolution structurale du cristal provoqués par le sous réseau cationique.

-b- Cations de type (2)

La situation n'est pas aussi claire pour les cations méthylammoniums de type (2) qui sont désordonnés aussi bien dans la phase OHT que dans la phase ORT. Dans la phase ORT, pour la position d'équilibre la plus occupée ((12); $p=0.84$), il n'y a pas de liaison hydrogène répertoriée. En revanche, pour les autres positions on compte deux liaisons hydrogènes avec les unités $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ premières voisines (figures II-9 et II-10). Quand on passe de la phase OHT à la phase ORT, les liaisons hydrogènes diffèrent pour les quatre positions d'équilibre possibles. De nouvelles liaisons hydrogènes apparaissent, c'est par exemple le cas de $\text{Cl}(1)\text{---N}(22)'$ (figure II-9 et tableau II-11). Dans la phase MLT, les cations (12), (32), (22)' et (42)' engendrés par les cations de type (2) de la phase OHT, sont impliqués dans de nombreuses liaisons hydrogènes (tableau II-12), il n'est donc pas étonnant que ceux-ci soient ordonnés à basse température.

-c- Cations de type (3)

Finalement le cation méthylammonium de type (3) qui est désordonné à haute température, est engagé en phase OHT dans la liaison hydrogène $\text{Cl}(2)\text{---N}(3)$ (tableau II-10). Dans la phase ORT ce cation s'ordonne et il apparaît une nouvelle liaison hydrogène $\text{Cl}(25)\text{---N}(3)$ (tableau II-11). Cette liaison est essentiellement orientée le long de l'axe \bar{c} et, par conséquent, contribue au fort caractère polaire de cette axe en phase ferroélectrique. Nous avons dit précédemment que le cation de type (3) s'ordonne progressivement dans la phase ORT au dessous de la température de transition de phase. Si $p(3)$ ($0.5 < p(3) < 1$) est la probabilité que celui-ci soit en position "up", $p(3)$ est aussi la probabilité d'existence de la liaison hydrogène $\text{N}(3)\text{---Cl}(25)$. D'autre part $1-p(3)$ est la probabilité que le cation de type (3)

soit en position "down" et par la même occasion, que la liaison hydrogène N(3)---Cl(15) existe. Si seul ce cation contribuait au caractère polaire du cristal immédiatement après la transition de phase ferroélectrique, dans la phase ORT, la polarisation spontanée P_s serait proportionnelle à $2.p(3)-1$. Cette hypothèse est discutable dans la mesure où d'autres paramètres contribuent à la valeur de P_s , mais la contribution apportée par le cation de type (3) est sans nul doute la plus importante d'entre toutes. Enfin, comme pour les autres cations, les cations de type (3) et (6) sont engagés dans de multiples liaisons hydrogènes en phase MLT (tableau II-12), en accord avec le fait que ces cations sont totalement ordonnés dans cette phase.

-d- Influence de la liaison hydrogène dans les mécanismes de transition de phase

Une certaine catégorie de cristaux dont le plus typique est KDP, révèle un effet isotopique important [19]. La transition de phase ferroélectrique de ces matériaux est gouvernée par un réarrangement ordre-désordre des protons de la liaison hydrogène O-H--O, celle-ci étant accompagnée par un déplacement des ions dans la maille. La liaison hydrogène O-H--O est relativement forte. En revanche, il est bien connu que dans le cas des cristaux contenant le groupement ammonium NH_3^+ , l'effet isotopique est faible. La liaison hydrogène dans ce dernier type de composés n'a pratiquement pas d'influence sur le mécanisme de transition de phase. En ce qui concerne PMACB, les cristaux totalement deutériés et partiellement deutériés (avec ND_3CH_3), révèlent des incidents thermiques similaires à ceux que présente le composé hydrogéné, de plus ceux-ci surviennent à des températures quasiment identiques. Le fait que l'évolution structurale vers 170 K soit diffuse nous empêche de confirmer cette constatation avec précision. En revanche, des études dilatométriques et calorimétriques ont montré que la valeur de la température de transition de phase ferroélectrique (qui peut être déterminée avec une grande précision) du composé deutérié n'excède pas plus de 2 K celle du composé hydrogéné (307 K). La liaison hydrogène est toutefois une interaction capitale pour stabiliser la position d'un cation méthylammonium lorsque ce dernier est ordonné. Il est important de noter qu'une distance N---Cl de l'ordre de 3.2Å telle que celle que l'on rencontre dans PMACB est comparable à celle que l'on rencontre pour

d'autres sels [15, 20, 21, 22, 23]. Elle correspond à une liaison hydrogène faible qui joue un rôle négligeable dans le mécanisme de transition de phase.

Tableau II-10: Distances Cl---N sélectionnées pour la phase OHT (Å)

Cl(2)---N(1)	3.24
Cl(3)---N(1)	3.30
Cl(2)---N(3)	3.21
Cl(4)---N(2')	3.10
Cl(6)---N(2')	3.26

Tableau II-11: Distances Cl---N sélectionnées pour la phase ORT (Å)

Cl(12)---N(11)	3.26	Cl(22)---N(22)	3.22
Cl(23)---N(11)	3.26	Cl(24)---N(22)	3.35
Cl(23)---N(12)	3.17	Cl(14)---N(22')	3.25
Cl(14)---N(12)	3.35	Cl(1)---N(22')	3.27
Cl(24)---N(12')	2.95	Cl(16)---N(22')	3.32
Cl(15)---N(12')	3.32	Cl(25)---N(3)	3.31
C(22)---N(21)	3.26	Cl(12)---N(3)	3.34
Cl(13)---N(21)	3.31		

Tableau II-12: Distances Cl---N sélectionnées pour la phase MLT (Å)

N(11)---Cl(23)	3.036	N(31)---Cl(16)	3.259
N(11)---Cl(12)	3.235	N(31)---Cl(32)	3.237
N(11)---Cl(36)	3.280	N(31)---Cl(34)	3.353
N(11)---Cl(25)	3.312	N(31)---Cl(43)	3.284
N(21)---Cl(26)	3.307	N(31)---Cl(45)	3.343
N(21)---Cl(44)	3.189	N(41)---Cl(24)	3.175
N(21)---Cl(15)	3.418	N(41)---Cl(35)	3.387
N(12)---Cl(34)	3.231	N(41)---Cl(46)	3.278
N(12)---Cl(12)	3.337	N(41)---Cl(42)	3.300
N(12)---Cl(23)	3.199	N(32)---Cl(3)	3.381
N(12)---Cl(1)	3.369	N(32)---Cl(32)	3.345
N(22)'---Cl(1)	3.297	N(32)---Cl(43)	3.192
N(22)'---Cl(16)	3.367	N(32)---Cl(14)	3.233
N(22)'---Cl(25)	3.396	N(42)'---Cl(13)	3.238
N(22)'---Cl(33)	3.253	N(42)'---Cl(14)	3.353
N(22)'---Cl(34)	3.362	N(42)'---Cl(3)	3.308
N(3)---Cl(12)	3.214	N(42)'---Cl(36)	3.369
N(3)---Cl(25)	3.300	N(42)'---Cl(45)	3.389
N(3)---Cl(36)	3.284	N(6)---Cl(32)	3.234
N(3)---Cl(43)	3.298	N(6)---Cl(16)	3.226
		N(6)---Cl(23)	3.352
		N(6)---Cl(45)	3.291

IV Changement de groupe de symétrie et ferroïcité

IV-1 Symétrie et ferroélectricité

Parmi les différentes façons d'aborder le problème de la ferroélectricité, la manière la plus générale de procéder est certainement l'étude de la symétrie. Cette approche fournit des informations intéressantes concernant les possibilités de transition de phase, de structure en domaines et sur les propriétés physiques des cristaux ferroélectriques. La théorie du changement de symétrie relative à une transition de phase ferroélectrique est si fondamentale qu'elle est susceptible de servir de support à la découverte de nouveaux matériaux ferroélectriques. Par exemple, à partir de considérations de symétrie il fut initialement prévu que NaNO_2 devait être ferroélectrique, ce qui fut confirmé de manière expérimentale par la suite [24].

Nous pouvons diviser les transitions de phase structurales en deux catégories:

- Les transitions reconstructives, qui mettent en jeu de grands déplacements atomiques et pour lesquelles il n'y a pas de relation de groupe à sous-groupe entre les phases.
- Les transitions non-reconstructives, qui sont caractérisées par de faibles changements structuraux et qui conservent une relation de groupe à sous-groupe entre les phases.

Par définition (chapitre I), une transition de phase ferroélectrique est non-reconstructive, et se situe donc dans la seconde catégorie. Celle-ci peut donc être abordée par la description classique de Landau des transitions structurales. En particulier, au cours de ce paragraphe nous exposerons les règles qui permettent de prévoir le groupe de la phase fille G_1 , à partir du groupe de la phase mère G_0 , dans les cas d'une transition ferroélectrique, et d'une transition entre une phase ferroélectrique et une phase polaire.

Une façon simple et physiquement claire d'aborder ce problème consiste à utiliser le principe de Curie [25]. Il peut être énoncé comme suit: le groupe de symétrie G_1 de la phase ordonnée à basse température, contient tous les éléments de symétrie communs au groupe de symétrie G_0 de la phase désordonnée à haute température et au groupe de symétrie G_{inf} du paramètre d'ordre qui apparaît au dessous de T_C . G_1 est par conséquent à la fois un sous-groupe de G_0 et un sous-groupe de G_{inf} . Nous devons remarquer qu'il existe plusieurs sous-

groupe communs à G_0 et G_{inf} , mais le groupe de symétrie de la phase ferroélectrique G_1 est le sous-groupe commun d'ordre le plus élevé. G_1 est donc formé par l'intersection de G_0 et de G_{inf} .

$$G_1 = G_0 \cap G_{\text{inf}}$$

Le groupe de symétrie du vecteur polarisation \vec{P} , paramètre d'ordre de la transition ferroélectrique, est le groupe continu $G_{\text{inf}} = mm\infty$, c'est le groupe de symétrie du cône (figure II-24)

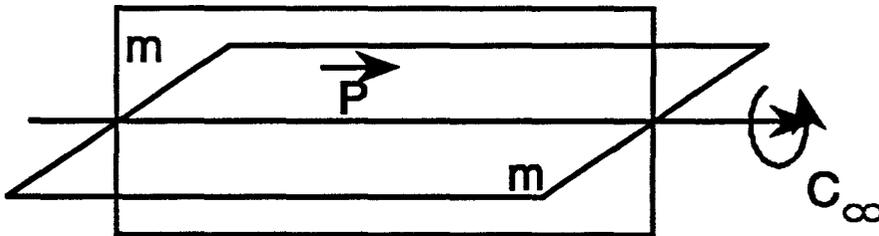


figure II-24

Après application des opérations de symétrie à un cristal, il est possible que certaines directions cristallographiques demeurent inchangées. Dans ce cas, ces directions sont appelées les directions polaires. De plus, on distingue les directions simplement polaires, pour lesquelles les deux sens sont équivalents du point de vue de la symétrie (directions non orientées) et les directions polaires spéciales quand les deux sens ne sont pas équivalents du point de vue de la symétrie. Les groupes de symétrie des cristaux ayant une direction polaire (simple ou spéciale) doivent être des sous-groupes du groupe $mm\infty$ du vecteur polaire. Ainsi, les 32 groupes ponctuels peuvent être divisés en 3 catégories:

La première catégorie est constituée des groupes centrosymétriques et par conséquent non polaires, on dénombre 11 groupes dans cette catégorie:

$$m3m, m3, 6 / mmm, 6 / m, \bar{3}m, \bar{3}, 4 / mmm, 4 / m, mmm, 2 / m, \bar{1}$$

La seconde catégorie est constituée des groupes polaires ayant au moins une direction polaire spéciale. Parmi ceux-ci on trouve la classe des cristaux pyroélectriques et ferroélectriques qui nous intéresse plus particulièrement. On dénombre 10 groupes ponctuels dans cette catégorie:

$$6mm, 4mm, 3m, mm2, m, 6, 4, 3, 2, 1.$$

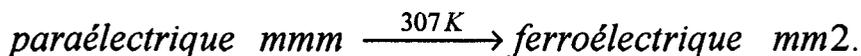
La dernière catégorie comprend les groupes ayant au moins une direction polaire simple. Ces cristaux ne comportent pas de centre de symétrie. Il y a évidemment les 11 groupes ponctuels restant dans cette catégorie:

$$\bar{4}3m, 432, 23, \bar{6}m2, 622, \bar{6}, 32, \bar{4}2m, 422, \bar{4}, 222.$$

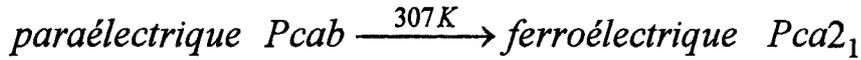
En imaginant toutes les orientations des éléments de symétrie de G_{inf} respectivement par rapport aux éléments de symétrie de G_0 , on peut prévoir tous les groupes G_1 ferroélectriques pour un groupe G_0 paraélectrique donné. Pour rechercher les transitions ferroélectriques envisageables (tous les changements de symétrie possibles au cours d'une transition ferroélectrique), on imagine différentes orientations possibles du vecteur polarisation spontanée \vec{P}_S dans chaque maille cristalline non polaire (première catégorie de groupes ponctuels). On ne prend évidemment en considération que les directions cristallographiques dont les indices de Miller sont les plus simples. On constate que c'est le groupe de symétrie de la phase paraélectrique et l'orientation du vecteur polarisation dans la maille cristalline qui vont décider du groupe de symétrie de la phase ferroélectrique. Les différents changements de symétrie associés à une transition de phase ferroélectrique que l'on peut prévoir par cette méthode ont été répertoriés par I. S. Zheludev et Somin [26-27].

IV-2 Transition de phase ferroélectrique de PMACB, brisure de symétrie

Dans le cas de PMACB, le groupe ponctuel de la phase paraélectrique est mmm (groupe centré). Dans la phase ferroélectrique, nous avons vu que le vecteur polarisation électrique apparaît le long de l'axe \vec{c} . Le principe de Curie prévoit que le groupe ponctuel de PMACB dans la phase ferroélectrique doit être $mm2$, qui est sous-groupe commun à mmm et à $mm\infty$ d'ordre le plus élevé. Ceci fut confirmé par la suite expérimentalement. Nous avons donc le changement de symétrie suivant au cours de la transition de phase ferroélectrique:



La règle de Curie s'applique également au groupe spatial. Nous venons de voir que l'inversion et le plan de symétrie m_z sont perdus au cours de la transition ferroélectrique, le groupe spatial de la phase ferroélectrique ne peut être que $Pca2_1$ (figure II-26):



On définit, le nombre r de domaines ferroélectriques d'orientation différente du vecteur polarisation. Pour un groupe ferroélectrique G_1 et un groupe paraélectrique G_0 donnés, r est obtenu par le rapport suivant:

$$r = [G_0 : G_1] = \frac{N_{G_0}}{N_{G_1}}$$

où N est l'ordre du groupe considéré. Pour PMACB, les groupes ponctuels des phases paraélectrique et ferroélectrique sont respectivement $G_0=mmm$ et $G_1=mm2$, d'ordres $N_{G_0}=8$ et $N_{G_1}=4$. Il en résulte que $r=2$. Il existe donc 2 domaines ferroélectriques avec des polarisations antiparallèles. Ceci montre que PMACB fait partie de la famille des cristaux ferroélectriques uniaxes. C'est aussi le cas de cristaux ferroélectriques typiques tels que le sel de Rochelle, TGS, KDP ...

IV-3 Transition de phase ferroélectrique-polaire

Nous venons de voir que la symétrie de toute phase polaire est déterminée par la symétrie de la phase paraélectrique. Il est possible de prévoir la symétrie d'une nouvelle phase polaire qui peut apparaître à partir de la phase ferroélectrique. Nous pouvons imaginer un changement de direction et (ou) un changement de valeur du vecteur polarisation déjà existant au sein de la maille cristalline. A partir de la phase ferroélectrique, cette opération s'effectue en deux étapes:

- la disparition instantanée du vecteur polarisation spontanée et le retour du cristal vers sa phase paraélectrique.
- le rétablissement instantané du vecteur polarisation selon sa nouvelle direction et (ou) avec sa nouvelle valeur.

En d'autres termes, tout se déroule comme si la phase mère de la nouvelle phase polaire était la phase paraélectrique. Mais le retour vers la phase paraélectrique est en fait une simplification permettant d'expliquer la transition de phase. La transition s'effectue évidemment entre la phase ferroélectrique et la nouvelle phase polaire. C'est également ce qui a été montré

à l'annexe I, concernant la théorie de Landau appliquée à la transition ferroélectrique-ferroélectrique. A haute température, le cristal se trouve dans sa phase paraélectrique qui est la plus stable. Lorsque l'on baisse la température deux phases du cristal, ferroélectrique et polaire, présentent des minima de l'énergie libre. Deux structures sont alors susceptibles de succéder à la structure paraélectrique. A T_{c1} le cristal choisit de transiter vers sa phase ferroélectrique qui est alors la plus stable. Si l'on baisse encore la température, la structure ferroélectrique évolue (la polarisation augmente). Parallèlement la structure de la phase polaire (qui est alors métastable) évolue également, de telle sorte qu'à T_{c2} la stabilité relative de la phase ferroélectrique et de la phase polaire s'inverse et le cristal transite vers sa phase polaire (figure II-25). Zehludev [26-27] précise que théoriquement cette transition de phase devrait être du premier ordre, car on passe d'un vecteur polarisation \vec{P}_{S1} dans la phase ferroélectrique, à un vecteur \vec{P}_{S2} dans la phase polaire, mais ceci n'est pas toujours confirmé en pratique.

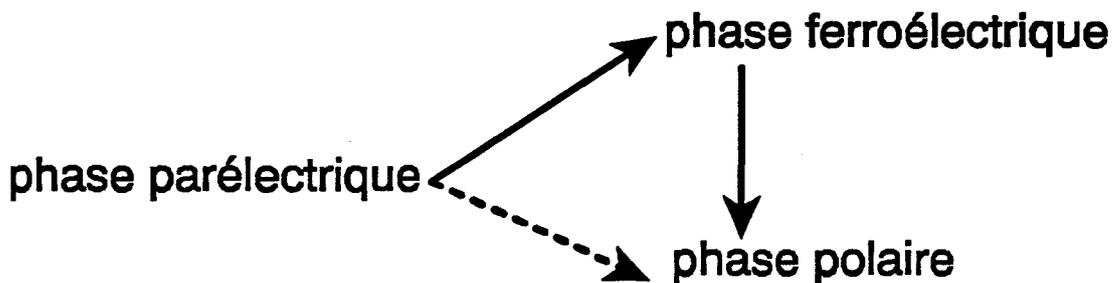


figure II-25

Le travail que présente Zehludev [26-27] a pour objet de prévoir la symétrie de la phase polaire d'un cristal connaissant uniquement la symétrie de la phase ferroélectrique. Pour ce qui nous concerne, nous n'avons pas ce problème, car nous connaissons parfaitement la symétrie de la phase paraélectrique (Pcab). Appliquons néanmoins cette théorie à notre problème. La symétrie de la phase polaire de PMACB qui succède à la phase ferroélectrique dépend uniquement de la symétrie de la phase paraélectrique. Dans la phase polaire, le vecteur polarisation conserve la direction cristallographique \vec{c} mais avec une augmentation de sa valeur. Dans ces conditions, le groupe spatial de la phase polaire sera également Pca2₁

(transition isomorphe). Nous aboutissons à la conclusion que cette transition de phase ferroélectrique-polaire devrait être isostructurale:

$$\text{ferroélectrique } Pca2_1 \longrightarrow \text{polaire } Pca2_1.$$

En pratique, il n'en est rien, car nous avons déterminé que la symétrie de la phase polaire de PMACB est $P2_1$:

$$\text{ferroélectrique } Pca2_1 \longrightarrow \text{polaire } P2_1$$

Cela indique que le mécanisme de transition entre ces deux phases n'est pas simplement celui que nous avons proposé au cours de ce paragraphe. Un nouvel événement dont nous n'avons pas encore discuté s'est déroulé au cours de cette évolution structurale. Nous avons vu expérimentalement que cette transition de phase n'est pas du premier ordre comme le prévoit la théorie (car les paramètres de maille ne présentent pas de discontinuité à 170K). En fait, elle ne semble pas être non plus du second ordre, mais plutôt simplement une évolution continue entre la phase ferroélectrique et la phase polaire. Nous nous sommes pour l'instant abstenus de donner une température de transition de phase, néanmoins il apparaît que c'est vers 250 K que la symétrie du cristal passe du groupe spatial $Pca2_1$ au groupe $P2_1$.

IV-4 Symétrie et ferroélasticité

Nous allons montrer qu'à basse température (au-dessous de 250 K), le cristal de PMACB est ferroélastique. Le concept de la "ferroélasticité" des cristaux fut introduit et développé par Aizu [28] en 1969. La ferroélasticité peut être présentée comme l'analogue mécanique de la ferroélectricité. Dans le cas de la ferroélectricité, il apparaît de façon spontanée (sans champ électrique) un vecteur polarisation \vec{P}_s qui caractérise la phase ferroélectrique. Dans le cas de la ferroélasticité, c'est un tenseur de déformation $\overline{\overline{e}}_s$ qui apparaît de façon spontanée (sans champ de contraintes) et qui caractérise la phase ferroélastique. Aizu présenta ensuite (1970) une classification unifiée de la symétrie des cristaux ferroélectriques, ferromagnétiques et ferroélastiques [29]. On regroupe, en effet, toutes ces propriétés sous le seul terme de ferroïque. La théorie d'Aizu est particulièrement adaptée aux cristaux où coexistent simultanément plusieurs des propriétés citées précédemment. C'est précisément le cas qui nous intéresse, au-dessous de 250 K, PMACB

présente une phase qui est à la fois polaire (cette phase peut être ferroélectrique) et ferroélastique.

Par définition, un cristal ferroïque présente au minimum deux états d'orientation accessibles en l'absence de toute action extérieure. De plus, une action extérieure adaptée est capable de faire basculer le cristal de l'un de ses états d'orientation, vers n'importe quel autre état. Les états d'orientation sont bien souvent équivalents entre eux ou encore énantiomorphes, mais sont différents du point de vue de l'arrangement atomique. Toutefois, ces arrangements atomiques sont très proches, ce qui rend possible le passage d'un état d'orientation à un autre. On peut aussi imaginer qu'un cristal ferroïque résulte d'une légère modification effectuée sur un cristal non-ferroïque, qui est une vue de l'esprit, et que l'on appelle "prototype". On établit le prototype d'un cristal ferroïque à partir de ses éléments de symétrie, les opérations F (pour ferroïque). Toute opération F appartenant au groupe de symétrie du prototype, appliquée à un état d'orientation S du cristal ferroïque, donne nécessairement un autre état d'orientation S' du cristal ferroïque. Le prototype est imaginé de telle sorte que sa symétrie soit la plus élevée possible: le prototype définit l'ensemble complet des états d'orientation du cristal ferroïque. D'un autre côté, le prototype ne contient aucun élément de symétrie superflu, non lié au phénomène de ferroïcité. Si à une température donnée, le cristal présente une phase dont le groupe de symétrie correspond à celui du prototype, cette phase est alors nommée prototypique. Au-dessous de 307 K, PMACB présente une phase ferroïque de type ferroélectrique, et au-dessous de 250 K il est ferroïque de type ferroélastique. Notre première préoccupation est donc d'établir le prototype de chacune de ces phases.

Le groupe ponctuel du prototype de la phase ferroïque ferroélectrique est sans nul doute identique à celui de la phase paraélectrique, mmm (d'ordre 8). Cette dernière est donc la phase prototypique de la phase ferroïque ferroélectrique de groupe ponctuel $mm2$ (d'ordre 4). La disparition du plan miroir m_z (la brisure de symétrie) entre ces deux groupes de symétrie est liée à la transition de phase ferroélectrique, comme le montre le principe de Curie. Une espèce de cristaux ferroïques est constituée de matériaux présentant (i) le même groupe ponctuel, (ii) le même prototype, et (iii) les mêmes correspondances entre les éléments de symétrie du

groupe ponctuel de la phase ferroïque avec ceux du prototype. Aizu a adopté la notation suivante pour décrire les espèces de cristaux ferroïques:

(groupe ponctuel du prototype)F(groupe ponctuel de la phase ferroïque).

Soit dans le cas de PMACB, la phase ferroïque ferroélectrique est décrite par le symbole suivant: $mmm1'Fmm21'$.

L'opération 1' désigne l'inversion par rapport au temps, car les cristaux ferroélectriques et ferroélastiques sont toujours symétriques par rapport au temps, à la différence des cristaux magnétiques. Cette espèce possible de cristaux ferroïques est répertoriée à la ligne 69 de la classification d'Aizu [29]. La symétrie du prototype mmm peut être décomposée en coensemble à gauche respectivement au groupe de symétrie de la phase ferroïque $mm2$ (sous groupe de mmm):

$$mmm = 1.(mm2) + m_z.(mm2).$$

$\{1, m_z\}$ est l'ensemble des opérations de symétrie F de la phase ferroïque ferroélectrique de PMACB. Le nombre d'états d'orientation d'une phase ferroïque est donné par la relation suivante:

nombre d'états d'orientation = (ordre de la symétrie du prototype)/(ordre de la symétrie de la phase ferroïque).

Selon la théorie de la ferroïcité d'Aizu, la phase ferroélectrique comporte 2 états d'orientation:

$$S_1 = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ P \end{Bmatrix}; S_2 = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ -P \end{Bmatrix} \text{ avec } P > 0.$$

Nous pouvons noter que $1.S_i \neq m_z.S_i$, il en résulte que cette phase est totalement ferroélectrique, car il existe 2 états d'orientation qui sont strictement différents l'un de l'autre.

La phase paraélectrique de PMACB de groupe ponctuel mmm est aussi la phase prototypique de la phase ferroïque ferroélastique ($T < 250$ K). En d'autres termes les deux phases ferroïques de PMACB dérivent d'un prototype commun qui est à la fois, la phase paraélectrique et paraélastique, et que l'on appelle "phase prototypique".

Le groupe ponctuel de la phase ferroïque ferroélastique de PMACB est 2_z . Il en résulte que l'espèce de cette phase ferroïque est décrite par le symbole suivant: mmm1'F21'. Cette espèce de cristaux ferroïques est répertoriée à la ligne 40 de la classification d'Aizu. Le tenseur de déformation spontanée de PMACB qui apparaît au-dessous de 250 K a la forme suivante, forme imposée par la symétrie:

$$\overset{=}{e} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \cdot \\ e_{12} & e_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & e_{33} \end{pmatrix}$$

où e_{12} peut être positif ou négatif. Par ailleurs il faut se souvenir que le cristal PMACB est aussi polaire (peut-être ferroélectrique) au dessous de 250 K. La phase ferroïque de PMACB au dessous de 250 K comporte 4 états d'orientations, que l'on peut représenter par le couple $S_i = \left\{ \vec{P}; \overset{=}{e} \right\}$, soit pour chacun des cas:

$$S_1 = \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ P \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \cdot \\ e_{12} & e_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & e_{33} \end{pmatrix} \right\}, \quad S_2 = \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ P \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} e_{11} & -e_{12} & \cdot \\ -e_{12} & e_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & e_{33} \end{pmatrix} \right\},$$

$$S_3 = \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -P \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \cdot \\ e_{12} & e_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & e_{33} \end{pmatrix} \right\}, \quad S_4 = \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -P \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} e_{11} & -e_{12} & \cdot \\ -e_{12} & e_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & e_{33} \end{pmatrix} \right\},$$

avec $P > 0$ et $e_{12} > 0$. Ces états d'orientation sont représentés par la figure II- 27.

La symétrie du prototype mmm peut être décomposée en coensembles à gauche respectivement à la symétrie de la phase ferroïque 2_z (sous groupe de mmm):

$$\text{mmm} = 1.(2_z) + m_y.(2_z) + m_z.(2_z) + 2_x.(2_z),$$

dans laquelle les opérations $\{1, m_y, m_z, 2_x\}$ représentent l'ensemble des opérations F de la phase ferroïque de PMACB au dessous de 250 K.

L'action d'une opération de symétrie du groupe ponctuel du prototype représentée par le tenseur $\overline{\Omega}$ sur une grandeur vectorielle quelconque \vec{x} , donne une grandeur vectorielle \vec{x}' dont les coordonnées sont obtenues par la relation suivante:

phase paraélectrique

phase ferroélectrique

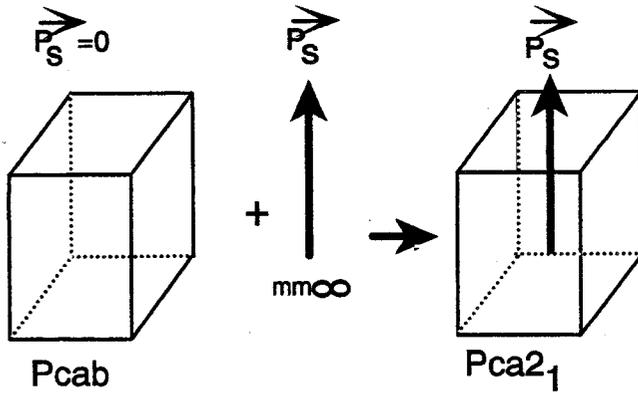


figure II-26: Application du principe de Curie à PMACB

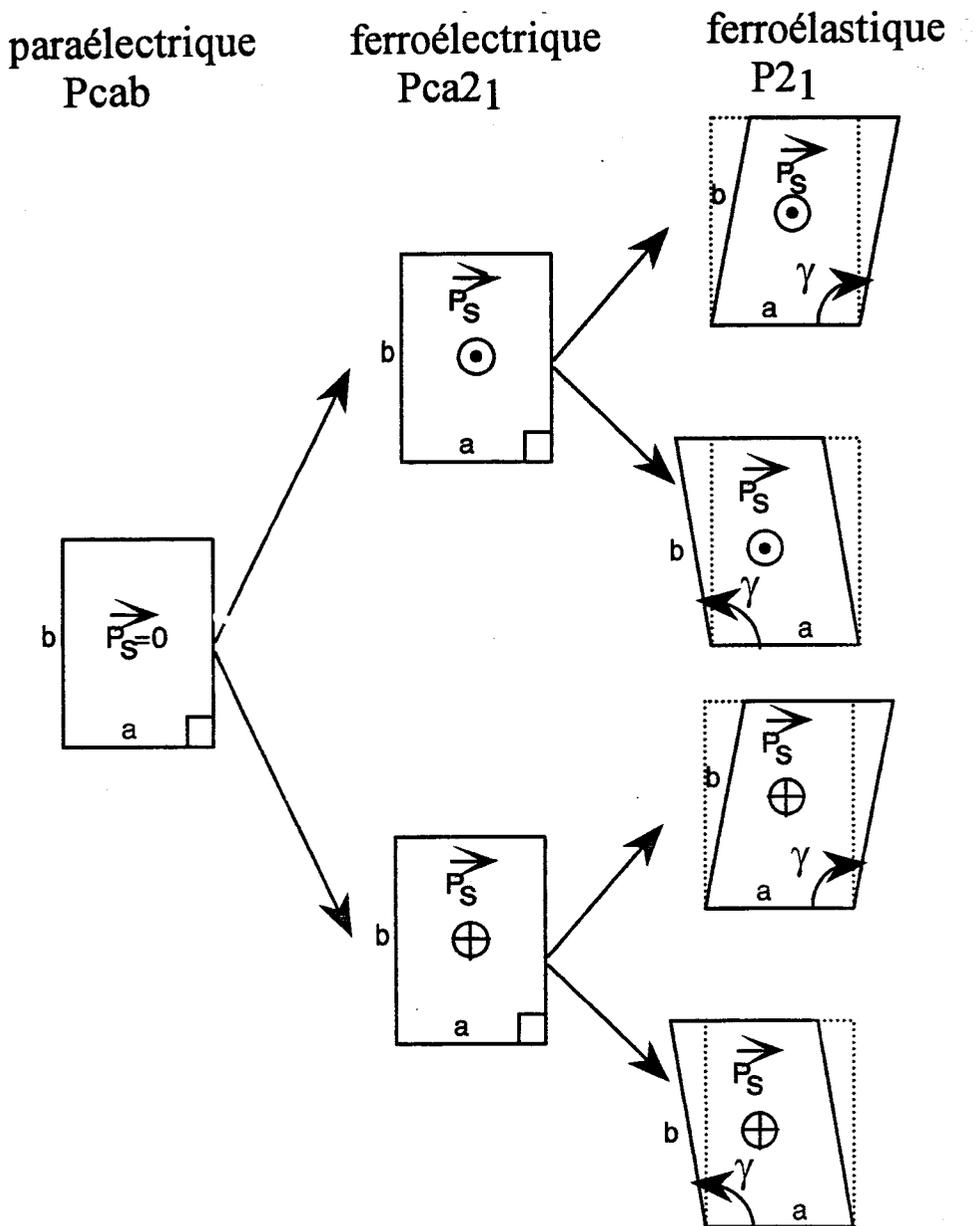


figure II-27: Les états d'orientation des différentes phases de PMACB



$$x'_i = \sum_{j=1}^3 \Omega_{ij} x_j$$

L'action de cette même opération de symétrie sur une grandeur tensorielle quelconque \overline{T} , donne une grandeur tensorielle \overline{T}' , dont les composantes sont données par la relation suivante:

$$T'_{ij} = \sum_{r=1}^3 \sum_{s=1}^3 \Omega_{ir} \Omega_{js} T_{rs}$$

On peut utiliser les deux relations précédentes pour connaître l'action des éléments de symétrie du prototype sur l'état d'orientation S_1 . En appliquant successivement chacun des éléments de symétrie du prototype sur S_1 , nous devons obtenir chacun des états d'orientation S_1, S_2, S_3 et S_4 de la phase ferroïque:

$$1.S_1 = S_1, m_y.S_1 = S_2, m_z.S_1 = S_3 \text{ et } 2_x.S_1 = S_4$$

Dans la mesure où m_y ne change pas l'état ferroélectrique du cristal et dans la mesure où m_z ne change pas l'état ferroélastique, il en résulte que la phase ferroïque de PMACB au dessous de 250 K est partiellement ferroélectrique et partiellement ferroélastique. D'une part, (S_1 et S_2) ainsi que (S_3 et S_4), ont le même état ferroélectrique et, d'autre part, (S_1 et S_3) ainsi que (S_2 et S_4) ont le même état ferroélastique.

Aizu précise un point qui nous semble essentiel dans le cas des cristaux ferroïques partiellement ferroélectriques et partiellement ferroélastiques, concernant l'influence de l'une de ces propriétés sur l'autre. Ces deux propriétés (ferroélectricité et ferroélasticité) ne sont pas complètement couplées, ce qui signifie que si l'on applique un champ électrique extérieur pour retourner la polarisation spontanée, cela ne conduit pas nécessairement à un changement d'état d'orientation ferroélastique. Réciproquement, si l'on applique un champ de contraintes afin de changer d'état d'orientation ferroélastique, cela ne conduit pas non plus à coup sûr au retournement de la polarisation spontanée. Néanmoins, le changement d'état d'orientation ferroélectrique influe dans une mesure relative sur l'état d'orientation ferroélastique et vice et versa. Le couplage non total des deux propriétés se matérialise concrètement par le fait que les deux phénomènes physiques ne disparaissent pas à la même température. Dans le cas de

PMACB, la ferroélectricité disparaît au dessus de 307 K, et la ferroélasticité au dessus de 250 K.

Il nous semble important de préciser que le caractère ferroélastique de PMACB est mineur et difficilement décelable (Iwata [30]). En revanche, le caractère ferroélectrique est la propriété principale du cristal. Aussi, nous pensons que la contribution de la déformation du cristal à l'énergie libre, est faible devant celle de la polarisation. Nous devons remarquer que la ferroélasticité est bien souvent une propriété secondaire des cristaux ferroélectriques de type ordre-désordre. La ferroélasticité est une conséquence et ne fait qu'accompagner la ferroélectricité. C'est en fait la ferroélectricité qui gouverne la ferroélasticité. Dans le cas de PMACB, la ferroélectricité ne gouverne pas totalement la ferroélasticité (on vient de voir que ces deux phénomènes ne sont pas complètement couplés), cependant la ferroélasticité accompagne une seconde mise en ordre qui s'opère vers 250 K. En effet, dès lors que la polarisation spontanée recommence à croître au dessous de 250 K, la maille élémentaire passe du système orthorhombique au système monoclinique.

IV-5 Le tenseur de déformation spontanée

Le paramètre d'ordre fut introduit par Landau de façon générale dans sa théorie universelle des transitions de phase, sans restriction à une propriété particulière d'un cristal. Nous savons que pour un cristal ferroélectrique, le paramètre d'ordre correspond au vecteur polarisation spontanée. Pour la phase ferroïque de PMACB, la valeur de la polarisation spontanée prend part au paramètre d'ordre, puisque dans cette phase, PMACB est partiellement ferroélectrique. Nous ne reviendrons pas sur l'évolution de ce paramètre physique qui fut largement discutée au cours du chapitre précédent. D'autre part, l'évolution du tenseur de déformation spontanée reflète également une partie de la mise en ordre du cristal, puisque PMACB est partiellement ferroélastique dans cette phase.

La symétrie de la phase ferroïque, 2_z , impose au tenseur de déformation d'avoir la forme suivante [28]:

$$\bar{e} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \cdot \\ e_{12} & e_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & e_{33} \end{pmatrix}$$

D'autre part dans les deux phases non-ferroélastiques ($T > 250$ K), le tenseur de déformation est aussi non-nul puisque les symétries mmm et mm2 lui permettent d'avoir la forme suivante:

$$\bar{e} = \begin{pmatrix} e_{11} & \cdot & \cdot \\ \cdot & e_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & e_{33} \end{pmatrix}$$

Pour caractériser un cristal qui devient ferroélastique à une température donnée, il est important de connaître les éléments du tenseur de déformation spontanée qui sont non nuls dans la phase ferroélastique et nuls dans les autres phases. Ainsi ces éléments sont, en quelque sorte, des paramètres d'état, qui, d'une part, indiquent la phase dans laquelle le cristal se trouve (ferroélastique ou non-ferroélastique), et d'autre part, dans le cas de la phase ferroélastique, indique l'état d'orientation. Il est pratique de définir une quantité que l'on appelle "amplitude de déformation spontanée" et qui indique le degré de ferroélasticité du cristal. Cette quantité doit, (i) être indépendante du système d'axes et identique pour chaque état d'orientation, (ii) être nulle dans la phase prototypique. Si l'on définit cette quantité de la façon suivante:

$$e_S^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 e_{ij}^2,$$

la condition (i) est respectée alors que la condition (ii) ne l'est pas. Il est nécessaire pour que cette dernière soit respectée de donner une nouvelle définition du tenseur de déformation. Si l'on considère qu'il existe q états d'orientation, nous pouvons adopter la forme suivante pour ce tenseur:

$$\bar{e}_S(S_i) = \bar{e}(S_i) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q \bar{e}(S_k) \quad (i \text{ varie de } 1 \text{ à } q).$$

Dans le cas de PMACB, on trouve:

$$\overline{e_S}(S_1) = \overline{e_S}(S_3) = \begin{pmatrix} \cdot & e_{12} & \cdot \\ e_{12} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix},$$

$$\overline{e_S}(S_2) = \overline{e_S}(S_4) = \begin{pmatrix} \cdot & -e_{12} & \cdot \\ -e_{12} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

On retrouve évidemment le fait que cette phase n'est que partiellement ferroélastique, puisque deux à deux ces états d'orientation présentent le même tenseur de déformation. Tous ces tenseurs deviennent évidemment nuls dans la phase non-ferroélastique. Nous pouvons alors reprendre la définition de l'amplitude de déformation spontanée qui respecte automatiquement les conditions (i) et (ii):

$$e_S^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 e_{Sij}^2,$$

soit dans le cas de PMACB,

$$e_S = \sqrt{2} \cdot e_{12}.$$

Ces dernières définitions du tenseur de déformation spontanée et de l'amplitude de déformation spontanée sont habituellement utilisées pour caractériser la ferroélasticité des matériaux (Aizu [29]). La composante de cisaillement e_{12} , est donc le paramètre pertinent caractérisant la phase ferroélastique de PMACB. Avec la phase non-ferroélastique qui est orthorhombique (soient a_0, b_0, c_0 , les paramètres de cette maille) et une phase ferroélastique monoclinique (les paramètres de maille sont a, b, c et $\gamma \neq 90^\circ$), les composantes du tenseur de déformation dans le système d'axes orthogonaux $(\vec{a}^*, \vec{b}, \vec{c})$ [31] sont les suivantes:

$$e_{11} = \frac{a \sin \gamma}{a_0} - 1$$

$$e_{22} = \frac{b}{b_0} - 1$$

$$e_{33} = \frac{c}{c_0} - 1$$

$$e_{12} = \frac{a \cos \gamma}{2a_0}$$

En fait, tous les paramètres sont fonction de la température ce qui fait que les composantes e_{ij} du tenseur de déformation vont également évoluer avec la température. Dans la phase ferroélectrique et pour une température donnée, a , b , c et γ sont mesurés directement par la diffraction des rayons X. a_0 , b_0 et c_0 sont extrapolés à partir de la phase non ferroélastique en ne tenant pas compte des modifications occasionnées par la transition ferroélastique. Cette façon de procéder permet d'éliminer les processus anharmoniques, pour ne garder que la contribution du tenseur de déformation due à la ferroélasticité. Comme toute extrapolation, cette opération est d'une réalisation pratique délicate. Contrairement à l'exemple présenté par Salje [31] qui est un cas idéal, notre cas est beaucoup plus sujet à la discussion. Sur la figure (II-6), les évolutions des valeurs des paramètres de maille mesurées expérimentalement sont représentées en traits épais, les extrapolations des paramètres de maille de la phase orthorhombique dans la phase monoclinique (ferroélastique) sont matérialisées par des traits fins. L'excès de déformation qu'occasionne la transition de phase ferroélastique est mis en évidence par des zones hachurées. Cette extrapolation délicate a été établie en tenant compte des concavités des courbes expérimentales. Les composantes e_{11} , e_{22} , e_{33} sont présentées par la figure II-28 et e_{12} par la figure II-29. La composante du tenseur de déformation e_{22} ne s'écarte pratiquement pas de 0, et les variations de cette composante peuvent être pratiquement négligées. La transition de phase ferroélastique est, par conséquent, peu couplée avec l'évolution thermique du paramètre b . La situation est différente pour a et c . Comme en abaissant la température, le paramètre a , a tendance à augmenter, à partir de 210K, a est supérieur à a_0 et par la suite la composante e_{11} du tenseur de déformation est positive. Nous avons l'effet contraire en ce qui concerne le paramètre c : $c < c_0$ et e_{33} est négatif. Sur la figure II-28 on remarque que e_{11} et e_{33} deviennent nettement différents de zéro en-dessous de 200K. Le comportement de ces composantes près de 250 K n'est pas un comportement critique, les courbes sont comparables à la courbe de seconde mise en ordre de la polarisation spontanée (figure I-3): elles présentent un point d'inflexion vers 170 K et tendent progressivement vers 0 lorsque l'on s'approche de la phase non-ferroélastique.

Figure II-28: Composantes e_{11} , e_{22} , e_{33} du tenseur de déformation

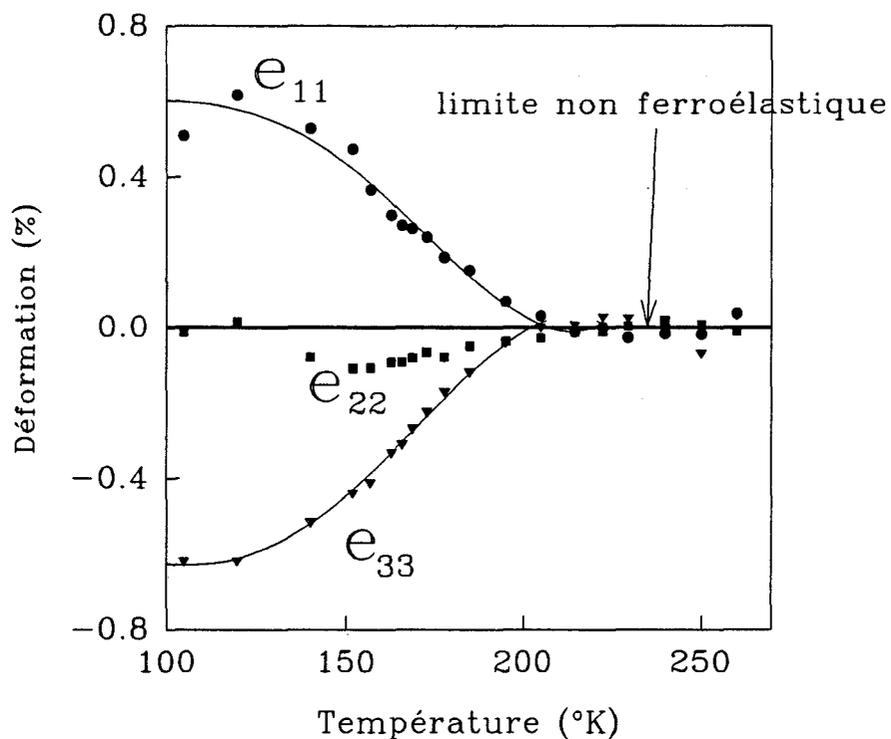
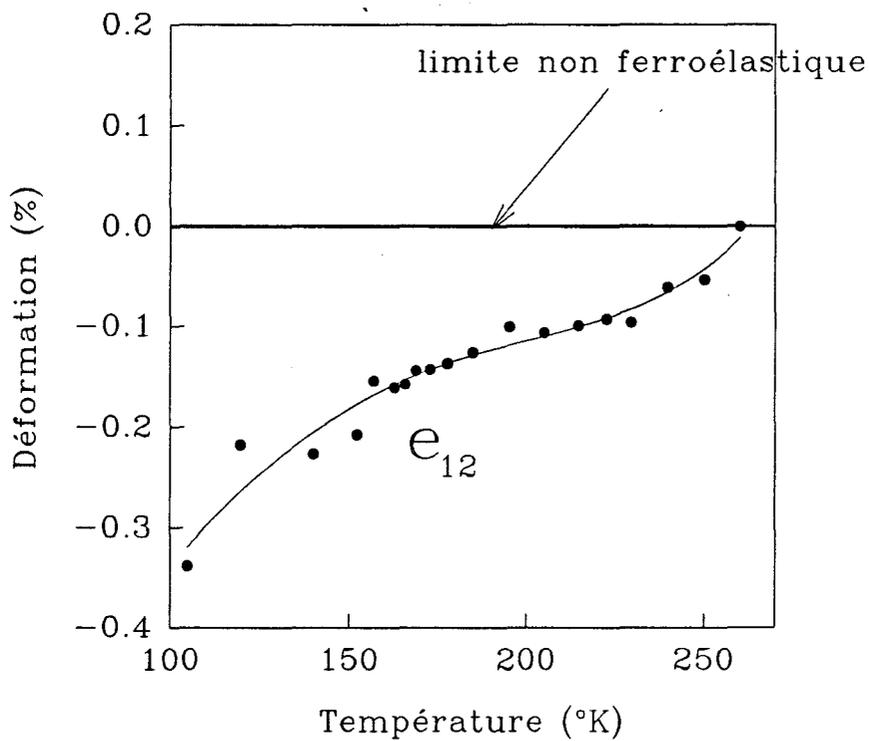


Figure II-29: Composante e_{12} du tenseur de déformation



Cette observation nous confirme l'idée que la transition de phase ferroélastique est couplée et accompagne la seconde mise en ordre du dipôle électrique. Une dernière remarque intéressante peut être formulée à propos de e_{11} et de e_{33} , ces deux composantes du tenseur de déformation sont pratiquement opposées sur toute la région de température de la phase ferroélastique ($e_{11} \approx -e_{33}$). On peut également observer le même phénomène pour le composé de formule As_2O_5 [31,32]. Les effets de la transition sur l'axe \vec{a} et sur l'axe \vec{c} semblent se compenser. La figure II-7 qui représente la variation du volume de la maille élémentaire en fonction de la température confirme cette conclusion. Il n'y a en effet aucun excès de volume occasionné par la transition de phase ferroélastique dans la zone de température allant de 170 K à 250 K, puisque le volume dépend de façon linéaire de la température dans cette zone.

En revanche, cette courbe présente une anomalie vers 170 K. Lorsque l'on abaisse la température, le gain de volume dû à la dilatation du paramètre a , est compensé par une perte de volume dû à la contraction du paramètre c au cours de la transition de phase ferroélastique (quand on passe de la phase non-ferroélastique à la phase ferroélastique). La même remarque peut être formulée à propos de la transition de phase ferroélectrique. L'étude dilatométrique présentée par les figures II-1, II-2 et II-3, montre que cette transition de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique, tend à augmenter la valeur du paramètre b et à réduire celle du paramètre c . Ces deux effets ne se compensent pas exactement, puisque l'on observe une anomalie au niveau de l'évolution thermique du volume de la maille à 307 K. Cette anomalie demeure cependant petite par rapport à celles que l'on observe pour les paramètres b et c , ce qui signifie que ces deux effets tendent à se compenser. Le tableau II-13 résume les effets de la succession de transitions de phase sur l'évolution thermique des paramètres de la maille élémentaire.

L'axe polaire \vec{c} est impliqué dans chaque transition de phase, alors que les axes \vec{a} et \vec{b} sont impliqués à tour de rôle dans chaque transition de phase. L'axe \vec{b} est impliqué dans la transition de phase ferroélectrique, l'axe \vec{a} est impliqué dans la transition de phase ferroélastique.

Tableau II-13: influence des transitions de phase sur l'évolution thermique des paramètres de maille lorsque la température décroît.

axe	transition ferroélectrique	transition ferroélastique
a	inactif	dilatation
b	dilatation	inactif
c	contraction	contraction

Le comportement thermique de la composante e_{12} du tenseur de déformation (figure II-28) diffère de celui des autres composantes, celui-ci fortement lié à l'évolution de l'angle monoclinique (figure II-5): la valeur de e_{12} est évidemment nulle au dessus de 250 K, dans la phase non-ferroélastique. Cette composante s'écarte plus rapidement de zéro lorsque l'on passe dans la phase ferroélastique. C'est cette composante qui caractérise la transition de phase ferroélastique.

V Conclusion

La diffraction des rayons X s'est révélée d'un intérêt capital dans le cadre de l'étude des transitions de phase de PMACB, et a permis d'éclaircir de nombreux points essentiels pour la suite de notre travail.

En premier lieu, nous avons établi les groupes spatiaux des différentes phases. Nous avons pu mettre en évidence 3 groupes spatiaux.

- Pour $T > 307\text{K}$, la symétrie est orthorhombique centrosymétrique, $Pcab$.
- Pour $250\text{K} < T < 307\text{K}$, la symétrie est orthorhombique non-centrosymétrique, $Pca2_1$.
- Pour $T < 250\text{K}$, la symétrie est monoclinique $P2_1$.

Notre conclusion ne confirme pas l'hypothèse d'Iwata, la symétrie n'étant pas orthorhombique à toute température. La transition structurale à 307K est bien une transition ferroélectrique $Pcab \rightarrow Pca2_1$. La transformation structurale à 250K a été interprétée comme étant une transition ferroélastique $Pca2_1 \rightarrow P2_1$. Toutefois, la distorsion du réseau cristallin étant faible, l'hypothèse d'Iwata n'est pas complètement erronée. La transition ferroélastique a été associée à la distorsion du sous réseau anionique, sous réseau qui comme pour les cristaux

de type perovskite, est apparu relativement rigide. Nous pouvons conclure que la nature ferroélectrique de PMACB est dominante sur sa nature ferroélastique. Afin de modéliser la mise en ordre de PMACB, nous pourrions dans une première approche, négliger la distorsion du réseau cristallin (cette modélisation fera l'objet du chapitre IV). Par ailleurs, le rôle des liaisons hydrogènes dans les phénomènes de transition de phase de PMACB est négligeable: l'effet isotopique étant pratiquement inexistant.

Enfin, cette étude nous a permis d'établir le rôle joué par les cations CH_3NH_3^+ dans les transformations structurales, rôle que nous savions important par avance. Nous avons distingué 3 types de cations (notés (1), (2) et (3) en phase paraélectrique). Le cation de type (1) qui est ordonné à toute température ne participe pas aux transitions de phase. Les cations de type (2) et (3) sont désordonnés en phase paraélectrique; ce désordre consiste en deux positions d'équilibre. Nous avons montré la forte implication du cation de type (3) dans la transition ferroélectrique. Le cation de type (2) participe dans une moindre mesure à cette transition, mais en revanche il est responsable de l'anomalie observée vers 170K. En ce qui concerne cette anomalie, elle ne s'accompagne d'aucun changement de symétrie du cristal et s'apparente à une évolution structurale, plutôt qu'à une véritable transition de phase isomorphe.

Références bibliographiques

- [1] R. Jakubas, L. Sobczyk et J. Lefebvre, *Ferroelectrics*, 100, p. 143-149, (1989).
- [2] R. Jakubas, P. François et J. Lefebvre, *Acta Phys. Pol.*, A 85, 3, p579 (1994)
- [3] H. Pykacz et R. Jakubas, *Acta. Phys. Pol.*, A79, 695 (1991)
- [4] R. Jakubas, J. Lefebvre, H. Fontaine et P. François, *Solid state comm.*, 81, 6, p515 (1992)
- [5] P. Carpentier, J. Lefebvre et R. Jakubas, *Acta Cryst.*, B51, p. 167, (1995)
- [6] J. Lefebvre; P. Carpentier et R. Jakubas, *Acta Cryst.*, B47, 228, (1991)
- [7] B. A. Frenz & Associates Inc. (1985) SPD Structure Determination Package. College Station, Texas, U.S.A, and Enraf-Nonius, Delft, the Netherlands.
- [8] *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, vol IV)
- [9] G. M. Sheldrick (1976), SHELX76, program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge. England.
- [10] C. K. Johnson (1976). ORTEP II. Report ORNL-5138 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- [11] W. D. S. Motherwell & W. Clegg (1978), PLUTO, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, Univ. of Cambridge, England.
- [12] R. J. Gillespie et R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 11, 339 (1957)

- [13] L. S. Bartell et R. M. Gavin, *J. Chem. Phys.*, 48, 6, 2466 (1968)
- [14] R. West, *Solid state chemistry and its applications*, p 314, Wiley (1984)
- [15] W. Abriel, *Acta Cryst. B*42, p 449 (1986)
- [16] H. U. Schimper et M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. teil B*, 27, 377 (1972)
- [17] M. A. Khan et D. G. Tuck, *Acta Cryst. B*, 37, p 683 (1981)
- [18] R. E. Caputo et R. D. Willet, *Acta Cryst. B*, 37, p 1616 (1981)
- [19] R. Blinc et B. Zeks, *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*, North Holland, p 215 (1974)
- [20] W. Abriel et C. Friedrich, *Z. Naturforsch. teil B*, 40, p 1691 (1985)
- [21] U. Rosso , G. Walle et S. Calogero, *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, p 2303 (1980)
- [22] A. L. Greenberg et G. H. Walden, *J. Chem. Phys.*, 8, p 645 (1940)
- [23] G. Chapuis, R. King et H. Harend, *Phys. stat. sol. (a)*, 36, p 285 (1976)
- [24] S. Swada, S. Nomura, S. Fujii et I. Yoshida , *Phys. Rev. Lett.*, 1, 9, p. 320 (1958)
- [25] R. Blinc et B. Zeks, *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*, North Holland, p 72 (1974)
- [26] A. S. Somin et I. S. Zheludev, *Kristallografiya*, 4, 4, p. 487 (1959)

- [27] I. S. Zheludev, *Solid state physics*, vol. 26, p. 420 (1971)
- [28] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, 27, 2, p. 387 (1969)
- [29] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, 2, 3, p. 754 (1970)
- [30] M. Iwata et Y. Ishibachi, *J. Phys. Soc. Japan*, 61,1 2, p. 4615 (1992)
- [31] *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*, Cambridge (1990)
- [32] S. A. T. Redfern et E. Salje *J. Phys. C*, 21, p277 (1988)



Chapitre III : Dynamique



Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des modes de vibration interne et des modes de vibration de réseau de PMACB. Ce chapitre est le plus volumineux de ce manuscrit, car il rend compte de la partie expérimentale majeure de ce travail. De ce fait, par souci de clarté, nous l'avons volontairement divisé en cinq parties distinctes. Au cours de la première partie, nous présentons l'étude diélectrique de Pawlaczyk, qui, parce qu'elle est en parfait accord avec notre étude structurale, constitue une bonne transition, entre le chapitre concernant la structure, et la dynamique à proprement parler. D'autre part, la conclusion de Pawlaczyk, est un argument important pour l'interprétation des résultats expérimentaux de notre propre étude. Au cours de la seconde partie nous présentons, comme il est d'usage, les diverses techniques expérimentales utilisées pour mesurer les fréquences des modes de vibration. La théorie des groupes est l'outil mathématique qui nous a permis d'établir et de dénombrer les modes de symétrie (internes et de réseau), elle est présentée dans la troisième partie. Enfin, les quatrième et cinquième parties, exposent les résultats de l'étude expérimentale, elles rapportent les mesures en fonction de la température des modes de vibration interne et des modes de vibration de réseau, respectivement. L'interprétation des résultats est liée aux transitions de phase de PMACB. Ainsi dans l'annexe C, le lecteur trouvera la théorie thermodynamique, qui explique le comportement des modes de réseau lors d'une transition de phase ferroélectrique. Cette théorie sera utilisée dans la cinquième partie pour dégager le régime de la transition de phase ferroélectrique de PMACB.

**première partie:
étude diélectrique**

La résolution des structures des phases ferroélectrique (à 349 K) et paraélectrique (à 294 K) a montré le rôle important joué par la mise en ordre des cations M.A. au cours de la transition de phase ferroélectrique (à 307K). Il faut donc s'attendre à ce que les propriétés dynamiques diélectriques de PMACB apportent une contribution intéressante à la compréhension des phénomènes relatifs aux transitions de phase de ce cristal. Une étude diélectrique de PMACB fut réalisée, d'une part, sur une gamme de fréquences allant de 1 MHz à 20 GHz et dans la région de température de 150 K à 400 K, et d'autre part, sur une gamme de fréquences allant de 18 à 40 GHz dans la région de température de 300 K à 360 K, par Cz. Pawlaczyk et ses collaborateurs [1-2]. La même étude fut réalisée pour le cristal PMABB [3].

Conformément aux résultats de la structure, le comportement dynamique diélectrique de PMACB près de T_{C1} peut être décrit par un processus mettant en jeu deux mouvements de réorientation caractérisés par deux temps de relaxation $\tau_{\epsilon 1}$ et $\tau_{\epsilon 2}$:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \Delta\epsilon_1^*(\omega) + \Delta\epsilon_2^*(\omega) \quad (a)$$

$$\Delta\epsilon_1^*(\omega) = A\Delta\epsilon / \left(1 + (i\omega\tau_{\epsilon 1})^{1-h_1}\right) \quad (b) \quad (III-1-1),$$

$$\Delta\epsilon_2^*(\omega) = (1-A)\Delta\epsilon / \left(1 + (i\omega\tau_{\epsilon 2})^{1-h_2}\right) \quad (c)$$

où h_1 et h_2 sont les paramètres caractérisant la distribution de ces temps de relaxation.

$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ représente l'amplitude de la permittivité diélectrique totale, due aux deux moments dipolaires. Le paramètre A est la contribution du premier processus de relaxation à l'amplitude $\Delta\epsilon$. Le paramètre $(1-A)$ est défini de la même façon en ce qui concerne le second processus de relaxation.

Les figures III-1-1 et III-1-2 montrent respectivement le diagramme de Cole-Cole dans les phases para puis ferroélectrique près de 307 K. La figure III-1-3 représente la dépendance en température et en fréquence de la partie imaginaire de la permittivité dans la phase ferroélectrique, près de 307 K. Les lignes continues de ces figures sont obtenues à partir d'ajustement sur les équations théoriques (III-1-1). Ces résultats expérimentaux montrent que les comportements dynamiques des processus de réorientation des cations méthylammoniums désordonnés (2) et (3) sont différents. Pour l'un de ces processus, la fréquence de relaxation

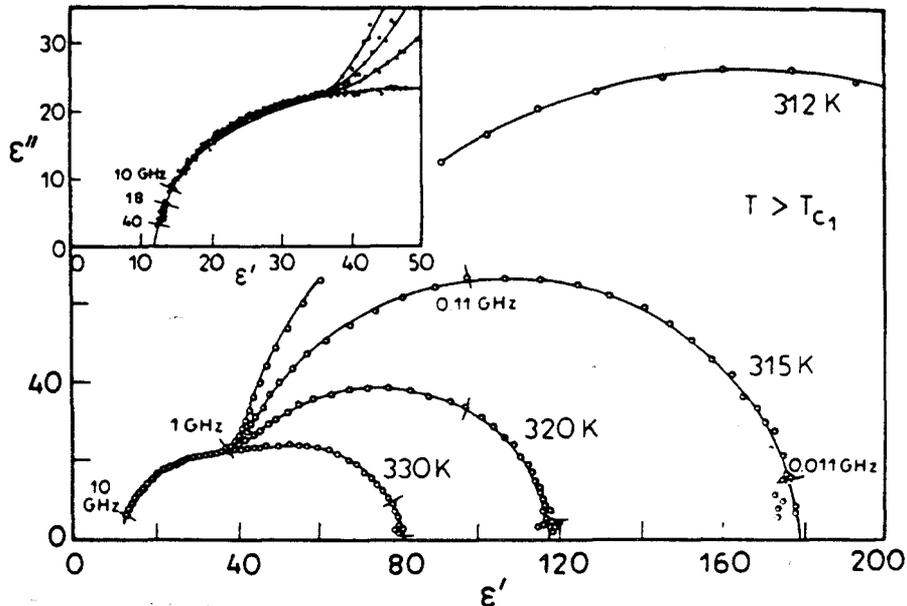


Figure III-1-1: Dispersion diélectrique de ϵ_c^* , mesurée dans la phase paraélectrique. La ligne continue est obtenue par un ajustement avec les équations III-1-1. Les paramètres d'ajustement sont pour $T=315$ K: $\tau_{e1} = 1.74 \cdot 10^{-9}$ s, $\tau_{e2} = 7.20 \cdot 10^{-11}$ s, $h_1 = 0.009$, $h_2 = 0.052$, $A = 0.81$, et $\Delta\epsilon = 165$

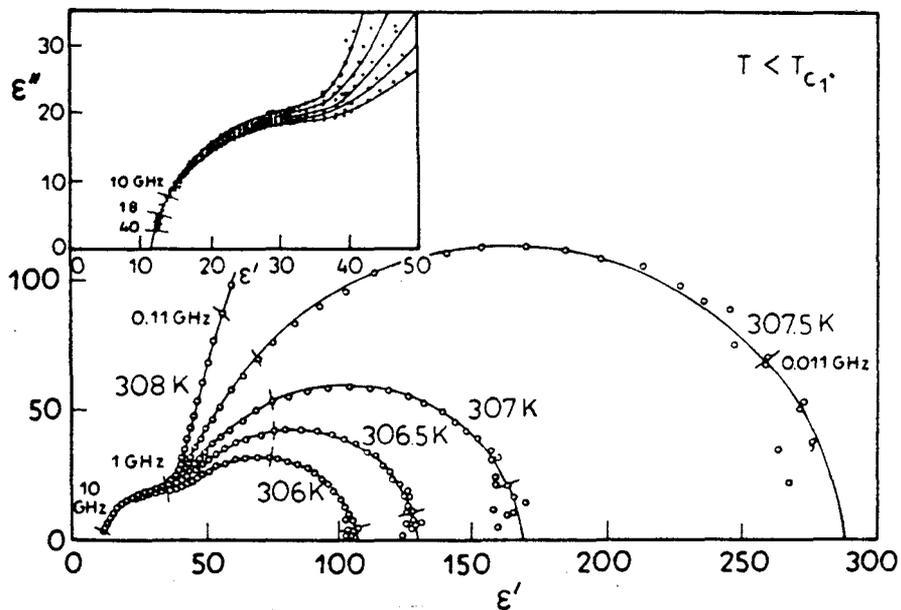


Figure III-1-2: Dispersion diélectrique de ϵ_c^* , mesurée dans la phase ferroélectrique. La ligne continue est obtenue par un ajustement avec les équations III-1-1. Les paramètres d'ajustement sont pour $T=307.5$ K: $\tau_{e1} = 4.82 \cdot 10^{-9}$ s, $\tau_{e2} = 8.0 \cdot 10^{-11}$ s, $h_1 = 0.06$, $h_2 = 0.06$, $A = 0.90$, et $\Delta\epsilon = 278$

$f_{\epsilon_1} = 1 / (2 \pi \tau_{\epsilon_1})$ révèle un ralentissement critique à l'approche de la transition de phase ferroélectrique (figure III-1-4). En revanche, pour l'autre processus, la fréquence de relaxation $f_{\epsilon_2} = 1 / (2 \pi \tau_{\epsilon_2})$ ne ressent que très faiblement les effets de la transition ferroélectrique, car celle-ci décroît linéairement en fonction de la température (figure III-1-4). L'amplitude du premier processus, $A\Delta\epsilon$, décroît rapidement avec la température, et sa contribution devient négligeable au dessous de 270 K. En deçà de cette température, il ne reste donc que la contribution de second processus (on néglige la contribution $\Delta\epsilon_1^*$ dans $\epsilon^*(\omega)$). La figure III-1-5 montre les diagrammes de Cole-Cole pour cette région de température. La contribution $\Delta\epsilon_2^*$ a été ajustée à partir de la relation [III-1-1-c] (ligne continue de la figure III-1-5). Le temps de relaxation τ_{ϵ_2} obtenu à l'aide de cet ajustement, suit une loi d'Arrhenius (figure III-1-6), $\tau \propto \exp(-\Delta U / KT)$, et l'on trouve deux énergies d'activation:

- pour $T < 270\text{K}$ où $\Delta U = 0.19\text{eV}$
- pour $T > 300\text{K}$ (de part et d'autre de la transition de phase) où $\Delta U = 0.11\text{eV}$

L'amplitude de ce processus de relaxation décroît de façon monotone avec la température au dessous de la transition ferroélectrique. Près de 170 K, température à laquelle nous suspectons une nouvelle évolution structurale, les diagrammes de Cole-Cole (figure III-1-7) montrent qu' une nouvelle contribution à la permittivité diélectrique apparaît. Malheureusement, les auteurs ne purent donner les caractéristiques de ce nouveau processus de relaxation dont la contribution ϵ^* est très faible.

La figure III-1-8 donne la dépendance en température de la permittivité diélectrique statique ϵ_s , et de la permittivité haute fréquence ϵ_∞ . Près de la transition de phase ferroélectrique, deux contributions à la permittivité diélectrique de PMACB sont reportées et notées $\Delta\epsilon_1 = A.\Delta\epsilon$ pour l'amplitude du premier processus, et $\Delta\epsilon_2 = (1-A).\Delta\epsilon$ pour l'amplitude du second. Juste au dessous de T_{c1} , la contribution $\Delta\epsilon_1$ décroît rapidement avec la température, alors que la contribution $\Delta\epsilon_2$ ne subit qu'un faible changement. La contribution $\Delta\epsilon_2$ décroît de façon monotone et disparaît aux environs de 170 K, on peut alors distinguer la contribution du troisième processus de relaxation qui est de faible amplitude. L'origine des différents processus de relaxation de PMACB peut évidemment s'expliquer à partir des données cristallographiques que nous avons présentées lors du chapitre précédent.

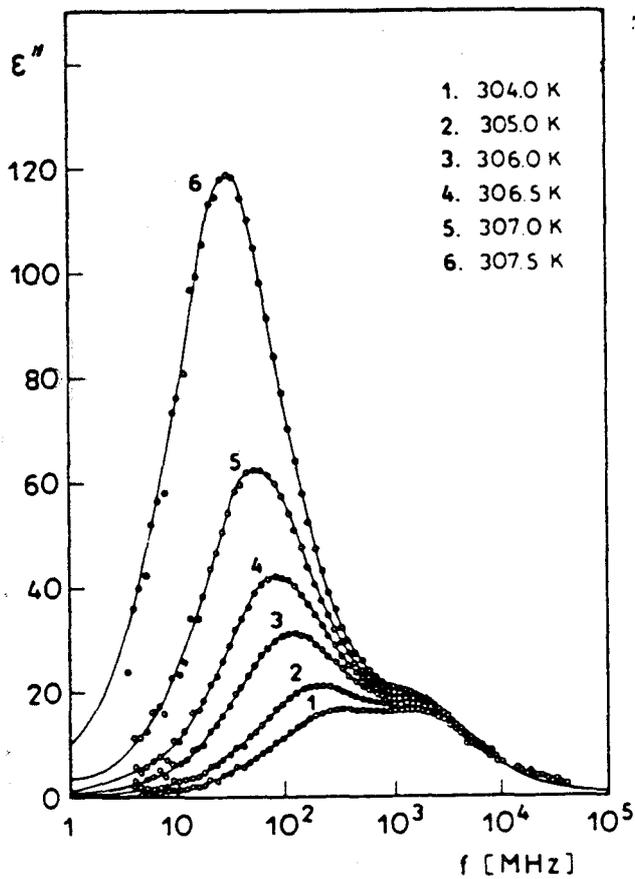


Figure III-1-3: Partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe ϵ_c^* en fonction de la fréquence, dans la phase ferroélectrique.

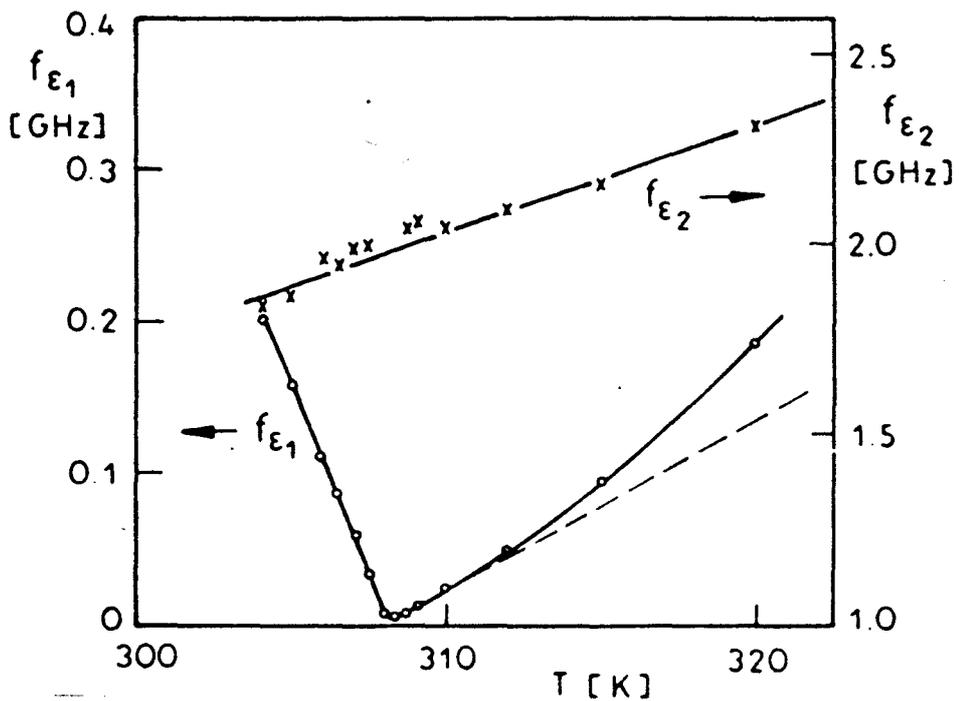


Figure III-1-4: Dépendance en température des fréquences des deux processus de relaxation f_{ϵ_1} et f_{ϵ_2} .

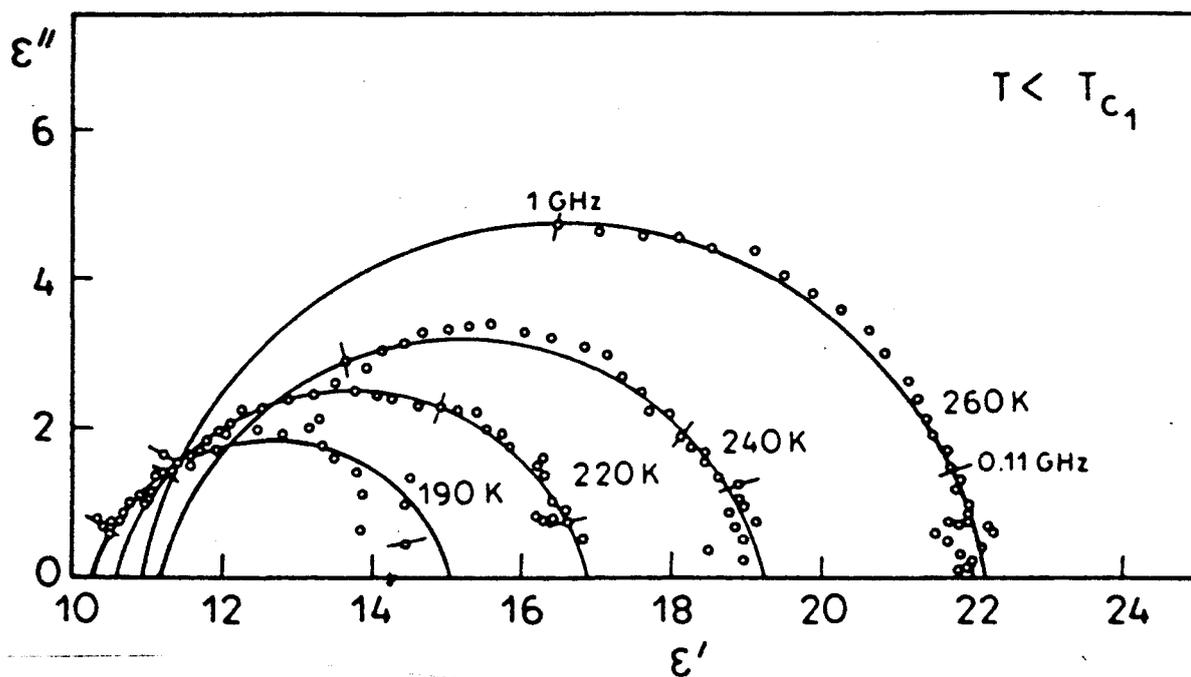


Figure III-1-5: Dispersion diélectrique de ϵ_c^* dans la phase ferroélectrique (pour $T \ll 307\text{K}$) dans la gamme de fréquence de 1 MHz à 1 GHz.

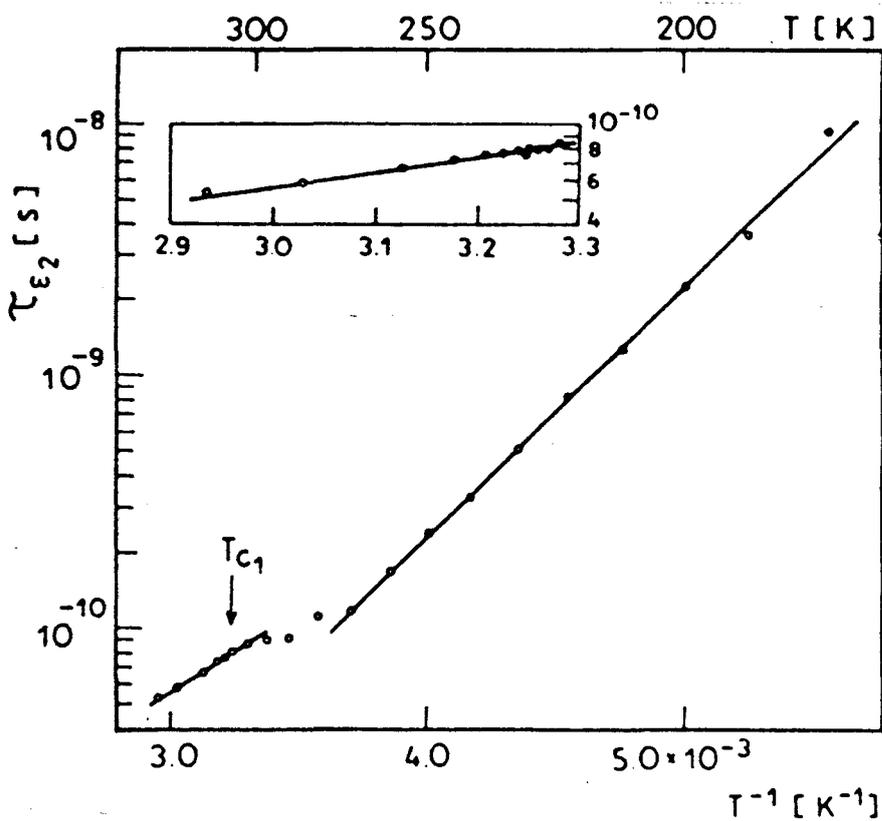


Figure III-1-6: Tracé d'Arrhenius pour le temps de relaxation $\tau_{\epsilon 2}$.

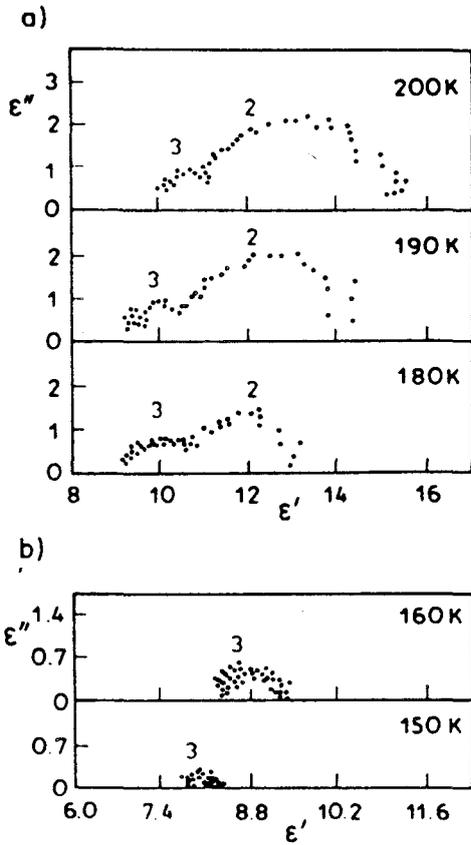


Figure III-1-7:

Tracé de Cole-Cole
de ε_c^* pour quelques
températures de part
et d'autre de 170K:

- (a) $T > 170K$

- (b) $T < 170K$

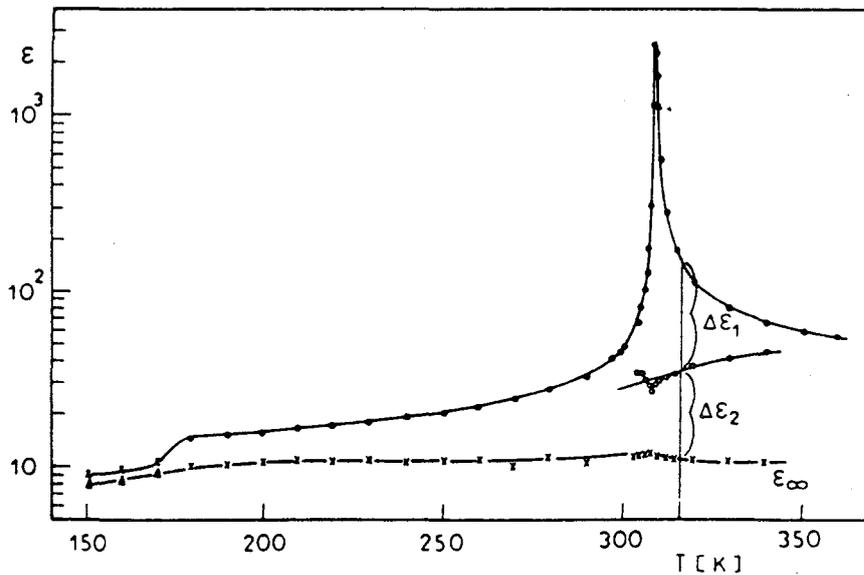


Figure III-1-8: Dépendance en température de la constante diélectrique de PMACB. Les points représentent ε_s , et les croix ε_∞ . $\Delta\varepsilon$ est décomposé suivant les deux processus de relaxation en la somme de $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$.

Le processus de mise en ordre du cation méthylammonium de type (3) (C(3)-N(3)) accompagne la transition de phase ferroélectrique. La contribution coopérative de ces cations est par conséquent à l'origine de la contribution critique $\Delta\epsilon_1$. Cette étude nous indique donc que le processus de réorientation de ce cation subit un ralentissement critique à la température de transition de phase ferroélectrique.

Les cations C(i2)-N(i2) avec $i = 1$ et 2 (phase ferroélectrique) jouent un rôle capital dans le comportement dynamique diélectrique de PMACB. Le mouvement de réorientation des molécules dipolaires C(i2)-N(i2) est à l'origine de la contribution $\Delta\epsilon_2$. La différence entre l'énergie d'activation $\Delta U = 0.11 \text{ eV}$ trouvée au dessus de la température de transition et l'énergie d'activation $\Delta U = 0.19 \text{ eV}$ trouvée en dessous de cette dernière, pourrait s'expliquer par les modifications structurales engendrées lors du passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. La légère modification du comportement dynamique des cations de type (2) aux abords de la transition ferroélectrique est probablement due à un couplage qu'ils subissent avec les cations de type (3), ces derniers étant principalement responsables de la transition de phase. La contribution $\Delta\epsilon_2$ s'annule vers 170 K, ce qui indique que ces cations s'ordonneraient à cette température. Un ralentissement critique du processus de réorientation de ce cation a pu être mis en évidence. Cependant celui-ci n'est pas typique comme celui du cation MA (3) vers 307 K. Le fait que cette contribution devienne négligeable montre qu'il existe une troisième contribution $\Delta\epsilon_3$ (avec une amplitude très faible); celle-ci devenant très rapidement négligeable au dessous de 170 K. Cette dernière remarque semble indiquer qu'il existe une dispersion des divers processus de relaxation relatifs aux cations méthylammoniums de type (2) qui deviennent non équivalents du point de vue de la symétrie dans la phase de basse température. Ces cations ont des ralentissements critiques vers 170 K, mais ils ne se figent pas tout à fait à la même température. Cependant, il est clair que cette dispersion est faible, par conséquent nous considérerons par la suite qu'il n'existe qu'un seul processus de relaxation relatif aux cations M.A. de type (2).

Nous pouvons relier le temps de relaxation macroscopique obtenu à l'aide des mesures de dispersion diélectrique avec le temps de relaxation microscopique des cations méthylammoniums par la relation de Müser [4] (valable dans la phase paraélectrique):

$$\tau_0 = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \tau \quad (\text{III-1-2}).$$

Nous pouvons donc estimer l'ordre de grandeur des temps de réorientation des cations M.A. au voisinage de la température de transition de phase ferroélectrique:

$$\begin{aligned} \tau_{0,MA2} &\approx (0.1). \tau_{MA2} \approx 10^{-12} \text{ s} \quad \text{soit} \quad f_{0,MA2} \approx 200 \text{ GHz} \\ \tau_{0,MA3} &\approx (0.01). \tau_{MA3} \approx 10^{-11} \text{ s} \quad \text{soit} \quad f_{0,MA3} \approx 20 \text{ GHz} \end{aligned} \quad (\text{III-1-3}).$$

On constate donc que la fréquence de réorientation des cations M.A. de type (2) est comparable aux fréquences de vibration du réseau cristallin (typiquement de l'ordre d'une dizaine de cm^{-1} , soit de l'ordre du THz). Nous pouvons donc nous attendre à des couplages entre les mouvements de réorientation des cation de type (2) et les modes de vibration de basse fréquence du réseau cristallin. Les mouvements de réorientation des cations M.A. de type (3) ne sont quand à eux que peu couplés aux modes de réseau, les fréquences de réorientation étant plus petites. Ces résultats ne sont par ailleurs pas étonnants quand on observe plus en détails les données cristallographiques concernant ces cations. Les cations de type (3) ont principalement un mouvement de rotation (180°) et une faible translation (tableau II-7), qui sont typiques des mécanismes des cristaux ferroélectriques ordre-désordre et qui s'effectuent avec une fréquence caractéristique plus faible que celles des modes de vibration du réseau cristallin. En revanche, les cations M.A. de type (2) effectuent une rotation plus faible (140°) et une translation plus grande (tableau II-7). La fréquence caractéristique de réorientation pour ce type de mouvement est donc plus proche de celles relatives aux modes de vibration du réseau cristallin. Ces derniers cations ont des mouvements de réorientation que l'on rencontre plutôt dans les cristaux à caractère mixte (ordre-désordre et displacif). Le comportement dynamique des cations méthylammoniums a été étudié par RMN du proton [5-6].

Références bibliographiques

- [1] C. Pawlaczyk, R. Jakubas, K. Planta, C. Bruch, J. Stephan et H. G. Unruh
Ferroelectrics, 1992, vol 126, pp. 145-150.
- [2] C. Pawlaczyk, K. Planta, C. Bruch, J. Stephan et H. G. Unruh.
J. Phys. Condens. Matter, 4, 2678 (1992),
- [3] C. Pawlaczyk, R. Jakubas, K. Planta, C. Bruch et H. G. Unruh
J. Phys. Condens. Matter, 4, 2694 (1992),
- [4] H. E. Müser et H. G. Unruh.
Z. Naturforsch. 21.a, 783 (1966),
- [5] R. Decressain, E. Cochon, J. Lefebvre, B. Meurer et R. Jakubas,
J. Phys. Chem. Solids, 55, 2, p. 139 (1994)
- [6] W. Medycki, N. Pislewski et R. Jakubas,
Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2, p.197 (1993)

Deuxième partie:
Diffusion de la lumière et des neutrons
par les solides

I Introduction

Nous avons été amenés au cours de ce travail, à étudier la dynamique des transitions structurales de PMACB par deux techniques expérimentales différentes: la diffusion Raman et la diffusion inélastique des neutrons. Les principes théoriques de ces deux techniques, ainsi que les principes de fonctionnement des spectromètres sont rapidement décrits dans cette partie.

II Diffusion de la lumière par un milieu matériel

Une onde lumineuse incidente, après avoir traversé un cristal, est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Sa fréquence peut, soit rester inchangée, dans ce cas il s'agit de la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh, soit être décalée symétriquement d'une quantité Ω de chaque côté de la fréquence excitatrice, dans ce cas il s'agit de la diffusion Raman. Cette diffusion inélastique est décrite en mécanique quantique comme un processus d'échange entre les phonons (phonons optiques pour la diffusion Raman) et les photons incidents. Dans le cas le plus simple d'un processus dit "à un phonon", un photon incident d'énergie $\hbar\omega$ et de vecteur d'onde \vec{k} peut créer (raie Stokes), ou annihiler (raie anti-Stokes) un phonon ($\hbar\Omega, \vec{Q}$). Un photon ($\hbar\omega', \vec{k}'$) est diffusé en suivant les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement (figure III-2-1).

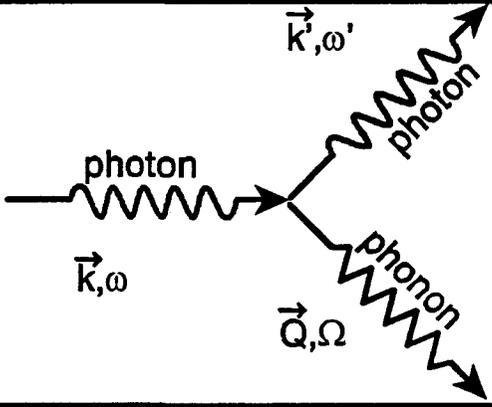
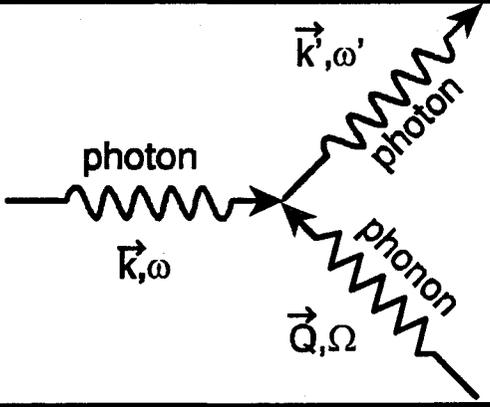
$\begin{cases} \vec{k}' = \vec{k} - \vec{Q} \\ \hbar\omega' = \hbar(\omega - \Omega) \end{cases}$	$\begin{cases} \vec{k}' = \vec{k} - \vec{Q} \\ \hbar\omega' = \hbar(\omega + \Omega) \end{cases}$
	
diffusion Stokes	diffusion anti-Stokes

tableau III-2-1

Les relations de conservation de la quantité de mouvement imposent au module du vecteur de diffusion $|\vec{Q}|$ d'être du même ordre de grandeur que $|\vec{k}|$ et $|\vec{k}'|$.

Ainsi, la longueur d'onde excitatrice $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$ qui est grande devant le paramètre du réseau cristallin, de l'ordre de 10 \AA , correspond à un vecteur d'onde $|\vec{k}|$ petit devant les dimensions de la zone de Brillouin. Par conséquent, le faisceau laser excite uniquement les phonons de faible vecteur d'onde, situés pratiquement au centre de la zone de Brillouin.

D'un point de vue classique, une onde plane monochromatique traverse le cristal. Son champ électrique incident a pour expression:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (\text{III-2-1}),$$

où E_0 est l'amplitude, et ω la fréquence. Les charges négatives et positives du cristal se déplacent sous l'action de ce champ. Un dipôle oscillant est par conséquent induit, et rayonne un champ électromagnétique dans toutes les directions de l'espace. On relie le dipôle induit au champ incident par le tenseur de polarisabilité:

$$\vec{p}(t) = \overline{\overline{\alpha}} \vec{E}(t) \quad (\text{III-2-2}).$$

D'autre part, dans le cristal le champ de phonons perturbe ce tenseur, soit:

$$\overline{\overline{\alpha}} = \overline{\overline{\alpha}}^{(0)} + \delta \overline{\overline{\alpha}} \quad (\text{III-2-3}).$$

Développons l'expression (III-2-2), en tenant compte de cette perturbation (II-2-3),

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \vec{p}^{(0)} + \vec{p}^{(1)} \\ \text{avec } \vec{p}^{(0)} &= \overline{\overline{\alpha}}^{(0)} \vec{E}(t) \\ \text{et } \vec{p}^{(1)} &= \delta \overline{\overline{\alpha}} \vec{E}(t) \end{aligned} \quad (\text{III-2-4}).$$

Dans la mesure où les déplacements des atomes et des molécules sont faibles, les composantes du tenseur de perturbation peuvent s'exprimer comme un développement limité des coordonnées normales des vibrations:

$$\delta \alpha_{mn}(\vec{0}, t) = \sum_j \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j(\vec{0}, t) \quad (\text{III-2-5})$$

Dans le cadre de l'approximation harmonique les coordonnées normales s'expriment par:

$$Q(\vec{0}, t) = Q_0(e^{i\Omega t} + e^{-i\Omega t}) \quad (\text{III-2-6}).$$

Compte tenu des équations (III-2-5 et 6), le dipôle oscillant induit prend alors la forme suivante:

$$\vec{p} = \vec{p}^{(0)}(\omega) + \vec{p}^{(1)}(\omega \pm \Omega) \quad (\text{III-2-7}).$$

Le rayonnement diffusé oscille aux mêmes fréquences que le dipôle induit.

- Le premier terme du dipôle induit, $\vec{p}^{(0)}(\omega)$, de même fréquence que le rayonnement incident, est à l'origine de la diffusion Rayleigh.

- Le second terme, $\vec{p}^{(1)}(\omega' = \omega \pm \Omega)$, est à l'origine de la diffusion Raman avec changement de fréquence. Cette diffusion est dite Stokes, quand la fréquence du champ diffusé est $\omega - \Omega$ et anti-Stokes, quand la fréquence est $\omega + \Omega$.

Considérons uniquement le champ électromagnétique diffusé relatif à un changement de fréquence, la résolution des équations de Maxwell permet de trouver l'expression du champ électrique, soit de façon très simplifiée [1]:

$$E_n'(t) \propto e^{i\omega t} \cdot \delta\alpha_{mn}(t) \quad (\text{III-2-8}).$$

Le champ incident est choisi polarisé suivant la direction m , et le champ diffusé suivant la direction n , de sorte qu'il est possible de se restreindre à écrire la norme des grandeurs vectorielles. La densité spectrale de l'intensité de la lumière diffusée à la fréquence ω' est donnée par la transformée de Fourier temporelle de la fonction d'auto-corrélation du champ diffusé E' [2]:

$$I_{mn} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{E}'^*(t) \cdot \vec{E}'(t + \tau) \rangle e^{i\omega'\tau} d\tau \quad (\text{III-2-9}).$$

Compte tenu de l'expression simplifiée du champ électrique de la lumière diffusée (III-2-8), on obtient:

$$I_{mn} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta\alpha_{mn}^*(t) \cdot \delta\alpha_{mn}(t + \tau) \rangle e^{i(\omega' - \omega)\tau} d\tau \quad (\text{III-2-10}).$$

Si l'on reporte l'expression de la perturbation du tenseur de polarisation apportée par le champ de phonons (III-2-5) dans l'équation (III-2-10), on trouve pour l'intensité du rayonnement diffusé [2]:

$$I_{mn}(\Omega) \propto \sum_j^{\text{mod es}} \left| \frac{d\alpha_{mn}}{dQ_j} \right|_{0-\infty}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle Q_j^*(\bar{0}, t) Q_j(\bar{0}, t + \tau) \rangle e^{i\Omega\tau} d\tau \quad (\text{III-2-11}).$$

L'intensité de la lumière diffusée dépend d'une part de la symétrie du cristal par l'intermédiaire de la dérivée du tenseur de polarisabilité électronique (qui est un tenseur qui respecte la symétrie du cristal), et d'autre part de la fonction d'auto-corrélation entre les phonons. Ainsi la symétrie du tenseur de polarisabilité électronique décide quels seront les modes présents dans le spectre polarisé de diffusion Raman. Certains modes de vibration ne provoquent aucune perturbation du tenseur de polarisabilité et sont dit "inactifs", et n'apparaissent évidemment pas dans le spectre.

On exprime parfois le rapport des intensités des raie Stokes et anti-Stokes, qui est toujours supérieur à 1 [3-4] de la façon suivante:

$$\frac{I(\omega - \omega')}{I(\omega + \omega')} = \left\{ \frac{(\omega - \omega')}{(\omega + \omega')} \right\}^4 e^{\beta\hbar\Omega} \quad (\text{III-2-12}),$$

où $\beta = 1/kT$, T étant la température du cristal et k la constante de Boltzmann.

III Le spectromètre Raman [3]

Le schéma de fonctionnement du spectromètre est présenté par le figure II-2-2. La source lumineuse est fournie par un laser à argon ionisé de longueur d'onde $\lambda=4880\text{\AA}$. Sa puissance peut atteindre 2 Watts. Dans cette étude, pour ne pas avoir d'échauffement local du cristal, nous avons maintenu cette puissance à 60 milliwatts. Le faisceau incident est polarisé rectilignement. Une lame demi-onde permet, par une rotation de 45° de ses lignes neutres, de tourner la direction de polarisation du faisceau incident de 90° . Un analyseur permet de sélectionner la direction de polarisation de la lumière diffusée (horizontale ou verticale). Derrière l'analyseur une lame quart d'onde transforme la polarisation plane de la lumière diffusée en polarisation circulaire. Cette dernière lame est nécessaire, car les coefficients de réflexion de la lumière sur les réseaux du spectromètre dépendent, en général, de l'état de polarisation de la lumière. Le spectromètre CODERG type T800 utilisé (figure III-2-2), est constitué d'un triple monochromateur permettant l'analyse en fréquence de la lumière diffusée

très près de la fréquence excitatrice du laser. Chaque monochromateur comprend une fente d'entrée, deux miroirs sphériques concaves, un réseau plan de 1800 traits/mm et une fente de sortie. Chaque monochromateur est symétrique et les réseaux sont synchronisés. Un système mécanique fait tourner les réseaux dans le plan, ce qui permet de faire défiler les faisceaux diffusés correspondant aux différentes fréquences. Un photo-multiplicateur derrière le dernier monochromateur transforme l'intensité lumineuse en une information électrique. Le spectre Raman (l'ensemble des couples "fréquence, intensité") est alors enregistré et traité par l'informatique.

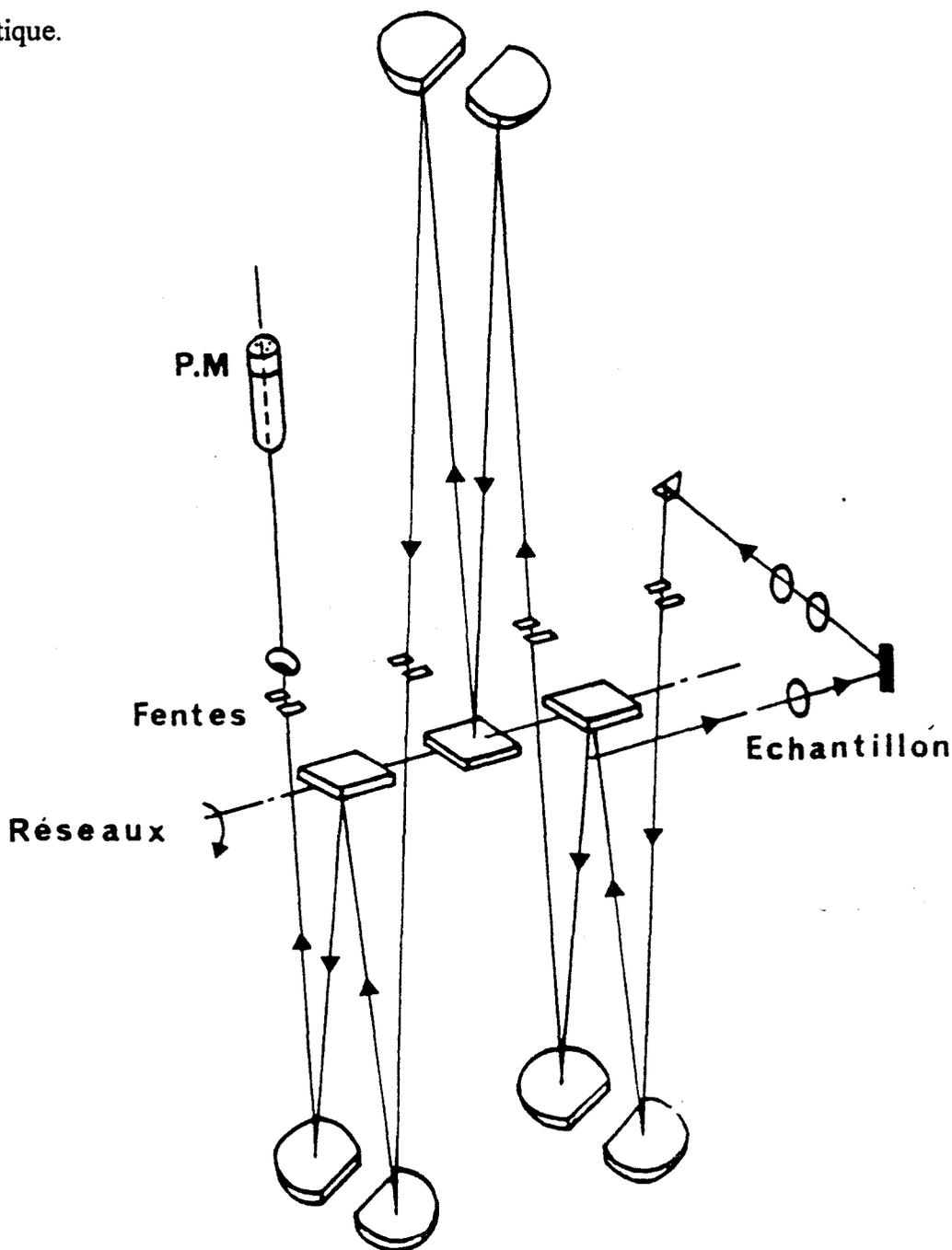


figure III-2-2: Schéma de principe de fonctionnement d'un Spectromètre Raman à 3 réseaux.

IV Diffusion inélastique des neutrons

Le neutron est une particule de masse M_n . Il est assimilable à une onde plane monochromatique $\exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t))$. Son énergie cinétique, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_n}$ peut avoir le même ordre de grandeur que les fréquences des modes de vibration des cristaux (\approx THz) et sa longueur d'onde associée est comparable aux distances inter-atomiques dans les cristaux (quelques Å). Les neutrons thermiques ont une longueur d'onde de 0.8 Å à 3 Å, ce qui correspond à une fréquence de 0.3 THz à 5 THz, ils sont donc bien adaptés à l'étude des branches de dispersion des modes de basse fréquence [5].

La diffusion inélastique des neutrons résulte de l'interaction quasi-ponctuelle entre les neutrons et les noyaux atomiques, modélisée par le pseudo-potentiel de Fermi:

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2 b}{M_n} \delta(\vec{r} - \vec{R}),$$

b est la longueur de diffusion, et \vec{R} la position du noyau. Il est à noter que la longueur de diffusion dépend de la nature du noyau. En particulier, deux isotopes d'un même atome ont des longueurs de diffusion différentes.

La section efficace différentielle de diffusion des neutrons est le rapport entre le nombre de neutrons diffusés dans l'intervalle d'énergie dE' , dans l'angle solide $d\Omega$, et le nombre de neutrons incidents par seconde (figure III-2-3) [4-6]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{\text{nombre de neutrons diffusés dans } d\Omega \text{ avec une énergie comprise entre } E' \text{ et } E' + dE'}{\text{flux incident}}$$

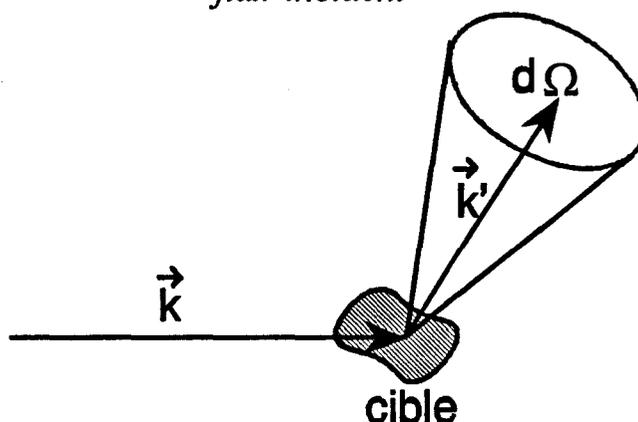


figure III-2-3

Elle s'exprime comme la somme de deux termes :

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} = \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{inc} + \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} \quad (\text{III-2-13}),$$

la section efficace de diffusion incohérente et la section de diffusion cohérente. Dans le premier terme les noyaux interviennent de façon indépendante. Dans le second terme, les noyaux sont associés par couple. Ce terme prend donc en compte les mouvements collectifs, c'est à dire les modes de vibration. Par la suite, nous allons uniquement nous intéresser à la diffusion cohérente des neutrons. La section efficace de diffusion cohérente s'exprime de la façon suivante [1-3-4-6-7]:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{k'}{k} \sum_{ij} \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle S_{ij}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III-2-14}).$$

k est la norme du vecteur d'onde des neutrons incidents et k' celle des neutrons diffusés. $\langle b_i \rangle$ est la moyenne de la longueur de diffusion au site i . Le transfert de moment dans le cristal suit alors la loi de conservation de la quantité de mouvement,

$$\hbar \vec{Q} = \hbar(\vec{k} + \vec{k}') = \hbar(\vec{\tau} + \vec{q}) \quad (\text{III-2-15}),$$

où $\vec{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque, et \vec{q} le vecteur d'onde. Le changement d'énergie du neutron diffusé suit la loi de conservation de l'énergie, ainsi l'énergie communiquée au cristal est:

$$\hbar \omega = E - E' = \frac{\hbar^2}{2M_n} (k^2 - k'^2) \quad (\text{III-2-16}).$$

$S_{ij}(\vec{Q}, \omega)$ s'appelle la fonction de diffusion, elle est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire d'atomes:

$$S_{ij}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\vec{Q}\vec{r}_i(0)) \exp(-i\vec{Q}\vec{r}_j(t)) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III-2-17}).$$

La moyenne $\langle \dots \rangle$ exprime la corrélation de la position du noyau i pris à l'instant $t=0$ avec la position du noyau j pris à un instant t quelconque. Par conséquent $S_{ij}(\vec{Q}, \omega)$ mesure la corrélation des déplacements atomiques. La position instantanée de chaque noyau est donnée par:

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_{ik} + \vec{u}_{ik}(t) \quad (\text{III-2-18}),$$

où \vec{r}_{ik} est la position d'équilibre du $k^{\text{ième}}$ noyau dans la $i^{\text{ième}}$ maille. $\vec{u}_{ik}(t)$ est le déplacement hors équilibre de ce noyau, ce déplacement dépend du temps. Si nous utilisons le développement en coordonnées normales, ce déplacement s'exprime sous la forme d'une somme d'ondes planes:

$$u_{ik}(t) = \frac{1}{\sqrt{Nm_k}} \sum_{\vec{q}j} \vec{e}_{kj}(\vec{q}) Q_j(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{r}_{ik}} \quad (\text{III-2-19}),$$

où $Q_j(\vec{q}, t)$ est la coordonnée normale du phonon relative à la $j^{\text{ième}}$ branche du spectre et \vec{q} le vecteur d'onde de ce phonon. $\vec{e}_{kj}(\vec{q})$ est le vecteur propre de la matrice dynamique pour l'atome k et le mode j , m_k étant la masse de l'atome k .

Dans la mesure où les déplacements \vec{u}_{ik} sont petits, la section différentielle de diffusion cohérente se décompose comme une somme d'une section de diffusion cohérente élastique et d'une section de diffusion cohérente inélastique:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh}^{elas} + \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh}^{inelas} \quad (\text{III-2-20}).$$

Intéressons nous plus particulièrement à la diffusion inélastique, qui est liée à la dynamique du cristal. La section de diffusion qui lui est associée s'exprime par:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh}^{inelas} \propto \frac{k'}{k} \sum_j |F_j(\vec{Q})|^2 \int \langle Q_j^*(\vec{q}, 0) Q_j(\vec{q}, t) \rangle e^{i\omega t} dt \cdot \Delta(\vec{Q} + \vec{q}) \quad (\text{III-2-21}),$$

où la sommation sur l'indice j s'effectue sur l'ensemble des modes de vibration.

La section efficace de diffusion cohérente inélastique s'écrit en définitive comme le produit de trois termes:

- (1) Le facteur de structure dynamique pour le mode j , qui est équivalent au facteur de structure élastique, donné par la diffraction de Bragg. Ce dernier est ici multiplié par la projection des déplacements atomique \vec{e}_{kj} le long du vecteur de diffusion \vec{Q} :

$$F_j(\vec{Q}) = \sum_k^{maille} \langle b_k \rangle e^{-W_k(\vec{Q})} \frac{\vec{Q} \cdot \vec{e}_{kj}}{\sqrt{m_k}} e^{i\vec{Q}\vec{r}_k} \quad (\text{III-2-22}),$$

où W_k est le facteur de Debye-Waller. Ce terme est indépendant de la fréquence.

-(2) La fonction d'auto-corrélation entre les phonons, qui contient toute la dynamique du problème:

$$\int \langle Q_j^*(\bar{q}, 0) Q_j(\bar{q}, t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (\text{III-2-23}).$$

-(3) une fonction de Dirac traduisant la conservation de la quantité de mouvement $\Delta(\bar{Q} + \bar{q})$:

$$\Delta(\bar{Q} + \bar{q}) = 1 \text{ si } \bar{Q} + \bar{q} = \bar{\tau}, \text{ où } \bar{\tau} \text{ est un vecteur du réseau réciproque.}$$

$$\Delta(\bar{Q} + \bar{q}) = 0 \text{ dans le cas contraire.}$$

Cette relation permet de déterminer le vecteur d'onde \bar{q} pour un vecteur de diffusion \bar{Q} donné.

V Principe de fonctionnement du spectromètre à trois axes [5]

Les mesures de diffusion cohérente des neutrons ont été effectuées sur le spectromètre 3 axes 4F1 du Laboratoire Léon Brillouin (C.E.A. Saclay). Cet appareil est schématisé par la figure III-2-5. L'atome d'hydrogène ayant une section efficace de diffusion incohérente importante, nous avons deutérié notre échantillon de PMACB. Le volume du cristal utilisé lors de ces expériences était de l'ordre du cm^3 .

Le réacteur émet un rayonnement de neutrons blancs. Par diffraction sur un cristal monochromateur, on sélectionne un rayonnement de longueur d'onde \bar{k} , ce qui constitue le premier axe du spectromètre. Le deuxième axe consiste à sélectionner le vecteur d'onde du rayonnement diffusé par l'échantillon. On analyse le spectre des neutrons diffusés en plaçant sur la direction de diffusion un monocristal analyseur. Par rotation de l'analyseur et d'un compteur qui lui est associé, on analyse le spectre d'énergie des neutrons diffusés (dans une direction de diffusion choisie par le second axe), ceci constitue le troisième axe. Le compteur est placé dans les conditions de réflexion de Bragg sur l'analyseur, et pour une longueur d'onde λ_f choisie

par le troisième axe, il compte le nombre de neutrons d'énergie $\frac{h^2}{2M_m \lambda_f^2}$. Le schéma de

fonctionnement du spectromètre 3 axes est présenté par la figure III-2-4.

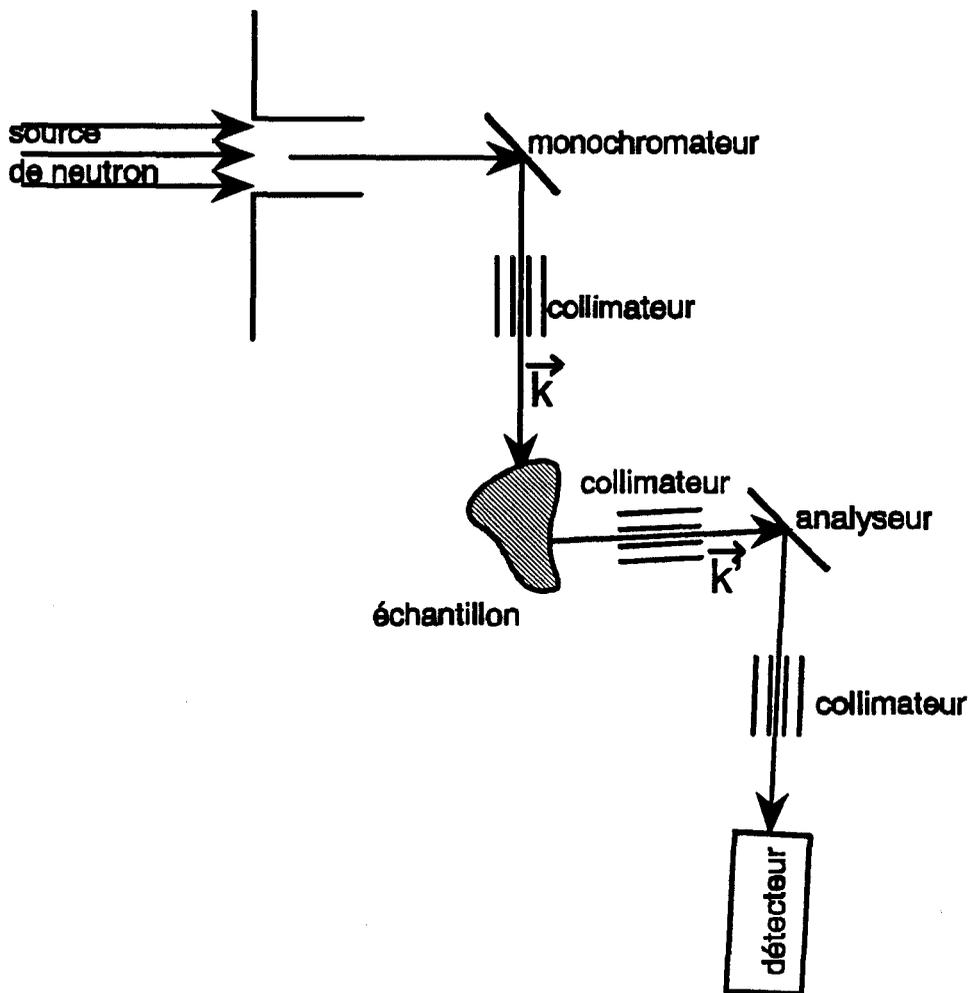


figure III-2-4: Schéma de fonctionnement du spectromètre 3 axes.

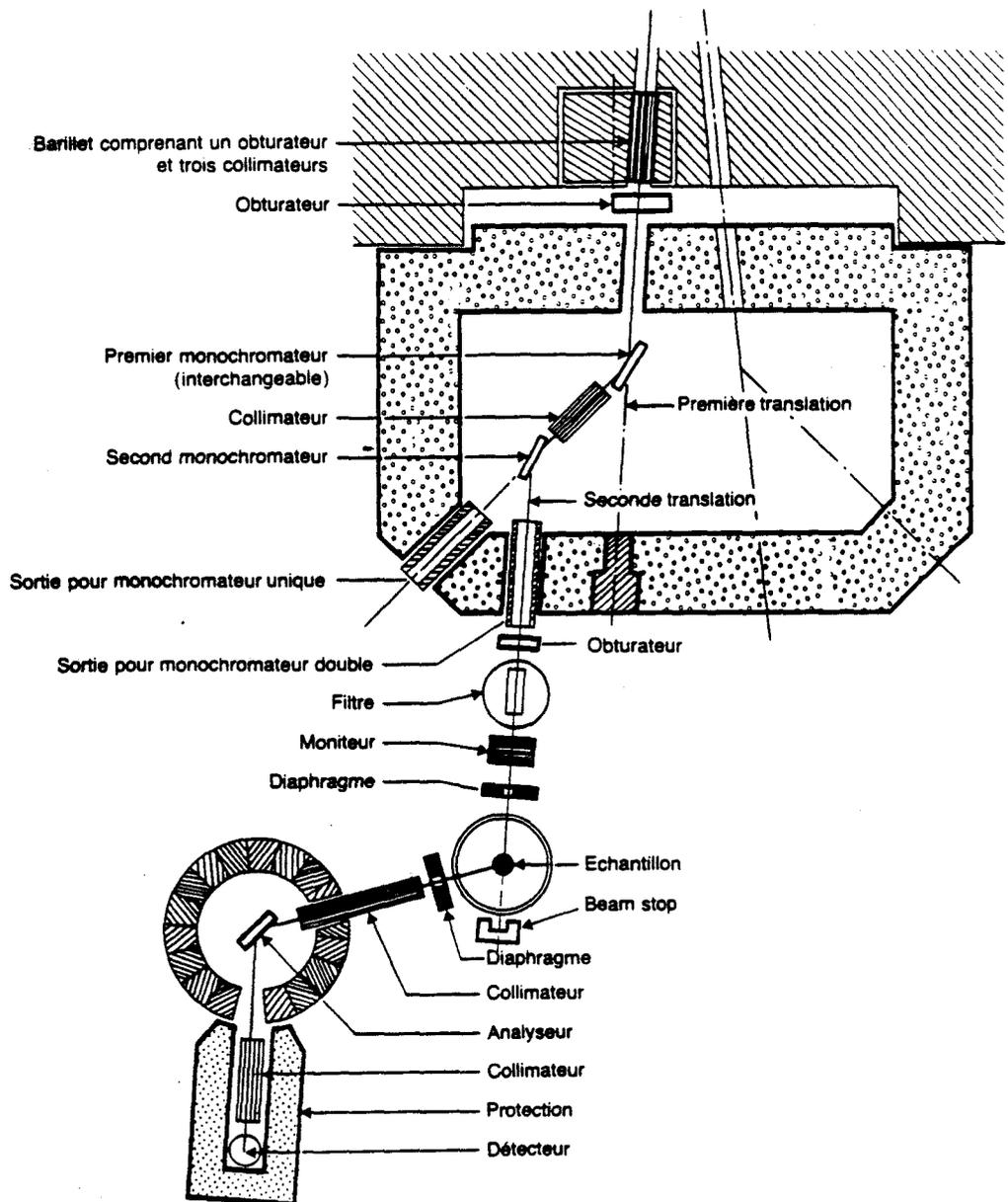


Figure III-2-5: Spectromètre 3 axes à neutrons froids 4F1 (L.L.B., C.E.A., Saclay).

Références bibliographiques

[1] Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics,

R. Blinc, B. Zeks,

North-Holland 1974,

- diffusion Raman page 218,

- diffusion des neutrons page 204.

[2] Physique théorique tome 8: Electrodynamique des milieux continus,

L. Landau, E. Lifchitz,

Edition Mir (1990), première édition 1969,

Diffusion des ondes électromagnétiques, page 582.

[3] Cours de spectroscopie physique,

J. Lefebvre,

cours de D.E.A. science des matériaux à L'U.S.T.L. 1992.

[4] Phonons: Theory and experiments II: Experiments and interpretation of experimental results,

P. Bruesch,

Springer Verlag 1986.

[5] Introduction à la spectrométrie neutronique,

deuxième partie: diffusion inélastique,

F. Moussa, A. Almeirac, R. Cones, B. Hennion, R. Kahn,

cours donnés au CEN-saclay 1974.

[6] Theory of neutron scattering from condensed Matter volume 1,

Stephen W. Lovesey,

Oxford science publications 1984.

[7] Neutron scattering by ferroelectrics,

V. L. Aksenov, N.M. Plakida, S. Stamenkovic,

World scientific 1990, pages 1 à 4.

Troisième partie:
Symétrie des modes de vibration

I Introduction

Dans un cristal formé de molécules, il est souvent commode de considérer les modes de vibration mettant en jeu des déplacements intramoléculaires (modes internes), et les modes intermoléculaires faisant intervenir des déplacements d'ensemble des molécules (modes de réseau): translation et rotation empêchée ou libration des molécules. Il s'agit de l'approximation des corps rigides.

Pour PMACB, on peut, en plus des modes de réseau, considérer successivement les modes internes dus aux cations CH_3NH_3^+ et aux anions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$.

Nous allons dans un premier temps étudier la symétrie des modes internes de ces deux blocs rigides, avant l'étude de la symétrie des modes dans les cristaux.

II Modes de symétrie du cation méthylammonium

Bien que nous ne connaissions pas la position des atomes d'hydrogène du cation méthylammonium dans le cristal, nous avons supposé que la symétrie de ce cation est C_{3v} , qui est la symétrie du cation à l'état libre. Le système de coordonnées internes que nous avons adopté est présenté en figure III-3-1.

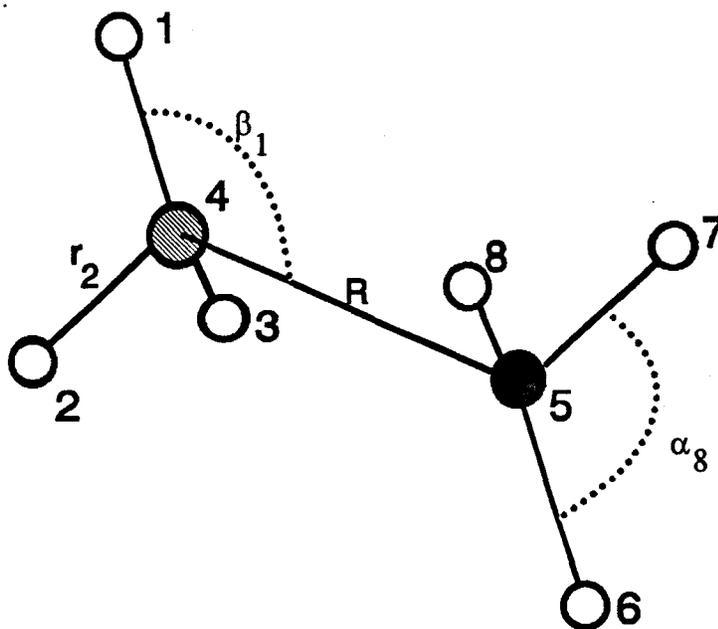


figure III-3-1

La numérotation des atomes est la suivante:

- 1, 2, 3, 6, 7, et 8 sont des atomes d'hydrogène.
- 4 est l'atome d'azote.
- 5 est l'atome de carbone.

Les angles α_i et β_i , et les longueurs de liaison R et r_i , sont définis en figure III-3-1.

Cette unité se compose de 8 atomes, on peut donc prévoir 24 modes de vibration répartis comme suit: 18 modes de vibration interne, 3 modes de translation et 3 modes de rotation d'ensemble du cation. Avec la symétrie C_{3v} , nous avons, pour les modes internes, la décomposition en représentations irréductibles suivante:

$$\Gamma_{int} \equiv 5A_1 \oplus A_2 \oplus 6E.$$

Les décompositions pour les modes de translation et de rotation d'ensemble du bloc rigide est:

$$\Gamma_{trans} \equiv A_1 \oplus E$$

$$\Gamma_{rot} \equiv A_2 \oplus E$$

Les modes de symétrie E sont doublement dégénérés, si bien que l'on aura 12 fréquences différentes pour les modes internes. Les coordonnées internes de ces 12 modes de vibration sont présentées dans le tableau III-1-1. La figure III-3-2 montre les déplacements des atomes pour ces 12 modes de vibration.

Figure III-3-2: Modes de symétrie du cation CH_3NH_3^+

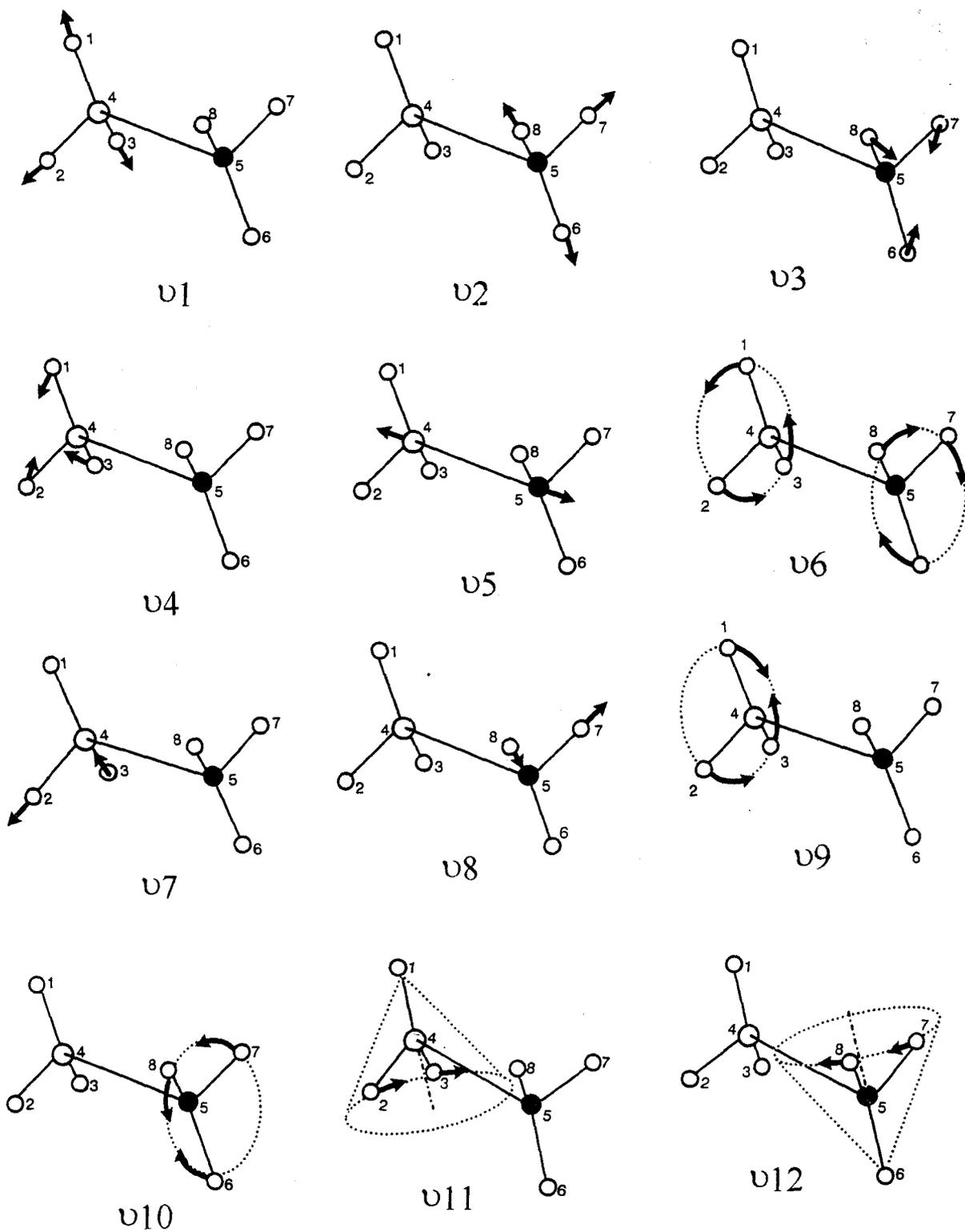


Tableau III-3-1: Coordonnées de symétrie des 12 modes de CH_3NH_3^+

mode	coordonnée de symétrie	symétrie	nomination
U1	$S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3)$	A ₁	allongement symétrique NH ₃
U2	$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\delta r_6 + \delta r_7 + \delta r_8)$	A ₁	allongement symétrique CH ₃
U3	$S_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}r_6(\delta\alpha_6 + \delta\alpha_7 + \delta\alpha_8 - \delta\beta_6 - \delta\beta_7 - \delta\beta_8)$	A ₁	déformation angulaire symétrique CH ₃
U4	$S_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}r_1(\delta\alpha_1 + \delta\alpha_2 + \delta\alpha_3 - \delta\beta_1 - \delta\beta_2 - \delta\beta_3)$	A ₁	déformation angulaire symétrique NH ₃
U5	$S_5 = \delta R$	A ₁	allongement C-N
U6	$S_6 = \text{torsion C-N}$	A ₂	Torsion C-N
U7	$S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta r_2 - \delta r_3) \quad S_7' = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\delta r_1 - \delta r_2 - \delta r_3)$	E	allongement asymétrique NH ₃
U8	$S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta r_7 - \delta r_8) \quad S_8' = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\delta r_6 - \delta r_7 - \delta r_8)$	E	allongement asymétrique CH ₃
U9	$S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}r_1(\delta\alpha_2 - \delta\alpha_3) \quad S_9' = \frac{1}{\sqrt{6}}r_1(2\delta\alpha_1 - \delta\alpha_2 - \delta\alpha_3)$	E	déformation angulaire asymétrique NH ₃
U 10	$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}r_6(\delta\alpha_7 - \delta\alpha_8) \quad S_{10}' = \frac{1}{\sqrt{6}}r_6(\delta\alpha_6 - \delta\alpha_7 - \delta\alpha_8)$	E	déformation angulaire asymétrique CH ₃
U 11	$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}r_1(\delta\beta_2 - \delta\beta_3) \quad S_{11}' = \frac{1}{\sqrt{6}}r_1(\delta\beta_1 - \delta\beta_2 - \delta\beta_3)$	E	balancement NH ₃
U 12	$S_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}r_6(\delta\beta_7 - \delta\beta_8) \quad S_{12}' = \frac{1}{\sqrt{6}}r_6(\delta\beta_6 - \delta\beta_7 - \delta\beta_8)$	E	balancement CH ₃

III Modes de symétrie de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$

Dans la phase OHT, la symétrie de site de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est C_i . Néanmoins, nous avons pu constater que la symétrie de cette unité engagée dans le cristal est très proche de la symétrie D_{4h} . Nous allons effectuer la décomposition en représentations irréductibles des modes de vibration dans le groupe D_{4h} , qui est le groupe d'ordre le plus élevé convenant à notre système.

L'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est composée de 13 atomes, il y a alors 39 modes de vibration dont 33 modes de vibration interne, 3 modes de translation et 3 modes de rotation d'ensemble de l'anion. Avec la symétrie D_{4h} la décomposition en représentations irréductibles est la suivante:

- pour les 33 modes de vibration interne:

$$\Gamma_{\text{int}} \equiv 4A_{1g} \oplus 2B_{1g} \oplus 1B_{2g} \oplus 4E_g \oplus 1A_{1u} \oplus 4A_{2u} \oplus 1B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 5E_u$$

- pour les 3 modes de translation:

$$\Gamma_{\text{trans}} \equiv A_{2u} \oplus E_u$$

- pour les 3 modes de rotation:

$$\Gamma_{\text{rot}} \equiv A_{2g} \oplus E_g$$

Les modes de symétrie E_g et E_u sont doublement dégénérés, si bien qu'il n'y aura que 24 fréquences différentes pour les modes de vibration interne. Le système de coordonnées internes que nous avons adopté pour l'anion est présenté à la figure III-1-3.

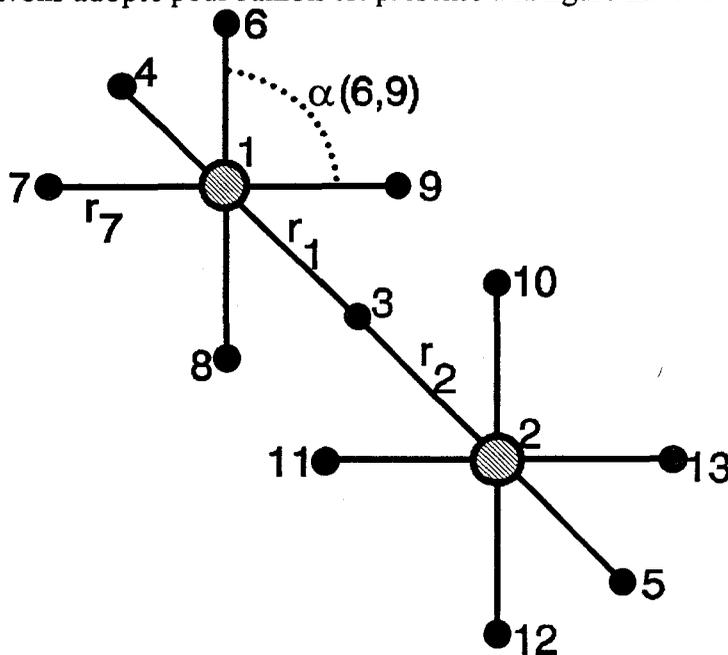


figure III-3-3

-1 et 2 sont les atomes de bismuth

On distingue trois types d'atome de chlore différents du point de vue de la symétrie:

-3 est l'atome de chlore central

-4 et 5 sont les atomes de chlore terminaux axiaux

- 6,7,..,13 sont les 8 atomes de chlore terminaux latéraux

Les longueurs de liaison r_i et les angles α_{ij} sont définis par la figure III-3-3.

Une classification des modes de vibration interne symétrique et antisymétrique est présentée aux tableaux III-3-2 et III-3-3 respectivement. Les coordonnées de symétrie correspondant à chacun des modes de vibration sont également reportées dans ces tableaux. Les déplacements atomiques sont schématisés sur les figures III-3-4 et III-3-5 pour les modes symétriques et antisymétriques, respectivement.

Tableau III-3-2: Coordonnées de symétrie des modes de symétrie g dans $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$.

mode	coordonnées de symétrie	sym.	nomination
U1	$S_1 = (\delta r_6 + \delta r_7 + \delta r_8 + \delta r_9 + \delta r_{10} + \delta r_{11} + \delta r_{12} + \delta r_{13}) / \sqrt{8}$	A _{1g}	allongement
U2	$S_2 = (\delta r_4 + \delta r_5) / \sqrt{2}$	A _{1g}	allongement
U3	$S_3 = (\delta r_1 + \delta r_2) / \sqrt{2}$	A _{1g}	allongement
U4	$S_4 = r_6 (+\delta\alpha_{6,3} - \delta\alpha_{6,4} + \delta\alpha_{7,3} - \delta\alpha_{7,4} + \delta\alpha_{8,3} - \delta\alpha_{8,4} + \delta\alpha_{9,3} - \delta\alpha_{9,4} + \delta\alpha_{10,3} - \delta\alpha_{10,5} + \delta\alpha_{11,3} - \delta\alpha_{11,5} + \delta\alpha_{12,3} - \delta\alpha_{12,5} + \delta\alpha_{13,3} - \delta\alpha_{13,5}) / 4$	A _{1g}	déformation
U5	$S_5 = (\delta r_6 - \delta r_7 + \delta r_8 - \delta r_9 + \delta r_{10} - \delta r_{11} + \delta r_{12} - \delta r_{13}) / \sqrt{8}$	B _{1g}	allongement
U6	$S_6 = r_6 (\delta\alpha_{6,3} - \delta\alpha_{6,4} - \delta\alpha_{7,3} + \delta\alpha_{7,4} + \delta\alpha_{8,3} - \delta\alpha_{8,4} - \delta\alpha_{9,3} + \delta\alpha_{9,4} + \delta\alpha_{10,3} - \delta\alpha_{10,5} - \delta\alpha_{11,3} + \delta\alpha_{11,5} + \delta\alpha_{12,3} - \delta\alpha_{12,5} - \delta\alpha_{13,3} + \delta\alpha_{13,5}) / 4$	B _{1g}	déformation
U7	$S_7 = r_6 (-\delta\alpha_{6,9} + \delta\alpha_{6,7} - \delta\alpha_{7,8} + \delta\alpha_{8,9} - \delta\alpha_{10,13} + \delta\alpha_{10,11} - \delta\alpha_{11,12} + \delta\alpha_{12,13}) / \sqrt{8}$	B _{2g}	déformation
U8	$S_8 = (\delta r_6 - \delta r_8 - \delta r_{10} + \delta r_{12}) / 2$	E _g	allongement
U9	$S_9 = r_6 (-\delta\alpha_{6,9} - \delta\alpha_{6,7} + \delta\alpha_{7,8} + \delta\alpha_{8,9} + \delta\alpha_{10,13} + \delta\alpha_{10,11} - \delta\alpha_{11,12} - \alpha_{12,13}) / \sqrt{8}$	E _g	déformation
U10	$S_{10} = r_6 (\delta\alpha_{6,3} - \delta\alpha_{6,4} - \delta\alpha_{8,3} + \delta\alpha_{8,4} - \delta\alpha_{10,3} + \delta\alpha_{10,5} + \delta\alpha_{12,3} - \delta\alpha_{12,5}) / \sqrt{8}$	E _g	déformation
U11	$S_{11} = r_4 (-\delta\alpha_{6,4} + \delta\alpha_{8,4} + \delta\alpha_{10,5} - \delta\alpha_{12,5}) / 2$	E _g	déformation

- 5 modes d'allongement: $3A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_g$

- 6 modes de déformation: $A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 3E_g$

Tableau III-3-3: Coordonnées de symétrie des modes de symétrie u dans $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$.

mode	coordonnées de symétrie	sym.	nomination
U12	$S_{12} = \text{torsion}(Bi - Cl - Bi)$	A_{1u}	torsion
U13	$S_{13} = (\delta r_6 + \delta r_7 + \delta r_8 + \delta r_9 - \delta r_{10} - \delta r_{11} - \delta r_{12} - \delta r_{13}) / \sqrt{8}$	A_{2u}	allongement
U14	$S_{14} = (\delta r_4 - \delta r_5) / \sqrt{2}$	A_{2u}	allongement
U15	$S_{15} = (\delta r_1 - \delta r_2) / \sqrt{2}$	A_{2u}	allongement
U16	$S_{16} = r_6(\delta\alpha_{6,3} - \delta\alpha_{6,4} + \delta\alpha_{7,3} - \delta\alpha_{7,4} + \delta\alpha_{8,3} - \delta\alpha_{8,4} + \delta\alpha_{9,3} - \delta\alpha_{9,4} + \delta\alpha_{10,3} - \delta\alpha_{10,4} + \delta\alpha_{11,3} - \delta\alpha_{11,4} + \delta\alpha_{12,3} - \delta\alpha_{12,4} + \delta\alpha_{13,3} - \delta\alpha_{13,4}) / \sqrt{8}$	A_{2u}	déformation
U17	$S_{17} = r_6(\delta\alpha_{6,9} - \delta\alpha_{6,7} + \delta\alpha_{7,8} - \delta\alpha_{8,9} - \delta\alpha_{10,13} + \delta\alpha_{10,11} - \delta\alpha_{11,12} + \delta\alpha_{12,13}) / \sqrt{8}$	B_{1u}	déformation
U18	$S_{18} = (\delta r_6 - \delta r_7 + \delta r_8 - \delta r_9 - \delta r_{10} + \delta r_{11} - \delta r_{12} + \delta r_{13}) / \sqrt{8}$	B_{2u}	déformation
U19	$S_{19} = r_6(\delta\alpha_{6,3} - \delta\alpha_{6,4} + \delta\alpha_{7,3} - \delta\alpha_{7,4} + \delta\alpha_{8,3} - \delta\alpha_{8,4} + \delta\alpha_{9,3} - \delta\alpha_{9,4} - \delta\alpha_{10,3} + \delta\alpha_{10,5} - \delta\alpha_{11,3} + \delta\alpha_{11,5} - \delta\alpha_{12,3} + \delta\alpha_{12,5} - \delta\alpha_{13,3} + \delta\alpha_{13,5}) / 4$	B_{2u}	déformation
U20	$S_{20} = (\delta r_6 - \delta r_8 + \delta r_{10} - \delta r_{12}) / 2$	E_u	allongement
U21	$S_{21} = r_6(-\delta\alpha_{6,3} + \delta\alpha_{6,4} + \delta\alpha_{8,3} - \delta\alpha_{8,4} - \delta\alpha_{10,3} + \delta\alpha_{10,5} + \delta\alpha_{12,3} - \delta\alpha_{12,5}) / \sqrt{8}$	E_u	déformation
U22	$S_{22} = r_1(-\delta\alpha_{6,3} + \delta\alpha_{8,3} - \delta\alpha_{10,3} + \delta\alpha_{12,3}) / 2$	E_u	déformation
U23	$S_{23} = r_4(-\delta\alpha_{6,4} + \delta\alpha_{8,4} - \delta\alpha_{10,5} + \delta\alpha_{12,5}) / 2$	E_u	déformation
U24	$S_{24} = r_6(-\delta\alpha_{6,9} - \delta\alpha_{6,7} + \delta\alpha_{7,8} + \delta\alpha_{8,9} - \delta\alpha_{10,13} - \delta\alpha_{10,11} + \delta\alpha_{11,12} + \delta\alpha_{12,13}) / \sqrt{8}$	E_u	déformation

- 1 mode de torsion: A_{1u}

- 4 modes d'allongement: $3A_{2u} \oplus E_u$

- 8 modes de déformation: $A_{2u} \oplus B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 4E_u$

Figure III-3-4: Modes de symétrie de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, symétrie g

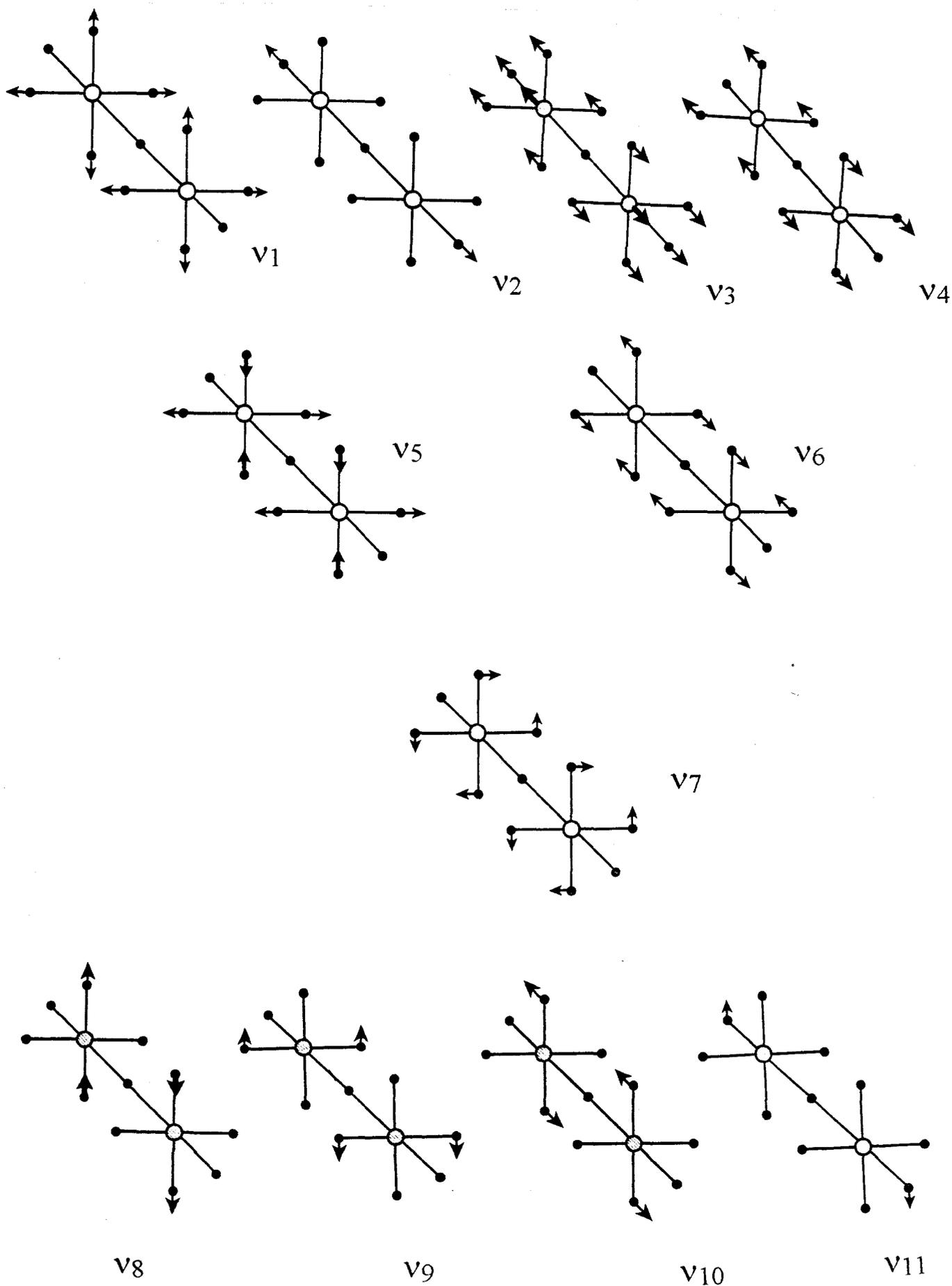
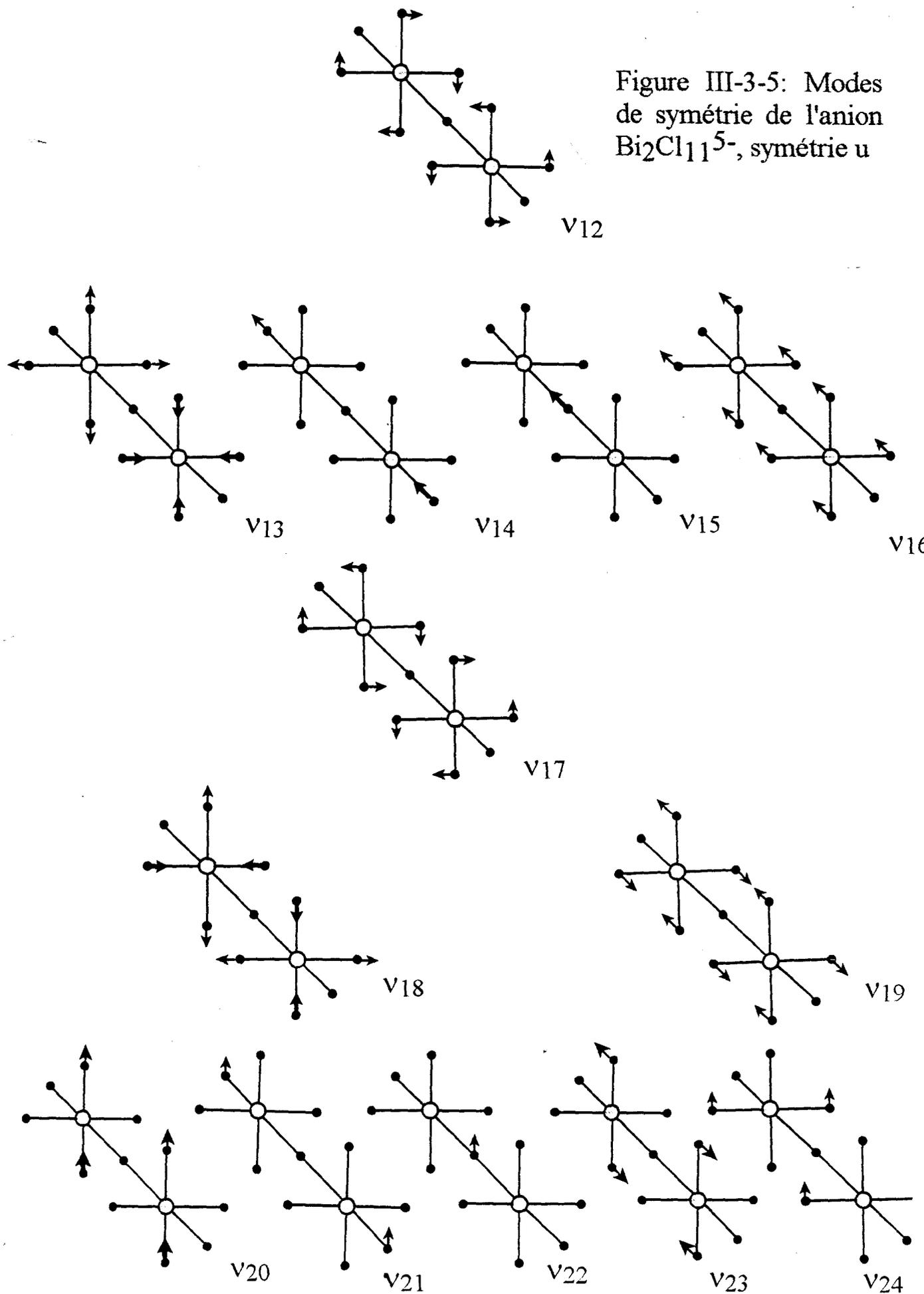


Figure III-3-5: Modes de symétrie de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, symétrie u



IV Dénombrement des modes de vibration dans la maille cristalline

IV-1. Phase OHT

Nous avons vu en résolvant la structure cristalline de la phase OHT de groupe ponctuel D_{2h} , que les cations méthylammoniums de type (2) et (3) sont désordonnés, de telle sorte que les éléments de symétrie ne sont que statistiques. Néanmoins, pour effectuer le dénombrement des modes de vibration dans la maille cristalline, nous avons été contraints de considérer que ces éléments de symétrie existent réellement, le désordre d'orientation ayant souvent pour effet d'élargir les modes sensibles à ce désordre.

La maille cristalline de PMACB contient 4 molécules, soit 212 atomes: il y a 636 modes de vibration. En considérant les cations méthylammonium et les anions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ comme des ensembles rigides, on a:

- 3 modes acoustiques
- 69 modes optiques de translation
- 72 modes de libration
- 492 modes internes

Avec l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ et le cation méthylammonium (3) placés sur des centres d'inversion (le centre d'inversion du cation méthylammonium (3) n'est que statistique), on a les décompositions en représentations irréductibles suivantes:

$$\Gamma_{ac} \equiv \cdot B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$$

$$\Gamma_{tr} \equiv \cdot 6A_g \oplus 6B_{1g} \oplus 6B_{2g} \oplus 6B_{3g} \oplus 12A_u \oplus 11B_{1u} \oplus 11B_{2u} \oplus 11B_{3u}$$

$$\Gamma_{lib} \equiv \cdot 12A_g \oplus 12B_{1g} \oplus 12B_{2g} \oplus +12B_{3g} \oplus 6A_u \oplus 6B_{1u} \oplus 6B_{2u} \oplus 6B_{3u}$$

$$\Gamma_{int} \equiv \cdot 60A_g \oplus 60B_{1g} \oplus 60B_{2g} \oplus 60B_{3g} \oplus 63A_u \oplus 63B_{1u} \oplus 63B_{2u} \oplus 63B_{3u}$$

En ce qui concerne les modes de vibration interne des unités $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ et CH_3NH_3^+ , nous pouvons utiliser la méthode du site pour obtenir la correspondance entre les modes des unités indépendantes et les modes dans le cristal.

Dans la phase OHT, l'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est placée sur un site de symétrie C_i , ce qui implique les correspondances suivantes:

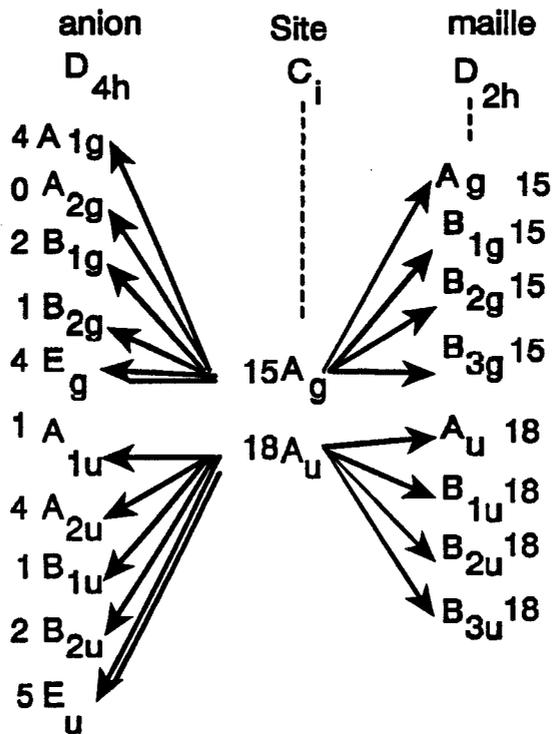


figure III-3-6

soit 15 modes internes pour chacune des représentations de type g et 18 modes pour chacune des représentations de type u. Nous pouvons faire ce même calcul pour les cations méthylammoniums de type (1) et (2), pour lesquels la symétrie de site est C_1 . Les correspondances sont alors les suivantes:

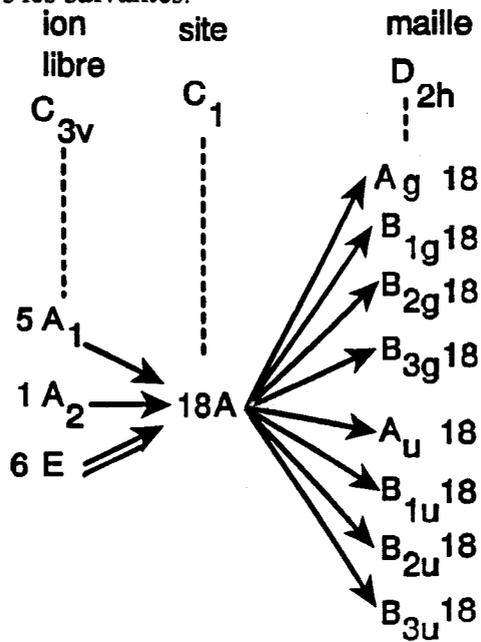


figure III-3-7

Ce qui conduit pour les cations méthylammoniums (1) et (2) à 18 modes pour chacune des 8 représentations du groupe D_{2h} . C'est à dire, pour un cation méthylammonium d'un type donné, un mode de vibration de ce cation, donne un mode de vibration dans chacune des 8 représentations irréductibles du groupe D_{2h} .

Ce calcul ne peut pas être effectué pour le cation méthylammonium de type (3) qui se trouve sur un centre d'inversion statistique. Dans la phase OHT, les modes de symétrie g sont actifs en spectroscopie Raman, alors que les modes des représentations irréductibles B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} sont actifs en spectroscopie infrarouge

IV-2 Phase ORT

Dans cette phase de groupe ponctuel C_{2v} , la maille élémentaire contient également 4 molécules, les cations méthylammoniums de type (2) sont encore désordonnés de telle sorte que les éléments de symétrie sont toujours statistiques.

En utilisant les mêmes hypothèses que précédemment, on a les décompositions en représentations irréductibles suivantes:

$$\Gamma_{ac} \equiv \cdot A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$\Gamma_{tr} \equiv \cdot 17 A_1 \oplus 18 A_2 \oplus 17 B_1 \oplus 17 B_2.$$

$$\Gamma_{lib} \equiv \cdot 18 A_1 \oplus 18 A_2 \oplus 18 B_1 \oplus +18 B_2$$

$$\Gamma_{int} \equiv \cdot 123 A_1 \oplus 123 A_2 \oplus 123 B_1 \oplus 123 B_2$$

Le diagramme de corrélation liant les représentations du groupe D_{2h} de la phase paraélectrique aux représentations du groupe C_{2v} de la phase ferroélectrique, quand le plan m_z est perdu au passage de la transition de phase est le suivant:

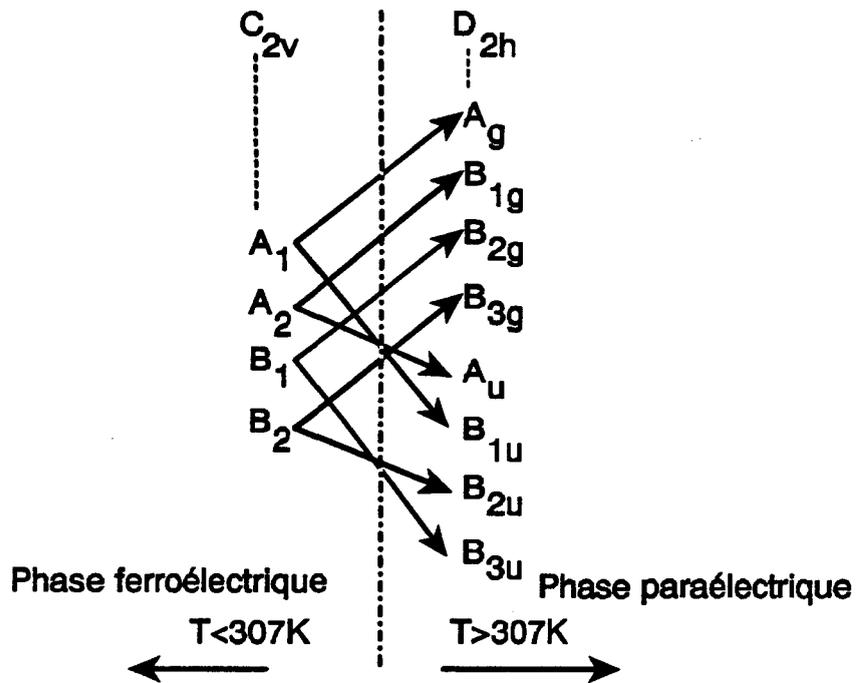


figure III-3-8

Pour cette phase ORT, nous pouvons également utiliser la méthode du site pour obtenir la correspondance entre les modes des unités indépendantes et les modes du cristal. La symétrie de site des ions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est dans cette phase C_1 (le centre d'inversion disparaît), ce qui donne les correspondances suivantes:

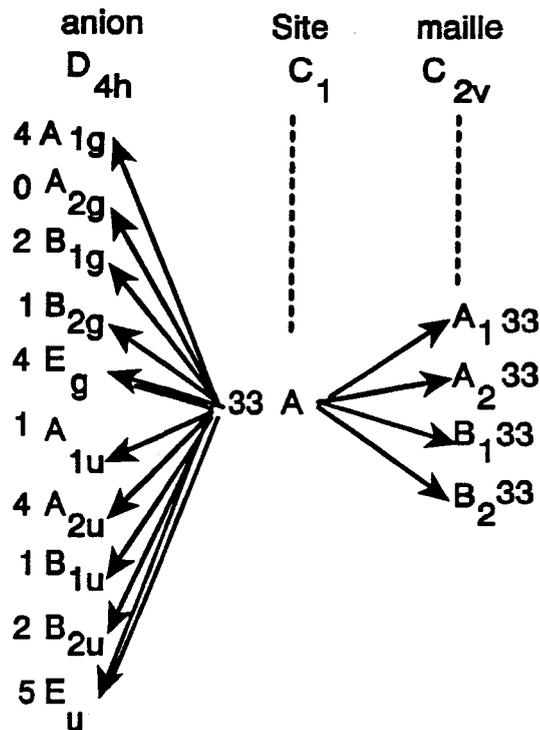


figure III-3-9

Soit 33 modes de vibration dans chacune des 4 représentations irréductibles du groupe C_{2v} .

La symétrie de site des cations $CH_3NH_3^+$ est également C_1 , nous pouvons utiliser le même schéma de correspondance que celui qui a été utilisé pour les anions. Pour chacun des 5 cations méthylammonium non-équivalents de la maille, nous avons 18 modes dans chacune des 4 représentations irréductibles du groupe C_{2v} .

Les modes appartenant aux 4 représentations du groupe C_{2v} sont actifs en spectroscopie Raman et les modes appartenant aux représentations irréductibles A_1 , B_1 , et B_2 sont actifs en spectroscopie infrarouge. Ceci implique que certains modes devraient apparaître dans les spectres de diffusion Raman et infrarouge au passage de la transition de phase ferroélectrique, c'est une conséquence de l'abaissement de la symétrie.

IV-3 Phase MLT

Dans cette phase de groupe C_2 , la maille élémentaire du cristal contient toujours 4 molécules, mais tous les cations méthylammoniums sont ordonnés. Le diagramme de corrélation entre les représentations irréductibles du groupe C_{2v} et celles du groupe C_2 est le suivant:

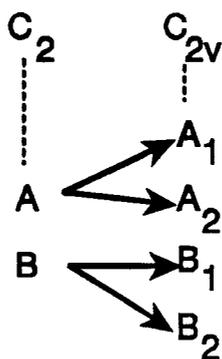


figure III-3-10

La décomposition des modes de vibration dans C_2 est donc la suivante:

$$\Gamma_{ac} \cdot \equiv \cdot A \oplus 2B$$

$$\Gamma_{trans} \cdot \equiv \cdot 35A \oplus 34B$$

$$\Gamma_{libr} \cdot \equiv \cdot 36A \oplus 36B$$

$$\Gamma_{int} \cdot \equiv \cdot 246A \oplus 246B$$

A l'aide du diagramme de corrélation entre les groupes C_{2v} et C_2 , on en déduit que la décomposition des modes internes des anions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ sera telle que,

$$\Gamma_{\text{intBi}_2\text{Cl}_{11}} \equiv \cdot 66A \oplus 66B$$

$$\Gamma_{\text{intCH}_3\text{NH}_3} \equiv \cdot 180A \oplus 180B$$

Tous les modes de la phase MLT sont à la fois actifs en spectroscopie Raman et infrarouge.

V Symétrie du tenseur de polarisabilité et configuration de diffusion

Pour les représentations irréductibles des groupes ponctuels C_{2v} et D_{2h} des phases ORT et OHT respectivement, les tenseurs de polarisabilité ont les formes suivantes:

$$A_1(z), A_g: \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{pmatrix}; A_2(z), B_{1g}: \begin{pmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$$B_1(x), B_{2g}: \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \end{pmatrix}; B_2(y), B_{3g}: \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \end{pmatrix}$$

Dans la phase MLT de groupe C_2 on a:

$$A(z): \begin{pmatrix} a & d & \cdot \\ d & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{pmatrix}; B(x,y): \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & f \\ e & f & \cdot \end{pmatrix}$$

Dans ce dernier cas, le tenseur est défini dans le système d'axes orthogonal $(\vec{a}^*, \vec{b}, \vec{c})$; l'axe \vec{c} étant l'axe monoclinique.

Pour caractériser une expérience dans une géométrie et un état de polarisation donnés, on utilise la notation de Porto qui se présente sous la forme suivante: $I(\text{P}_I\text{P}_F)F$. I indique la direction de propagation du faisceau incident, F la direction de propagation du faisceau diffusé, P_I et P_F donnent respectivement les directions de polarisation des faisceaux incident et diffusé.

La configuration de diffusion a été choisie par rapport à la maille cristalline qui est orthorhombique à température ambiante. Les axes cristallins ont été alignés avec les axes du repère du laboratoire:

- l'axe a a été aligné dans la direction du faisceau Laser
- l'axe b suivant le faisceau diffusé vers le spectromètre (géométrie de diffusion à angle droit)

Le plan (a,b) est donc le plan de diffusion et par conséquent l'axe c est perpendiculaire au plan de diffusion.

La polarisation du faisceau incident peut être choisie, soit Horizontale ou suivant l'axe b, soit Verticale ou suivant l'axe c. La polarisation du faisceau diffusé peut de même être choisie, soit Horizontale ou suivant l'axe a, soit Verticale ou suivant l'axe c. En utilisant les différentes possibilités de polarisation des faisceaux incident et diffusé, on peut observer les modes des différentes représentations irréductibles de façon indépendante.

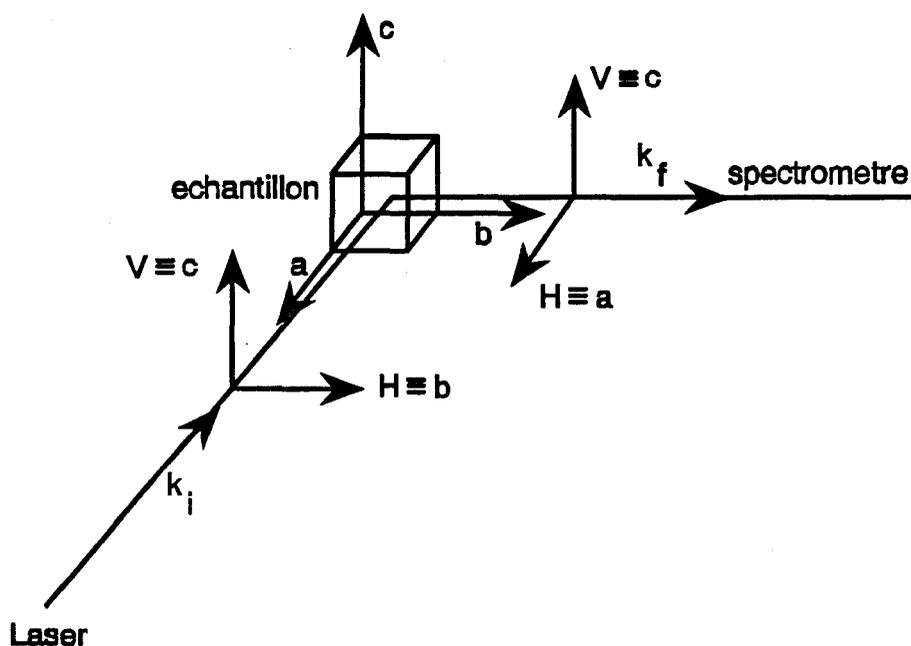


Figure III-3-11

A l'aide de la relation III-2-12, nous pouvons conclure que les configurations a(VV)b, a(VH)b, a(HV)b, a(HH)b mettent en évidence les modes des représentations A_1 , B_1 , B_2 , A_2 respectivement en phase ORT et A_g , B_{2g} , B_{3g} et B_{1g} en phase OHT. Dans la phase basse température, l'angle monoclinique apparaît entre les axes a et b, de telle sorte qu'il n'est plus possible d'aligner les axes du repère cristallin avec ceux du repère du laboratoire, dans le cadre

d'une géométrie de diffusion à 90° . Toutefois l'axe monoclinique étant l'axe polaire c , le plan (a,b) demeure le plan de diffusion. Les configurations $I(VV)F$ permettent donc de sélectionner les modes de la représentation A; les deux autres configurations, $I(VH)F$ et $I(HV)F$ permettent d'obtenir les modes de type B.

**quatrième partie:
modes de vibration interne**

I Vibrations internes du cation méthylammonium [1]

Les spectres Raman polarisés ont d'abord été enregistrés à 260 K (phase ORT) à 343K (phase OHT) et à 100 K (phase MLT) dans la région des fréquences de vibration interne de l'ion CH_3NH_3^+ (de 400 à 3500cm^{-1}), ainsi que pour le composé deutérié (CH_3ND_3^+) à la température ambiante. A chaque température nous avons enregistré quatre spectres, correspondant aux quatre polarisations, ce qui permet d'atteindre les 4 représentations irréductibles actives en spectroscopie Raman des phases OHT et ORT, et les 2 représentations irréductibles de la phase MLT. Pour ces quatre spectres, les mêmes raies sont apparues avec des variations de fréquence inférieures à 1cm^{-1} , c'est la raison pour laquelle nous nous sommes uniquement intéressés par la suite aux modes des représentations A_1 et A_g . Ceci montre aussi que l'effet de champ qui agit sur les modes internes est négligeable. Comme les modes de symétrie A_1 sont polaires, les spectres Raman à température ambiante furent également enregistrés en utilisant la méthode de rétro-diffusion, avec l'axe a vertical. L'éclatement LO-TO s'est avéré négligeable. Les figures III-4-1, III-4-2, III-4-3 et III-4-4 présentent les spectres Raman relatifs aux modes de vibration internes de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ respectivement à 343 K (phase OHT), 260 K (phase ORT), et 100K (phase MLT), et pour $(\text{CD}_3\text{NH}_3)^+$ à 295 K. Le tableau III-4-1 donne les fréquences mesurées correspondant à ces modes dans le cristal PMACB. Une tentative d'attribution de ces modes est donnée au tableau III-4-1 par rapport à la symétrie C_{3v} du cation à l'état libre [2]. Cette attribution a été réalisée en se fondant sur la comparaison entre divers résultats expérimentaux, et divers résultats de calcul réalisés en utilisant le modèle du champ de force de valence [3]. Le mode de torsion de la représentation A_2 du groupe C_{3v} qui se trouve aux environs de 400cm^{-1} n'a pas été mesuré.

Pour les différents cations métylammoniums non-équivalents, l'effet du champ cristallin conduit à des variations de fréquence différentes et à des levées de dégénérescences des modes de symétrie à l'état libre. Cependant, le nombre de composantes mesurées ne correspond jamais à la prédiction de la théorie des groupes. Il y a au moins deux raisons à ce désaccord: (i) l'effet du champ cristallin est trop faible sur certaines raies, plusieurs modes se superposent et ne peuvent être déconvolués (ceci a déjà été observé avec les modes des différentes représentations irréductibles qui ont pratiquement la même fréquence); (ii) l'intensité des modes

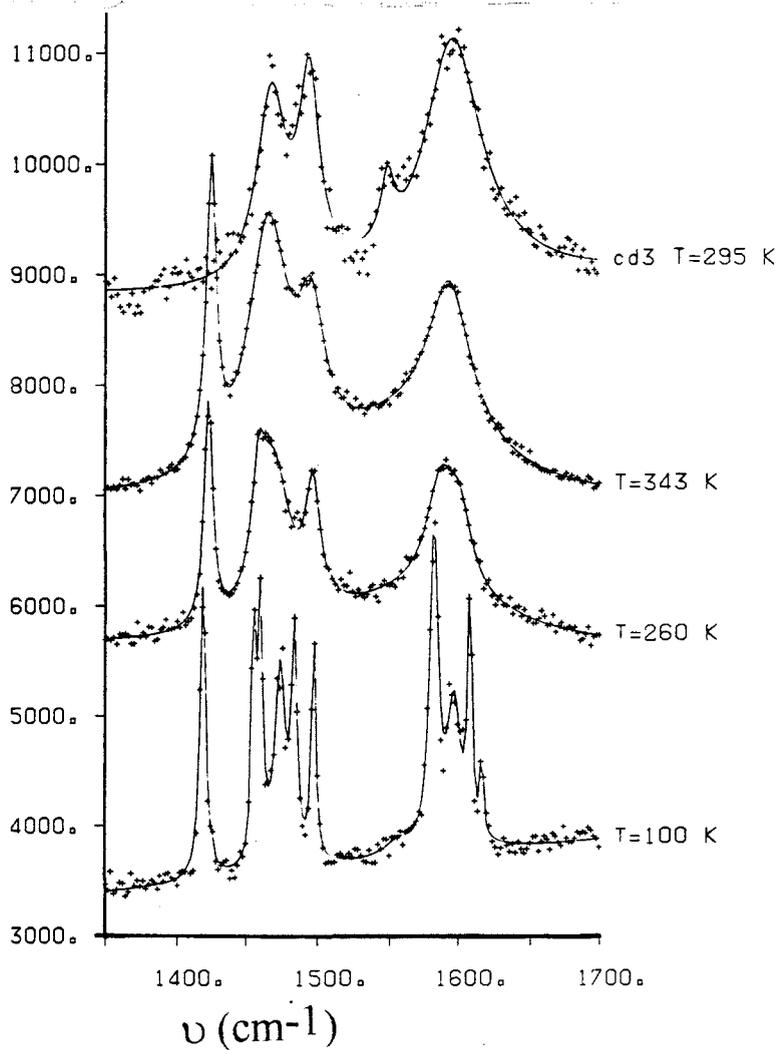
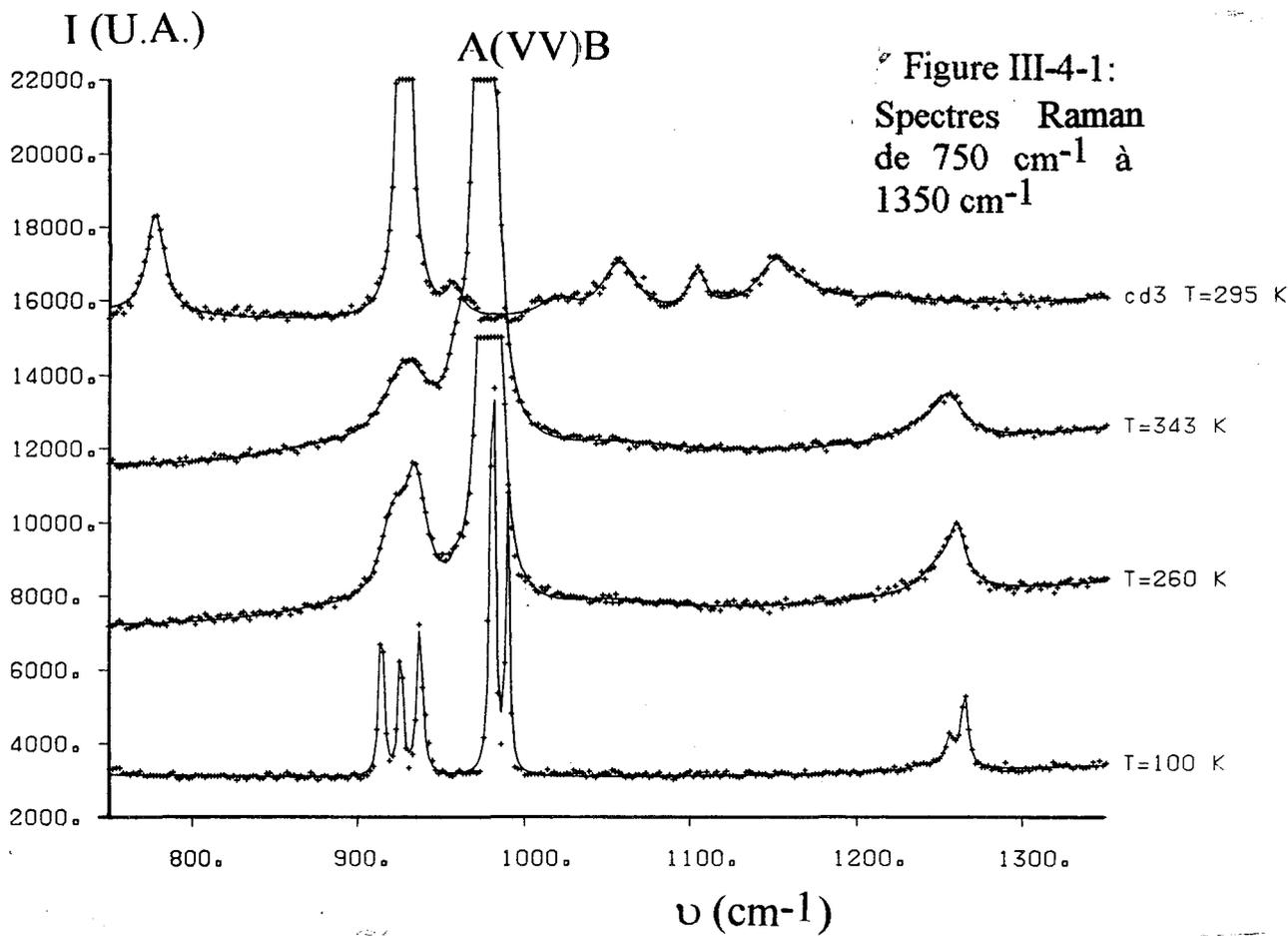


Figure III-4-2:
 Spectres Raman
 de 1350 cm^{-1} à
 1700 cm^{-1}

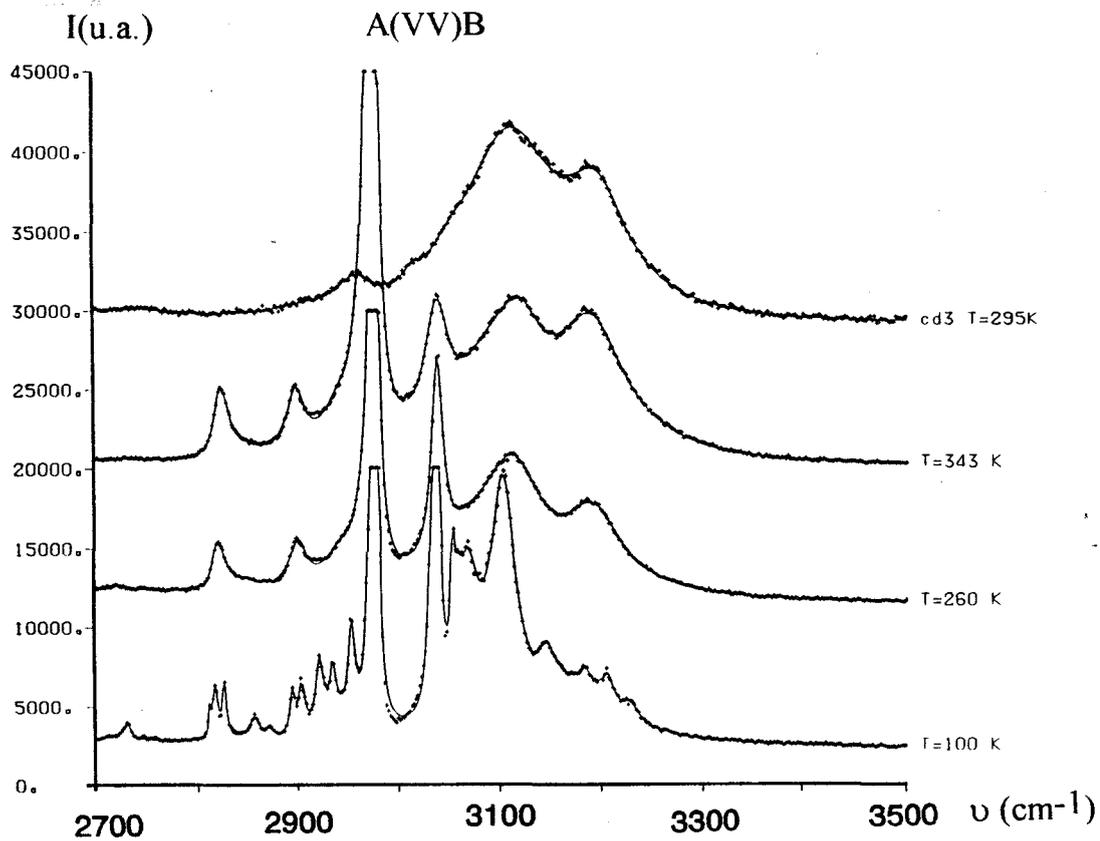


Figure III-4-3: Spectres Raman de 2700 cm⁻¹ à 3500 cm⁻¹

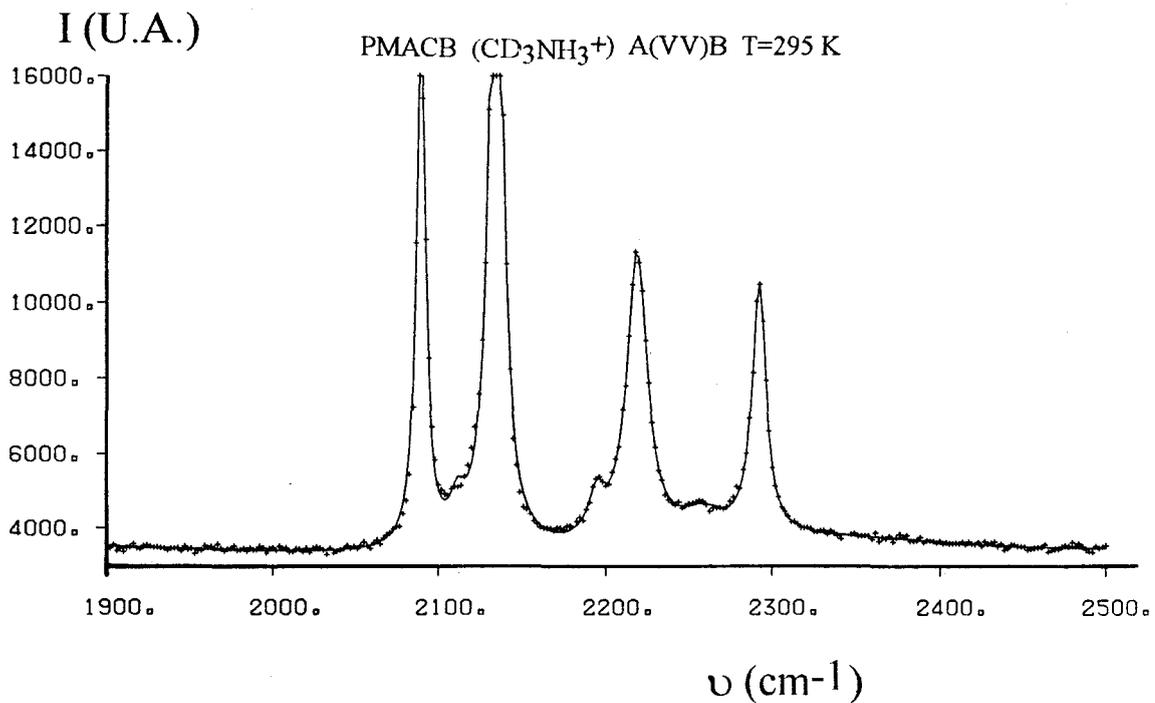


Figure III-4-4: Spectres Raman de 1900 cm⁻¹ à 2500 cm⁻¹ (composé deutérié)

est trop faible.

Le dernier argument est tout spécialement valable pour la phase ferroélectrique: un mode de symétrie A_1 peut être soit issu d'un mode de symétrie A_g actif en Raman, soit issu d'un mode de symétrie B_{1u} inactif en Raman. Il est fort probable que ce dernier, bien qu'actif, ait une intensité trop faible pour être observé. Nous verrons ultérieurement que très peu de modes apparaissent dès que la transition de phase ferroélectrique est franchie, et que la plupart des modes issus de B_{1u} ont une intensité très faible dans la phase ferroélectrique.

Une variation importante de fréquence apparaît uniquement pour les modes faisant intervenir le groupement NH_3 . C'est notamment le cas du mode d'allongement asymétrique (mode ν_7), pour lequel deux composantes apparaissent à 3112 et à 3192 cm^{-1} dans les phases ORT et OHT (ainsi que pour $(CD_3NH_3)^+$). Dans la phase MLT, six composantes apparaissent entre 3103 et 3230 cm^{-1} . Trois autres modes: le mode d'allongement symétrique de NH_3 (ν_1), les modes de déformation angulaire symétrique et asymétrique de NH_3 (modes ν_3 et ν_9 respectivement), présentent également un éclatement de 12 à 40 cm^{-1} entre leurs composantes. Cette éclatement important peut s'expliquer par l'existence de liaisons hydrogènes N-H--Cl dans PMACB pour certains groupements NH_3 uniquement (chapitre II et [4-5]). Ces valeurs sont comparables aux fréquences mesurées par spectroscopie Raman et infrarouge dans $(CH_3NH_3)_2CdCl_4$ [6] et $(NH_3CH_2)Cl$ [2]. Dans le premier composé, pour lequel tous les atomes d'hydrogène du groupement NH_3 sont impliqués dans des liaisons hydrogènes du type N-H--Cl, les fréquences des modes ν_7 , ν_1 , ν_9 et ν_3 sont observées à 3175, 3105, 1594, et 1496 cm^{-1} respectivement, et sont proches des fréquences les plus élevées de chaque mode de PMACB (3195, 3074, 1602 et 1497 cm^{-1} pour la phase ORT). Pour le second composé dans sa phase α , les liaisons hydrogènes sont très faibles, et les fréquences respectives des quatre modes en question sont 3086, 2980, 1556 et 1530 cm^{-1} . Elles sont comparables aux quatre fréquences mesurées les moins élevées de chaque mode de PMACB, mis à part pour ν_3 (3313, 1588, et 1480 cm^{-1} pour la phase ORT). Les quatre composantes additionnelles du mode d'allongement ν_7 observées en phase MLT correspondent probablement à l'apparition des nouvelles liaisons hydrogènes que l'on a pu mettre en évidence lors de la résolution de la structure de cette phase.

En revanche, dans le cas des modes mettant en jeu des déplacements d'atomes du groupement CH_3 (les modes ν_2 , ν_4 , ν_8 et ν_{10}), l'éclatement est beaucoup plus faible (de l'ordre de 5 cm^{-1}), et pour le mode ν_4 , une seule composante a été observée. Les valeurs des fréquences de ces modes pour le composé PMACB (hydrogéné) sont comparables à celles des composés $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{CdCl}_4$ et $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$. Pour le mode d'allongement de l'axe C-N (ν_5), il y a deux composantes avec un éclatement de l'ordre de 5 cm^{-1} . La fréquence de ces deux modes est en accord avec celles qui sont mesurées dans les autres composés.

Les deux modes de balancement ν_{11} et ν_{12} sont aussi divisés en deux composantes (trois composantes en phase MLT). D'après Sundius et Meinander [3] ces modes sont fortement couplés, et un éclatement de l'ordre de 10 cm^{-1} est dû à l'existence ou non de liaisons hydrogène pour le groupement $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$.

L'effet isotopique sur les positions des raies de vibration du composé partiellement deutérié $(\text{CD}_3\text{NH}_3)^+$ est facilement décelable, et a facilité l'attribution des modes de vibration du cation méthylammonium. Dans le cas de modes mettant en jeu les déplacements d'atomes du groupement NH_3 , les fréquences du composé deutérié et du composé hydrogéné sont comparables. En revanche, pour les modes mettant en jeu les atomes du groupement CH_3 (ou CD_3), les rapports de fréquence (ν_D/ν_H) entre les modes correspondants des deux composés sont 0.712, 0.775, 0.754 et 0.725 pour les modes ν_2 , ν_4 , ν_8 et ν_{10} respectivement. Ces

rapports sont proches de la valeur théorique $\sqrt{\frac{\mu_H}{\mu_D}} = \sqrt{\frac{7}{13}} = 0.734$ (μ_D et μ_H sont respectivement les masses réduites (C, H) et (C,D)). Le rapport de fréquence du mode d'allongement symétrique C-N (ν_5) est de 0.950, alors que la valeur théorique est

$\sqrt{\frac{\mu_{\text{CH}_3}}{\mu_{\text{CD}_3}}} = 0.955$ (μ_{CH_3} est la masse réduite de CH_3 et NH_3 , et μ_{CD_3} est la masse réduite de CD_3 et NH_3).

Nous avons d'autre part observé beaucoup de raies relatives à la diffusion Raman du second ordre entre 2700 et 3000 cm^{-1} . Il y a également de la diffusion Raman du second ordre

pour le composé deutérié entre 2000 et 2300 cm^{-1} . Le tableau III-4-2 propose une attribution de tous ces modes observés.

Le point le plus intéressant relatif à la diffusion Raman du second ordre concerne l'harmonique des deux modes de déformation angulaire de CH_3 ($2\nu_4$ et $2\nu_{10}$). Comme c'est le cas pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ [2], il existe une résonance de Fermi entre ces 2 modes et le mode fondamental ν_2 . Par conséquent les intensités de ces raies du second ordre sont importantes et leurs fréquences subissent un glissement. La situation concernant la diffusion Raman du second ordre de PMACB n'est pas aussi simple que celle de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, à cause de l'éclatement des modes ν_2 et ν_{10} en deux composantes. En appelant ν_i et $(2\nu_i)$ les fréquences mesurées pour le mode fondamental et pour l'harmonique ($i=4$ ou 10), on compare au tableau III-4-2-a, l'écart $(2.\nu_i - (2\nu_i))$ qui caractérise le glissement de fréquence dû à la résonance de Fermi à la différence $(\nu_2 - (2\nu_i))$. La correspondance entre ν_2 et $(2\nu_4)$ a été faite en faisant correspondre les composantes de plus haute fréquence de chaque mode ainsi que les composantes de plus basse fréquence. Avec cette procédure, les valeurs des deux différences $(\nu_2 - (2\nu_4))$ sont pratiquement égales, compte tenu des erreurs expérimentales. En phase MLT, il y a deux composantes pour ν_{10} et pour $(2\nu_{10})$, on trouve les mêmes écarts $(2.\nu_{10} - (2\nu_{10}))$, et les mêmes différences $(\nu_2 - (2\nu_{10}))$, en faisant correspondre les fréquences les plus basses et les fréquences les plus élevées.

Les résultats expérimentaux observés pour PMACB concernant ce problème sont comparables aux résultats relatifs à d'autres composés contenant également des cations méthylammonium [2]. Les mêmes conclusions peuvent être tirées. On s'aperçoit au tableau III-4-2-a qu'il existe une corrélation entre la différence $(\nu_2 - (2\nu_i))$ et l'écart $(2.\nu_i - (2\nu_i))$, en particulier, pour CD_3NH_3^+ , les différences $(\nu_2 - (2\nu_4))$ et l'écart $(2.\nu_4 - (2\nu_4))$ sont toutes deux négatives.

Le tableau III-4-2-b présente les autres modes du second ordre avec une tentative d'attribution.

Tableau III-4-1: Fréquences Raman (en cm^{-1}) des modes de vibration interne du cation méthylammonium (CH_3NH_3^+) dans trois phases, et (CDNH_3^+) à température ambiante.

CH_3NH_3^+			CD_3NH_3^+	attribution
phase MLT T=100 K	phase ORT T=260 K	phase OHT T=343 K	phase ORT T=295 K	
3230.0	—	—	—	ν_7 allongement asymétrique NH_3
3207.0	—	—	—	
3184.0	—	—	—	
3179.0	3192.0	3191.0	3198.0	
3146.0	—	—	—	
3103.0	3112.7	3118.3	3110.0	
3070.1	3074.0	3087.0	3054.0	ν_1 allongement symétrique NH_3
—	—	—	3016.0	
3040.1	3040.3	3040.0	2292.0	ν_8 allongement asymétrique CH_3
3034.4	—	—	—	
2979.1	2978.6	2978.5	—	ν_2 allongement symétrique CH_3
2974.5	2974.1	2972.0	2134.0	
1608.6	1602.0	—	—	ν_9 déformation angulaire asymétrique NH_3
1597.4	—	—	—	
1582.9	1588.2	1593.8	1596.0	
1497.4	1496.8	1495.1	1494.0	ν_3 déformation angulaire symétrique NH_3
1483.9	—	—	—	
1474.2	1479.7	1465.0	1467.0	
1459.1	—	—	—	ν_{10} déformation angulaire asymétrique CH_3
1455.1	1459.0	—	1058.0	
1418.5	1422.4	1424.0	1104.0	ν_4 déformation angulaire symétrique CH_3
1265.4	1260.5	1254.8	1158.0	ν_{11} balancement
1256.4	1250.0	1236.0	1151.0	
1240.0	—	—	—	
989.8	982.8	979.3	—	ν_5 allongement C-N
981.1	977.1	975.6	929.0	
938.6	936.6	—	—	ν_{12} balancement
926.8	—	—	—	
914.9	922.3	930.3	777.0	

Tableau III-4-2: Effet Raman du second ordre dans la zone de fréquence des modes internes de vibration du cation méthylammonium; (a) déformation angulaire symétrique

ν_4 et déformation angulaire asymétrique ν_{10} ; (b) autres harmoniques.

	CH ₃ NH ₃ ⁺			CD ₃ NH ₃ ⁺	attribution
	phase MLT T=100 K	phase ORT T=260 K	phase OHT T=343 K	phase ORT T=295 K	
a	2974.5 2979.1	2974.1 2978.6	2972. 2978.5	2134.0	ν_2
	1418.5	1422.4	1424.0	1104.0	ν_4
	2818.0 2827.5	2820.1 2826.8	2822.7 2829.6	2219.0.	(2. ν_4)
	156.5 151.6	154.0 151.8	149.3 148.9	-85.0	$\nu_2 - (2\nu_4)$
	19.5 9.5	24.7 18.0	25.3 18.4	-11.0	2. $\nu_4 - (2\nu_4)$
	1455.1 1459.9	1459.0	—	1058.0	ν_{10}
	2895.6 2904.8	2901.7	2899.9	2089.9	(2. ν_{10})
	14.6 15.0	16.3	—	27.0	2. $\nu_{10} - (2\nu_{10})$
	78.9 74.3	72.4 76.9	72.1 78.4	45.0	$\nu_2 - (2\nu_{10})$
	b	2953.0	2966.0	2960.0	2957.0
2922.0		2943.0	2941.0	—	$\nu_3 + \nu_{10}$
2873.0 2858.0		— 2848.0	— 2848.0	— —	$\nu_9 + \nu_{11}$
2732.0		2726.0	276.0	2194.0	$\nu_{10} + \nu_{11}$
—		—	—	2258.0	$\nu_4 + \nu_{11}$

II Dépendance en température de la fréquence des modes internes de vibration du cation méthylammonium au voisinage de la transition ferroélectrique

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre concernant la détermination des structures de PMACB, certains cations sont désordonnés en phase OHT et ORT, et sont ordonnés en phase MLT. La caractérisation de ce désordre constitue l'objet de l'un des paragraphes du chapitre II. Nous allons montrer ici comment l'évolution de ce désordre en fonction de la température influe sur l'évolution des fréquences des modes internes de vibration du cation méthylammonium.

Les fréquences des modes internes de CH_3NH_3^+ du composé hydrogéné ont été mesurées dans la région de température allant de 100 K à 360 K. Les fréquences de la plupart de ces modes sont, d'une part fortement dépendantes de la température, et d'autre part présentent des changements de régime aux températures d'évolution structurale 307 K et 170 K. Les deux composantes du mode de vibration ν_5 en est la plus belle illustration, la figure III-4-23 montre les changements de régime près de 307 K et 170 K. La modification structurale survenant à basse température ne présentant pas de caractère critique, nous avons essayé de modéliser la région des spectres relative à la transition de phase ferroélectrique, qui est, pour l'instant, la seule transition de phase dont le mécanisme est bien compris. Trois régimes différents ont été observés pour les modes de vibration interne du cation CH_3NH_3^+ en fonction de la température (voir figures de III-4-5 à 12):

- Les modes ν_1 , ν_7 , ν_9 et ν_{12} , correspondant à des mouvements du groupement NH_3 , diminuent en fréquence aux abords de la transition, quand on passe de la phase para à la phase ferroélectrique.
- Les modes ν_2 , ν_3 , ν_5 et ν_{11} augmentent en fréquence dans les mêmes conditions.
- Le mode ν_4 n'est pas affecté par la transition de phase.

Pour interpréter les changements de régime des modes de vibration au passage d'une transition de phase, plusieurs formalismes ont été développés depuis une quinzaine d'années[7-8]. Dans le cas d'une transition de phase de type ordre-désordre, l'évolution des fréquences en fonction de la température a été interprétée avec succès par la théorie du couplage entre les

pseudo-spins et les phonons. Cette théorie fut utilisée par Matsushita pour interpréter la dynamique des composés modèles NH_4Cl et NH_4Br [9], puis par Schaack et Winterfeldt pour les composés de la famille de TGS [10-11], et très récemment par Bajpai [12] pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Le bon accord entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques a démontré l'efficacité de ce formalisme.

Pour ce modèle, un pseudo-spin $S(\vec{r}_j)$ est introduit pour prendre en considération le désordre des cations méthylammoniums (\vec{r}_j indique la position du site du cation dans le cristal), $S(\vec{r}_j) = 1$ pour l'une des deux positions d'équilibre du cation, et $S(\vec{r}_j) = -1$ pour l'autre. Le Hamiltonien du système peut être écrit sous forme d'une somme de trois termes:

$$H = H_L + H_S + H_{S,L} \quad (\text{III-4-1}).$$

Le premier terme H_L concerne les modes de vibration du cristal, dans le cadre de l'approximation harmonique, il peut être exprimé comme suit:

$$H_L = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} Q^\circ(\vec{q}) \cdot Q^{\circ*}(\vec{q}) + \omega^2(\vec{q}) Q(\vec{q}) \cdot Q^*(\vec{q}) \quad (\text{III-4-2}).$$

où le terme $Q(\vec{q})$ est la coordonnée normale du phonon considéré caractérisé par la fréquence $\omega(\vec{q})$, $Q^\circ(\vec{q})$ est sa dérivée par rapport au temps. Le second terme H_S est l'énergie d'interaction entre les pseudo-spins. En utilisant le modèle de Ising nous pouvons écrire:

$$H_S = -\frac{1}{2} \sum_{j,k} J_{jk} S(\vec{r}_j) S(\vec{r}_k) = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} J(\vec{q}) S(\vec{q}) S^*(\vec{q}) \quad (\text{III-4-3}),$$

où le terme J_{jk} est l'énergie d'interaction entre deux pseudo-spins localisés dans le cristal par les vecteurs \vec{r}_j et \vec{r}_k . $J(\vec{q})$ et $S(\vec{q})$ sont respectivement les transformées de Fourier de J_{jk} et de $S(\vec{r}_j)$. Le troisième terme du Hamiltonien, $H_{S,L}$, prend en compte le couplage entre les pseudo-spins et les phonons. Cette expression peut être développée suivant les puissances des pseudo-spins et des coordonnées normales des phonons:

$$H_{S,L} = H_{S,L}^{(1)} + H_{S,L}^{(2)} + H_{S,L}^{(3)} \quad (\text{III-4-4})$$

$$\text{avec, } H_{S,L}^{(1)} = \sum_{\vec{q}} V(\vec{q}) Q(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (\text{III-4-5}),$$

$$H_{S,L}^{(2)} = \sum_{\bar{q}, \bar{q}'} V(\bar{q}, \bar{q}') Q(\bar{q}) Q^*(\bar{q} + \bar{q}') S(\bar{q}') \quad (\text{III-4-6}),$$

$$H_{S,L}^{(3)} = \sum_{\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}''} V(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') Q(\bar{q}) Q^*(\bar{q} + \bar{q}' + \bar{q}'') \sum_{\bar{R}} [S(\bar{r}_j) S(\bar{r}_k)] e^{i(\bar{q}' - \bar{q}'') \bar{R}} \quad (\text{III-4-7}),$$

où $V(\bar{q})$, $V(\bar{q}, \bar{q}')$ et $V(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'')$ sont des constantes de couplage et $\bar{R} = \bar{r}_j - \bar{r}_k$. Les termes $H_S + H_{S,L}^{(1)}$ ne provoquent pas de déplacement des fréquences des phonons optiques.

Le Hamiltonien peut être réécrit en éliminant ces deux termes, ce qui modifie les coordonnées normales, mais pas les fréquences [13]. En utilisant la théorie des perturbations au premier ordre, $H_{S,L}^{(2)}$ peut être écrit de la façon suivante:

$$H_{S,L}^{(2)} = \sum_{\bar{q}} V(\bar{q}, \bar{0}) Q(\bar{q}) Q^*(\bar{q}) S(\bar{0}) \quad (\text{III-4-8}).$$

Dans l'approximation du champ moyen, le terme $S(\bar{0})$ peut être remplacé par sa moyenne thermique $\langle S(\bar{0}) \rangle = \eta(T) \propto P_S(T)$, où η est le paramètre d'ordre et $P_S(T)$ est la polarisation spontanée du cristal. Le terme $H_{S,L}^{(3)}$ peut être évalué de la même façon que $H_{S,L}^{(2)}$ en remplaçant la contribution des pseudo-spins par leur moyenne thermique $\langle S(\bar{r}_j) S(\bar{r}_k) \rangle$ avec $\bar{q}' = \bar{q}'' = \bar{0}$. Avec ces hypothèses, on obtient:

$$H_{S,L}^{(3)} = \sum_{\bar{q}} V(\bar{q}, \bar{0}, \bar{0}) Q(\bar{q}) Q^*(\bar{q}) \sum_{\bar{R}} \langle S(\bar{r}_j) S(\bar{r}_k) \rangle \quad (\text{III 4-9}).$$

Le terme $\langle S(\bar{r}_j) S(\bar{r}_k) \rangle$ prend en considération les corrélations entre les pseudo-spins localisés en \bar{r}_j et en \bar{r}_k (la sommation sur \bar{R} peut se limiter aux pseudo-spins premiers voisins désordonnés). Dans la phase paraélectrique, il a été montré que ce terme a une dépendance en température telle que [11]:

$$\langle S(\bar{r}_j) S(\bar{r}_k) \rangle \propto (T - T_{C1})^{-2\nu} \quad (\text{III-4-10}),$$

mais dans le cas des modes de vibration interne de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$, les données expérimentales montrent que la contribution de ce terme, qui est une correction au second ordre du Hamiltonien relatif à l'approximation harmonique, contribue très faiblement aux valeurs des fréquences et sera par conséquent négligé par la suite. Dans la phase ferroélectrique, deux cas extrêmes peuvent être considérés:

(i) il n'y a pas de corrélation entre les pseudo-spins, d'où:

$$\langle S(\vec{r}_j)S(\vec{r}_k) \rangle = \langle S(\vec{r}_j) \rangle \langle S(\vec{r}_k) \rangle = \langle S(\vec{0}) \rangle^2 = \eta^2 \quad (\text{III-4-11}).$$

(ii) tous les pseudo-spins sont complètement ordonnés, et dans ce cas:

$$\langle S(\vec{r}_j)S(\vec{r}_k) \rangle = 1 \quad (\text{III-4-12}).$$

Les cas intermédiaires sont très difficiles à étudier, car le potentiel d'interaction entre deux pseudo-spins désordonnés n'est pas connu. Pour simplifier le problème, nous avons supposé que le terme $\langle S(\vec{r}_j)S(\vec{r}_k) \rangle$ révèle un comportement critique aux abords de T_C , et pour cela nous avons introduit un exposant critique:

$$\sum_{\vec{R}} \langle S(\vec{r}_j)S(\vec{r}_k) \rangle \propto (T_{C1} - T)^\alpha \quad (\text{III-4-13}).$$

L'interaction pseudo-spin phonon a pour effet de renormaliser le carré de la fréquence du phonon:

$$\begin{aligned} \omega_{ph}^2(\vec{q}, T) &= \omega^2(\vec{q}) + 2V(\vec{q}, \vec{0})\eta(T) + 2V(\vec{q}, \vec{0}, \vec{0}) \sum_{\vec{R}} \langle S(\vec{r}_j)S(\vec{r}_k) \rangle \\ &= \omega^2(\vec{q}) + 2V(\vec{q}, \vec{0})P_S(T) + 2V_0(\vec{q})(T_C - T)^\alpha \end{aligned} \quad (\text{III-4-14})$$

La polarisation spontanée de 90 K à 307 K (température de la transition de phase ferroélectrique), a été présentée au chapitre I, et près de la transition de phase ferroélectrique, sa dépendance en température peut s'approximer selon la loi en puissance:

$$P_S = (T_C - T)^\beta \quad (\text{III-4-15})$$

avec l'exposant critique $\beta=0.5$ (jusqu'à 20K au dessous de T_{C1}), en accord avec l'approximation du champ moyen. En tenant compte des équations (III-4-14) et (III-4-15), les fréquences $\omega_i(T)$ ont été ajustées sur le domaine de température qui s'étale de 280K à 360K, en utilisant les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} \omega_i^2(T) &= \omega_{0,i}^2 - a_i T + b_i (T_C - T)^{\beta_i} & \text{pour } T < T_{C1} \\ \omega_i^2(T) &= \omega_{0,i}^2 - a_i T & \text{pour } T > T_{C1} \end{aligned} \quad (\text{III-4-16})$$

où $\omega_{0,i}$, a_i , b_i et β_i sont des paramètres ajustables. Le terme $-a_i T$ prend en compte l'anharmonicité classique; pour les modes internes la pente a_i est généralement petite ou même négligeable. Une seule contribution de couplage pseudo-spin phonon est introduite dans

l'équation (III-4-16): la dépendance en température est supposée être soit linéaire en fonction des coordonnées des pseudo-spins ($\beta_i=0.5$) ce qui correspond au terme $H_{S,L}^{(2)}$ du Hamiltonien, soit quadratique et dans ce cas β_i est compris entre 0 et 1 ce qui correspond au terme $H_{S,L}^{(3)}$ du Hamiltonien. En fait, on ajuste l'exposant critique sur les fréquences expérimentales et selon la valeur obtenue, on peut juger de la contribution relative apportée par les termes $H_{S,L}^{(2)}$ et $H_{S,L}^{(3)}$ du Hamiltonien.

Le tableau III-4-3 donne les valeurs des exposants critiques et des pentes calculées à partir des données expérimentales. Les figures III-4-5 à III-4-12 présentent les points expérimentaux et les fréquences calculées. Les points compris entre 200K et 280K ont été exclus de l'ajustement, puisque la relation donnant la polarisation spontanée en fonction de la température n'est valable qu'au voisinage de la transition de phase. Nous pouvons remarquer que les fréquences expérimentales ne sont bien souvent connues qu'avec une erreur expérimentale de l'ordre de 1 cm^{-1} .

Deux types de comportement peuvent être dégagés de ces calculs. Le premier concerne les modes ν_1 , ν_7 , ν_9 et ν_{12} . Dans ce cas le coefficient b_i a une valeur négative et l'exposant critique β est proche de 0.5: la moyenne des β_i pour ces quatre modes est 0.46 ± 0.06 . Le comportement thermique de ces modes est gouverné par le couplage linéaire pseudo-spins avec les phonons. Le second cas concerne les modes ν_2 , ν_3 , ν_5 , et ν_{11} , pour lesquels $\beta_i > 0.5$ (la moyenne est ici de 0.70 ± 0.08) et le coefficient b_i est positif. Pour ces modes nous avons un couplage pseudo-spin phonon quadratique.

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante. Le couplage linéaire entre les phonons et les pseudo-spins est le résultat d'interactions entre un cation $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ désordonné et l'anion $(\text{Bi}_2\text{Cl}_{11})^{5-}$ premier voisin. Ce processus intervient pour les deux modes d'allongement et les modes de déformation angulaire asymétrique et de balancement du groupement NH_3 . Dans ce cas, l'interaction à courte portée (en particulier la liaison hydrogène entre ces deux ions) est dominante et elle est l'objet d'importants changements lorsque le cation se réoriente. Le couplage quadratique des pseudo-spins avec les phonons est dû aux interactions entre deux cations $(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ désordonnés. Il est observé pour les modes

d'allongement symétrique de CH_3 , de déformation angulaire de NH_3 , d'allongement symétrique de C-N, et de balancement de CH_3 . Les forces coulombiennes à longue portée sont certainement responsables de cette interaction entre deux cations désordonnés qui sont relativement éloignés (ils sont généralement séparés d'une distance supérieure à 10\AA). La valeur de l'exposant critique $\beta=0.70$, indique qu'il existe une forte corrélation entre les cations premiers voisins

Tableau III-4-3: Paramètres de l'ajustement des fréquences expérimentales du cation

CH_3NH_3^+					
Mode	$\omega_{0,i}$	a_i	b_i	β_i	
ν_1	3084.5	-65.0	-15615.0	0.46 ± 0.23	figure III-4-5
ν_2	2968.5	-78.4	1568.0	0.58 ± 0.18	figure III-4-6
ν_3	1459.6	-44.8	1125.0	0.76 ± 0.11	figure III-4-7
ν_5^*	975.2	-0.2	179.0	0.81 ± 0.09	figure III-4-8
	982.1	17.2	287.0		figure III-4-8
ν_7	3104.7	-260.3	-4615.0	0.41 ± 0.32	figure III-4-9
ν_9	1598.1	37.3	-2822.0	0.60 ± 0.14	figure III-4-10
ν_{11}	1269.1	106.7	441.0	0.67 ± 0.12	figure III-4-11
ν_{12}	932.0	9.6	-3872.0	0.45 ± 0.06	figure III-4-12

* les deux composantes de ν_5 ont été ajustées avec le même exposant critique.

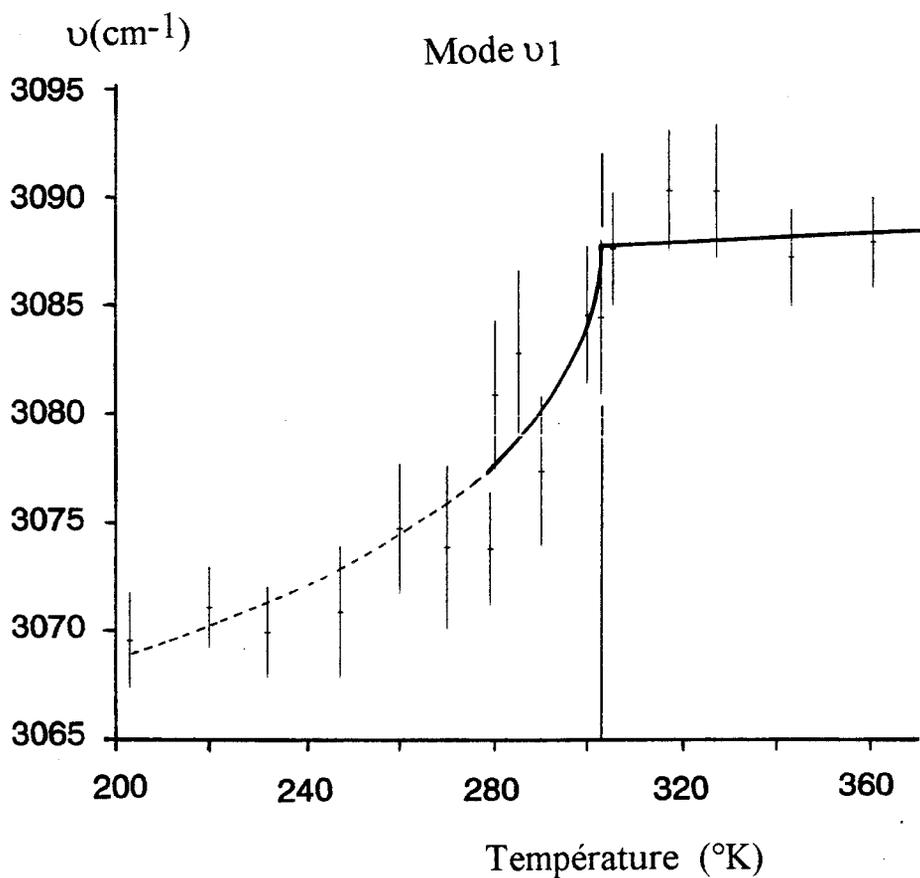


Figure III-4-5: Mode ν_1

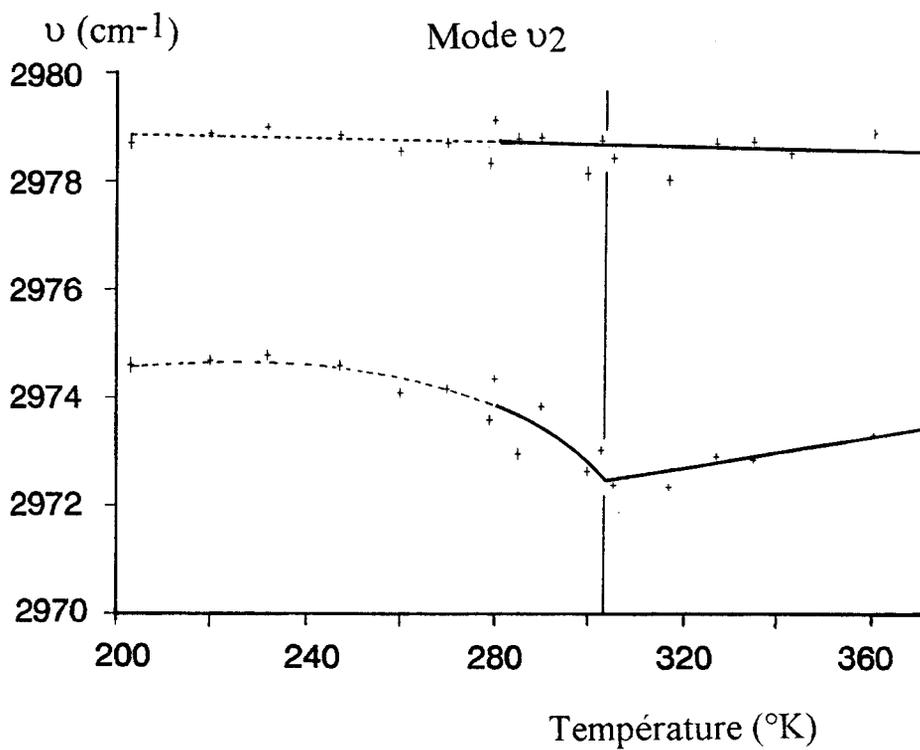


Figure III-4-6: Mode ν_2

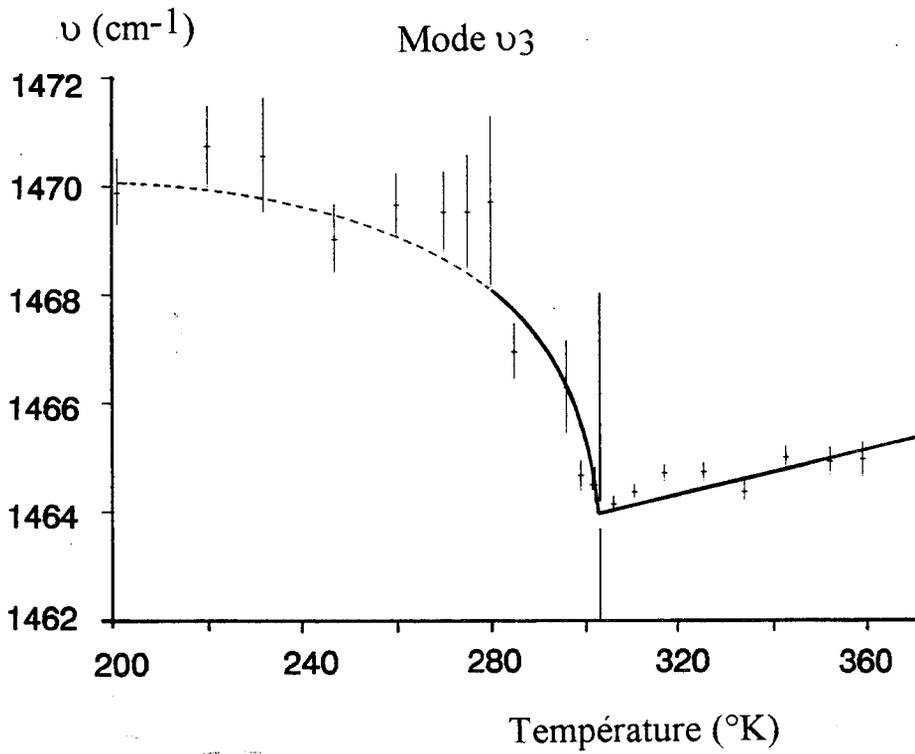


Figure III-4-7: Mode ν_3

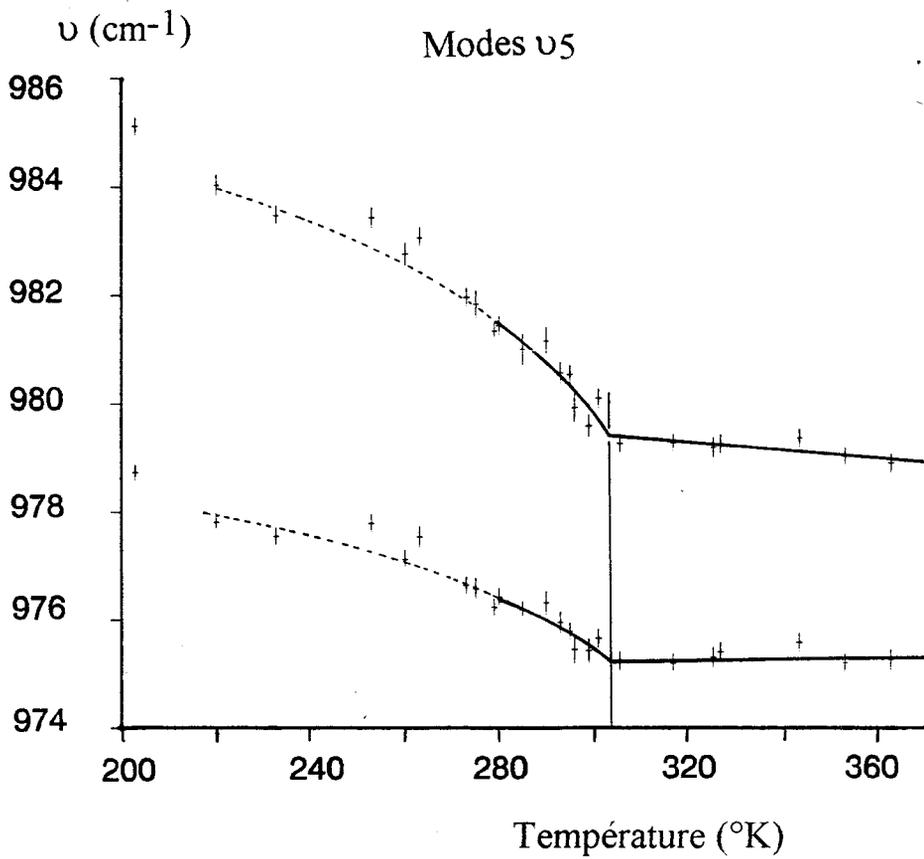


Figure III-4-8: Mode ν_5

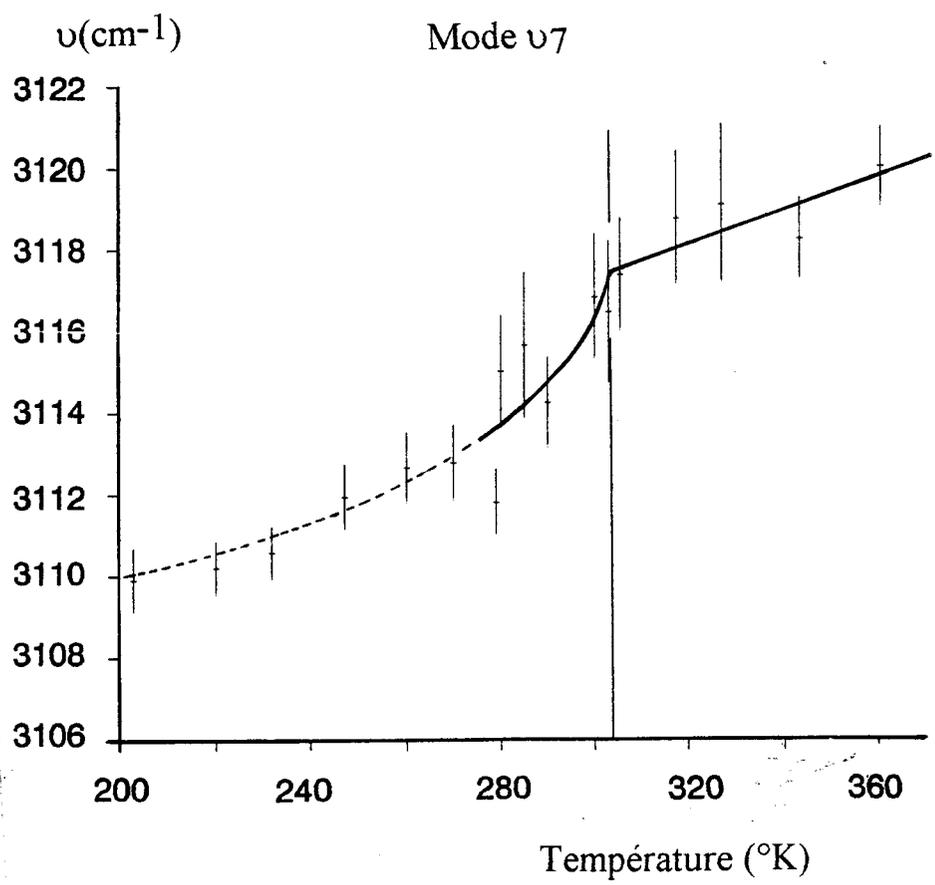


Figure III-4-9: Mode ν_7

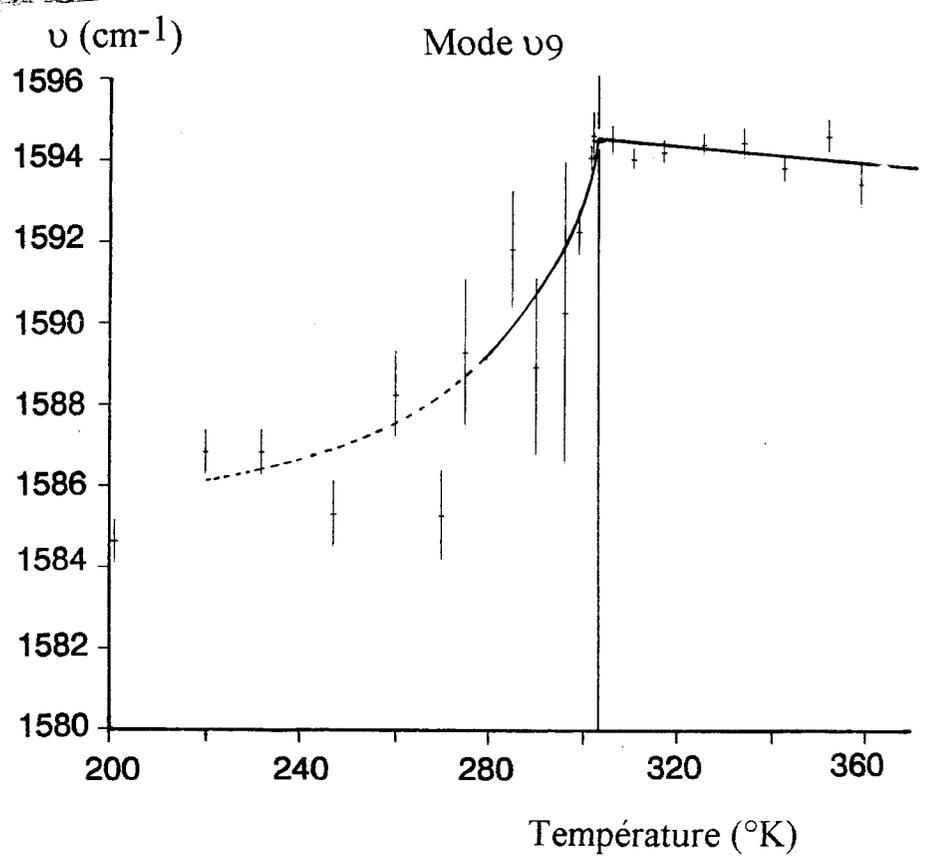


Figure III-4-10: Mode ν_9

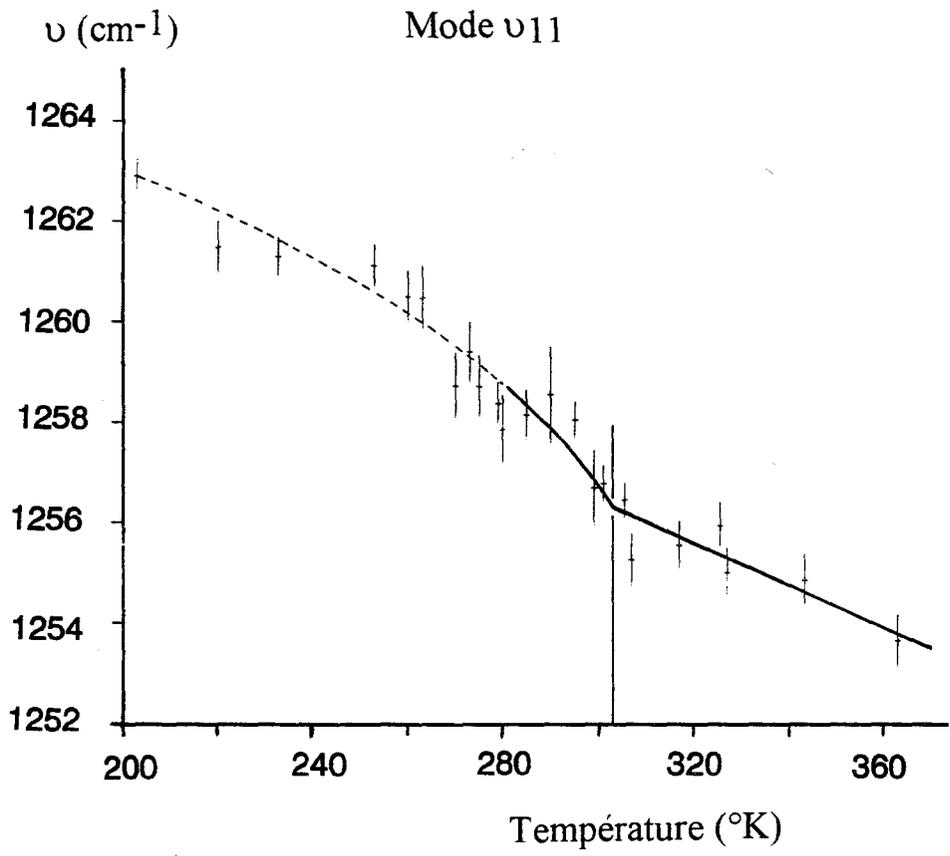


Figure III-4-11: Mode ν_{11}

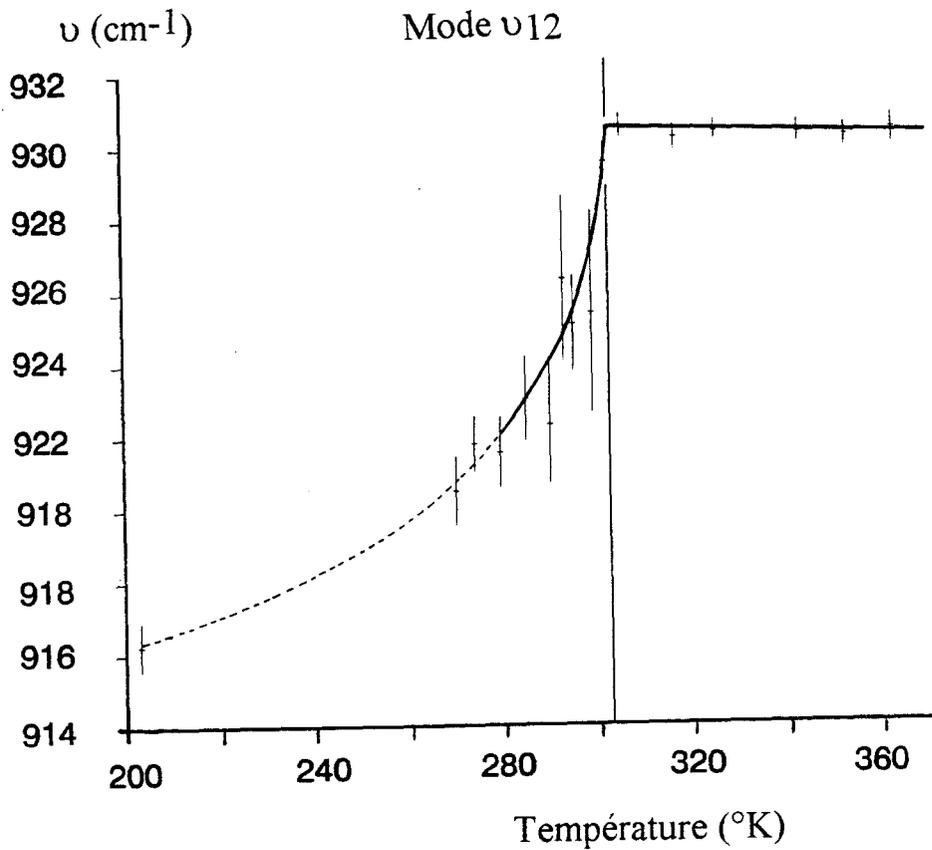


Figure III-4-12: Mode ν_{12}

III Dépendance en température des largeurs de raie des modes internes de vibration du cation méthylammonium

III-1 Théorie

Schaack et Winterfeldt [11] ont également étudié les conséquences du couplage entre les pseudo-spins et les phonons sur le facteur d'amortissement Γ_{sp} . Quand on se place au centre de la zone de Brillouin, l'expression du facteur d'amortissement est supposée être une conséquence de la fluctuation d'énergie du mode de vibration en question [11-12-14] (instabilité de centre de zone):

$$\Gamma_{sp}^2 \propto \left\langle \left(W_{ph} - \langle W_{ph} \rangle \right)^2 \right\rangle \quad (\text{III-4-17}).$$

Le facteur d'amortissement, conséquence du fait que le phonon à un temps de vie limité, se traduit par une dispersion de fréquences autour de la fréquence moyenne du mode en question:

$$\Gamma_{sp}^2 \propto \left\langle \left(\omega_{ph} - \langle \omega_{ph} \rangle \right)^2 \right\rangle \quad (\text{III-4-18}).$$

Ce qui est équivalent à remplacer l'énergie du phonon W_{ph} par $\hbar\omega_{ph}$ dans l'expression du facteur d'amortissement (III-4-17). Dans le cadre de la théorie du couplage linéaire entre les pseudo-spins et les phonons, on admet que le terme correctif apporté par la perturbation est petit devant le terme non perturbé, il est alors possible d'effectuer un développement limité de l'expression (III-4-14):

$$\omega_{ph} \approx \omega_0 + \frac{V}{\omega_0} P_S(T) \quad \langle \omega_{ph} \rangle \approx \omega_0 + \frac{V}{\omega_0} \langle P_S(T) \rangle \quad (\text{III-4-19}),$$

où P_S est la polarisation spontanée du cristal. Remplaçons l'expression de la fréquence (III-4-19) dans celle du coefficient d'amortissement (III-4-18):

$$\Gamma_{sp}^2 \propto \left(\langle P_S^2 \rangle - \langle P_S \rangle^2 \right) \quad (\text{III-4-20}).$$

La largeur de raie du mode considéré est donc proportionnelle à la dispersion de la valeur de la polarisation spontanée. En utilisant une méthode de mécanique statistique [15], la largeur de raie est:

$$\Gamma_{sp}^2 \propto \text{Var}(P_S) = \frac{kT\chi(\bar{q} = \bar{0})}{V} \quad (\text{III-4-21}),$$

où V est le volume de l'échantillon, χ est la susceptibilité diélectrique et k la constante de Boltzman. Avec la loi de Curie-Weiss pour la dépendance de la susceptibilité en fonction de la température, on trouve:

$$\Gamma_{sp} \propto \left(\frac{T}{T_C - T} \right)^{0.5} \quad (\text{III-4-22}).$$

III-2 Résultats expérimentaux et discussion

L'anharmonicité, en plus du facteur d'amortissement étudié ci-dessus, est une autre cause qui conduit à l'élargissement des raies. En se limitant à un couplage linéaire entre les pseudo-spins et les phonons, la largeur de raie en fonction de la température peut s'exprimer par la relation:

$$\Gamma_i = \Gamma_{0i} + a_i T + b_i \left(\frac{T}{T_C - T} \right)^{0.5} \quad (\text{III-4-23})$$

où Γ_{0i} , a_i et b_i sont des paramètres ajustables. Le terme $(\Gamma_{0i} + a_i T)$ tient compte de l'anharmonicité classique et le terme $b_i \left(\frac{T}{T_C - T} \right)^{0.5}$ fait intervenir le couplage entre les pseudo-spins et les phonons (relation III-4-22).

Nous allons étudier l'évolution des largeurs de raie en fonction de la température, suivant le comportement des fréquences au passage de la transition de phase à 307K. Intéressons nous d'abord aux modes pour lesquels la transition de phase ferroélectrique n'a pas ou peu d'effet sur l'évolution des fréquences.

Dans ce groupe, nous trouvons d'abord les deux composantes du mode ν_2 (allongement symétrique CH_3), l'une d'entre elles n'est pas sensible à la transition de phase ferroélectrique et l'autre révèle un léger comportement critique à l'approche de T_{C1} (figure III-4-13). Pour ce mode ν_2 , l'évolution de la largeur de raie avec la température présente un comportement linéaire que l'on attribue uniquement à l'anharmonicité (figure III-4-14).

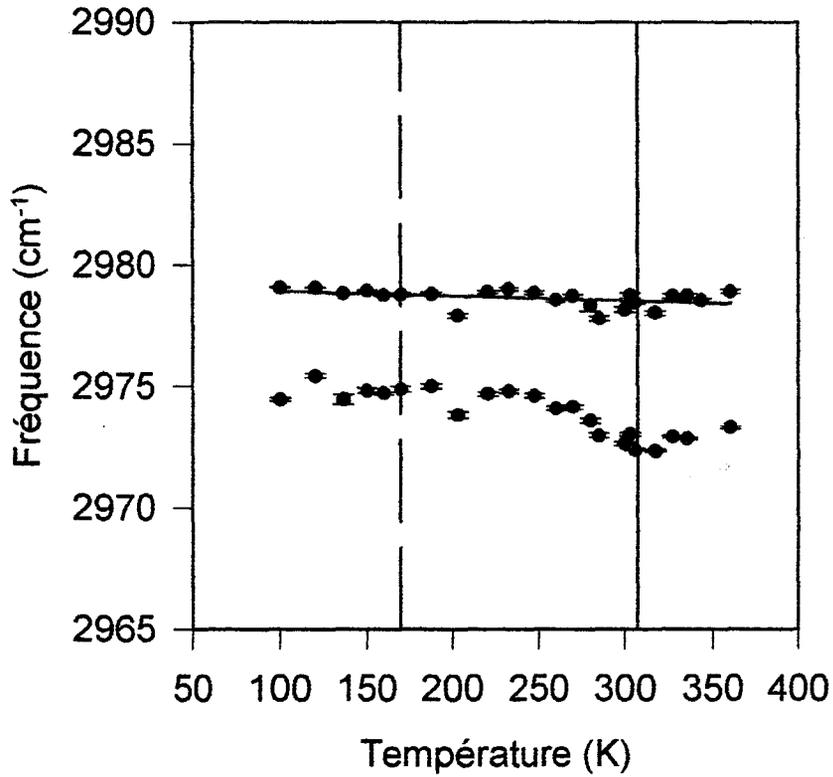


Figure II-4-13: Dépendance de la fréquence en fonction de la température des deux composantes du mode ν_2 .

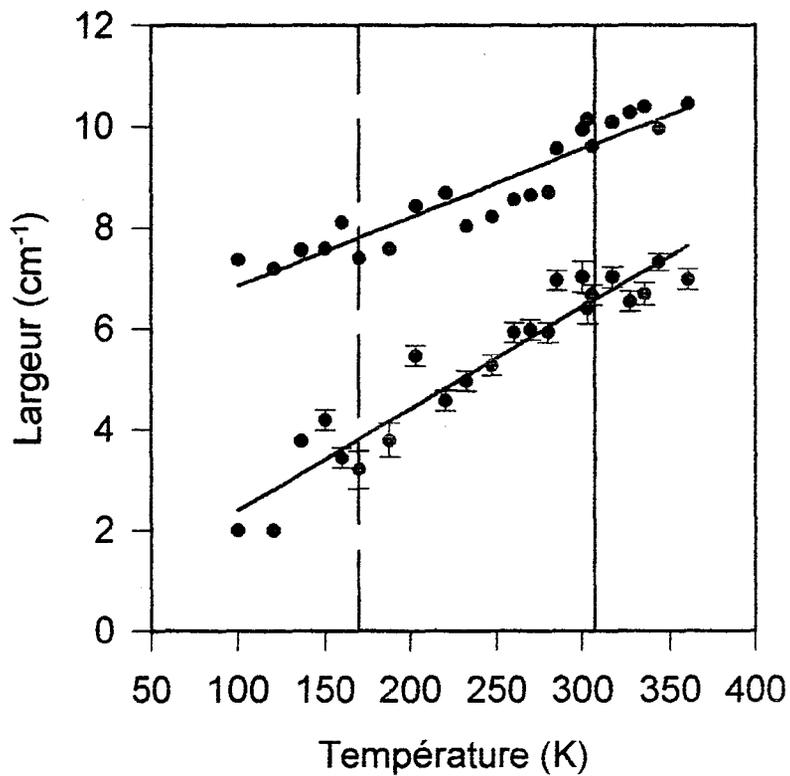


Figure III-4-14: Dépendance de la largeur de raie du mode ν_2 en fonction de la température.

Le mode d'allongement symétrique CH_3 , n'est donc pas très sensible aux diverses modifications structurales de PMACB.

La fréquence du mode de déformation angulaire symétrique CH_3 , ν_4 n'est également pas très sensible aux modifications structurales de PMACB (figure III-4-15). Sa largeur de raie Γ_4 ne subit pas non plus les effets de la transition de phase ferroélectrique. Elle ne présente qu'un accroissement faible ($<1\text{cm}^{-1}$), sans accident à 307 K, qui est attribué à l'anharmonicité (figure III-4-16). En revanche, il existe un accroissement important de la largeur de raie ($\approx 4\text{ cm}^{-1}$) vers 170K, ce qui est la conséquence de la modification structurale. Le comportement n'est cependant pas critique, et Γ_4 ne subit aucune discontinuité (figure III-4-16).

Le cas du mode ν_8 (allongement symétrique CH_3) est intéressant. La fréquence ν_8 de ce mode n'est pas sensible à la transition ferroélectrique, et ne subit qu'une faible diminution ($\approx 1\text{ cm}^{-1}$) près de 170 K (figure III-4-17). Sa fréquence est pratiquement égale à 3040 cm^{-1} sur toute l'étendue de la gamme de température étudiée. Ceci nous a conduit à penser, que ce mode n'est pas sensible à la transition de phase. Les effets de la transition de phase ferroélectrique se font, en fait, ressentir au niveau de la largeur de raie Γ_8 . Celle-ci est fortement dépendante de la température, et subit une variation supérieure à 20 cm^{-1} de 100 K à 360 K (figure III-4-18). La dépendance de la largeur de raie en fonction de la température se divise en trois zones.

-Dans la phase paraélectrique ($T > 307\text{ K}$), l'évolution est linéaire et due à l'anharmonicité.

-Dans la phase ferroélectrique, l'élargissement de la raie suit correctement le modèle de couplage linéaire entre les pseudo-spins et les phonons (équation III-4-23). La figure III-4-19

présente la largeur de raie Γ_8 en fonction de $\left\{ \frac{T}{T_C - T} \right\}^{0.5}$. Une régression linéaire montre le

relativement bon accord entre la théorie de Schaack et Winterfeldt et l'observation expérimentale entre 170 K et 300 K.

-En dessous de 170K la largeur de raie Γ_8 subit un troisième régime et révèle également une anomalie vers 170 K. Cette anomalie n'est pas critique contrairement à ce que nous avons pu observer à la transition ferroélectrique. Elle se manifeste par un accroissement faible et étalé

Figure III-4-15: Dépendance de la fréquence en fonction de la température du mode ν_4 .

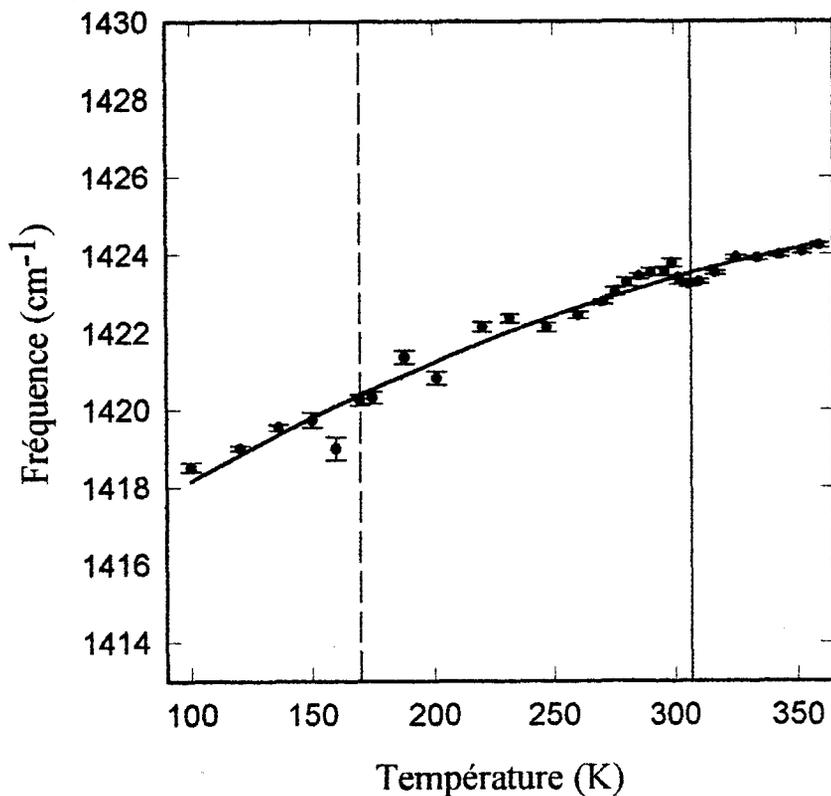
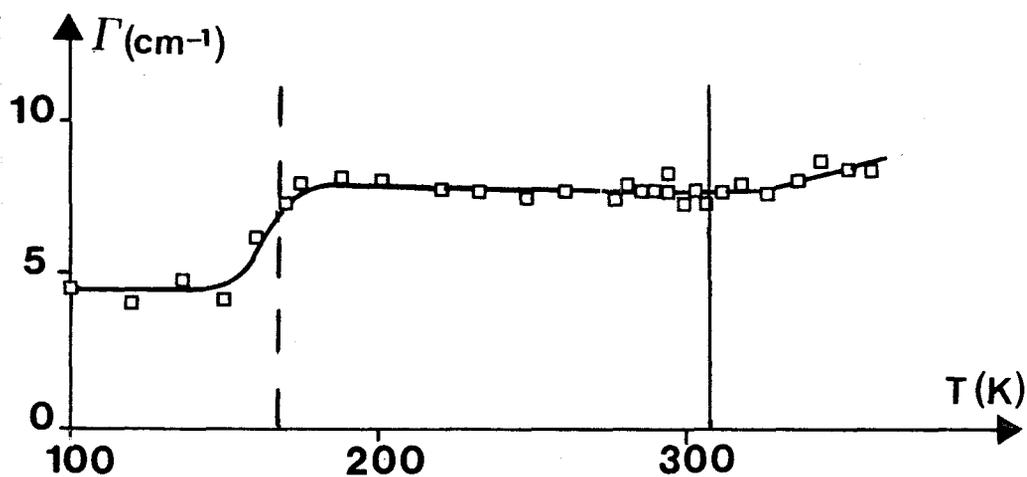
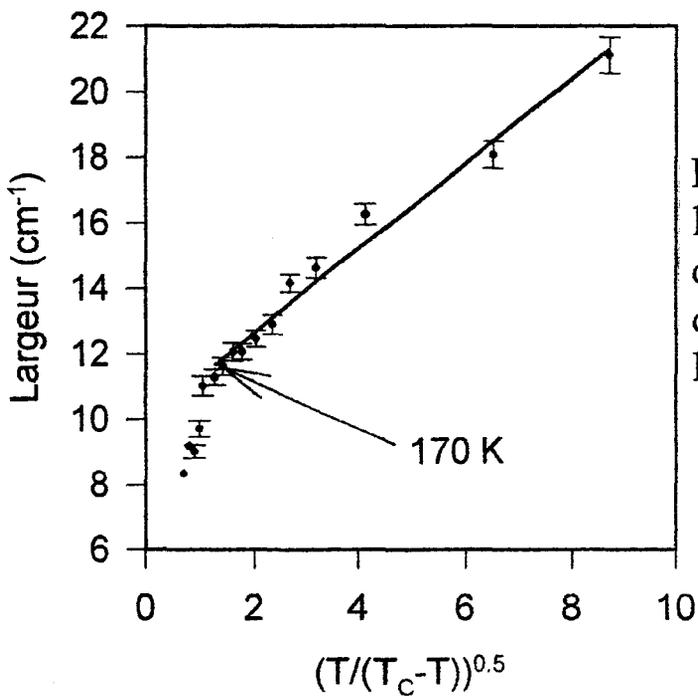
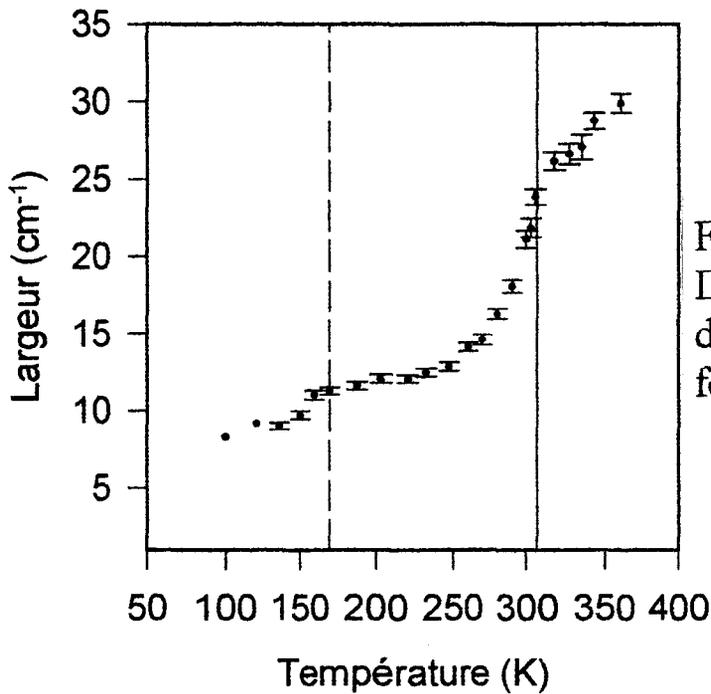
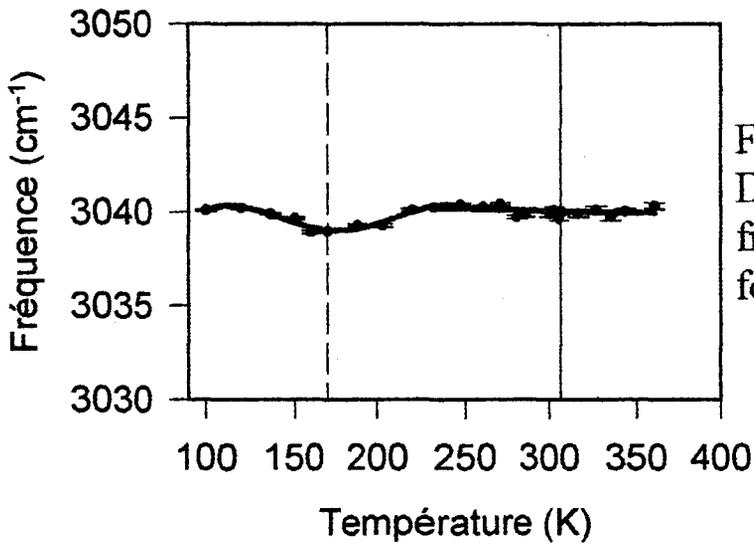


Figure III-4-16: Dépendance de la largeur de raie du mode ν_4 en fonction de la température.





de la largeur de raie Γ_8 dans une région proche de 170 K. La figure III-4-19 montre qu'en dessous de 170 K, Γ_8 ne suit plus la loi de Schaack et Winterfeldt (équation III-4-23) et les données expérimentales, dévient de façon très nette de l'ajustement linéaire.

Dans le groupe des modes présentant un couplage linéaire entre les pseudo-spins et les phonons, le mode de balancement ν_{12} est très sensible à la transition de phase ferroélectrique tant au niveau des variations de sa fréquence que des variations de sa largeur de raie (figure III-4-20 et III-4-21). La courbe d'évolution de la largeur de raie Γ_{12} en fonction de la température est tout à fait comparable à celle du mode ν_8 . L'amplitude de la variation de Γ_{12} est cependant supérieure à celle de Γ_8 , d'autre part les valeurs des points expérimentaux sont connues avec une précision plus faible. Toutes les interprétations qui ont été avancées pour Γ_8 peuvent être répétées pour Γ_{12} . Notamment la figure III-4-22 révèle, aux erreurs expérimentales près, un assez bon accord entre les points mesurés et l'expression théorique de Schaack (équation III-4-23) entre 170 K et 300 K. En dessous de 170 K les points expérimentaux de Γ_{12} s'éloignent incontestablement de la regression linéaire qui matérialise l'expression de Schaack. Cette constatation est une conséquence de l'évolution structurale de basse température. Là encore, l'anomalie constatée aux environs de 170 K est continue et non critique.

L'accroissement faible et diffus des largeurs de raie Γ_8 et Γ_{12} près de 170K, nous évoque le même effet que celui déjà observé pour la susceptibilité diélectrique statique. La relation III-4-23 relie la largeur de raie à la susceptibilité diélectrique de PMACB, cependant, cette relation entre largeur de raie et susceptibilité ne reste que qualitative. En effet, nous pouvons prédire que, pour la transition ferroélectrique, la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss, mais pour l'évolution structurale vers 170 K, nous n'avons pour le moment aucune information concernant la loi d'évolution de la susceptibilité en fonction de la température. Nous pouvons uniquement avancer que l'élargissement des raies vers 170 K est probablement lié à un abaissement de l'ordre du cristal (passage de l'état ordonné à l'état désordonné des pseudo-spins de type 2), abaissement s'effectuant de façon non critique.

Pour les autres modes, compte-tenu des erreurs expérimentales importantes, l'accord des largeurs mesurées avec la relation de Schaack et Winterfeldt est moins satisfaisant.

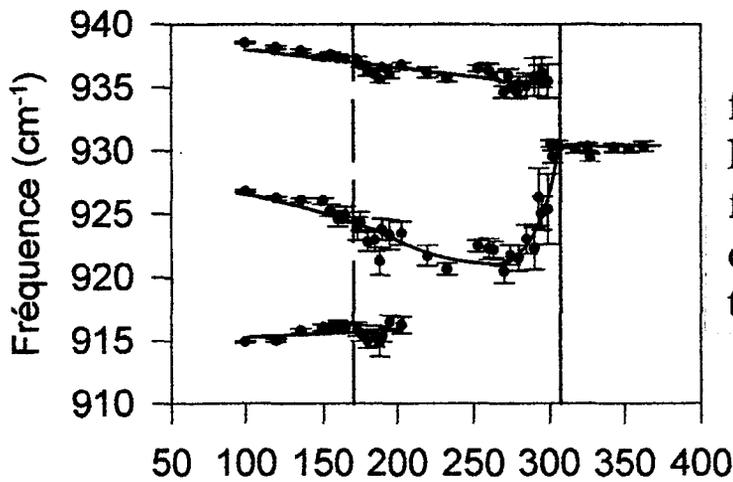


figure III-4-20:
Dépendance de la
fréquence du mode ν_{12}
en fonction de la
température.

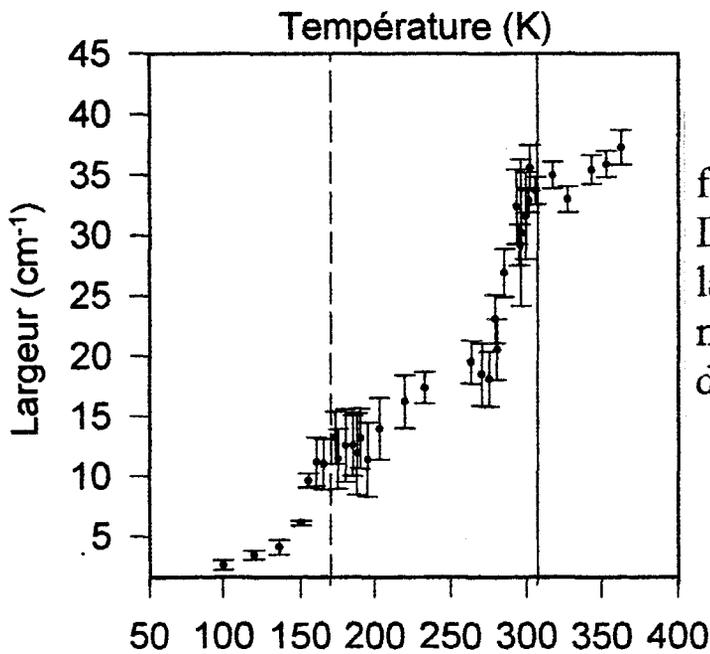


figure III-4-21:
Dépendance de la
largeur de raie du
mode ν_{12} en fonction
de la température.

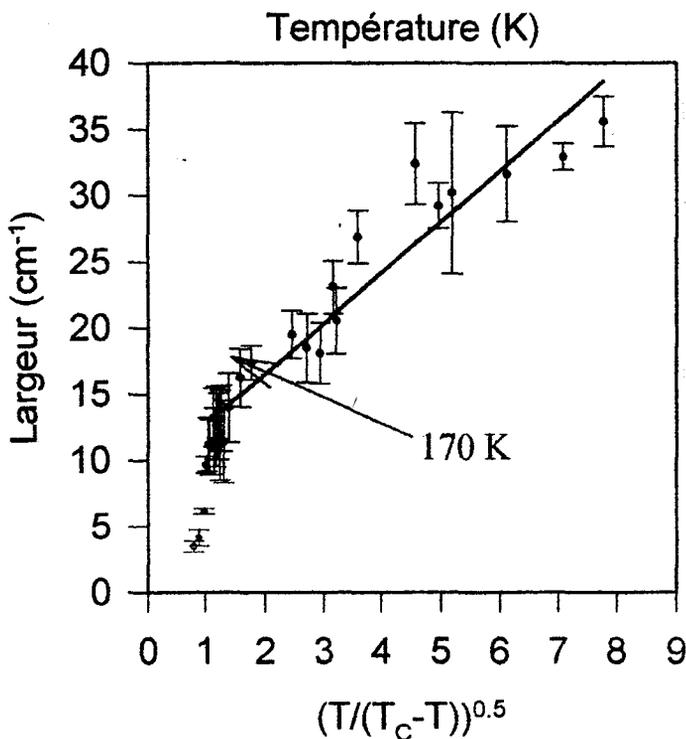


figure III-4-22:
Régression linéaire
montrant l'accord de
l'évolution de la
largeur de raie du
mode ν_{12} avec la loi
de Schaack.

IV Dépendance en température des modes internes du cation CH_3NH_3^+ dans la zone de basse température

L'évolution des fréquences des modes ν_3 , ν_5 , ν_9 et ν_{11} en fonction de la température (de 100 K à 360 K) est représentée en figure III-4-23. Les modes ν_2 , ν_4 , ν_8 et ν_{12} ont déjà été présentés sur les figures III-4-13, III-4-15, III-4-17 et III-4-20 respectivement. Sur ces figures on retrouve évidemment les anomalies dues à la transition ferroélectrique, anomalies déjà exposées au paragraphe II.

En ce qui concerne la zone de basse température, l'évolution des fréquences en fonction de la température n'est pas très révélatrice des changements structuraux qui s'effectuent de 100K à 305K. A 250K, température à laquelle PMACB passe d'une structure orthorhombique à une structure monoclinique, il n'a pas été possible de déterminer d'anomalie distincte. En revanche, on peut déceler une anomalie sur ces courbes pour certains modes à 170K. Ces anomalies ne sont pas caractéristiques et ne font l'objet d'aucune modélisation. Les figures sont donc présentées avec des lignes qui sont des guides sans signification particulière. On remarque que l'évolution structurale à basse température n'a pratiquement aucun effet sur la moitié des modes: ν_2 , ν_4 , ν_9 et ν_{11} . Pour les modes ν_3 , ν_5 , ν_7 et ν_8 , l'anomalie se traduit par un changement de la concavité des courbes. C'est le mode ν_8 qui présente l'anomalie la plus nette. Ce mode est très dur, et pratiquement constant (3040 cm^{-1}) de 100K à 360K, nous avons donc pu déceler facilement un léger mollissement aux environs de 170K qui n'excède pas 2 cm^{-1} . Nous pouvons conclure qu'il est difficile d'obtenir une information concrète concernant les changements structuraux de 100K à 307K à l'aide de l'étude des variations des fréquences des modes internes de CH_3NH_3^+ en fonction de la température. En revanche, l'étude des largeurs de raies de certains de ces modes a montré plus clairement l'existence d'un changement de régime à 170K.

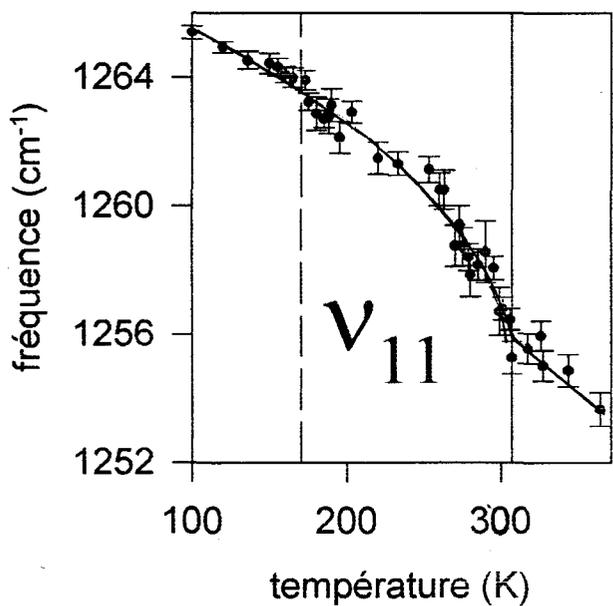
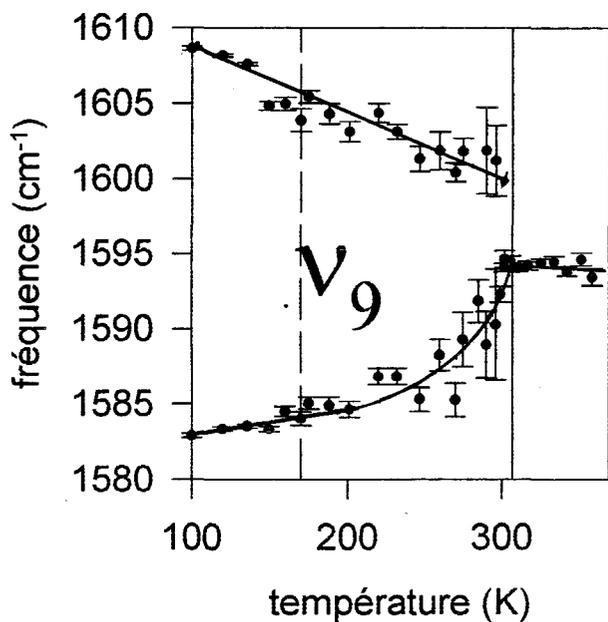
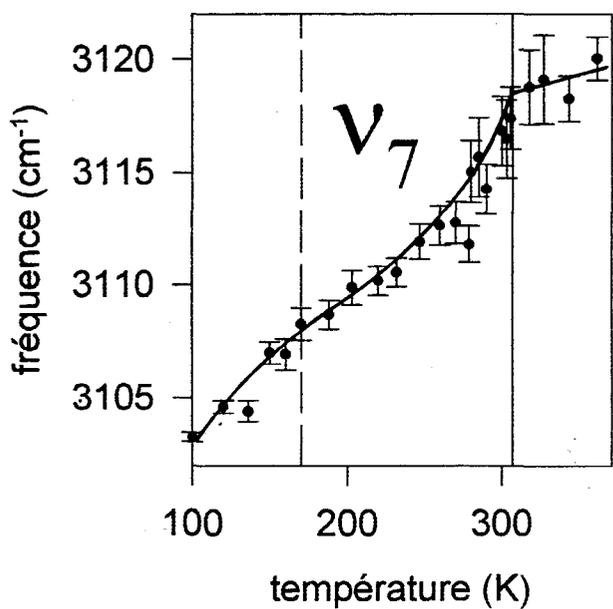
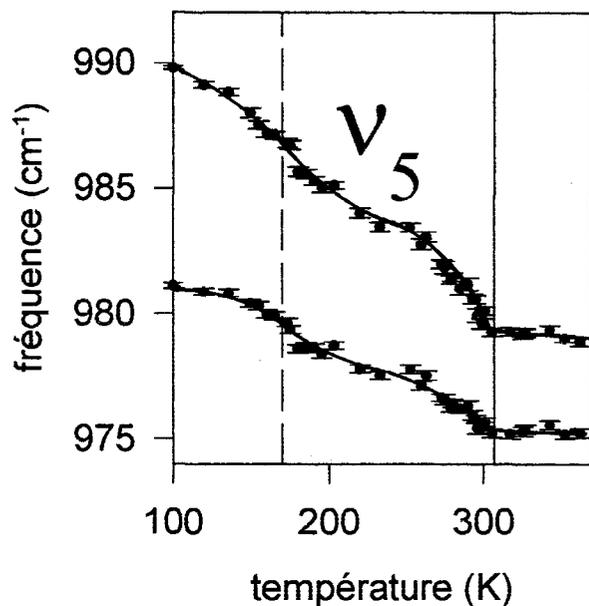
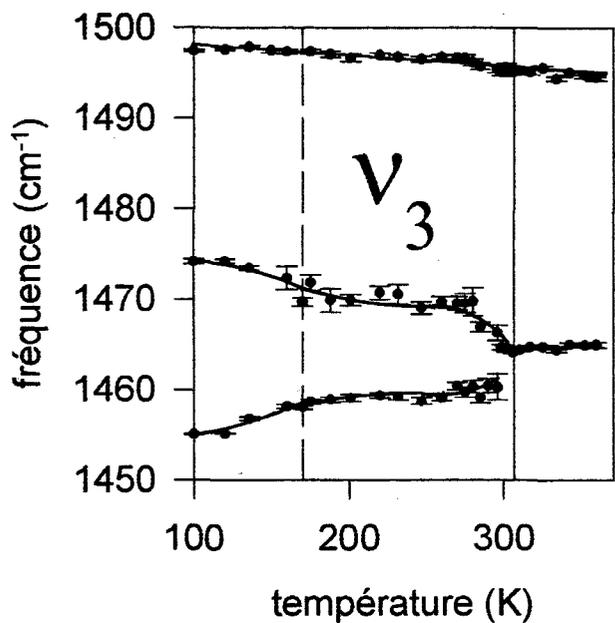


figure III-4-23:
 Dépendance des
 fréquences des modes
 ν_3 , ν_5 , ν_7 , ν_9 et ν_{11}

V Modes de vibration internes de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$

V-1 Les halogénures de bismuth en spectroscopie

Les anions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ et $\text{Bi}_2\text{Br}_{11}^{5-}$ sont des unités instables qui ne peuvent exister à l'état libre. Ce sont les conditions particulières du champ cristallin de PMACB et PMABB qui permettent l'existence de telles unités. A notre connaissance, ces anions n'ont jamais été observés auparavant. Bhattacharjee et al. [16] ont effectué la première étude spectroscopique de l'anion $\text{Bi}_2\text{Br}_{11}^{5-}$ (PMABB). Ces auteurs ne possédant pas d'informations sur la structure de cette unité anionique ont supposé, pour des raisons de minimisation d'énergie, que son groupe de symétrie était S_8 (groupe non centrosymétrique). Nous avons résolu la structure de PMACB, et nous avons ainsi pu constater que la proposition de Bhattacharjee n'est pas exacte. La symétrie de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est proche de $4/mmm$. Par ailleurs, la symétrie S_8 ne pouvait pas être retenue pour $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, cette unité étant nécessairement centrosymétrique en phase paraélectrique. Laane et al. [17] ont réalisé une étude des spectres de vibration des halogénures de bismuth. Ces auteurs ont répertorié notamment, les configurations connues pour un nombre n d'atomes de chlore et m d'atomes de bismuth, formant une entité ionique $\text{Bi}_m\text{Cl}_n^{(3m-n)}$.

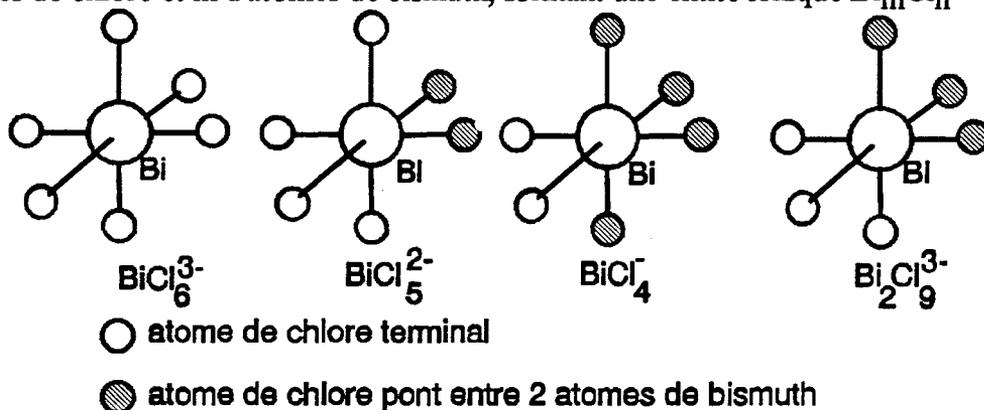


Figure III-4-24

L'ion Bi^{3+} a une forte tendance à s'entourer d'une coordination d'ordre 6. Ainsi, les 6 atomes de chlore liés au cation Bi^{3+} forment un octaèdre, qui est souvent déformé. Pour former le sous réseau anionique d'un cristal, il existe de nombreuses possibilités d'assembler ces octaèdres entre eux. Le motif va de l'unité BiCl_6^{3-} (l'hexachlorure de bismuth) isolée, aux couches bidimensionnelles, en passant par les chaînes polymériques unidimensionnelles.

- BiCl_5^{2-} est le monomère d'une chaîne polymérique unidimensionnelle [18-19]. Pour constituer cette chaîne, les octaèdres sont liés par un atome de chlore qui est commun à deux octaèdres premiers voisins (atome de chlore "pont"). Il y a, par octaèdre, deux atomes de chlore de type "pont" (qui correspondent aux deux octaèdres premiers voisins), et 4 atomes de chlore terminaux (figure III-4-24). Néanmoins, l'ion BiCl_5^{2-} existe également à l'état isolé en solution [20].

- BiCl_4^- est également le monomère d'une chaîne polymérique unidimensionnelle d'octaèdres [21-22]. Les octaèdres sont connectés entre eux par deux atomes de chlore communs à deux octaèdres voisins. Il y a donc, par octaèdre, 4 atomes de chlore de type "pont" qui sont liés par paires aux deux octaèdres premiers voisins, et 2 atomes de chlore terminaux (figure III-4-24). Ici aussi, l'ion BiCl_4^- existe à l'état isolé en solution [20].

- L'espèce $\text{Bi}_2\text{Cl}_9^{3-}$ forme soit une double chaîne polymérique [23], soit des couches bidimensionnelles [24]. Un octaèdre est lié à 3 premiers voisins, et par conséquent possède 3 atomes de chlore de type "pont" qu'il partage un par un avec ses 3 premiers voisins, et 3 atomes de chlore terminaux (figure III-4-24). L'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_9^{3-}$ existe aussi à l'état isolé dans certains solides [17], il consiste en deux octaèdres qui ont une face commune (figure III-4-25).

Par ailleurs, il existe un grand nombre d'unités isolées $\text{Bi}_m\text{Cl}_n^{(3m-n)}$ existant dans les solides et qui ne font pas partie des espèces que l'on vient de citer. C'est le cas de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ observé dans PMACB. Cet anion peut être vu comme un "dimère" du polymère (BiCl_5^{2-}). L'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ possède un atome de chlore de type "pont" et 10 atomes de chlore terminaux. Selon le groupe de symétrie $4/mmm$, il existe 2 types d'atomes de chlore terminaux: d'une part, les 2 atomes de chlore qui sont sur l'axe d'ordre 4 et que l'on nomme "chlores terminaux axiaux", d'autre part les 8 atomes de chlore qui sont contenus 4 par 4 dans les deux plans miroirs et que l'on appelle "chlores terminaux latéraux" (figure III-4-25). Il est clair que ces différents types d'atomes de chlore sont liés à un atome de bismuth de façons différentes. La liaison "bismuth-chlore terminal axial" est très proche de la liaison "bismuth-chlore terminal latéral". En revanche, Laane [17] montre que la liaison "bismuth-chlore pont" utilise une densité électronique plus faible. Par conséquent, la liaison "bismuth-chlore latéral" est plus forte que la liaison "bismuth-chlore pont". Nous pouvons donc avancer que les modes

de vibration mettant en jeu les atomes de chlore terminaux vont apparaître à des fréquences plus élevées que les modes de vibration mettant en jeu l'atome de chlore "pont".

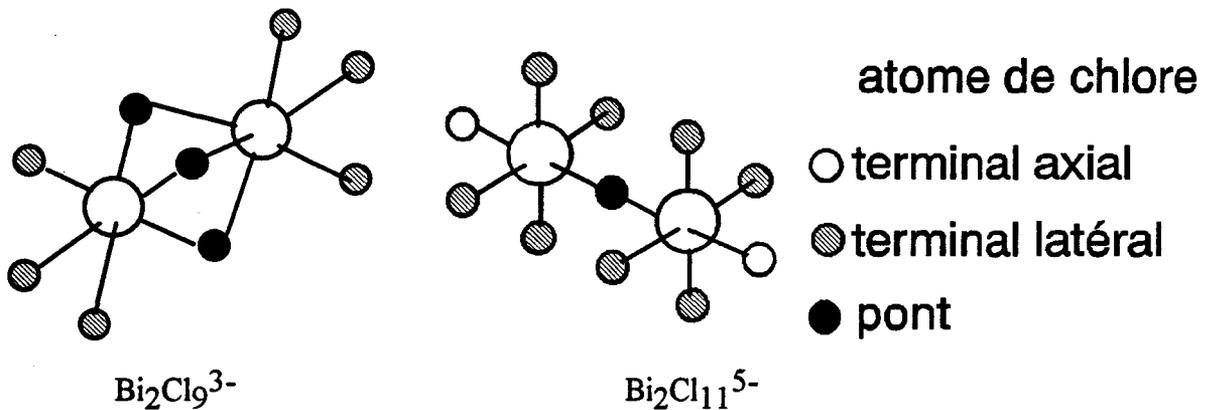


Figure III-4-25

Laane a proposé un critère qui permet de distinguer les modes de vibration qui mettent en jeu les atomes de chlore terminaux axiaux, de ceux mettant en jeu les atomes de chlore terminaux latéraux. Il décrit pour cela un effet qu'il nomme l'effet "trans". Si la liaison "bismuth- chlore pont" est plus faible, elle utilise moins de densité électronique. La liaison entre le bismuth et l'atome de chlore en position "trans" (ou opposée par rapport à l'atome de chlore pont) bénéficie du surplus de densité électronique. Par conséquent, suivant l'effet "trans", la liaison "bismuth-chlore terminal axial" est plus forte que la liaison "bismuth-chlore terminal latéral". Nous avons montré en résolvant la structure que les longueurs de liaison Bi-Cl sont plus faibles pour les atomes de chlore terminaux axiaux, environ 2.5 Å à 130 K, que pour les atomes de chlore terminaux latéraux, environ 2.7 Å à 130 K (voir annexe B). On observera donc les fréquences les plus élevées pour les modes mettant en jeu les atomes de chlore terminaux axiaux, et des fréquences légèrement plus faibles pour les modes mettant en jeu les atomes de chlore terminaux latéraux, et enfin des fréquences nettement plus faibles pour les modes mettant en jeu l'atome de chlore "pont". D'après les travaux de Laane, l'analyse des constantes de forces montre une compétition intéressante entre les atomes de chlore pour acquérir la densité électronique nécessaire pour créer les liaisons Bi-Cl.

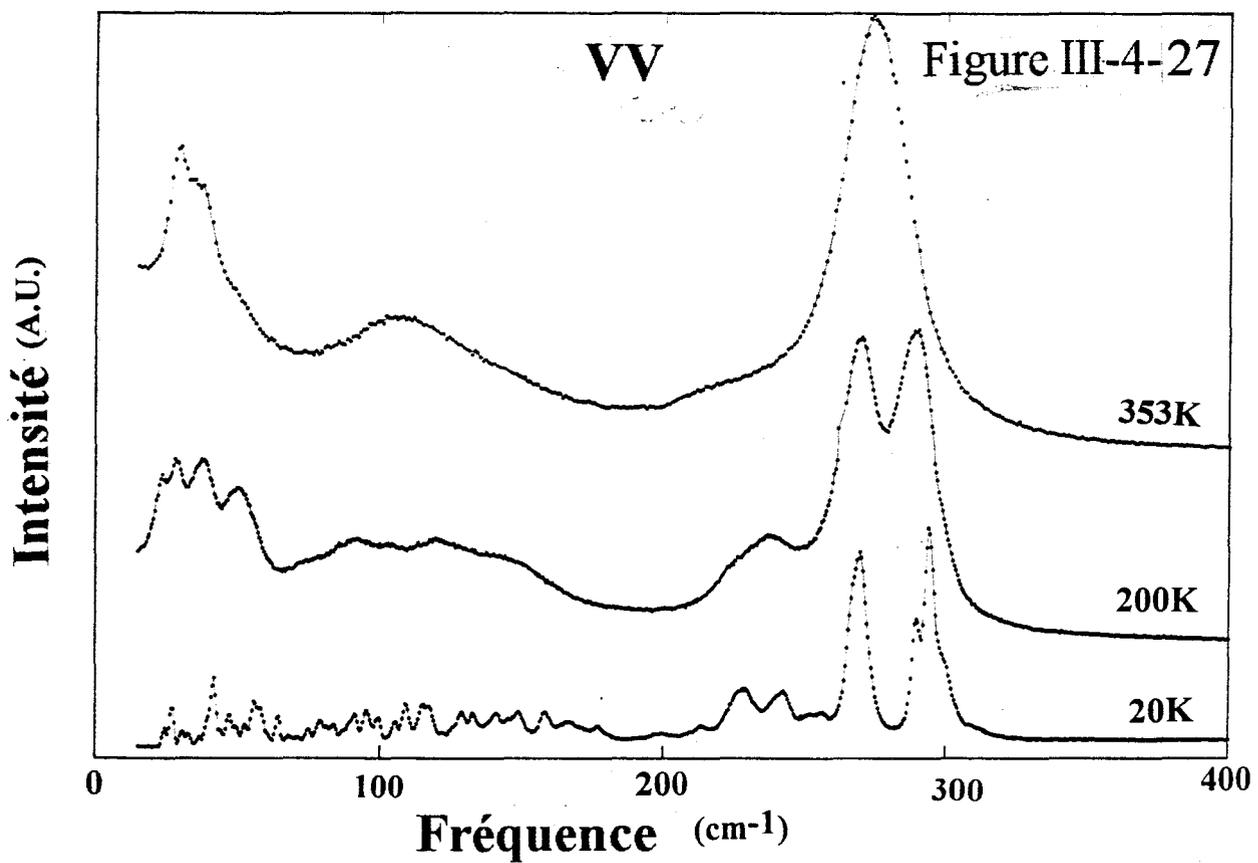
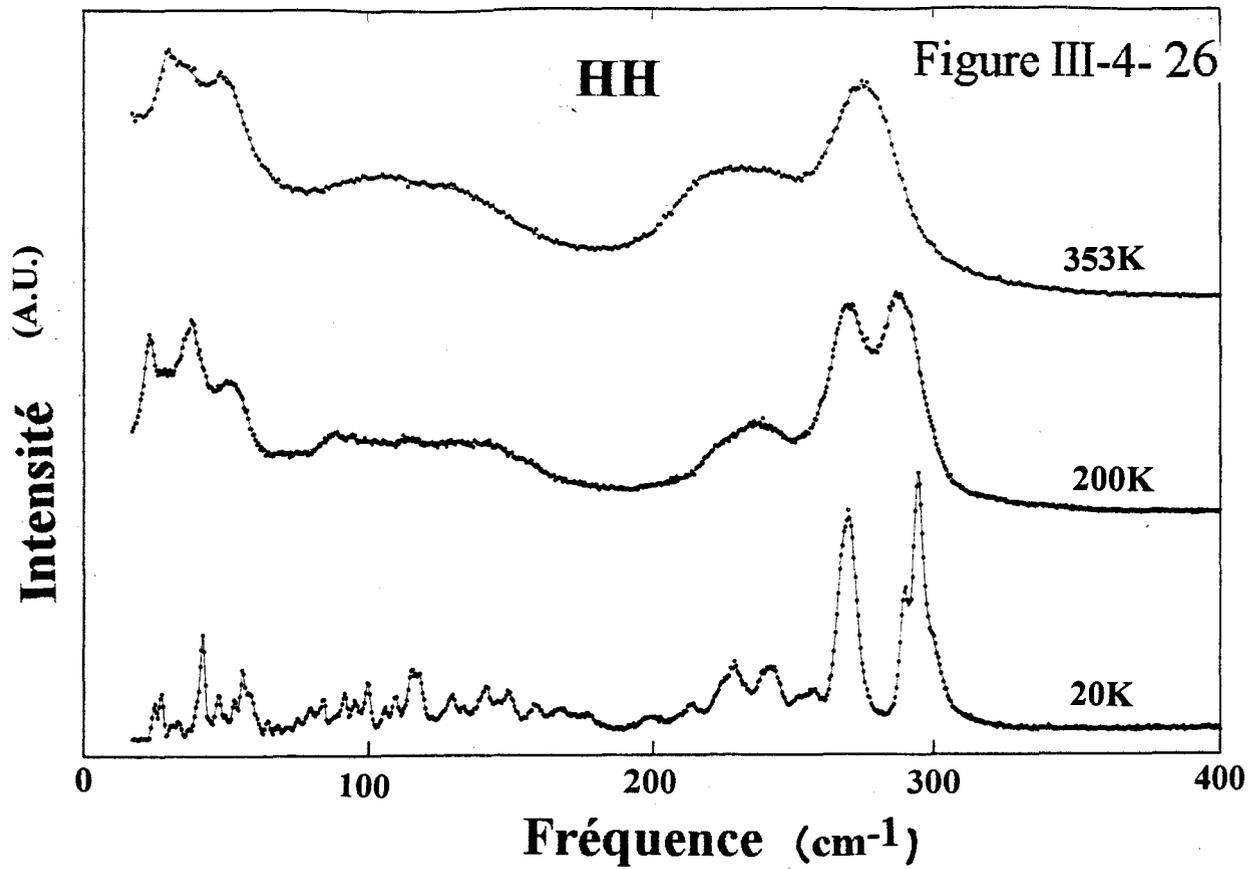
Le cation Bi^{3+} a la configuration électronique suivante: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$. On admet que le corps du nuage électronique, qui a la configuration du gaz rare xénon, ne participe pas aux liaisons Bi-Cl. En plus des 12 électrons de valence engagés dans les 6 liaisons Bi-Cl, il demeure l'orbitale $6s^2$ qui, dans bien des cas, occupe une septième position dans la sphère de coordination de l'atome de bismuth. Un grand nombre de travaux consacrés au système Bi_mCl_n ($3m-n$), concerne les problèmes liés à cette paire d'électrons libres.

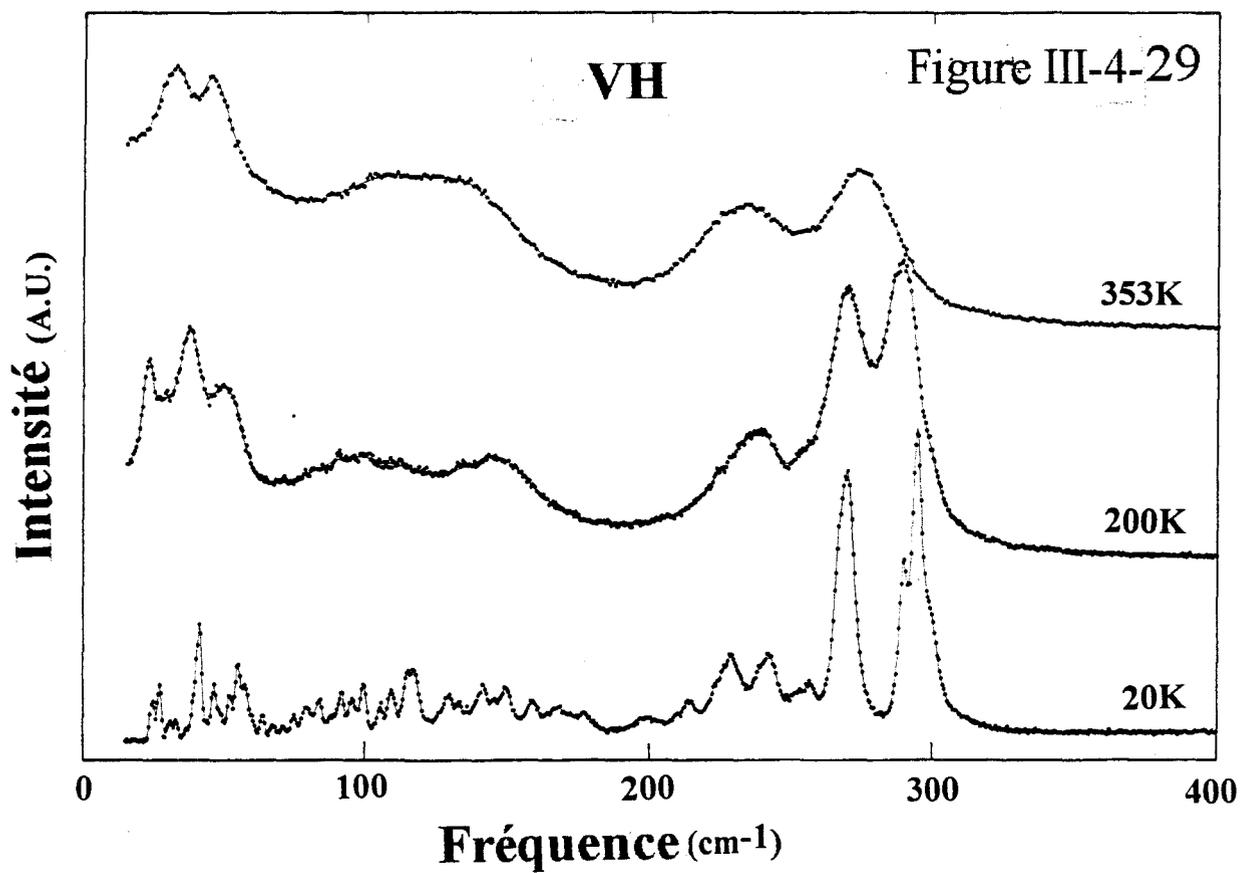
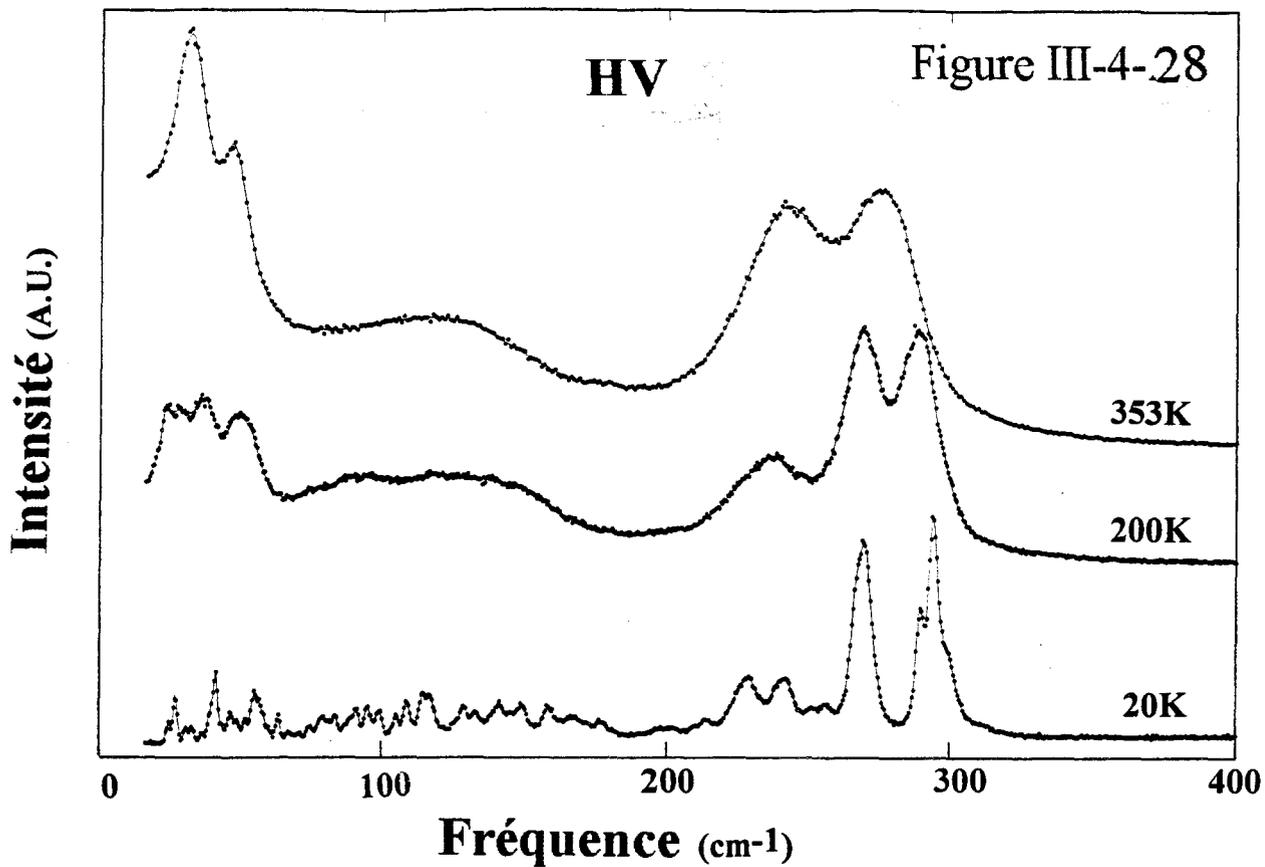
La théorie de l'hybridation des orbitales pourrait rendre compte de l'arrangement des liaisons autour de l'atome central de bismuth. Une autre approche de ce problème, développée par Gillespie [25], est la théorie de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion), qui permet de prévoir la géométrie des molécules dans de nombreux cas simples. Si la coordination du bismuth était effectivement d'ordre 6, système à 12 électrons, l'octaèdre serait parfait. A cause de la paire d'électrons libres $6s^2$, cette règle prévoit une sévère distorsion de l'octaèdre BiCl_6 . Mais parfois, suivant l'activité de cette paire d'électrons libres cette règle est transgressée. Shannon [26] a montré que lorsque le noyau Bi^{3+} est dans une position de haute symétrie, la paire d'électrons libres est stéréochimiquement peu active, et son rayon ionique est relativement faible. Dans le cas contraire, la paire d'électrons libres de Bi^{3+} est stéréochimiquement active, et son rayon ionique est élevé. Par conséquent, l'activité de la paire $6s^2$ n'est pas observée de façon systématique pour tous les atomes de bismuth.

V-2 Résultats expérimentaux et discussion

-a- Présentation générale des spectres Raman de 10 cm^{-1} à 400 cm^{-1}

Les spectres Raman ont été enregistrés dans la région des basses fréquences (10 cm^{-1} à 400 cm^{-1}), pour des températures comprises entre 20 K et 360 K. Les figures III-4-26, III-4-27, III-4-28 et III-4-29 présentent les spectres polarisés, à 20 K (MLT), 200 K (MHT), et 353 K (OHT), pour les configurations HH, VV, HV et VH respectivement. Ces figures montrent d'une part les points expérimentaux, et d'autre part le résultat des affinements matérialisés par une ligne continue. Ces affinements ont été réalisés en une seule fois sur toute





la zone de fréquence enregistrée (10 cm^{-1} à 400 cm^{-1}), en dépit du nombre important de modes observés dans cette région. Ces spectres contiennent à la fois les modes de réseau et les modes internes de l'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, car il y a une zone de fréquence de recouvrement entre ces 2 types de modes. Dans ce paragraphe nous ne discuterons que des modes internes du bioctaèdre.

Il est clair que les modes du bioctaèdre de basse fréquence, qui sont mélangés avec des modes de réseau, sont difficiles à identifier, alors que les modes dont les fréquences sont proches de 300 cm^{-1} peuvent être attribués sans ambiguïté aux modes internes de l'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$. On peut, par conséquent, annoncer par avance que l'identification complète des modes de $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est un problème qui ne sera pas résolu, tel que nous l'avons résolu pour les modes de CH_3NH_3^+ .

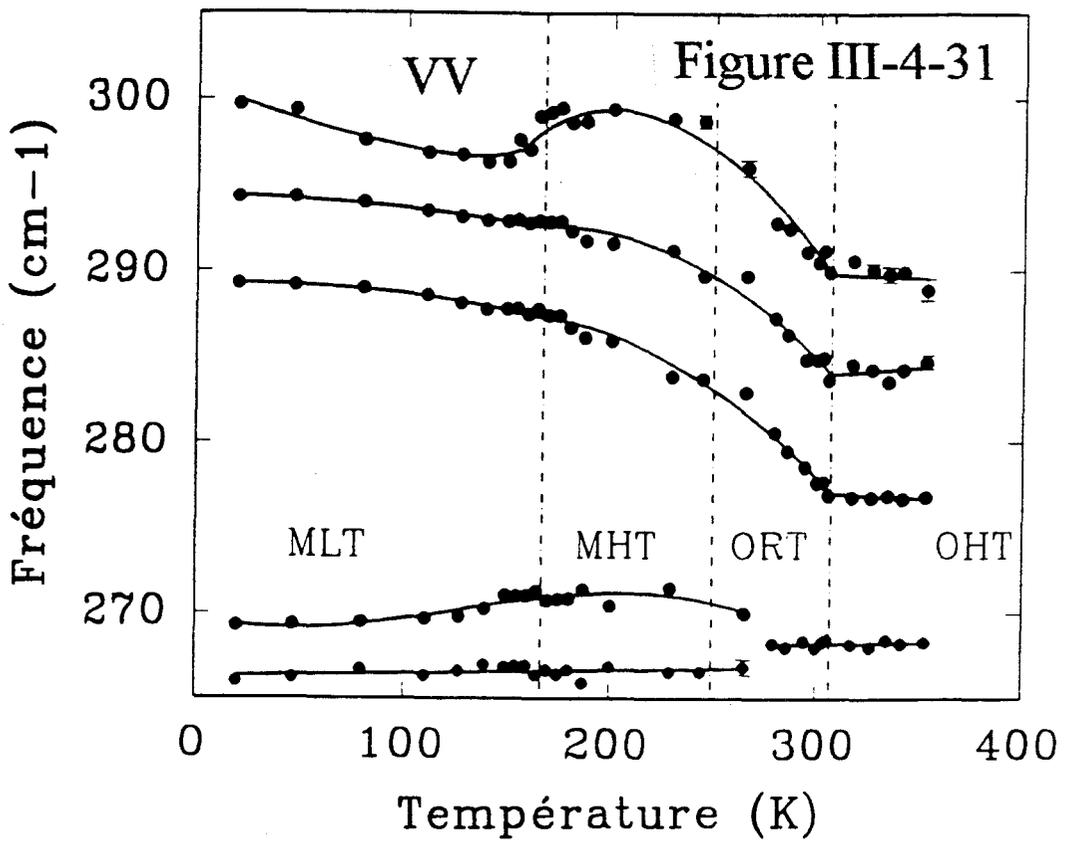
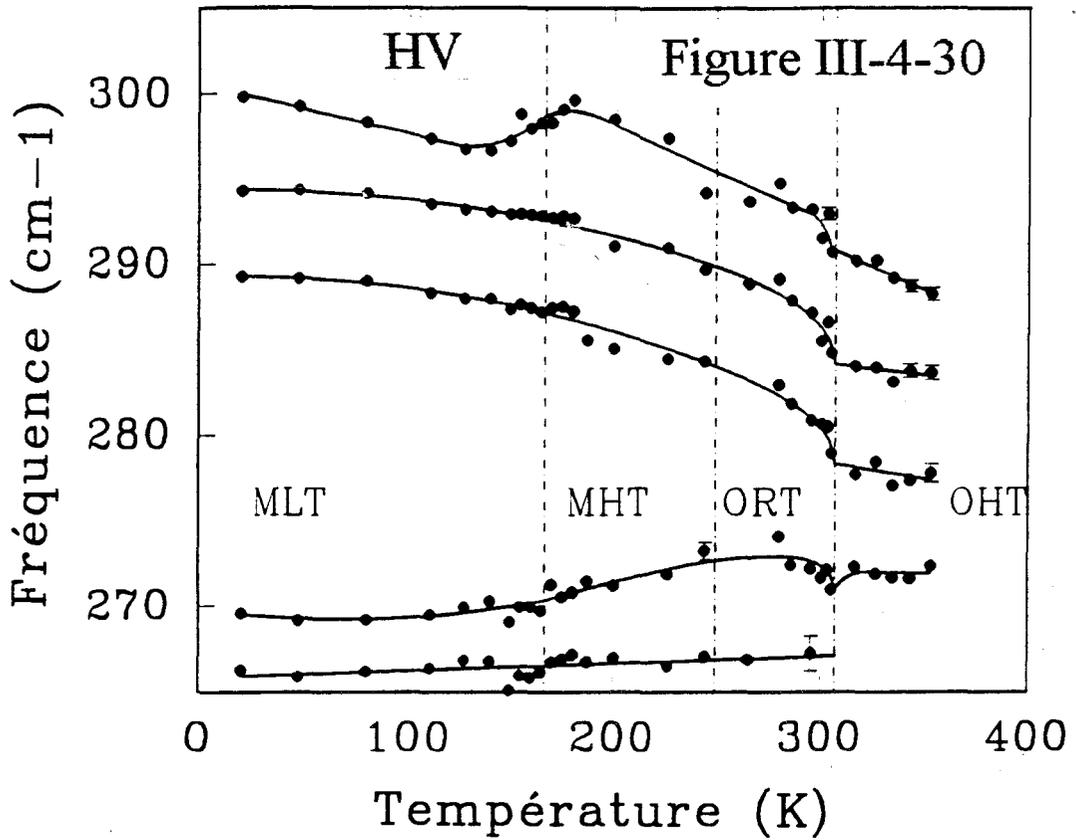
On peut, dans une première approximation, diviser les modes de vibration du bioctaèdre en deux groupes:

- $\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$, qui sont les modes d'allongement des liaisons Bi-Cl
- $\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$, qui sont les modes de balancement

Ce sont les modes d'allongement qui, sur les spectres (figures III-4-26 à 29), sont relativement les plus intenses et qui apparaissent de façon distincte. C'est donc de ces modes dont nous discuterons le plus largement.

-b- Fréquences comprises entre 200 cm^{-1} à 300 cm^{-1} (modes d'allongement)

Des pics intenses sont observés sur les spectres de diffusion Raman pour les fréquences comprises entre 260 et 300 cm^{-1} . Les modes de cette région de fréquence ont été attribués, sans ambiguïté, aux modes d'allongement symétrique de $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$. Ces modes ont déjà été observés par Kuok et al [34], qui n'ont pu mettre en évidence que deux composantes, comme le prévoit la théorie des groupes (ν_1 et ν_2 , voir chapitre III troisième partie). Notre étude, plus précise, montre l'existence de 4 composantes dans la phase paraélectrique et de 5 composantes pour $T < 307 \text{ K}$. Les figures III-4-30 et III-4-31 montrent la dépendance en température des modes d'allongement de $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, respectivement pour les polarisations HV et VV. Le nombre important de modes observés à basse température s'explique par la distorsion



importante du bioctaèdre mis en évidence lors de la résolution de la structure. Cependant dans la phase paraélectrique, la symétrie du bioctaèdre étant pratiquement $4/mmm$, le nombre de composantes des modes d'allongement symétrique est donc anormalement élevé. Le fait d'avoir trouvé par diffraction des rayons X, une structure bioctaédrique parfaite pour $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, n'est pas en contradiction avec l'existence de 4 composantes pour les modes d'allongement, indiquant plutôt une structure bioctaédrique déformée pour $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, en phase paraélectrique. Cela peut s'expliquer par une distorsion statistiquement distribuée autour de la structure parfaite du bioctaèdre. Il s'agirait donc d'une fluctuation dynamique autour de la structure idéale. La distorsion du bioctaèdre en phase paraélectrique est gouvernée par l'activité de la paire d'électrons libres $6s^2$ de l'atome de bismuth de chaque octaèdre. Cette activité dépend de la symétrie du champ cristallin et est surtout due à l'environnement proche des bioctaèdres $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, c'est à dire aux cations CH_3NH_3^+ de type 2 et de type 3 désordonnés proches voisins de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ considéré. Nous supposons donc, que la paire d'électrons libres se réoriente avec un temps caractéristique voisin de celui de la réorientation des cations méthylammoniums et la fréquence de déformation dynamique du bioctaèdre est faible par rapport à celles des modes d'allongement symétrique. Dans cette gamme de fréquence, la spectroscopie Raman prend en compte les déformations dynamiques du bioctaèdre, alors qu'en diffraction X on obtient en fait la structure moyenne.

Dans cette zone de fréquence, à 20 K, nous pouvons diviser les 5 modes d'allongement en 2 groupes bien séparés en fréquence: il y a d'une part 3 modes à 300, 294 et 289 cm^{-1} , et d'autre part deux modes à 269 et 266 cm^{-1} . Pour le premier groupe, les fréquences de ces modes sont extrêmement dépendantes de la température, alors que pour le second groupe les fréquences évoluent peu lorsque la température croît. Dans la phase paraélectrique en revanche, les quatre composantes restantes sont peu dépendantes de la température. L'évolution des fréquences de tous ces modes en fonction de la température a un comportement caractéristique, qui nous semble être important. Les fréquences des modes du premier groupe, qui sont les plus dépendantes de la température, diminuent fortement lorsque la température croît. Celles-ci semblent se rapprocher des fréquences des modes du second groupe peu dépendantes de la température (on observe néanmoins pour ces dernières un léger

accroissement). En conséquence, dans la phase paraélectrique on distingue plus difficilement ces 2 groupes. On tend vers un ensemble homogène de 4 fréquences: 268, 277, 285 et 289 cm^{-1} . L'interprétation que nous avons donné à ce phénomène est également d'ordre structural, cependant cette fois notre discussion se portera sur l'atome de chlore "pont". Dans la phase paraélectrique de PMACB, le bioctaèdre est centrosymétrique. Cela signifie que l'atome de chlore "pont" est partagé d'égale façon entre les deux atomes de bismuth. Cette proposition n'est pas sans rappeler par ailleurs, la manière avec laquelle le proton est échangé entre deux atomes d'oxygène dans la liaison hydrogène O-H-O. A basse température ($T < 307\text{K}$), l'atome de chlore subit un sévère déplacement vers l'un des deux atomes de bismuth au détriment de l'autre. Sous l'effet du champ cristallin, qui devient, lorsque la température baisse, de plus en plus non-centrosymétrique, l'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ tend à se dissocier. On tend vers le cas limite suivant:



cas qui, bien évidemment, n'est jamais atteint. L'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, qui n'est plus centrosymétrique en phase basse température, va porter un moment dipolaire et donc participer à la valeur de la polarisation spontanée, puisque l'un des deux octaèdres tend à être plus chargé que l'autre. Cependant, précisons encore une fois que ce n'est là que la conséquence de la modification du champ cristallin à basse température, cette modification étant imposée par le gel progressif des cations méthylammoniums. C'est donc sur la base de travaux antérieurs portant sur les unités BiCl_6^{3-} et BiCl_5^{2-} que nous allons nous fonder pour donner une attribution aux modes de l'unité de $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ dans PAMCB. Les liaisons Bi-Cl terminales dans BiCl_5^{2-} sont plus fortes que dans BiCl_6^{3-} . Dans BiCl_5^{2-} chacune des 5 liaisons a une densité électronique plus riche que chacune des 6 liaisons de BiCl_6^{3-} , cela explique le fait que les constantes de force dans la première unité ont une valeur plus élevée que dans la seconde. Il faut donc s'attendre à ce que les fréquences de vibration de BiCl_5^{2-} soient plus élevées que dans BiCl_6^{3-} . Les tableaux III-4-4 et III-4-5 montrent une comparaison entre les modes d'allongement de ces deux unités en se fondant sur des résultats expérimentaux tirés de la littérature. Le tableau III-4-4 est relatif à des modes d'allongement totalement symétriques, alors que le tableau III-4-5 est relatif à des modes d'allongement antisymétriques. Il intuitif de

penser qu'il est difficile pour une molécule d'allonger toutes ses liaisons à la fois. Les fréquences reportées dans le premier tableau sont donc logiquement supérieures à celles reportées dans le second tableau.

Tableau III-4-4: Fréquences des modes d'allongement symétriques
des unités BiCl_5^{2-} et BiCl_6^{3-} en cm^{-1}

référence	[17]	[27]	[20]	[28]	[29]	[30]	[31]	[32]	[33]
BiCl_5^{2-}		276	288	282			272		
		280	270				276		
			272						
BiCl_6^{3-}	260	256	255	265	259	259		251	259
		260			259				
		263							

Tableau III-4-5: Fréquences des modes d'allongement antisymétriques
des unités BiCl_5^{2-} et BiCl_6^{3-} en cm^{-1}

référence	[17]	[27]	[20]	[28]	[29]	[30]	[31]	[32]	[33]
BiCl_5^{2-}		228	235	250			234		
		235	224				236		
BiCl_6^{3-}	215	213		219	222	215		204	222
		215			217				
		220			226				

L'information que l'on peut tirer de ces différentes comparaisons est claire. En ce qui concerne les modes symétriques, on trouve pour BiCl_5^{2-} des fréquences comprises entre 270 cm^{-1} et 290 cm^{-1} , alors que pour BiCl_6^{3-} les fréquences sont comprises entre 250 cm^{-1} et 265 cm^{-1} . La séparation en fréquence entre ces deux types d'unités est très nette.

Nous avons donc attribué les trois fréquences les plus élevées (300, 294 et 289 cm^{-1} à 20 K) à des modes d'allongement symétriques de la partie BiCl_5^{2-} du bioctaèdre. Les deux fréquences les moins élevées 266 et 269 cm^{-1} sont donc attribuées à des modes d'allongement symétriques de BiCl_6^{3-} . Oertel et al [27] a montré que l'activité stéréochimique des paires $6s^2$ et même $5s^2$ est beaucoup plus importante dans les unités BiCl_5^{2-} que dans les unités BiCl_6^{3-} . Cela explique le fait que l'on observe 3 composantes pour les modes d'allongement que l'on attribue à la partie BiCl_5^{2-} et 2 composantes pour ceux que l'on attribue à la partie BiCl_6^{3-} .

On remarque que les 3 composantes des modes d'allongement, que l'on attribue à la partie BiCl_5^{2-} du bioctaèdre, sont plus affectées par la transition de phase ferroélectrique. On pourrait traiter ce comportement par la théorie du couplage pseudospin-phonon. Les fréquences pourraient donc être ajustées sur le domaine de température qui s'étale de 280 K à 360 K (restreint autour de la transition de phase) en utilisant les expressions III-4-16. Toutefois ce travail n'est pas nécessaire. Supposons que les fréquences de ces 3 composantes soient indépendantes de la température en phase paraélectrique $\nu = \nu_0$, on élimine la contribution de l'anharmonicité classique. La figure III-4-32 représentant l'évolution en fréquence, $(\nu - \nu_0)$, de ces trois composantes en phase ferroélectrique, montre que les fréquences évoluent plutôt de façon linéaire en fonction de la température en phase ferroélectrique, immédiatement après la transition de phase.

Les modes d'allongement de $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ compris entre 265 et 300 cm^{-1} ne sont pas du tout sensibles à la modification structurale que l'on a annoncé vers 170K, mis à part la fréquence la plus élevée. En effet, pour les deux polarisations HV (figure III-4-30) et VV (figure III-4-31), on observe une baisse de la fréquence lorsque la température décroît vers 170 K. Ceci est très remarquable, car la fréquence des autres modes augmente lorsque la température diminue. La modification structurale vers 170K a été attribuée à la mise en ordre des cations méthylammoniums de type (12), (32)', (22) et (42') (voir chapitre II). Certaines liaisons Bi-Cl, qui entrent en jeu dans le mode de vibration en question, sont sans doute affaiblies par les liaisons hydrogènes créées, au cours de la modification structurale, entre les atomes de chlore terminaux et les cations méthylammoniums précédemment cités.

Figure III-4-32: Variations des fréquences en fonction de la température, dans la phase ferroélectrique (près de la transition), pour les modes compris entre 280 cm^{-1} et 300 cm^{-1}

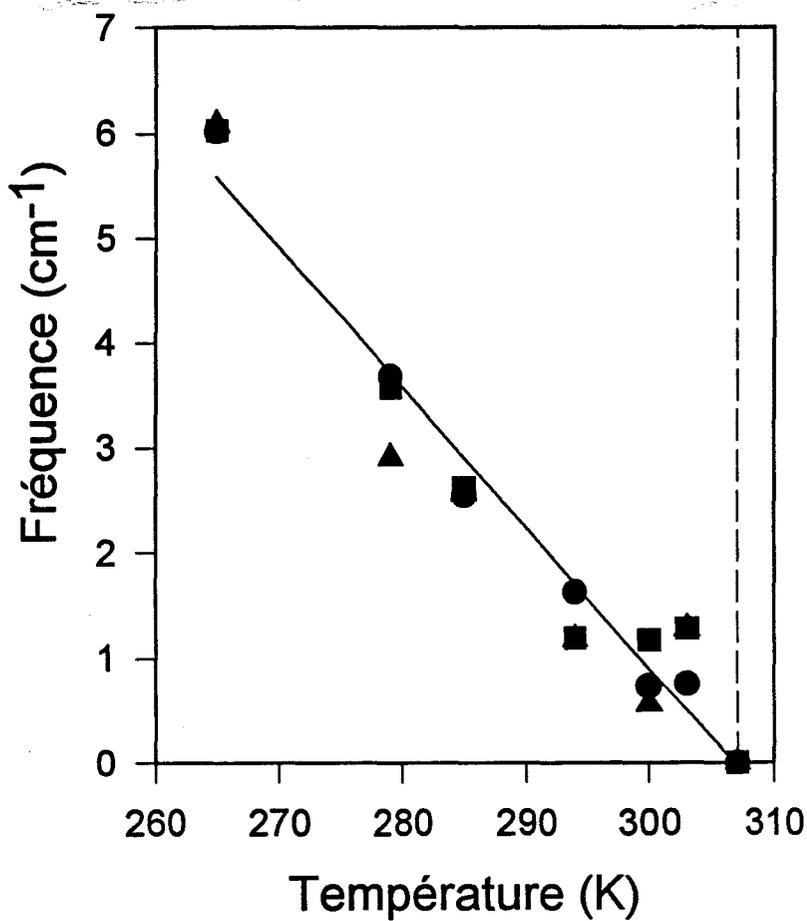
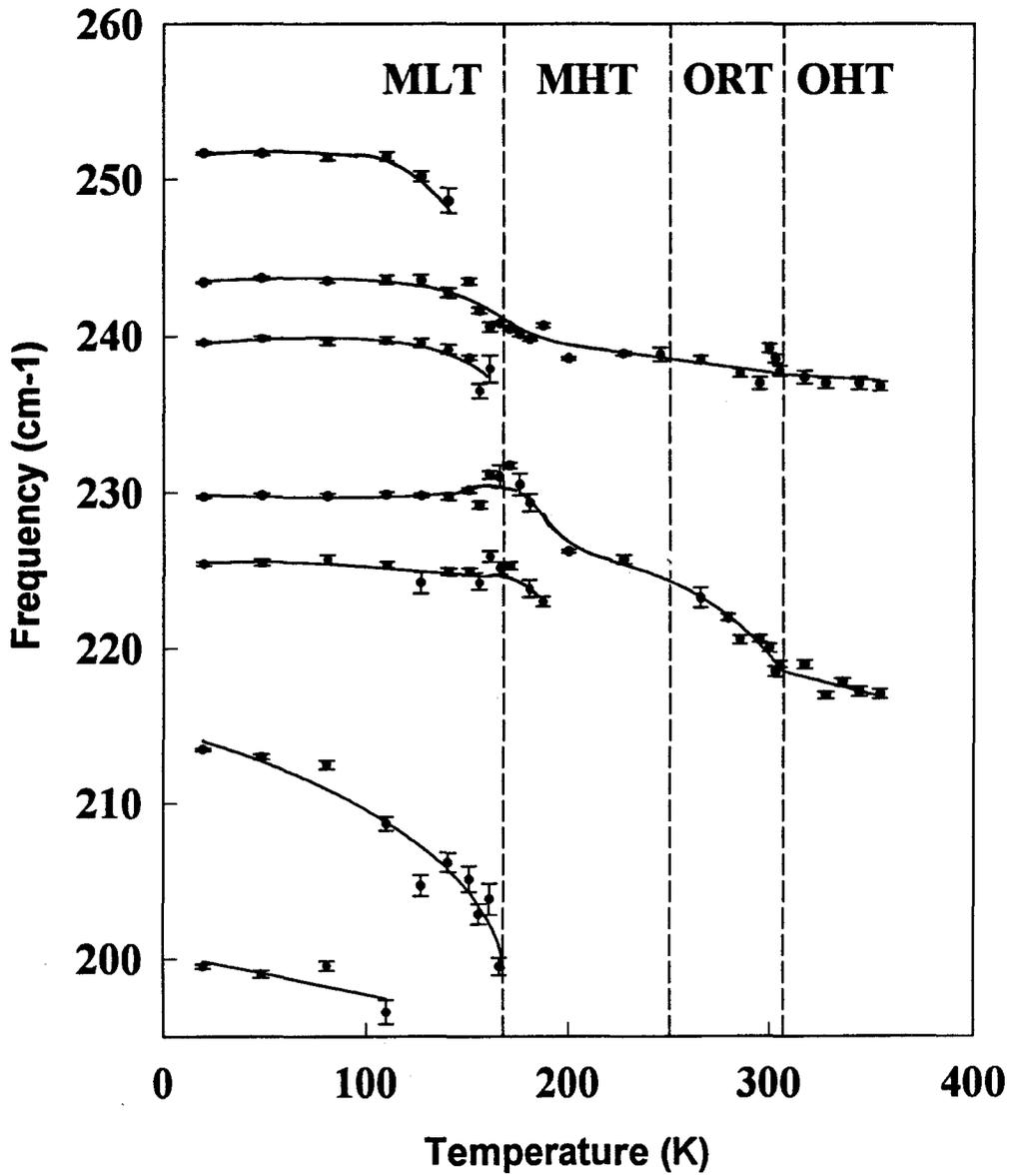


Figure III-4-33: Fréquences Raman en fonction de la température de 200 cm^{-1} à 260 cm^{-1} (mode VV).

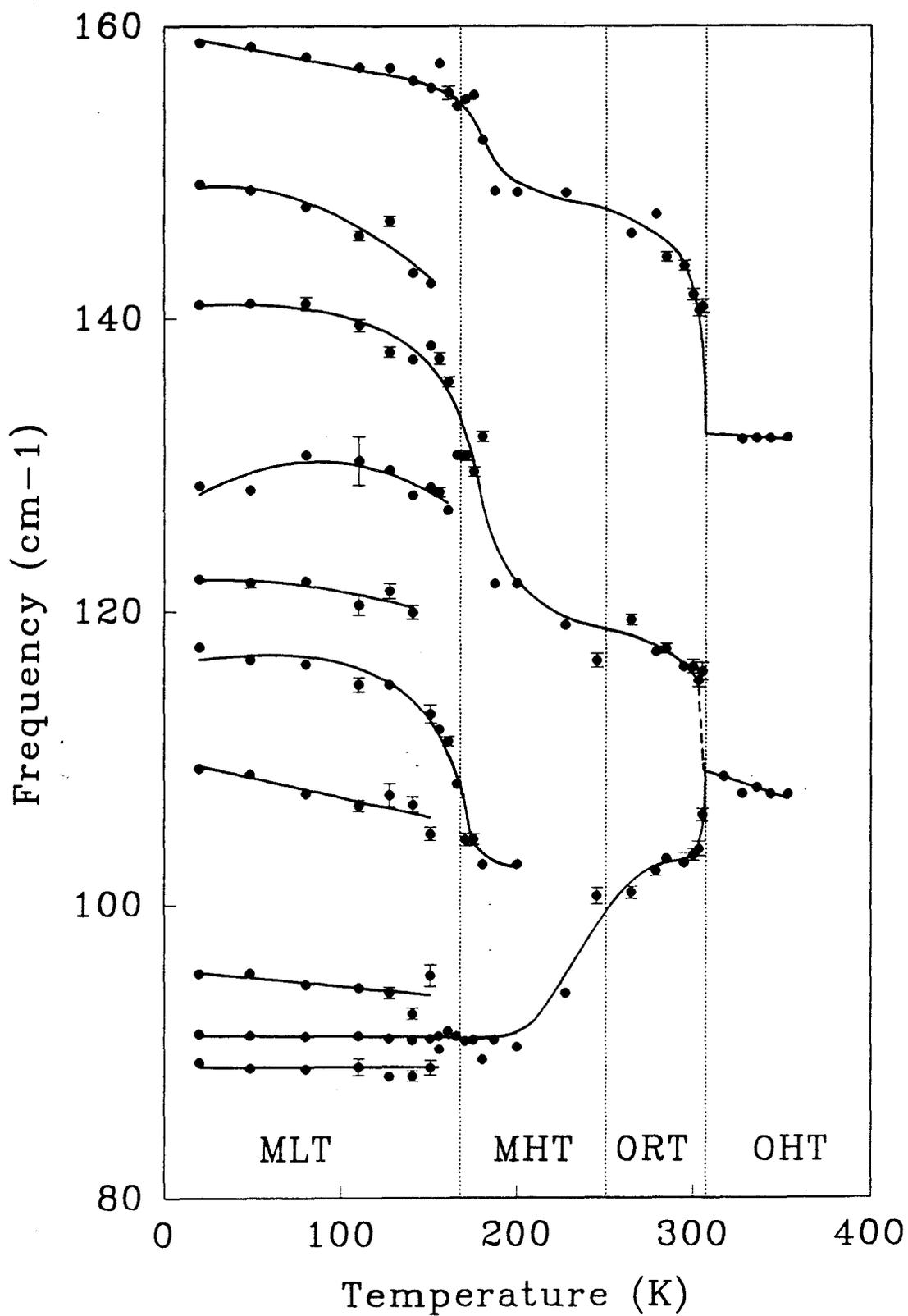


Entre 200 cm^{-1} et 260 cm^{-1} , la situation devient beaucoup moins claire (figure III-33 polarisation VV). On observe 7 modes dans la phase MLT ($T < 170\text{ K}$) et 2 modes au-delà. Ces deux modes sont attribués à des modes d'allongement antisymétriques (tableau III-4-5). On remarquera que ces deux modes sont peu sensibles au passage de la transition de phase ferroélectrique.

-c- Fréquences comprises entre 80 cm^{-1} à 200 cm^{-1} (modes de balancement)

Dans ce domaine de fréquence la situation devient très confuse. Sur les figures III-4-26, 27, 28 et 29, on remarque que cette zone de fréquence correspond à des pics peu intenses. A basse température, on observe de nombreux pics, alors que dans la phase paraélectrique on ne peut dégager que deux composantes. Il n'est donc pas évident de suivre l'évolution de tous ces pics sur tout le domaine de température. La figure III-4-34 représente l'évolution des fréquences mesurées en fonction de la température. On attribue les modes dont les fréquences sont comprises entre 83.6 cm^{-1} et 149.2 cm^{-1} à des modes de balancement de l'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$. Enfin le mode de fréquence 158 cm^{-1} (à 20 K) pourrait être attribué à un mode d'allongement asymétrique de l'atome "pont" (ν_{15}), dans la mesure où la spectroscopie Raman permet d'observer l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ comme une unité déformée (ce mode pour le bioctaèdre parfait est inactif). Nous avons déjà souligné que les fréquences des modes de vibration mettant en jeu l'atome de chlore "pont" sont inférieures à celles mettant en jeu les atomes de chlore terminaux. Les modes d'allongement des atomes de chlore "pont" ont fait l'objet d'une discussion pour l'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_9^{3-}$ [35,20]. Ces modes ont été mesurés dans une zone de fréquence qui s'étale de 172 cm^{-1} à 188 cm^{-1} . Belkhal et al [36] annonce ces modes, pour le cristal $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, à des fréquences inférieures à 150 cm^{-1} . On remarque que les fréquences des modes de vibration situés dans cette zone (modes de balancement, et d'allongement avec le chlore "pont") sont extrêmement dépendantes de la température. Dans la phase ferroélectrique, ils présentent des variations de fréquence supérieures à 20 cm^{-1} . Lorsque l'on passe dans cette phase, en raison de l'activité stéréochimique de la paire d'électrons libres, les atomes de chlore terminaux tendent à migrer vers une partie de la sphère

Figure III-4-34: Fréquences Raman en fonction de la température de 80 cm^{-1} à 160 cm^{-1} (mode VV).



de coordination de l'atome de bismuth. Certains modes de balancement de $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ expriment ce déplacement. De même l'atome de chlore "pont" subit, lorsque le cristal passe en phase ferroélectrique, un sévère déplacement vers l'un des deux atomes de bismuth, la variation importante de la fréquence du mode d'allongement asymétrique mettant en jeu l'atome de chlore "pont" est certainement due à ce déplacement. Il est donc naturel de constater une forte dépendance en température de ces modes de vibration. Smit et al [29] annoncent que les fréquences pour ces modes subissent une importante diminution lors du passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique, les constantes de force associées à ces modes passant d'une valeur positive à une valeur négative au cours de la distorsion. Cet effet est nommé par les auteurs "effet pseudo Jahn-Teller" [29,37].

-d- Fréquences inférieures à 80 cm^{-1}

Dans ce domaine de fréquence, il est totalement impossible d'attribuer les fréquences observées. En plus des modes de réseau, les modes de vibration qui se trouvent dans ce domaine de fréquence, sont relatifs à des mouvements de déformation d'ensemble des octaèdres. C'est le cas, par exemple, du mode de symétrie S_3 et du mode de symétrie S_{12} . Ces modes seraient évidemment très intéressants à étudier, mais en raison de leur très basse fréquence, il sont mélangés avec des modes de réseau et il nous est impossible de les différencier. Nous ne tenterons donc pas de discuter de ce problème.

-e- Synthèse

Le tableau III-4-6 résume les attributions des fréquences observées en spectroscopie Raman, pour les modes internes de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$. On constate que cette attribution est fortement incomplète. Cependant, cette étude nous a permis de mettre en évidence quelques points intéressants concernant le lien entre les transitions de phase de PMACB et ces modes de vibration. L'analyse des spectres semble confirmer la tendance qu'a l'unité bioctaédrique à se dissocier en deux: BiCl_6^{3-} et BiCl_5^{2-} . D'autre part, elle révèle que la structure du bioctaèdre subit une distorsion dynamique en phase paraélectrique. Cette distorsion est de type pseudo Jahn-Teller. Nous pensons qu'elle est la conséquence de la réorientation de la paire d'électrons

libres, sous l'influence des réorientations des cations méthylammoniums de type (2) et (3) proches voisins du bioctaèdre considéré. Ces réorientations s'effectuent avec des temps caractéristiques faibles par rapport aux temps mis en jeu en spectroscopie Raman dans cette gamme de fréquence. C'est la raison pour laquelle l'unité est mesurée comme un bioctaèdre déformé en spectroscopie Raman, alors que celle-ci est mesurée comme un bioctaèdre parfait par les rayons X. La transition de phase paraélectrique→ferroélectrique s'accompagne par le passage d'un état de déformation dynamique (pseudo Jahn-Teller) à un état de déformation statique. Certains modes de balancement entrent en jeu dans ce mécanisme et leur fréquence subit une forte diminution lorsque l'on passe de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. Cet état de distorsion statique est dû à l'activité stéréochimique de la paire d'électrons libres $6s^2$ (VSEPR) qui occupe une septième position dans la sphère de coordination de l'atome de bismuth. Cette paire d'électrons libres est orientée par la polarisation spontanée de la maille cristalline au dessous de 307 K. Smit et al [29] montrent qu'une hybridation de type sp^3d^2 décrit mieux la situation des octaèdres $BiCl_6^{3-}$ qui sont déformés de façon dynamique, comme nous l'avons observé en phase paraélectrique. D'autre part, la théorie de répulsion des paires de la couche de valence (VSEPR) décrit mieux ces systèmes lorsqu'ils sont déformés de façon statique, comme nous l'avons observé au dessous de 307 K. Dans bien des cas la meilleure description est un mélange des deux théories.

L'étude des fréquences des modes internes de l'anion $Bi_2Cl_{11}^{5-}$ en fonction de la température montre, comme pour le cation méthylammonium, que ces modes sont peu sensibles à l'évolution structurale à basse température. D'autre part, nous n'avons pas trouvé d'effet de la transition ferroélastique à 250 K. Comme pour la plupart des techniques expérimentales, la spectroscopie Raman n'est pas sensible à cette transition de phase.

Tableau III-4-6: Fréquences expérimentales Raman ($<400\text{cm}^{-1}$) pour PMACBmodes de réseau et modes de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ (fréquence en cm^{-1})

T= 20 K	T= 200 K	T= 353 K	attribution
24.5	17.6		
26.8	23.7	21.2	
27.7			
30.6	29.3	29.1	
31.5			
33.2	35.6	35.1	modes de réseau
36.8			
40.6	38.2	38.6	
42.0	40.6		
47.2			
49.6			
52.5	50.2	51.3	
55.5	55.4		
57.8			
63.8			
67.7	72.7		
74.5			
78.7			
83.6			
86.7			
89.3			
91.2	90.3	107.5	modes de balancement
95.3			
109.3			
117.6	102.6		
122.2			
128.6			
141.0	121.9		
149.2			
158.9	148.6	131.9	mode d'allongement atome de chlore "pont"?
199.5			
213.5			
225.4	223.0		
229.7	226.2	217.1	modes d'allongement atome de chlore terminaux
239.6			
243.4	238.6	236.8	
251.7			
256.3	249.4		
266.0	266.9	268.3	
269.3			modes d'allongement symétrique atomes de chlore terminaux
289.2	285.9	276.8	
294.3	291.6	284.7	
299.7	299.4	288.9	

Références bibliographiques

- [1] P. Carpentier, J. Lefebvre et R. Jakubas
J. Phys. Condens Matter 4 p. 2985 (1992)
- [2] N. Meinander, G. Bergström, S Fross et F. Stenman
J. Raman Spectrosc. 8 p.265 (1979)
- [3] T. Sundius et N. Meinander,
J. Mol. Struct. 76 p. 227 (1981)
- [4] J. Lefebvre, P. Carpentier et R. Jakubas,
Acta. Cryst. B47, p. 228 (1991)
- [5] P. Carpentier, J. Lefebvre et R. Jakubas,
Acta. Cryst. B51, p. 167 (1995)
- [6] P. S. R. Prasad et H. D. Bist
J. Phys. Chem. Solids 50 p. 1033 (1989)
- [7] J. Pelzelt et V. Dvorak
J. phys. C: Solid State phys. 9 p. 1571 (1976)
- [8] J. Pelzelt et V. Dvorak
J. phys. C: Solid State phys. 9 p. 1587 (1976)
- [9] M. Matsushita
J. Chem. Phys. 65, p.23 (1976)

[10] V. Winterfeldt, G. Shaack et A. Klöpperpieper
Ferroelectrics 15, p. 21 (1977)

[11] G. Shaack et V. Winterfeldt
Ferroelectrics 15, p. 35 (1977)

[12] P. K. Bajpai, Y. S. Jain et H. D. Bist
J. Raman Spectr., 21, p. 327 (1990)

[13] R. J. Elliott
Light Scattering in Solids ed Balkanski (Paris Flammarion) p. 354 (1971)

[14] I. Laulicht
J. Phys. Chem. Solids Vol. 39 p. 901 (1978)

[15] D. Chandler
Introduction to modern statistical mechanics, p. 129
Oxford University Press (1986)

[16] R. Bhattacharjee, V. Varma, J.R. Fernandes et C.N.R. Rao
Ferroelectrics Letters, 12, p. 79 (1990)

[17] J. Laane et P. Jagodzinski
Inorg. Chem., 19, p44 (1980)

[18] A. Lipka
Z. anorg. allg. Chem., 469, p.218 (1980)

[19] W. G. McPherson et E. A. Meyers

J. Phys. Chem., 72, p. 532 (1968)

[20] R. A. Work et M. L. Good

Spectrochimica Acta, 29A, p.1547 (1973)

[21] B. K. Robertson, W. G. McPherson et E. A. Meyers

J. Phys. Chem., 71, p. 3531 (1967)

[22] P. W. DeHaven et R. A. Jacobson

Cryst. struct. Commun., 5, p. 31 (1976)

[23] K. Kihara et T. Sudo

Acta Cryst., B 30, p. 1088 (1974)

[24] A. Kallel et J. W. Bats

Acta Cryst., C 41, p. 1022 (1985)

[25] R. J. Gillespie et R. S. Nyholm

Quart. Rev. (London) 11, p. 339 (1957)

[26] R. D. Shannon

Acta Cryst. A32, p.751 (1976)

[27] R. P. Oertel et R. A. Plane

Inorganic Chemistry, 6, 11, p.1960 (1967)

[28] B. Ya. Spivakov, E. S. Stoyanov, L. A. Gribov et Yu. A. Zolotov

J. Inorg. Nucl. Chem., 41, p.453 (1979)

- [29] W. M. Smit, G. J. Dirksen et D.J. Stufkens
J. Phys. Chem. Solids, 51, 2, p. 189 (1990)
- [30] M. A. Hooper et D.W. James
Aust. J. Chem., 26, p.1401 (1973)
- [31] F. Cariati, G. Marcotrigiano, L. Menabue, F. Morazzoni, G. C. Pellacani et G.M. Zanderrighi,
Spectrochimica acta, 34A, p.801 (1978)
- [32] R. K. Goel et S. Sharma
Indian Journal of pure and applied Physics, 16, p.102 (1978)
- [33] T. Barrowcliffe, I. R. Beattie, P. Day, K. Livingston
J. Chem. Soc. (A), p.1810 (1967)
- [34] M. H. Kuok, S. C. Ng, M. Iwata, et Y. Ishibashi
sol. stat. comm., 86, 3, p. 151 (1993)
- [35] G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani et M. Tonelli
Spectrochimica acta, 35A, p.871 (1979)
- [36] I. Belkhal, R. Mokhlisse, B. Tanouti, N. B. Chanh et M. Couzi,
Phys. Stat. Sol. (a), 136, p. 45 (1993)
- [37] L. S. Bartell et R. M. Gavin
J. Chem. Phys., 48, 4, p. 2466 (1968)

Cinquième partie: Modes de réseau

I Mesure des modes de réseau par diffusion Raman

I-1 Observation qualitative du pic central

La prévision théorique du pic central d'après Y. Yamada est totalement cohérente avec d'autres théories. Il est, par exemple, possible de considérer la fonction de relaxation de Kubo [1], pour parvenir à cette même conclusion. Cette dernière méthode ne s'applique pas uniquement au cas des systèmes de pseudospins couplés aux phonons mais constitue une généralisation du problème posé par Y. Yamada [2] (annexe C). On montre que ce pic central, relatif à un système à relaxation lente, est souvent caractérisé par une simple fonction de Lorentz:

$$I(\omega) = \frac{I_0}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (\text{III-5-1})$$

Dans les spectres de diffusion Raman, ce pic relatif à un phonon suramorti vient s'ajouter à la raie centrale de diffusion Rayleigh. Toutefois, l'expression (III-5-1), dans les spectres de diffusion Raman, doit être pondérée par le facteur de population (III-2-12), l'intensité des spectres étant plus intense du côté Stokes que du côté anti-Stokes.

Aksenov [1] montre que l'apparition d'un pic central n'est pas uniquement associée à une transition de phase mais peut être aussi associée à la dynamique des parois lorsque le cristal ferroélectrique développe une structure en domaines. Mais dans ce cas, le pic central a deux composantes, l'une d'entre elle est liée à la transition de phase ferroélectrique et l'autre à la structure en domaines qui s'instaure dans la phase ferroélectrique.

Les expériences de diffusion Raman en fonction de la température du cristal ferroélectrique PMACB révèlent effectivement l'existence d'un pic central. Les figures III-5 -1, 2, 3, 4 et 5 qui représentent les spectres de diffusion Raman de polarisation VV respectivement à 20K, 170K, 227K, 300K et 353K montrent que l'intensité du pic central augmente lorsque l'on s'approche de la température de transition de phase. A 20 K la ligne de base du spectre de diffusion Raman se révèle être totalement plane. Au dessous de 170 K, il apparaît une première composante au pic central dont la largeur à mi-hauteur diminue et l'intensité augmente avec la température. Nous devons exclure le lien entre la présence de cette composante avec la

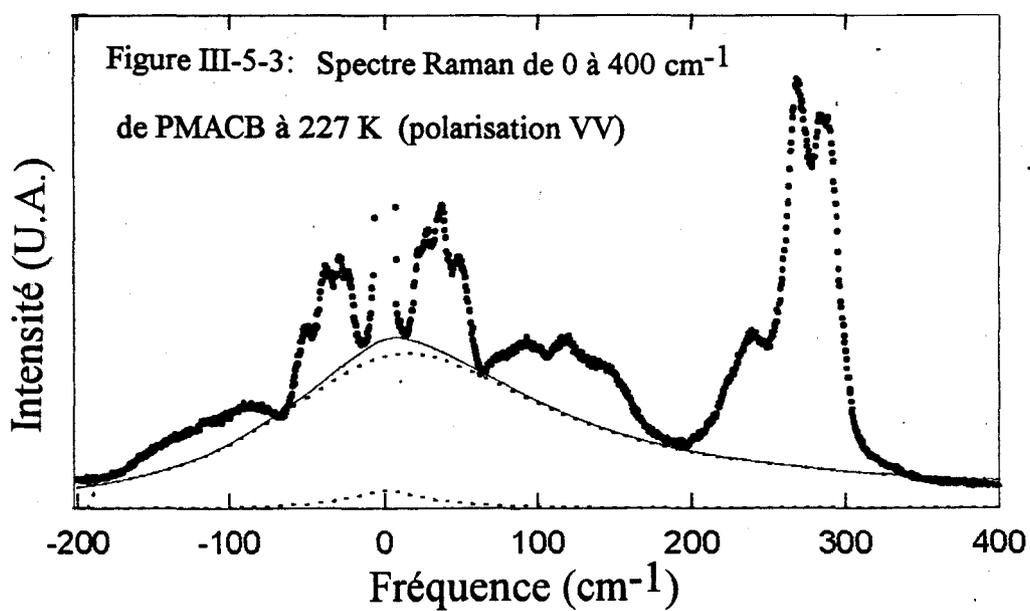
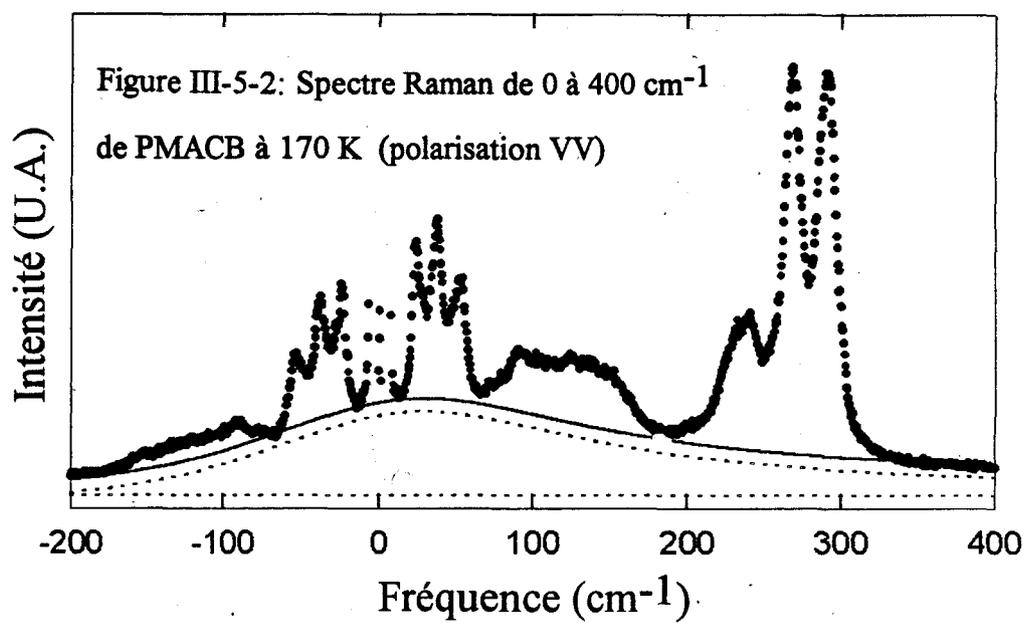
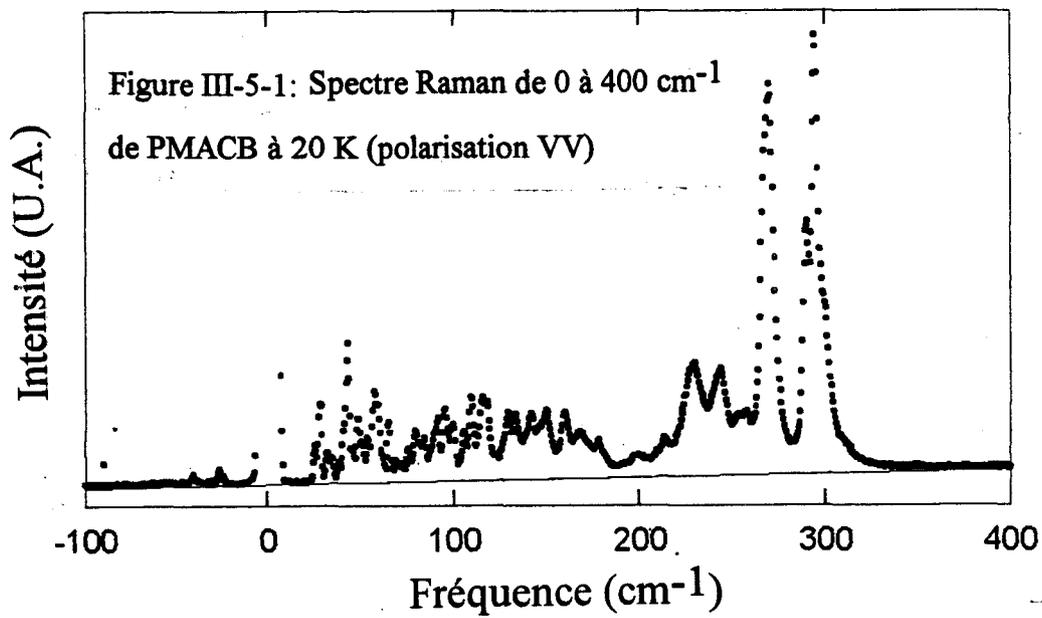


Figure III-5-4: Spectre Raman de 0 à 400 cm^{-1}
de PMACB à 300 K (polarisation VV)

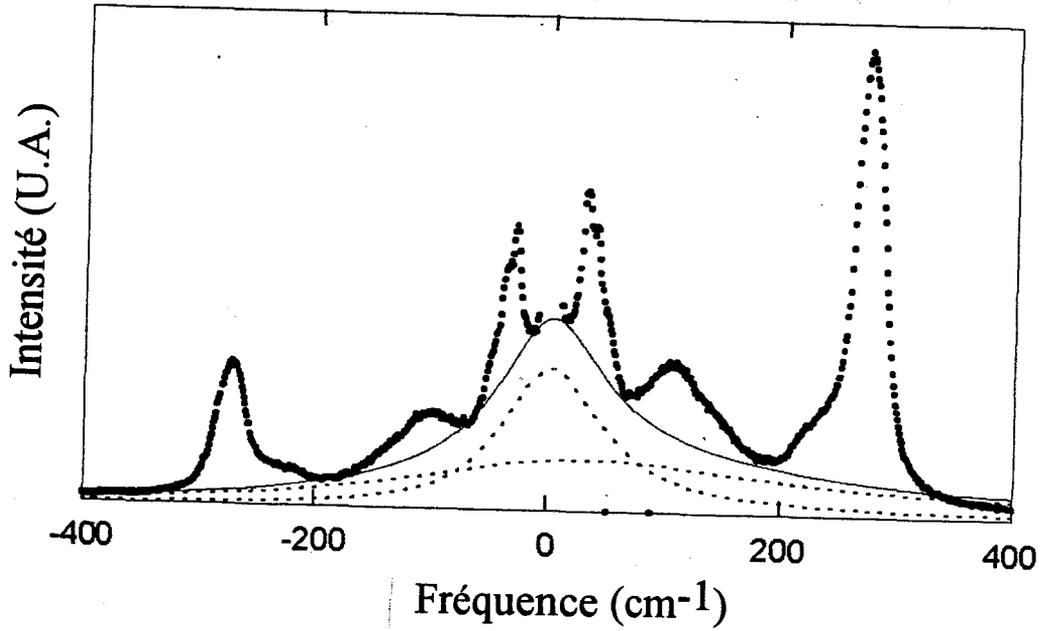
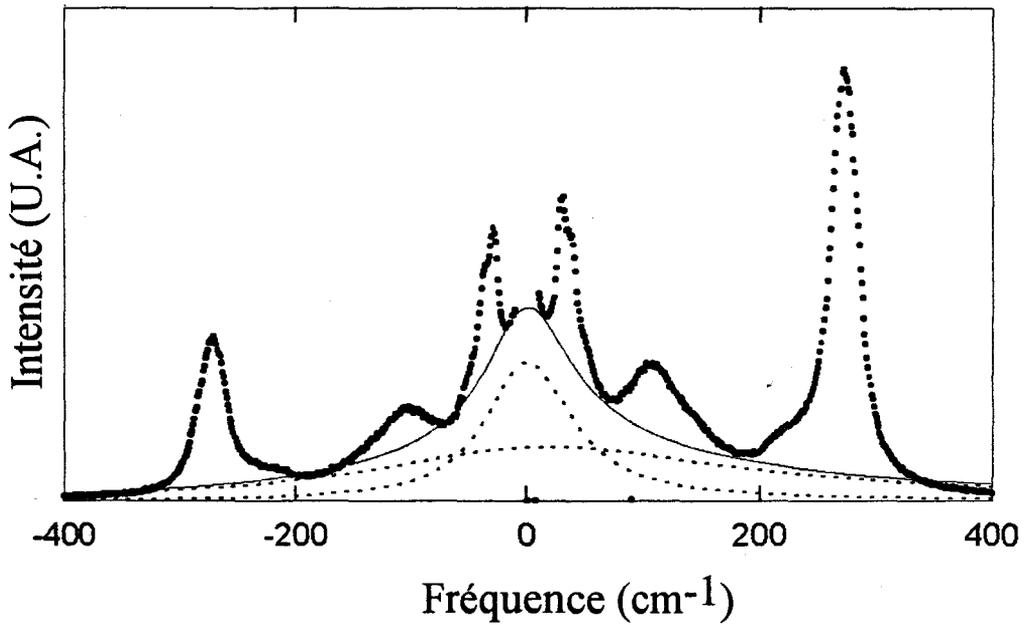


Figure III-5-5: Spectre Raman de 0 à 400 cm^{-1}
de PMACB à 353 K (polarisation VV)



dynamique des parois des domaines ferroélectriques, car dans ce cas le pic central devrait être très intense à une température proche de 0 K et diminuer dès que l'on s'approche de la transition de phase ferroélectrique par température croissante. En ce qui concerne PMACB, nous avons un comportement inverse, puisque ce pic n'existe pas à très basse température (20K), et ce qui est plus caractéristique, il ne disparaît pas dans la phase paraélectrique où il n'y a plus de possibilité de structure en domaines. Nous associons donc l'apparition de cette composante centrale à la mise en ordre d'un premier pseudospin, certainement le pseudospin lié aux cations méthylammoniums de type (2). Nous pouvons remarquer que cette composante n'a pas de caractère critique au voisinage de la température de transition de phase. Au-dessus de 200 K, (la figure III-5-3 propose le spectre à 227 K) il apparaît une seconde composante au pic central de diffusion. L'intensité de cette composante augmente et sa largeur à mi-hauteur diminue lorsque l'on s'approche de la transition ferroélectrique à 307 K. On associe l'apparition de cette composante à la mise en ordre d'un second pseudo-spin certainement lié au cation de type (3). Vers 307 K, le comportement de ces composantes est un peu plus critique que vers 170 K. Dans la phase paraélectrique, l'intensité et la largeur des composantes du pic central évoluent très peu (entre 307 K et 353 K). La présence de ce pic central indique que la fréquence de relaxation des pseudo-spins est lente ou comparable à la fréquence des phonons de réseau. Un comportement critique en fonction de la température des ailes de la raie Rayleigh a été observé dans le spectre Raman du composé $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ par R. Mokhlisse [3-4], et a été interprété comme la trace du désordre d'orientation des cations CH_3NH_3^+ dans les phases ORT et TLT de ce composé.

I-2 Observation qualitative d'un mode mou

La figure III-5-6, présente les modes de réseau de PMACB de plus basse fréquence (de 10 cm^{-1} à 35 cm^{-1}) en fonction de la température entre 20 K et 360 K. Au dessus de 170 K, il n'y a que deux modes dans cette zone de fréquence, un mode avec une dispersion importante à une fréquence d'environ 30 cm^{-1} et un mode qui présente un mollissement important (de 27 cm^{-1} à 17 cm^{-1}). L'intensité relative de ces 2 modes s'inversent. Ainsi, vers 227 K l'intensité du mode à 30 cm^{-1} est très faible ce qui explique la barre d'erreur importante sur la valeur de la

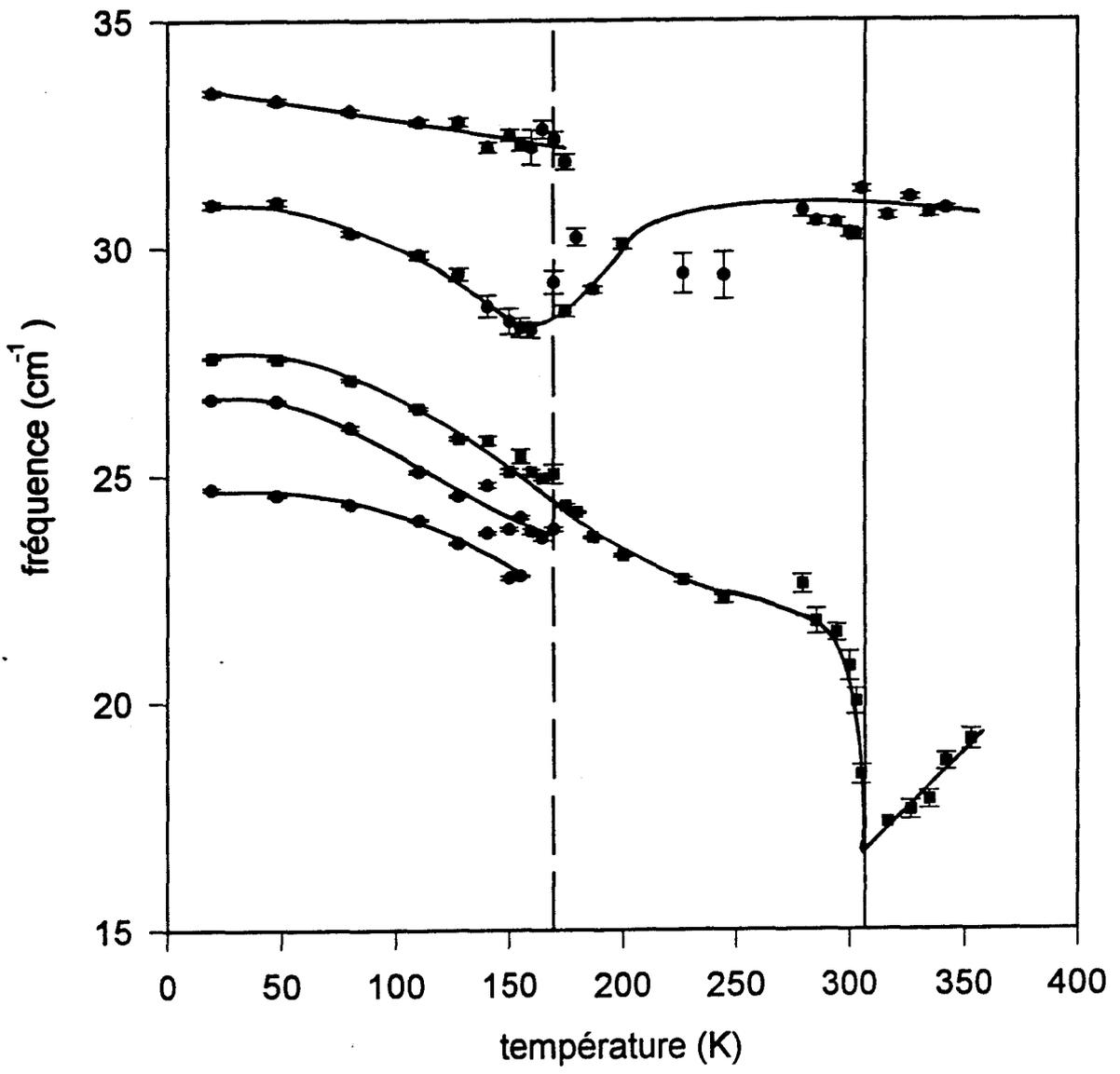
fréquence de ce mode, alors que l'intensité du mode à 25 cm^{-1} est importante. Vers 300 K, c'est l'intensité du mode à 30 cm^{-1} qui est importante, alors que le mode à 20 cm^{-1} apparaît comme un épaulement du premier mode, c'est à dire qu'il a une intensité pratiquement nulle. Pour des températures inférieures à 170 K, le mode à 30 cm^{-1} se sépare en 2 composantes et le mode à 27 cm^{-1} présente 3 composantes.

L'aspect le plus intéressant de ces spectres de diffusion Raman, concerne le mode mou observé à basse fréquence. L'existence de ce mode contredit les données expérimentales de Kuok [5]. Il est en effet très surprenant d'observer un tel mode dans le spectre Raman de PMACB, car ce cristal fait partie d'une famille de matériaux dont la transition ferroélectrique est typiquement ordre-désordre. Les positions des unités CH_3NH_3^+ désordonnées sont discrètes, et le paramètre d'ordre microscopique est une variable de pseudo-spin. La transition de phase ferroélectrique dans ce dernier cas est uniquement due à une mise en ordre coopérative des pseudospins. Ce type de transition de phase s'oppose au régime displacif pour lequel la transition est liée à l'instabilité d'un mode de réseau. Mais dans la majorité des cas, les régimes des transitions de phase se situent entre ces deux cas limites. La théorie thermodynamique du couplage entre les pseudo-spins et les phonons de Y. Yamada [2], présentée dans l'annexe C, est adaptée à la description des régimes intermédiaires mais à dominante ordre-désordre.

Cette théorie a été utilisé par T. Chen [6-7] pour décrire la transition ferroélectrique de TSCC, et par Y. Yamada pour décrire celle de NH_4Br [8]. Cette description est également adaptée au cas de PMACB.

La figure III-5-7 présente le mode mou observé dans le spectre Raman de PMACB, pour différentes températures, de la phase ferroélectrique. On s'aperçoit que ce mode n'est pas très intense par rapport au bruit de fond que l'on observe de part et d'autre du pic et il est donc difficile à caractériser (figure III-5-7). L'intensité de ce mode décroît rapidement avec la température. Entre 265 K et 307 K, le mode a pratiquement disparu dans le bruit de fond, et devient un épaulement de la raie plus intense que l'on observe vers 30 cm^{-1} . Le fait que ce mode devienne rapidement peu intense constitue une situation défavorable pour son étude. Il est pratiquement impossible à caractériser pour des températures comprises entre 279K et

Figure III-5-6: Dépendance en température des modes de réseau de PAMCB (de 10 cm^{-1} à 35 cm^{-1}), polarisation HH.



307K. C'est précisément dans ce domaine de température que ce mode révèle un comportement critique.

Pour un cristal purement displacif la transition ferroélectrique avec le changement de symétrie: $mmm \rightarrow mm2$ est gouvernée par la condensation d'un mode de symétrie B_{1u} [9], qui est inactif en spectroscopie Raman. En ce qui concerne PMACB, la théorie des groupes ne peut pas s'appliquer à ce mode, car c'est la réorientation des pseudospins qui génère la symétrie moyenne mmm en phase paraélectrique. Nous verrons que cette réorientation s'effectue avec des temps caractéristiques comparables au mode de réseau qui se "condense". Toutefois, on constate sans ambiguïté que ce mode tend à disparaître dans la phase paraélectrique et, de ce fait, s'apparente à un mode de symétrie U. Les méthodes fondées sur la théorie des groupes étant inadaptées, la seule façon de traiter ce problème consiste à utiliser la théorie thermodynamique du couplage entre les pseudospins et les phonons. Les figures III-5-8 et III-5-9 présentent le comportement critique du mode mou de part et d'autre de la transition ferroélectrique, respectivement pour les polarisations VV et HH. Ces courbes sont représentées avec, une regression linéaire dans la phase paraélectrique représentant l'anharmonicité classique, et par la loi mathématique suivante en phase ferroélectrique:

$$\omega = \omega_0 + AT + B\sqrt{(T_C - T)},$$

d'autre part, il y a continuité de la fréquence à la transition de phase car celle-ci est du second ordre.

Mais cette partie qui est la plus intéressante est aussi la plus délicate à caractériser, et par là, limite la confiance que l'on porte à ces résultats quantitatifs. On peut observer un mode mou pour chaque représentation irréductible du groupe $mm2$, ce qui montre que la sélection des modes par la théorie des groupes ne convient pas aux modes de réseau de PMACB. La configuration de diffusion $a(HH)b$, permet d'observer les modes de la représentation A_2 du groupe ferroélectrique $mm2$. Elle s'avère être la configuration où, le mode mou de PMACB est le plus intense. Ce mode est présenté sur la figure III-5-9. Nous présentons également la configuration $a(VV)b$ qui permet d'observer la représentation A_1 où le mode mou est également présent.

Figure III-5-7: Aspect du pic de diffusion relatif au mode mou de PMACB, à différentes températures près de la transition de phase ferroélectrique (en phase ferroélectrique)

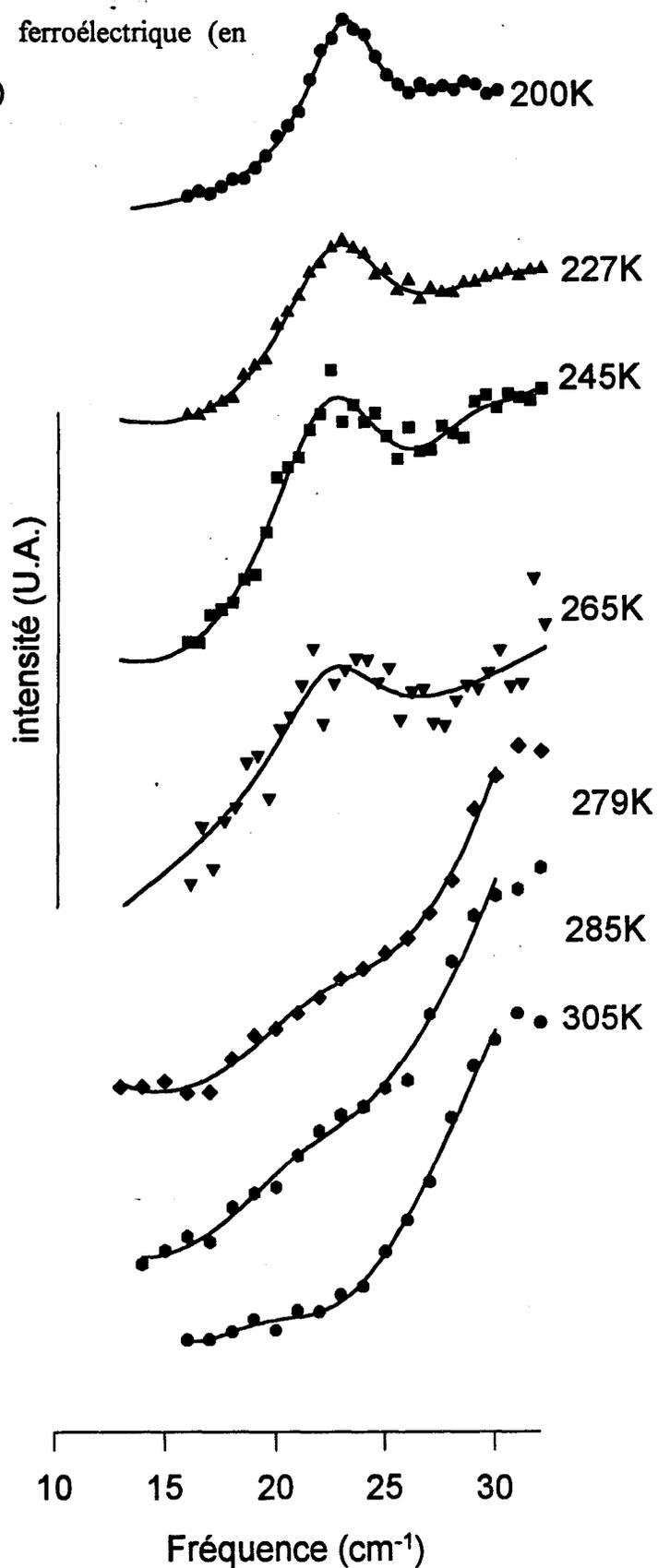


Figure III-5-8 :Dépendance en température de la fréquence du mode mou de PMACB près de la transition ferroélectrique (Polarisation VV)

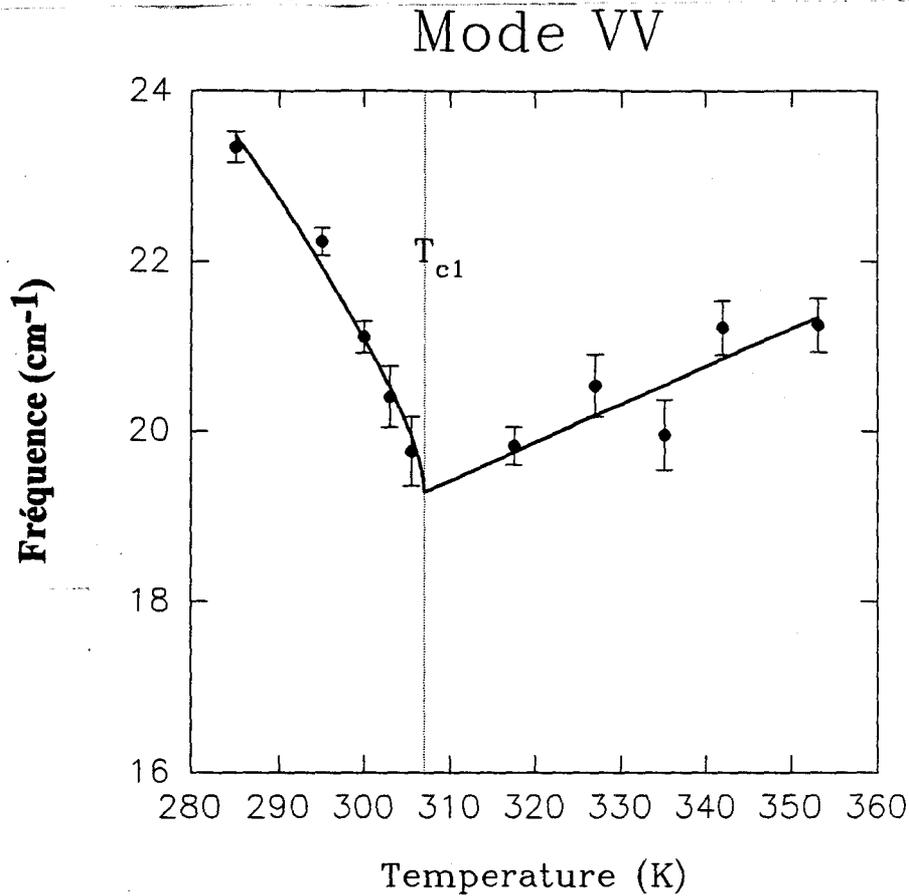
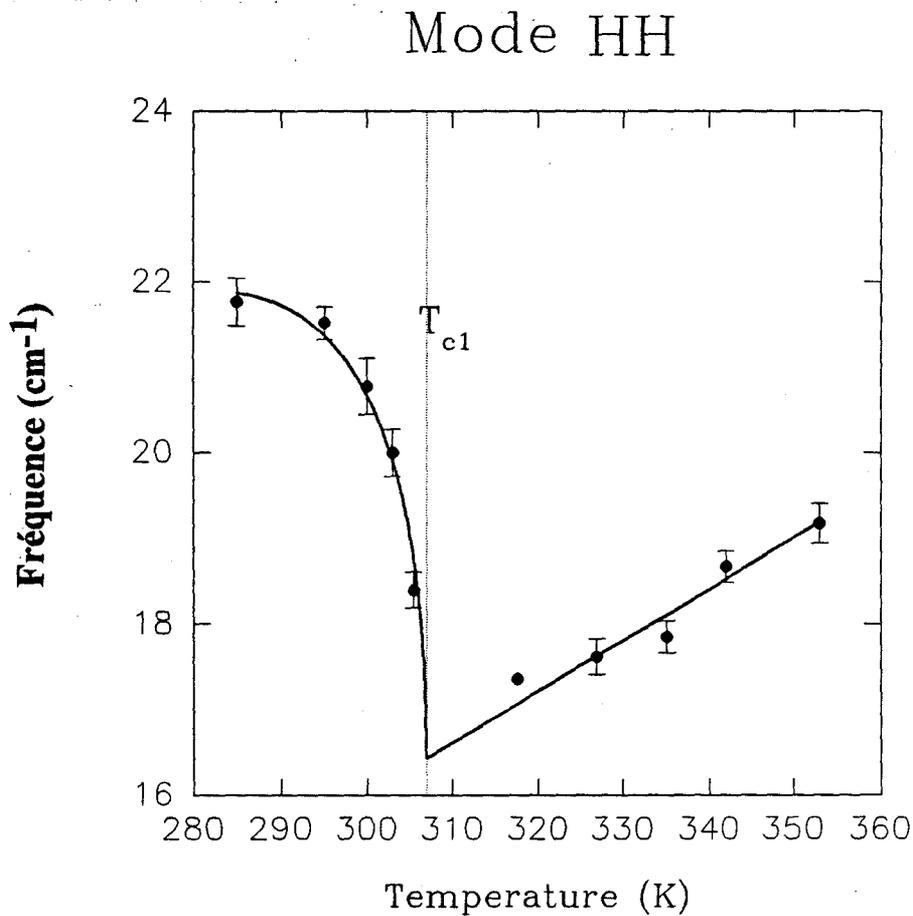


Figure III-5-9 :Dépendance en température de la fréquence du mode mou de PMACB près de la transition ferroélectrique (Polarisation HH)



Qualitativement, nous pouvons extraire une information intéressante du fait que, d'une part l'intensité du mode diminue rapidement, et d'autre part que le phonon s'amortit, lorsque l'on s'approche de la transition par température croissante. Son intensité devient très faible à partir de 280K. Dans une zone de température comprise entre 280 K et 307 K, ce mode devient suramorti. Nous pouvons comparer le phénomène relatif à cette zone de température à celui que nous avons présenté dans l'annexe C (zone hachurée figure C-3-c, ou figure C-4). A l'intérieur de cette zone, le phonon n'existe théoriquement pas, car il a un temps de vie nul. Pour qu'une telle zone puisse exister, il est nécessaire que la fréquence de réorientation des pseudospins, fréquence de basculement entre les deux positions d'un cation CH_3NH_3^+ , soit comparable à la valeur de la fréquence du mode qui mollit. Cela signifie que les pseudospins (les cations CH_3NH_3^+) qui sont couplés à ce mode de réseau, se réorientent avec des fréquences de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} , soit de l'ordre de 1 à 2 THz.

I-3 Caractérisation du mode mou, fréquence de relaxation

L'objectif de cette partie est de décrire de façon quantitative les caractéristiques du mode mou, sur la base de la théorie thermodynamique du couplage entre les pseudospins et les phonons présentée dans l'annexe C.

Les pics de diffusion relatifs au mode mou de PMACB, présentés à différentes températures par la figure III-5-7, ont été affinés avec la fonction de corrélation entre les phonons, établie dans l'annexe C:

$$\Phi_{QQ}(T < T_C) \propto \left(\left(\Omega^2 - \frac{2t}{2t + 1 - \bar{\tau}} \right)^2 + \frac{\Omega^2 \omega^2 (\Omega^2 - 1)^2}{(2t + 1 - \bar{\tau})^2} \right)^{-1} \quad \text{III-5-2}$$

avec: $t = (T_C - T) / T_C$; $\omega = \omega_0 / \omega_f$; $\bar{\tau} = J / (J + g^2)$ et $\Omega = \omega / \omega_0$

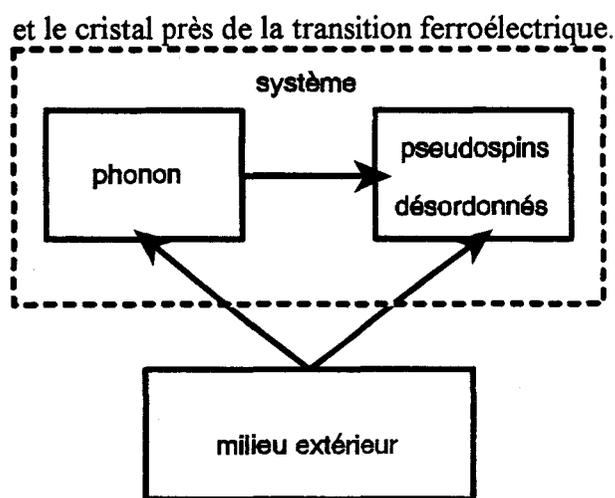
Dans ces expressions,

- T_C est la température de transition de phase ferroélectrique
- J est l'énergie d'interaction pseudospin-pseudospin
- g est l'énergie d'interaction pseudospin-phonon
- ω_0 est la fréquence du phonon libre

- ω_f est la fréquence de relaxation des pseudospins couplés au phonon à la transition de phase.

A la transition de phase ferroélectrique, les pseudospins puisent une partie de l'énergie du phonon de réseau afin d'effectuer leurs réorientations. Si le milieu extérieur cède de l'énergie au cristal pour créer un phonon de réseau en fait, la majeure partie de cette énergie est cédée par le biais du couplage g avec les pseudospins pour effectuer leurs réorientations (figure III-5-10). Le phonon est alors de plus en plus amorti, et mollit (sa fréquence ou son énergie diminue de façon critique), lorsque l'on s'approche de la transition ferroélectrique par température croissante.

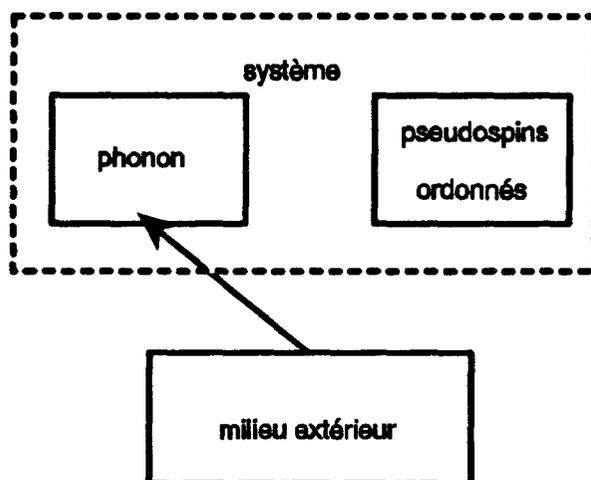
figure III-5-10: échange énergétique entre le milieu extérieur



A basse température les pseudo-spins sont ordonnés, et par conséquent, les phonons sont automatiquement découplés de ceux-ci. L'énergie fournie au cristal sert uniquement aux phonons de réseau (figure III-5-11). La fréquence ω_0 est donc la fréquence du phonon libre que l'on obtiendrait à $T=0$ K. Mais on peut remarquer sur la figure III-5-6, que dans la zone de

basse température, la fréquence du phonon évolue peu, et nous pouvons donc considérer que la fréquence du phonon libre est approximativement celle que l'on observe à $T = 20$ K, soit $\omega_0 = 27.6 \text{ cm}^{-1}$.

Figure III-5-11 échange énergétique entre le milieu extérieur et le cristal à très basse température.



Les paramètres ω_f et $\bar{\tau}$ obtenus à l'issue d'affinements réalisés à l'aide de la relation III-5-2 sont représentés sur les figures III-5-12 et III-5-13 respectivement, et sont reportés au tableau III-5-1. Pour réaliser ces affinements, on ne considère que les spectres relatifs à des températures comprises entre 170 K et 265 K, car en dessous de 170 K, le mode en question comporte trois composantes et au dessus de 279 K, l'intensité du mode est trop faible pour pouvoir en extraire des données quantitatives fiables.

Le mode peut être affiné de façon satisfaisante pour des températures proches de la température de transition de phase ferroélectrique (285 K, 295 K, 300 K, 303 K et 305 K), mais il faut pour cela fixer $\bar{\tau}$ et ω à des valeurs raisonnables ($\bar{\tau} \approx 0.83$ et $\omega_f \approx 40 \text{ cm}^{-1}$). On constate en effet sur la figure III-5-7, que ces pics sortent difficilement du bruit de fond. Si qualitativement on peut affirmer que ce mode existe toujours pour ces températures, il serait très hasardeux de vouloir en tirer des informations quantitatives.

Figure III-5-12: Dépendance du paramètre ω_f en fonction de la température.

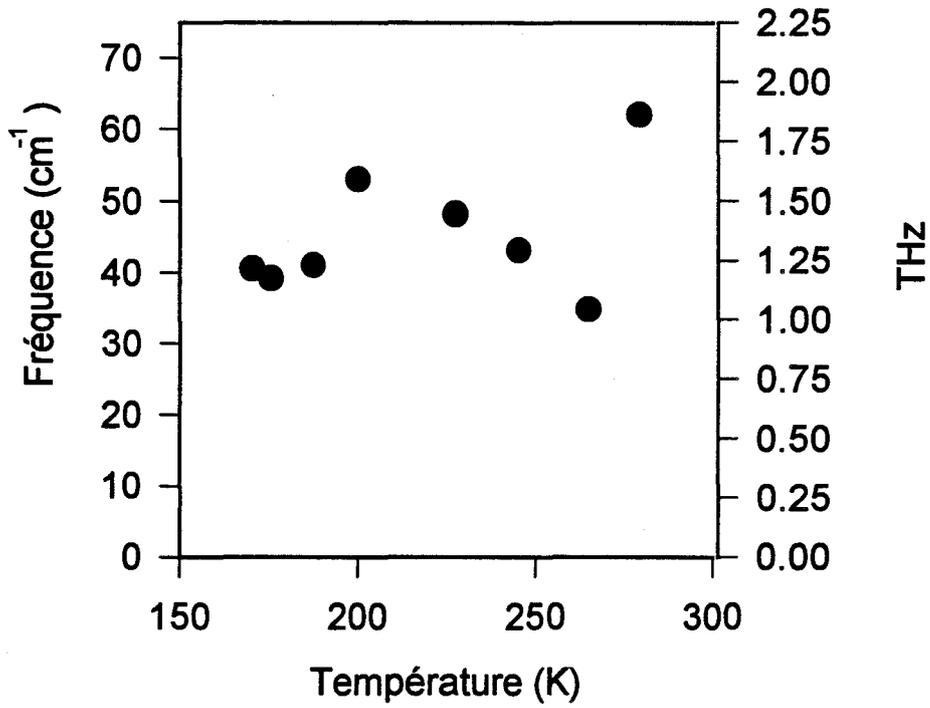


Figure III-5-13: Dépendance du paramètre τ en fonction de la température.

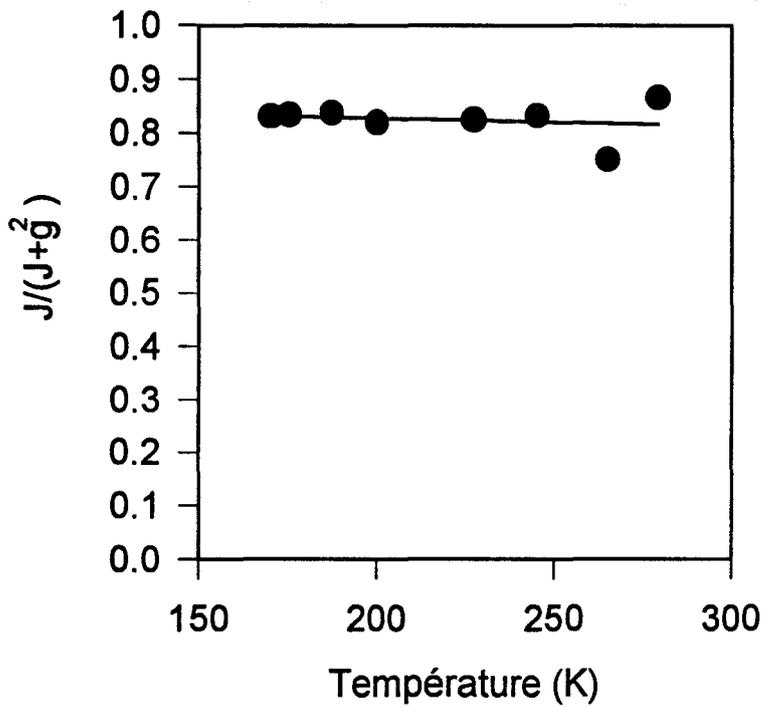


Tableau III-5-1: résultat des affinements du mode mou avec la fonction de corrélation III-5-2:

Température (°K)	$\bar{\tau}$	ω_f (cm ⁻¹)
170	0.83	40.6
175	0.83	39.2
187	0.84	41.1
200	0.82	53.0
227	0.82	48.2
245	0.83	43.2
265	0.75	34.9
279	0.86	62.0

I-4 synthèse

L'étude des modes de vibration de réseau de PMACB par spectroscopie Raman révèle des aspects importants concernant la transition de phase ferroélectrique. En premier lieu, les spectres montrent l'existence d'un pic central. Ce pic central traduit un phénomène de relaxation lente des pseudospins, et on peut en extraire deux composantes à partir de 200K. La composante la plus critique peut être associée aux cations méthylammoniums de type (3) qui ont la dynamique la plus lente, les temps de relaxation, sont selon les résultats de la relaxation diélectrique (chapitre III première partie) de l'ordre de $\tau \approx 10^{-11}$ s. La seconde composante est attribuée aux cations méthylammoniums de type (2) qui ont une dynamique plus rapide $\tau \approx 10^{-12}$ s, cette composante est plus difficile à mettre en évidence, et donne un caractère déplacé à la transition de phase. Ce sont des temps de réorientation de l'axe C-N comparables à ceux évalués par Belkhal ($\approx 10^{-12}$) dans $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ [10].

Le phénomène le plus original concerne l'observation du mode mou. La dynamique des pseudospins dans ce genre de système est, en général, lente par rapport aux modes de réseau, c'est pourquoi il est très surprenant d'observer un mode mou dans les spectres de PMACB. Toutefois, comme nous venons de le rappeler les cations méthylammoniums de type (2) ont des fréquences de réorientation pas trop éloignées des fréquences des modes de réseau. Il s'en suit que le mode mou ne peut être attribué qu'à la mise en ordre des cations de type (2). Comme nous l'avons vu précédemment, la transition de phase ferroélectrique a été attribuée à

la mise en ordre coopérative des cations méthylammoniums de type (3), décrit par un premier paramètre d'ordre P_1 . La mise en ordre des cations de type (2) s'effectue par le biais d'un couplage avec les cations de type (3), et cette mise en ordre est décrite par le paramètre d'ordre P_2 . Les cations méthylammoniums de type (2) s'ordonnent donc partiellement à la transition de phase ferroélectrique, bien qu'ils ne soient pas directement responsables de cette transition de phase (voir figure III-5-14). Nous verrons au cours du chapitre IV que la transition de phase ferroélectrique de PMACB est correctement décrite par un modèle à deux sous réseaux. L'affinement obtenu sur la base de la théorie de Y. Yamada montre que la fréquence de réorientation des cations métylammoniums de type (2) est de l'ordre de 1 THz, alors que la relaxation diélectrique donnait plutôt une fréquence de l'ordre de 0.2 THz. Etant donné l'imprécision de la relation de Müsser [11] qui établit le lien entre le temps de relaxation microscopique et le temps de relaxation macroscopique, en ce qui concerne les mesures de relaxation diélectrique, nous pouvons considérer que la diffusion Raman donne des informations cohérentes avec la relaxation diélectrique.

Les résultats des affinements concernant le paramètre $\bar{\tau}$ (tableau III-5-1), indiquent que la transition de phase ferroélectrique de PMACB est approximativement à 85% du type ordre-désordre et 15% du type displacif.

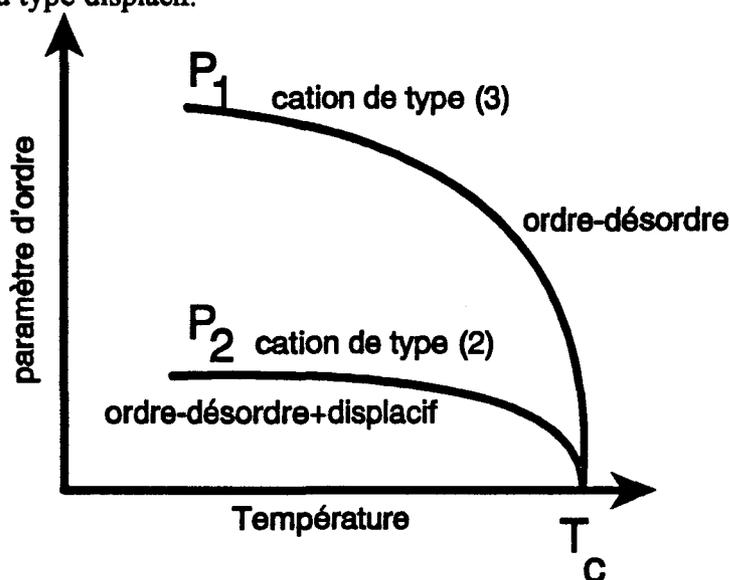
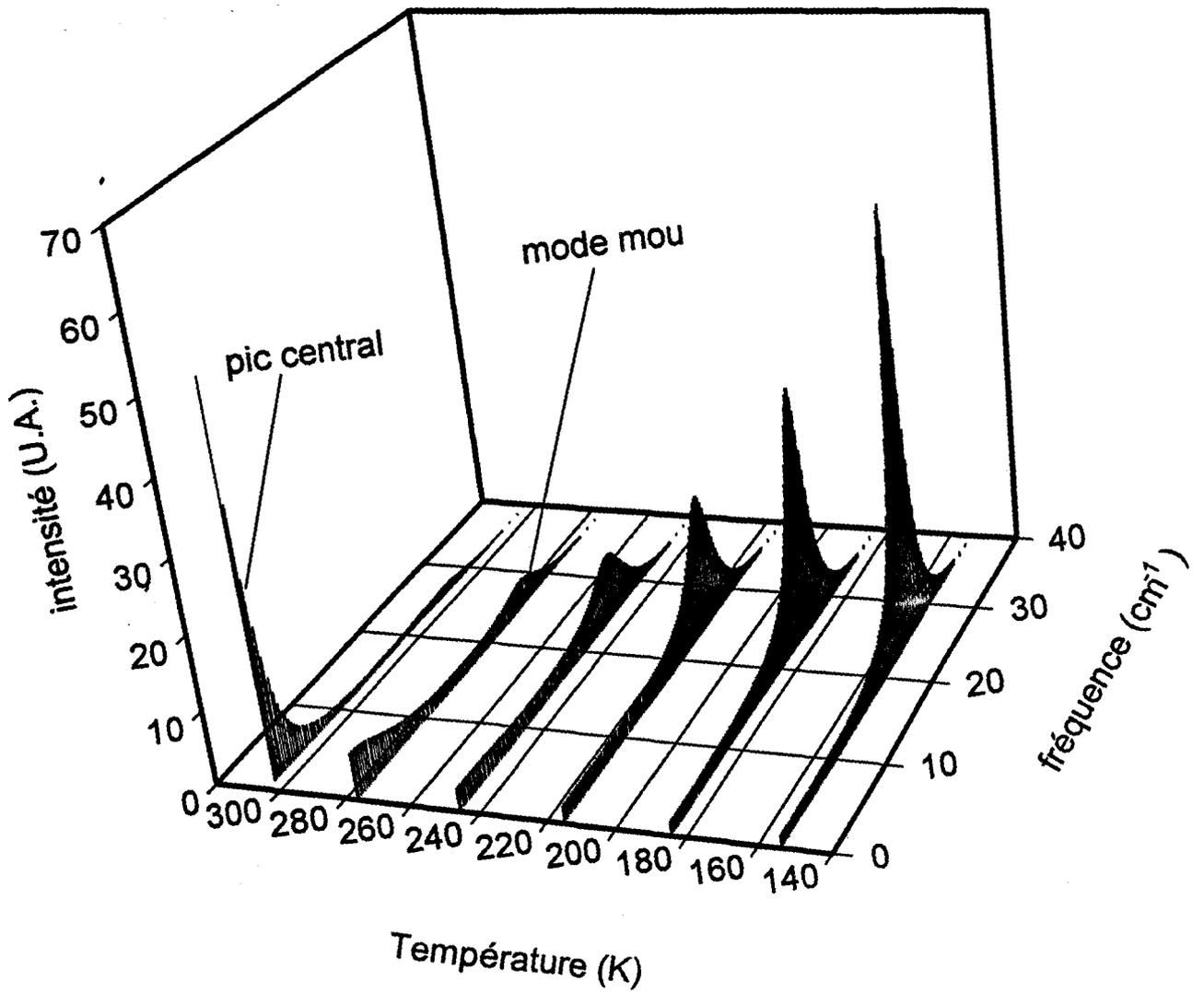


Figure III-5-14: Mise en ordre de deux pseudospins couplés

Figure III-5-15: Représentation théorique de la fonction de corrélation Φ_{QQ} (III-5-2), avec $\bar{\tau}=0.85$ et $\omega=0.5$.



La figure III-5-15, représente la fonction de corrélation théorique Φ_{QQ} , dans laquelle on a posé $\varpi = 0.5$ et $\bar{\tau} = 0.85$. Ces derniers paramètres ont été choisis selon deux critères, d'une part, ce sont des paramètres simples, et d'autre part, ils sont très proches des valeurs calculées pour PMACB. Cette représentation théorique, comme l'observation expérimentale ne rend pas clairement compte de la diminution de la fréquence du mode près de la transition de phase. En revanche, cette représentation montre deux aspects importants que nous avons également mis en évidence à partir des données expérimentales.

-(1) L'intensité du mode mollissant diminue rapidement lorsque l'on s'approche de la transition de phase par température croissante dans la phase ferroélectrique. En conséquence, entre 280 K et 307 K, il est difficile de mettre en évidence la fréquence propre du mode mollissant. Nous comprenons donc qu'expérimentalement, dans cette zone de température, le mode soit pratiquement confondu avec le bruit de fond du spectre. On considérera que, pour ces températures, le mode est suramorti.

-(2) Il existe un pic central qui s'ajoute à la raie Rayleigh. Ce pic est déjà décelable à basse température. Toutefois, l'observation expérimentale n'a pas révélé un comportement critique comme le prévoit la théorie. Il est à noter que certaines théories du pic central, tel que celle présentée par Blinc [9] sont non critiques.

II Mesure des modes de vibration de réseau par diffusion incohérente des neutrons

II-1 Résultats expérimentaux

Les expériences de diffusion cohérente des neutrons ont été réalisées pour différentes températures de part et d'autre de la transition de phase ferroélectrique. Pour obtenir ces températures situées au dessus et en dessous de la température ambiante, nous avons utilisé un cryogénérateur.

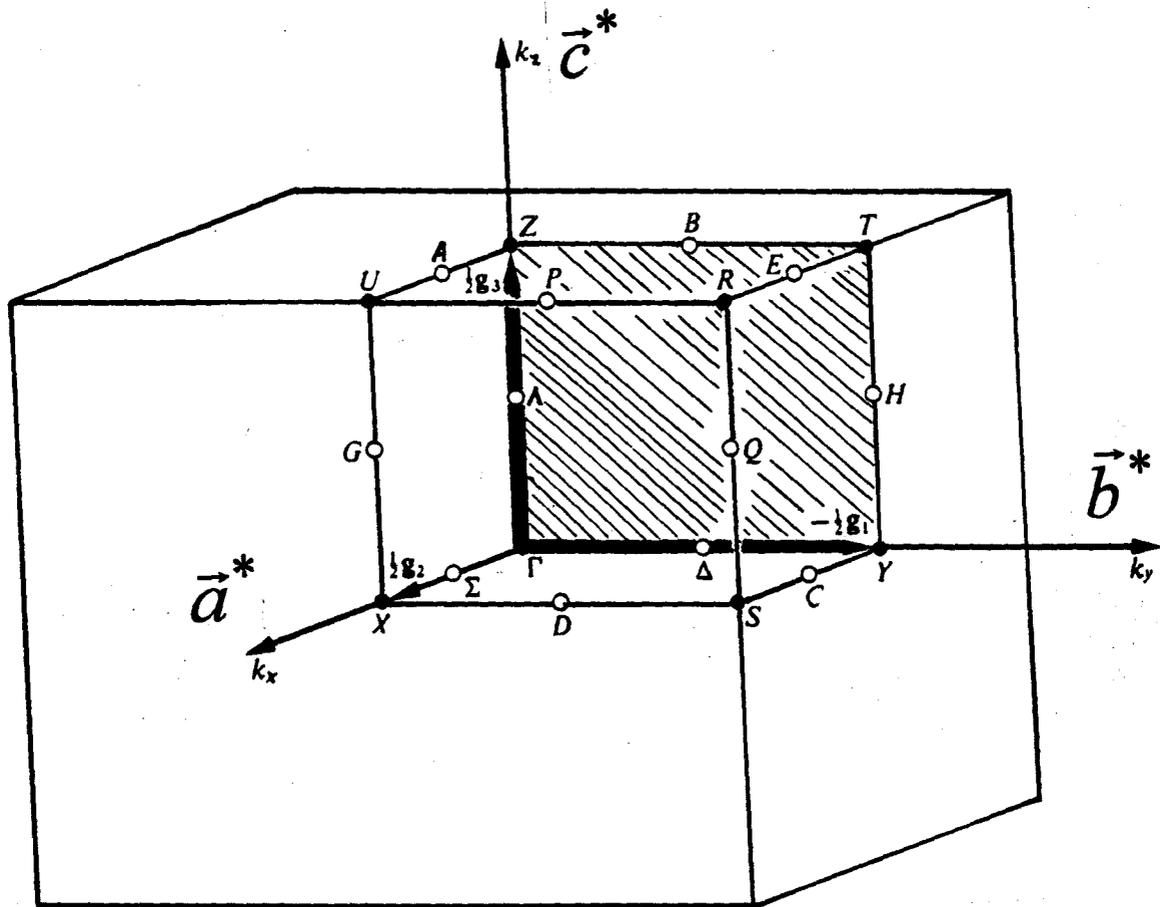
Le plan de diffusion contenait les directions \vec{b}^* et \vec{c}^* du réseau réciproque, ce qui permet d'obtenir les courbes de dispersion de fréquence dans ces deux directions de haute symétrie (voir zone de Brillouin, figure III-5-16).

- point Γ , ligne Λ , point Z pour la direction (0, 0, q)
- point Γ , ligne Δ , point Y pour la direction (0, q, 0)

D'après la relation (III-2-22) qui donne le facteur de structure dynamique, on ne peut mesurer dans ce plan de diffusion que des modes polarisés suivant \vec{b} et \vec{c} soit, en particulier, la direction polaire de la phase ferroélectrique.

Les mesures ont été réalisées autour des noeuds (0, 0, 8) et (0, 8, 0) qui sont les réflexions les plus intenses dans les directions [0, 0, 1] et [0, 1, 0] respectivement. Les figures III-5-17 à 22 présentent quelques groupes de neutrons typiques et les figures III-5-23 à III-5-28 montrent les courbes de dispersion obtenues pour les différentes températures de mesure. On remarquera que l'on obtient que les modes acoustiques et quelques modes optiques de basse fréquence. De plus, autour du noeud (0, 8, 0), l'intensité est trop faible pour que le mode longitudinal acoustique émerge de façon significative du bruit de fond. D'autre part, à cause de la diffusion incohérente, nous n'avons pas pu mesurer les phonons avec des fréquences inférieures à 0.3 THz, ce qui implique que les vitesses de propagation des ondes acoustiques n'ont pas pu être déterminées avec précision.

figure III-5-16 : Zone de Brillouin, d'un réseau orthorhombique. Le plan de diffusion (\vec{b}^* , \vec{c}^*) est représenté par des hachures. Les courbes de dispersion ont été mesurées pour les directions \vec{b}^* et \vec{c}^* , ces directions sont représentées par des traits épais.



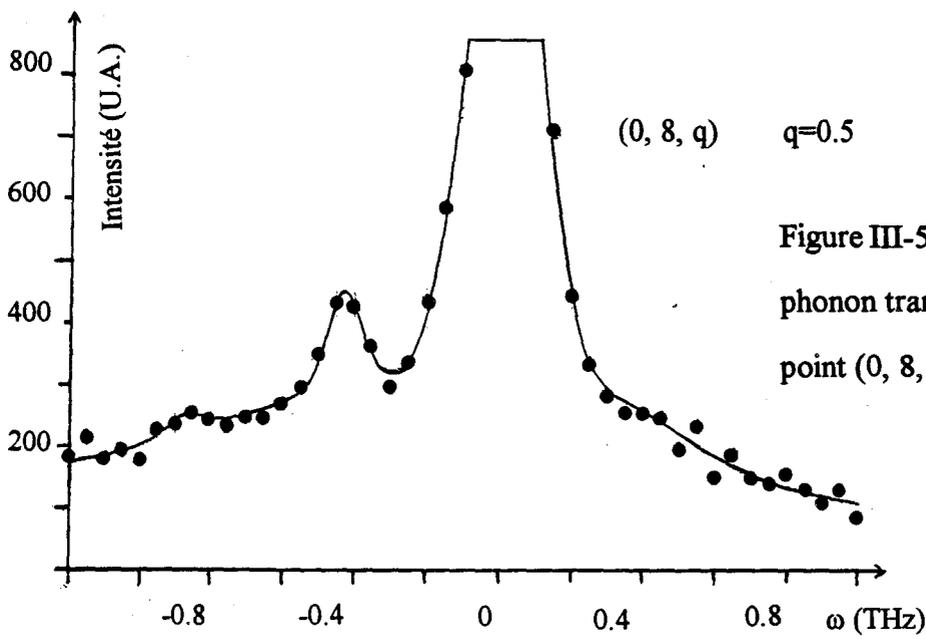


Figure III-5-20: T=320 K,
phonon transversal autour du
point (0, 8, 0)

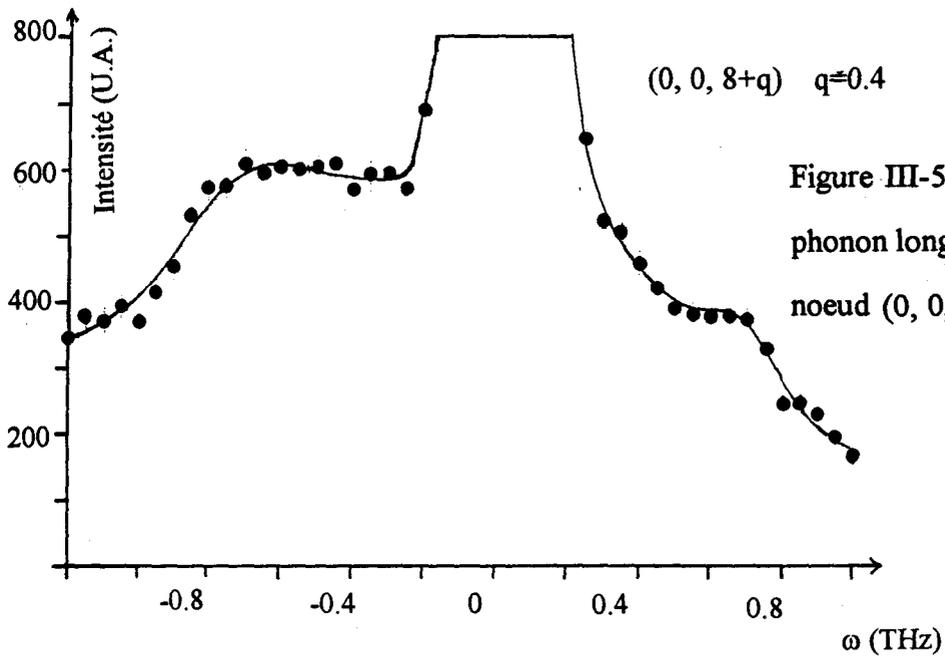


Figure III-5-21: T=320 K,
phonon longitudinal autour du
noeud (0, 0, 8)

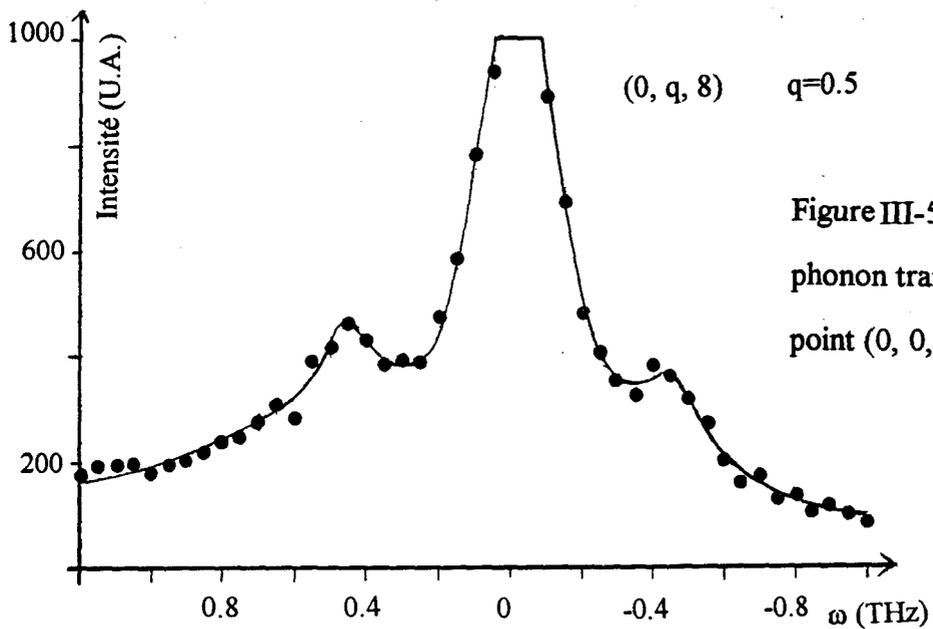
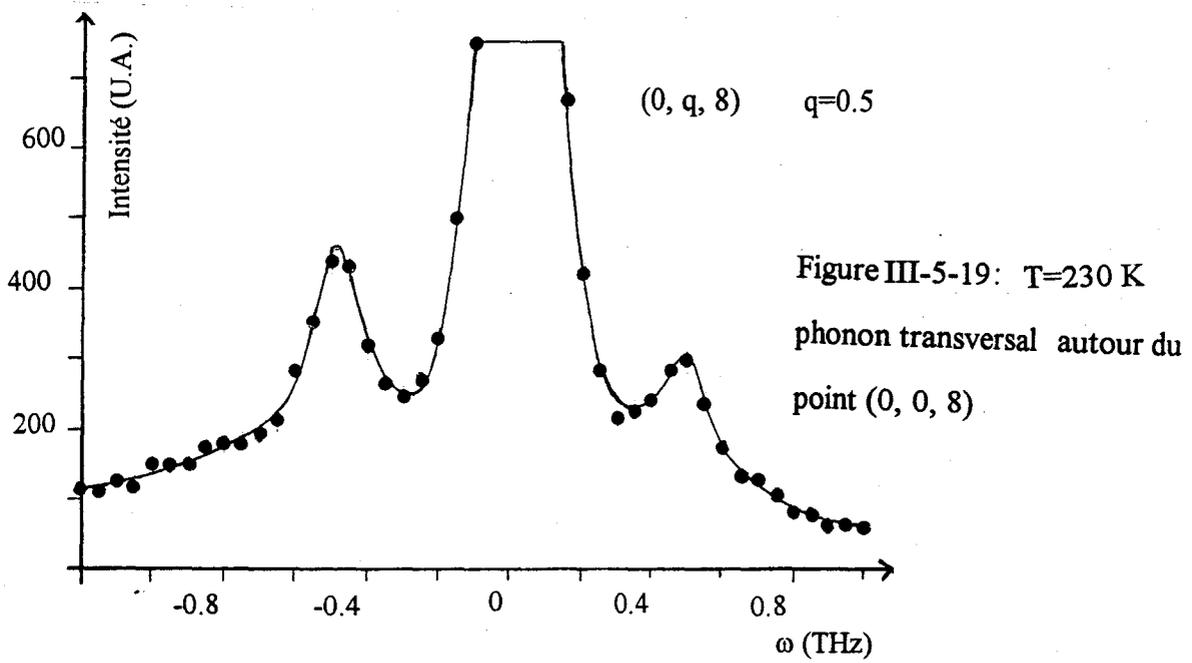
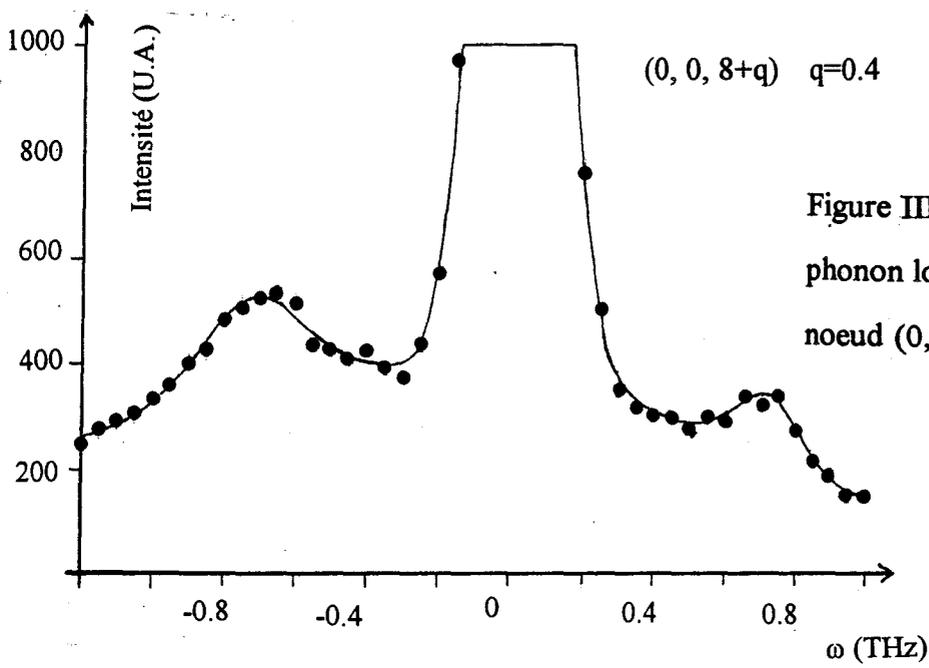
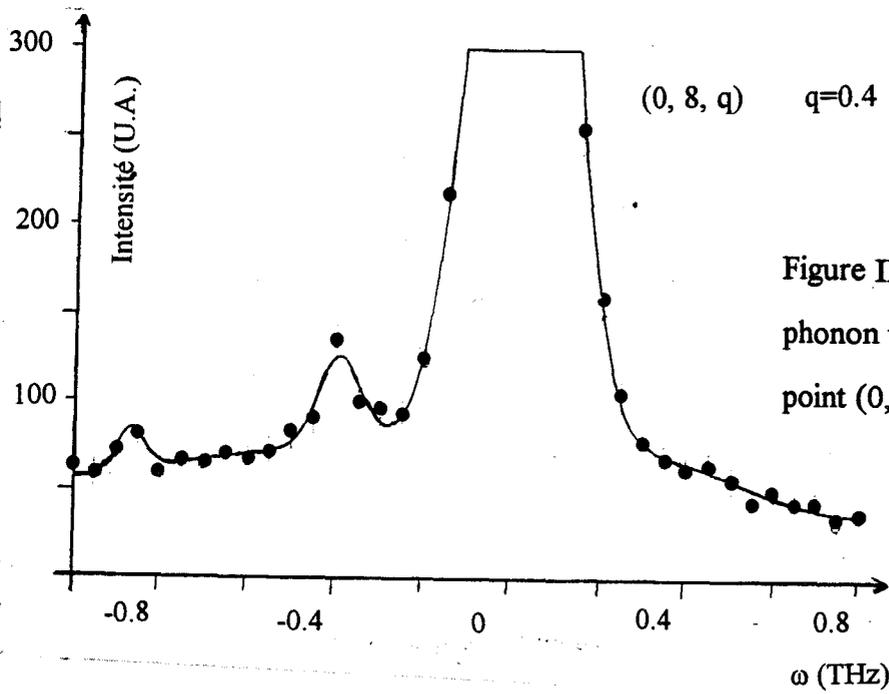
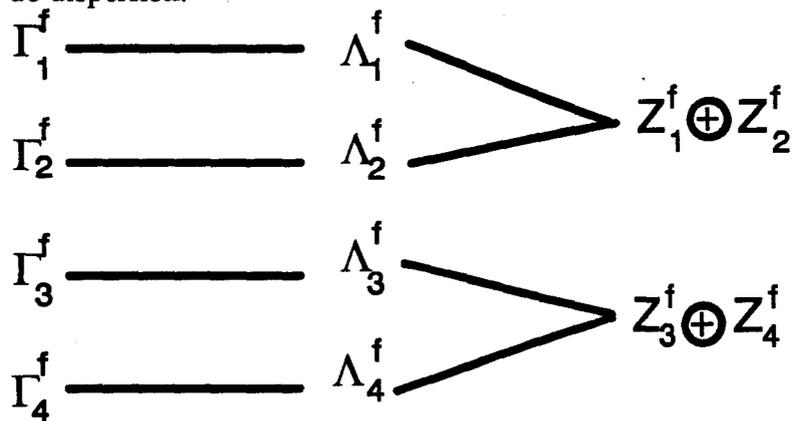


Figure III-5-22: T=320 K,
phonon transversal autour du
point (0, 0, 8)

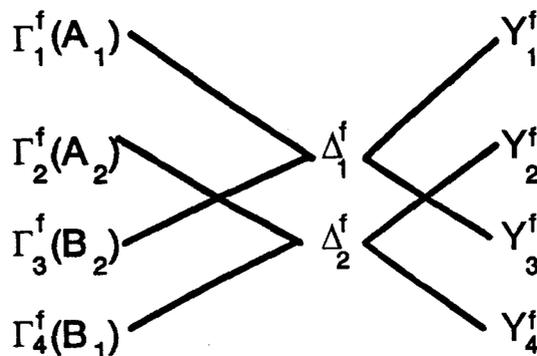


II-2 Symétrie des modes de vibration

Dans la phase ferroélectrique de groupe spatial $Pca2_1$, pour la direction $(0, 0, q)$, le groupe du vecteur d'onde est C_{2v} pour Γ , Λ et Z . Les 4 représentations irréductibles pour ces points sont unidimensionnelles [12]. Cependant, pour le point Z , les 4 représentations Z_i^f sont complexes et Z_1^f et Z_2^f d'une part et Z_3^f et Z_4^f d'autre part sont conjuguées entre elles et on sait que les modes appartenant à des représentations irréductibles conjuguées ont les mêmes fréquences (ce qui revient à avoir une dégénérescence). On a alors les compatibilités suivantes pour les courbes de dispersion:



Pour la direction $(0, q, 0)$, le groupe du vecteur d'onde est C_{2v} pour les points Γ et Y . Il est C_s pour la ligne Δ avec des représentations irréductibles unidimensionnelles. On a alors la compatibilité suivante:

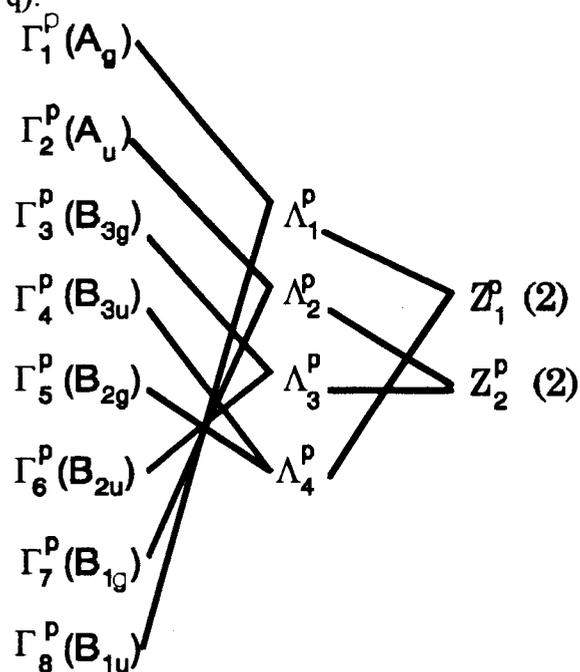


Dans la phase paraélectrique où le groupe spatial est $Pcab$, le groupe du vecteur d'onde est D_{2h} pour les points Γ , Y et Z , et C_{2v} pour les lignes Δ et Λ .

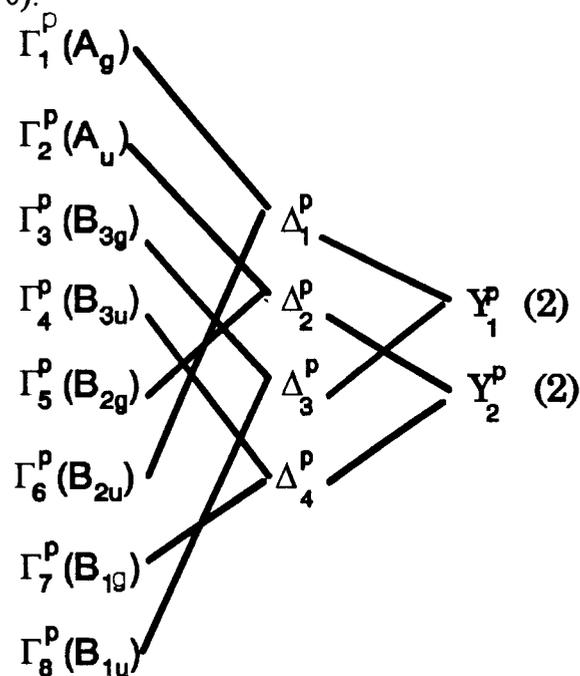
Les représentations irréductibles pour Γ , Δ et Λ sont toutes unidimensionnelles tandis que pour les points Y et Z , elles sont bidimensionnelles [12]. Les compatibilités entre les

représentations irréductibles pour les directions $(0, 0, q)$ et $(0, q, 0)$ s'établissent de la manière suivante:

- dans la direction $(0, 0, q)$:



- dans la direction $(0, q, 0)$:



On remarquera que pour les deux points en limite de zone de Brillouin, l'évolution des modes est différente au passage de la transition de phase. Pour le point Z, les modes sont dégénérés dans les deux phases, et pratiquement on aura deux courbes de dispersion qui vont se rejoindre en bord de zone. Ces deux courbes ont une pente opposée au point Z.

Pour le point Y, il y a une dégénérescence dans la phase paraélectrique, qui se lève dans la phase ferroélectrique. Comme pour le point Z, on a deux courbes qui se rejoignent dans la phase haute température et il y a ouverture d'un gap dans la phase ferroélectrique. Dans ce cas les courbes de dispersion ont une tangente horizontale en Y.

II-3 Discussion

Les fréquences des points $Z(0,0,1/2)$ et $\Gamma(0,0,0)$ pour le mode longitudinal dans la direction de l'axe polaire sont représentées sur la figure III-5-29. Pour le point Γ , la fréquence peut être comparée à celle d'un mode mesuré par diffusion Raman (1Thz, soit 33cm^{-1} ; figure III-5-6). Les deux techniques expérimentales, Raman et diffusion des neutrons, montrent que ce mode a un comportement classique en fonction de la température. En bord de zone de Brillouin, la fréquence du mode mesuré a la même dépendance classique en température qu'au point Γ .

Les mesures les plus intéressantes des courbes de dispersion concernent le mode transversal dans la direction $(0,q,0)$. Nous avons reporté, figure III-5-30, les fréquences aux points $Y(0,1/2,0)$ et Γ en fonction de la température. Pour le centre de la zone de Brillouin, la fréquence du mode est de l'ordre de 0.7 THz à 300K (23cm^{-1}) et correspond au mode de plus basse fréquence mesuré par diffusion Raman (figure III-5-6). On observe également un léger comportement critique au passage de la transition de phase ferroélectrique confirmant ainsi le caractère partiellement déplacé de la transition.

Comme le prévoit la théorie des groupes, les mesures de diffusion neutronique montrent l'apparition au point Y d'un gap en fréquence à la transition ferroélectrique. La fréquence du mode transversal acoustique reste constante avec la température, tandis que celle du mode longitudinal optique en est fortement dépendante. A partir de la température de transition, le gap s'ouvre et augmente lorsque la température baisse, pour atteindre un plateau

Figure III-5-23: Courbes de dispersion à $T=200$ K

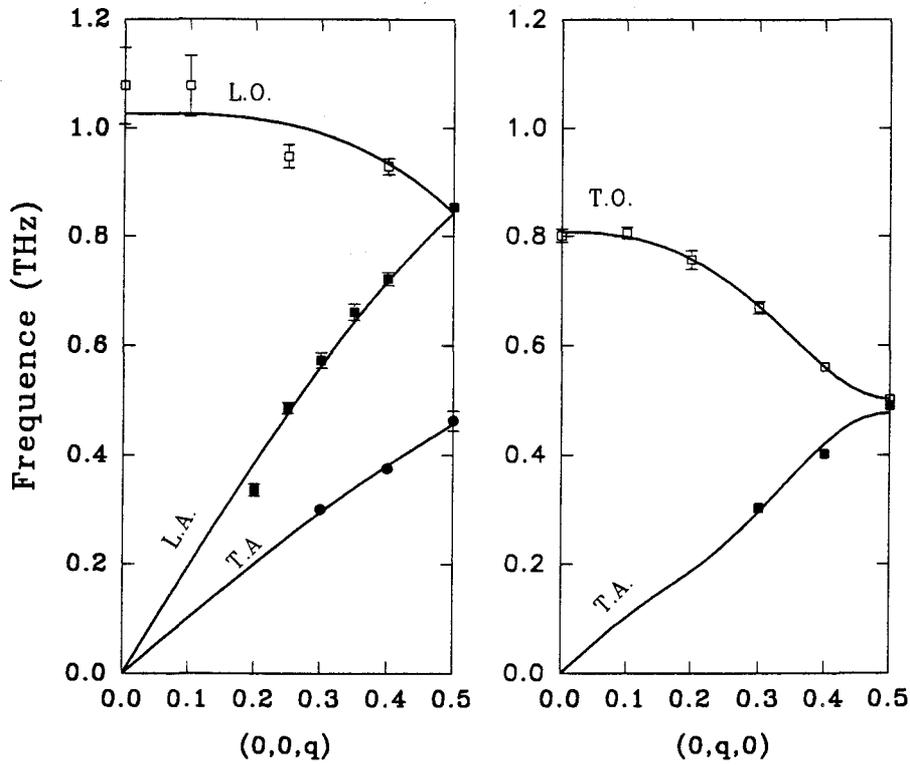


Figure III-5-24: Courbes de dispersion à $T=230$ K

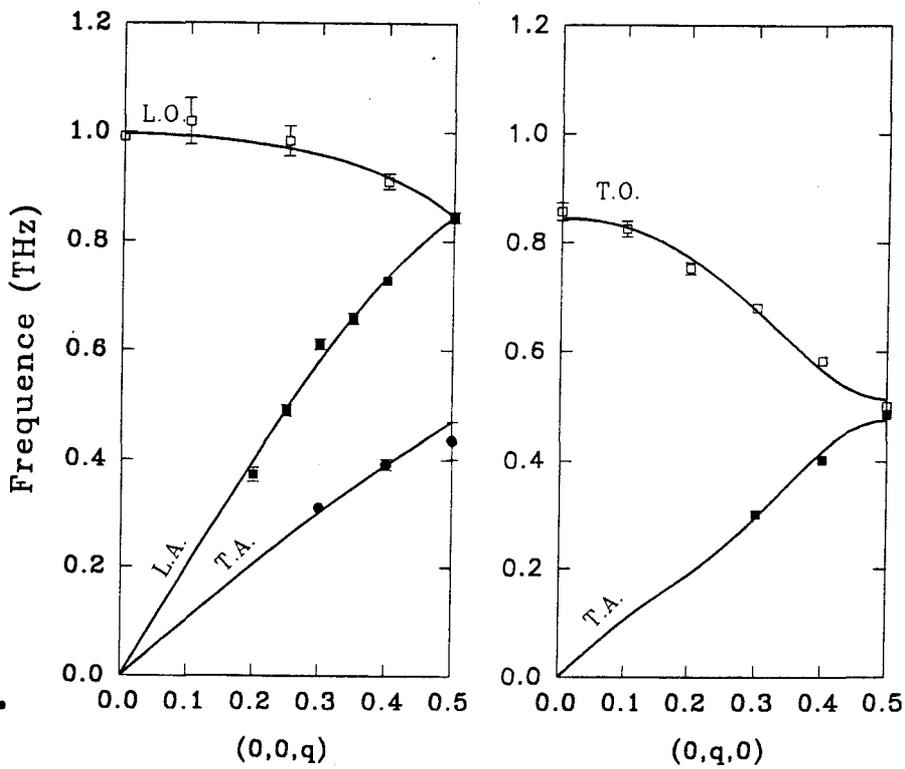


Figure III-5-25: Courbes de dispersion à T=250 K

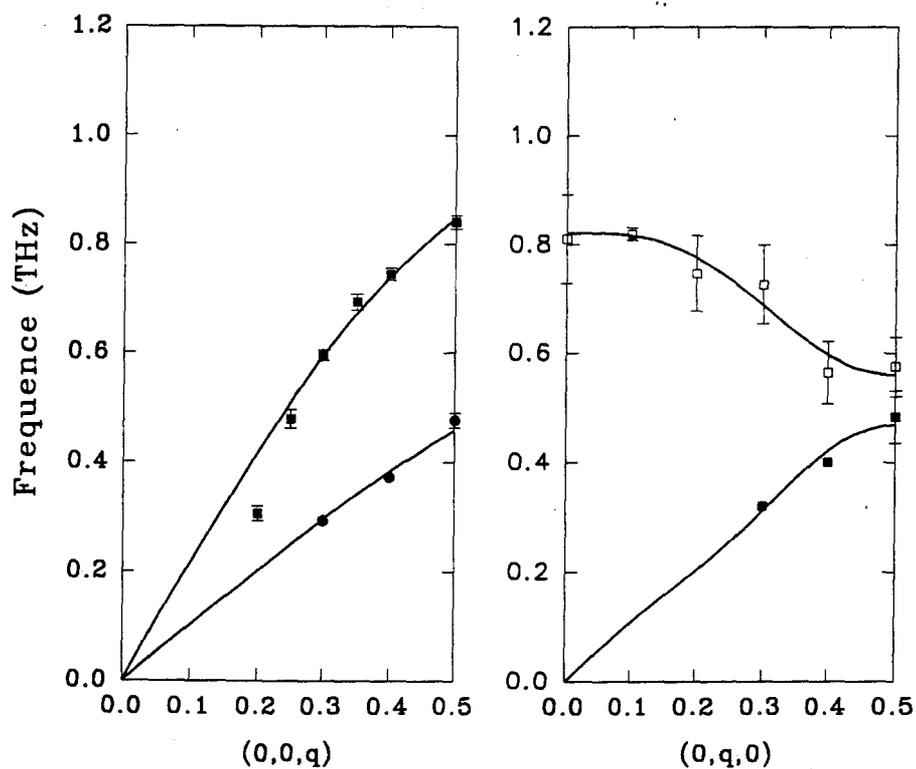


Figure III-5-26: Courbes de dispersion à T=275 K

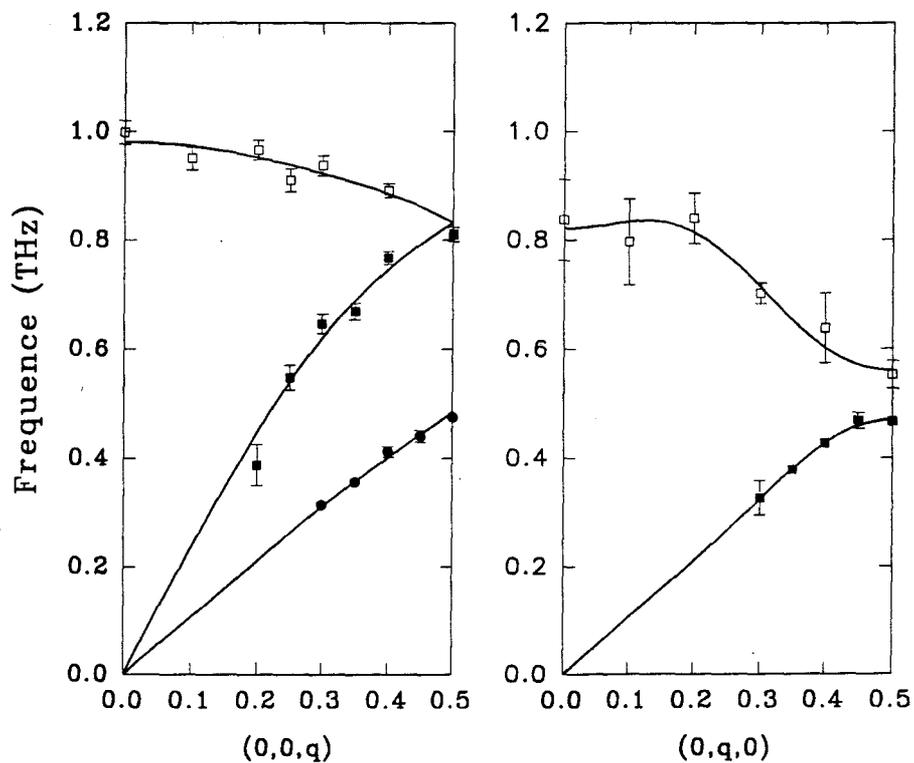


Figure III-5-27: Courbes de dispersion à T=300 K

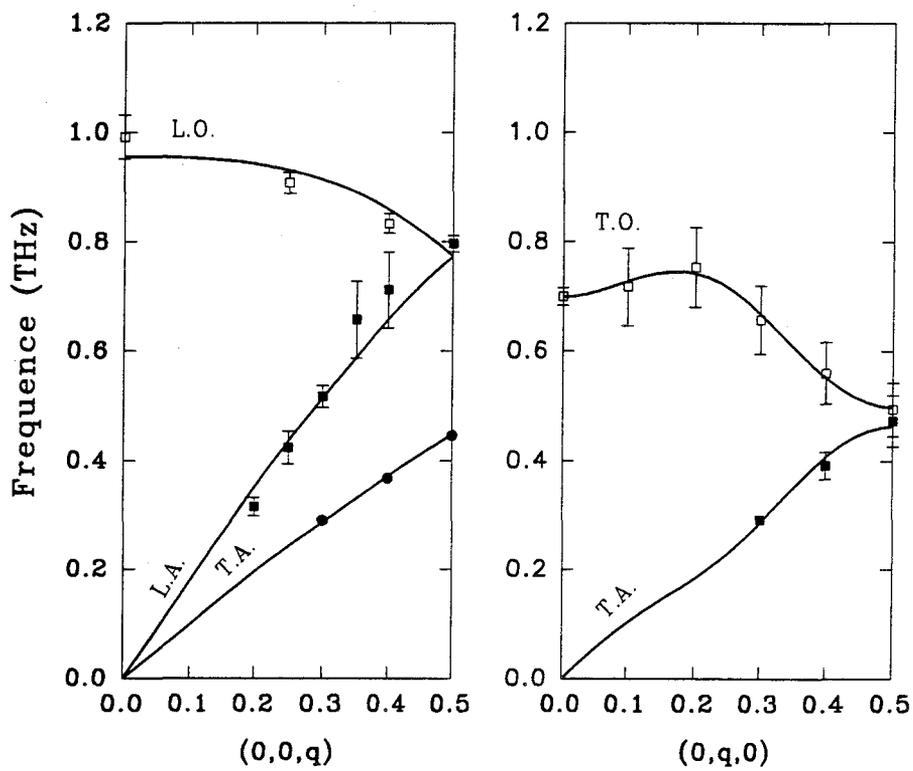
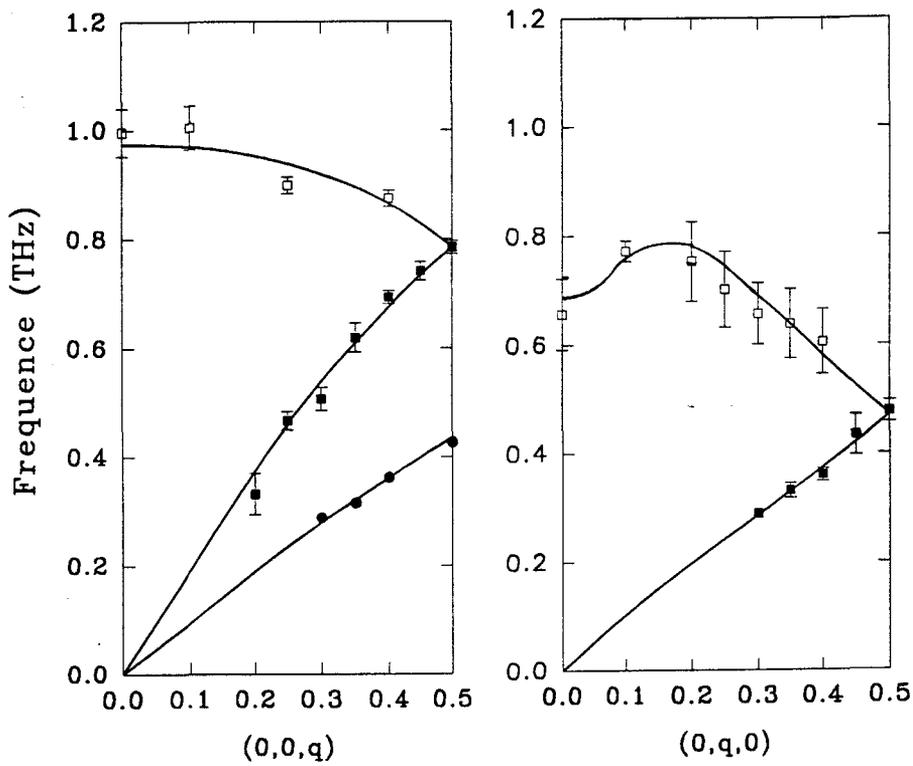


Figure III-5-28: Courbes de dispersion à T=317 K



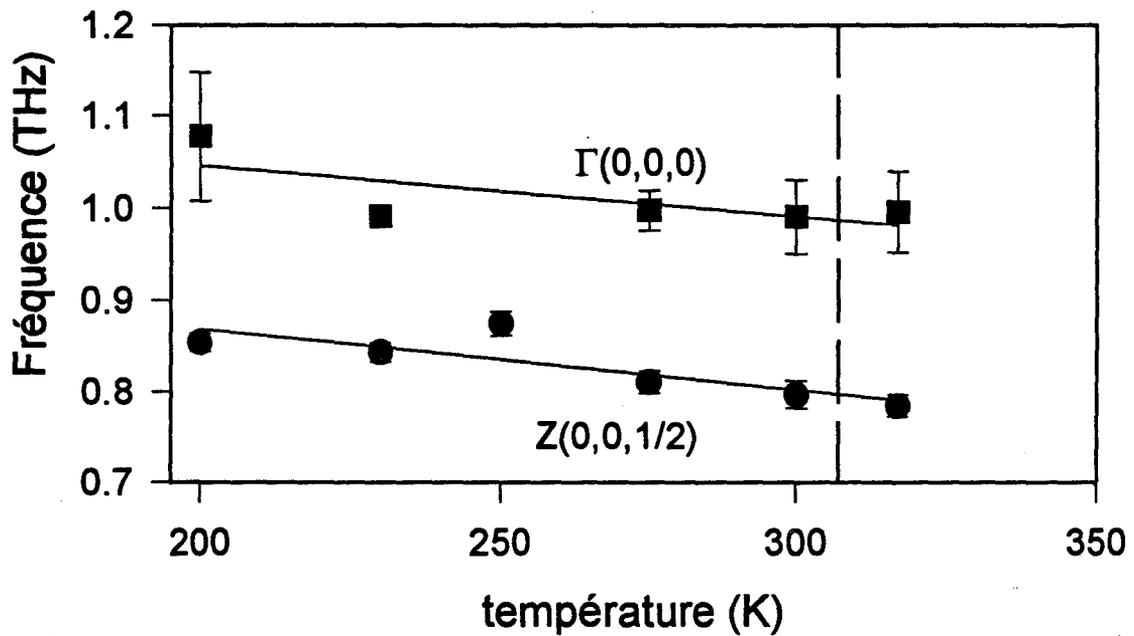


Figure III-5-29: évolution de la fréquence en fonction de la température, pour un mode longitudinal au bord de la zone de Brillouin $Z(0, 0, 1/2)$, et pour un mode longitudinal au centre de la zone de Brillouin $\Gamma(0, 0, 0)$.

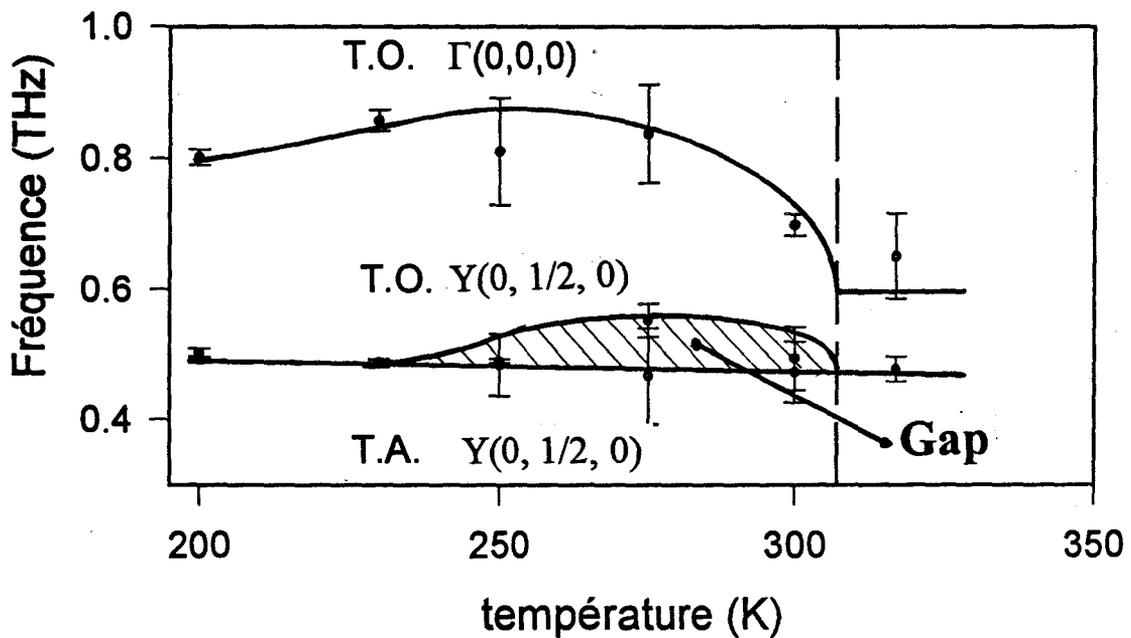


Figure III-5-30: évolution de la fréquence en fonction de la température, pour deux modes transversaux au bord de la zone de Brillouin $Y(0, 1/2, 0)$, et pour un mode transversal au centre de la zone de Brillouin $\Gamma(0, 0, 0)$. Ouverture d'un Gap dans la phase ferroélectrique (hachures).

Références bibliographiques

- [1] V. L. Aksenov, N. M. Plakida et S. Stamenkovic,
Neutron scattering by ferroelectrics, World Scientific (1990)
- [2] Y. Yamada, H. Takatera et D. L. Huber
J. Phys. Soc. Japan, 36, 3, p.641 (1974)
- [3] R. Mokhlisse, M. Couzi at J. C. Lassegues
J. Phys. C, 16, p. 1353 (1983)
- [4] R. Mokhlisse, M. Couzi at J. C. Lassegues
J. Phys. C, 16, p. 1353 (1983)
- [5] M. H. Kuok, S. C. Ng, M. Iwata, et Y. Ishibshi
Sol. State Comm., 86, 3, p. 151 (1993)
- [6] T. Chen et G. Chaack
J. Phys. C, 17, p. 3801 (1984)
- [7] T. Chen et G. Chaack
J. Phys. C, 17, p. 3821 (1984)
- [8] Y. Yamada, Y. Noda, J. D. Axe et G. Shirane
Phys. Rev. B, 9, 10 (1974)
- [9] R. Blinc et B. Zeks
Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics, North Holland (1974)

[10] I. Belkhal, R. Mokhlisse, B. Tanouti, N.B. Chann et M. Couzi
Phys. Stat. Sol. (a), 136, 45 (1993)

[11] H. E. Müsler et H. G. Unruh
Z. Naturforsch 21.a, 783 (1966)

[12] Irreducible Representation of the Space Groups
O.V. Kovalev, Gordon and Breach (1964)

Conclusion

Les modes internes du cation CH_3NH_3^+ de PMACB ont été attribués sans ambiguïté. La valeur des fréquences des modes confirme l'existence de liaisons hydrogènes, comme nous l'avions montré en résolvant la structure. En général, les courbes de fréquence en fonction de la température près de la transition ferroélectrique révèle trois types de comportement:

- pour le premier type de comportement, aucun changement de la variation de fréquence en fonction de la température n'apparaît entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique. Ces modes sont attribués à des cations ordonnés à toute température.

- pour le second type de comportement, la fréquence augmente avec la température, avec changement de pente à T_C . Cette variation de fréquence a été expliquée par un couplage linéaire entre les pseudospins et les phonons.

- pour le troisième type de comportement, les fréquences diminuent quand la température augmente, avec un changement de pente à T_C . Ce type de comportement a été expliqué par un couplage quadratique entre les pseudospins et les phonons.

L'attribution des modes internes de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est beaucoup plus délicate, car cette unité est relativement instable et n'a jamais été observée auparavant. Toutefois, les modes d'allongement ont pu être distingués dans une zone de fréquences allant de 200 cm^{-1} à 300 cm^{-1} . Les modes compris entre 250 cm^{-1} et 300 cm^{-1} révèlent un comportement critique près de la transition de phase ferroélectrique, avec un changement de pente à T_C . L'interprétation de ces résultats conduit à 2 conclusions:

- en phase ferroélectrique, lorsque le champ cristallin n'est plus centrosymétrique, l'unité $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ qui est relativement instable tend à se dissocier en deux unités plus stables, BiCl_6^{3-} et BiCl_5^{2-} .

- la structure de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ en phase paraélectrique semble fluctuer autour d'une structure moyenne au rythme des réorientations des cations CH_3NH_3^+ dans le proche voisinage du bioctaèdre. Ces fluctuations s'effectuent par l'intermédiaire d'une paire d'électrons libres de Bi^{3+} stéréochimiquement active, avec des temps caractéristiques inférieurs aux périodes de vibration des modes d'allongement de $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$. La spectroscopie Raman, sur ce

domaine de fréquences, révèle que le bioctaèdre est une unité déformée. La transition ferroélectrique s'accompagne du passage d'un état de déformation dynamique de $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ en phase paraélectrique, à un état de déformation statique en phase ferroélectrique.

Pour conclure sur l'étude des modes de réseau, nous pouvons dire que le modèle du ramollissement d'un mode de réseau dû à un couplage avec un processus de relaxation à deux puits (pseudospin) peut interpréter convenablement nos résultats expérimentaux. Les données quantitatives ont montré l'existence d'un processus de relaxation rapide et un processus de relaxation lente. Le processus de relaxation lente confère à la transition ferroélectrique son caractère ordre-désordre et le désordre fait apparaître un pic central qui s'ajoute à la raie Rayleigh du spectre Raman. Ce processus est attribué au cation CH_3NH_3^+ de type (3). Le processus de relaxation rapide qui confère à la transition de phase ferroélectrique son caractère displacif, s'effectue avec un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-12} s et fait apparaître un mode partiellement mou. On attribue ce dernier processus aux cations CH_3NH_3^+ de type (2). Cette conclusion, cohérente avec les résultats structuraux, laisse entrevoir un modèle phénoménologique fondé sur la mise en ordre de ces deux cations (type (2) et type (3)) ayant pour objet d'expliquer les transitions de phase de PMACB, et qui sera présenté dans le chapitre IV.



Chapitre IV : **Transition de phase**



I Introduction

Le problème qui nous intéresse, concerne la propriété que possèdent certains cristaux de subir une seconde transition de phase succédant à une première transition ferroélectrique. Cette transition s'effectue alors sans changement de symétrie (transition isomorphe). L'idée physique de transition isomorphe des cristaux ferroélectriques, ainsi qu'un modèle phénoménologique ont été développés par Gesi [1]. Toutefois, cette théorie n'est pas applicable au cas de PMACB. Elle est fondée sur un développement de Landau à un seul paramètre d'ordre, qui permet d'inverser la stabilité relative de deux minima de l'énergie libre. Dans le cas de PMACB, l'origine physique de la seconde anomalie à basse température est différente. La séquence de transitions de phase peut s'expliquer correctement à l'aide d'un modèle à deux sous réseaux. La résolution de la structure a montré qu'en phase paraélectrique deux cations sont désordonnés. Le cation de type (3) qui constitue le sous réseau P_1 , et le cation de type (2) constituant le sous réseau P_2 . L'idée de base consiste à considérer que ces deux sous réseaux ne s'ordonnent pas à la même température. Pour mettre en équations ce phénomène, Dvorák [2] a proposé un modèle de transition de phase avec deux sous réseaux "non équivalents", appelé TNS (Two Nonequivalent Sublattice model). Un premier modèle à deux sous réseaux équivalents a tout d'abord été développé par Kittel, pour expliquer l'antiferroélectricité [3]. D'un autre côté, une nouvelle classe de cristaux ferroélectriques a été découverte, "les cristaux ferroélectriques impropres" [4-5], pour lesquels la polarisation spontanée n'est pas le paramètre d'ordre principal. Pour cette classe de cristaux, il a été montré qu'une autre grandeur physique est le véritable paramètre d'ordre, cette grandeur est couplée avec la polarisation spontanée, et donne lieu à l'apparition de la ferroélectricité. Le modèle phénoménologique de Dvorák s'inspire à la fois du modèle de Kittel, de celui des cristaux ferroélectriques impropres, et surtout du modèle de Gesi. L'énergie libre est développée en fonction des puissances de P_i , composante de la polarisation du $i^{\text{ème}}$ sous réseau. La théorie du modèle TNS, en ce qui concerne la transition de phase ferroélectrique se présente comme celle des ferroélectriques impropres, mais dans notre cas la polarisation spontanée est réellement le paramètre d'ordre. Le modèle à deux sous réseaux explique des aspects nouveaux que l'on a pu observer pour certains cristaux ferroélectriques, tels que l'inversion de la

polarisation spontanée, l'existence de constantes diélectriques anormalement faibles, et bien entendu les transitions de phase isomorphes. Dans ce qui suit nous allons apporter quelques modifications personnelles à la théorie de Dvorák, en nous plaçant dans l'hypothèse simplificatrice où la température de transition ferroélectrique est très différente de la température de la transition isomorphe. Dans ce cas bien précis, on peut traiter les deux phénomènes de façon "indépendante".

II Propriétés diélectriques près de la transition ferroélectrique du modèle TNS (phénoménologique)

II-1 Paramètre d'ordre et énergie libre

Près de la transition de phase ferroélectrique, le modèle TNS est décrit par le potentiel thermodynamique suivant:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha_1 P_1^2 + \frac{1}{4}\beta P_1^4 + \frac{1}{2}\alpha_2 P_2^2 + \gamma_1 P_1 P_2 \quad (\text{IV-1})$$

où P_i désigne la composante du $i^{\text{ème}}$ sous réseau de polarisation. La non-équivalence des deux sous réseaux est obtenue en posant $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Comme seul le sous réseau de type 1 est responsable de la transition de phase ferroélectrique (les cations de type (3)), selon la théorie de Landau, nous avons donc $\alpha_1 = a_1(T-T_1)$, alors que α_2 est indépendant de la température. En conséquence, dans le développement (IV-1), les puissances d'ordre supérieur à 2 de la polarisation spontanée ne sont que des termes en P_1 . D'autre part, nous nous limiterons à l'ordre 4, car la transition de phase ferroélectrique de PMACB est du second ordre. La polarisation totale est la somme des polarisations des deux sous réseaux:

$$P = P_1 + P_2 \quad (\text{IV-2})$$

Le développement du potentiel thermodynamique est choisi de telle sorte que si l'on remplace dans l'expression $+P$ par $-P$, la valeur du potentiel thermodynamique demeure inchangée, ce qui implique de n'avoir que des puissances paires de la polarisation spontanée. Dans le plan (P_1, P_2) , le potentiel thermodynamique doit être minimum, soit:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_1} = \alpha_1 P_1 + \beta P_1^3 + \gamma_1 P_2 = 0 \quad (\text{IV-3})$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_2} = \alpha_2 P_2 + \gamma_1 P_1 = 0 \quad (\text{IV-4})$$

Les conditions de stabilité se traduisent par:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_1^2} = \alpha_1 + 3\beta P_1^2 > 0$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_2^2} = \alpha_2 > 0 \quad (\text{IV-5})$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_1^2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_1 \partial P_2} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_1 \partial P_2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_2^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_1 + 3\beta P_1^2 & \gamma_1 \\ \gamma_1 & \alpha_2 \end{vmatrix} = (\alpha_1 + 3\beta P_1^2) \alpha_2 - \gamma_1^2 > 0$$

D'après la relation (IV-4), la valeur de la polarisation du second sous réseau est suivant cette approche proportionnelle à la valeur de la polarisation du premier sous réseau:

$$P_2 = -\frac{\gamma_1}{\alpha_2} P_1. \quad (\text{IV-6})$$

Dès que le cristal franchit la transition de phase ferroélectrique, la polarisation du premier sous réseau P_1 devient non nulle, puisque c'est ce sous réseau qui est responsable de la transition de phase. Mais, d'autre part, par le biais du couplage γ_1 , la polarisation du second sous réseau, P_2 , devient également non nulle. En éliminant P_2 (IV-6) dans l'expression (IV-3), on obtient:

$$\left(\alpha_1 - \frac{\gamma_1^2}{\alpha_2}\right) P_1 + \beta P_1^3 = 0 \quad (\text{IV-7})$$

ou encore en introduisant l'expression de α_1 :

$$a_1(T - T_C) P_1 + \beta P_1^3 = 0 \quad (\text{IV-8})$$

Dans cette relation, la température de transition de phase ferroélectrique est définie par:

$$T_C = T_1 + \frac{\gamma_1^2}{a_1 \alpha_2} \quad (\text{IV-9})$$

Nous avons vu que le paramètre α_2 est positif, a_1 étant aussi positif, il en résulte que T_C est supérieur à T_1 (température de transition du premier sous réseau pris de façon indépendante).

Dans la phase ferroélectrique, les valeurs de P_1 et P_2 qui minimisent l'énergie libre sont donc:

$$P_1 = \pm \sqrt{\frac{a_1}{\beta} (T_C - T)} \quad (\text{IV-10}),$$

contribution du sous réseau des cations méthylammoniums de type (3) à la polarisation totale;

$$P_2 = \mp \frac{\gamma_1}{\alpha_2} \sqrt{\frac{a_1}{\beta} (T_C - T)} \quad (\text{IV-11}),$$

contribution du sous réseau des cations méthylammoniums de type (2) à la polarisation spontanée totale. La polarisation totale est donc:

$$P = \pm \left(1 - \frac{\gamma_1}{\alpha_2}\right) \sqrt{\frac{a_1}{\beta} (T_C - T)} \quad (\text{IV-12}).$$

On note ici, comme nous avons pu le constater au chapitre I, que l'exposant critique est 0.5. Le paramètre d'ordre du modèle TNS évolue de la même façon que pour une transition de phase ferroélectrique classique. L'étude de l'évolution de polarisation spontanée en fonction de la température (chapitre I) de PMACB a montré que l'exposant critique de ce cristal est proche de 0.5. On peut donc toujours considérer que P est le véritable paramètre d'ordre du cristal. On réécrit alors l'énergie libre uniquement en fonction de la polarisation totale:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \frac{\alpha_1 - \frac{\gamma_1^2}{\alpha_2}}{\left(1 - \frac{\gamma_1}{\alpha_2}\right)^2} P^2 + \frac{1}{4} \frac{\beta}{\left(1 - \frac{\gamma_1}{\alpha_2}\right)^4} P^4 \quad (\text{IV-13})$$

Cette relation montre, qu'après renormalisation des coefficients, on obtient pour le potentiel thermodynamique du modèle TNS, la même expression que pour une transition ferroélectrique classique.

II-2 Susceptibilité diélectrique

La susceptibilité diélectrique statique s'exprime de la façon suivante:

$$\chi = \chi_T + \left(\frac{d^2\Phi}{dP^2} \right)^{-1} \quad (\text{IV-14})$$

où χ_T est la partie de la susceptibilité indépendante de la température. On la détermine à partir du sous réseau de type 2, car les coefficients de Landau relatifs à ce dernier sont indépendants de la température:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial P_2^2} \right)^{-1} = \frac{1}{\alpha_2} \quad (\text{IV-15})$$

Dans la phase paraélectrique la polarisation est nulle, et par conséquent la susceptibilité a pour expression:

$$\chi_{para} = \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\left(1 - \frac{\gamma_1}{\alpha_2} \right)^2}{a_1(T - T_C)} \quad (\text{IV-16})$$

Dans la phase ferroélectrique, il faut tenir compte du fait que la polarisation est non nulle (IV-12), soit:

$$\chi_{ferro} = \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\left(1 - \frac{\gamma_1}{\alpha_2} \right)^2}{2a_1(T_C - T)} \quad (\text{IV-17})$$

La contribution de la susceptibilité $\frac{1}{\alpha_2}$ indépendante de la température est très intéressante. R. Cach [6] (chapitre I), en étudiant les propriétés diélectriques de PMACB, a remarqué que la constante diélectrique statique suit une loi de Curie Weiss modifiée (équation I-15). La partie indépendante de la température de la constante diélectrique $\epsilon_{\infty}=34$, introduite

de façon empirique, trouve par le modèle TNS une explication physique tout à fait naturelle. La constante ε_{∞} est en fait liée au sous réseau P_2 , qui près de T_c n'a pas de dépendance propre en fonction de la température.

III Propriété dynamique, interprétation des deux temps de relaxation de PMACB par le modèle TNS

Abordons maintenant les propriétés dynamiques, liées aux fluctuations et relaxations de la polarisation spontanée autour de sa valeur d'équilibre, en utilisant la théorie des processus irréversibles de Onsager [7-8]. La relaxation de la polarisation spontanée vers sa valeur d'équilibre est décrite par l'équation cinétique de Landau-Khalatnikov [9]:

$$\frac{dP}{dt} = -\Gamma \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right) \quad (\text{IV-18})$$

où $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)$ est la force de rappel thermodynamique et Γ le coefficient cinétique. En admettant que la polarisation est de la forme:

$$P = P_0 + \delta P \quad (\text{IV-19})$$

δP étant la fluctuation de la polarisation spontanée. Il faut alors résoudre l'équation :

$$\frac{d\delta P}{dt} = -\Gamma \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \quad (\text{on pose la susceptibilité } \chi = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)^{-1})$$

On trouve une solution de la forme:

$$\delta P(t) = \delta P(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{IV-20})$$

Le temps de relaxation est défini par:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma \chi} \quad (\text{IV-21})$$

Pour PMACB, le modèle TNS nous impose deux coefficients cinétiques:

$$\begin{aligned}\frac{dP_1}{dt} &= -\Gamma_1 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P_1} \right) \\ \frac{dP_2}{dt} &= -\Gamma_2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P_2} \right)\end{aligned}\tag{IV-22}$$

En posant $P_1 = P_{10} + \delta P_1$ et $P_2 = P_{20} + \delta P_2$, on trouve:

$$\begin{aligned}\frac{d\delta P_1}{dt} &= -\Gamma_1 (\alpha_1 \delta P_1 + \gamma_1 \delta P_2) \\ \frac{d\delta P_2}{dt} &= -\Gamma_2 (\alpha_2 \delta P_2 + \gamma_2 \delta P_1)\end{aligned}\tag{IV-23}$$

Dans cette dernière expression, on néglige les termes non linéaires.

Les deux temps de relaxation sont obtenus en résolvant l'équation quadratique caractéristique du système d'équations précédent:

$$\frac{1}{\tau_{\pm}} = \frac{1}{2} \left\{ \Gamma_1 \alpha_1 + \Gamma_2 \alpha_2 \pm \sqrt{(\Gamma_1 \alpha_1 - \Gamma_2 \alpha_2)^2 + 4\Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1^2} \right\}\tag{IV-24}$$

Lorsque l'on s'approche de la température de transition de phase ferroélectrique (IV-9), on a:

$$\alpha_1 \rightarrow \frac{\gamma_1^2}{\alpha_2},$$

et l'une des deux solutions décrit une relaxation critique:

$$\tau_-(T_C) \rightarrow \infty\tag{IV-25}.$$

L'autre solution ne révèle aucune dépendance critique en fonction de la température, et tend vers une valeur finie:

$$\tau_+(T_C) = \left(\frac{\Gamma_1 \gamma_1^2}{\alpha_2} + \Gamma_2 \alpha_2 \right)^{-1}\tag{IV-26}.$$

Le comportement critique du premier temps de relaxation résulte de la disparition des forces de rappel thermodynamiques à la transition de phase ferroélectrique. Il en découle une fluctuation importante de la polarisation spontanée. Nous avons évidemment négligé l'énergie cinétique du système, donc le phénomène de dispersion. Toutefois, les propriétés dynamiques du modèle TNS rendent bien compte du fait qu'il existe deux temps de relaxation pour

PMACB. L'un d'entre eux ayant un comportement critique, comme il fut montré par les mesures de dispersion diélectrique (chapitre III, première partie).

IV Transition de phase ferroélectrique isomorphe, interprétation de la seconde anomalie de PMACB par le modèle TNS

IV-1 Energie libre

Le modèle TNS est capable de prévoir une seconde transition de phase à basse température, produite par le second sous réseau des cations désordonnés de type (2). Il faut considérer que ce second sous réseau est construit comme le premier. En conséquence, si les deux sous réseaux étaient découplés ($\gamma_1=0$ dans le potentiel thermodynamique (1)), le cristal subirait une seconde transition de type para-ferro à une température T_2 ($T_2 < T_1$). On suppose donc, malgré le couplage, que le coefficient α_2 est donné au voisinage de T_2 par l'expression, $\alpha_2 = a_2(T - T_2)$. Il s'en suit qu'en abaissant la température, la valeur du coefficient α_2 diminue, l'énergie du système étant alors abaissée par l'augmentation de la valeur de la polarisation du second sous réseau. En d'autres termes, une seconde transition de phase peut alors se produire dans notre système qui se traduit par un changement au niveau de la polarisation spontanée, mais sans changement qualitatif de la symétrie.

La théorie phénoménologique de Landau n'est applicable qu'au voisinage de la température de transition de phase, de telle sorte que l'on ne peut pas obtenir la saturation de la valeur de la polarisation spontanée. Or, dans notre cas, la transition ferroélectrique se produit à 307 K, alors que l'anomalie à basse température se produit vers 170 K. Il est clair que le sous réseau P_1 , qui est responsable de la transition ferroélectrique, a très largement atteint son palier de saturation lorsque l'anomalie que l'on attribue au sous réseau P_2 se produit. A notre avis, il n'est donc pas correct (dans le cas de particulier de PMACB) d'utiliser le potentiel thermodynamique (IV-1), dans lequel P_1 et P_2 sont tout deux des variables (comme il est traité par le modèle général de Dvorák), pour décrire les propriétés de PMACB sur toute la gamme de température. Nous allons donc supposer que vers T_2 ($< T_1$) le sous réseau P_1 a atteint sa valeur de saturation P_{1s} , et n'est donc plus une variable. Ceci requiert également que le paramètre α_1 soit indépendant de la température. Le potentiel thermodynamique, doit être

développé jusqu'à l'ordre 4 en P_2 , car dans le cas contraire le second sous réseau serait instable lorsque α_2 est négatif. D'autre part, le couplage entre les deux sous réseaux doit comporter des termes d'ordre supérieur en P_2 , car P_{1s} n'est plus une quantité petite. On peut alors proposer le potentiel thermodynamique suivant (pour $T < T_1$):

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha_1 P_{1s}^2 + \frac{1}{4} \beta_1 P_{1s}^4 + \frac{1}{2} \alpha_2 P_2^2 + \frac{1}{4} \beta_2 P_2^4 + \gamma_1 P_{1s} P_2 + \gamma_2 P_{1s} P_2^3 \quad (\text{IV-27})$$

Comme P_{1s} est constant, le potentiel thermodynamique est alors uniquement fonction de P_2 , et peut s'écrire de la façon suivante:

$$\Phi = \Phi_0' + a P_2 + \frac{1}{2} b P_2^2 + \frac{1}{3} c P_2^3 + \frac{1}{4} d P_2^4 \quad (\text{IV-28})$$

avec $a = \gamma_1 P_{1s}$, $b = a_2 (T - T_2)$, $c = 3\gamma_2 P_{1s}$ et $d = \beta_2$.

On constate donc que le potentiel thermodynamique est un développement limité autour de T_2 , qui contient toutes les puissances entières de P_2 jusqu'à l'ordre 4. Les spins du sous réseau P_2 s'ordonnent dans le champ créé par les spins du sous réseau P_1 . La saturation de polarisation du premier sous réseau et le couplage entre les deux sous réseaux font apparaître des puissances d'ordre impair en P_2 dans le développement en série du potentiel thermodynamique. La condition d'équilibre se traduit par,

$$a + b P_2 + c P_2^2 + d P_2^3 = 0 \quad (\text{IV-29}),$$

et la condition de stabilité par,

$$b + 2c P_2 + 3d P_2^2 > 0 \quad (\text{IV-30}).$$

Le terme b étant une fonction linéaire de la température, on peut écrire:

$$b = -\frac{a}{P_2} - c P_2 - d P_2^2 \quad (\text{IV-31})$$

de façon à séparer dans l'équation d'équilibre, polarisation spontanée et température.

La mesure de la polarisation spontanée a montré que l'anomalie survient lorsque la courbe $P_2=f(b)$ présente un point d'inflexion, soit:

$$\left(\frac{\partial^2 b}{\partial P_2^2} \right)_{P_{2t}} = -2 \frac{a}{P_{2t}^3} - 2d = 0 \quad (\text{IV-32})$$

Cette dernière équation permet de trouver la valeur de la polarisation lorsque cette anomalie se produit:

$$P_{2t} = -\sqrt[3]{\frac{a}{d}} \quad (\text{IV-33})$$

Il s'agit d'une transition de phase du premier ordre si la dérivée première est positive:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial P_2} \right)_{P_{2t}} = \frac{a}{P_{2t}^2} - c - 2dP_{2t} \geq 0 \quad (\text{IV-34})$$

Il en résulte que pour toute valeur de c supérieure à la valeur critique c_t , l'anomalie est une transition de phase du premier ordre:

$$c_t = 3d\sqrt[3]{\frac{a}{d}} \quad (\text{IV-35})$$

IV-2 Diagramme de phase dans le cadre de la théorie des catastrophes

Ce problème a été traité de façon élégante par la théorie des catastrophes [10]. Il s'agit en effet d'une fronce de type A_{+3} dans le vocabulaire de cette théorie. Il est possible d'éliminer le terme de troisième ordre dans le potentiel thermodynamique (IV-28), en effectuant le changement de variable suivant:

$$P_2 = \frac{X}{d^{\frac{1}{4}}} - \frac{c}{3d} \quad (\text{IV-36})$$

On obtient alors un nouveau potentiel thermodynamique du type

$$\varphi = \varphi_0 - A(T - T_I)X + \frac{1}{2}B(T - T_K)X^2 + \frac{1}{4}X^4 \quad (\text{IV-37})$$

avec:

$$\varphi_0 = \Phi_0 - \frac{ac}{3d} + \frac{c^2b}{18d^2} - \frac{c^4}{108d^3}$$

$$A = \frac{c\alpha_2}{3d^{\frac{5}{4}}}$$

$$T_I = T_2 + \frac{3ad}{\alpha_2 C} + \frac{2c^2}{9\alpha_2 d}$$

$$B = \frac{\alpha_2}{d^2}$$

$$T_K = T_2 + \frac{c^2}{3\alpha_2 d}$$

Cette expression du potentiel thermodynamique ne contient plus qu'un seul terme asymétrique. En revanche les coefficients d'ordre 1 et 2 sont dépendants de la température, contrairement à la théorie classique de Landau pour laquelle seul le coefficient d'ordre 2 est fonction de la température. Il y a compétition entre ces deux termes. Le terme d'ordre 2 permet, comme pour la théorie de Landau classique, de passer d'un potentiel à un minimum à un potentiel à deux minima, à la température T_K . Le terme d'ordre 1, joue lui le rôle de champ rendant le potentiel thermodynamique asymétrique: les deux minima n'ont pas la même profondeur si ce terme est non nul. Cependant ce champ est variable, car ce coefficient est fonction de la température, si bien que la profondeur relative des minima peut changer. L'examen de l'équation d'équilibre (IV-29) du troisième ordre montre que si,

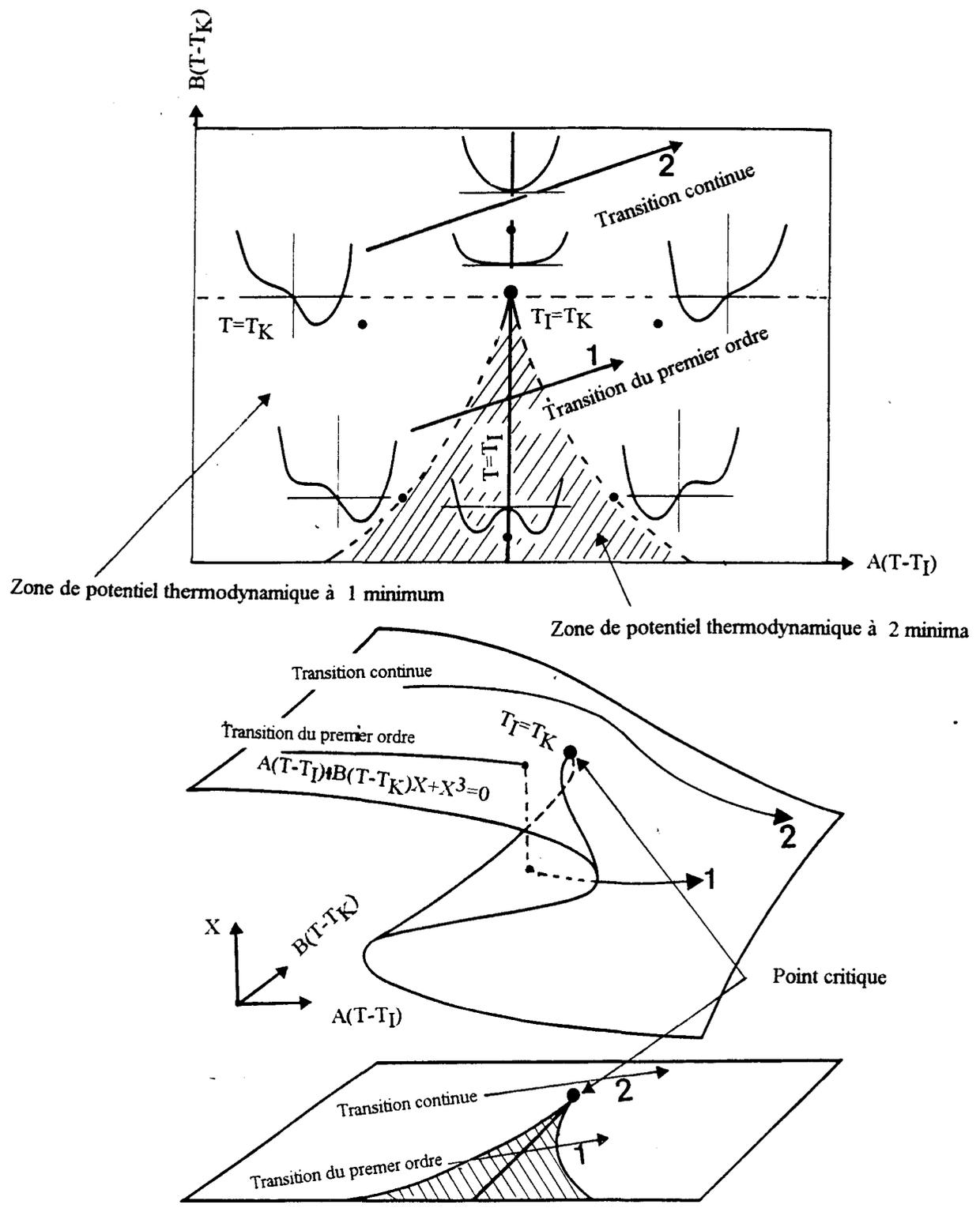
$$D = 27A^2(T-T_I)^2 + 4B^3(T-T_K)^3 < 0 \quad (\text{IV-38})$$

alors l'énergie libre (IV-37) présente deux minima et un maximum: zone hachurée de la figure (IV-1). C'est uniquement dans cette zone que peut se produire la transition du premier ordre: échange de la stabilité des deux minima.

Si $T_I < T_K$

T_I est alors la température de transition isomorphe. En effet lorsque $T=T_I$, le potentiel thermodynamique est une fonction paire, ce qui signifie que les deux minima sont de même profondeur. Par conséquent, quand la température du cristal passe d'une valeur supérieure à une valeur inférieure à T_I , X ou P₂, (la polarisation du second sous réseau) subit une discontinuité, puisque c'est en $T=T_I$ que la stabilité relative des deux minima s'inverse. Une transition isomorphe du premier ordre peut se produire pour un chemin équivalent au chemin

Figure IV-1: Diagramme de phase du modèle T.N.S. dans le cadre de la théorie des catastrophes.



$n^{\circ}1$ dans diagramme $(A(T-T_I), B(T-T_K))$, reporté sur la figure (IV-1), qui rencontre la droite $T=T_I$ pour $T < T_K$.

Si $T_I > T_K$

Le cristal ne peut pas subir de transition isomorphe. Bien qu'à une température donnée, le potentiel thermodynamique peut posséder deux minima, dans ces conditions ils ne peuvent jamais être de profondeur égale. Au delà du point critique les deux minima se fondent en un seul, et les deux phases isomorphes ne peuvent être distinguées.

$T_I = T_K$, est donc le point critique. Ce qui est équivalent, dans la forme du potentiel thermodynamique (IV-28) à avoir $c = c_t$.

Cette théorie nous rappelle la théorie de la transition liquide-vapeur des gaz de Van der Waals, pour laquelle on peut soit passer continûment, ou avec une transition, de l'état liquide à l'état gazeux, quand on se place au dessus ou en dessous du point critique. On peut aussi établir une comparaison avec les solides subissant une transition de Mott [11]. Un matériau sujet à un tel phénomène peut passer d'une phase métallique à une phase isolante, soit en subissant une transition de phase du premier ordre, soit de façon continue selon que l'on se place au dessus ou en dessous du point critique. C'est le cas de V_2O_3 dopé au Cr [12], pour lequel on a déterminé le diagramme de phase à partir des isothermes de résistance en fonction de la pression. Une forme comparable de transition a été observée dans KHF_2 (P. Zielinski [13]), il s'agit de déformation spontanée, les données expérimentales montrent un changement brutal du volume (transition du premier ordre) sans changement de la symétrie du cristal. Cette anomalie a été interprétée comme un comportement surcritique du composé près du point critique.

Dans le cas qui nous intéresse des solides ferroélectriques (TNS), les spins du sous réseau P_2 peuvent passer, de l'état désordonné (à haute température), à l'état ordonné (à basse température), soit de façon continue, soit en subissant une transition de phase (transition ferroélectrique-ferroélectrique) du premier ordre. Les chemins 1 et 2 de la figure (IV-1)

illustrent ce propos. Les valeurs des coefficients des expressions du potentiel thermodynamique de Landau (IV-28 et IV-37) sont fonctions de la pression. Il est possible de connaître le point critique, en déterminant le diagramme de phase (P,T). Au point critique, on aura:

$$T_I(P_c) = T_K(P_c) \text{ dans le potentiel thermodynamique (IV-37)}$$

ou
$$c(P_c) = 3d^3 \sqrt{\frac{a}{d}} \text{ dans le potentiel thermodynamique (IV-28).}$$

Ainsi, Gesi et Ozawa [14-15], ont découvert le point critique de $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ (DSP) et de $\text{Ca}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ (DLP), en recherchant l'accroissement critique de la constante diélectrique statique que l'on prévoit près de la température et de la pression hydrostatique, critiques.

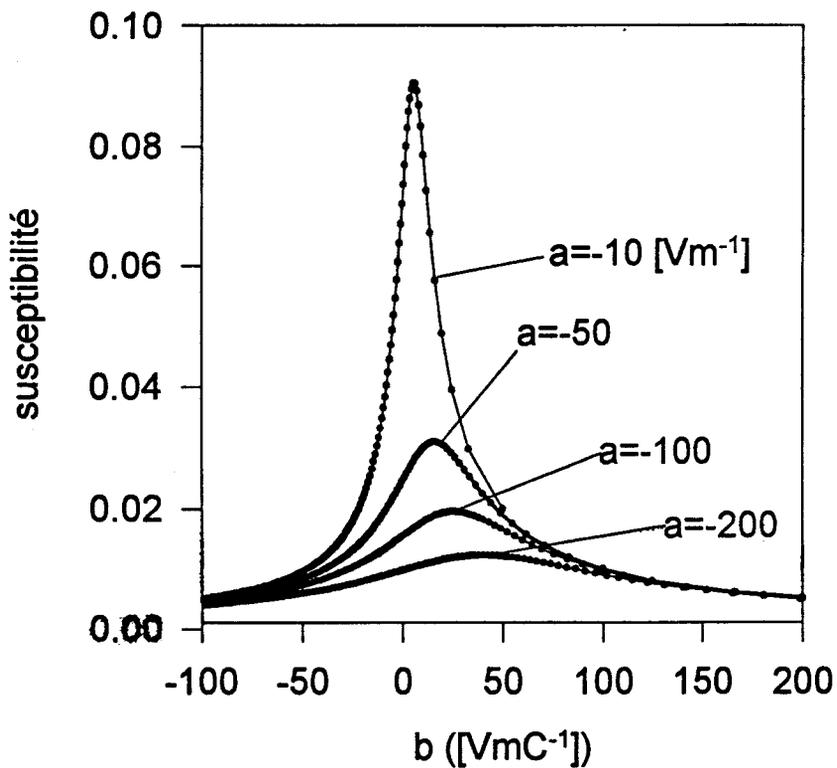
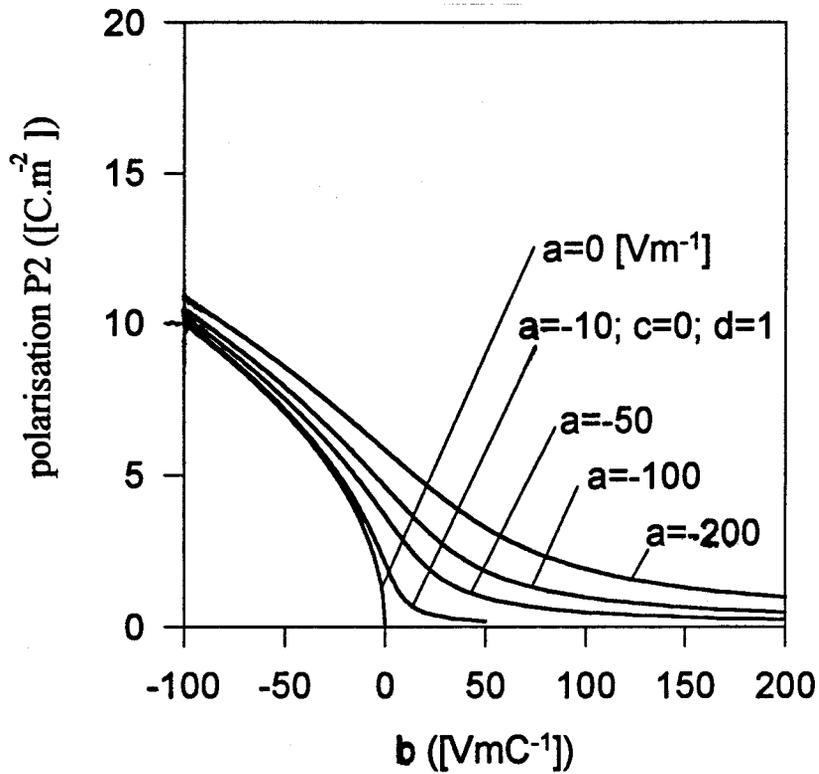
IV-3 Influence du couplage sur la mise en ordre du second sous réseau

La figure (IV-2) montre l'influence du terme de couplage "a" du potentiel thermodynamique (IV-28) sur l'évolution en fonction de la température de la polarisation spontanée du sous réseau P_2 et de la susceptibilité diélectrique, à basse température. Ces deux grandeurs physiques sont représentées en fonction du paramètre de Landau "b", et l'anomalie survient quand $b=0$. Pour des raisons de simplicité, on suppose que le couplage anharmonique "c" est nul, et par conséquent on ne considère la variation que du seul terme "a" et on adopte une forme du potentiel thermodynamique renormalisée par rapport au paramètre "d" ($d=1$). Dans le cadre de cette hypothèse ($c=0$), une transition de phase du premier ordre ne peut pas être envisagée. On considère des valeurs décroissantes pour le paramètre a, soit successivement, $a=0$ [Vm^{-1}], $a=-10$ [Vm^{-1}], $a=-50$ [Vm^{-1}], $a=-100$ [Vm^{-1}], et $a=-200$ [Vm^{-1}]. Si $a=0$ [Vm^{-1}] les deux sous réseaux sont découplés et on retrouve une transition de phase de type para-ferro, avec la susceptibilité en $b=0$ infinie. On constate de surcroît, que plus le terme de couplage "a" est élevé, plus l'anomalie qui se caractérise par un point d'inflexion de la courbe $P_2(T)$, s'étale et semble par conséquent être moins prononcée. Le pic de susceptibilité, dans les mêmes conditions, s'étale également et la valeur de son maximum

Figure IV-2: influence du paramètre "a" du potentiel thermodynamique sur:

- la polarisation du second sous réseau P_2 près de T_2

- la susceptibilité diélectrique près de T_2



diminue. L'interprétation physique de ce résultat est simple et s'apparente à une transition de type para-ferroélectrique se déroulant dans un champ électrique [16].

Avec un couplage important, la mise en ordre du sous réseau P_2 , à basse température, se déroule dans un champ créé par P_1 fort, ce qui provoque une anomalie faible et étalée au niveau de la polarisation du second sous réseau. De même, les spins de ce sous réseau P_2 , à la température de mise en ordre du second sous réseau, fluctuent peu si le couplage est important, ce qui conduit à un pic de la constante diélectrique étalé et de faible hauteur.

En ce qui concerne PMACB, la polarisation spontanée (figure IV-3-a) et la susceptibilité diélectrique (IV-3-b) présentent des anomalies peu prononcées, ce qui laisse penser que le couplage entre le sous réseau des cations de type (3), P_1 , et le sous réseau des cation de type (2), P_2 , est relativement important.

Nous avons réalisé un affinement de la polarisation de PMACB, sur la base de l'équation d'équilibre (IV-31). Nous avons restreint cet affinement dans un domaine de température autour de la température de transition de phase (de 150 K à 240 K). L'affinement a donné les résultats suivant:

$$\begin{aligned} a &= -1.038 \text{ Vm}^{-1} \\ c &= -30.637 \text{ Vm}^3\text{C}^{-2} \\ d &= 249.675 \text{ Vm}^5\text{C}^{-3} \end{aligned} \quad (\text{IV-39})$$

en posant dans $b = a_2(T-T_2)$, $a_2 = 1 \text{ VmC}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $T_2=170\text{K}$

Avec les paramètres ci-dessus, on calcule la valeur critique du paramètre c : $c_t = -120.43 \text{ Vm}^3\text{C}^{-2}$. La valeur du paramètre c étant nettement supérieure à cette valeur critique, il est clair que la mise en ordre du sous réseau P_2 se déroule au dessous du point critique. On peut donc énoncer que dans le cadre de l'hypothèse TNS, le cristal PMACB ne subit pas de transition de phase à basse température. L'anomalie est interprétée comme une mise en ordre continue du sous réseau P_2 , selon un régime sous critique. A l'aide des paramètres ajustés sur la polarisation spontanée, nous pouvons tracer la courbe de la susceptibilité diélectrique à basse température en utilisant l'équation suivante:

Figure IV-3-a: Affinement de la polarisation expérimentale à l'aide du modèle phénoménologique T.N.S.

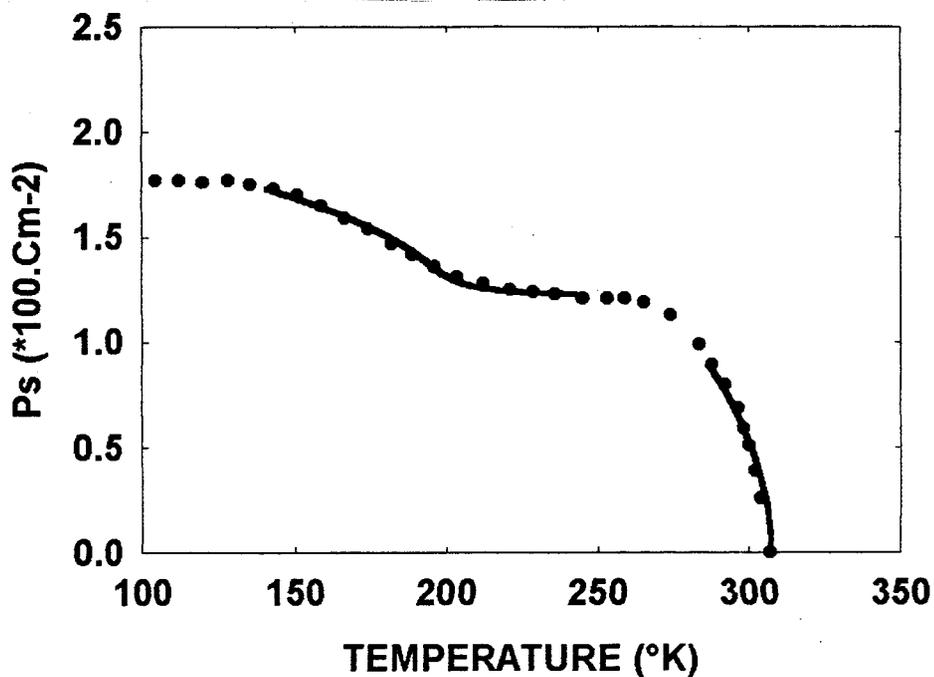
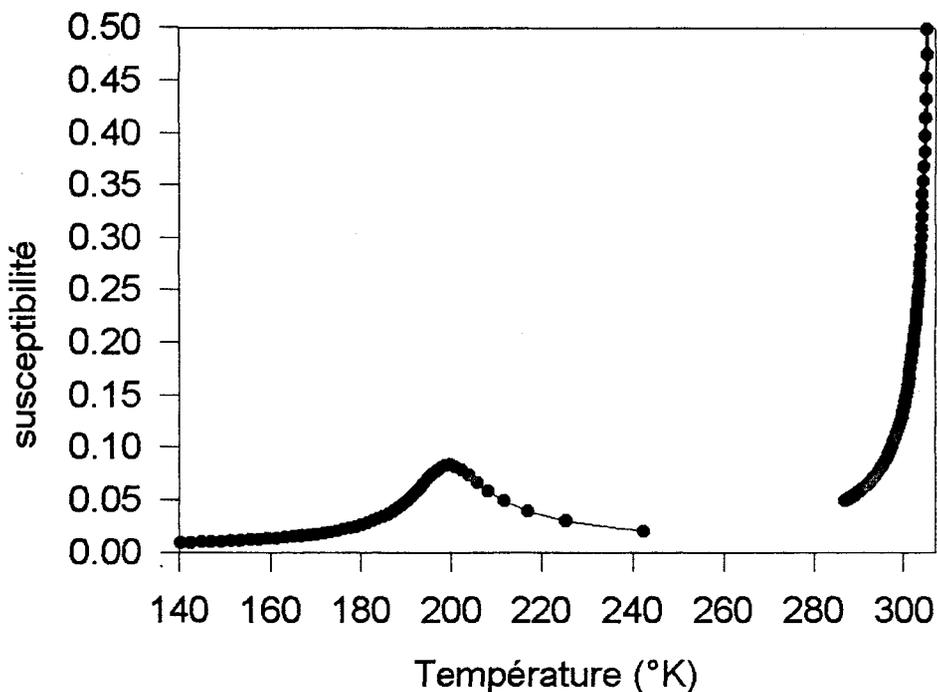


Figure IV-3-b: Susceptibilité calculée à partir de l'affinement réalisé sur la polarisation spontanée.



$$\chi \approx \left(\frac{d^2\Phi}{dP_2^2} \right)^{-1} \quad (\text{IV-40})$$

La figure (IV-3-b) présente la susceptibilité diélectrique, à la fois près de la transition de phase ferroélectrique et dans la région de basse température, obtenue sur la base de l'affinement réalisé à partir de la polarisation spontanée. On remarque un bon accord qualitatif entre la susceptibilité calculée à partir du modèle TNS et la susceptibilité observée qui est rapportée dans le chapitre I. Un pic, avec un maximum très élevé ($\approx 8.10^3$) observé à la transition de phase ferroélectrique correspond dans le cas du modèle TNS à un pic de hauteur infinie. On trouve également, dans le cadre du modèle TNS un pic avec un maximum peu élevé et une largeur importante dans la région de basse température, comme dans le cas de l'observation expérimentale. Il existe néanmoins une différence notable: dans le cas de la susceptibilité observée, le pic relatif à la transition ferroélectrique est beaucoup plus large que celui prévu par le modèle TNS, si bien que le second pic à basse température est placé dans l'aile du premier pic, alors que dans le cas du modèle théorique TNS, on trouve deux pics bien séparés. On remarque aussi que le maximum du petit pic de susceptibilité apparaît à une température supérieure à 170 K. En fait, on remarque sur la figure IV-2, que le maximum de la susceptibilité se décale d'autant par rapport à 0 que le paramètre a est important.

Pour un meilleur accord entre l'expérience et la prévision théorique, il nous faudrait proposer un modèle plus réaliste pour la transition de phase ferroélectrique. Dans le cadre de ce travail nous n'irons pas plus loin, estimant satisfaisant le fait que notre modèle à deux sous réseaux explique relativement correctement la séquence de phénomènes auxquels PMACB est sujet.

Une critique du modèle TNS peut néanmoins être formulée. En général, l'objectif du physicien est d'unifier l'explication d'un ensemble d'événements. Or, dans le cas du modèle TNS, certes le potentiel thermodynamique est unique, cependant nous avons traité de façon indépendante la transition de phase ferroélectrique et la transition continue à basse température. C'est une contrainte de la théorie de Landau, qui utilise un développement limité de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre, et qui, par conséquent, n'est valable que sur

domaine de température peu étendu. Le fait que la polarisation ne trouve pas de palier de saturation est la conséquence immédiate de cette façon de traiter le problème. Il était donc hors de question de décrire la courbe de la polarisation spontanée et la courbe de la susceptibilité en une seule fois. C'est la raison pour laquelle les points de ces courbes correspondant aux paliers de saturation de la polarisation spontanée ne sont pas affinés.

V Simulation d'un système T.N.S.

Nous allons réaliser une simulation numérique sur la base d'un modèle à deux sous réseaux non-équivalents. On peut, pour cela, considérer un réseau plan (bidimensionnel) carré de paramètre de maille a , constitué de deux sous réseaux de spins:

- le sous réseau de spins S_1 , qui matérialisent les unités moléculaires $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ de type (3) responsables de la transition ferroélectrique
- le sous réseau de spins S_2 , qui matérialisent les unités moléculaires $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ de type (2) responsables de l'anomalie de basse température.

Les spins S_1 sont placés sur les noeuds des carrés (mailles élémentaires), alors que les spins S_2 sont disposés au centre des carrés. La figure IV-4 représente une configuration possible de ce réseau.

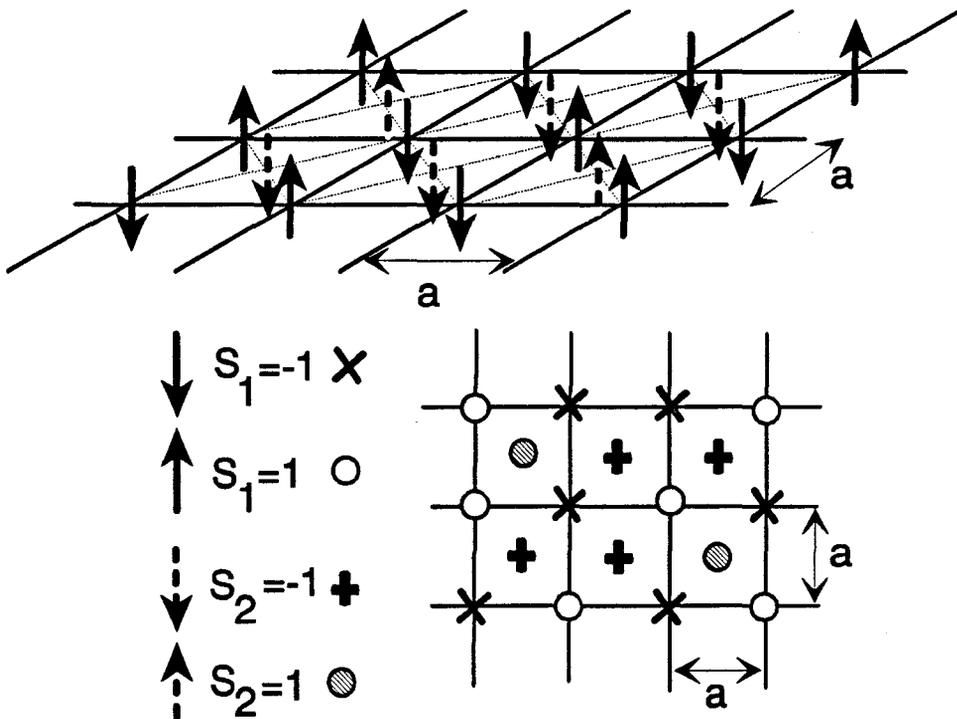


figure IV-4

Le système est équivalent à un système de Ising double (deux sous réseaux) bidimensionnel. Pour chaque maille i , il y a deux variables de spin, chacune d'elles pouvant prendre 2 valeurs possibles:

$S_{1i}=1$ (le spin de type (1) est tourné vers le haut)

$S_{1i}=-1$ (le spin de type (1) est tourné vers le bas)

$S_{2i}=1$ (le spin de type (2) est tourné vers le haut)

$S_{2i}=-1$ (le spin de type (2) est tourné vers le bas)

Chaque spin de type 1 interagit avec ses 4 premiers voisins de type (2) (interaction d'échange J_{12}) et avec ses 4 seconds voisins de type (1) (interaction d'échange J_1). De même, chaque spin de type (2) interagit avec ses 4 premiers voisins de type (1) (interaction d'échange J_{12}) et avec ses quatre seconds voisins de type (2) (interaction d'échange J_2). Ce modèle de Ising est alors décrit par le Hamiltonien suivant:

$$H = -J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S_{1i} S_{1j} - J_2 \sum_{\langle ij \rangle} S_{2i} S_{2j} - J_{12} \sum_{\langle ij \rangle} S_{1i} S_{2j} \quad (\text{IV-41})$$

- $J_1 > 0$ favorise l'ordre ferroélectrique pour le sous réseau (1)
- $J_1 < 0$ favorise l'ordre antiferroélectrique pour le sous réseau (1)
- $J_2 > 0$ favorise l'ordre ferroélectrique pour le sous réseau (2)
- $J_2 < 0$ favorise l'ordre antiferroélectrique pour le sous réseau (2)
- $J_{12} > 0$ favorise l'ordre ferroélectrique entre le sous réseau (1) et le sous réseau (2)
- $J_{12} < 0$ favorise l'ordre antiferroélectrique entre le sous réseau (1) et le sous réseau (2)

Nous allons considérer le cas où les trois interactions d'échange J_1 , J_2 et J_{12} sont positives c'est à dire que l'on a un ordre général ferroélectrique.

La polarisation spontanée est alors définie de la façon suivante:

$$P(T) = \frac{1}{N} \left\{ \alpha \left\langle \left| \sum_i^N S_{1i} \right| \right\rangle + \beta \left\langle \left| \sum_i^N S_{2i} \right| \right\rangle \right\} \quad (\text{IV-42})$$

α et β sont des coefficients proportionnels à la part de chaque sous réseau dans la valeur de la polarisation spontanée totale.

Les polarisations partielles P_1 et P_2 définis par les relations:

$$P_1 = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_1^N S_{1i} \right| \right\rangle \quad (\text{IV-43})$$

$$P_2 = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_1^N S_{2i} \right| \right\rangle \quad (\text{IV-44})$$

prennent en compte l'ordre dans le matériau. On peut d'autre part définir la susceptibilité du système de la manière suivante:

$$\chi = \alpha^2 \chi_1 + \beta^2 \chi_2 + 2\alpha\beta\chi_{12} \quad (\text{IV-45})$$

$$\chi_1 = \frac{1}{NkT} \left(\left\langle \left(\sum_i S_{1i} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_i S_{1i} \right\rangle^2 \right) \quad (\text{IV-46})$$

$$\chi_2 = \frac{1}{NkT} \left(\left\langle \left(\sum_i S_{2i} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_i S_{2i} \right\rangle^2 \right) \quad (\text{IV-47})$$

$$\chi_{12} = \frac{1}{NkT} \left(\left\langle \sum_i S_{1i} \right\rangle \left\langle \sum_i S_{2i} \right\rangle - \left\langle \sum_{ij} S_{1i} S_{2j} \right\rangle \right) \quad (\text{IV-48})$$

Les susceptibilités χ_1 , χ_2 , et χ_{12} sont respectivement dues, au sous réseau des spins de type (1), au sous réseau des spins de type (2), au couplage entre les deux sous réseaux. Pour calculer ces susceptibilités, nous allons utiliser l'hypothèse simplificatrice suivante: près de T_{c1} (température de transition de phase ferroélectrique) $\langle S_{2i} \rangle \approx 0$, de même près de T_2 température de l'anomalie à basse température $\langle S_{1i} \rangle \approx S_{1i} \approx 1$. Cette hypothèse suppose que le couplage entre les deux sous réseaux J_{12} soit faible par rapport à J_1 et à J_2 , ce qui entraîne que lorsque le sous réseau de spins S_1 s'ordonne (près de T_{c1}), le sous réseau de spins S_2 est faiblement perturbé. Cette hypothèse suppose aussi que les températures T_{c1} et T_2 soient très différentes, si bien que la mise en ordre de S_2 s'opère (près de T_2) alors que le sous réseau S_1 est pratiquement ordonné. Nous pouvons considérer que ces deux conditions sont

raisonnablement satisfaites dans le cas de PMACB. Dans le cadre de cette approche, nous avons $\chi_{12} \approx 0$. Il suffit donc de considérer uniquement les paramètres P_1 , P_2 , χ_1 et χ_2 sans tenir compte de α et β .

Nous avons réalisé cette simulation numérique par la méthode de Monte Carlo, avec la procédure de Metropolis. L'algorithme utilisé est très semblable à celui relatif au problème de Ising bidimensionnel simple que l'on trouve dans la littérature [17-18-19]. Pour limiter les effets de taille et éliminer les effets de bords, nous avons utilisé un réseau plan carré comportant 100^2 sites, qui satisfait aux conditions aux limites périodiques. Le Hamiltonien (IV-41), comme le Hamiltonien de Ising d'interaction à deux spins simples, ne peut pas simuler une transition ferroélectrique du premier ordre, il ne permet pas de simuler une seconde transition de phase du premier ordre ferroélectrique-ferroélectrique à basse température. Nous obtenons nécessairement, à l'aide de ce modèle une transition ferroélectrique du second ordre, et une transition continue à basse température, comme dans le cas réel de PMACB. On peut néanmoins observer une transition du second ordre à basse température lorsque les deux sous réseaux sont découplés ($J_{12}=0$).

Les résultats obtenus par cette méthode sont qualitatifs. Nous avons pris des interactions d'échange normalisés par rapport à J_1 . Dans un premier temps la température de l'anomalie à basse température a été choisie très différente de la température de transition ferroélectrique, ce qui implique que J_2 doit être plus petit que J_1 . Nous avons utilisé dans ce calcul $J_2 = J_1/2$.

Ensuite, nous avons considéré trois valeurs pour le couplage entre les deux sous réseaux J_{12} . L'un nul ($J_{12}=0$), le deuxième petit ($J_{12} = 0.01*J_1$) et le dernier important ($J_{12} = 0.1*J_1$), afin d'observer qualitativement l'effet de cette valeur sur le comportement du paramètre d'ordre et de la susceptibilité dans le cadre du modèle TNS.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure IV-5. La figure IV-5-a présente le cas où les deux sous réseaux sont découplés. Le résultat était prévisible, il est équivalent à deux systèmes de Ising séparés, l'un effectuant une transition de type ferroélectrique à $T = 2.269 (J_1/k)$, et l'autre à la température $T = 2.269(J_2/k) = 1.135(J_1/k)$. On observe également deux pics de susceptibilité d'intensité comparable, aux deux températures de transition de phase.

La figure IV-5-b présente le cas où le couplage entre les deux sous réseaux est faible $J_{12}=0.01*J_1$. Le paramètre d'ordre du premier sous réseau P_1 évolue de la même manière que dans le cas du système de Ising simple. L'évolution du second paramètre d'ordre, P_2 , est intéressante. Dans un premier temps, à la température de transition de phase ferroélectrique (lorsque l'on baisse la température), P_2 par le biais du couplage avec P_1 devient non nul. La figure insérée (IV-5-b) montre le comportement de P_2 près de la transition ferroélectrique. Comme le prévoit la théorie phénoménologique, ce comportement est critique. Aux environs de la température à laquelle le sous réseau P_2 devrait transiter ($\approx 1.35J_1/k$), la courbe présente un point d'inflexion. A basse température, P_2 et P_1 atteignent un palier de saturation. La susceptibilité χ_1 due au sous réseau P_1 est semblable à celle obtenue dans le cas du modèle de Ising simple. En ce qui concerne la susceptibilité χ_2 due au second sous réseau, elle se présente comme un pic faible en intensité et étalé en température, ce qui est un résultat comparable à la théorie phénoménologique.

La figure IV-5-c, présente le cas où les deux sous réseaux sont fortement couplés. P_1 et P_2 ont des comportements en fonction de la température similaires au cas du modèle de Ising simple. Les deux paramètres subissent une transition de phase ferroélectrique à une température supérieure à la température de transition de P_1 dans le cas découplé ($>2.269J_1/k$). P_2 s'ordonne cependant moins rapidement que P_1 , et le point d'inflexion observé dans le cas d'un couplage moyen n'est plus visible dans le cas du couplage fort. La susceptibilité χ_1 se présente aussi comme celle du modèle de Ising simple, en revanche χ_2 se caractérise par un pic faible en intensité qui se confond avec le pic de χ_1 . Dans le cas du couplage fort, il n'est plus possible de distinguer les deux composantes de la susceptibilité dues aux sous réseaux P_1 et P_2 car on observe un pic unique.

La figure IV-6 présente l'évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température, en utilisant les résultats précédents. Comme nous ne connaissons pas la part relative des deux sous réseaux dans la valeur de la polarisation spontanée totale, nous avons pris des valeurs pour α et β raisonnables, soient respectivement 1 et 0.5. La figure IV-6-a représente le cas où les deux sous réseaux sont découplés $J_{12}=0$. On observe deux transitions de phase du second ordre dans le système à $T=2.269*J_1/k$ et à $T=1.135*J_1/k$. Dans le cas du

couplage fort $J_{12}=0.1$, figure IV-6-c, il n'y a pas de transition à basse température, il est même difficile d'observer une anomalie, et l'évolution générale du paramètre d'ordre est comparable au modèle de Ising simple. L'évolution de la polarisation de PMACB (figure I-4 chapitre I) s'apparente plutôt à l'évolution de la polarisation simulée représentée à la figure IV-6-b qui correspond à un couplage faible. La polarisation spontanée subit une transition ferroélectrique du second ordre classique, mais on peut également observer un point d'inflexion à basse température. De même la courbe de la susceptibilité mesurée pour PMACB (figures I-5 et I-7) s'approche aussi de la courbe simulée avec un couplage faible (figure IV-6-b). On remarque donc que pour obtenir un résultat simulé comparable au cas réel de PMACB, il faut considérer une interaction d'échange J_{12} entre les deux sous réseaux, faible par rapport à J_1 et J_2 . Ce résultat peut paraître paradoxal, car dans le cadre de la simulation, un spin de type (1) a pour premier voisin un spin de type (2), et vice versa, on peut donc s'attendre à ce que ce soit J_{12} l'interaction d'échange la plus importante. Mais il faut bien avoir à l'esprit que le réseau plan carré n'est qu'un artifice qui nous a permis de réaliser cette simulation. Par conséquent, cette représentation du réseau T.N.S n'a rien à voir avec la disposition réelle des cations de type (3) (les spins de type (1)) et les cations de type (2) (les spins de type (2)) dans la maille cristalline de PMACB. En particulier, les interactions d'échange J_1 , J_2 correspondent à des couplages directs entre cations de même type (par interactions coulombiennes), alors que les cations de type (3) (spins de type (1)) et les cations de type (2) (spins de type (2)) interagissent par couplage indirect via les anions ($\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$), par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes. Il n'est donc pas étonnant que l'interaction d'échange J_{12} soit plus faible que J_1 et J_2 .

En revanche, la simulation numérique avec le Hamiltonien (IV-41), comme le modèle phénoménologique, n'est pas capable de donner un résultat tel que la polarisation spontanée présente un plateau entre la température de transition ferroélectrique et l'anomalie à basse température. Ce plateau de la polarisation spontanée observé dans le cas de PMACB est dû à la transition de phase ferroélastique, or les différents Hamiltoniens que nous avons utilisés reposent sur une hypothèse très importante: nous avons considéré qu'il n'y a pas de distorsion de maille. Pour obtenir un modèle qui rend mieux compte des phénomènes observés pour PMACB, il faudrait tenir compte de cette distorsion de la maille cristalline. Il serait par

exemple possible d'utiliser des interactions d'échange variables $J_1(\eta)$, $J_2(\eta)$ et $J_{12}(\eta)$, où η est le paramètre qui caractérise la distorsion (transition ferroélastique). Nous pouvons également remarquer que cette transition a pour effet de diminuer légèrement la polarisation spontanée lorsque la mise en ordre de P_1 est terminée et avant que la mise en ordre de P_2 ait un effet appréciable. Cet effet dû à la transition ferroélastique a pour conséquence, dans le cas de PMACB, l'observation d'un plateau au niveau de la polarisation spontanée, car elle compense exactement l'augmentation légère de la polarisation spontanée due à P_2 dans cette zone de température. En revanche, si l'on suppose que les mécanismes de transition de phase sont les mêmes pour l'analogue bromé, PMABB, la transition de phase ferroélastique a, dans ce composé, des conséquences beaucoup plus importantes, car la polarisation spontanée diminue d'une valeur non négligeable après la mise en ordre du premier sous réseau (figure I-13-a chapitre I). Nous avons montré au cours du chapitre II, que la distorsion du réseau cristallin de PMACB est faible, et que par conséquent, nous pouvons la négliger dans le cadre de cette première approche.

VI Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé deux approches différentes du modèles T.N.S. pour interpréter la séquence de transitions de phase dans PMACB. Pour ces deux approches, nous avons considéré que les deux températures de transition sont nettement différentes.

Dans le cadre de la théorie de Landau, nous avons montré que les deux sous réseaux participent à la polarisation spontanée lors du passage de la transition ferroélectrique. Néanmoins, au niveau de l'évolution du phénomène avec la température, tout se passe de la même façon que si il n'y avait qu'un seul sous réseau désordonné. Suivant la valeur du couplage entre les deux sous réseaux dans l'énergie de Landau, ce modèle montre que l'on peut avoir, à basse température, soit une évolution continue entre un état désordonné du second sous réseau et un état ordonné, soit une transition isomorphe du premier ordre entre ces deux mêmes états. A l'aide de ce modèle, nous avons pu donner une interprétation à l'évolution de la polarisation spontanée et de la susceptibilité diélectrique en fonction de la température. Nous

avons ainsi pu conclure que les anomalies de ces grandeurs à basse température ne sont pas relatives à une transition de phase.

Nous avons réalisé une simulation numérique d'un système T.N.S. en prenant des interactions de type ferroélectrique entre les deux sous réseaux. Ce calcul permet de retrouver d'une manière satisfaisante la polarisation spontanée et la susceptibilité diélectrique, si l'interaction entre les deux types de réseau est faible par rapport aux interactions entre les spins d'un même sous réseau.

Figure IV-5: Polarisation P_1 , P_2 simulées, et susceptibilités diélectriques χ_1 et χ_2 simulées, dans le cadre du modèle T.N.S. avec $J_2 = J_1/2$.

Figure IV-5-a: $J_{12} = 0$

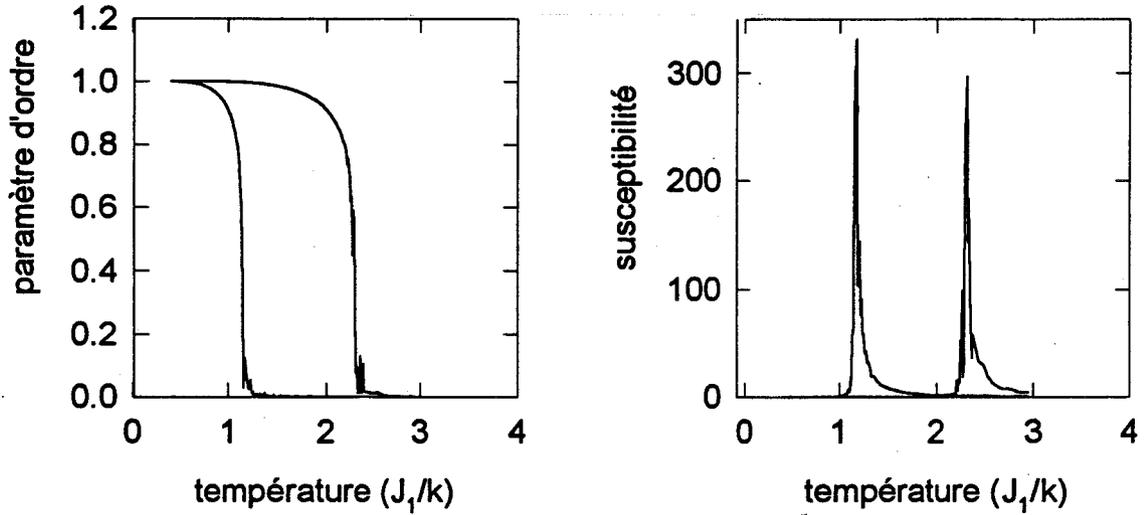


Figure IV-5-b: $J_{12} = 0.01 * J_1$

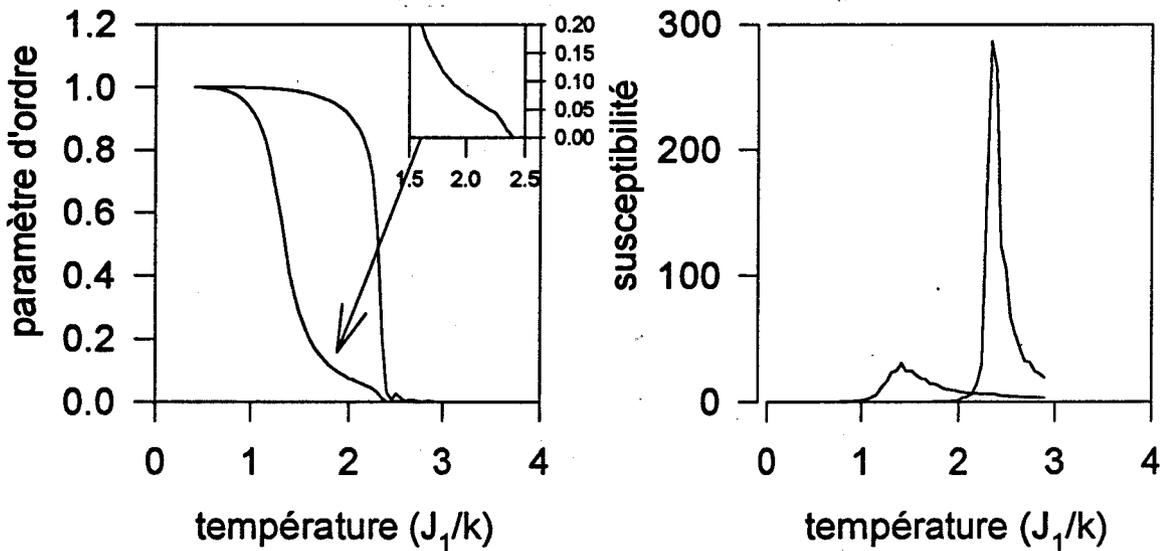


Figure IV-5-c: $J_{12} = 0.1 * J_1$

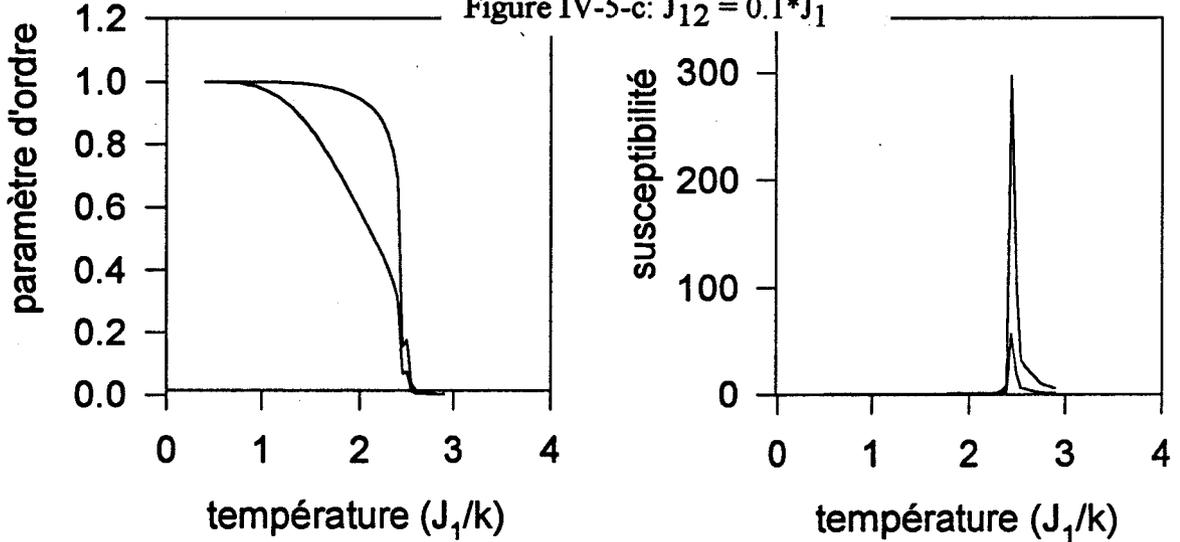
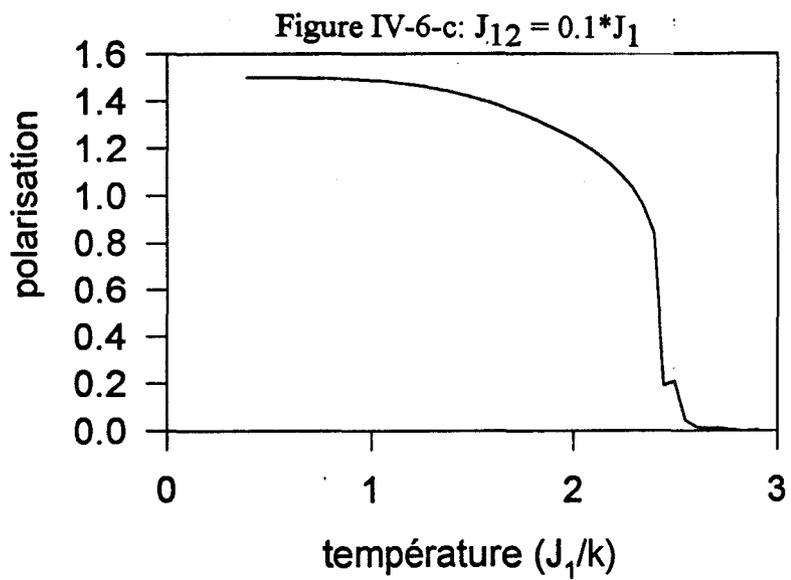
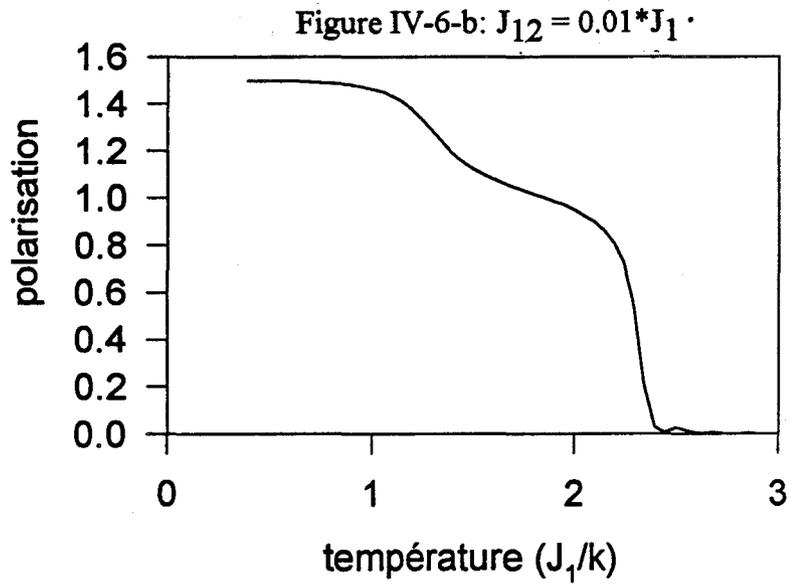
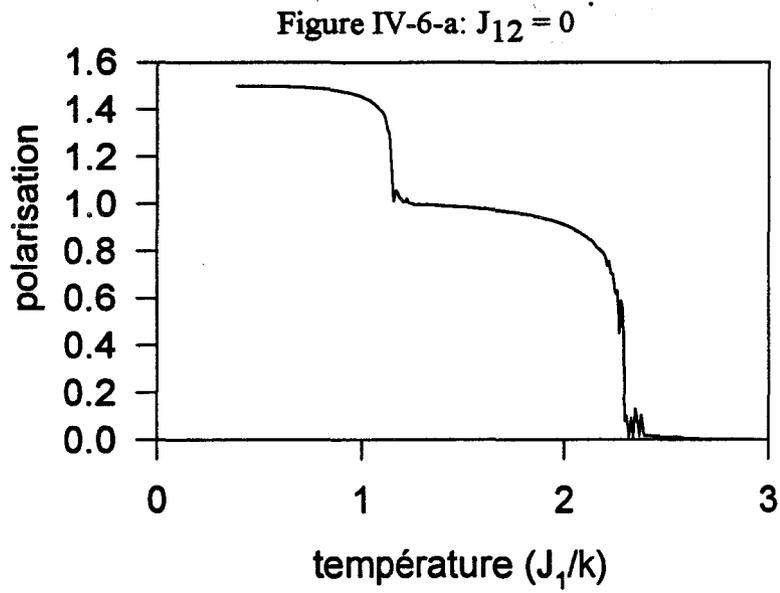


Figure IV-6: Polarisation spontanée totale simulée, avec $\alpha = 1$ et $\beta = 0.5$ et $J_2 = J_1/2$



Références bibliographiques

- [1] K. Gesi,
J. Phys. Soc. Japan, 40, 2, 483 (1976)
- [2] V. Dvorák et Y. Ishibashi,
J. Phys. Soc. Japan, 41, 2, 548 (1976)
- [3] C. Kittel,
Phys. Rev., 82, p. 729 (1951)
- [4] J. Holakovský
phys. stat. sol. (b) 56, p.615 (1973)
- [5] R. Blinc et B. Zeks,
Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics, North-Holland (1974)
- [6] R. Cach et R. Jakubas
Ferroelectrics, 108, p. 115 (1990)
- [7] L. Onsager
Phys. Rev., 37, p. 405 (1931)
- [8] L. Onsager
Phys. Rev., 38, p. 2265 (1931)
- [9] L. D. Landau et I. M. Khalaknikov
Dok. Akad. Nauk. SSSR, 46, p. 469 (1954)

- [10] Robert Gilmore,
Catastrophe theory for scientists and engineers, Dover (1981)
- [11] N. F. Mott,
Rev. Mod. Phys., 40, 667 (1968)
- [12] A. Jayaraman, D. B. Mc Whan,
J.P. Remeika et P. Dermier, Phys. Rev. B2, 3751 (1970)
- [13] P. Zielinski, A. Fuith, W. Schranz, I. Schetsky, et Warhanek,
Phys. rev. B, 47, 14, 8453 (1993)
- [14] K. Gesi et K. Ozawa,
Phys. Letters 49A, 4, 823, (1974)
- [15] K. Gesi et K. Ozawa,
Phys. Soc. Japan 39 , 1026 (1975)
- [16] L. Landau et E. Lifchitz,
Physique théorique, physique statistique première partie, tome V
(1976, édition mir 1984)
- [17] D. W. Heermann
Computer simulation methods, Springer-Verlag (1989)
- [18] K. Binder et D. W. Heermann
Monte Carlo simulation in statistical physics, Springer-Verlag (1988)

[20] O. G. Mouritsen,

Computer Studies of phase transitions and critical phenomena, Springer-Verlag (1984)



**Conclusion
générale**



Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude des transitions de phase des matériaux moléculaires. Dans ce manuscrit, nous avons abordé l'étude des transformations structurales de PMACB.

Jusqu'alors les travaux mis en oeuvre sur ce composé (chapitre I), eurent pour objet la caractérisation de ses propriétés ferroélectriques, que l'on a jugé comparables à celles de T.G.S., cristal ferroélectrique moléculaire typique. Il s'agissait d'études pyroélectriques et diélectriques classiques. Enfin, des études calorimétriques laissaient entrevoir l'existence de modifications structurales à des températures inférieures à la transition de phase ferroélectrique. Nous avons donc fait suite à ces travaux en se proposant d'étudier la structure de PMACB par diffraction des rayons X, et sa dynamique, par diffusion Raman et diffusion inélastique des neutrons, techniques expérimentales utilisées au Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires. L'association et la complémentarité des études des propriétés statiques (premier thème) et des propriétés dynamiques (second thème) ont eu pour objet la compréhension des mécanismes de changements structuraux de PMACB (dernier thème). Les deux premiers thèmes de ce travail, qui sont plutôt d'ordre expérimental, ont été successivement rapportés aux chapitres II et III, et le dernier thème, qui est plutôt d'ordre théorique, est rapporté au chapitre IV. Nous tenterons ici d'une part, d'effectuer une synthèse des résultats originaux obtenus lors de ce travail, et d'autre part de proposer les perspectives offertes lors de cette étude, perspectives pouvant éventuellement faire suite à cette thèse.

La structure du composé PMACB, peut être subdivisée en deux parties: le sous réseau des anions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$, et le sous réseau des cations CH_3NH_3^+ .

Les anions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ sont des unités bioctaédriques discrètes (par opposition aux composé de type perovskite), qui néanmoins constituent le squelette rigide du cristal. L'arrangement de ces unités est tel que le système cristallographique est orthorhombique au dessus de 250 K. Une distorsion de ce sous réseau anionique rend le système cristallographique monoclinique en dessous de 250 K. Le sous réseau anionique semble être responsable d'une transition de type ferroélastique. L'étude de PMACB par diffraction des rayons X est pour le moment le seul travail qui a permis de mettre en évidence ce phénomène. D'autre part nous

n'avons pas observé de changement de symétrie à 170K, et nous en avons conclu que l'anomalie repérée à cette température par d'autres techniques est isomorphe. Le bioctaèdre $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est régulier en phase paraélectrique ($T > 307$ K, il a pratiquement la symétrie D_{4h}), et il est fortement déformé lorsque l'on passe dans la phase ferroélectrique. Toutefois, cette déformation n'évolue plus lorsque l'on baisse la température, on observe uniquement une rotation de l'un des octaèdres par rapport à l'autre autour de l'axe du bioctaèdre.

Les cations CH_3NH_3^+ se placent dans les espaces libres entre les bioctaèdres, avec lesquels ils forment des liaisons hydrogènes. Certains de ces cations qui sont désordonnés, occupent deux positions d'équilibre. Les cations CH_3NH_3^+ , ont été répartis selon trois groupes d'équivalence du point de vue de la symétrie (en phase paraélectrique).

- Les cations de type (1) qui sont ordonnés à toute température, et qui, par conséquent, ne participent à aucune transition de phase.
- Les cations de type (2) qui sont désordonnés en phase paraélectrique, partiellement ordonnés en phase ferroélectrique, et complètement ordonnés à basse température.
- Les cations de type (3) qui sont désordonnés en phase paraélectrique, et ordonnés en phase ferroélectrique.

Nous en avons conclu que les cations de type (3) sont impliqués dans la transition de phase ferroélectrique et que les cations de type (2) participent à l'anomalie isomorphe à 170K.

Les modes de vibration internes des cations CH_3NH_3^+ se sont révélés fortement dépendant de la température. Le comportement de ces modes au voisinage de la transition ferroélectrique a été interprété à l'aide d'un modèle de couplage linéaire ou quadratique "pseudospin-phonon". Ce modèle met en relation le désordre de ces cations avec l'évolution des fréquences des modes de vibration en fonction de la température. L'étude des modes internes de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ semble indiquer que ce dernier tend à se dissocier en deux unités plus stables BiCl_6^{3-} et BiCl_5^{2-} . Le cation passe d'un état de déformation dynamique en phase paraélectrique à un état de déformation statique en phase ferroélectrique. La structure de l'anion $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ en phase paraélectrique fluctue au rythme des réorientations des cations CH_3NH_3^+ dans le proche voisinage de l'anion.

Un mode de réseau qui ramollit partiellement donne un caractère légèrement displacif au régime de la transition de phase ferroélectrique. Ce mode a été à la fois observé par diffusion Raman et par diffusion inélastique des neutrons. Nous avons interprété ce phénomène dans le cadre de la théorie thermodynamique du couplage pseudospin-phonon. Cette théorie a permis de déterminer la fréquence de relaxation d'un cation méthylammonium, qui est comparable à la fréquence des modes de réseau ($\tau \approx 10^{-12}$ s). Nous avons attribué ce processus de relaxation aux cations méthylammoniums de type (2), qui s'ordonnent partiellement à la transition ferroélectrique. D'autre part, nous avons observé un pic correspondant à un phonon suramorti (pic central $\omega = 0$) qui s'ajoute à la raie Rayleigh. Ce phénomène a été associé à un processus de relaxation lente, que l'on a attribué aux cations méthylammoniums de type (3). Ce dernier processus donne un caractère ordre-désordre au régime de la transition de phase ferroélectrique, qui est dominant par rapport au caractère displacif.

Le modèle phénoménologique (T.N.S.) présenté dans la dernière partie de ce travail nous a permis de trancher sur la nature de l'anomalie à 170 K. La transition ferroélastique a été négligée au cours de ce modèle. Nous avons considéré deux sous réseaux de polarisation P_1 et P_2 , correspondant respectivement aux deux sous réseaux cationiques de type (3) et de type (2). Le sous réseau P_1 est responsable de la transition ferroélectrique, et le sous réseau P_2 de l'anomalie isomorphe à 170K. L'anomalie isomorphe a été traitée comme la mise en ordre des pseudospins du sous réseau P_2 dans le champ des pseudospins du sous réseau P_1 suivant un régime sous critique. A ce titre, nous concluons que l'anomalie observée à 170K n'est pas une transition de phase, mais un passage continue d'un état partiellement ordonné des pseudospins du sous réseau P_2 (cations de type (2)) au dessus de 170 K, à un état ordonné en dessous de 170K. C'est bien évidemment une des conclusions majeures de ce travail.

En ce qui concerne les perspectives à court terme, il est possible de prolonger l'étude de PMACB suivant deux orientations. Pour la première, il serait intéressant de caractériser la ferroélasticité dans PMACB. Pour cela, nous proposons de rechercher d'éventuelles anomalies

des constantes élastiques du matériau. Deux techniques expérimentales peuvent être utilisées: la diffusion Brillouin et les ultrasons. La seconde orientation concerne l'influence de la pression hydrostatique sur la transition de phase ferroélectrique et sur l'anomalie isomorphe. D'une part il serait important d'examiner les effets de la pression hydrostatique sur le régime de la transition de phase ferroélectrique (ordre-désordre ou displacif), et plus particulièrement sur les processus de relaxation des pseudospins. D'autre part, une étude en fonction de la température et de la pression hydrostatique permettrait de localiser le point critique de l'anomalie isomorphe ($C = C_t$ voir chapitre IV). Au delà de ce point ($C > C_t$), l'anomalie est une véritable transition de phase du premier ordre. Pour ce type d'étude, nous suggérons une expérience de diffusion Raman, en pression et en température. Nous préconisons de mesurer les modes de réseau qui semblent être sensibles aux changements structuraux de PMACB, afin d'établir le diagramme de phase (P, T).

Les travaux réalisés sur le composé $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ constituent une première étape dans la caractérisation des propriétés physiques de la famille des sels d'alkylammonium halogénure d'antimoine (III) et de bismuth (III). PMACB était le composé le plus adapté à l'étude que nous voulions mener. D'autres cristaux de cette famille proche de PMACB ont été synthétisés: PMABB $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$, et des composés mixtes contenant à la fois de l'iode, du brome ou du chlore. Les problèmes fondamentaux sont identiques, et d'étroits parallèles peuvent être établis entre les éléments de cette famille. Il est naturel à moyen terme d'étendre le travail effectué sur PMACB aux composés qui lui sont proches. On peut également, à plus long terme, étudier l'ensemble des composés du type $(\text{cation})_x\text{Me}_y\text{X}_z$, en faisant varier le cation, l'atome métallique Me, et l'atome d'halogène X. Il existe plusieurs dizaines de ces composés, révélant une grande diversité de phénomènes physiques, ce qui constitue un vaste sujet de recherche.

∞ **Annexe A:** *∞*
***Théorie de Landau,
diagramme de phases***

I Introduction

L'objectif de cette annexe est de présenter l'étude des transitions de phase isomorphes, en se fondant sur un développement de Landau de l'énergie libre à un paramètre d'ordre. On établit en particulier un diagramme de phase dans l'espace des paramètres de l'énergie libre de Landau. Ce diagramme permet de prévoir les transitions de phase du premier ordre, du second ordre, et isomorphes.

II Energie libre

Pour décrire le comportement thermodynamique des transitions de phase dans le cadre de la théorie de Landau, l'énergie libre F s'écrit sous forme d'un développement limité du paramètre d'ordre P , qui représente par exemple, la polarisation du cristal:

$$F = \frac{1}{2} A. P^2 + \frac{1}{4} B. P^4 + \frac{1}{6} C. P^6 + \frac{1}{8} D. P^8 \quad (\text{A-1}).$$

On décide arbitrairement que l'énergie libre est nulle quand $P=0$. F représente donc plus précisément l'excès d'énergie libre de la phase ferroélectrique par rapport à la phase paraélectrique qui stabilise la phase ferroélectrique au-dessous d'une température donnée. La dépendance en température du paramètre A est de la forme:

$$A = a(T - T_c) \quad \text{avec } a > 0 \quad (\text{A-2}),$$

et les autres paramètres B , C et D intervenant dans l'énergie libre F sont indépendants de la température. Nous étudierons les grandeurs thermodynamiques en fonction du paramètre A plutôt que de les étudier directement en fonction de la température. En effet, A dépend de façon linéaire de la température et présente l'avantage d'être nul à la température de transition de phase.

La condition d'équilibre du système est donnée par:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = P \{ A + B. P^2 + C. P^4 + D. P^6 \} = 0 \quad (\text{A-3}),$$

et le système est stable si

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = A + 3B. P^2 + 5C. P^4 + 7D. P^6 \geq 0 \quad (\text{A-4}).$$

Pour un développement à l'ordre 8 de l'énergie libre, le coefficient D doit être positif pour des raisons de stabilité. Nous verrons par la suite que le coefficient B doit également être positif, et que le signe et la valeur de C va décider de la nature de la transition de phase. L'énergie libre étant une fonction paire, présente en conséquence un nombre impair d'extréma: en $P = 0$ et en $P = \pm P_n$ où P_n satisfait à la relation (A-3). Suivant les valeurs respectives de A, B, C et D, l'énergie libre peut présenter jusqu'à 7 extréma. Nous allons envisager les différents cas de figure en fonction de la température et du paramètre D. En d'autres termes nous allons établir le diagramme de phases dans le plan (A,D).

III Transition de phase du premier ordre

A la température de transition de phase T_c , le paramètre d'ordre passe, de façon discontinue, de la valeur $P=0$ dans la phase haute température (paraélectrique) à une valeur P_c finie dans la phase basse température (ferroélectrique).

La valeur du paramètre d'ordre P est donnée par la condition d'équilibre (A-3).

* Dans la phase paraélectrique, c'est $P=0$ qui donne de l'énergie libre F, un minimum absolu; $F'(0) = 0$.

* A la température de transition de phase $A_c = a.(T_0 - T_c)$, l'énergie libre présente deux minima absolus équivalents en $P = 0$ et en P_c : $F(P_c) = F(0) = 0$ (figure A-1). Il nous faut donc pour trouver la valeur du paramètre d'ordre P_c non nul, résoudre le système d'équations suivant:

$$\begin{cases} F(P_c) = \frac{1}{2} A_c \cdot P_c^2 + \frac{1}{4} B \cdot P_c^4 + \frac{1}{6} C \cdot P_c^6 + \frac{1}{8} D \cdot P_c^8 = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial P}(P_c) = \{A_c + B \cdot P_c^2 + C \cdot P_c^4 + D \cdot P_c^6\} \cdot P_c = 0 \end{cases} \quad (A-5).$$

Ce système de 2 équations ne comporte qu'une seule inconnue P_c . Il fournit donc deux formes à la solution:

$$P_c^2 = \frac{\frac{9}{4} \cdot A_c D - \frac{1}{6} \cdot BC}{\frac{2}{9} \cdot C^2 - \frac{3}{4} \cdot BD} \quad \text{et} \quad P_c^2 = \frac{\frac{1}{2} \cdot B^2 - 2 \cdot CA_c}{\frac{9}{4} \cdot A_c D - \frac{1}{6} \cdot BC} \quad (A-6).$$

En écrivant l'égalité entre les deux solutions, nous pouvons déterminer A_C en fonction des autres paramètres B, C et D, soit:

$$\sqrt{\frac{D}{B^3}} A_{C\pm} = \frac{8}{81} \left(-\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - \frac{81}{16} \beta} \right) \quad (\text{A-7}),$$

dans laquelle on pose,

$$\alpha = \frac{4}{9} \left(\frac{C}{\sqrt{BD}} \right)^3 - \frac{9}{4} \left(\frac{C}{\sqrt{BD}} \right) \quad \text{et} \quad \beta = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{3} \left(\frac{C}{\sqrt{BD}} \right)^2 \right).$$

La quantité BD doit être positive; comme D est positif, il en résulte que paramètre B doit être également positif. Nous écarterons la solution A_{C-} , pour laquelle l'extremum d'énergie nulle ne respecte pas la condition de stabilité (A-4) (cas de l'énergie libre présentant 7 extrema). En revanche, nous prendrons en compte la solution A_{C+} , pour laquelle l'extremum d'énergie nulle respecte cette condition. Cette dernière solution sera notée par la suite simplement A_C . L'ensemble des points $A_C(B, C, D)$ matérialise les lieux de l'espace des paramètres de Landau où le cristal subit une transition de phase ferroélectrique du premier ordre (figure A-4).

IV Transition de phase du second ordre

A la température de transition de phase T_C , le paramètre d'ordre passe de façon continue de la valeur $P = 0$ dans la phase haute température à une valeur P non nulle dans la phase basse température. Ceci ne peut être réalisé que si la dérivée seconde par rapport au paramètre d'ordre (relation A-4) est égale à zéro, ce qui implique que le coefficient $A = A_0 = 0$, soit $T_C = T_0$. La figure A-2 représente l'énergie libre de Landau pour une transition de phase du second ordre. Dans le diagramme (A, C) figure A-4, la droite $A_0 = 0$ représente le lieu des points où il apparaît une transition de phase du second ordre. Pour les petites valeurs de $A < 0$, le paramètre d'ordre évolue selon la loi suivante:

$$P_0^2 = -\frac{A}{B} \quad (\text{A-8}).$$

Dans la phase ferroélectrique le paramètre A est négatif, il en résulte d'après A-8 que le paramètre B doit être positif.

Nous venons d'établir deux relations $A_C(C)$ et $A_0(C)=0$ qui définissent, respectivement les lieux du diagramme de phases où les matériaux subissent des transitions de phase du premier ordre et du second ordre. Pour un ensemble de paramètres B, C, D , la nature de la transition de phase sera donnée par la première des deux courbes $A_C(C)$ ou $A_0(C)$ rencontrée lors d'un abaissement de température (soit par valeur décroissante de A). D'après la relation (A-7) l'intersection des deux courbes $A_C(C) = A_0(C) = 0$ a lieu pour,

$$C_{\pm} = \pm \sqrt{\frac{9}{2} BD},$$

et la valeur de C_+ est à rejeter car elle conduit à une valeur négative pour P_C^2 (relations A-6 et A-8). Nous avons donc un point critique tel que,

$$\left\{ A_t = 0; C_t = -\sqrt{\frac{9}{2} BD} \right\} \quad (\text{A-9}).$$

- Si $C < C_t$, la transition de phase ferroélectrique est du premier ordre.

- Si $C > C_t$, la transition de phase ferroélectrique est du second ordre.

Le point C_t est au moins un point double où coexistent transition de phase du premier ordre et transition de phase du second ordre.

V Transition de phase isomorphe

La plupart des transitions de phase solide-solide classiques se caractérisent par un changement qualitatif du groupe de symétrie des composés étudiés. Une transition de phase isomorphe ne s'accompagne d'aucun changement de la symétrie du cristal. Elle s'accompagne néanmoins d'une modification quantitative de la structure du cristal, sans que le groupe d'espace n'en soit pour autant modifié. Les anomalies observables aux niveaux du paramètre d'ordre et des grandeurs thermodynamiques témoignent de l'existence de ces transitions de phase. La théorie de Landau est capable de prévoir de telles transitions de phase entre deux modifications ferroélectriques quantitativement différentes.

On se place dans la phase ferroélectrique où le minimum absolu de l'énergie libre est obtenu pour une valeur du paramètre d'ordre $P_1 \neq 0$. Il existe un second minimum (relatif) de l'énergie libre pour $P_2 \neq P_1$. En abaissant la température (la valeur du paramètre A), le minimum

P_2 devient le minimum absolu: le cristal change brusquement d'état et subit une transition de phase isomorphe. La figure A-3 représente l'énergie libre correspondant à une telle transition de phase. La température de transition de phase T_i , où $A_i = a(T_i - T_0)$, sera déterminée par:

$$F(P_1) = F(P_2),$$

et le système d'équations suivant:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F}{\partial P}(P_1) = (A_i + B \cdot P_1^2 + C \cdot P_1^4 + D \cdot P_1^6)P_1 = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial P}(P_2) = (A_i + B \cdot P_2^2 + C \cdot P_2^4 + D \cdot P_2^6)P_2 = 0 \\ F(P_1) - F(P_2) = \frac{1}{2} A_i \cdot (P_1^2 - P_2^2) + \frac{1}{4} B \cdot (P_1^4 - P_2^4) + \\ \quad \frac{1}{6} C \cdot (P_1^6 - P_2^6) + \frac{1}{8} D \cdot (P_1^8 - P_2^8) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A-10}).$$

Ce système de 3 équations ne comporte que 2 inconnues P_1 et P_2 , il fournit donc deux solutions à la somme $P_1^2 + P_2^2$:

$$P_1^2 + P_2^2 = \frac{BC - 9A_i D}{3BD - C^2} \quad \text{et} \quad P_1^2 + P_2^2 = -\frac{2C}{3D} \quad (\text{A-11}).$$

Il est alors possible d'exprimer A_i en fonction des autres paramètres, B, C et D:

$$\sqrt{\frac{D}{B^3}} A_i = -\frac{2}{27} \left(\frac{C}{\sqrt{BD}} \right)^3 + \frac{1}{3} \left(\frac{C}{\sqrt{BD}} \right) \quad (\text{A-12}).$$

L'ensemble des points $A_i(B, C, D)$ représente les lieux dans l'espace des paramètres de Landau où le cristal subit une transition de phase isomorphe (figure A-4). Une transition de phase isomorphe ne peut succéder qu'à une première transition de phase, qui fait passer le système de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique(1). A la suite de cette première transition celle-ci fait passer le système dans la phase ferroélectrique(2). Suivant l'ordre du développement de l'énergie libre, cette première transition de phase est obligatoirement de second ordre et survient à $A_0=0$, ce qui impose la condition suivante: $A_i \leq 0$.

Pour $A_i = 0$, on trouve comme pour l'équation (A-9): $C_t = -\sqrt{\frac{9}{2} BD}$. Ce point est donc un point triple, où coexistent transitions de phase du premier ordre, du second ordre et isomorphe. De plus, les deux courbes $A_c(B, C, D)$ et $A_i(B, C, D)$ se raccordent au point triple avec la même tangente:

$$\left(\frac{dA_c}{dC}\right)_{C_t} = \left(\frac{dA_i}{dC}\right)_{C_t} = -\frac{2B}{3D} \quad (\text{A-13}).$$

D'autre part, il existe un point de coordonnées (A_e, C_e) , pour lequel les deux minima et le maximum de l'énergie sont confondus. Cette condition est réalisée si l'on a:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = 0 \text{ et } \frac{\partial^3 F}{\partial P^3} = 0 \quad (\text{A-14}).$$

En résolvant la série d'équations (A-14), on trouve les caractéristiques du point terminal:

$$\left\{ \frac{C_e}{\sqrt{BD}} = -\sqrt{3}; \quad A_e \cdot \sqrt{\frac{D}{B^3}} = -\sqrt{\frac{1}{27}} \right\} \text{ et } p_e^2 = -\frac{B}{C_e} \quad (\text{A-15}).$$

Au-delà de ce point, c'est à dire pour $C > C_e$, il est impossible d'observer une transition de phase isomorphe, car l'énergie libre ne présente plus qu'un seul minimum.

VI Diagramme de phases

Nous allons exprimer les différentes possibilités de transitions de phase en fonction des paramètres A, B, C et D.

* dans le plan (A-C) (figure A-4)

- Si $C_t < C < C_e$, le composé subit une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique du second ordre à la température $A = 0$, suivie d'une transition de phase isomorphe ferroélectrique(1)-ferroélectrique(2) à la température $A = A_i$, (chemin 2, figure A-4).

- Si $C < C_t$, le cristal subit une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique du premier ordre à la température $A = A_c$ déterminée par la relation (A-7). La transition de phase isomorphe ferroélectrique(1)-ferroélectrique(2) est impossible car nous nous trouvons en dessous du point triple dans le diagramme de phases (A, C), (chemin 1, figure A-4).

- si $C > C_e$, le cristal subit une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique du second ordre à la température $A=0$. La transition de phase isomorphe ferroélectrique(1)-ferroélectrique(2) est impossible car nous nous trouvons au delà du point terminal dans le diagramme de phase (A ,C), (chemin 3, figure A-4).

*** dans le plan (B-C) (figure A-5)**

Nous avons déjà signalé que les paramètres B et D doivent être positifs, ainsi le demi plan $B.D < 0$ ne doit pas être pris en compte dans le diagramme de phase.

Pour des valeurs de C inférieures à la ligne C_t (expression A-9), la séquence de transitions de phase est la suivante (zone blanche):

Phase paraélectrique $\xrightarrow{\text{1ier}}$ *Phase ferroélectrique*

Pour des valeurs C comprises entre les lignes C_t et C_e (expression A-15), qui correspondent à la zone hachurée, la séquence de transitions de phase est la suivante:

Phase paraélectrique $\xrightarrow{\text{2ième}}$ *Phase ferroélectrique(1)* $\xrightarrow{\text{1ier}}$ *Phase ferroélectrique(2)*

Enfin, pour des valeurs de C supérieures à C_e (zone étoilée), la séquence de transitions de phase sera:

Phase paraélectrique $\xrightarrow{\text{2ième}}$ *Phase ferroélectrique (1)*

Les chemins (1), (2) et (3) repérés par des droites dans le diagramme de phase (A, C) sont matérialisés dans le diagramme (C, B) par des points.

VII Paramètre d'ordre (figure A-6)

Examinons le comportement du paramètre d'ordre en fonction de la température pour différentes valeurs de D . Cette évolution est régie par l'équation d'équilibre A-3. Si nous étudions les variations de P en fonction de A nous pouvons écrire:

$$A = -B \cdot P^2 - C \cdot P^4 - D \cdot P^6 \quad (\text{A-16})$$

Si analytiquement il n'est pas facile de trouver $P = f(A)$, cela ne pose aucun problème par le calcul numérique. La figure A-6 montre l'évolution du paramètre d'ordre en fonction de A pour les 3 valeurs de C de la figure A-4.

* $C = -1.5$, cette valeur correspond au chemin n°3 du diagramme de phase (A, C) (figure A-4). C'est le cas le plus simple, il correspond à une transition de phase ferroélectrique du second ordre. Le paramètre d'ordre P est nul quand $A > 0$, il devient non nul sans discontinuité quand $A = 0$. La dérivée première du paramètre d'ordre subit cependant une discontinuité en $A = 0$.

* $C = -2.5$, cette valeur correspond au chemin n°1 du diagramme de phase (A, C) (figure A-4). Ce cas est un peu plus complexe que le précédent, il correspond à une transition de phase ferroélectrique du premier ordre. Le paramètre d'ordre est nul pour $A > A_C$, et devient non nul quand $A = A_C$ avec une discontinuité. Pour cette valeur de A le paramètre d'ordre présente deux valeurs. La courbe en pointillés montre qu'à une valeur donnée de A il existe plusieurs extrema de l'énergie libre, mais ceux-ci ne correspondent pas à des états stables du cristal.

* $C = -2$, c'est le cas le plus complexe, qui correspond au chemin n°2 du diagramme de phase (A, C) (figure A-4). On observe la séquence de transition de phase suivante: une transition paraélectrique-ferroélectrique(1) du second ordre, puis une transition de phase ferroélectrique(1)-ferroélectrique(2) du premier ordre. Le paramètre d'ordre est nul quand $A > 0$ et devient non nul sans discontinuité quand $A = 0$. La dérivée première de P subit cependant à cette valeur de A une discontinuité. Lorsque $A = A_i$ le paramètre d'ordre présente une discontinuité, comme pour une transition de premier ordre.

Les états métastables du cristal correspondants à une valeur du paramètre d'ordre donnant de l'énergie libre un minimum relatif, sont représentés en pointillé. Les états instables, correspondants à une valeur du paramètre d'ordre donnant de F un maximum sont représentés en trait mixte.

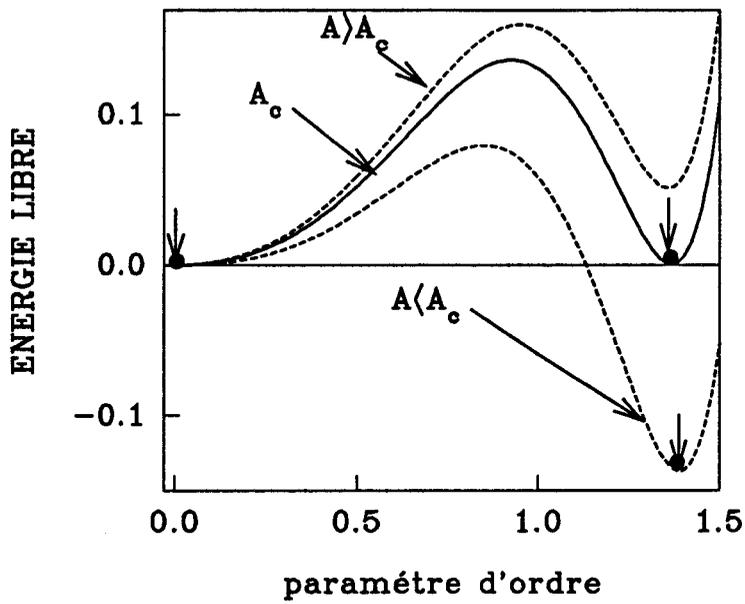


figure A-1

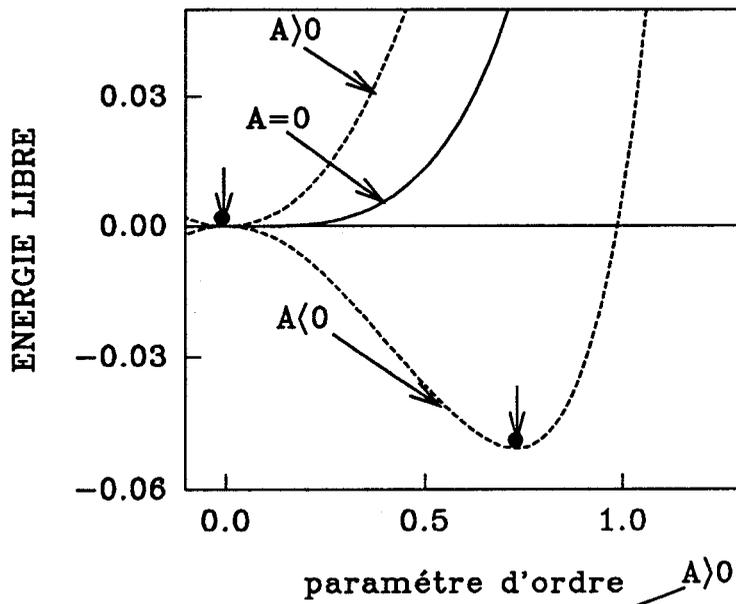


figure A-2

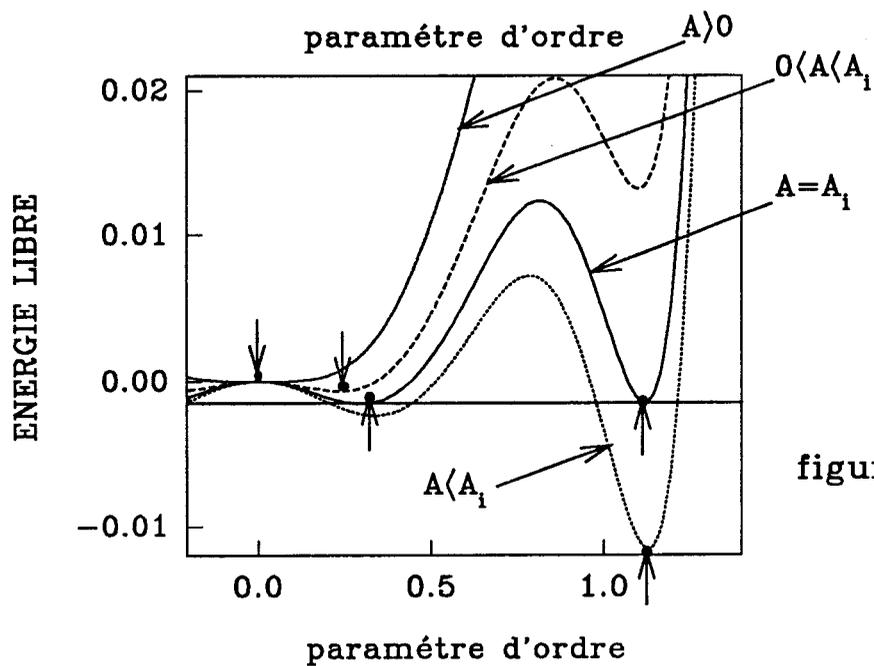


figure A-3

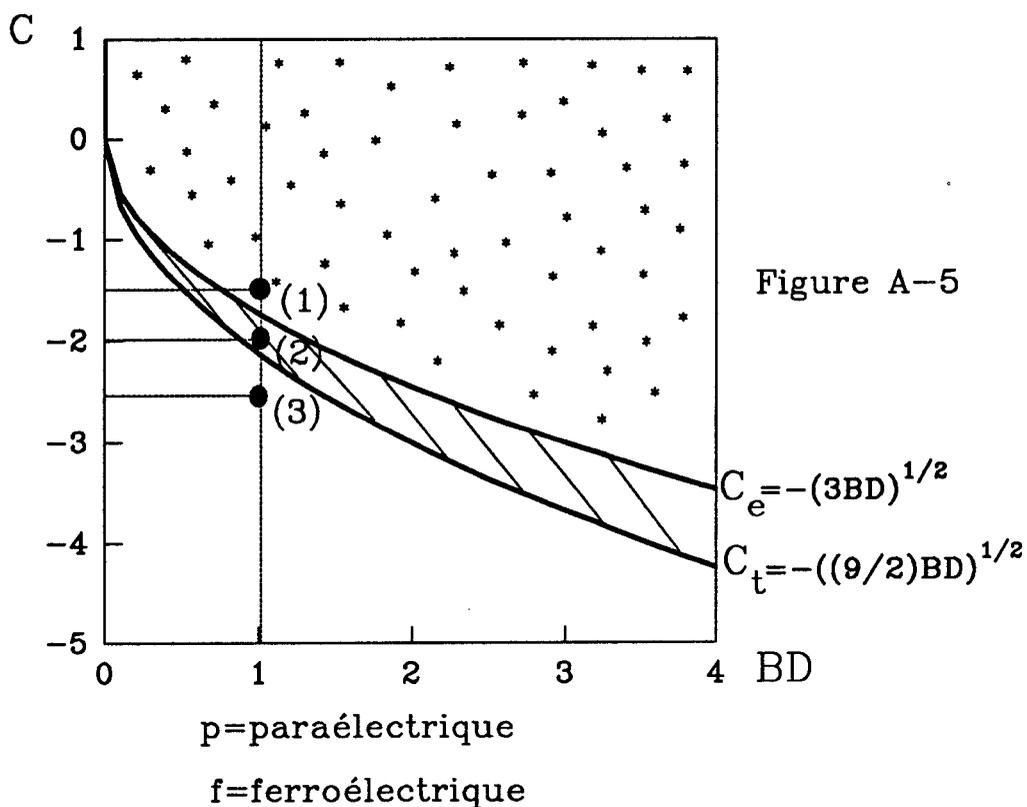
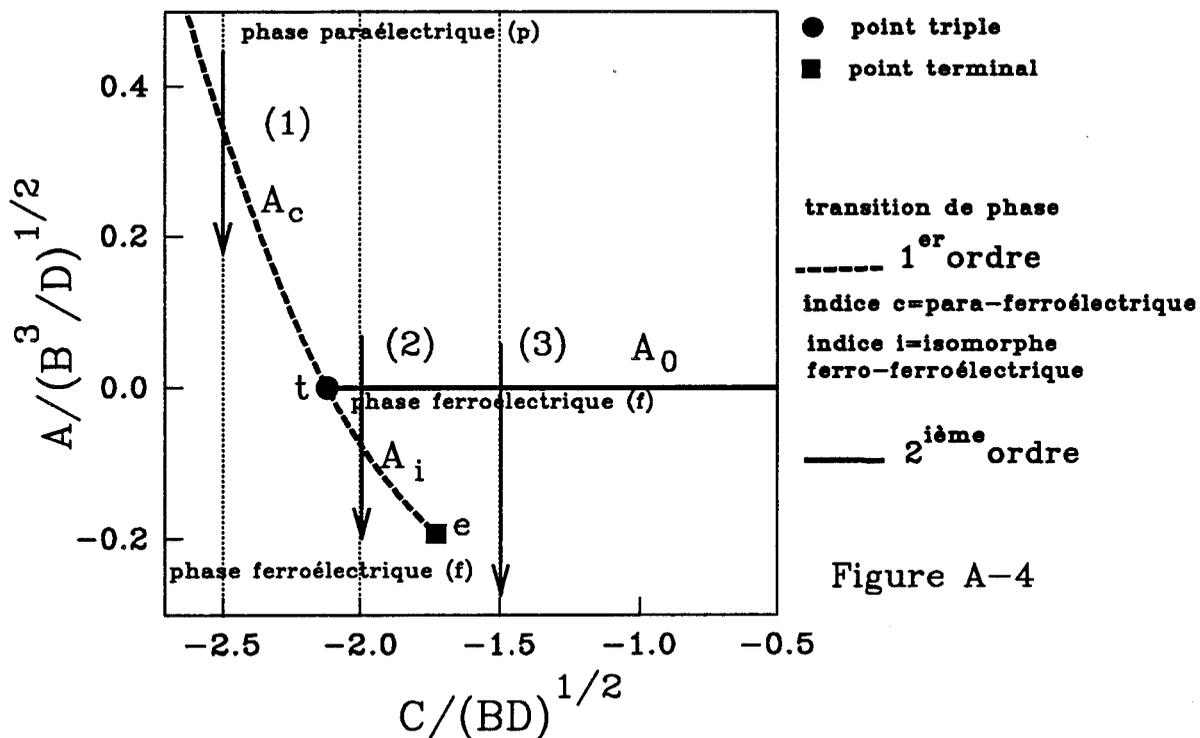
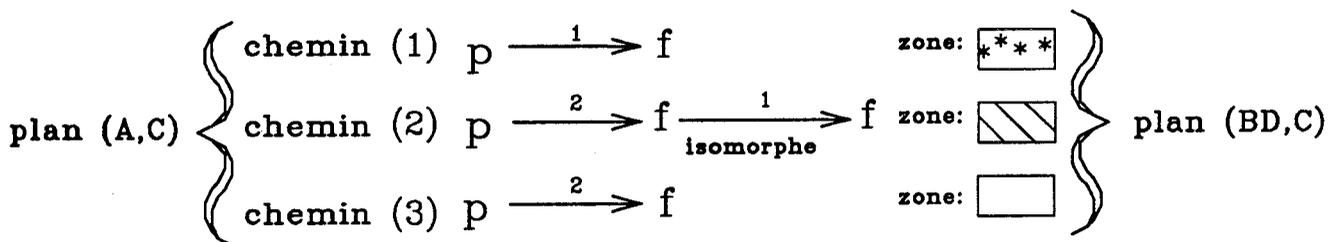


Figure A-5



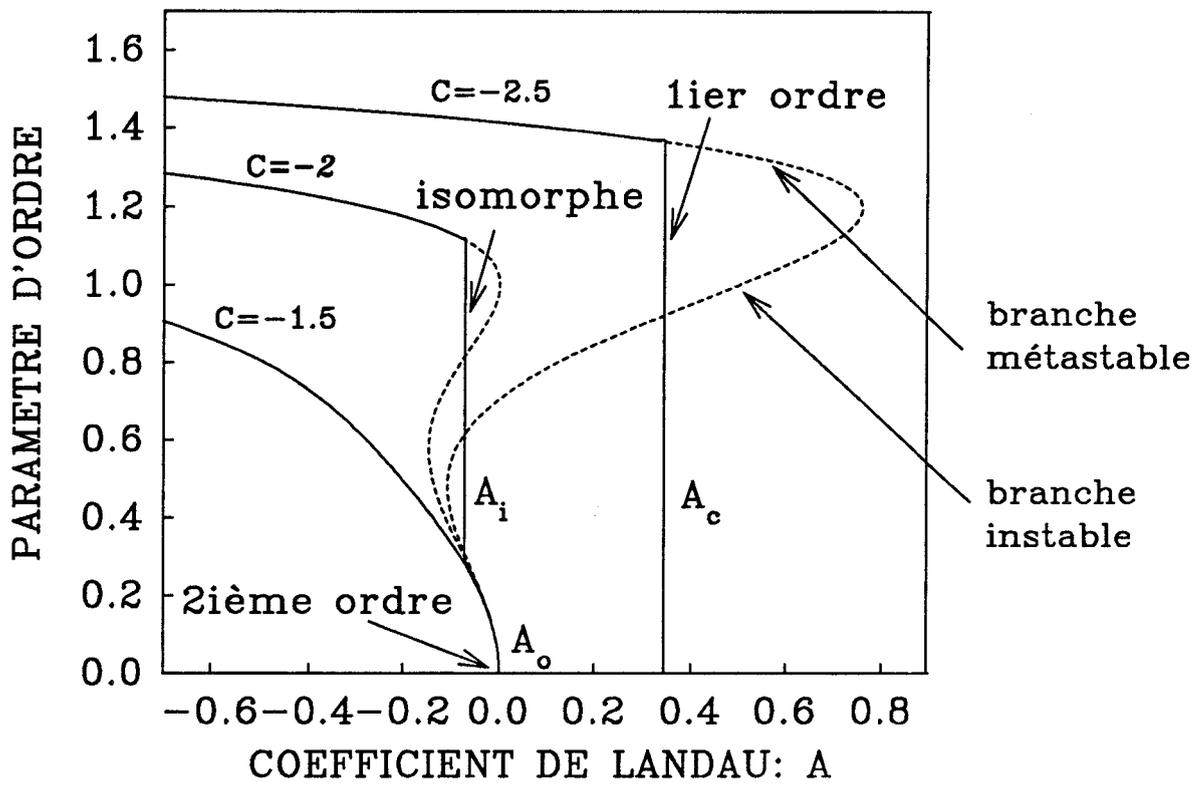


figure A-6

Références bibliographiques

[1] Y. Ishibashi et Y. Hidaka, *J. Phys. Soc. Japan*, 60, 5, p 1634-1637, (1982).

[2] Yu. M. Gufan et E. S. Larin, *Sov. Phys. Dokl.*, 23, 754 (1978).

[3] K. Okada et I. Suzuki, *J. Phys. Soc. Japan*, 51, 10, 3250 (1982)

∞ **Annexe B:** *∞*
Compléments de structure

I Introduction

Nous présentons dans cette annexe les compléments de la structure de PMACB que nous avons exposé au cours du chapitre II. Pour chacune des phase OHT (349K), OHT (294K) et MLT (130K), nous proposons d'une part, les distances inter atomiques d'atomes formant une liaison chimique (atomes d'hydrogènes non compris) et d'autre part les angles entre les liaisons chimiques comportant un atome commun. Le lecteur trouvera la numérotation des atomes utilisée ici dans le chapitre II.

II Phase OHT (343K) et phase ORT (294K)

II-1 Tableau des longueurs de liaison (Å)

	phase OHT	phase ORT i=1	phase ORT i=2
atome1- atome2	distance	distance	distance
Bi(i) - C(1)	2.937 (1)	2.807 (7)	3.063 (7)
Bi(i) - Cl(i2)	2.706 (5)	2.724 (5)	3.657 (5)
Bi(i) - Cl(i3)	2.704 (5)	2.679 (5)	2.777 (4)
Bi(i) - Cl(i4)	2.553 (5)	2.639 (5)	2.469 (5)
Bi(i) - Cl(i5)	2.699 (5)	2.776 (6)	2.628 (6)
Bi(i) - Cl(i6)	2.675 (5)	2.627 (5)	2.748 (6)
N(i1) - C(i1)	1.41 (3)	1.54 (3)	1.38 (3)
N(i2) - C(i2)	1.44 (4)	1.55 (4)	1.37 (8)
N(i2)'-C(i2)'	1.37 (5)	1.47 (13)	1.44 (6)
N(3) - C(3)	1.44 (5)		1.36 (4)

II-2 Tableau des angles de liaison (°)

	phase OHT	phase ORT i=1	phase ORT i=2
atome1-atome2-atome3	angle	angle	angle
Cl(1)-Bi(i)-Cl(i2)	89.7 (1)	90.5 (2)	88.2 (2)
Cl(1)-Bi(i)-Cl(i3)	89.6 (1)	93.6 (2)	86.1 (2)
Cl(1)-Bi(i)-Cl(i4)	176.4 (1)	171.0 (2)	178.2 (2)
Cl(1)-Bi(i)-Cl(i5)	87.6 (1)	87.8 (2)	87.9 (2)
Cl(1)-Bi(i)-Cl(i6)	92.8 (1)	98.2 (2)	87.4 (2)
Cl(i2)-Bi(i)-Cl(i3)	179.0 (2)	172.4 (1)	173.4 (2)
Cl(i2)-Bi(i)-Cl(i4)	89.5 (2)	86.6 (1)	92.9 (2)
Cl(i2)-Bi(i)-Cl(i5)	90.0 (2)	87.2 (2)	91.5 (2)
Cl(i2)-Bi(i)-Cl(i6)	90.6 (2)	93.8 (2)	88.9 (2)
Cl(i3)-Bi(i)-Cl(i4)	91.1 (2)	88.3 (2)	92.9 (2)
Cl(i3)-Bi(i)-Cl(i5)	89.2 (2)	86.6 (2)	91.6 (2)
Cl(i3)-Bi(i)-Cl(i6)	90.2 (2)	91.9 (2)	87.5 (2)
Cl(i4)-Bi(i)-Cl(i5)	88.8 (2)	83.5 (2)	93.6 (2)
Cl(i4)-Bi(i)-Cl(i6)	90.7 (2)	90.6 (2)	91.1 (2)
Cl(i5)-Bi(i)-Cl(i6)	179.2 (2)	173.9 (2)	175.3 (2)
Bi(1) -Cl(1)-Bi(2)	180.0	175.7 (3)	

III Phase MLT (130K)**III-1 Tableau des longueurs de liaison (Å)**

atome1-atome2	distance	atome1-atome2	distance
Bi(1)-Cl(1)	2.857 (3)	Bi(3)-Cl(3)	2.851 (3)
Bi(1)-Cl(12)	2.750 (3)	Bi(3)-Cl(32)	2.756 (3)
Bi(1)-Cl(13)	2.642 (3)	Bi(3)-Cl(33)	2.639 (3)
Bi(1)-Cl(14)	2.586 (3)	Bi(3)-Cl(34)	2.587 (3)
Bi(1)-Cl(15)	2.656 (3)	Bi(3)-Cl(35)	2.653 (3)
Bi(1)-Cl(16)	2.748 (3)	Bi(3)-Cl(36)	2.745 (3)
Bi(2)-Cl(1)	3.008 (3)	Bi(4)-Cl(3)	3.006 (3)
Bi(2)-Cl(22)	2.597 (3)	Bi(4)-Cl(42)	2.603 (3)
Bi(2)-Cl(23)	2.867 (3)	Bi(4)-Cl(43)	2.872 (3)
Bi(2)-Cl(24)	2.510 (3)	Bi(4)-Cl(44)	2.504 (3)
Bi(2)-Cl(25)	2.747 (3)	Bi(4)-Cl(45)	2.744 (3)
Bi(2)-Cl(26)	2.641 (3)	Bi(4)-Cl(46)	2.633 (3)
C(11) -N(11)	1.453 (15)	C(31) -N(31)	1.536 (16)
C(21) -N(21)	1.475 (19)	C(41) -N(41)	1.490 (16)
C(12) -N(12)	1.494 (16)	C(32) -N(32)	1.485 (16)
C(22)'-N(22)'	1.453 (15)	C(42)'-N(42)'	1.517 (15)
C(3) -N(3)	1.517 (16)	C(6) -N(6)	1.500 (17)

III-2 Tableau des angles de liaison (°)

atome1 -atome2-atome3		atome1 -atome2-atome3	
Cl(1) -Bi(1)-Cl(12)	88.3 (1)	Cl(3) -Bi(3)-Cl(32)	88.0 (1)
Cl(1) -Bi(1)-Cl(13)	95.9 (1)	Cl(3) -Bi(3)-Cl(33)	95.8 (1)
Cl(1) -Bi(1)-Cl(14)	171.3 (1)	Cl(3) -Bi(3)-Cl(34)	171.2 (1)
Cl(1) -Bi(1)-Cl(15)	86.0 (1)	Cl(3) -Bi(3)-Cl(35)	85.9 (1)
Cl(1) -Bi(1)-Cl(16)	94.7 (1)	Cl(3) -Bi(3)-Cl(36)	94.7 (1)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(13)	175.6 (1)	Cl(32)-Bi(3)-Cl(33)	175.8 (1)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(14)	85.7 (1)	Cl(32)-Bi(3)-Cl(34)	85.8 (1)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(15)	89.0 (1)	Cl(32)-Bi(3)-Cl(35)	88.7 (1)
Cl(12)-Bi(1)-Cl(16)	91.6 (1)	Cl(32)-Bi(3)-Cl(36)	91.8 (1)
Cl(13)-Bi(1)-Cl(14)	90.0 (1)	Cl(33)-Bi(3)-Cl(34)	90.2 (1)
Cl(13)-Bi(1)-Cl(15)	89.9 (1)	Cl(33)-Bi(3)-Cl(35)	89.7 (1)
Cl(13)-Bi(1)-Cl(16)	89.5 (1)	Cl(33)-Bi(3)-Cl(36)	89.7 (1)
Cl(14)-Bi(1)-Cl(15)	87.7 (1)	Cl(34)-Bi(3)-Cl(35)	87.8 (1)
Cl(14)-Bi(1)-Cl(16)	91.7 (1)	Cl(34)-Bi(3)-Cl(36)	91.7 (1)
Cl(15)-Bi(1)-Cl(16)	179.1 (1)	Cl(35)-Bi(3)-Cl(36)	179.3 (1)
Cl(1) -Bi(2)-Cl(22)	86.3 (1)	Cl(3) -Bi(4)-Cl(42)	86.3 (1)
Cl(1) -Bi(2)-Cl(23)	88.6 (1)	Cl(3) -Bi(4)-Cl(43)	88.7 (1)
Cl(1) -Bi(2)-Cl(24)	178.8 (1)	Cl(3) -Bi(4)-Cl(44)	178.9 (1)
Cl(1) -Bi(2)-Cl(25)	87.7 (1)	Cl(3) -Bi(4)-Cl(45)	87.8 (1)
Cl(1) -Bi(2)-Cl(26)	86.5 (1)	Cl(3) -Bi(4)-Cl(46)	86.4 (1)
Cl(22)-Bi(2)-Cl(23)	174.5 (1)	Cl(42)-Bi(4)-Cl(43)	174.6 (1)
Cl(22)-Bi(2)-Cl(24)	94.2 (1)	Cl(42)-Bi(4)-Cl(44)	94.3 (1)
Cl(22)-Bi(2)-Cl(25)	88.3 (1)	Cl(42)-Bi(4)-Cl(45)	88.1 (1)
Cl(22)-Bi(2)-Cl(26)	89.4 (1)	Cl(42)-Bi(4)-Cl(46)	89.5 (1)
Cl(23)-Bi(2)-Cl(24)	90.8 (1)	Cl(43)-Bi(4)-Cl(44)	90.7 (1)
Cl(23)-Bi(2)-Cl(25)	89.4 (1)	Cl(43)-Bi(4)-Cl(45)	89.6 (1)
Cl(23)-Bi(2)-Cl(26)	92.4 (1)	Cl(43)-Bi(4)-Cl(46)	92.2 (1)
Cl(24)-Bi(2)-Cl(25)	91.2 (1)	Cl(44)-Bi(4)-Cl(45)	91.3 (1)
Cl(24)-Bi(2)-Cl(26)	94.7 (1)	Cl(44)-Bi(4)-Cl(46)	94.5 (1)
Cl(25)-Bi(2)-Cl(26)	173.9 (1)	Cl(45)-Bi(4)-Cl(46)	173.9 (1)
Bi(1) -Cl(1)-Bi(2)	176.9 (1)	Bi(3) -Cl(3)-Bi(4)	177.1 (1)



Annexe C:



***Théorie des phénomènes
dynamiques critiques pour les
systèmes de pseudospins
couplés aux phonons***

I Introduction

Y. Yamada [1] s'appuyant sur les processus de relaxation des phénomènes irréversibles développés par L. Onsager [2-3], et sur les problèmes de fluctuations et de corrélations présentés par L. Landau [4], proposa un modèle ayant pour objet d'expliquer le comportement critique de la dynamique des systèmes de pseudo-spins couplés aux phonons. Cette théorie s'applique exclusivement aux modes de réseau, et permet notamment de justifier les modes qui mollissent. Y. Yamada [5] appliqua cette théorie à l'étude de la dynamique de ND_4Br et T. Chen [6] à l'étude de la dynamique de T.S.C.C.. Le choix de l'exemple de T.S.C.C. dans notre argumentation visant à justifier l'emploi de la théorie de Y. Yamada n'est pas fortuit, en effet ce matériau subit une transition de phase de type ordre-désordre avec un caractère displacif. Les phénomènes physiques mis en jeu sont relativement proches de ceux rencontrés dans le cas de P.M.A.C.B. qui est l'objet de notre travail.

II Hamiltonien

Dans le cadre de l'approximation harmonique, le Hamiltonien de vibration du réseau a pour forme:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} P(\vec{k}) P^*(\vec{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \omega_0^2(\vec{k}) Q(\vec{k}) Q^*(\vec{k}) \quad (\text{C-1}).$$

Ce Hamiltonien est écrit pour un phonon de vecteur d'onde \vec{k} et de coordonnée normale $Q(\vec{k})$. $\omega_0(\vec{k})$ est la fréquence de vibration. $P(\vec{k})$ est le moment conjugué de la coordonnée normale:

$$P(\vec{k}) = Q^\circ(\vec{k}) \quad (\text{C-2}).$$

Dans le cadre de cette approximation les phonons ne sont pas couplés. L'approche harmonique conduit à une propagation de phonons libres et de temps de vie infini, le spectre de vibration se présente sous forme d'un ensemble de fonctions de Dirac.

Si l'on désire obtenir une forme de raie avec une largeur non nulle, ce qui correspond à un phonon ayant un temps de vie fini, il nous faut considérer des oscillateurs amortis. On introduit alors une constante d'amortissement γ qui a pour conséquence que les phonons

s'amortissent au cours du temps. La coordonnée normale satisfait alors à l'équation de mouvement:

$$P^\circ(\vec{k}) + \gamma P(\vec{k}) + \omega_0^2(\vec{k})Q(\vec{k}) = 0 \quad (\text{C-3}).$$

L'étape suivante consiste à donner une forme aux interactions entre les phonons et le reste du cristal plus spécifique au problème posé. Les propriétés de notre système seront décrites par le Hamiltonien suivant:

$$H = H_0 + H_{SS} + H_{SP} \quad (\text{C-4})$$

avec,

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} P(\vec{k})P^*(\vec{k}) + \omega_0^2(\vec{k})Q(\vec{k})Q^*(\vec{k})$$

$$H_{SS} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

$$H_{SP} = \sum_{kj} \frac{\omega_0(\vec{k})}{\sqrt{N}} g(\vec{k}) Q(\vec{k}) \sigma_j \exp(i\vec{k}\vec{r}_j).$$

- Où H_0 est le Hamiltonien de l'approximation harmonique,

- H_{SS} le Hamiltonien d'interaction spin-spin, dans lequel J_{ij} est l'énergie d'interaction entre les pseudospins pris par paires. Le terme σ_i est la variable de pseudo-spin que l'on associe aux cations méthylammoniums et qui prend la valeur +1 ou -1, suivant la position de cette unité.

- H_{SP} exprime le couplage entre les pseudo-spins et les phonons, N étant le nombre de mailles. Le vecteur \vec{r}_j repère le site du pseudo-spin. $g(\vec{k})$ est le terme d'énergie d'interaction entre les pseudo-spins et les phonons.

Le Hamiltonien est écrit pour un seul phonon de coordonnée normale $Q(\vec{k})$, car dans cette approche les phonons ne sont pas couplés entre eux. Les oscillations considérées n'étant plus harmoniques (relation C-3), les phonons n'ont plus par conséquent un temps de vie infini. Il est donc possible d'établir un modèle mathématique de raie ayant une largeur non nulle. Contrairement à l'amortissement simple, ce modèle est particulièrement adapté aux cristaux subissant une transition de phase liée à la mise en ordre d'une unité moléculaire.

Nous pouvons éliminer le terme de couplage entre les spins et les phonons en utilisant la transformation canonique [7]:

$$q(\vec{k}) = Q^*(\vec{k}) + \sum_j \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\omega(\vec{k})} g(\vec{k}) \sigma_j e^{-i\vec{k}\vec{r}_j},$$

on obtient alors le Hamiltonien suivant:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} p(\vec{k}) p^*(\vec{k}) + \omega_0^2(\vec{k}) q(\vec{k}) q^*(\vec{k}) - J'(\vec{k}) \sigma(\vec{k}) \sigma^*(\vec{k})$$

$$\text{où } J'(\vec{k}) = J(\vec{k}) + g^2(\vec{k}). \quad (\text{C-5}).$$

A la transition de phase ferroélectrique, un phonon de centre de zone $\vec{k}=0$ se condense et la température de transition est alors donnée par,

$$kT_c = J' = J + g^2 \quad (\text{où } k \text{ est la constante de Boltzman}) \quad (\text{C-6}).$$

C'est un résultat très connu fourni par la théorie du couplage entre les pseudo-spins et les phonons.

III Fluctuation, entropie

Nous allons utiliser deux méthodes différentes pour évaluer la variation d'entropie du système: d'abord à partir des fluctuations des paramètres internes du système, puis à partir des échanges énergétiques entre le système et le milieu extérieur.

-1- On considère que les grandeurs physiques qui caractérisent l'état d'un système en équilibre varient peu autour de leur valeur moyenne. Notons $\vec{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ les n grandeurs fluctuantes, dont on a préalablement retranché les valeurs moyennes par commodité, de telle sorte que $\bar{x}_i = 0$. L'entropie S du système est alors fonction de ces grandeurs. Comme les fluctuations sont faibles, S peut être développée en puissance de x_i :

$$S = S_0 + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j \quad (\text{C-7}).$$

Le développement s'effectue autour de l'état d'équilibre (indice "0"), où l'entropie est maximale, le terme d'ordre 1 est par conséquent nul. De même, hors équilibre, l'entropie ne peut que diminuer. On définit donc les paramètres positifs β_{ij} du tenseur $\overline{\beta}$,

$$\beta_{ij} = \beta_{ji} = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (\text{C-8})$$

et l'expression (C-7) se met sous forme matricielle:

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \beta_{ij} x_i x_j \quad (\text{C-9})$$

Nous pouvons définir les grandeurs thermodynamiquement conjuguées de x_i , les forces généralisées X_i qui ramènent le système vers son état d'équilibre, par l'intermédiaire des constantes de rappel β_{ij} :

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \sum_k \beta_{ik} x_k \quad (\text{C-10}),$$

et inversement ,

$$x_i = \sum_k \beta_{ik}^{-1} X_k \quad (\text{C-11})$$

On écrit ces expressions sous forme tensorielle:

$$\bar{X} = \bar{\beta} \bar{x} \quad \text{et} \quad \bar{x} = \bar{\beta}^{-1} \bar{X} \quad (\text{C-12})$$

-2- On définit R_{\min} , l'énergie qu'il faut fournir pour amener le système dans l'état de non équilibre (pour effectuer une fluctuation) caractérisé par $\bar{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$. Nous pouvons alors exprimer la variation d'entropie:

$$\Delta S = S - S_0 = -\frac{R_{\min}}{T} \quad (\text{C-13})$$

A l'aide de cette équation, les constantes de rappel β_{ij} et les forces généralisées X_i s'expriment par:

$$\beta_{ij} = -\frac{1}{T} \frac{\partial^2 R_{\min}}{\partial x_i \partial x_j} \quad (\text{C-14})$$

$$X_i = \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i} \quad (\text{C-15}).$$

La première méthode introduit l'existence du tenseur $\bar{\beta}$ dont les composantes ne sont pas connues, la seconde détermine ces composantes à partir du Hamiltonien du système.

IV Corrélations temporelles des grandeurs fluctuantes

Reprenons de nouveau les n grandeurs fluctuantes $\bar{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, ces grandeurs sont des fonctions du temps: $x_i = x_i(t)$. D'une manière générale, il existe des corrélations entre $x_i(0)$ et $x_j(t)$. En d'autres termes, la valeur de x_i pris à l'instant $t=0$ exerce une influence sur la valeur ultérieure de x_j pris à un instant t quelconque. Cette corrélation est caractérisée par la moyenne du produit :

$$\varphi_{ij}(t) = \langle x_i(0)x_j(t) \rangle \quad (\text{C-16}).$$

Si à l'instant $t=0$ la grandeur x_i s'écarte de sa valeur moyenne, le système est hors équilibre. Celui-ci va alors relaxer pour que x_i retourne vers sa valeur moyenne: les valeurs de $x_i(t)$ caractérisent donc la relaxation du système. Les vitesses de variation x_i° dépendent de l'écart à l'équilibre. Pour de faibles fluctuations, et si pendant ce temps de relaxation, aucun autre écart à l'équilibre n'est supposé se produire, on peut développer x_i° en série limitée au premier ordre en x_j :

$$x_i^\circ = - \sum_j \lambda_{ij} x_j \quad (\text{C-17}).$$

Dans ce développement il n'y a pas d'ordre "0" car à l'équilibre $x_j=0$ et $x_i^\circ=0$. Nous pouvons réécrire l'équation (C-17) sous forme tensorielle.

$$\bar{x}^\circ = -\bar{\lambda}\bar{x} \quad (\text{C-18}),$$

Puis, en utilisant la relation (C-12)

$$\bar{x}^\circ = -\bar{\lambda}\bar{\beta}^{-1}\bar{X} = -\bar{\gamma}\bar{X} \quad (\text{C-19}),$$

dans laquelle nous avons posé:

$$\bar{\gamma} = \bar{\lambda}\bar{\beta}^{-1} \quad (\text{C-20}).$$

D'après L. Onsager [2-3], $\bar{\gamma}$ est le tenseur des coefficients cinétiques. Le principe de symétrie des coefficients cinétiques impose la relation $\gamma_{ij} = \pm \gamma_{ji}$. Le signe de cette égalité dépend du comportement des grandeurs fluctuantes vis à vis de l'inversion du temps.

La densité spectrale de la fonction de corrélation est par définition:

$$\varphi_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{ij}(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{C-21}).$$

Le résultat de cette intégration est donné par la relation [4]:

$$\varphi_{ij}(\omega) = \varphi_{ij}^{-}(\omega) + \varphi_{ij}^{+}(\omega) = k \left\{ \left(\overline{\beta} \cdot \overline{\lambda} - i\omega \overline{\beta} \right)_{ji}^{-1} + \left(\overline{\beta} \cdot \overline{\lambda} + i\omega \overline{\beta} \right)_{ij}^{-1} \right\} \quad (\text{C-22}).$$

On remarque que $\varphi_{ji}^{-}(\omega) = \varphi_{ij}^{+}(\omega)$, ce qui implique pour les termes diagonaux:

$$\varphi_{jj}(\omega) = 2 \operatorname{Re}(\varphi_{jj}^{+}(\omega)) \quad (\text{C-23}).$$

V Vibrations du réseau cristallin

Supposons qu'un phonon soit créé à l'instant $t=0$ avec la coordonnée normale $Q(0)$. La coordonnée normale $Q(t)$ décroît avec le temps et le phonon s'amortit. La fonction de corrélation $\langle Q(0)Q(t) \rangle$ décrit l'amortissement de ce phonon, par rapport à son état initial. Nous allons nous attacher à calculer la fonction de corrélation entre les phonons $\varphi_{QQ}(\omega)$, car celle-ci donne la forme mathématique de raie du spectre de vibration. Nous étudierons le cas de l'oscillateur amorti, puis du couplage pseudospin-phonon.

V-1 Oscillateurs amortis

Le Hamiltonien (C-1) indique que pour des oscillateurs simplement amortis les grandeurs fluctuantes sont P et Q soit:

$$\vec{x} = \{P, Q\} \quad (\text{C-24}),$$

L'énergie que le réseau doit absorber pour effectuer une telle fluctuation est donnée par P et Q, soit:

$$R_{\min}^L = \frac{1}{2}(P^2 + \omega_0^2 Q^2) \quad (\text{C-25}).$$

A l'aide des relations (C-13) et (C-25) nous pouvons calculer les grandeurs conjuguées:

$$\bar{X} = \left\{ \frac{P}{T}, \frac{\omega_0^2}{T} Q \right\} \quad (\text{C-26}),$$

et avec (C-24), (C-26) et (C-12) on obtient le tenseur $\bar{\beta}$:

$$\bar{\beta} = \frac{1}{T} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \omega_0^2 \end{pmatrix} \text{ soit } \bar{\beta}^{-1} = T \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\omega_0^2} \end{pmatrix} \quad (\text{C-27}).$$

En dérivant par rapport au temps les grandeurs fluctuantes compte tenu des équations (C-2) et (C-3) on obtient:

$$\bar{x}^\circ = \{P^\circ, Q^\circ\} = \{-\omega_0^2 Q - \gamma P, P\} \quad (\text{C-28}).$$

Nous pouvons déterminer facilement le tenseur des coefficients cinétiques d'Onsager $\bar{\gamma}$ défini par l'équation (C-20) à partir du tenseur $\bar{\lambda}$ (C-18):

$$\bar{\gamma} = T \begin{pmatrix} \gamma & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \bar{\lambda} = \begin{pmatrix} \gamma & \omega_0^2 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C-29}).$$

La fonction de corrélation entre phonons est alors définie par (C-22):

$$\varphi_{QQ}^+(\omega) = k((\bar{\lambda} + i\omega\bar{\gamma})^{-1} \bar{\beta}^{-1})_{QQ} \quad (\text{C-30}).$$

Développons chaque terme du second membre de (C-30). A partir des équations (C-29), on trouve:

$$\bar{\lambda} + i\omega\bar{\gamma} = \begin{pmatrix} \gamma + i\omega & \omega_0^2 \\ -1 & i\omega \end{pmatrix} \text{ soit } (\bar{\lambda} + i\omega\bar{\gamma})^{-1} = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \begin{pmatrix} i\omega & -\omega_0^2 \\ 1 & \gamma + i\omega \end{pmatrix},$$

et en utilisant (C-27) il vient,

$$(\bar{\lambda} + i\omega\bar{\gamma})^{-1} \bar{\beta}^{-1} = \frac{T}{(\gamma + i\omega)i\omega + \omega_0^2} \begin{pmatrix} i\omega & -1 \\ 1 & \frac{\gamma + i\omega}{\omega_0^2} \end{pmatrix},$$

l'équation (C-30) devient donc,

$$\varphi_{QQ}^+(\omega) = \frac{kT(\gamma + i\omega)}{(\gamma + i\omega)i\omega\omega_0^2 + \omega_0^4}.$$

Compte tenu de la propriété (C-23), nous obtenons finalement la fonction de corrélation [4]:

$$\varphi_{QQ}(\omega) = \frac{2kT\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (\text{C-32})$$

C'est avec cette forme mathématique de raie que les spectres de vibrations sont habituellement ajustés.

V-2 Couplage pseudospin-phonon

Le résultat précédent est évidemment classique et ne présente que l'intérêt d'introduire la fonction de corrélations entre les phonons, dans le cas qui nous intéresse plus particulièrement du couplage pseudospin-phonon.

D'après le Hamiltonien (C-4), nous pouvons donner les grandeurs fluctuantes dans le cas d'un couplage entre pseudospin-phonon:

$$\bar{x} = \{P, Q, \sigma\} \quad (\text{C-33}).$$

L'énergie qu'il faut communiquer au système pour obtenir les fluctuations est plus délicate à exprimer que celle relative au cas de l'oscillateur simplement amorti. La démarche à suivre se divise en deux étapes. Tout d'abord, on estime l'énergie à fournir pour faire croître la fluctuation de la variable de pseudospin depuis 0 jusque σ en maintenant les fluctuations de P et Q nulles ($\{0,0,\sigma\}$). Puis en maintenant la fluctuation sur la variable de pseudospin constante et égale à σ , on estime l'énergie à fournir pour amener les fluctuations sur P et Q aux valeurs d'équilibre.

-1- L'énergie nécessaire pour amener la fluctuation de la variable de spin depuis 0 jusqu'à σ est équivalente à l'énergie fournie par un champ extérieur h perturbateur. L'énergie fournie pour augmenter σ d'une valeur $d\sigma$ est dU et on a:

$$dU = h d\sigma = \chi^{-1} \sigma d\sigma,$$

où χ est la susceptibilité du cristal. L'énergie due à la variation de σ est obtenue en intégrant l'expression différentielle précédente:

$$R_{\min}^{\sigma} = \int_0^{\sigma} \chi^{-1} \sigma d\sigma = \frac{1}{2} \chi^{-1} \sigma^2 \quad (\text{C-34}).$$

Il est donc nécessaire pour calculer R_{\min}^{σ} de connaître la susceptibilité. L'expression de cette susceptibilité a été établie au chapitre I.

$$\text{Pour } T < T_c : \chi^{-1}(-) = -2(kT - J') = 2k(T_c - T)$$

$$\text{pour } T > T_c : \chi^{-1}(+) = (kT - J') = k(T - T_c) \quad (\text{C-35}),$$

où J' est donné par la relation (C-6). Reprenons l'expression (C-34) de l'énergie minimale lorsque la variable de pseudospin varie d'une quantité σ autour de sa valeur moyenne :

- dans le cas où la température du système est inférieure à la température de transition de phase ($T < T_c$),

$$R_{\min}^{\sigma-} = \sigma^2(J' - kT) = \frac{1}{2} \sigma^2(J^- - g^2) \text{ en posant } J^- = 2(J - kT) + 3g^2$$

- dans le cas où la température du système est supérieure à la température de transition de phase ($T > T_c$),

$$R_{\min}^{\sigma+} = \frac{1}{2} \sigma^2(kT - J') = \frac{1}{2} \sigma^2(J^+ - g^2) \text{ avec } J^+ = kT - J$$

On obtient d'une manière générale:

$$R_{\min}^{\sigma\pm} = \frac{1}{2} \sigma^2(J^{\pm} - g^2) \quad (\text{C-36}).$$

-2- Une fois que la variable de pseudospin a effectué sa fluctuation jusqu'à sa valeur σ , nous la maintenons constante et effectuons les fluctuations désirées sur les variables P et Q. L'énergie qu'il faut communiquer au réseau pour obtenir ces fluctuations est :

$$R_{\min}^L = \frac{1}{2}(P^2 + \omega_0^2 Q^2) + \frac{1}{2}g^2\sigma^2 + \omega_0 g \sigma Q \quad (\text{C-37}).$$

L'énergie minimale que le système absorbe pour effectuer la fluctuation totale décrite par (C-33) est la somme de l'énergie qu'il faut communiquer au réseau (C-37) et de l'énergie qu'il faut communiquer au pseudospin (C-36):

$$R_{\min}^{\pm} = R_{\min}^{\sigma\pm} + R_{\min}^L.$$

L'énergie minimum pour effectuer les fluctuations est alors obtenue sous la forme:

$$R_{\min}^{\pm} = \frac{1}{2}(P^2 + \omega_0^2 Q^2) + \omega_0 g \sigma Q + \frac{1}{2}J^{\pm}\sigma^2 \quad (\text{C-38}).$$

Nous pouvons définir les grandeurs thermodynamiquement conjuguées avec les fluctuations à partir de (C-15) et (C-38):

$$\bar{X} = \left(\frac{P}{T}, \frac{\omega_0^2 Q + \omega_0 g \sigma}{T}, \frac{J^\pm \sigma + \omega_0 g Q}{T} \right) \quad (\text{C-39})$$

Avec les relations (C-14) et (C-38) le tenseur $\bar{\beta}$ s'écrit dans ce cas:

$$\bar{\beta}(\pm) = \frac{1}{T} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_0^2 & \omega_0 g \\ 0 & \omega_0 g & J^\pm \end{pmatrix} \text{ et}$$

$$\bar{\beta}^{-1}(\pm) = \frac{T}{\omega_0^2 (J^\pm - g^2)} \begin{pmatrix} \omega_0^2 (J^\pm - g^2) & 0 & 0 \\ 0 & J^\pm & -\omega_0 g \\ 0 & -\omega_0 g & \omega_0^2 \end{pmatrix} \quad (\text{C-40}).$$

Nous ne connaissons pas le tenseur $\bar{\gamma}$ des coefficients cinétiques dans la mesure où on ne connaît pas la manière avec laquelle les pseudo-spins relaxent en fonction des valeurs des autres variables. Nous devons imaginer la forme de ce tenseur en effectuant quelques hypothèses:

- En premier lieu nous allons considérer que les oscillateurs ne sont pas amortis (c'était le cas n°1 étudié précédemment): P est le conjugué de Q ce qui entraîne:

$$\gamma_{11} = 0; \gamma_{12} = T; \gamma_{21} = -T; \gamma_{22} = 0$$

- En second lieu, nous allons admettre que le processus de relaxation des pseudospins s'effectue comme si ceux-ci étaient isolés: $\gamma_{13} = \gamma_{31} = \gamma_{23} = \gamma_{32} = 0$ et:

$$\dot{x}_\sigma = \gamma_{33} X_\sigma = \gamma T X_\sigma$$

A l'aide de cette dernière relation, nous pouvons définir le temps de relaxation des pseudospins :

$$\tau_0 = \frac{1}{\gamma T} \quad (\text{C-41}).$$

Le tenseur des coefficients cinétiques a donc la forme suivante:

$$\bar{\gamma} = T \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix} \quad (\text{C-42}).$$

C'est évidemment la forme du tenseur $\bar{\bar{\gamma}}$ des coefficients cinétiques la plus simple qu'il est possible d'obtenir puisqu'il ne contient qu'un élément supplémentaire $\gamma_{33}=\gamma T$, par rapport au même tenseur relatif aux phonons libres. Mais cet élément contient une information physique fondamentale: il s'agit de la relaxation des pseudospins. Il est à noter que l'approximation faite sur le tenseur $\bar{\bar{\gamma}}$ est la seule approximation effectuée au cours de ce calcul. Calculons maintenant le tenseur $\bar{\bar{\lambda}}$ à l'aide de l'équation (C-20) et les tenseurs (C-40), (C-42):

$$\bar{\bar{\lambda}}(\pm) = \bar{\bar{\gamma}}\bar{\bar{\beta}} = \begin{pmatrix} 0 & \omega_0^2 & \omega_0 g \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma\omega_0 g & \gamma J^\pm \end{pmatrix} \quad (\text{C-43})$$

Nous avons désormais à notre disposition tous les éléments nécessaires pour calculer la fonction de corrélation entre les pseudospins et la fonction de corrélation entre les phonons. Développons les termes de l'équation (C-22). En utilisant (C-43), on trouve:

$$\left(\bar{\bar{\lambda}}(\pm) + i\omega\bar{\bar{I}}\right) = \begin{pmatrix} i\omega & \omega_0^2 & \omega_0^2 \\ -1 & i\omega & 0 \\ 0 & \gamma\omega_0 g & \gamma J^\pm + i\omega \end{pmatrix}$$

$$\left(\bar{\bar{\lambda}}(\pm) + i\omega\bar{\bar{I}}\right)^{-1} = \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\gamma J^\pm + i\omega) - \gamma\omega_0^2 g^2} \begin{pmatrix} i\omega(\gamma J^\pm + i\omega) & \gamma\omega_0^2 g^2 - \omega_0^2(\gamma J^\pm + i\omega) & -i\omega\omega_0 g \\ \gamma J^\pm + i\omega & i\omega(\gamma J^\pm + i\omega) & -\omega_0 g \\ -\gamma\omega_0 g & -i\gamma\omega\omega_0 g & \omega_0^2 - \omega^2 \end{pmatrix}$$

Les équations (C-30) et (C-40) conduisent à

$$\varphi_{QQ}^+(\pm / \omega) = \frac{kT}{\omega_0^2 (J^\pm - g^2)} \frac{i\omega(\gamma J^\pm + i\omega)J^\pm + \omega_0^2 g^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\gamma J^\pm + i\omega) - \gamma\omega_0^2 g^2}$$

Puis, compte tenu de la propriété (C-23), nous trouvons la fonction de corrélation entre les phonons.

$$\varphi_{QQ}(\pm / \omega) = \frac{2\gamma kT \left(\frac{g}{\gamma J^\pm}\right)^2}{\left(\omega^2 - \omega_0^2 \left(1 - \frac{g^2}{J^\pm}\right)\right)^2 + \omega^2 \left(\frac{\omega^2 - \omega_0^2}{\gamma J^\pm}\right)^2} \quad (\text{C-44})$$

Le symbole "+" de cette relation correspond à une température du système supérieure à la température de transition de phase et le symbole "-" à une température inférieure.

VI Discussion des spectres de couplage pseudo-spins, phonons

L'expression de la fonction de corrélation (C-44) dans le cas du couplage pseudospin-phonon peut être identifiée à l'oscillateur amorti (C-32), en considérant:

$$\text{- la fréquence renormalisée, } \omega^2(\pm) = \omega_0^2 \left(1 - \frac{g^2}{J^\pm} \right) \quad (\text{C-45}),$$

$$\text{- le facteur d'amortissement, } \Gamma(\pm / \omega) = \frac{\omega^2 - \omega_0^2}{\gamma J^\pm} \quad (\text{C-46}).$$

En raison de l'interaction prise en compte dans le Hamiltonien (C-4), le facteur d'amortissement n'est plus un simple coefficient comme nous l'avons observé pour (C-32) mais c'est une fonction de la fréquence ω . On dit que l'oscillateur a une largeur inhomogène.

Au dénominateur de la fonction de corrélation (C-44), il y a compétition entre les deux termes (C-45) et (C-46). Il apparaît clairement deux régimes limites distincts: le régime de relaxation rapide, et le régime de relaxation lente.

VI-1 Cas de la relaxation rapide

Si γ est assez grand pour que l'on ait $\omega_0^2 \ll \gamma J^\pm$, le temps de relaxation τ_0 est alors "court", et c'est cet argument de comparaison qui nous permet de qualifier la relaxation des pseudospins de "rapide". Dans ce cas, le terme (C-45) est prépondérant sur le terme (C-46), et si nous négligeons ce dernier terme :

$$\varphi_{QQ}(\pm / \omega) \approx \frac{2\gamma\kappa\omega_0^2 \left(\frac{g}{\gamma J^\pm} \right)^2}{\left(\omega^2 - \omega_0^2 \left(1 - \frac{g^2}{J^\pm} \right) \right)^2}$$

Nous avons alors comme terme résonant:

$$\omega = \pm \omega_0 \sqrt{1 - \frac{g^2}{J^\pm}}$$

Ce terme à un comportement critique à la transition de phase. Si nous reprenons les définitions de T_c , J^+ et J^- nous trouvons :

$$\omega \propto \sqrt{|T - T_c|}$$

Dans le cas de la relaxation rapide, il y a un mollissement critique des modes de vibration.

VI-2 Cas de la relaxation lente

Si γ est assez petit pour que l'on ait $\gamma J^\pm \ll \omega_0^2$, le temps de relaxation τ_0 est alors "long" et on qualifie le phénomène de relaxation de "lent". Ce cas est contraire au précédent, c'est le terme (C-46) qui est prépondérant sur le terme (C-45) et si nous négligeons ce dernier:

$$\varphi_{QQ}(\pm / \omega) \approx \frac{2 \gamma k \omega_0^2 \left(\frac{g}{\gamma J^\pm} \right)^2}{\omega^2 \left(\frac{\omega^2 - \omega_0^2}{\gamma J^\pm} \right)^2}$$

Les termes résonants sont donc $\omega = 0$

$$\omega = \pm \omega_0$$

Dans le cas de la relaxation lente aucun comportement critique n'apparaît à l'approche de la transition de phase, puisque les termes résonants sont constants par rapport à la température. $\omega=0$ est le pic central de diffusion élastique caractéristique d'une transition ordre désordre. En fait, dans le cas d'une transition ordre-désordre, un oscillateur relatif à un mode de réseau est suramorti et se place dans la raie centrale de diffusion sans transfert d'énergie.

Il y a évidemment le cas intermédiaire, lorsque $\omega_0^2 \approx \gamma J^\pm$: aucun des deux termes n'est prépondérant sur l'autre et on ne peut pas se prononcer sur le comportement critique des modes de vibration.

VII Spectre de vibration

VII-1 Expression réduite de la fonction de corrélation

Pour tracer les graphes relatifs au couplage pseudospin-phonon afin de montrer les différents comportements discutés précédemment, il est utile d'introduire les 5 variables suivantes:

* a) $\omega_f = \tau_c^{-1} = \gamma k T_c$; fréquence de relaxation des pseudospins à la température de transition de phase.

* b) $\varpi = \frac{\omega_0}{\omega_f}$; rapport entre la fréquence du phonon libre et la fréquence de relaxation des pseudospin.

- si $\varpi \gg 1$ la relaxation est lente: la fréquence de retournement des pseudospins est plus faible que celle du phonon.

- si $\varpi \ll 1$ la relaxation est rapide: la fréquence de retournement des pseudospins est plus élevée que celle du phonon.

- dans le cas où $\varpi=1$ le caractère critique du phonon à l'approche de la transition de phase dépend du paramètre $\bar{\tau}$.

* c) $\bar{\tau} = \frac{J}{J+g^2} = \frac{T_0}{T_c}$; rapport entre la température de transition de phase due au modèle de Ising, et la température de transition de phase due au couplage de pseudospin-phonon. Ce terme évalue la part des phonons dans le mécanisme de transition de phase.

- Quand $\bar{\tau}$ est proche de 1 le couplage pseudospins-phonons est faible ($g^2 \ll J$), et les modes de vibration sont peu sensibles à la transition de phase.

- Quand $\bar{\tau}$ est proche de 0 le couplage pseudospin-phonons est important ($g^2 \gg J$), et on observe un comportement critique des modes de vibration à la transition de phase.

* d) $t = \frac{|T-T_c|}{T_c}$; température réduite.

* e) $\Omega = \frac{\omega}{\omega_0}$; fréquence réduite (par rapport à la fréquence du phonon non couplé).

Récrivons la fonction de corrélation à l'aide de ces variables. La fonction de corrélation phonon-phonon, au-dessus de la température de transition de phase, a pour expressions est

$$\varphi_{\varrho\varrho}(T > T_c) \propto \frac{1}{\left(\Omega^2 - \frac{t}{t+1-\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{\Omega^2 \varpi^2 (\Omega^2 - 1)^2}{(t+1-\bar{\tau})^2}} \quad (\text{C-47}).$$

La fonction de corrélation phonon-phonon, en dessous de la température de transition de phase:

$$\varphi_{\varrho\varrho}(T < T_c) \propto \frac{1}{\left(\Omega^2 - \frac{2t}{2t+1-\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{\Omega^2 \varpi^2 (\Omega^2 - 1)^2}{(2t+1-\bar{\tau})^2}} \quad (\text{C-48}).$$

VII-2 Fréquence des extrema

Les fréquences des extrema des fonctions de corrélation (C-47 et 48) dans le cas général, correspondent aux fréquences des extrema de leurs dénominateurs que nous écrivons

sous forme d'un polynôme: $G(\Omega) = (\Omega^2 - a)^2 + \frac{\Omega^2}{b}(\Omega^2 - 1)^2$

$$\text{avec } \begin{cases} a = \frac{t}{t+1-\bar{\tau}}, b = \frac{(t+1-\bar{\tau})^2}{\varpi^2} & T > T_c \\ a = \frac{2t}{2t+1-\bar{\tau}}, b = \frac{(2t+1-\bar{\tau})^2}{\varpi^2} & T < T_c \end{cases}$$

Nous obtenons trois extrema:

$$\Omega_{\max} = \pm \sqrt{\frac{1}{3} \left\{ 2 - b + \sqrt{(2-b)^2 - 3(1-2ab)} \right\}} \quad (\text{C-49})$$

$$\Omega_{\min} = \pm \sqrt{\frac{1}{3} \left\{ 2 - b - \sqrt{(2-b)^2 - 3(1-2ab)} \right\}} \quad (\text{C-50})$$

$$\Omega_{\min/\max} = 0 \quad (\text{C-51})$$

Ceux-ci sont représentés sur la figure C-1. On remarque que les extréma (C-49) et (C-50) n'existent que dans la limite de définition des racines, alors que l'extrémum de fréquence nulle existe dans tous les cas:

- Figure C-1 cas n° 1: l'extrémum (C-50) Ω_{\min} n'existe pas car

$2 - b - \sqrt{(2 - b)^2 - 3(1 - 2ab)} < 0$, l'extrémum de fréquence nulle est dans ce cas un minimum.

- Figure C-1 cas n°2 tous les extréma existent, l'extrémum de fréquence nulle est un maximum.

- Figure C-1 cas n° 3 , l'extrémum de fréquence nulle est un maximum, les extrémum (C-49) et Ω_{\max} et (VIII-4-50) Ω_{\min} n'existent pas car $(2 - b)^2 - 3(1 - 2ab) < 0$.

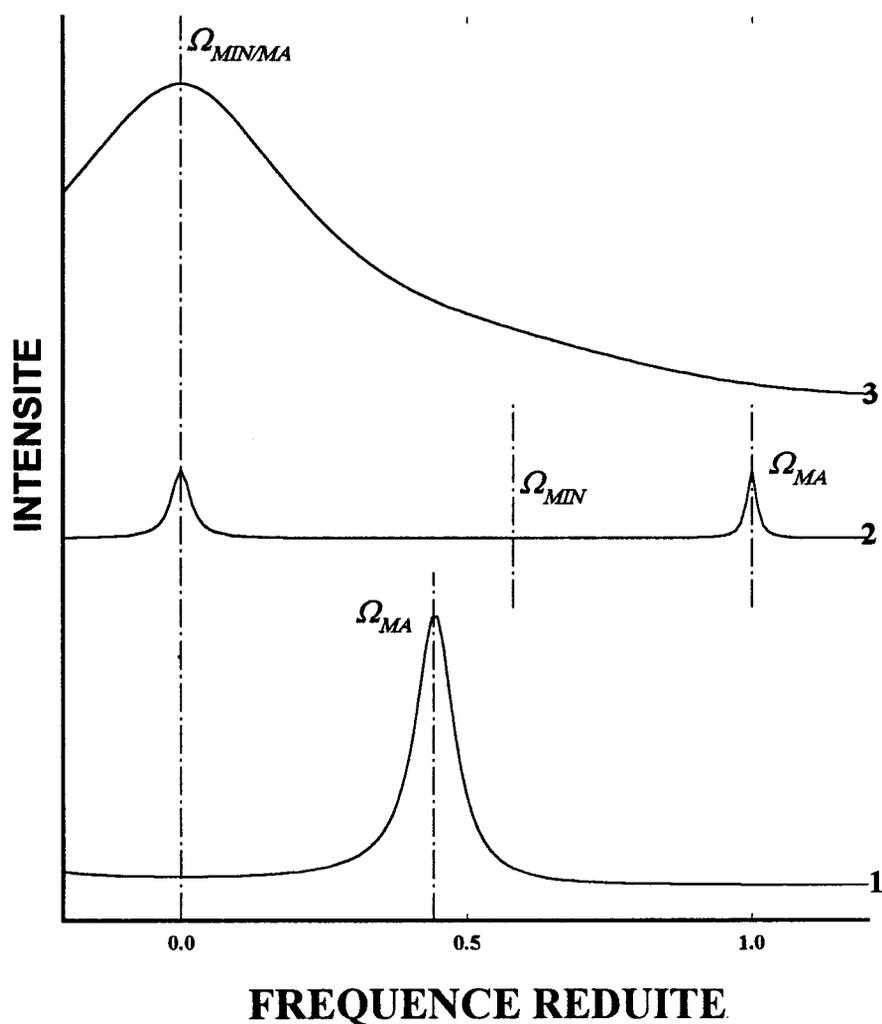


Figure C-1: Profil de la fonction de corrélation:

- 1- un minimum de fréquence nulle et un maximum de fréquence non nulle
- 2- un maximum de fréquence nulle, un minimum et un maximum de fréquences non nulles
- 3- un maximum de fréquence nulle

Figure C-2: Tracés des fonctions de corrélation en fonction de la température et de la fréquence, (-a- relaxation rapide, -b- relaxation lente et -c- relaxation moyenne)

Figure C-2-a:

$$\varpi = 0.1 \text{ et } \bar{\tau} = 0.2$$

La fréquence de relaxation des pseudospins est plus grande que la fréquence du phonon (relaxation rapide). On observe un mollissement critique des modes de vibrations à l'approche de la transition de phase.

Figure C-2-b:

$$\varpi = 10 \text{ et } \bar{\tau} = 0.8$$

La fréquence de relaxation des pseudospins est plus faible que la fréquence du phonon (relaxation lente). La fréquence des modes de vibration ne subit pas d'effet appréciable à la transition de phase. L'intensité des pics cependant diminue notablement à la transition.

Figure C-2-c:

$$\varpi = 1 \text{ et } \bar{\tau} = 0.1$$

La fréquence de relaxation des pseudospins est comparable à la fréquence du phonon. Les oscillateurs sont suramortis (grandes largeurs de raie). Selon les valeurs du paramètre $\bar{\tau}$ un mollissement critique peut être observé.

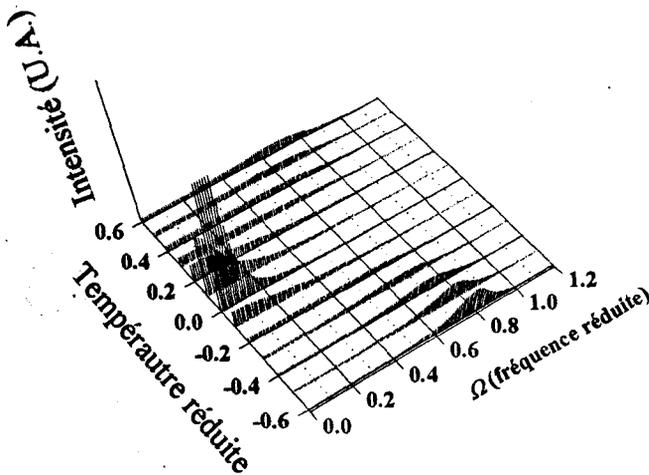
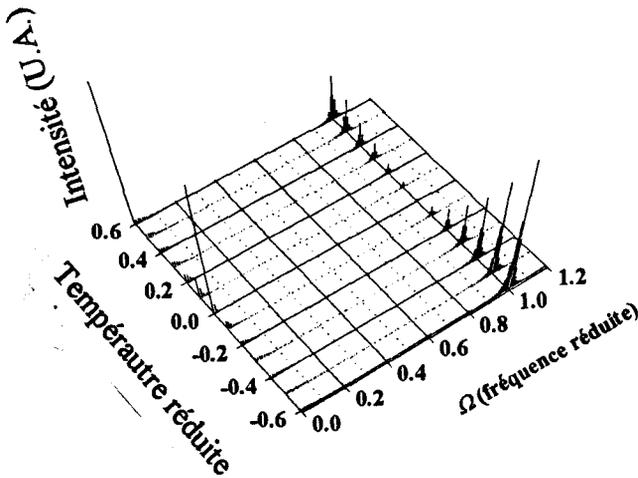
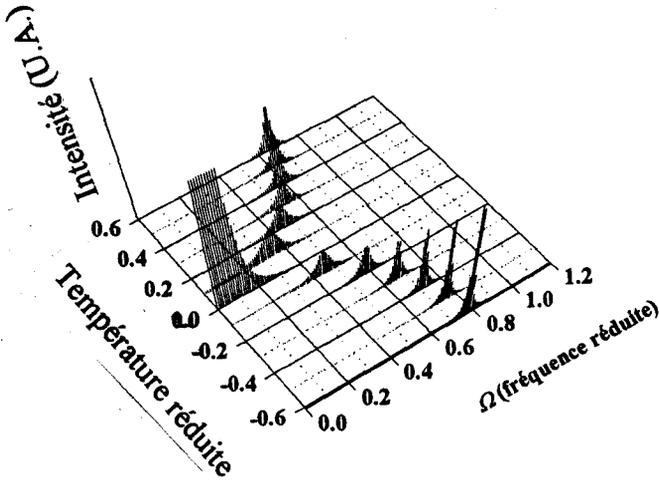


Figure C-3: Variation du maximum Ω_{\max} de la fonction de corrélation φ_{QQ} . Influence du paramètre $\bar{\tau}$ (valeur relative du couplage pseudospin phonon) dans le comportement critique des spectres de vibration (-a-relaxation rapide, -b- relaxation lente et -c- relaxation moyenne).

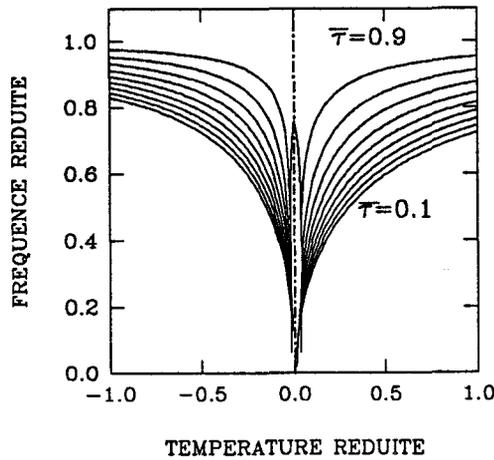


figure C-3-a: $\bar{\omega} = 0.1$

Relaxation rapide. le paramètre $\bar{\tau}$ varie de la valeur 0.1 (couplage important), à la valeur 0.9 (couplage faible). On remarque que le comportement critique de la fréquence du maximum de la fonction de corrélation est indépendant de la valeur du paramètre $\bar{\tau}$.

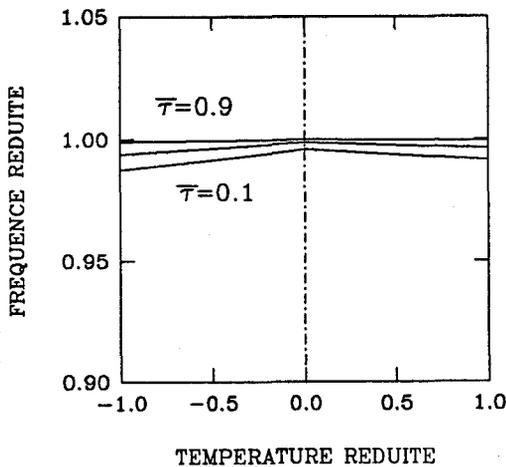


figure C-3-b : $\bar{\omega} = 10$

Relaxation lente. le paramètre $\bar{\tau}$ prend les valeurs 0.1 (fort couplage), 0.5 (couplage moyen) et 0.9 (faible couplage). On remarque que la fréquence du maximum de la fonction de corrélation ne subit pas les effets de la transition de phase. Ce comportement est indépendant de la valeur du paramètre $\bar{\tau}$.

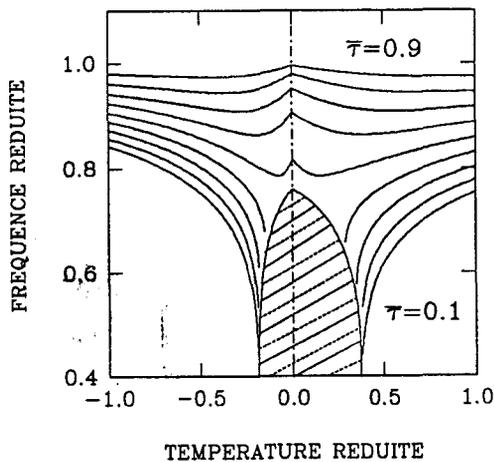


figure C-3-c : $\bar{\omega} = 1$

Relaxation moyenne. le paramètre $\bar{\tau}$ prend les valeurs 0.1 (fort couplage), à 0.9 (faible couplage). On remarque un comportement critique de la fréquence du maximum de la fonction de corrélation pour les couplages forts, et non critique pour les couplages faibles

VIII Interprétation

Nous pouvons constater que le coefficient d'amortissement des oscillateurs est une fonction croissante du temps de relaxation des pseudospins:

$$\Gamma(\pm / \omega) = \frac{T}{J_{\pm}} (\omega^2 - \omega_0^2) \tau_0$$

Dans le cas de la relaxation lente (transition de phase ordre-désordre), le phénomène de réorientation des pseudospins joue alors le rôle d'amortisseur pour les phonons. En fait, pour PMACB, les temps de relaxation sont longs par rapport aux périodes des vibrations du réseau, si bien qu'un phonon est suramorti et se place dans la raie centrale de diffusion élastique. A l'approche de la transition de phase le ralentissement critique du phénomène de réorientation des pseudospins conduit à un élargissement critique de cette raie.

Dans le cas d'une transition displacive, c'est à dire pour une relaxation rapide, la coordonnée normale Q du phonon relatif à la transition de phase est le paramètre d'ordre microscopique. Selon la théorie de Landau l'énergie potentielle microscopique peut être développée en puissance du paramètre d'ordre:

$$\Phi(Q) = \frac{K}{2} Q^2 + \frac{\xi}{4} Q^4 + \frac{\zeta}{6} Q^6$$

Le paramètre K est la constante de force de rappel, qui suivant la théorie de Landau est donnée par:

$$K = A(T - T_C).$$

La fréquence du phonon varie alors comme la racine de la constante de force, soit dans la phase ferroélectrique:

$$\omega^2 \propto A(T_C - T),$$

ce qui conduit à l'existence d'un mode mou. C'est aussi ce que prévoit la théorie de Yamada pour le cas de la relaxation rapide, équation (C-45). La transition de phase dans ce dernier cas a par conséquent pour effet de mollir la constante de rappel d'un mode de réseau.

Lorsque enfin, la fréquence de réorientation des pseudospins est comparable à celle des phonons, la situation dépend du paramètre de couplage $\bar{\tau}$ (entre les pseudo-spins et les phonons). Pour de faibles couplages ce terme est proche de 1 et les phonons sont peu sensibles

à la transition de phase, un mode suramorti est alors placé dans la raie centrale. Les phonons les plus couplés, pour lesquels ce terme est proche de 0, subissent en revanche les effets de la transition de phase. Mais pour ces derniers, nous pouvons néanmoins constater un effet supplémentaire. Ces phonons s'amortissent considérablement à l'approche de la transition de phase. Dans la partie hachurée de la figure C-3-c, les phonons sont suramortis. La figure C-2-c montre que lorsque le phonon devient suramorti avant la transition de phase, cela profite à la raie centrale, dont l'intensité devient importante lorsque l'on s'approche de T_C . En conclusion, les modes de réseau dans un tel cas présentent les traces significatives des deux phénomènes limites. Le caractère displacif est représenté par le mollissement d'un mode de réseau et le caractère ordre-désordre est représenté par l'accroissement des paramètres du pic central. On remarque dans ce cas, la compétition entre ces deux caractères. Si d'une part le mode de réseau mollit suffisamment (caractère displacif), et si d'autre part la raie centrale s'élargit aussi de façon significative (caractère ordre-désordre), les deux phénomènes finissent par se rejoindre, ce qui conduit à la disparition (le suramortissement) du mode mollissant. Nous pouvons caractériser la zone du diagramme (fréquence/température) autour de la transition de phase, à l'intérieur de laquelle les phonons mollissant deviennent suramortis. Nous remarquons sur la figure C-3-c qu'en s'approchant de la température de transition de phase, le profil de la raie passe progressivement du cas n°1 de la figure C-1 correspondant à un oscillateur amorti classique, au cas n°3 correspondant à un oscillateur suramorti qui se place dans du pic central. L'oscillateur amorti laisse place à l'oscillateur suramorti lorsque Ω_{\max} (C-49) n'existe plus, c'est à dire quand $(2-b)^2 - 3(1-2ab) < 0$. Afin d'établir le contour de cette zone, il nous faut résoudre l'équation $(2-b)^2 - 3(1-2ab) = 0$. Pour ω fixé, cette équation impose une dépendance entre t et $\bar{\tau}$, la courbe $\Omega_{\max}(t(\bar{\tau}))$ est alors la limite de la zone cherchée. Ce problème se résoud facilement de façon numérique.

Posons la variable intermédiaire:

$$X = \frac{t+1-\bar{\tau}}{\omega} \text{ pour } T > T_C \text{ et } X = \frac{2t+1-\bar{\tau}}{\omega} \text{ pour } T < T_C ,$$

on trouve alors d'une part $\bar{\tau} = 1 - \frac{\omega(X^2 + 1)^2}{6X}$ (C-52),

et d'autre part $t = \varpi X + \bar{\tau} - 1$ pour $T > T_c$ et $t = \frac{1}{2}(\varpi X + \bar{\tau} - 1)$ pour $T < T_c$ (C-53).

En donnant une série de valeurs à X , on trouve à l'aide de (C-52) les valeurs de $\bar{\tau}$ et avec (C-53) les valeurs de t correspondantes, en ayant ainsi établie la dépendance entre les paramètres $\bar{\tau}$ et t . Nous utilisons l'équation (C-49) pour tracer $\Omega_{\max} = f(t(\bar{\tau}))$, en fonction de différentes valeurs du paramètre ϖ . Sur la figure C-4 sont représentées les branches $\Omega(t)$ des phonons les plus couplés ($\bar{\tau} = 0$), pour quelques valeurs du paramètre ϖ pour lesquelles sont représentées les zones de suramortissement des phonons.

La valeur maximale du paramètre $\bar{\tau}$ (C-52) est atteinte quand $X = \frac{1}{\sqrt{3}}$ (racine de la dérivée),

$$\text{d'où } \bar{\tau}_{\max} = 1 - \frac{8\varpi}{9\sqrt{3}}.$$

Or nous savons que $\bar{\tau}$ ne peut prendre que les valeurs allant de 0 pour les couplages forts à 1 pour les couplages faibles. Les branches $\Omega(t)$ qui mollissent le plus sont évidemment celles relatives aux phonons les plus couplés aux pseudospins, c'est à dire celles pour lesquelles $\bar{\tau} = 0$.

Quand $\bar{\tau}_{\max} < 0$, c'est à dire quand le rapport entre la fréquence de relaxation des pseudospins satisfait à la condition suivante:

$$\bar{\omega} > \frac{9\sqrt{3}}{8} \approx 1.95 \quad (\text{C-54}),$$

aucune valeur de $\bar{\tau}$ ne peut être trouvée dans l'intervalle préconisé. Cela signifie qu'à partir de cette valeur de ϖ et pour toute valeur supérieure, la fréquence de relaxation des pseudospins est lente par rapport à la fréquence des phonons, et en conséquence la branche $\Omega(t)$ ne mollit plus suffisamment pour que l'oscillateur correspondant deviennent suramorti. On peut donc considérer dans ce cas que le phénomène de transition de phase est du type ordre-désordre.

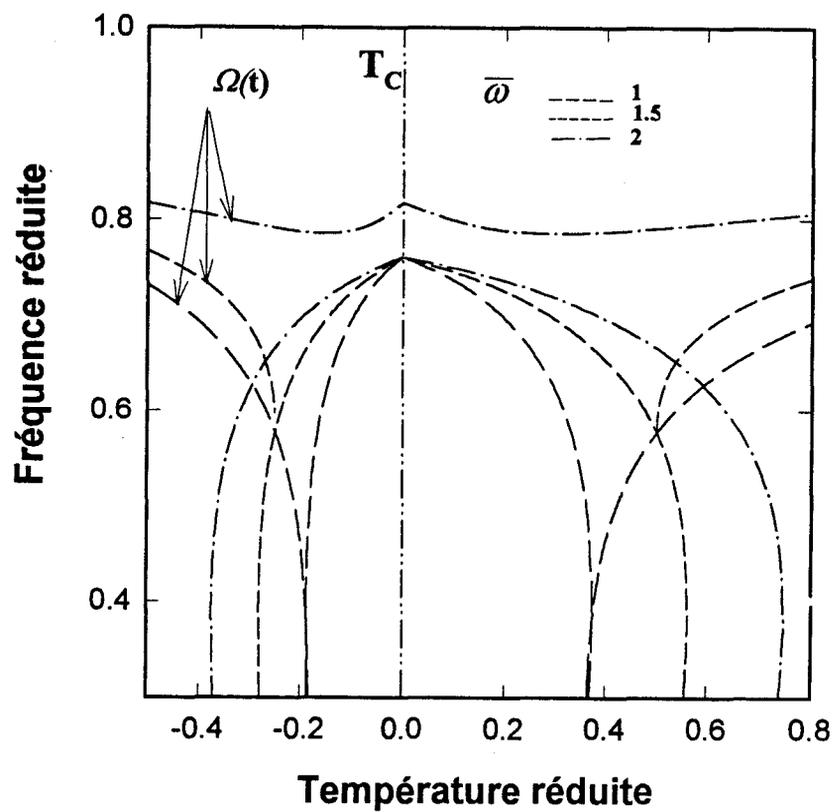


Figure C-4: Fréquence réduite en fonction de la température réduite. Mollissement de la fréquence d'un mode de réseau et élargissement de la raie centrale pour les phonons les plus couplés ($\bar{\tau} = 0$) pour trois valeurs de la fréquence de relaxation des pseudospins ($\bar{\omega} = 1, 1.5, 2$)

Références bibliographiques

[1] Y. Yamada, H. Takatera et D. L. Huber

J. Phys. soc. Japan, 36, 3, p.641 (1974)

[2] L. Onsager

Phys. Rev., 37, p.405 (1931)

[3] L. Onsager

Phys. Rev., 38, p. 2265 (1931)

[4] L. Landau et E. Lifchitz, Physique théorique, physique statistique première partie, tome V (1976, éditions mir 1984)

[5] Y. Yamada, Y. Noda, J. D. axe et G. Shirane

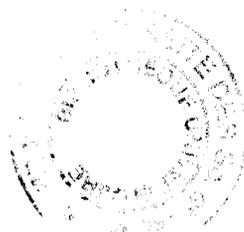
Phys. Rev. B, 9, 10, p.4429 (1974)

[6] T. Chen et G. Schaack

J. Phys. C, 17, p. 3821 (1984)

[7] J. Kanamori, M. Katoaka et Y. Itho

J. appl. phys., 39, 2, p. 688 (1968)



Abstract

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ (MAPCB) belongs to the alkylammonium salts family which presents interest for their polar properties and their optical properties. From a fundamental point of view, these materials present rich sequences of phase transitions of various types.

It has been established that MAPCB undergoes a ferroelectric transition at 307K. Furthermore, a structural evolution around 170K has been reported by many workers, but no plausible interpretation has been offered. The topic of this thesis is the characterisation of this sequence of phase transitions.

The task comprises three parts:

- using the scattering of X-ray, the crystal structure has been resolved at various temperatures. We have thus shown evidence of a new ferroelectric phase transition with a space group change from $Pcab$ to $Pca2_1$ at 307K, and a ferroelastic transition with a space group change from $Pca2_1$ to $P2_1$ at 250K. However, no space group change has been observed around 170K.

- using the Raman and neutrons scatterings, the temperature evolution of vibrational modes frequencies has been interpreted with the theory of pseudospin-phonon coupling. Furthermore, partial softening of a lattice mode has displayed the mixed character of the ferroelectric phase transition (order-disorder and displacive).

- in the framework of the Landau theory, the sequence of phase transitions has been correctly explained on the basis of a model comprising two non equivalent sublattices (T.N.S.).

The ferroelectric phase transition at 307K and the isostructural anomaly at 170K, are attributed to a sequential ordering of two CH_3NH_3^+ cations. The first cation, which possesses a low reorientation dynamics, gives its order-disorder character to the ferroelectric phase transition. The second cation, which has a faster reorientational dynamics, orders partially at the ferroelectric transition, and orders completely at 170K, gives the transition its displacive character. A sublattice distortion of the $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ anions is at the origin of the ferroelastic phase transition at 250K. This distortion is weak and is not considered in the T.N.S. model.

Résumé

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ (PMACB) appartient à la famille des sels d'alkylammonium, intéressants pour leurs propriétés polaires et leurs propriétés optiques. Du point de vue fondamental, ces matériaux présentent des séquences riches en transitions de phase de toutes natures.

Il est établi que PMACB subit une transition ferroélectrique à 307K. De plus, de nombreux travaux ont rapporté l'existence d'une évolution structurale vers 170K, mais qui demeure sans interprétation convaincante. L'objet de cette thèse est de caractériser cette séquence de transitions de phase.

Ce travail s'articule en trois parties:

- par diffraction des rayons X, la structure du cristal a été résolue à différentes températures. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une transition de phase ferroélectrique avec le changement de groupe d'espace $\text{Pcab} \rightarrow \text{Pca2}_1$ à 307K, et une nouvelle transition ferroélastique avec le changement de groupe d'espace $\text{Pca2}_1 \rightarrow \text{P2}_1$ à 250 K. En revanche, aucune modification de groupe n'a pu être observée vers 170 K.

- par diffusion Raman et des neutrons, l'évolution avec la température des fréquences des modes de vibration a été interprétée à l'aide de la théorie du couplage pseudospin-phonon. De plus, le ramollissement partiel d'un mode de réseau a montré le caractère mixte (ordre-désordre et displacif) de la transition ferroélectrique.

- dans le cadre de la théorie de Landau, la séquence de transitions de phase a pu être correctement expliquée sur la base d'un modèle à deux sous réseaux non-équivalents (T.N.S.).

La transition de phase ferroélectrique à 307 K et l'anomalie isostructurale à 170 K, sont attribuées à la mise en ordre successive et couplée de deux cations CH_3NH_3^+ . Le premier cation, qui a une dynamique de réorientation lente, confère son caractère ordre-désordre à la transition ferroélectrique. Le second cation, qui a une dynamique de réorientation plus rapide, s'ordonne partiellement à la transition ferroélectrique, et totalement à 170 K, lui confère son caractère displacif. Une distorsion du sous réseau des anions $\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}^{5-}$ est à l'origine de la transition de phase ferroélastique à 250K. Cette distorsion est faible et négligée dans le cadre du modèle T.N.S. .

