

50376
1995
95

20 10 3 3 69

N° d'ordre : 1501

THESE de DOCTORAT
de l'Université des Sciences et Technologies de
Lille

Spécialité :
Sciences des Matériaux

Présentée par

Michel BONIN

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Sujet de la thèse :
Propriétés de Symétrie des Transitions Structurales
Ferroélastiques-Ferroélectriques

Soutenue le 23 mars 1995 devant le jury composé de :

Monsieur le Professeur J. Lefèvre.
Monsieur le Professeur J.Ravez.
Monsieur le Professeur G.Chapuis.
Monsieur le Professeur P.Tolédano.



Je remercie Monsieur le Professeur P. TOLEDANO, de l'Université d'Amiens qui a assuré la direction de cette thèse.

Je voudrais lui exprimer ici ma reconnaissance, autant pour ses compétences que pour ses qualités humaines rares. Son amitié et la liberté de recherche dont j'ai bénéficié me furent précieuses.

Une partie de ce travail s'inscrit dans le cadre de recherches entreprises au sein de l'Institut de Cristallographie de Lausanne que dirige Monsieur le Professeur D. SCHWARZENBACH. Je me dois de souligner la qualité de l'accueil que m'a réservé ce groupe.

Merci à Kurt, Wlodek, Jean-Pierre, Renzo, Eric, Mathias et Valérie, mes collègues de recherches, par leur amitié et nos innombrables discussions ils ont contribué à mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur G. CHAPUIS de l'université de Lausanne, Monsieur le Professeur J. LEFEVRE de l'université de Lille, Monsieur le Professeur J. RAVEZ de l'université de Bordeaux m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail. Je leur exprime ma très vive gratitude.

Et enfin, un grand merci à Christine pour son soutien et pour avoir assuré la dactylographie de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Approche phénoménologique des transitions de phases ferroélectriques-ferroélastiques.....	4
A- La théorie de Landau.....	4
B- Classification des transitions ferroïques.....	5
C- Couplage des grandeurs physiques.....	9
D- Spécificité des transitions ferroélectriques-ferroélastiques.....	10
CHAPITRE II : Resultats théoriques sur les propriétés de symétrie des transitions ferroélectriques-ferroélastiques.....	23
A- Changement de symétrie ponctuelle.....	23
B- Changement de symétrie spatiale.....	30
CHAPITRE III : Les matériaux ferroélectriques-ferroélastiques.....	66
CONCLUSION.....	135
ANNEXE : Tableau comparatif des matériaux	137
PUBLICATIONS.....	139

INTRODUCTION

On distingue traditionnellement deux grandes familles de transitions structurales :

1) Les transitions dites **reconstructives** que l'on trouve dans de nombreux métaux et alliages métalliques¹ et dans un petit nombre d'isolants². Des exemples types de transitions reconstructives sont les transitions martensitiques cubique corps centré-hexagonal compact, que l'on trouve dans le lithium ou le titane, ou cubique faces centrées-hexagonal compact du cobalt ou de l'hélium, ou la transformation cubique corps centré - cubique faces centrées du fer et du thallium. Ces transitions sont fortement discontinues et sont caractérisées par une absence de relation de groupe à sous-groupe entre les phases.

2) Les transitions structurales que l'on trouve dans la plupart des isolants et qui sont caractérisées par des propriétés diélectriques ou élastiques remarquables, telles les transitions ferroélectriques et ferroélastiques. Ces transitions sont en général continues ou faiblement discontinues et possèdent une relation de groupe à sous-groupe entre les phases.

Notre travail se rapporte à une classe particulière de transitions structurales appartenant à cette deuxième famille de transitions et dans notre exposé, nous ne mentionnerons plus la catégorie des transitions reconstructives, dont la description nécessite une généralisation de la théorie de Landau³. Nous nous bornons dans cette étude à utiliser la théorie précédente sous sa forme classique bien que certaines généralisations soient nécessaires pour l'interprétation de matériaux particuliers (voir chapitre III).

L'existence d'une relation de groupe à sous groupe entre les groupes d'espace décrivant la symétrie des phases stables de part et d'autre d'une transition, a de nombreuses incidences sur les propriétés de la phase la moins symétrique : existence de domaines orientationnels (ferroélectriques, ferroélastiques) et de domaines antiphases, apparition de grandeurs spontanées (polarisation, déformation) ou forme particulière des anomalies critiques.

Historiquement, les premiers matériaux dans lesquels ces propriétés ont été mises en évidence sont le sel de rochelle, le titanate de Baryum ou KH_2PO_4 . Ces matériaux appartiennent à la classe des transitions ferroélectriques-ferroélastiques, qui est caractérisée par l'apparition simultanée d'une polarisation et d'une déformation spontanées. C'est l'étude exhaustive de cette classe de transitions structurales qui constitue le sujet de la présente thèse.

Plusieurs classes de transitions structurales ont fait l'objet d'études systématiques analogues : c'est le cas des transitions ferroélectriques pures (non ferroélastiques)⁴, des transitions ferroélastiques pures (non ferroélectriques)⁵ ou d'autres catégories de transitions ferroïques⁶ ou non ferroïques⁷. Mais aucune étude complète n'avait jusqu'ici discuté, de façon détaillée, les propriétés physiques et structurales des transitions ferroélectriques-ferroélastiques. Ceci tient au fait, comme nous le montrerons, que cette classe de transitions contient un certain nombre d'exemples expérimentaux dont la description, dans le cadre de la théorie de Landau, n'est pas immédiate : existence de plusieurs paramètres d'ordre, diversité dans la forme des anomalies critiques, couplage complet ou partiel entre les grandeurs macroscopiques, structure en domaines complexe, existence de phases incommensurables.

La présentation de notre travail se subdivise en trois chapitres. Au premier chapitre, nous rappelons brièvement les concepts théoriques qui nous serviront lors de la discussion des données expérimentales. Le chapitre II résume, sous forme de tableaux, les résultats de notre étude théorique sur les transitions ferroélectriques-ferroélastiques. Enfin, au chapitre III, nous discutons des exemples expérimentaux actuellement connus de cette famille de transitions.

1. W.B.Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (Pergamon, Oxford 1967), vols. 1 et 2.
2. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience, New York, 1960), vols 1,3.
3. V.P.Dmitriev, S.B.Rochal, Yu. M.Gufan & P.Toledano, *Physical Review Letters* vol. 60 n°19 (1988).
4. P.Toledano & J.C. Toledano, *Physical Review* B.14, 3097 (1976).
5. P.Toledano & J.C. Toledano, *Physical Review* B.21, 1139 (1980).
6. P.Toledano & J.C. Toledano, *Physical Review* B.16, 386 (1977).
7. P.Toledano & J.C. Toledano, *Physical Review* B.25, 1946 (1982).

SOMMAIRE
CHAPITRE I

APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE DES
TRANSITIONS DE PHASES
FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES

A- LA THEORIE DE LANDAU.....	4
B- CLASSIFICATION DES TRANSITIONS FERROIQUES.....	5
B1- Transitions du 2ème et du 1er ordre.....	5
B2- Concept de ferroïcité.....	6
C- COUPLAGE ENTRE GRANDEURS PHYSIQUES : FORME DES ANOMALIES CRITIQUES.....	9
D- CARACTERES PARTICULIERS DES TRANSITIONS FERROELECTRIQUES- FERROELASTIQUES.....	10
D1- Ferroélectricité.....	10
D2- Ferroélasticité.....	12
D3- Transitions simultanément ferroélectrique-ferroélastique.....	13
D3(a)- Considération de symétrie.....	13
D3(b)- Caractère complet ou partiel d'une transition ferroélectrique-ferroélastique.....	14
D3(c)- Grandeurs macroscopiques susceptibles de se coupler au paramètre d'ordre.....	15
D3(d)- Exemples.....	16
D3(d)1- Le phosphate dihydrogéné de potassium KH ₂ PO ₄ (KDP).....	16
D3(d)2- Le titanate de Baryum BaTiO ₃	18
REFERENCES.....	22

CHAPITRE I

APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE DES TRANSITIONS DE PHASES FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES

Dans ce chapitre, nous rappelons les principaux concepts qui forment la théorie de Landau des transitions de phases, ainsi que les divers niveaux de classification qui permettent d'analyser les transitions ferroélectriques-ferroélastiques.

A- LA THEORIE DE LANDAU.

Trois grandeurs interviennent dans la théorie de Landau des transitions de phases¹ :

- Le paramètre d'ordre de la transition qui exprime le mécanisme responsable de celle-ci. Il possède les propriétés de transformation d'une représentation irréductible, notée $\tau_i(k_j^*)$, du groupe de symétrie de la phase mère (généralement la phase solide stable à haute température) et possède une ou plusieurs composantes que nous noterons (η_i) .
- Le potentiel thermodynamique F associé à la transition qui est un développement polynomial homogène des composantes (η_i) du paramètre d'ordre, développement tronqué à un certain degré (généralement le degré le plus bas nécessaire à la description du diagramme de phases). Ce potentiel $F(\eta_i)$ doit être invariant par les opérations de symétrie de la phase mère. Les divers invariants des composantes (η_i) sont construits en utilisant les propriétés de symétrie de la représentation $\tau_i(k_j^*)$ (où k_j^* est l'étoile d'un vecteur d'onde de la zone de Brillouin associée à la phase mère).
- La densité de probabilité de présence des particules $\rho(x,y,z)$ (électrons, atomes ou molécules) qui forment la structure du cristal. A la transition nous pouvons écrire

$$\rho(x,y,z) = \rho_0(x,y,z) + \delta\rho(x,y,z)$$

où ρ et $\delta\rho$ sont invariants par le groupe d'espace G de la phase la moins symétrique (qui est un sous-groupe du groupe G_0 de la phase mère qui laisse invariant la densité $\rho_0(x,y,z)$). Le développement de $\delta\rho$ en fonction des vecteurs de base ψ_j qui sous-tendent l'espace support de la représentation $\tau_i(k_j^*)$ s'écrit :

$$\delta\rho = \sum_i \eta_i \cdot \psi_j$$

où les η_i sont les composantes du paramètre d'ordre.

Cet énoncé synthétique de la théorie de Landau s'applique à la majorité des familles de transitions de phases. Si l'on se restreint au cas des transitions structurales continues entre phases strictement périodiques (cristallines), deux conditions, discutées par plusieurs auteurs²⁻⁵, limitent le choix des représentations $\tau_i(k_j^*)$.

1) La condition de Lifschitz qui impose aux composantes du paramètre d'ordre de ne pas laisser invariant des termes antisymétriques (invariants de Lifschitz) de la forme :

$$\eta_i (\partial \eta_j / \partial u_k) - \eta_j (\partial \eta_i / \partial u_k)$$

où u_k représente une coordonnée d'espace. Cette condition assure l'homogénéité (la stricte périodicité) de la phase la moins symétrique.

2) La condition de Landau, qui impose l'absence d'invariants cubiques des composantes η_j . L'existence de tels invariants implique que la transition ait un caractère discontinu.

B - CLASSIFICATION DES TRANSITIONS FERROIQUES.

Les transitions de phases structurales dans les cristaux constituent un ensemble hétérogène du point de vue des comportements physiques. Toutefois plusieurs concepts unificateurs permettent de classer ces transitions et servent de repère lors de leur étude. Nous définissons ci-dessous l'ordre d'une transition (1er ou 2ème ordre), le concept de ferroïcité et la notion de caractère propre ou impropre d'une transition.

B1- Transitions du 2ème et du 1er ordre.

Les transitions de phases peuvent, selon la terminologie d'Ehrenfest⁶, se classer en transitions du premier ordre (discontinue) ou du second ordre (continue) :

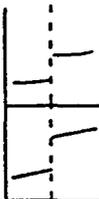
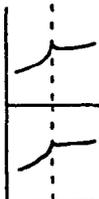
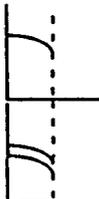
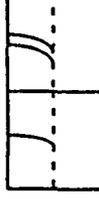
1) Une transition de phases est du second ordre si l'état du corps défini par les variables d'état associées aux dérivées premières du potentiel thermodynamique (S, V, P,...), varie d'une manière continue à la transition. Soulignons avec Landau que la symétrie du matériau au point de transition fait, en général⁷, un saut et que l'on peut, à tout instant, préciser à laquelle des deux phases se rapporte le matériau. Si les grandeurs physiques liées aux dérivées premières du potentiel thermodynamique varient continuellement à la transition, les grandeurs physiques proportionnelles aux dérivées secondes sont toujours discontinues, y compris pour les transitions du deuxième ordre (ce qui rend superflue la définition de transitions d'ordre supérieur à 2).

2) A la différence de la situation décrite ci-dessus, une transition du premier ordre se caractérise par une discontinuité des grandeurs physiques liées aux dérivées premières du potentiel thermodynamique. Ceci entraîne l'existence d'une chaleur latente de transition et d'une ligne de coexistence des phases dans un diagramme de phases (pression-température par exemple) et donc d'une hysteresis thermique.

Lors d'une transition de phases du premier ordre, le changement de la symétrie du corps n'est pas nécessairement caractérisé par une relation de groupe à sous-groupe. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, nous ne considérons dans ce travail que des transitions pour lesquelles une telle relation est vérifiée. Nous indiquons ci-dessous, afin d'illustrer la différence qui existe entre les grandeurs physiques associées aux transitions du premier ou second ordre, un tableau schématique qui indique, sans les justifier, les différences de comportements dans chacun des deux cas.

Une justification des courbes données dans ce tableau 1 et une analyse plus fine de leurs différences est faite au chapitre III.

Tableau 1

	1er ordre	2ème ordre
Entropie $S = -(\partial G / \partial T)_P$		
Volume $V = (\partial G / \partial P)_T$		
Polarisation $P_{is} = -\partial G / \partial E_i$ spontanée		
Déformation $(S_{ij})_s = -\partial G / \partial T_{ij}$ spontanée		
Biréfringence Δn ou Indice de réfraction n		

B2- Concept de matériaux ferroïques.

Si l'on s'intéresse aux grandeurs physiques qui sont affectées lors des transitions structurales, on est amené à distinguer plusieurs catégories de transitions cristallines.

Un cristal est dit ferroïque s'il peut exister dans deux, ou plusieurs états, ayant une stabilité identique, en l'absence de champ extérieur, et si ces états ont des structures cristallines qui ne diffèrent que par leur orientation spatiale. Lorsque ces structures sont présentes simultanément dans l'échantillon, elles constituent des domaines ferroïques.

On peut remarquer que la structure mère prototype peut être interprétée comme une superposition des divers domaines ferroïques obtenus pour les phases filles.

De façon générale, Aizu⁶ a montré que les états d'orientation de tous les matériaux ferroïques peuvent être caractérisés par des grandeurs tensorielles qui prennent des valeurs différentes dans chaque état, si on les repère par rapport à un même système d'axes.

On distingue alors différents types de matériaux ferroïques selon le rang du tenseur polaire nécessaire à la caractérisation des différents états d'orientation du cristal.

Nous donnons dans le tableau qui suit les grandeurs physiques caractéristiques des ferroïques.

Tableau 2

Classe de ferroïques	Etat d'orientation	Champ conjugué
Primaire		
ferroélectrique	polarisation	champ électrique
ferroélastique	déformation	contrainte mécanique
Secondaire		
ferrobiélastique	constante élastique	contrainte mécanique
ferroélastoélectrique	coefficients piezo-électriques	champ électrique et contrainte mécanique

On distingue les ferroïques primaires des ferroïques secondaires, par le fait que pour passer d'un domaine (ferroélectrique, ferroélastique) à l'autre, on doit appliquer un champ conjugué primaire (électrique, contrainte) et non une combinaison de champs conjugués (champ électrique et contrainte).

Ainsi les transitions ferroélectriques sont caractérisées par l'apparition d'une polarisation spontanée dans la phase de basse symétrie et par des anomalies dans les variations de la permittivité diélectrique. Les transitions ferroélastiques sont, pour leur part, caractérisées par une déformation spontanée et par des anomalies des propriétés élastiques. Cependant, d'autres transitions cristallines ne sont ni ferroélectriques ni ferroélastiques, telle la transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ dans le quartz. Ces transitions possèdent cependant, des traits communs avec les transitions ferroélectriques, ferroélastiques notamment :

- Une modification du groupe ponctuel du cristal.
- La présence de domaines d'orientation dans la phase de basse symétrie.
- La possibilité de passer d'un domaine à l'autre par application de forces extérieures appropriées.

Nous donnons ci-dessous, un tableau qui illustre de façon synthétique, l'utilisation du caractère ferroïque dans le classement des transitions de phases.

Tableau 3

Ferroïque

- Changement de symétrie ponctuelle + éventuellement symétrie de translation.
- Apparition de composantes tensorielles spontanées brisant la symétrie.

Non ferroïque

- Changement de la symétrie de translation.
- Pas de changement de classe cristalline $Pmmm \rightarrow Fmmm$

Ferroélastique

- Changement de système cristallin.

Non ferroélastique

- Même système cristallin.

Ferroélastique pur $mmm \rightarrow 2/m$ Ferroélastique et ferroélectrique $mmm \rightarrow m$ Ferroélectrique pur $mmm \rightarrow mm2$ Ferroïque secondaire et d'ordre supérieur $mmm \rightarrow 222$

B3- Transition propre, pseudopropre, impropre.

Pour chaque classe de ferroïques, on trouve des composantes spontanées tensorielles qui coïncident avec la propriété du paramètre d'ordre à l'équilibre, à savoir d'être nulle au dessus de T_c et non nulle au-dessous de T_c .

Si les composantes tensorielles relatives à la classe de ferroïque sont les composantes du paramètre d'ordre primaire (celui qui détermine l'ensemble des propriétés de symétrie de la phase basse symétrie), on dit que la transition est une transition ferroïque propre. Si les composantes tensorielles de la classe de ferroïque se couplent bilinéairement sans coïncider avec les composantes du paramètre d'ordre primaire, la transition est dite pseudopropre.

Si les composantes tensorielles relatives à la classe de ferroïque considérée n'ont pas les propriétés de symétrie identiques à celles des composantes du paramètre d'ordre, la transition considérée est dite ferroïque impropre. Nous verrons plus loin que les trois situations précédentes impliquent l'existence de termes de couplage qui déterminent des comportements très différents pour les anomalies critiques des grandeurs physiques et pour l'intensité des grandeurs spontanées qui apparaissent à la transition.

C - COUPLAGE ENTRE GRANDEURS PHYSIQUES : FORME DES ANOMALIES CRITIQUES.

Le potentiel thermodynamique F d'une transition est une fonction des divers degrés de liberté critiques qui déterminent les propriétés de la transition. Ainsi pour une transition ferroïque propre, il suffit en général d'exprimer F en fonction des grandeurs spontanées qui déterminent la brisure de symétrie et qui s'identifient aux composantes (η_i) du paramètre d'ordre :

$$F(\eta_i, T, P) = F_0(T, P) + F_1(\eta_i)$$

Dans le cas d'une transition impropre, le potentiel thermodynamique doit contenir en outre des termes relatifs aux grandeurs physiques spontanées X_i distinctes du paramètre d'ordre:

$$F(\eta_i, X_i, T, P) = F_0(T, P) + F_1(\eta_i) + F_2(X_i) + F_3(\eta_i, X_i)$$

La contribution $F_3(\eta_i, X_i)$ au potentiel global exprime le couplage entre les composantes du paramètre d'ordre et les grandeurs physiques spontanées que l'on appelle parfois paramètres d'ordres secondaires. On peut montrer⁹ que ce sont les invariants de plus bas degré des termes de couplage qui déterminent essentiellement la forme des anomalies. On peut écrire ces invariants de plus bas degré sous la forme : $\eta_i^n X_i$ où n définit l'indice de faiblesse de la transition ($n \geq 1$).

Au chapitre suivant nous discutons de façon détaillée la forme des anomalies critiques en fonction de la valeur de n .

D-CARACTERES PARTICULIERS DES TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES.

Dans ce chapitre nous précisons les relations de symétrie qui décrivent les transitions ferroélectriques-ferroélastiques (F.F) et introduisons les notions qui seront utilisées lors de l'analyse théorique, qui sera faite au chapitre II, des situations rencontrées dans cette classe de transitions.

D1-Ferroélectricité

Un matériau ferroélectrique se caractérise par l'existence d'une polarisation spontanée. En d'autres termes dans chaque maille cristalline le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives et ceci même en l'absence de champ appliqué. Il existe donc au sein du matériau une asymétrie électrique. Le groupe de symétrie d'une phase ferroélectrique est polaire et donc nécessairement un sous groupe de ∞mm , c'est à dire qu'il appartient aux classes non-centrosymétriques ne contenant pas de rotoinversion (ordre 2 excepté) ou trois axes concourants.

Le tableau ci-dessous donne la liste des 10 groupes ponctuels cristallographiques polaires qui sont seuls compatibles avec l'existence d'une polarisation spontanée.

Tableau 4

SYSTEMES CRISTALLINS	CLASSES CENTRO- SYMÉTRIQUES	CLASSES NON CENTRO-SYMETRIQUES		
		CLASSES NON PIEZO- ELECTRIQUES	CLASSES PIEZO-ELECTRIQUES	
			Non polaires	Polaires
Triclinique	$\bar{1}$			1
Monoclinique	2/m			2 m
Orthorhombique	mmm		222	mm2
Quadratique	4/m 4/mmm		$\bar{4}$ $\bar{4}2m$ 422	4 4mm
Trigonal	$\bar{3}$ $\bar{3}m$		32	3 3m
Hexagonal	6/m 6/mmm		$\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622	6 6mm
Cubique	$m\bar{3}$ $m\bar{3}m$	432	$\bar{4}3m$ 23	

Les grandeurs macroscopiques ont la propriété générale d'être invariantes par translation. Ceci est vrai en particulier pour la polarisation spontanée d'un ferroélectrique.

Les propriétés de la polarisation spontanée ne dépendent donc que du groupe ponctuel du cristal et non de son groupe spatial. Une formulation plus abstraite consiste à dire que la polarisation est une grandeur qui possède les propriétés de symétrie de la représentation vectorielle (représentation associée au centre de la zone de Brillouin).

En général au dessus d'une certaine température, la polarisation spontanée disparaît et le matériau devient paraélectrique. En dessous de cette température le matériau comporte plusieurs régions homogènes correspondant chacune à un état de polarisation distincte (domaines ferroélectriques) (figure 1). On peut passer d'un domaine ferroélectrique à l'autre par application des opérations de symétrie perdues lors de la transition. Un champ électrique convenablement appliqué (le champ conjugué de la polarisation spontanée) permet de privilégier un domaine particulier.

Mentionnons que ces matériaux possèdent un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique ; ceci est lié à l'existence de zones de métastabilité dans le passage d'une orientation de la polarisation spontanée à l'autre.

- Illustration schématique d'une transition ferroélectrique : $4/m \rightarrow 4$.

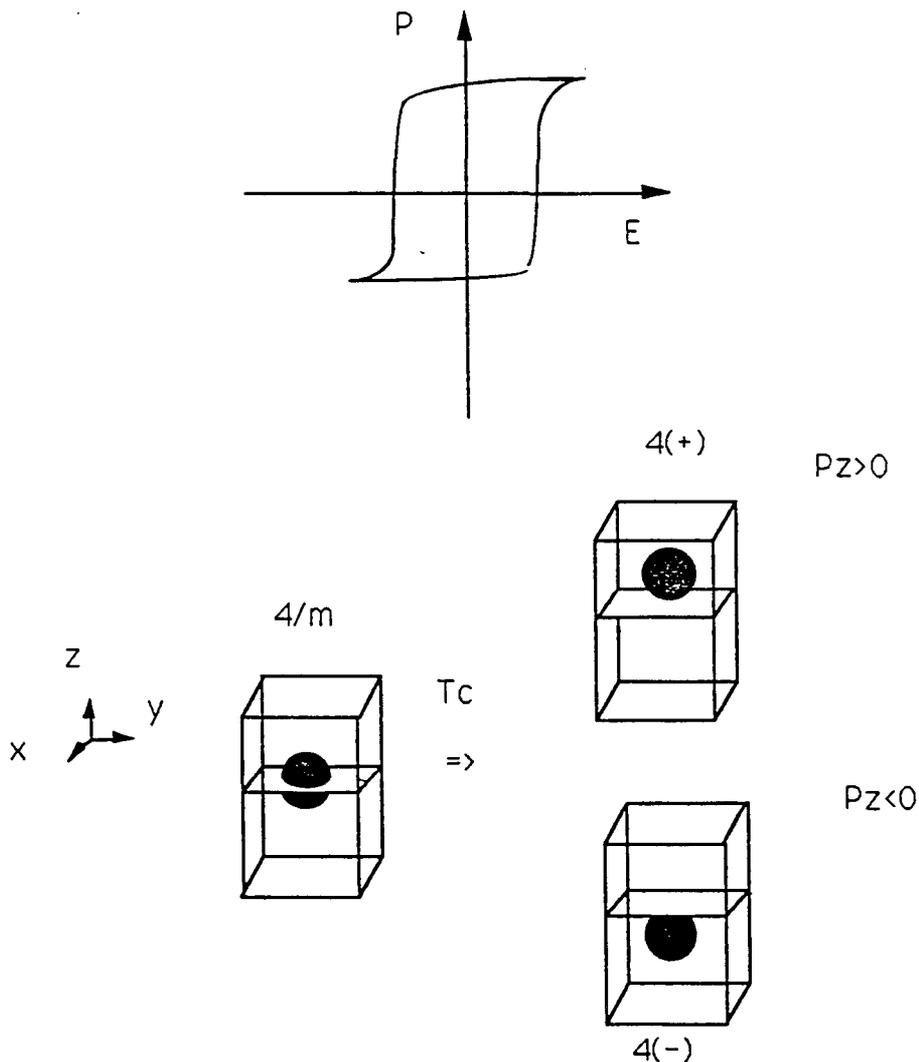


Figure 1

D2- Ferroélasticité.

Le concept de ferroélasticité a été introduit par Aizu¹⁰. On peut considérer la ferroélasticité comme l'analogie mécanique de la ferroélectricité. Une transition ferroélastique est définie par le fait qu'une partie ou la totalité des états d'orientation peuvent être distingués au moyen d'une propriété macroscopique représentée par un tenseur symétrique de rang deux (la déformation spontanée). A l'image de la ferroélectricité, les différents états ferroélastiques (figure 2) qui sont définis par rapport à un état non ferroélastique appelé prototype ou paraélastique, sont énergétiquement équivalents et tels qu'une contrainte mécanique permette le passage d'un état stable à un autre.

La déformation spontanée étant décrite par un tenseur symétrique de rang deux, les classes de symétrie décrivant une phase ferroélastique sont centro-symétriques (classes de Laue).

Un exemple qui illustre la forme des tenseurs de déformation spontanée associés aux changements de systèmes cristallins quadratique-orthorhombique, quadratique-monoclinique, quadratique-triclinique, est donné ci-dessous.

Tableau 5 :

Quad 1 → Ortho.(S). (2) $\begin{bmatrix} 0 & e_{12} & 0 \\ & 0 & 0 \\ & & 0 \end{bmatrix}$	Quad 1 → Ortho.(P). (2) $\begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ & -\lambda & 0 \\ & & 0 \end{bmatrix}$	Quad 1 → Mono.(P). (4) $\begin{bmatrix} \lambda & e_{12} & 0 \\ & -\lambda & 0 \\ & & 0 \end{bmatrix}$
Quad 2 → Mono. (2) $\begin{bmatrix} \lambda & e_{12} & 0 \\ & -\lambda & 0 \\ & & 0 \end{bmatrix}$	Quad 1 → Mono.(S). (4) $\begin{bmatrix} \lambda & 0 & e_{13} \\ & -\lambda & 0 \\ & & 0 \end{bmatrix}$	Quad 1 → Tricl. (8) $\begin{bmatrix} \lambda & e_{12} & e_{13} \\ & -\lambda & e_{23} \\ & & 0 \end{bmatrix}$

Quad 1 : $4/mmm + 4mm + 422 + \bar{4}2m$.

Quad 2 : $\bar{4} + 4 + 4/m$.

Ortho(S) : axe d'ordre 2 ou miroir à 45° des axes quadratiques.

Ortho(P) : axe d'ordre 2 ou miroir parallèle aux axes quadratiques.

Mono(S) : axe 2 perpendiculaire à l'axe d'ordre 4.

Mono(P) : axe 2 parallèle à l'axe d'ordre 4.

(n) nombre d'états ferroélastiques équivalents.

$$\lambda = 1/2(e_{11} - e_{22})$$

Parallèlement à la situation décrite pour la ferroélectricité, les matériaux ferroélastiques présentent un cycle d'hystérésis (déformation-contrainte). Nous présentons plus loin un schéma qui à défaut d'être simpliste n'en n'est pas moins explicite.

Illustration simplifiée de la ferroélasticité : $m3m \rightarrow 4/mmm$.

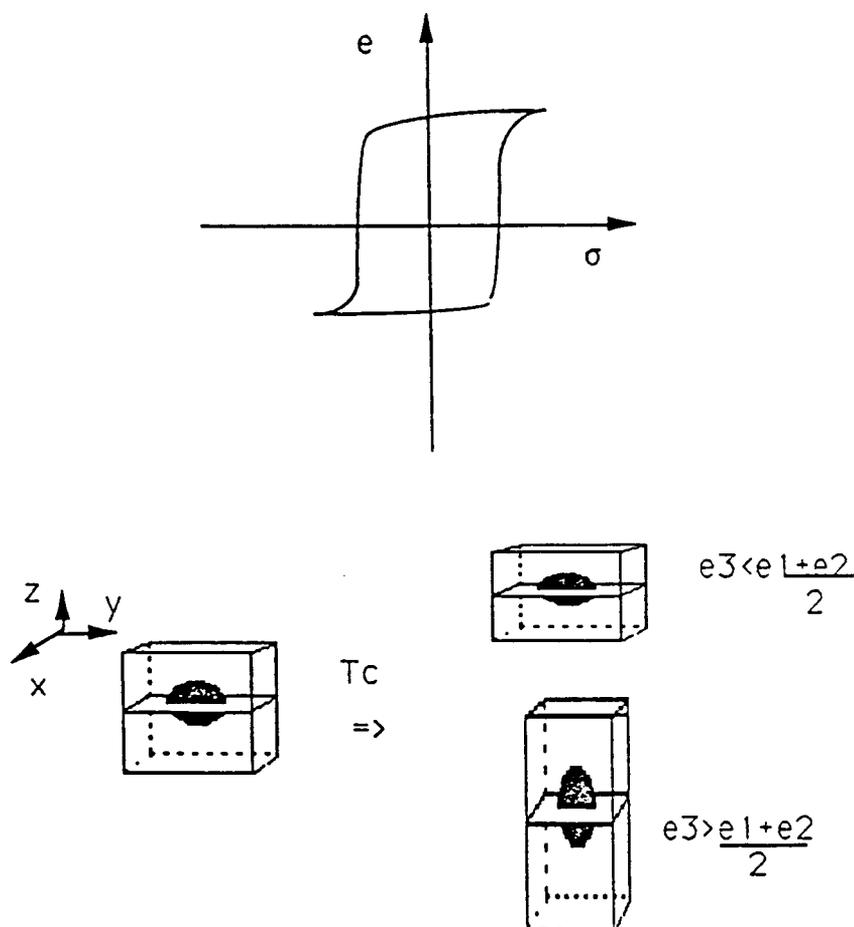


Figure 2

D3-Transitions simultanément ferroélectriques-ferroélastiques.

L'objet de cette thèse est l'étude des transitions dans des matériaux qui possèdent à la fois un caractère ferroélectrique et ferroélastique .

L'existence d'une transition ferroélectrique et ferroélastique nécessite qu'il y ait couplage entre l'apparition de la polarisation spontanée (P_S) et celle de la déformation spontanée (e_S), les deux grandeurs spontanées apparaissent à la même transition.

D3(a)-Considération de symétrie.

D'un point de vue purement théorique, si nous confondons en un système, les systèmes trigonal et hexagonal, une transition sera compatible avec l'apparition de la ferroélectricité et de la ferroélasticité, si cette transition mène d'une phase cristalline quelconque vers une phase polaire d'un système cristallin différent (la matrice des

constantes élastiques ne dépend que du système cristallin considéré). La phase prototype est commune à la phase de basse symétrie ferroélectrique-ferroélastique.

En ne considérant que la symétrie ponctuelle(*) des phases para-ferro, nous pouvons donner la liste des changements de symétrie compatibles avec l'apparition simultanée de la ferroélectricité et de la ferroélasticité.

Tableau 6

Cubique	Trigonal
$m\bar{3}m$ → $4mm, 4$	$\bar{3}m$ → $2, m$
→ $3m, 3$	→ 1
→ $m(x,xy)m(y,xy)2z, 2xyzmzy$	$3m$ → m
→ $m(z,xy), 2(z,xy)$	→ 1
→ 1	32 → 2
432 → 4	→ 1
→ 3	$\bar{3}$ → 1
→ $2(z,xy)$	3 → 1
→ 1	
$\bar{4}3m$ → $3m, 3$	Quadratique
→ $mm2$	$4/mmm$ → $2(x,xy)m(y,xy)mz, m(x,xy)m(y,xy)2z$
→ $2, m$	→ $2(x,xy,z), m(x,xy,z)$
→ 1	→ 1
$m\bar{3}$ → 3	$\bar{4}2m$ → $mm2$
→ $mm2$	→ $2(x,z), m$
→ $2, m$	→ 1
→ 1	$4mm$ → $m(x,xy)$
23 → 3	→ 1
→ 2	422 → $2(x,xy,z)$
→ 1	$4/m$ → $2, m$
	→ 1
Hexagonal	$\bar{4}$ → 2
$6/mmm$ → $2xymyz, mx2ymz, mxmy2z$	→ 1
→ $m(z,x,y), 2(z,x,y)$	4 → 1
→ 1	Orthorhombique
$\bar{6}m2$ → $mx2ymz$	mmm → $2(x,y,z), m(x,y,z)$
→ $m(z,x), 2$	→ 1
→ 1	$mm2$ → $m(x,y)$
622 → 2	→ 1
→ 1	222 → $2(x,y,z)$
$6mm$ → $m(x,y)$	→ 1
→ 1	Monoclinique
$6/m$ → $2, m$	$2/m$ → 1
→ 1	m → 1
6 → 2	2 → 1
→ 1	
$\bar{6}$ → m	
→ 1	

* Le système de coordonnées se rapporte à un groupe ponctuel de la phase de haute symétrie

D3(b)-Caractère complet ou partiel d'une transition ferroélectrique et ferroélastique

Un état ferroïque est dit complet si une contrainte extérieure est en mesure de lever entièrement la dégénérescence des différents états d'orientation du paramètre d'ordre, alors

que dans un état ferroïque partiel (figure 3) la contrainte extérieure ne peut lever que partiellement cette dégénérescence. De façon plus générale, un état ferroïque est complet si les différents domaines d'orientation de la phase fille sont associées à des valeurs distinctes de la grandeur tensorielle associée à cette classe de ferroïque.

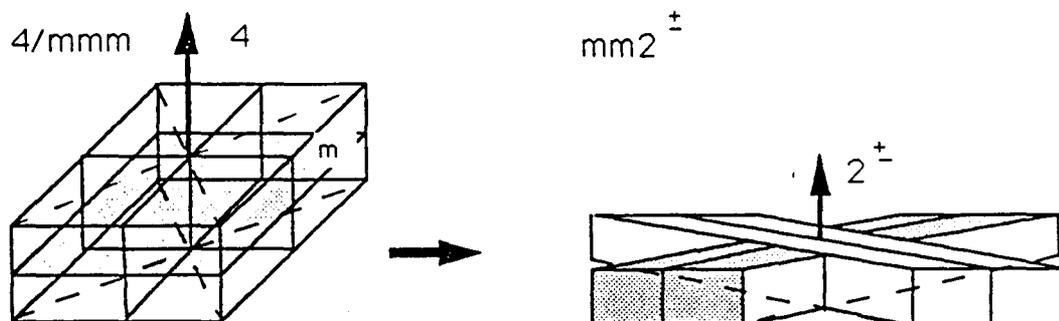


Figure 3 : un domaine de déformation $mm2$ comprend deux domaines de polarisation.

La différence entre les caractères complet ou partiel d'un état ferroïque, qui a été souligné par Aizu¹¹, ne doit pas être confondue avec la différence mentionnée ci-dessus entre les caractères propre ou impropre d'une transition. En effet, s'il est évident qu'un ferroïque propre est également complet, un ferroïque impropre peut être complet ou partiel. Le caractère complet ou partiel se reflète dans la nature des termes de couplages entrant dans le potentiel associé à la transition. Ainsi dans le phosphate dihydrogéné de potassium (KDP), qui subit une transition ferroélectrique-ferroélastique propre ($D_{2d}^{12} \leftrightarrow T_c = -150^\circ C \leftrightarrow C_{2v}^{19}$), il existe un couplage total des états ferroélectriques et ferroélastiques : toute transformation de l'état ferroélectrique s'accompagne d'un changement d'état ferroélastique et réciproquement. Par contre, le molybdate de gadolinium (GMO) qui présente également un couplage complet des états ferroélectriques-ferroélastiques se révèle être une transition ferroélectrique-ferroélastique impropre ($D_{2d}^3 \leftrightarrow T_c = 159^\circ C \leftrightarrow C_{2v}^8$).

D3(c)-Grandeurs macroscopiques susceptibles de se coupler au paramètre d'ordre.

Considérons le cas général d'une transition ferroélectrique-ferroélastique, et supposons que cette transition ait un caractère impropre par rapport à la ferroélectricité et à la ferroélasticité. L'énergie libre de Landau associée à la transition contient, comme déjà montré plus haut, trois types d'invariants, nous avons:

$$F(\eta, P_i, e_{ij}, T, P) = F_0(T, P) + F_1(\eta) + F_2(\eta, P_i, e_{ij}) + F_3(P_i, e_{ij})$$

où :

- $F_1(\eta)$ contient les invariants du paramètre d'ordre. Sa minimisation conduit aux divers états stables des phases filles.
- $F_2(\eta, P_i, e_{ij})$ et $F_3(P_i, e_{ij})$ traduisent respectivement le couplage entre le paramètre d'ordre et les grandeurs spontanées, et le couplage entre grandeurs spontanées.

La partie du potentiel F2 reflète le caractère propre ou impropre de la transition, il nous donne via l'indice de faiblesse, l'allure des anomalies relatives aux grandeurs spontanées au voisinage de la transition.

F3 est la partie du potentiel de Landau qui est associée au caractère complet ou partiel du couplage entre les propriétés élastiques et électriques du matériau et contient les informations nécessaires à la compréhension du comportement piezoélectrique du matériau. Le calcul systématique des invariants associés aux différentes transitions ferroélectriques-ferroélastiques sera discuté au début du chapitre II. Concluons ce premier chapitre, en illustrant les considérations précédentes par deux exemples classiques.

D3(d)-EXEMPLES.

1)-Le phosphate dihydrogéné de potassium KH_2PO_4 (KDP).

KDP subit vers 121 K une transition sans modification du nombre d'atomes dans la maille élémentaire entre les phases de groupes d'espace D_{2d}^{12} et C_{2v}^{19} . Comme cela est vérifié expérimentalement, KDP possède une polarisation spontanée, dans la phase orthorhombique, dirigée selon la direction de l'axe quaternaire de la phase de haute température.

La table des caractères associés aux opérations du groupe D_{2d} nous donne :

D D_{2d}	E	C_2	S_4	S_4^3	U_x	U_y	σ_{xy}	σ_{xy}
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
5	2	-2	0	0	0	0	0	0

De ces cinq représentations¹², quatre sont monodimensionnelles et une seule, notée τ_4 , induit le changement de symétrie vers une phase orthorhombique. Le paramètre d'ordre de cette transition sera donc de dimension 1 et aura les mêmes propriétés de transformation que les fonctions de bases associées à la représentation τ_4 .

D'autre part les matrices de la représentation vectorielle, associées aux opérations du groupe D_{2d} sont :

$$\begin{array}{cccccccc}
 E & C_2 & S_4 & S_4^3 & U_x & U_y & \sigma_{xy} & \sigma_{xy} \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Nous pouvons constater que le vecteur (polarisation) de composantes $(0,0,P_z)$ et la composante du tenseur de déformation e_{xy} ont les mêmes propriétés de transformation que les fonctions de bases de la représentation monodimensionnelle τ_4 . Le nombre total de domaines consécutifs à la transition D_{2d} / C_{2v} est égal à 2, le nombre de domaines ferroélectriques et ferroélastiques est également 2. Cette transition ferroélectrique-ferroélastique est donc du type propre-propre (complet-complet).

Ainsi, KDP possède deux états stables qui peuvent être caractérisés indistinctement par le sens de la polarisation ou par la valeur (positive ou négative) d'une composante du tenseur des déformations. (figure 4).

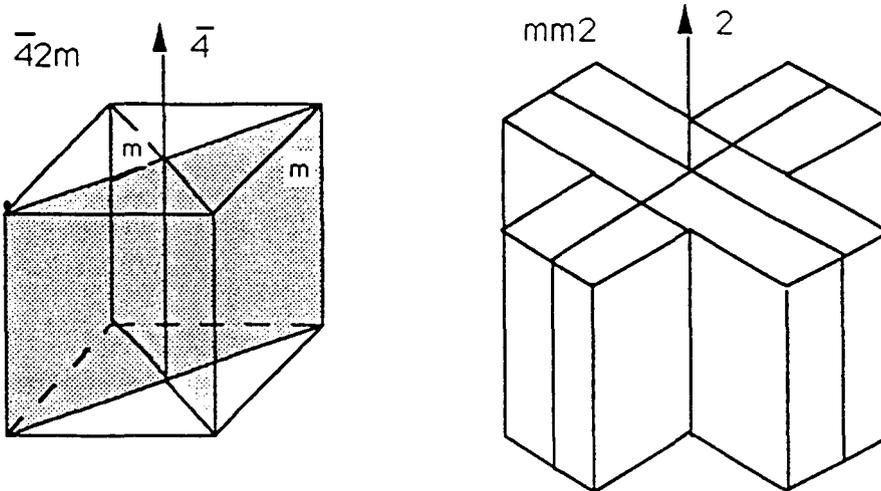


figure 4

Si l'on applique à l'un des états stables de basse température, l'un des éléments de symétrie de la phase prototype, perdus à la transition (par exemple C_4), l'élément de symétrie modifie simultanément la déformation et la polarisation spontanée. Il y a un couplage total des états ferroélectriques et ferroélastiques. Nous pouvons donc, dans un premier temps, considérer que le paramètre d'ordre de la transition est, indifféremment, la polarisation spontanée P_z , ou la déformation spontanée e_{xy} .

Il nous reste maintenant à élaborer les différents termes qui constituent le potentiel associé à cette transition. Ce potentiel se réduit ici à 2 termes : l'un composé des invariants du paramètre d'ordre (P_z ou e_{xy}), l'autre, d'invariants couplés du type $P_z \cdot e_{xy}$ ou $e_{xy} \cdot P_z$.

Si nous nous contentons de développer l'énergie du potentiel associé au paramètre d'ordre jusqu'au quatrième degré, et de ne retenir que les termes de plus bas degré pour la partie du potentiel associé aux termes de couplage, les différents invariants sont : P_z^2 , P_z^4 , $(e_{xy})^2$, $(e_{xy})^4$, $P_z \cdot e_{xy}$. Les simples considérations de symétrie ne permettent pas de trancher entre les expressions suivantes du potentiel associé à la transition :

$$F_1 = \alpha/2 (P_z)^2 + \beta/4 (P_z)^4 + 1/2 C_{66}(e_6)^2 + a_{36}P_z \cdot e_6$$

$$F_2 = \alpha'/2 (e_6)^2 + \beta/4 (e_6)^4 + 1/(2 \chi_{33}) (P_z)^2 + a_{36}P_z \cdot e_6$$

$$\text{avec } \alpha = a(T-T_c), \alpha' = a'(T-T_c)$$

et où C_{66} est la constante élastique à polarisation constante,
 χ_{33} la susceptibilité diélectrique à déformation constante,
 et a_{36} le module piézoélectrique.

Au chapitre III, nous verrons comment les données expérimentales permettent de trancher en faveur de l'un ou l'autre des deux potentiels F_1 et F_2 .

2)- Le titanate de Baryum BaTiO₃

Le titanate de Baryum de structure pérovskite est cubique (O_h^1) au dessus de 120°, de 120°C à 5°C il est stabilisé dans une phase quadratique (C_{4v}^1), de 5°C à -90°C il présente une phase orthorhombique (C_{2v}^4), enfin au dessous de -90°C ce composé a une symétrie trigonale (C_{3v}^5). Ces trois transitions de phases se font sans multiplication du nombre d'atomes dans la maille élémentaire, la transition située à 5°C est du premier ordre tandis que le caractère discontinu des transitions à -90°C et à 120°C est moins prononcé. Certains auteurs¹³ ont d'ailleurs observé que la transition $O_h^1 \leftrightarrow C_{4v}^1$ devenait continue sous pression.

Nous présentons plus loin la table des caractères des différentes représentations irréductibles du groupe Oh

La table des caractères des différentes représentations irréductibles du groupe Oh nous donne :

Oh	E	4C ₃	4C ₃ ²	3U	3C ₄	3C ₄ ³	6Ud	I	4S ₆	4S ₆ ⁵	3σ	3S ₄	3S ₄ ³	6σd
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
3	2	-1	-1	2	0	0	0	2	-1	-1	2	0	0	0
4	3	0	0	-1	-1	-1	1	3	0	0	-1	-1	-1	1
5	3	0	0	-1	1	1	-1	3	0	0	-1	1	1	-1
6	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
7	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
8	2	-1	-1	2	0	0	0	-2	1	1	-2	0	0	0
9	3	0	0	-1	-1	-1	1	-3	0	0	1	1	1	-1
10	3	0	0	-1	1	1	-1	-3	0	0	1	-1	-1	1

De ces dix représentations irréductibles, la seule capable d'induire les symétries 4mm, 2mm et 3m est la représentation tridimensionnelle notée τ_{10} . Soient (η_1, η_2, η_3) des fonctions de bases quelconques associées à cette représentation. Alors $(0, 0, \eta_3)$ induit la transition vers 4mm, $(\eta_1, \eta_2, 0)$ avec $\eta_1 = \eta_2$ induit la transition vers 2mm, (η_1, η_2, η_3) avec $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3$ induit la transition vers 3m.

Nous allons montrer qu'à la différence de l'exemple précédent la polarisation spontanée associée aux transitions est capable de décrire tous les états d'orientation possible et que ce n'est pas le cas pour la déformation spontanée.

Les matrices, de la représentation vectorielle, associées aux opérations du groupe Oh sont :

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 h1 & h2 & h3 & h4 & h5 & h6 & h7 & h8 & h9 & h10 & h11 & h12 \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 h13 & h14 & h15 & h16 & h17 & h18 & h19 & h20 & h21 & h22 & h23 & h24 \\
 \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 h25 & h26 & h27 & h28 & h29 & h30 & h31 & h32 & h33 & h34 & h35 & h36 \\
 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 h37 & h38 & h39 & h40 & h41 & h42 & h43 & h44 & h45 & h46 & h47 & h48 \\
 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

où les h_i ($i=1,48$) se réfèrent à la notation introduite par Kovalev.

La représentation vectorielle et τ_{10} sont identiques. Les vecteurs de bases $(0,0,P_z)$, $(P_x,P_y,0)$ avec $P_x = P_y$, et (P_x,P_y,P_z) avec $P_x = P_y = P_z$ pourront donc induire respectivement les changements de symétrie: $m3m \rightarrow 4mm$, $m3m \rightarrow 2mm$, $m3m \rightarrow 3m$. Ces trois transitions sont du type ferroélectrique propre (donc complet), par contre les déformations associées $(e_1=e_2=-2e_3)$, $(e_6,e_1=e_2=-2e_3)$, $(e_4=e_5=e_6)$ obéissent à des transformations en accord avec les fonctions de bases des représentations τ_3 et τ_4 et ne permettent de distinguer que la moitié des domaines. Nous dirons que les trois transitions du titanate de Baryum sont du type ferroélectrique propre(complet)-ferroélastique impropre(partiel).

Une illustration de ces résultats théoriques pour la transition cubique-quadratique est donnée sur la figure 5 suivante.

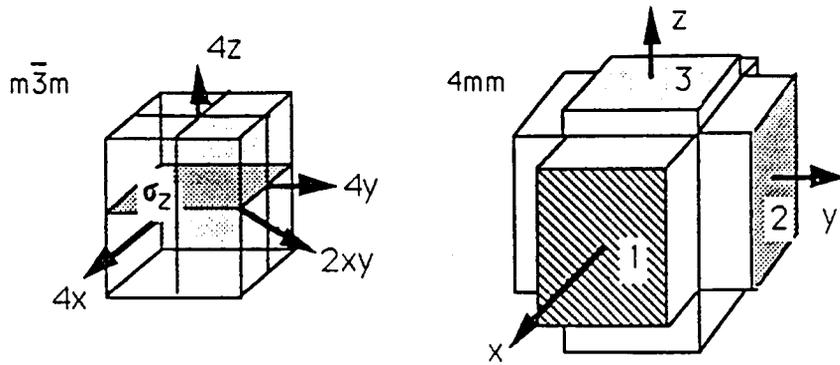


figure 5

Sous sa forme quadratique, le cristal est ferroélectrique-ferroélastique avec six états possibles de polarisation $(\pm P_x, 0, 0)$, $(0, \pm P_y, 0)$, $(0, 0, \pm P_z)$ et respectivement trois états différents de déformation $(e_2=e_3=-2e_1)$, $(e_3=e_1=-2e_2)$, $(e_1=e_2=-2e_3)$.

Parmi les opérations de $m\bar{3}m$ qui disparaissent à la transition, certaines modifient l'état de déformation et de polarisation, C_{4z} transforme l'état $(+P_x, 0, 0) / (e_2=e_3=-2e_1)$ en $(0, +P_y, 0) / (e_3=e_1=-2e_2)$, d'autres l'état de polarisation seul, l'inversion perdue à la transition transforme, par exemple, l'état $(+P_x, 0, 0) / (e_2=e_3=-2e_1)$ en $(-P_x, 0, 0) / (e_2=e_3=-2e_1)$.

Les états ferroélectriques et ferroélastiques sont donc partiellement couplés. Les trois transitions du titanate de Baryum peuvent être décrites par un paramètre d'ordre primaire (la polarisation) et un paramètre secondaire (la déformation). L'élaboration du potentiel thermodynamique et des invariants se fera sur la base d'un paramètre d'ordre à trois composantes (P_x, P_y, P_z) .

Si nous nous contentons d'effectuer le développement du potentiel en fonction du paramètre d'ordre primaire jusqu'à l'ordre 4, nous obtenons:

$$F = \alpha/2 (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \beta_1/4 (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \beta_2/2 (P_x^2 \cdot P_y^2 + P_y^2 \cdot P_z^2 + P_z^2 \cdot P_x^2)$$

Minimisation de F : Les extremas de F nous donnent 4 types de solutions :

- 1) $P_x = P_y = P_z = 0$
- 2) $P_x \neq 0, P_y = 0, P_z = 0$ avec $P_x^2 = -\alpha/\beta_1$
 ou $P_y \neq 0, P_z = 0, P_x = 0$ avec $P_y^2 = -\alpha/\beta_1$
 ou $P_z \neq 0, P_x = 0, P_y = 0$ avec $P_z^2 = -\alpha/\beta_1$
- 3) $P_x \neq 0, P_y \neq 0, P_z = 0$ avec $P_x^2 = P_y^2 = -\alpha/(\beta_1 + \beta_2)$
 ou $P_y \neq 0, P_z \neq 0, P_x = 0$ avec $P_y^2 = P_z^2 = -\alpha/(\beta_1 + \beta_2)$
 ou $P_z \neq 0, P_x \neq 0, P_y = 0$ avec $P_z^2 = P_x^2 = -\alpha/(\beta_1 + \beta_2)$

$$4) \quad P_x \neq 0, P_y \neq 0, P_z \neq 0 \text{ avec } P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 = -\alpha/(\beta_1 + 2\beta_2)$$

La solution 1) correspond bien évidemment à la phase paraélectrique-paraélastique de haute température. Les solutions 2), 3), 4), correspondent aux différentes phases ferroélectriques-ferroélastiques de basse température et respectivement aux phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique.

La discussion des stabilités des différentes phases obtenues à partir de la minimisation du potentiel sera développée au chapitre III.

REFERENCES.

1. L.D. Landau & E.M. Lifshitz, *Physique Statistique*, Tome V Chap.14 p514 518,524 (Editions Mir, Moscou,1967).
2. S. Alexander, *Solid State Commun* 14, 1069 (1974).
3. A.L. Korzhnevskii & B.N.Shalaev, *Sov. Phys. Solid. State* 21, 1311 (1979).
4. S. Alexander & D.J. Amit, *J. Phys* A8, 1988 (1975).
5. M. Hosoya, *J. Phys. Soc. Japan* 42 399 (1977).
6. P. Ehrenfest, Comm. Leiden, suppl.756 (1933)
proc.Amsterdam Acad. 36, 153 (1933)
7. L.D Landau & E.M. Lifshitz, *Physique Statistique*, Tome V Chap. 14 p513 (Editions Mir, Moscou, 1967).
8. K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan* , vol. 33 (1972) 629.
9. J.C. Toledano & P. Toledano, *The Landau Theory of Phases Transitions*, World Scientific.
10. K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan* , vol. 27 n°2 (1969).
11. K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan* , vol. 27 (1969) p.387.
12. J. Zak, A. Cacher, M. Glück & Y. Gur, *The irreducible representation and space groups*, W.A. Benjamin Inc (N.Y 1969).
13. R. Clarke & L. Benguigui, *J.Phys.C : Solid State Phys* vol.10 (1977).p.1963.
14. O.V. Kovalev, *The irreducible representation of space groups* (Gordon & Breach N.Y. 1965).

SOMMAIRE
CHAPITRE II

RESULTATS THEORIQUES SUR LES
PROPRIETES DE SYMETRIE DES TRANSITIONS
FERROELASTIQUES-FERROELECTRIQUES

A- CHANGEMENT DE SYMETRIE PONCTUELLE.....	23
A1- CHANGEMENT DE GROUPES PONCTUELS : GRANDEURS SPONTANEEES ET TERMES DE COUPLAGE.....	23
TABLE I TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INDUITES PAR LES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DES GROUPES PONCTUELS.....	24
A2- ANALYSE DES RESULTATS DE LA TABLE I.....	28
B- CHANGEMENT DE SYMETRIE SPATIALE.....	30
B1- APPLICATION DE LA THEORIE DE LANDAU AUX TRANSITIONS SIMULTANEMENT FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES.....	31
B1(a)- Représentations actives.....	31
TABLE II TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INDUITES PAR LES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES ACTIVES.....	32
TABLE II BIS DEVELOPPEMENT DU PARAMETRE D'ORDRE.....	40
B1(b)- Transitions associées à des représentations ne vérifiant pas le critère de Landau.....	44
TABLE III TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INDUITES PAR UNE REPRESENTATION IRREDUCTIVE QUI NE VERIFIE PAS LE CRITERE DE LANDAU.....	45
B1(c)- Transitions associées à des représentations ne vérifiant pas le critère de Lifschitz.....	48
TABLE IV TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INDUITES PAR UNE REPRESENTATION IRREDUCTIBLE NE VERIFIANT PAS LE CRITERE DE LIFSCHITZ.....	49
B1(d)- Transitions associées à des représentations ne vérifiant ni le critère de Landau, ni le critère de Lifschitz.....	61

TABLE V TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INACTIVES POUR LES CRITERES DE LANDAU ET DE LIFSCHITZ.....	61
--	----

B2- DISCUSSION DES RESULTATS DES TABLEAUX III,IV,V.....	62
---	----

B2(a)- Les représentations actives.....	62
---	----

B2(b)- Les représentations ne vérifiant pas le critère de Landau.....	62
--	----

B2(c)- Les représentations ne vérifiant pas le critère de Lifschitz.....	63
---	----

B2(d)- Les représentations ne vérifiant ni le critère de Landau, ni le critère de Lifschitz.....	64
---	----

REFERENCES.....	65
-----------------	----

CHAPITRE II

RESULTATS THEORIQUES SUR LES PROPRIETES DE SYMETRIE DES TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats théoriques qui découlent de l'analyse de la symétrie des transitions ferroélectriques-ferroélastiques. Différents tableaux permettent d'avoir une vision globale des changements de groupes ponctuels, spatiaux, des énergies libres et des termes de couplage associés à cette classe de transitions.

A - CHANGEMENTS DE SYMETRIE PONCTUELLE FERROELECTRIQUE-FERROELASTIQUE

A1 - Groupes ponctuels: grandeurs spontanées et termes de couplages

Rappelons qu'une transition ferroélectrique-ferroélastique est permise si l'abaissement de symétrie se produit en partant d'une phase non polaire (paraélectrique paraélastique) vers une phase polaire (ferroélectrique) ferroélastique ou entre deux phases polaires de systèmes cristallins différents, pourvu qu'il apparaisse de nouvelles composantes de la polarisation spontanée dans la phase de basse symétrie. Les différents changements de symétrie ponctuelle ferroélectrique-ferroélastique induits par une représentation irréductible sont présentés dans la colonne (a) de la table I. Dans la colonne (b) figurent les composantes spontanées des polarisations et déformations correspondantes. Ces termes ainsi que la forme générale des couplages avaient déjà été établis par Janovec et al¹. Nous avons toutefois explicitement calculé les termes de couplage de plus bas degré associés à chaque changement de symétrie induit par une représentation irréductible et compatible avec une transition ferroélectrique-ferroélastique (colonne (c)).

Cette table permet de faire apparaître trois catégories de transitions ferroélectriques-ferroélastiques :

1) Une première catégorie pour laquelle il existe un couplage linéaire entre les composantes de la polarisation et de la déformation spontanées et qui correspond donc, aux transitions ferroélectriques-ferroélastiques complètes et propres (par rapport à la ferroélectricité ou à la ferroélasticité).

2) La deuxième catégorie contient également des transitions ferroélectriques complètes, ferroélastiques complètes mais qui possèdent un caractère impropre par rapport à une ou aux deux propriétés. Lorsqu'un seul type de composantes est impropre, le terme de couplage correspondant est linéaire par rapport aux composantes impropres,

est quadratique ou cubique par rapport aux composantes propres. Soulignons qu'un couplage quadratique-quadratique intervient pour les changements de symétrie :

$$\sqrt{43}m \rightarrow mxy \text{ et } \sqrt{4}3m \rightarrow 1 \text{ (du type impropre par rapport à } P_{is} \text{ et à } e_{ijs} \text{)}.$$

3) La dernière catégorie est constituée des changements de symétrie associés à au moins un caractère partiel et donc également à au moins un caractère impropre pour la phase de basse symétrie. Les termes de couplage sont du même type que ceux des changements de symétrie associés aux caractères complet-complet, propre-impropre ou impropre-impropre.

Notons que la table I inclut les changements de symétrie induits par des représentations irréductibles ne vérifiant pas les critères de Landau(*) - Lifschitz(*), ainsi que les changements correspondant à des solutions instables (+) du potentiel de Landau. Ces différents changements de symétrie peuvent être associés à des transitions du premier ordre ou à des transitions menant à des phases incommensurables.

Précisons encore que nous n'avons pas considéré les changements de symétrie induits par des représentations réductibles des groupes ponctuels. Bien que l'interprétation des données expérimentales (voir chapitre III) nécessite parfois de connaître le changement de symétrie associé à plusieurs paramètres d'ordre distincts et couplés, il n'est pas possible de faire une étude systématique de cette situation compte tenu des possibilités infinies de combinaisons. Pour les mêmes raisons, nous n'avons pas non plus considéré le cas des représentations irréductibles associées à un point intérieur à la zone de Brillouin.

TABLE I

TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INDUITES PAR LES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DES GROUPES PONCTUELS.

(a) Changement de symétrie ponctuelle.

(b) Composantes spontanées des tenseurs macroscopiques.

(c) Termes de couplage associés aux transitions ferroélectriques-ferroélastiques.

α) Ferroélectrique complet - ferroélastique complet (propre-propre)

(a)		(b)	(c)	
2	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5) (\tau_2)$	$P_x x_4, P_x x_5, P_y x_4, P_y x_5$
m	→	1	$(P_z, x_4, x_5) (\tau_2)$	$P_z x_4, P_z x_5$
222	→	2_x	$(P_x, x_4) (\tau_2)$	$P_x x_4$
222	→	2_y	$(P_y, x_5) (\tau_3)$	$P_y x_5$
222	→	2_z	$(P_z, x_6) (\tau_4)$	$P_z x_6$
mm2	→	m_x	$(P_y, x_4) (\tau_2)$	$P_y x_4$

mm2	→	m_y	$(P_x, x_5)(\tau_4)$	$P_x x_5$
4	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5)(\tau_3 + \tau_4)^*$	$P_x x_5 + P_y x_4$
$\bar{4}$	→	2	$(P_z, x_6, x_1 = -x_2)(\tau_2)$	$P_z x_6, P_z(x_1 - x_2)$
$\bar{4}$	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5)(\tau_3 + \tau_4)$	$P_x x_5 + P_y x_4$
422	→	2_x	$(P_x, x_4)(\tau_5)^*$	$P_x x_4$
422	→	2_{xy}	$(P_x = P_y, x_4 = -x_5)(\tau_5)^*$	$P_x x_4 - P_y x_5$
422	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5)(\tau_5)^{**}$	$P_x x_4 + P_y x_5$
4mm	→	m_x	$(P_y, x_4)(\tau_5)$	$P_y x_4$
4mm	→	m_{xy}	$(P_x = P_y, x_4 = -x_5)(\tau_5)$	$P_x x_5 + P_y x_4$
4mm	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5)(\tau_5)^+$	$P_x x_5 + P_y x_4$
$\bar{4}2m$	→	mm2	$(P_z, x_6)(\tau_4)$	$P_z x_6$
$\bar{4}2m$	→	m_{xy}	$(P_x = P_y, x_4 = -x_5)(\tau_5)$	$P_x x_4 + P_y x_5$
$\bar{4}2m$	→	2_x	$(P_x, x_4)(\tau_5)$	$P_x x_4$
$\bar{4}2m$	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5)(\tau_5)^+$	$P_x x_4 + P_y x_5$
3	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5, x_6, x_1 = -x_2)(\tau_2 + \tau_3)^{**}$	$P_x x_5 + P_y x_4, P_x x_4 - P_y x_5$ $P_x(x_1 - x_2) - 2P_y x_6,$ $P_y(x_1 - x_2) + 2P_x x_6$
32	→	2_x	$(P_x, x_4, x_1 = -x_2)(\tau_3)^{**}$	$P_x x_4, P_x(x_1 - x_2)$
32	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5, x_6, x_1 = -x_2)(\tau_3)^{**}$	$P_x(x_1 - x_2) - 2P_y x_6,$ $P_x x_4 - P_y x_5$
3m	→	m_x	$(P_y, x_4, x_1 = -x_2)(\tau_3)^\circ$	$P_y x_4, P_y(x_1 - x_2)$
3m	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5, x_6, x_1 = -x_2)(\tau_3)^\circ$	$P_y(x_1 - x_2) + 2P_x x_6,$ $P_x x_5 + P_y x_4$
6	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5)(\tau_5 + \tau_6)^*$	$P_x x_5 + P_y x_4$
$\bar{6}$	→	m	$(P_x, P_y, x_6, x_1 = -x_2)(\tau_2 + \tau_3)^\circ$	$P_y(x_1 - x_2) + 2P_x x_6$
622	→	2_x	$(P_x, x_4)(\tau_5)^*$	$P_x x_4$
622	→	2_y	$(P_y, x_5)(\tau_5)^*$	$P_y x_5$
622	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5)(\tau_5)^*$	$P_x x_4 - P_y x_5$
6mm	→	m_x	$(P_y, x_4)(\tau_5)$	$P_y x_4$

6mm	→	m_y	$(P_x, x_5)(\tau_5)$	$P_x x_5$
6mm	→	1	$(P_x, P_y, x_4, x_5)(\tau_5)^+$	$P_x x_5 + P_y x_4$
$\bar{6}m2$	→	$mm2_y$	$(P_y, x_1 - x_2)(\tau_3)^\circ$	$P_y(x_1 - x_2)$
$\bar{6}m2$	→	m_z	$(P_x, P_y, x_6, x_1 - x_2)(\tau_3)^\circ$	$P_y(x_1 - x_2) + 2P_x x_6$
23	→	3_{xyz}	$(P_x = P_y = P_z, x_4 = x_5 = x_6)(\tau_4)^{**}$	$P_x x_4 + P_y x_5 + P_z x_6$
23	→	2_z	$(P_z, x_6)(\tau_4)^{**}$	$P_z x_6$
23	→	1	$(P_x, P_y, P_z, x_4, x_5, x_6)(\tau_4)^{***+}$	$P_x x_4 + P_y x_5 + P_z x_6$
$\bar{4}3m$	→	$mm2_z$	$(P_z, x_6)(\tau_4)^\circ$	$P_z x_6$
$\bar{4}3m$	→	$3_{xyz}m$	$(P_x = P_y = P_z, x_4 = x_5 = x_6)(\tau_4)^\circ$	$P_x x_4 + P_y x_5 + P_z x_6$
$\bar{4}3m$	→	m_{xy}	$(P_x = -P_y, P_z, x_6, x_4 = -x_5)(\tau_4)^\circ +$	$P_x x_4 + P_y x_5 + P_z x_6$
$\bar{4}3m$	→	1	$(P_x, P_y, P_z, x_4, x_5, x_6)(\tau_4)^\circ +$	$P_x x_4 + P_y x_5 + P_z x_6$

β) Ferroélectrique-ferroélastique complet-partiel (propre-impropre)

(a)

(b)

(c)

4/m	→	m	$(P_x, P_y)(\tau_7 + \tau_8)$	$(P_x^2 - P_y^2)x_6, (P_x^2 - P_y^2)(x_1 - x_2)$
4/mmm	→	m_z	$(P_x, P_y)(\tau_{10})^+$	$(P_x^2 - P_y^2)x_6, (P_x^2 - P_y^2)(x_1 - x_2)$
4/mmm	→	$mm2_{xy}$	$(P_x, P_y)(\tau_{10})$	$(P_x^2 - P_y^2)x_6$
	→	$mm2_x$	$P_x(\tau_{10})$	$P_x^2(x_1 - x_2)$
$\bar{3}$	→	1	$(P_x, P_y)(\tau_5 + \tau_6)$	$\{d\}_i, \{e\}_i$
$\bar{3}m$	→	1	$(P_x, P_y)(\tau_6)^+$	$\{d\}, \{e\}$
$\bar{3}m$	→	2_x	$P_x(\tau_6)$	$(P_x^2)x_4, (P_x^2)(x_1 - x_2)$
	→	m_x	$P_y(\tau_6)$	$(P_y^2)x_4, (P_y^2)(x_1 - x_2)$
622	→	2_z	$(x_6, x_1 - x_2)(\tau_6)^{* \circ}$	$P_z((x_1 - x_2)^3 - 12x_6^2(x_1 - x_2))$
6/m	→	m	$(P_x, P_y)(\tau_5 + \tau_6)$	$(P_x^2 - P_y^2)x_6, (P_x^2 - P_y^2)(x_1 - x_2)$
6/m	→	2	rien($\tau_9 + \tau_{10}$)	$P_z^2(4x_6^2 + (x_1 - x_2)^2)$
$\bar{6}m2$	→	2_y	$x_5(\tau_6)$	$P_y x_5^2$
6/mmm	→	m_z	$(P_x, P_y)(\tau_{11})^+$	$\{e\}$
6/mmm	→	$mm2_x$	$P_x(\tau_{11})$	$(P_x^2)(x_1 - x_2)$
6/mmm	→	$mm2_y$	$P_y(\tau_{11})$	$(P_y^2)(x_1 - x_2)$
6/mmm	→	$mm2_z$	rien(τ_{12})	$P_z^2(x_1 - x_2)^2$

6/mmm	→	2_z	rien(τ_{12})	$P_z^2((x_1-x_2)^2 + (4x_6)^2)$
$m\bar{3}$	→	1	$(P_x, P_y, P_z)(\tau_8)^+$	{f}, {g}ii, {h}ii
$m\bar{3}$	→	m_z	$(P_x, P_y)(\tau_8)^+$	$x_3 = -1/4(x_1+x_2), P_x P_y x_6$ $(2P_x^2 - P_y^2)(x_1-x_2) - P_y^2(2x_3-x_1-x_2)$ ii $(2P_x^2 - P_y^2)(2x_3-x_1-x_2) + 3P_y^2(x_1-x_2)$ ii
$m\bar{3}$	→	$mm2_z$	$P_z(\tau_8)$	$P_z^2(2x_3-x_1-x_2)$
	→	3_{xyz}	$(P_x=P_y=P_z)(\tau_8)$	{f}, $(x_4=x_5=x_6)$
432	→	3_{xyz}	$(P_x=P_y=P_z)(\tau_4)^*$	{f}, $(x_4=x_5=x_6)$
	→	4_z	$P_z(\tau_4)^*$	$P_z^2(2x_3-x_1-x_2), (x_1=x_2=2x_3)$
$\bar{4}3m$	→	3_{xyz}	rien(τ_5)	{a}, $(P_x=P_y=P_z, x_4=x_5=x_6)$
$m\bar{3}m$	→	1	$(P_x, P_y, P_z)(\tau_{10})^+$	comme $m\bar{3} \rightarrow 1(\tau_8)$
	→	m_{xy}	$(P_x=-P_y, P_z)(\tau_{10})^+$	comme 432 $\rightarrow 2_{xy}(\tau_4)$
	→	m_z	$(P_x, P_y)(\tau_{10})^+$	comme $m\bar{3} \rightarrow m_z(\tau_8)$
	→	$mm2_{xy}$	$(P_x=P_y)(\tau_{10})^+$	$P_x P_y x_6, (P_x^2 - P_y^2)(2x_3-x_1-x_2)$
$m\bar{3}m$	→	$3_{xyz}m$	$(P_x=P_y=P_z)(\tau_{10})$	comme $m\bar{3} \rightarrow 3_{xyz}(\tau_8)$
	→	4_zmm	$P_z(\tau_{10})$	comme 432 $\rightarrow 4_z(\tau_4)$
$m\bar{3}m$	→	1	rien(τ_9) ⁺	comme $\bar{4}3m \rightarrow 1(\tau_5)$
	→	$mm2_{xy}$	rien(τ_9) ⁺	$(P_x^2 + P_y^2)x_6^2, (P_x^2 + P_y^2)(2x_3-x_1-x_2)^2$ $(x_1=x_2=2x_3, P_x=P_y)$
$m\bar{3}m$	→	2_{xy}	rien(τ_9) ⁺	$(P_x^2 + P_y^2)x_6^2, (P_x^2 + P_y^2)(2x_3-x_1-x_2)^2,$ $P_x^2 x_4^2 + P_y^2 x_5^2, P_x^2 x_5^2 + P_y^2 x_4^2$ $(P_x=P_y, x_4=-x_5, x_1=x_2=2x_3)$
	→	m_z	rien(τ_9) ⁺	$(P_x^2 + P_y^2)x_6^2, (P_x^2 + P_y^2)(2x_3-x_1-x_2)^2$ $(x_3 = -1/4(x_1+x_2))$

γ) Ferroélectrique-ferroélastique complet-complet (propre-impropre)

(a)

(b)

(c)

$\bar{6}$	→	1	$(x_4, x_5)(\tau_5 + \tau_6)$	$P_x(x_5^2 - x_4^2) + 2P_y x_4 x_5,$ $P_y(x_4^2 - x_5^2) + 2P_x x_4 x_5,$ $P_z x_5^2, P_z x_4^2$
$\bar{6}m2$	→	m_x	$x_4(\tau_6)$	$P_y x_4^2, P_z x_4^3$
	→	1	$(x_4, x_5)(\tau_6)^+$	$P_y(x_5^2 - x_4^2) - 2P_x x_4 x_5, P_z x_4^3$
432	→	2_{xy}	$(P_x=P_y)(\tau_4)^{**}$	$P_x P_y x_6, (P_x^2 - P_y^2)(2x_3-x_1-x_2) +$ $(P_x^2 + P_y^2)(x_1-x_2)$
	→	1	$(P_x, P_y, P_z)(\tau_4)^{**}$	{f}, {g}ii

432	→	1	$(x_4, x_5, x_6)(\tau_5)^{++}$	$(P_x + P_y + P_z)x_4x_5x_6$
	→	2_{xy}	$(x_6, x_4 = -x_5)(\tau_5)^{++}$	$(P_x + P_y)x_4x_5x_6 \cdot (P_x = P_y)$
$\bar{4}3m$	→	m_{xy}	rien $(\tau_5)^+$	$P_x = -P_y, x_1 = x_2 = -2x_3, x_4 = -x_5$ {a}, $(2P_z^2 + P_y^2 + P_x^2)(2x_3 - x_1 - x_2)^2$
	→	1	rien $(\tau_5)^+$	$x_z = -1/4(x_1 + x_2)$ {a}iii, {b}, {c}

$$\{a\} = P_x^2 x_4^2 + P_y^2 x_5^2 + P_z^2 x_6^2$$

$$\{b\} = (2P_z^2 + P_x^2 + P_y^2)(2x_3 - x_1 - x_2)^2 + 5(P_x^2 + P_y^2 + 2P_z^2)(x_1 - x_2)^2 + 2(P_x^2 - P_y^2)(x_1 - x_2)(2x_3 - x_1 - x_2)$$

$$\{c\} = (5(P_x^2 + P_y^2) + 2P_z^2)(2x_3 - x_1 - x_2)^2 + 9(P_x^2 + P_y^2 + 2P_z^2)(x_1 - x_2)^2 + 6(P_x^2 - P_y^2)(x_1 - x_2)(2x_3 - x_1 - x_2)$$

$$\{d\} = (P_x^2 - P_y^2)x_4 + 2P_x P_y x_5$$

$$\{e\} = (P_x^2 - P_y^2)(x_1 - x_2) + 2P_x P_y x_6$$

$$\{f\} = P_y P_z x_4 + P_x P_z x_5 + P_x P_y x_6$$

$$\{g\} = (2P_x^2 - P_y^2 - P_z^2)(x_1 - x_2) + (P_z^2 - P_y^2)(2x_3 - x_1 - x_2)$$

$$\{h\} = (2P_x^2 - P_y^2 - P_z^2)(2x_3 - x_1 - x_2) + 3(P_y^2 - P_z^2)(x_1 - x_2)$$

$$\{i\} = (P_x^2 + P_y^2)((2x_3 - x_1 - x_2)^2 + 5(x_1 - x_2)^2) + 2(P_y^2 - P_x^2)(x_1 - x_2)(2x_3 - x_1 - x_2)$$

$$\{j\} = (P_x^2 + P_y^2)(5(2x_3 - x_1 - x_2)^2 + 9(x_1 - x_2)^2) + 6(P_x^2 - P_y^2)(x_1 - x_2)(2x_3 - x_1 - x_2)$$

i) Avec une permutation de $P_x P_y$ et de $(P_x^2 - P_y^2)$

ii) Avec une permutation de P_i ($i=x, y, z$)

iii) Avec une permutation de P_i ($i=x, y, z$) et de x_i ($i=4, 5, 6$)

A2 - Analyse des résultats de la table I

Il apparaît clairement que toutes les transitions ferroélectriques-ferroélastiques propres-propres sont sans exception associées à des groupes ponctuels de haute symétrie appartenant aux classes piezoélectriques. De façon plus générale les variétés ferroïques de type complet-complet qu'elles soient propres ou impropres sont associées aux classes de haute symétrie non centrosymétriques.

D'autre part les variétés ferroïques du type complet-partiel ou partiel-partiel sont en majorité (31 cas sur 34), associées aux classes de haute symétrie centrosymétriques. Les trois cas restants sont associés à des transitions dont le groupe ponctuel de haute symétrie appartient à la classe $\bar{4}32$ (2 cas sur 34) qui est non centrosymétrique-non piezoélectrique et à la classe $\bar{4}3m$ (1 cas sur 34) qui est non centrosymétrique et piezoélectrique non polaire.

Relevons enfin les changements de symétrie compatibles avec une transition ferroélectrique-ferroélastique qui ne sont pas stabilisés pour l'une des représentations irréductibles des groupes ponctuels cristallographiques.

Monoclinique
2/m -> 1
Orthorhombique
222 -> 1
mm2 -> 1
mmm -> m(x,y,z),2(x,y,z)
mmm -> 1
Quadratique
4/m -> 2
4/m -> 1
422 -> 2z
$\bar{4}2m$ -> 2 _z
4/mmm-> m(x,xy)m(y,xy)2z
4/mmm-> m(x,xy),2(x,xy,z)
4/mmm-> 1
Trigonal et Hexagonal
6/m -> 1
6/mmm-> m(x,y),2(x,y)
6/mmm-> 1
Cubique
$\bar{m}3$ -> 2
432 -> 2 _z
$\bar{4}3m$ -> 2
$\bar{m}3m$ -> 4
$\bar{m}3m$ -> 3
$\bar{m}3m$ -> m(x,xy)m(y,xy)2z
$\bar{m}3m$ -> 2z

Ces transitions peuvent être induites par une représentation réductible des groupes ponctuels de haute symétrie. Puisque qu'un seul paramètre d'ordre ne peut induire ces changements de symétrie, ces transitions sont nécessairement du premier ordre.

B - CHANGEMENTS DE SYMETRIE SPATIALE FERROELECTRIQUE FERROELASTIQUE

Si nous voulons tenir compte de la symétrie réelle du matériau, il convient alors d'appliquer la théorie de Landau aux représentations irréductibles du groupe spatial du cristal.

L'application de la théorie de Landau aux représentations irréductibles des groupes spatiaux est décrite de façon détaillée dans les références ²⁻⁴.

Rappelons brièvement quelles en sont les grandes étapes. Nous pouvons en fait distinguer dans cette procédure trois étapes successives :

- a) Pour un groupe d'espace donné, noté G_0 , nous sélectionnons les représentations actives selon les deux critères de Landau et de Lifschitz.
- b) Pour chaque représentation irréductible sélectionnée, nous construisons le potentiel associé.
- c) Nous déterminons enfin, les sous-groupes possibles de G_0 correspondant aux minima absolus du potentiel précédent.

La majeure partie des représentations irréductibles actives induisent des transitions ferroélastiques pures ou des transitions non ferroïques. Les représentations irréductibles restantes étant associées à des transitions ferroélectriques pures ou à des transitions ferroïques d'ordre supérieur.

Les représentations irréductibles induisant des transitions ferroélectriques-ferroélastiques n'avaient pas, jusqu'à présent, fait l'objet d'études systématiques.

Ce sont les résultats de l'application de la théorie de Landau à l'ensemble des représentations actives et à une sélection des représentations inactives, que nous présentons dans les tables de ce chapitre.

Précisons ici, que les représentations irréductibles τ_j se réfèrent à la notation de Kovalev⁵, tandis que les points de haute symétrie des différentes zones de Brillouin sont ceux utilisés par Zak⁶.

B1 Application de la théorie de Landau aux transitions simultanément ferroélectriques-ferroélastiques.

B1(a) Représentations actives.

Il y a cent soixante-six groupes d'espaces associés à vingt-six classes cristallines qui sont associées à au moins une représentation active. Nous décomptons environ quatre cents représentations irréductibles actives qui sont susceptibles d'induire une transition ferroélastique-ferroélectrique.

La moitié environ de ces représentations actives sont associées au centre de la zone de Brillouin et n'induisent donc pas de modification de la symétrie de translation. Les schémas de couplage entre polarisation et déformation sont ceux du tableau I. Les représentations irréductibles actives restantes sont associées à des points de haute symétrie de la surface de la zone de Brillouin. Elles impliquent une multiplication du nombre d'atomes de la maille élémentaire par 2, 4, 6, ou 8. Les colonnes (a), (b) et (c) de la table II précisent les modifications de groupe spatial qu'induisent les différentes représentations irréductibles. Les colonnes (d) et (f) indiquent respectivement les dimensions du paramètre d'ordre correspondant et la multiplication de la maille élémentaire.

Nous pouvons remarquer que la richesse des situations théoriques décrites dans la table II est en contraste avec le nombre relativement limité de représentations irréductibles impliquées. Ainsi, il est à noter que les transitions ferroélastiques-ferroélectriques à partir des systèmes monoclinique, orthorhombique et tétragonal sont dans la majorité associées à des paramètres d'ordre de dimensions deux et quatre, tandis que les systèmes trigonal, hexagonal et cubique sont caractérisés par des paramètres d'ordre de dimensions trois et six. Il faut également souligner les deux paramètres d'ordre de dimension huit associés aux représentations τ_3 du point H pour $P6_3mc$ et τ_3 du point L pour $F43m$. La complexité des symétries rencontrées se traduit par le nombre des développements du paramètre d'ordre (colonne e, et table IIbis) et des images correspondantes (colonne h).

Il existe 17 formes distinctes de l'énergie libre, limitée au 4^{ème} ordre, associés à 24 images (c'est à dire à 24 groupes de matrices distinctes); nous les indiquons de façon explicite dans la table II bis. Cette table contient les valeurs d'équilibre du paramètre d'ordre qui minimisent l'énergie libre de Landau, et les conditions de stabilité qui leur correspondent. Afin de préciser le domaine de stabilité des phases ferroélastiques-ferroélectriques, nous avons pris en compte les termes du sixième degré dans l'expression du potentiel pour les paramètres d'ordre à deux (d_6, d_{6v}), quatre (f_6, f_7), six (h_1) et huit (k_2, k_3) composantes. Précisons encore que les solutions d'équilibre (colonne g) et les images (colonne h) triviales sont omises de la Table II, mais figurent explicitement dans la Table IIbis.

TABLE II

TRANSITIONS FERROELECTRIQUES/FERROELASTIQUES INDUITES PAR LES REPRESENTATIONS ACTIVES

- (a)- GPE : Groupe d'espace paraélectrique/paraélastique.
 (b)- PZB : Points de la zone de Brillouin.
 (c)- GFE(τ) : Groupes d'espaces ferroélectrique/ferroélastique (représentation irréductible).
 (d)- PO : Dimension du paramètre d'ordre.
 (e)- EL : Type d'énergie libre.
 (f)- V : Multiplication du volume de la maille unité.
 (g)- OS : Solution d'équilibre.
 (h)- Im : Image de la représentation.

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
GPE	PZB	GFE(τ)	PO	EL	V	OS	Im
I - Système monoclinique							
P2,P2 ₁	Γ	P1(τ_2)	1	a	1		
B2	Γ	P1(τ_2)	1	a	1		
B2	F,F"	P1(τ_1)	2	b	2	I	
Pm,Pb	Γ	P1(τ_2)	1	a	1		
Bm,Bb	Γ	P1(τ_2)	1	a	1		
Bm,Bb	F,F"	P1(τ_1)	2	b	2	I	
II - Système orthorhombique							
P222	Γ	P2 _x (τ_2),P2 _y (τ_3),P2 _z (τ_4)	1	a	1		
P222 ₁	Γ	P2 _x (τ_2),P2 _y (τ_3),P2 _{1z} (τ_4)	1	a	1		
P2 ₁ 2 ₁ 2	Γ	P2 _{1x} (τ_2),P2 _{1y} (τ_3),P2 _z (τ_4)	1	a	1		
	R	B2 _z ($\tau_1+\tau_2+\tau_3+\tau_4$)	2	c	2		
	S	P2 _z ($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	2	c	2		
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Γ	P2 _{1x} (τ_2),P2 _{1y} (τ_3),P2 _{1z} (τ_4)	1	a	1		
	R	P1(τ_1)	4	f ₁₃	2	I	13.1
	U	P2 _{1y} ($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	2	c	2		
	T	P2 _{1x} ($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	2	c	2		
	S	P2 _{1z} ($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	2	c	2		
C222 ₁	Γ	B2 _x (τ_2),B2 _y (τ_3),P2 _{1z} (τ_4)	1	a	1		
	S	P2 _{1z} (τ_1,τ_2)	2	b	2	I	
C222	Γ	B2 _x (τ_2),B2 _y (τ_3),P2 _z (τ_4)	1	a	1		
	R	B2 _z (τ_1,τ_2)	2	b	2	I	
	S	P2 _z (τ_1,τ_2)	2	b	2	I	
F222	Γ	B2 _x (τ_2),B2 _y (τ_3),B2 _z (τ_4)	1	a	1	I	
	R	P1,B2 _x (τ_1)	4	f ₅	2,4	I,II	56.1
		B2 _y ,B2 _z (τ_1)	4	f ₅	4,4	III,IV	56.1

I222	Γ	$B2_x(\tau_2), B2_y(\tau_3), B2_z(\tau_4)$	1	a	1		
	U	$B2_y(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	I	
	S	$B2_z(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	I	
	T	$B2_x(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	I	
I ₂ 2 ₁ 2 ₁	Γ	$B2_x(\tau_2), B2_y(\tau_3), B2_z(\tau_4)$	1	a	1		
	U	$B2_y(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	I	
	S	$B2_z(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	I	
	T	$B2_x(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	I	
Pmm2	Γ	$Pm_x(\tau_2), Pm_y(\tau_4)$	1	a	1		
Pmc2 ₁	Γ	$Pm_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Pcc2	Γ	$Pb_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Pma2	Γ	$Pm_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Pca2 ₁	Γ	$Pb_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Pnc2	Γ	$Pb_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Pmn2 ₁	Γ	$Pm_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
	R	$(Bm_x, Bb_y)(\tau_1)$	2	b	2	I, II	
	U	$(Bm_x, Pb_y)(\tau_1)$	2	b	2	I, II	
Pba2	Γ	$Pb_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Pna2 ₁	Γ	$Pb_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
	T	$(Pb_x, Bb_y)(\tau_1)$	2	b	2	I, II	
Pnn2	Γ	$Pb_x(\tau_2), Pb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Cmm2	Γ	$Bm_x(\tau_2), Bm_y(\tau_4)$	1	a	1		
Cmc2 ₁	Γ	$Bm_x(\tau_2), Bb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Ccc2	Γ	$Bb_x(\tau_2), Bb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Amm2	Γ	$Bm_y(\tau_2), Pm_x(\tau_4)$	1	a	1		
	R	$Bm_z(\tau_1), Bb_z(\tau_2)$	2	b	2	I	
	S	$Pm_z(\tau_1), Pb_z(\tau_2)$	2	b	2	I	
Abm2	Γ	$Bm_y(\tau_2), Pb_x(\tau_4)$	1	a	1		
Ama2	Γ	$Bb_y(\tau_2), Pm_x(\tau_4)$	1	a	1		
	R	$Bm_z(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	I	
	S	$Pm_z(\tau_1), Pb_z(\tau_2)$	2	b	2	I	
Aba2	Γ	$Bb_y(\tau_2), Pb_x(\tau_4)$	1	a	1		
	Z	$(Pb_z, B2_x)(\tau_1)$	2	b	2	I, II	
	T	$(Bb_z, B2_x)(\tau_1)$	2	b	2	I, II	
Fmm2	Γ	$Bm_x(\tau_2), Bm_y(\tau_4)$	1	a	1		
	R	$(P1, Bm_x, Bm_y)(\tau_1)$	4	f ₅	2, 4, 4	I, II, III	56.1
Fdd2	Γ	$Bb_x(\tau_2), Bb_y(\tau_4)$	1	a	1		
	R	$(P1, Bb_x, Bb_y)(\tau_1)$	4	f ₄	2, 4, 4	I, II, III	58.01
Imm2	Γ	$Bm_x(\tau_2), Bm_y(\tau_4)$	1	a	1		
	U	$Bm_y(\tau_1), Bb_y(\tau_2)$	2	b	2	I	

	T	$Bm_x(\tau_1), Bb_x(\tau_2)$	2	b	2	I	
Iba2	Γ	$Bb_x(\tau_2), Bb_y(\tau_4)$	1	a	1		
Ima2	Γ	$Bm_x(\tau_2), Bb_y(\tau_4)$	1	a	1		
	T	$Bm_x(\tau_1), Bb_x(\tau_2)$	2	b	2	I	
III - Système tétragonal							
I4	N	$(P1, P1, P1)(\tau_1)$	4	f_4	4	II, III, IV	58.01
I4 ₁	N	$(P1, P1)(\tau_1)$	4	f_2	2, 4	I, III	59.1
P4	Γ	$P2(\tau_2), P1(\tau_3 + \tau_4)$	1, 2	a, c	1		
	Z	$P2_1(\tau_3 + \tau_4)$	2	c	2		
	M	$P2(\tau_3 + \tau_4)$	2	c	2		
	A	$B2(\tau_3 + \tau_4)$	2	c	2		
	X	$P2(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	II	
	R	$B2(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	II	
I4	Γ	$B2(\tau_2), P1(\tau_3 + \tau_4)$	1, 2	a, c	1		
	M	$P2_1(\tau_3 + \tau_4)$	2	c	2		
	X	$B2(\tau_1, \tau_2)$	2	b	2	II	
	N	$(P1, B2, P1, P1)(\tau_1)$	4	f_4	2, 4, 4, 4	I, II, III, IV	58.01
P4/m	Γ	$Pm(\tau_7 + \tau_8)$	2	c	1		
P4 ₂ /m	Γ	$Pm(\tau_7 + \tau_8)$	2	c	1		
P4/n	Γ	$Pb(\tau_7 + \tau_8)$	2	c	1		
P4 ₂ /n	Γ	$Pb(\tau_7 + \tau_8)$	2	c	1		
I4/m	Γ	$Bm(\tau_7 + \tau_8)$	2	c	1		
I4 ₁ /a	Γ	$Bb(\tau_7 + \tau_8)$	2	c	1		
P4 ₁ 2 ₁ 2	R	$P2_{1x}, P2_{1x}(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4)$	4	f_2	2	I, II	59.1
P4 ₃ 2 ₁ 2	R	$B2_{xy}, B2_{xy}(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4)$	4	f_2	4	III, IV	59.1
I422	N	$(B2_y, B2_{xy}, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	4	f_4	2, 4, 4	I, III, IV	82.01
I4 ₁ 22	N	$(B2_y, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	4	f_2	2, 4	I, III	80.01
P4mm	Γ	$(Pm_x, Bm_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
P4bm	Γ	$(Pb_x, Bm_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
P4 ₂ cm	Γ	$(Pb_x, Bm_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
P4 ₂ nm	Γ	$(Pb_x, Bm_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
P4cc	Γ	$(Pb_x, Bb_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
P4nc	Γ	$(Pb_x, Bb_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
P4 ₂ mc	Γ	$(Pm_x, Bb_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
P4 ₂ bc	Γ	$(Pb_x, Bb_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
I4mm	Γ	$(Bm_x, Bm_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I, II	
	N	$(Bm_y, Bm_{xy}, Bm_{xy})(\tau_1)$	4	f_4	2, 4, 4	I, III, IV	82.01

		$(Bb_y, Bb_{xy}, Bb_{xy})(\tau_2)$	4	f_4	2,4,4	I,III,IV	82.01
I4cm	Γ	$(Bb_x, Bm_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I,II	
I4 ₁ md	Γ	$(Bm_x, Bb_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I,II	
	N	$(Bm_y, Bb_{xy})(\tau_1)$	4	f_2	2,4	I,III	80.01
		$(Bb_y, Bb_{xy})(\tau_2)$	4	f_2	2,4	I,III	80.01
I4 ₁ cd	Γ	$(Bb_x, Bb_{xy})(\tau_5)$	2	b	1	I,II	
P4 ₂ m	Γ	$Cmm2(\tau_4), (Bm_{xy}, P2_x)(\tau_5)$	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	M	$Pma2(\tau_5)$	2	b	2	I	
	Z	$Cmc2_1(\tau_5)$	2	b	2	I	
	A	$Ima2(\tau_5)$	2	b	2	I	
P4 ₂ c	Γ	$Ccc2(\tau_4), (Bb_{xy}, P2_x)(\tau_5)$	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	M	$Pcc2(\tau_5)$	2	b	2	I	
P4 ₂ ₁ m	Γ	$Cmm2(\tau_4)$	1	a	1	I	
		$(Bm_{xy}, P2_{1x})(\tau_5)$	2	b	1	(I,II)	
	M	$Pma2(\tau_1)$	2	b	2	II	
		$Pmm2(\tau_3+\tau_4), Pba2(\tau_2+\tau_5)$	2	c	2	II	
	Z	$Cmc2_1(\tau_5)$	2	b	2	I	
	A	$Ima2(\tau_1)$	2	b	2	II	
		$Imm2(\tau_3+\tau_4), Iba2(\tau_2+\tau_5)$	2	c	2		
P4 ₂ ₁ c	Γ	$Ccc2(\tau_4), (Bb_{xy}, P2_{1x})(\tau_5)$	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	M	$Pnc2(\tau_1)$	2	b	2	II	
		$Pcc2(\tau_2+\tau_4), Pnn2(\tau_3+\tau_4)$	2	c	2		
	A	$B2_z(\tau_1)$	4	f_{13}	2	I	13.1
P4 ₂ m2	Γ	$Pmm2(\tau_4), (Pm_x, B2_{xy})(\tau_5)$	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	M	$Cmm2(\tau_5)$	2	b	2	I	
	Z	$Pmc2_1(\tau_5)$	2	b	2	I	
	A	$Fmm2(\tau_5)$	2	b	2	I	
	R	$Amm2_x(\tau_1, \tau_2), Abm2_x(\tau_3, \tau_4)$	2	b	2	I	
	X	$Pmm2(\tau_1, \tau_2), Pma2(\tau_3, \tau_4)$	2	b	2	I	
P4 ₂ c2	Γ	$Pcc2(\tau_4), (Pb_x, B2_{xy})(\tau_5)$	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	M	$Ccc2(\tau_5)$	2	b	2	I	
	X	$Pcc2(\tau_1, \tau_2), Pnc2(\tau_3, \tau_4)$	2	b	2	I	
P4 ₂ b2	Γ	$Pba2(\tau_4), (Pb_x, B2_{xy})(\tau_5)$	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	Z	$Pna2_1(\tau_5)$	2	b	2	I	
P4 ₂ n2	Γ	$Pnn2(\tau_4), (Pb_x, B2_{xy})(\tau_5)$	1,2	a,b	1	I,(I,II)	

	A	Fdd2(τ_5)	2	b	2	I	
$\bar{1}4m2$	Γ	Imm2(τ_4), (Bm _x , B2 _{xy})(τ_5)	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	Z	Pmn2 ₁ (τ_5)	2	b	2	I	
	N	(Bm _y , Amm2, B2 _{xy})(τ_1)	4	f ₄	2,4,4,4	I,II,III,IV	82.01
	N	(Bb _y , Abm2, B2 _{xy} , B2 _{xy})(τ_2)	4	f ₄	2,4,4,4	I,II,III,IV	82.01
$\bar{1}4c2$	Γ	Iba2(τ_4), (Bb _x , B2 _{xy})(τ_5)	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	Z	Pca21(τ_5)	2	b	2	I	
$\bar{1}42m$	Γ	Fmm2(τ_4), (Bm _{xy} , B2 _x)(τ_5)	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	Z	Cmc2 ₁ (τ_5)	2	b	2	I	
	X	Amm2(τ_1), Ama2(τ_2)	2	b	2	I	
	X	Aba2(τ_3), Abm2(τ_4)	2	b	2	I	
	N	(B2 _y , Bm _{xy} , Bm _{xy})(τ_1, τ_2)	4	f ₄	2,4,4	I,III,IV	82.01
$\bar{1}42d$	Γ	Fdd2(τ_4), (Bb _{xy} , B2 _x)(τ_5)	1,2	a,b	1	I,(I,II)	
	N	(B2 _y , Bb _{xy})(τ_1, τ_2)	4	f ₂	2,4	I,III	80.01
P4/mmm	Γ	(Pmm2 _x , Amm2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4/mcc	Γ	(Pma2 _x , Ama2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4/nbm	Γ	(Pnc2 _x , Abm2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4/nnc	Γ	(Pnn2 _x , Aba2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4/nbm	Γ	(Pba2 _x , Amm2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4/mnc	Γ	(Pmn2 _{1x} , Ama2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4/nmm	Γ	(Pmn2 _{1x} , Abm2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4/ncc	Γ	(Pna2 _{1x} , Aba2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4 ₂ /mmc	Γ	(Pmm2 _x , Ama2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4 ₂ /mcm	Γ	(Pma2 _x , Amm2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4 ₂ /nbc	Γ	(Pnc2 _x , Aba2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4 ₂ /nnm	Γ	(Pnn2 _x , Abm2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4 ₂ /mbc	Γ	(Pmc2 _{1x} , Ama2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4 ₂ /mnm	Γ	(Pmn2 _{1x} , Amm2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4 ₂ /nmc	Γ	(Pmn2 _{1x} , Aba2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
P4 ₂ /ncm	Γ	(Pna2 _{1x} , Abm2)(τ_{10})	2	b	1	I,II	
I4/mmm	Γ	(Imm2 _x , Fmm2 _{xy})(τ_{10})	2	b	1	I,II	
I4/mcm	Γ	(Ima2 _x , Fmm2 _{xy})(τ_{10})	2	b	1	I,II	
I4 ₁ /amd	Γ	(Ima2 _x , Fdd2 _{xy})(τ_{10})	2	b	1	I,II	
I4 ₁ /acd	Γ	(Iba2 _x , Fdd2 _{xy})(τ_{10})	2	b	1	I,II	
IV - Système cubique							
F23	L	R3(τ_1)	4	f ₃	2	I	95.1

$Pm\bar{3}$	Γ	$(Pmm2,R3)(\tau_8)$	3	e	1	I,II	T_h
$Pn\bar{3}$	Γ	$(Pnn2,R3)(\tau_8)$	3	e	1	I,II	T_h
$Fm\bar{3}$	Γ	$(Fmm2,R3)(\tau_8)$	3	e	1	I,II	T_h
$Fd\bar{3}$	Γ	$(Fdd2,R3)(\tau_8)$	3	e	1	I,II	T_h
$Im\bar{3}$	Γ	$(Imm2,R3)(\tau_8)$	3	e	1	I,II	T_h
	N	$R3(\tau_3,\tau_4)$	6	h_2	8	IV	L_8
$Pa\bar{3}$	Γ	$(Pca2_1,R3)(\tau_8)$	3	e	1	I,II	T_h
$Ia\bar{3}$	Γ	$(Iba2,R3)(\tau_8)$	3	e	1	I,II	T_h
$I4_132$	N	$(R3,R3)(\tau_3,\tau_4)$	6	h_1	8	IV,V	L_5
$I432$	N	$R3(\tau_3,\tau_4)$	6	h_2	8	IV	L_6
$P\bar{4}3m$	Γ	$R3(\tau_5)$	3	e	1	II	0
	R	$R3m(\tau_4),R3c(\tau_5)$	3	e	2	II	0_h
	X	$(Cmc2_1,R3m,R3c)(\tau_5)$	6	h_3	2,4,4	I,III,IV	L_7
$F\bar{4}3m$	Γ	$R3(\tau_5)$	3	e	1	II	0
	L	$R3m(\tau_1),R3c(\tau_2)$	4	f_3	2	I	109.01
		$(Bm,Bb,Cmm2)(\tau_3)$	8	k_2	4,4,4	I,II,III	M_2
$I\bar{4}3m$	Γ	$R3(\tau_5)$	3	e	1	II	0
	H	$R3m(\tau_4),R3c(\tau_5)$	3	e	2	II	0_h
	N	$(Cmc2_1,R3m,R3)(\tau_3,\tau_4)$	6	h_2	2,8,8	I,III,IV	L_6
$P\bar{4}3n$	Γ	$R3(\tau_5)$	3	e	1	II	0
$F\bar{4}3c$	Γ	$R3(\tau_5)$	3	e	1	II	0
$I\bar{4}3d$	Γ	$R3(\tau_5)$	3	e	1	II	0
	P	$B2(\tau_2,\tau_3)$	4	f_6	4	II	98.1
$Pm\bar{3}m$	Γ	$(P4mm,R3m)(\tau_{10})$	3	e	1	I,II	0_h
	M	$R3m(\tau_{10})$	6	h_3	4	III	L_7
$Pn\bar{3}n$	Γ	$(P4nc,R3c)(\tau_{10})$	3	e	1	I,II	0_h
	M	$R3c(\tau_2)$	6	h_2	4	III	L_6
$Pm\bar{3}n$	Γ	$(P4_2mc,R3c)(\tau_{10})$	3	e	1	I,II	0_h
	M	$R3c(\tau_6)$	6	h_3	4	III	L_7
$Pn\bar{3}m$	Γ	$(P4_2nm,R3m)(\tau_{10})$	3	e	1	I,II	0_h
	M	$R3m(\tau_4)$	6	h_2	4	III	L_6

Fm $\bar{3}m$	Γ	(I4mm,R3m)(τ_{10})	3	e	1	I,II	O_h
	X	R3m(τ_{10})	6	h_3	4	III	L_7
Fm $\bar{3}c$	Γ	(I4cm,R3c)(τ_{10})	3	e	1	I,II	O_h
	X	R3m(τ_1),R3c(τ_4)	3	e	4	II	0
		R3c(τ_{10})	6	h_3	4	III	L_7
Fd $\bar{3}m$	Γ	(I4 $_1$ md,R3m)(τ_{10})	3	e	1	I,II	O_h
	X	R3m(τ_4)	6	h_2	4	III	L_6
Fd $\bar{3}c$	Γ	(I4 $_1$ cd,R3c)(τ_{10})	3	e	1	I,II	O_h
	X	R3c(τ_4)	6	h_2	4	III	L_6
Im $\bar{3}m$	Γ	(I4mm,R3m)(τ_{10})	3	e	1	I,II	O_h
	N	R3m(τ_7,τ_8)	6	h_2	8	IV	L_4
Ia $\bar{3}d$	Γ	(I4 $_1$ cd,R3c)(τ_{10})	3	e	1	I,II	O_h
V - Systèmes trigonal et hexagonal							
P3,P3 $_1$, P3 $_2$	L	P1(τ_1)	3	e	2	I	T_h
R3	A	P1(τ_1)	3	e	2	I	T_h
P $\bar{3}$,R $\bar{3}$	Γ	P1($\tau_5+\tau_6$)	2	d_6	1	I	C_6
P312, P321, P3 $_1$ 12, P3 $_1$ 21, P3 $_2$ 12, P3 $_2$ 21	M	P2 $_1$ (τ_2)	3	e	2	I	0
	L	B2(τ_1,τ_2)	3	e	2	I	O_h
R32	X	P2 $_1$ (τ_2)	3	e	2	I	0
	A	B2(τ_1,τ_2)	3	e	2	I	O_h
P3m1, P31m	A	(Bm,Bb)(τ_3)	2	d_{6v}	2	I,II	C_{6v}
	M	Pb(τ_2)	3	e	2	I	0
	L	Bm(τ_1),Bb(τ_2)	3	e	2	I	O_h
P3c1, P31c	M	Pb(τ_2)	3	e	2	I	0
	Z	(Bm,Bb)(τ_3)	2	d_{6v}	2	I,II	C_{6v}
R3m	X	Pb(τ_2)	3	e	2	I	0
	A	Bm(τ_1),Bb(τ_2)	3	e	2	I	O_h
	X	Pb(τ_2)	3	e	2	I	0
P $\bar{3}$ 1m, P $\bar{3}$ m1	Γ	(B2,Bm)(τ_6)	2	d_{6v}	1	I,II	C_{6v}

$R\bar{3}m$	Γ	$(B2, Bm)(\tau_6)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
$P\bar{3}1c,$ $P\bar{3}c1$	Γ	$(B2, Bb)(\tau_6)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
$R\bar{3}c$	Γ	$(B2, Bb)(\tau_6)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
$P\bar{6}$	Γ	$P1(\tau_5 + \tau_6)$	2	d_6	1	I	C_6
	A	$Pm(\tau_2 + \tau_3, \tau_5 + \tau_6)$	2	d_6	2	I	C_6
	M	$Pb(\tau_2)$	3	e	2	I	T_h
	L	$Bm(\tau_1), Bm(\tau_2)$	3	e	2	I	T_h
$P6/m$	Γ	$Pm(\tau_5 + \tau_6), P2(\tau_9 + \tau_{10})$	2	d_6	1	I	C_6
$P6_3/m$	Γ	$Pm(\tau_5 + \tau_6), P2_1(\tau_9 + \tau_{10})$	2	d_6	1	I	C_6
$P6mm$	Γ	$(B_x m, B_1 m)(\tau_5)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
$P6cc$	Γ	$(B_x b, B_1 b)(\tau_5)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
$P6_3cm$	Γ	$(B_x b, B_1 m)(\tau_5)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
$P6_3mc$	Γ	$(B_x m, B_1 b)(\tau_5)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
	H	$P1(\tau_3)$	8	k_3	6		M_5
$P\bar{6}m2,$ $P\bar{6}2m$	Γ	$(B2, Bm)(\tau_6)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
	A	$(Amm2, Ama2)(\tau_3)$	2	d_{6v}	2	I, II	C_{6v}
	A	$(Ama2, Amm2)(\tau_6)$	2	d_{6v}	2	I, II	C_{6v}
	M	$Pmn2_1(\tau_2)$	3	e	2	I	0
	M	$Pna2(\tau_3), Pmc2_1(\tau_4)$	3	e	2	I	0_h
	L	$Imm2(\tau_1, \tau_4), Imma2(\tau_2, \tau_3)$	3	e	2	I	0_h
$P\bar{6}c2,$ $P\bar{6}2c$	Γ	$(B2, Bb)(\tau_6)$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
	M	$Pmn2_1(\tau_2)$	3	e	2	I	0_h
	M	$Pnn2(\tau_3), Pna2_1(\tau_4)$	3	e	2	I	0_h
$P\bar{6}2c$	H	$B2(\tau_2, \tau_3)$	4	f_7	6	II	85.1
$P6/mmm$	Γ	$(A_x mm2, A_1 mm2)(\tau_{11})$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
	Γ	$Cmm2(\tau_{12})$	2	d_{6v}	1	II	C_{6v}
$P6/mcc$	Γ	$(A_x ma2, A_1 ma2)(\tau_{11})$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
	Γ	$Ccc2(\tau_{12})$	2	d_{6v}	1	II	C_{6v}
$P6_3/mmc$	Γ	$(A_x mm2, A_1 ma2)(\tau_{11})$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
	Γ	$Cmc2_1(\tau_{12})$	2	d_{6v}	1	II	C_{6v}
$P6_3/mmc$	Γ	$(A_x ma2, A_1 mm2)(\tau_{11})$	2	d_{6v}	1	I, II	C_{6v}
	Γ	$Cmc2_1(\tau_{12})$	2	d_{6v}	1	II	C_{6v}

TABLE II bis

- F : Différents types de potentiels et développements.
- IM : Images associées aux divers potentiels.
- F/F : Phases ferroélectriques-ferroélastiques et valeurs du paramètre d'ordre.

F	DEVELOPPEMENT DU PARAMETRE D'ORDRE	IM	PHASES F/F
a	$\alpha/2\eta^2 + \beta/4\eta^4$	C _i	I $\eta \neq 0$
b	$\alpha/2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \beta_1/4(\eta_1^4 + \eta_2^4) + \beta_2/2(\eta_1^2\eta_2^2)$	C _{4v}	I $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0$ II $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$
c	$\alpha/2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \beta_1/4(\eta_1^4 + \eta_2^4) + \beta_2/2(\eta_1^2\eta_2^2) + \beta_3/2(\eta_1\eta_2)(\eta_1^2 - \eta_2^2)$	C ₄	I $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$
d _{6v}	$\alpha/2 \rho^2 + \beta_1/4 \rho^4 + \gamma_1/6 \rho^6 + \gamma_2/6 (\rho^6 \cos 6\phi)$	C _{6v}	I $\rho \neq 0, \phi = 0$ II $\rho \neq 0, \phi = \pi/2$
d ₆	$\alpha/2 \rho^2 + \beta_1/4 \rho^4 + \gamma_1/6 \rho^6 + \gamma_2/6 (\rho^6 \cos 6\phi) + \gamma_3/6 (\rho^6 \sin 6\phi)$	C ₆	I $\rho \neq 0, \text{tg} 6\phi = \gamma_3/\gamma_2$
e	$\alpha/2 \sum \eta_i^2 + \beta_1/4 \sum \eta_i^4 + \beta_2/2 \sum \eta_i^2 \eta_j^2$	T _h , O O _h	I $\eta \neq 0, \eta_1 = \eta_2 = 0$ II $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 \neq 0$

f ₂	$\beta_2/2(l_1)+\beta_3/2(l_2+l_3)$	59.1, 80.01	I $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 = 0$ II $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$, $\eta_3 = \eta_4 = 0$ III $\eta_1 = \eta_3 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_4 = 0$ IV $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 \neq 0$
f ₃	$a/2 \sum \eta_i^2 + \beta_1/4 \sum \eta_i^4 + \beta_2/2(l_1+l_2+l_3) + \beta_3(l_4)$	109.01 95.1	I $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = 0$
f ₄	$\beta_2/2(l_1) + \beta_3/2(l_2) + \beta_4/2(l_3)$	58.01 82.01	I $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = 0$ II $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$, $\eta_3 = \eta_4 = 0$
f ₅	$\beta_2/2(l_1) + \beta_3/2(l_2) + \beta_4/2(l_3) + \beta_5(l_4)$	56.1	III $\eta_1 = \eta_3 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_4 = 0$ IV $\eta_1 = \eta_4 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 = 0$

f7	$\alpha/2(\rho_1^2 + \rho_2^2) + \beta_1/4(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \beta_2/2(\rho_1^2 \rho_2^2) + \gamma_1/6(\rho_1^6 + \rho_2^6) + \beta_2/2(\rho_1^2 \rho_2^2)(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \gamma_3/6(\rho_1^6 \cos 6\phi_1 + \rho_2^6 \cos 6\phi_2) + \gamma_4/6(\rho_1^6 \sin 6\phi_1 - \rho_2^6 \sin 6\phi_2)$	85.1	II $\rho_1 = \pm \rho_2 \neq 0$ $\phi_1 = -\phi_2$ $= 1/6 \operatorname{arctg}(\gamma_4/\gamma_3)$
f13	$\alpha/2(\rho_1^2 + \rho_2^2) + \beta_1/4(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \beta_2/2(\rho_1^2 \rho_2^2) + \beta_3/2(\rho_1^2 \rho_2^2) \cos 2(\phi_1 - \phi_2) + \beta_4/2(\rho_1^2 \rho_2^2) \cos 2(\phi_1 + \phi_2) + \beta_5/2(\rho_1^2 \rho_2^2) \cos 2(\phi_1 + \phi_2) + \beta_6/4 \sum (\rho_i^4 \cos 4\phi_i) + \beta_7/4 \sum (\rho_i^4 \sin 4\phi_i) + \beta_8/3[(\rho_1^3 \rho_2) \cos(3\phi_1 - \phi_2) - (\rho_2^3 \rho_1) \cos(3\phi_2 - \phi_1)] + \beta_9/3[(\rho_1^3 \rho_2) \sin(3\phi_1 - \phi_2) - (\rho_2^3 \rho_1) \sin(3\phi_2 - \phi_1)] + \beta_{10}/3(\rho_1 \rho_2) (\rho_1^2 - \rho_2^2) \cos(\phi_1 + \phi_2) + \beta_{11}/3(\rho_1 \rho_2) (\rho_1^2 - \rho_2^2) \sin(\phi_1 + \phi_2)$	13.1	I non déterminée par symétrie
f6	$\alpha/2(\rho_1^2 + \rho_2^2) + \beta_1/4(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \gamma_1/6(\eta_1^2 + \eta_2^2)^3$	98.1	II
h1	$\alpha/2 \sum \rho_i^2 + \beta_1/4 \sum \rho_i^4 + \beta_2/2 \sum \rho_i^2 \rho_j^2 + \beta_3/4 \sum \rho_i^4 \cos 4\phi_i + \gamma_1/6 \sum \rho_i^6 + \gamma_2/6 \sum \rho_i^6 \cos 4\phi_i + \gamma_3/4 \sum \rho_i^4 \rho_j^2 + \gamma_4/4 \sum \rho_i^4 \rho_j^2 \cos 4\phi_i + \gamma_5/4 \rho_1^2 \rho_2^2 \rho_3^2 + \gamma_6/2 \rho_1^2 \rho_2^2 \rho_3^2 \cos 2\phi_1 \cos 2\phi_2 \cos 2\phi_3$	L5	IV $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 \neq 0$ $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \pi/2$ V $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 \neq 0$ $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \pi/4$
h2	$\alpha/2 \sum \rho_i^2 + \beta_1/4 \sum \rho_i^4 + \beta_2/2 \sum \rho_i^2 \rho_j^2 + \beta_3/4 \sum \rho_i^4 \cos 4\phi_i + \beta_4/2 \sum \rho_i^2 \rho_j^2 \sin 2\phi_i \sin 2\phi_j$	L4, L6, L8	I $\rho_1 \neq 0, \rho_2 = \rho_3 = 0,$ $\phi_1 = 0$ III $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 \neq 0,$ $\phi_i = 0$
h3	$h_2 + \beta_5/2 \sum \rho_i^2 \rho_j^2 \sin 2\phi_i \sin 2\phi_j$	L7	IV $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 \neq 0,$ $\phi_i = \pi/2$

k ₂	$\begin{aligned} & \alpha/2\sum\rho_i^2+\sum[\beta_1/4\rho_i^4+\beta_2/2\rho_i^2\rho_j^2+\beta_3/2\rho_i^2\rho_j^2\cos 2(\phi_i-\phi_j)]+\beta_4/2[\rho_1^2\rho_2^2\cos 2(\phi_1+\phi_2-\pi/3) \\ & +\rho_1^2\rho_4^2\cos 2(\phi_1+\phi_4)+\rho_3^2\rho_4^2\cos 2(\phi_3+\phi_4-\pi/3)+\rho_2^2\rho_3^2\cos 2(\phi_2+\phi_3) \\ & +\rho_2^2\rho_4^2\cos 2(\phi_2+\phi_4-\pi/3)] \\ & +\beta_5/2[\rho_1^2\rho_2^2\cos(\phi_1+\phi_2+\pi/3)\cos(\phi_1-\phi_2)+\rho_3^2\rho_4^2\cos(\phi_3+\phi_4+\pi/3)\cos(\phi_3-\phi_4) \\ & +\rho_1^2\rho_3^2\cos(\phi_1+\phi_3-\pi/3)\cos(\phi_1-\phi_3)+\rho_2^2\rho_4^2\cos(\phi_2+\phi_4-\pi/3) \\ & \cos(\phi_2-\phi_4)+\rho_1^2\rho_4^2\cos(\phi_1+\phi_4)\cos(\phi_1-\phi_4)+\rho_2^2\rho_3^2\cos(\phi_2+\phi_3) \\ & \cos(\phi_2-\phi_3)]+\beta_6\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4[\sum\cos(\phi_1+\phi_i-\phi_{i+1}-\phi_{i+2})]+\gamma_1/6\sum\rho_i^6\cos 6\phi_i+\text{autres termes} \\ & \text{de degré 6} \end{aligned}$	M ₂	I $\rho_1\neq 0,$ $\rho_2=\rho_3=\rho_4=0,$ II $\rho_1\neq 0,\rho_2=\rho_3=\rho_4=0,$ $\phi_1=\pi/2$ III $\rho_1=\rho_4\neq 0,\rho_2=\rho_3=0,$
k ₃	$\begin{aligned} & \alpha/2\sum\rho_i^2+\beta_1/4\sum\rho_i^4+\beta_2/2(\rho_1^2\rho_2^2+\rho_1^2\rho_2^2)+\beta_3/2(\rho_1^2\rho_3^2+\rho_2^2\rho_4^2)+\beta_4/2(\rho_1^2\rho_4^2+\rho_2^2\rho_3^2) \\ & +\beta_5/2[(\rho_1^2\rho_4^2\cos 2(\phi_1-\phi_4)+\rho_2^2\rho_3^2\cos 2(\phi_2-\phi_3)] \\ & +\gamma_1/6\sum\rho_i^6+\gamma_2/6\sum\rho_i^6\cos 6\phi_i+\gamma_3/6\sum\rho_i^6\sin 6\phi_i+\gamma_4/3[\rho_1^3\rho_3^3\cos 3(\phi_1-\phi_3)+\sin(\phi_1-\phi_3) \\ & +\rho_2^3\rho_4^3\cos 3(\phi_2-\phi_4)+\sin 3(\phi_2-\phi_3)]+\text{autres termes de degré 6} \end{aligned}$	M ₅	II $\rho_1\neq 0,\rho_2\neq 0,$ $\rho_3=\rho_4=0$ $\text{tg} 6\phi_1=\text{tg} 6\phi_2=\gamma_3/\gamma_2$ III $\rho_1\neq 0,\rho_3\neq 0,$ $\rho_3=\rho_4=0$ $\phi_1=\phi_3+\pi/12=$ $1/6\arctg(\gamma_3/\gamma_2)$

-Les développements des potentiels f_i correspondent aux images des représentations de dimension 4 avec :

$$l_1 = \eta_1^2\eta_2^2+\eta_3^2\eta_4^2 ; l_2 = \eta_1^2\eta_3^2+\eta_2^2\eta_4^2 ; l_3 = \eta_1^2\eta_4^2+\eta_2^2\eta_3^2 ; l_4 = \eta_1\eta_2\eta_3\eta_4.$$

-Le symbole du groupe ponctuel de dimension 4 (sous-groupe de O(4)) se réfère aux tables de Mozrymas ⁷.

-Les développements des potentiels h_i et k_i correspondent aux images des représentations de dimension respective 6 et 8.

-Les symboles des groupes dans O(6) et O(8) reprennent ceux de Tolédano⁸.

Bien que les hypothèses concernant l'applicabilité, (représentation irréductible unique, relation de groupe à sous groupe, absence de discontinuité à la transition, "amplitude "du paramètre d'ordre) de la théorie de Landau aux transitions structurales soient en principe applicables aux transitions du deuxième ordre, il est aujourd'hui bien connu, et les exemples discutés au chapitre III le montreront, que les résultats obtenus s'appliquent également aux transitions du premier ordre et peuvent être utilisés pour l'interprétation des systèmes incommensurables.

Les paragraphes B1(b), B1(c), B1(d) contiennent donc les résultats de l'application de cette théorie à des représentations inactives.

B1(b) - Transitions ferroélectriques-ferroélastiques associées à des représentations irréductibles ne vérifiant pas le critère de Landau.

La condition de Landau est liée à la présence d'invariants du troisième degré dans le développement du potentiel associé à la transition.

Si de tels invariants sont autorisés par symétrie dans l'expression du potentiel, la valeur nulle du paramètre d'ordre à $T = T_c$ ne correspond plus au minimum de l'énergie libre, mais à un point d'inflexion de cette fonction. Cependant, si ce terme du troisième degré n'est constitué que d'un seul polynôme de degré trois, une transition du second ordre est possible mais ceci en un point isolé du plan pression-température.

Illustrons nos propos d'un exemple théorique correspondant à une transition de phase induite par un paramètre d'ordre à une composante et possédant les propriétés de symétrie d'une représentation irréductible ne vérifiant pas le critère de Landau, soit η cette composante. Le potentiel associé à cette transition peut être écrit comme fonction des diverses puissances de η :

$$F(P,T,\eta) = F_0(P,T) + \alpha/2\eta^2 + B/3\eta^3 + \beta/4\eta^4$$

Le terme cubique impose alors la nature du 1er ordre de la transition. En effet, si $B < 0$, $\beta > 0$ et $\alpha = a(T - T_c)$, pour $T_1 = T_c + B^2/4\alpha\beta$ la phase de basse température est métastable.

A $T_2 = T_c + 2/9 B^2/\alpha\beta$, les phases de haute et basse température sont également stables et impliquent alors leur coexistence. T_2 est la température de cette transition du premier ordre et voit un saut du paramètre d'ordre égal à :

$$\eta = - B/3\beta$$

En termes de théorie des groupes rappelons que l'absence de terme cubique s'exprime par :

la partie symétrisée du cube de la représentation irréductible qui induit la transition ne contient pas la représentation totalement symétrique (Γ) du groupe G de la phase la plus symétrique.

$$[\tau]^3 \not\supset \Gamma$$

Rappelons encore que les caractères du cube symétrisé d'une représentation irréductible d'un groupe G sont donnés par :

$$[\chi]^3(g) = 1/3 \chi(g^3) + 1/2 \chi(g^2) \chi(g) + 1/6 \chi^3(g)$$

Si l'on néglige la représentation identité des 230 groupes d'espace, qui autorise toujours l'existence d'un invariant cubique dans le développement du potentiel, les représentations irréductibles, qui ne ne vérifient pas le critère de Landau, n'apparaissent que dans les groupes de haute symétrie des systèmes rhomboédrique, hexagonal et cubique.

Précisons que nous nous sommes limité à un nombre réduit de points de la surface de la zone de Brillouin.

Il y a une soixantaine de représentations irréductibles associées au centre de la zone de Brillouin et à quatre points de la surface, le point X (rhomboédrique, cubique F), le point M (hexagonal, cubique P), le point N (cubique I).

La table ci-dessous précise les groupes spatiaux de basse symétrie possible, la dimension du paramètre d'ordre associé à la transition ainsi que la multiplication de la maille primitive.

TABLE III

TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INDUITES PAR UNE REPRESENTATION IRREDUCTIBLE QUI NE VERIFIE PAS LE CRITERE DE LANDAU.

- GPE : groupe d'espace paraélectrique/paraélastique.
- PZB : Points de la zone de Brillouin.
- GFE(τ) : Groupe d'espace ferroélectrique/ferrélastique et représentation irréductible.
- PO : Dimension du paramètre d'ordre.
- V : Multiplication de la maille.

GHS	PZB	GFE(τ)	PO	V
I - Système trigonal et hexagonal				
P3	M	(P1)(τ_1)	3	2
P3 ₁	M	(P1)(τ_1)	3	2
P3 ₂	M	(P1)(τ_1)	3	2
R3	X	(P1)(τ_1)	3	2
P312	M	(P2)(τ_1)	3	2
P321	M	(P2)(τ_1)	3	2
P3 ₁ 12	M	(P2)(τ_1)	3	2
P3 ₁ 21	M	(P2)(τ_1)	3	2
P3 ₂ 12	M	(P2)(τ_1)	3	2
P3 ₂ 21	M	(P2)(τ_1)	3	2
R32	X	(P2)(τ_1)	3	2
P3m1	Γ	(P1,Bm)(τ_3)	2	1
	M	(Pm)(τ_1)	3	2
P31m	Γ	(P1,Bm)(τ_3)	2	1
	M	(Pm)(τ_1)	3	2
P3c1	Γ	(P1,Bb)(τ_3)	2	1
	M	(Pm)(τ_1)	3	2
P31c	Γ	(P1,Bb)(τ_3)	2	1
	M	(Pb)(τ_1)	3	2
R3m	Γ	(P1,Bm)(τ_3)	2	1
	X	(Pm)(τ_1)	3	2
R3c	Γ	(P1,Bb)(τ_3)	2	1
	X	(Pb)(τ_1)	3	2
P6	M	(P2)(τ_1)	3	2
P6 ₁	M	(P2 ₁)(τ_1)	3	2
P6 ₅	M	(P2 ₁)(τ_1)	3	2
P6 ₂	M	(P2 ₁)(τ_1)	3	2
P6 ₄	M	(P2)(τ_1)	3	2
P6 ₃	M	(P2 ₁)(τ_1)	3	2
P $\bar{6}$	Γ	(Pm)($\tau_2+\tau_3$)	2	1
	M	(Pm)(τ_1)	3	2
P6mm	Γ	(P2,Cmm2)(τ_6)	2	1
	M	(Pmm2)(τ_1)	3	2
P6cc	Γ	(P2,Ccc2)(τ_6)	2	1

	M	(Pcc2)(τ_1)	3	2
P6 ₃ cm	Γ	(P2 ₁ ,Cmc2 ₁)(τ_6)	2	1
	M	(Pmc2 ₁)(τ_1)	3	2
P6 ₃ mc	Γ	(P2 ₁ ,Cmc2 ₁)(τ_6)	2	1
	M	(Pmc2 ₁)(τ_1)	3	2
P6 \bar{m} 2	Γ	(Pm,Amm2)(τ_3)	2	1
	M	(Pmm2)(τ_1)	3	2
P6 \bar{c} 2	Γ	(Pm,Ama2)(τ_3)	2	1
	M	(Pma2)(τ_1)	3	2
P6 $\bar{2}$ m	Γ	(Pm,Amm2)(τ_3)	2	1
	M	(Pmm2)(τ_1)	3	2
P6 $\bar{2}$ c	Γ	(Pm,Ama2)(τ_3)	2	1
	M	(Pma2)(τ_1)	3	2
II - Système cubique				
I23	N	(R3,B2,P2 ₁)(τ_1)	6	8,2,2
		(R3,B2,P2 ₁)(τ_2)	6	8,2,2
P2 ₁ 3	M	(R3,P2 ₁)($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	6	8,2
I2 ₁ 3	N	(R3,B2,P2)(τ_1,τ_2)	6	8,2,2
P4 ₃ 32	M	(P4 ₃ ,R3,B2)(τ_1)	6	2,4,4
		(B2,R3)($\tau_3+\tau_3^*,\tau_5+\tau_5^*$)	6	4,4
P4 ₁ 32	M	(P4 ₁ ,R3,B2)(τ_1)	6	2,4,4
		(R3,B2)($\tau_2+\tau_3,\tau_4+\tau_5$)	6	4,4
P4 $\bar{3}$ m	Γ	(Cmm2,R3m)(τ_4)	3	1
	M	(Pma2,R3m)(τ_5)	6	2,4
F4 $\bar{3}$ m	Γ	(Imm2,R3m)(τ_4)	3	1
	X	(Pmn2 ₁ ,R3m)(τ_5)	6	2,4
I4 $\bar{3}$ m	Γ	(Fmm2,R3m)(τ_4)	3	1
	N	(Pmn2 ₁ ,R3c)(τ_2)	6	2,4
		(Pmm2,R3m)(τ_1)	6	2,4
P4 $\bar{3}$ n	Γ	(Ccc2,R3c)(τ_4)	3	1
	M	(Pnc2,R3m)(τ_5)	6	2,4
F4 $\bar{3}$ c	Γ	(Iba2,R3c)(τ_4)	3	1
	X	(Pca2 ₁ ,Bb,R3c)(τ_5)	6	2,4
I4 $\bar{3}$ d	Γ	(Fdd2,R3c)(τ_4)	3	1

B1(c) - Transitions ferroélastiques-ferroélectriques associées à des représentations ne vérifiant pas le critère de Lifschitz.

L'existence d'invariants antisymétriques du type :

$$\eta_i (\partial \eta_j / \partial x) - \eta_j (\partial \eta_i / \partial x)$$

dans l'expression du potentiel peut être reliée à l'apparition d'une phase inhomogène dans un cristal périodique. L'absence de tels invariants est donc une condition nécessaire à l'apparition d'une phase homogène pour une transition de phase de deuxième ordre.

En terme de théorie des groupes nous disons: l'intersection du carré antisymétrique de la représentation irréductible qui induit la transition et de la représentation vectorielle du groupe ponctuel de la phase la plus symétrique est égale à l'ensemble vide :

$$\{\tau\}^2 \cap \nu = \{\emptyset\}$$

Les invariants de Lifschitz étant proportionnels au carré du paramètre d'ordre, ils ne dominent pas les invariants anisotropes du paramètre d'ordre lorsque la transition est du deuxième ordre ou légèrement du premier ordre (petite valeur du paramètre d'ordre).

Lorsque donc une représentation irréductible ne vérifie pas le critère de Lifschitz, elle peut néanmoins convenir à la description de deux types de transitions de phases:

- 1) Une transition continue ou discontinue vers une phase incommensurable.
- 2) Une transition discontinue vers une phase commensurable.

Dans les deux cas des simples considérations de symétrie ne peuvent prédire les stabilités respectives des phases commensurables et incommensurables. C'est l'amplitude des termes anisotropes, figurant dans le potentiel, par rapport à celle des invariants de Lifschitz qui détermine la stabilité des phases correspondant aux divers minima du potentiel.

Nous présentons plus loin les résultats déduits d'une analyse des représentations irréductibles, qui ne satisfont pas le critère de Lifschitz et qui peuvent induire des transitions simultanément ferroélectriques-ferroélastiques. Ces tables contiennent le groupe spatial des phases commensurables de haute et basse symétries, les points des différentes zones de Brillouin, leurs représentations irréductibles et la dimension du paramètre d'ordre.

TABLE IV

TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INDUITES PAR UNE REPRESENTATION IRREDUCTIBLE NE VERIFIANT PAS LE CRITERE DE LIFSCHITZ.

- GPE : Groupe d'espace paraélectrique/paraélastique.
- PZB : Points de la zone de Brillouin.
- GFE(τ) : Groupe d'espace ferroélectrique/ferroélastique et représentation irréductible.
- PO : Dimension du paramètre d'ordre.

GHS	PZB	GFE(τ)	PO
I - Système monoclinique			
P2 ₁	ZEDC	(P1)($\tau_1+\tau_2$)	2
Pb	ABED	(P1)($\tau_1+\tau_2$)	2
Bb	BYC	(P1)(τ_1)	2
II - Système orthorhombique			
P222 ₁	Z	(P2 _y ,P2 _x)(τ_1)	2
	R	(B2 _y ,B2 _x)(τ_1)	2
	U	(P2 _y ,B2 _x)(τ_1)	2
	T	(B2 _y ,P2 _x)(τ_1)	2
P2 ₁ 2 ₁ 2	X	(P2 _z ,P2 _{1y})(τ_1)	2
	Y	(P2 _z ,P2 _{1x})(τ_1)	2
	U	(B2 _z ,P2 _{1y})(τ_1)	2
	T	(B2 _z ,P2 _{1x})(τ_1)	2
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Z	(P2 _{1y} ,P2 _{1x})(τ_1)	2
	X	(P2 _{1y} ,P2 _{1z})(τ_1)	2
	Y	(P2 _{1z} ,P2 _{1x})(τ_1)	2
C222 ₁	ZT	(B2 _x ,B2 _y)(τ_1)	2
	R	(P1,B2 _x)($\tau_1+\tau_1^*,\tau_2+\tau_2^*$)	4
I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	R	(B2 _x ,B2 _z)(τ_1)	4
Pmc2 ₁	ZT	(Pm _x)($\tau_1+\tau_2$),(Pb _x)($\tau_3+\tau_4$)	2
	UR	(Bm _x)($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	2
Pcc2	Z	(P2 _z)($\tau_1+\tau_2$),(P2 _{1z})($\tau_3+\tau_4$)	2
	UTR	(B2 _z)($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	2
Pma2	X	(P2 _z ,Pm _x)(τ_1)	2
	S	(P2 _z ,Bm _x)(τ_1)	2

	UR	$(B2_z, Bm_x)(\tau_1)$	2
Pca2 ₁	Z	$(Pb_y)(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	T	$(Bb_y)(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	UR	$(B2_z, Bb_x)(\tau_1)$	2
	XS	$(P2_{1z}, Bb_x)(\tau_1)$	2
Pnc2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2
	U	$B2_z(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	Y	$(P2_z, Pb_y)(\tau_1)$	2
	T	$(Pb_x, B2_z)(\tau_1)$	2
	S	$(P2_z, Bb_y)(\tau_1)$	2
	R	$(Bb_x, B2_z)(\tau_1)$	2
Pmn2 ₁	ZT	$Pm_x(\tau_1+\tau_2), Pb_x(\tau_3+\tau_4)$	2
	X	$(P2_{1z}, Pm_x)(\tau_1)$	2
	S	$(P2_{1z}, Bm_x)(\tau_1)$	2
Pba2	R	$(B2_z)(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	S	$(P2_z)(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	Y	$(P2_z, Pb_y)(\tau_1)$	2
	T	$(B2_z, Bb_y)(\tau_1)$	2
	X	$(P2_z, Pb_x)(\tau_1)$	2
	U	$(B2_z, Pb_x)(\tau_1)$	2
Pna2 ₁	Z	$(Pb_y)(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	R	$(Bb_x)(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	S	$(P2_{1z})(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	X	$(P2_{1z}, Pb_x)(\tau_1)$	2
	Y	$(P2_{1z}, Pb_y)(\tau_1)$	2
Pnn2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2
	S	$(P2_z)(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	Y	$(P2_z, Pb_y)(\tau_1)$	2

	U	$(B2_z, Pb_y)(\tau_1)$	2
	X	$(B2_z, Pb_x)(\tau_1)$	2
	T	$(P2_z, Pb_x)(\tau_1)$	2
Cmc2 ₁	ZT	$Bm_x(\tau_1+\tau_2), Bb_x(\tau_3+\tau_4)$	2
	R	$(P1, Bm_x)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Ccc2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2
	T	$B2_z(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
Abm2	RS	$(P1, B2_y)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Ama2	Z	$(Pm_z, B2_x)(\tau_1)$	2
	T	$(Bm_z, B2_x)(\tau_1)$	2
Aba2	RS	$(P1, B2_y)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Fdd2	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2), P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2
	XT	$(Pb_x, B2_z)(\tau_1)$	2
	Y	$(Pb_y, B2_z)(\tau_1)$	2
Iba2	UT	$(P1, B2_z)(\tau_1, \tau_2)$	4
	R	$B2_z(\tau_1, \tau_2)$	4
Ima2	U	$(P1, B2_z)(\tau_1, \tau_2)$	4
	R	$(B2_z, Bb_x)(\tau_1, \tau_2)$	4
Pmma	U	$(B2_x)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Pcca	U	$(P2_x)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	2
Pccn	T	$(P2_{1x})(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
	U	$(P2_{1y})(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Pbcm	R	$(B2_z, Bm_x)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
	T	$(P2_x, Bm_y)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Pbcn	T	$(P2_{1x}, B2_y)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
	U	$(P2_{1y})(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
	R	$(B2_z)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Pbca	T	$(P2_{1x})(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4

	U	$(P2_{1y})(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
	S	$(P2_{1z})(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Pnma	S	$(P2_{1z}, P1)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
	R	$(Bm_y, P1)(\tau_1+\tau_1^*, \tau_2+\tau_2^*)$	4
Cmcm	R	$B2_z(\tau_1)$	4
Cmca	S	$P2_{1z}(\tau_1)$	4
Cmma	R	$B2_z(\tau_1)$	4
	S	$P2_z(\tau_1)$	4
Ccca	R	$B2_z(\tau_1)$	4
	S	$P2_z(\tau_1)$	4
lbam	T	$(B2_x)(\tau_1)$	4
	U	$(B2_y)(\tau_1)$	4
lbca	T	$(B2_x)(\tau_1)$	4
	U	$(B2_y)(\tau_1)$	4
	S	$(B2_z)(\tau_1)$	4
	R	$(B2_x, B2_z, B2_y)(\tau_1)$	8
Imma	S	$(B2_z)(\tau_1)$	4
III - Système quadratique			
P4	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2
	M	$P2_z(\tau_3+\tau_4)$	2
	A	$B2_z(\tau_3+\tau_4)$	2
	Z	$P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2
P4 ₁	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2
	M	$P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2
	A	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	Z	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	R	$P1(\tau_1+\tau_2)$	4
P4 ₂	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2

	M	$P2_z(\tau_3+\tau_4)$	2
	A	$P2_z(\tau_1+\tau_2)$	2
	Z	$P2_z(\tau_1+\tau_2)$	2
$P4_3$	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2
	M	$P2_{1z}(\tau_3+\tau_4)$	2
	A	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	Z	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	2
	R	$P1(\tau_1+\tau_2, \tau_3+\tau_4)$	4
$I4$	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2
	Z,M	$P2_1(\tau_3+\tau_4)$	2
$I4_1$	Γ	$P1(\tau_3+\tau_4)$	2
	Z,M	$P2(\tau_3+\tau_4)$	2
$P4/n$	R	$(B2)(\tau_1)$	4
	X	$(P2)(\tau_1)$	4
$P4_2/n$	R	$(B2)(\tau_1)$	4
	X	$(P2)(\tau_1)$	4
$I4_1/a$	X	$(B2)(\tau_1)$	4
$P422$	Γ	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_5)$	2
$P4_2,2$	Γ	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_5)$	2
	R	$(B2_z, P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_1)$	4
	X	$(P2_z, P2_{1x}, P2_{xy})(\tau_1)$	4
$P4_1,22$	Γ	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_5)$	2
	Z	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	2
	A	$(B2_x, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	2
	R	$(P2_y, B2_x, B2_{xy})(\tau_1)$	4
$P4_1,2_1,2$	Γ	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_5)$	2
	Z	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	2
	A	$B2_{xy}(\tau_1, \tau_2)$	4

	X	$(P2_{1z}, P2_{1x}, P2_{xy})(\tau_1)$	4
P4 ₂ 22	Γ	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_5)$	2
P4 ₂ 2 ₁ 2	Γ	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_5)$	2
	R	$(B2_z, P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_1)$	4
	X	$(P2_z, P2_x, P2_{xy})(\tau_1)$	4
P4 ₃ 22	Γ	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_5)$	2
	Z	$(P2_x, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	2
	A	$(B2_x, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	2
	R	$(B2_{xy}, P2_x)(\tau_1)$	2
P4 ₃ 2 ₁ 2	Γ	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_5)$	2
	Z	$(P2_{1x}, B2_{xy})(\tau_1, \tau_2)$	2
	A	$B2_{xy}(\tau_1, \tau_2)$	4
	X	$(P2_{1x}, P2_{xy})(\tau_1)$	4
I422	Γ	$(B2_x, B2_{xy})(\tau_5)$	2
I4 ₁ 22	Γ	$(B2_x, B2_{xy})(\tau_5)$	2
	A	$(B2)(\tau_1)$	4
P4bm	A	$Imm2(\tau_2 + \tau_5), Iba2(\tau_3 + \tau_4)$	2
	M	$Pmm2(\tau_2 + \tau_5), Pba2(\tau_3 + \tau_4)$	2
	R	$(Bb, B2, Bm)(\tau_1)$	4
	X	$(Pb, P2, Pm)(\tau_1)$	4
P4 ₂ cm	Z	$Cmm2(\tau_2 + \tau_3), Ccc2(\tau_4 + \tau_5)$	2
	A	$Imm2(\tau_2 + \tau_3), Iba2(\tau_4 + \tau_5)$	2
	R	$(B2)(\tau_1 + \tau_2), (B2, Fmm2)(\tau_3 + \tau_4)$	4
P4 ₂ nm	M	$Pmm2(\tau_2 + \tau_3), Pba2(\tau_4 + \tau_5)$	2
	Z	$Cmm2(\tau_2 + \tau_3), Ccc2(\tau_4 + \tau_5)$	2
	R	$(B2, Pb, Fmm2, Bm)(\tau_1)$	4
	X	$(Pb, P2, Pm)(\tau_1)$	4
P4cc	Z	$P2_1(\tau_1)$	4

	A	B2(τ_1)	4
	R	(B2,Fdd2)($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	4
P4nc	Z	P2 ₁ (τ_1)	4
	A	Fdd2($\tau_2+\tau_4,\tau_3+\tau_5$)	2
	M	Pcc2($\tau_2+\tau_5$),Pnn2($\tau_3+\tau_4$)	2
	R	(B2,Pb,Fdd2,Bb)(τ_1)	4
	X	(Pb,P2,Bb)(τ_1)	4
P4 ₂ mc	Z	Pmc2 ₁ ($\tau_2+\tau_3,\tau_4+\tau_5$)	2
	A	Fmm2($\tau_2+\tau_3,\tau_4+\tau_5$)	2
P4 ₂ bc	Z	Pba2($\tau_2+\tau_4$),Pnn2($\tau_3+\tau_5$)	2
	M	Pcc2($\tau_2+\tau_5$),Pnn2($\tau_3+\tau_4$)	2
	A	B2(τ_1)	4
	R	(Bb,B2)(τ_1)	4
	X	(Pb,P2,Bb)(τ_1)	4
I4cm	A	(Imm2)(τ_1),(B2,lba2,lma2)(τ_3)	4
I4 ₁ md	Z=M	Pmm2($\tau_2+\tau_3$),Pnn2($\tau_4+\tau_5$)	2
	A	(B2,Fmm2,Fdd2)(τ_1)	4
	X	(Pb,P2 ₁ ,Bb)(τ_1)	4
I4 ₁ cd	Z=M	Pba2($\tau_2+\tau_4$),Pcc2($\tau_3+\tau_5$)	2
	A	(B2,Fmm2)(τ_1)	4
	N	(Bb,B2)($\tau_1+\tau_2$)	8
	X	(Pb,P2 ₁ ,Bb)	4
P $\bar{4}$ ₂ ₁ m	R	(B2,P2 ₁ ,Fmm2,Bm)(τ_1)	4
	X	(P2,P2 ₁ ,Cmm2,Pm)(τ_1)	4
P $\bar{4}$ ₂ ₁ c	X	(P2 ₁ ,P2,Bb)(τ_1)	4
	R	(P2 ₁ ,B2,Bb)(τ_2)	4
P $\bar{4}$ c2	R	(B2)($\tau_1+\tau_2,\tau_3+\tau_4$)	4
P $\bar{4}$ b2	R	(Bb,B2)(τ_1)	4

	X	(Pb,P2,B2)(τ_1)	4
$P\bar{4}n2$	R	(B2,Pb)(τ_1)	4
	X	(Pb,P2,B2)(τ_1)	4
$\bar{I}4c2$	A	(B2)($\tau_3+\tau_4$)	4
$\bar{I}42m$	A	(B2,I ma_2)	4
$\bar{I}42d$	X	(Pb,B2)(τ_1)	4
	A	(B2)(τ_1, τ_2)	4
$P4/mcc$	Z	(B2)(τ_3, τ_4)	4
	A	(B2)(τ_3, τ_4)	4
$P4/mbm$	X	(P mc_2 ₁ ,A mm_2)(τ_1)	4
	X	(P ca_2 ₁ ,A ma_2)(τ_2)	4
$P4/mnc$	A	(F dd_2)(τ_3, τ_4)	4
	X	(P mn_2 ₁ ,A bm_2)(τ_1)	4
	X	(P na_2 ₁ ,A ba_2)(τ_2)	4
$P4/nmm$	R	A mm_2 (τ_1),A bm_2 (τ_2)	4
	X	P mm_2 (τ_1),P ma_2 (τ_2)	4
$P4/ncc$	X	P cc_2 (τ_1),P nc_2 (τ_2)	4
$P4_2/mbc$	R	(C mc_2 ₁)(τ_1, τ_2)	4
	X	(P mc_2 ₁ ,A ma_2)(τ_1)	4
	X	(P ca_2 ₁ ,A ba_2)(τ_2)	4
$P4_2/mnm$	X	(P mn_2 ₁ ,A mm_2)(τ_1)	4
	X	(P na_2 ₁ ,A bm_2)(τ_2)	4
$P4_2/nmc$	R	A mm_2 (τ_1),A bm_2 (τ_2)	4
	X	P mm_2 (τ_1),P ma_2 (τ_2)	4
$P4_2/ncm$	X	P cc_2 (τ_1),P nc_2 (τ_2)	4
IV - Système trigonal et hexagonal.			
$P3$	A	(P1)(τ_2, τ_3)	2
$P3_1$	A	(P1)(τ_2, τ_3)	2

P3 ₂	A	(P1)(τ_2, τ_3)	2
R3	Z	(P1)(τ_2, τ_3)	2
P312	A	(P1, B2)(τ_3)	2
P321	A	(P1, B2)(τ_3)	2
	H	(B2)(τ_3)	4
P3 ₁ 12	A	(P1, B2)(τ_1)	2
P3 ₁ 21	A	(P1, B2)(τ_1)	2
P3 ₂ 12	A	(P1, B2)(τ_1)	2
P3 ₂ 21	A	(P1, B2)(τ_1)	2
R32	Z	(P1, B2)(τ_3)	2
P31m	H	(Bm)(τ_3)	4
P3c1	A	(P1)(τ_1)	4
	L	(P1)(τ_1, τ_2)	6
P31c	A	(P1)(τ_1)	4
	L	(P1)(τ_1, τ_2)	6
R3c	Z	(P1)(τ_1)	4
	A	(P1)(τ_1, τ_2)	6
P $\bar{3}$ 1c	A	(B2)(τ_2, τ_3)	4
	L	(B2)(τ_1)	6
P $\bar{3}$ c1	L	(B2)(τ_1)	6
	H	(B2)(τ_3)	8
R $\bar{3}$ c	A	(B2)(τ_1)	6
	Z	(B2)(τ_2, τ_3)	4
P6	Γ	(P1)($\tau_5 + \tau_6$)	2
	A	(P2)($\tau_3 + \tau_4$), (P2 ₁)($\tau_5 + \tau_6$)	2
	H	(P2)(τ_2, τ_3)	4
P6 ₁	Γ	(P1)($\tau_5 + \tau_6$)	2
	A	(P1)($\tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6$)	2

	L	$(P1)(\tau_1, \tau_2)$	6
P6 ₅	Γ	$(P1)(\tau_5 + \tau_6)$	2
	A	$(P1)(\tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)$	2
	L	$(P1)(\tau_1, \tau_2)$	6
P6 ₂	Γ	$(P1)(\tau_5 + \tau_6)$	2
	A	$(P2_1)(\tau_3 + \tau_4, \tau_5 + \tau_6)$	2
	H	$(P2)(\tau_2, \tau_3)$	4
P6 ₄	Γ	$(P1)(\tau_5 + \tau_6)$	2
	A	$(P2)(\tau_3 + \tau_4, \tau_5 + \tau_6)$	2
	H	$(P2)(\tau_2, \tau_3)$	4
P6 ₃	Γ	$(P1)(\tau_5 + \tau_6)$	2
	A	$(P1)(\tau_3 + \tau_4, \tau_5 + \tau_6)$	2
	L	$(P1)(\tau_1, \tau_2)$	6
P6/m	H	$(Pm)(\tau_6)$	4
P6 ₃ /m	A	$(Pm)(\tau_2, \tau_3)$	4
	L	$(Bm)(\tau_1)$	4
	K	$(Pm)(\tau_5, \tau_6)$	6
P6 ₂₂	Γ	$(P1, B2)(\tau_5)$	2
	A	$P2_1(\tau_5), P2(\tau_6)$	2
	H	$P2(\tau_3)$	4
P6 ₁₂₂	Γ	$(P1, B2)(\tau_5)$	2
	A	$(P1, B2)(\tau_1, \tau_3)$	2
P6 ₅₂₂	Γ	$(P1, B2)(\tau_5)$	2
	H	$P2_1(\tau_3)$	4
	L	$(B2)(\tau_1)$	6
P6 ₂₂₂	Γ	$(P1, B2)(\tau_5)$	2
	A	$P2_1(\tau_1), P2(\tau_4)$	2
	H	$(P2, B2)(\tau_3)$	4

P6 ₄ 22	Γ	(P1,B2)(τ_5)	2
	A	P2 ₁ (τ_1), P2(τ_4)	2
	H	(P2,B2)(τ_3)	4
P6 ₃ 22	Γ	(P1,B2)(τ_5)	2
	L	(B2)(τ_1)	6
P6cc	A	P2 ₁ (τ_1), P2(τ_4)	4
	L	(B2)($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_7$)	6
	H	P2(τ_3)	8
P6 ₃ cm	A	(P1,Bb)(τ_1, τ_4)	4
	L	Bb(τ_3, τ_4), Bm(τ_1, τ_2)	6
	H	(Bm)(τ_3)	8
P6 ₃ mc	A	(P1,Bb)(τ_1, τ_4)	4
	L	Bm(τ_1, τ_2), Bb(τ_3, τ_4)	6
	H	(B2)(τ_5, τ_6)	6
P $\bar{6}$ 2m	H	Amm2(τ_3), Abm2(τ_6)	4
P $\bar{6}$ 2c	A	(Pm)(τ_2, τ_3)	4
	L	(B2, Bm)(τ_1)	6
P6/mmm	H	Amm2(τ_3), Abm2(τ_6)	4
	K	(B2)(τ_6)	4
P6 ₃ /mmc	L	Imm2(τ_1), lma2(τ_2)	6
P6 ₃ /mcm	L	Imm2(τ_1), lma2(τ_2)	6
V - Système cubique.			
P23	R	(B2,R3)(τ_4)	3
F23	W	(B2)(τ_1, τ_2)	6
	L	(P1,B2)($\tau_2 + \tau_3$)	8
I23	P	(B2,R3)(τ_4)	6
	H	(R3)(τ_4)	3
P2 ₁ 3	R	(P1)(τ_1, τ_2, τ_3)	4
	X	(P2 ₁ ,R3)(τ_1)	6

I213	P	(B2)(τ_1, τ_2, τ_3)	4
	H	(R3)(τ_4)	3
Fm $\bar{3}$	W	Imm2(τ_1), Iba2(τ_2), Ima2(τ_3, τ_4)	6
Pa $\bar{3}$	X	(R3)(τ_1, τ_2), Pca21(τ_1)	6
Ia $\bar{3}$	P	(B2)(τ_1, τ_2, τ_3)	8
P432	Γ	(P4, R3)(τ_4)	3
P4 $_2$ 32	Γ	(P4 $_2$, R3)(τ_4)	3
F432	Γ	(I4, R3)(τ_4)	3
	L	(P1, P2, B2)(τ_3)	8
F4 $_1$ 32	Γ	(I4, R3)(τ_4)	3
	L	(P1, P2, B2)(τ_3)	8
I432	Γ	(I4, R3)(τ_4)	3
	P	(B2)(τ_4)	6
P4 $_3$ 32	Γ	(P4 $_3$, R3)(τ_4)	3
	X	(P2 $_1$, B2, R3)(τ_1, τ_2)	6
	R	P1(τ_1, τ_2, τ_3)	4
P4 $_1$ 32	Γ	(P4 $_1$, R3)(τ_4)	3
	X	(P2 $_1$, B2, R3)(τ_1, τ_2)	6
	R	P1(τ_1, τ_2, τ_3)	4
I4 $_1$ 32	Γ	(I4 $_1$, R3)(τ_4)	3
I $\bar{4}$ 3m	P	(Ima2, R3m)(τ_4), (Ima2, R3c)(τ_5)	6
P $\bar{4}$ 3n	X	(R3)(τ_1)	6
F $\bar{4}$ 3c	L	(B2, Bb, P4, R3)($\tau_1 + \tau_2$)	8
	L	(P1, B2)(τ_3)	16
Pm $\bar{3}$ n	X	(R3c)(τ_2)	6
Pn $\bar{3}$ m	X	(R3m)(τ_1), (R3c)(τ_2)	6
Fm $\bar{3}$ m	W	(Ima2)(τ_5)	12
Fm $\bar{3}$ c	L	(P1, R3)(τ_1)	8
	L	(P1, B2)(τ_2, τ_3)	16
	W	(Iba2)(τ_5)	12
Fd $\bar{3}$ c	L	(B2)(τ_2, τ_3)	16
		(B2)(τ_1)	8

B1(d) Transitions ferroélastiques-ferroélectriques associées à des représentations ne vérifiant ni le critère de Landau ni le critère de Lifschitz.

Nous énumérons ci-dessous les transitions ferroélectriques-ferroélastiques inactives pour les deux critères simultanés de Landau et de Lifschitz.

A l'image des tables précédentes, y figurent : le groupe spatial de la phase commensurable de basse température, la dimension du paramètre d'ordre.

TABLE V

TRANSITIONS FERROELECTRIQUES-FERROELASTIQUES INACTIVES POUR LES CRITERES DE LANDAU ET DE LIFSCHITZ.

- GPE : Groupe d'espace paraélectrique/paraélastique.
- PZB : Points de la zone de Brillouin.
- GFE(τ) : Groupe d'espace ferroélectrique/ferroélastique et représentation irréductible.
- PO : Dimension du paramètre d'ordre.

GPE	PZB	GFE(τ)	PO
I - Système trigonal et hexagonal.			
P3	Γ	P1($\tau_2+\tau_3$)	2
P3 ₁	Γ	P1($\tau_2+\tau_3$)	2
P3 ₂	Γ	P1($\tau_2+\tau_3$)	2
R3	Γ	P1($\tau_2+\tau_3$)	2
P312	Γ	(P1,B2)(τ_3)	2
P321	Γ	(P1,B2)(τ_3)	2
P3 ₁ 12	Γ	(P1,B2)(τ_3)	2
P3 ₁ 21	Γ	(P1,B2)(τ_3)	2
P3 ₂ 12	Γ	(P1,B2)(τ_3)	2
R32	Γ	(P1,B2)(τ_3)	2
P6	Γ	P2($\tau_3+\tau_4$)	2
P6 ₁	Γ	P2 ₁ ($\tau_3+\tau_4$)	2
P6 ₅	Γ	P2 ₁ ($\tau_3+\tau_4$)	2
P6 ₂	Γ	P2($\tau_3+\tau_4$)	2
P6 ₄	Γ	P2($\tau_3+\tau_4$)	2
P6 ₃	Γ	P2 ₁ ($\tau_3+\tau_4$)	2

P622	Γ	$P2(\tau_6)$	2
P6 ₁ 22	Γ	$P2_1(\tau_6)$	2
P6 ₅ 22	Γ	$P2_1(\tau_6)$	2
P6 ₂ 22	Γ	$P2(\tau_6)$	2
P6 ₁ 22	Γ	$P2(\tau_6)$	2
P6 ₃ 22	Γ	$P2_1(\tau_6)$	2
II - Système cubique.			
P23	Γ	$(P2,R3)(\tau_4)$	3
F23	Γ	$(B2,R3)(\tau_4)$	3
I23	Γ	$(B2,R3)(\tau_4)$	3
P2 ₁ 3	Γ	$(P2_1,R3)(\tau_4)$	3
I2 ₁ 3	Γ	$(B2,R3)(\tau_4)$	3
Pn $\bar{3}$	M	$(R3)(\tau_1),(R3)(\tau_2)$	6
Pa $\bar{3}$	M	$(P2_1,Bb)(\tau_1+\tau_2)$	12
Ia $\bar{3}$	N	$(B2,Fdd2)(\tau_1)$	12
P432	M	$(B2,R3)(\tau_5)$	6
P4 ₂ 32	M	$(B2)(\tau_1)$	6
F432	X	$(P2,R3)(\tau_5)$	6
F4 ₁ 32	X	$(P2_1,R3)(\tau_1)$	6

B2- Discussion des résultats des tableaux III,IV,V.

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans le cadre de la théorie de Landau une analyse d'une sélection de représentations irréductibles qui conduisent à des changements de symétrie ferroélectrique-ferroélastique. Quatre grandes classes de représentations irréductibles ont été successivement analysées.

B2(a) - Les représentations actives.

Ce sont les représentations susceptibles d'être associées à des transitions du deuxième ordre entre deux phases strictement périodiques.

Notons que pour ces représentations, nous avons présenté des résultats complets qui concernent des représentations associées au centre des zones de Brillouin et à un nombre limité de points de la surface.

Malgré le petit nombre de cas considérés, nous avons pu vérifier que les situations prédites théoriquement étaient très variées, tant par la dimension du paramètre d'ordre associée à la transition que par la forme des énergies libres.

B2(b) - Les représentations ne vérifiant pas le critère de Landau.

Remarquons ici qu'il ne s'agit pas d'un travail exhaustif (de nombreuses représentations associées à des points intérieurs à la zone de Brillouin ne vérifient pas le critère de Landau) mais d'un choix approprié de représentations irréductibles associées à des points de haute symétrie dont les représentations irréductibles peuvent induire des transitions de phases ferroélectriques-ferroélastiques.

L'ensemble des représentations irréductibles ne vérifiant pas le **seul critère de Landau** est exclusivement associé aux systèmes trigonal/hexagonal ($3, \bar{3}2, 3m, \bar{6}, \bar{6}m, \bar{6}m2$) et cubique ($23, 432, \text{et } \bar{4}3m$). Toutes les classes de haute symétrie concernées sont non centro-symétriques.

Ces transitions ferroélectriques-ferroélastiques font intervenir essentiellement quatre points de la surface de la zone de Brillouin. Ce sont les points X (réseau rhomboédrique), M (réseau hexagonal) et les points N (réseau cubique I), M (réseau cubique P), X (réseau cubique F).

Les classes $3m, \bar{6}, \bar{6}m, \bar{6}m2, \bar{4}3m$ possèdent en outre des représentations irréductibles inactives associées au centre de la zone de Brillouin.

B2(c) - Les représentations ne vérifiant pas le critère de Lifschitz.

Nous nous sommes bornés ici à considérer les représentations associées aux points de la zone de Brillouin déjà sélectionnés pour les représentations actives. Rappelons à ce sujet que le critère de Lifschitz permet de sélectionner les représentations actives en deux étapes :

-Une première étape consiste à considérer exclusivement les vecteurs de la zone de Brillouin dont le groupe d'invariance possède un centre. Ceci est une condition nécessaire mais non suffisante du critère de Lifschitz.

-La deuxième étape sélectionne les représentations sur la condition que les combinaisons antisymétriques du paramètre d'ordre et de ses variations spatiales ne donnent pas de constantes d'intégration dans la sommation de l'énergie libre locale, ceci est une condition suffisante.

Nous avons exclusivement considéré les représentations irréductibles ne vérifiant pas le critère de Lifschitz et correspondant à un vecteur k dont le groupe d'invariance possède un centre.

Bien que les tableaux de résultats vus plus haut ne fournissent qu'un ensemble arbitraire de résultats théoriques permettant l'interprétation des systèmes incommensurables, notre choix est à nouveau justifié par le fait que ces points choisis correspondent à des points de haute symétrie.

Tous les systèmes cristallins sont concernés ; notons que le critère de Lifschitz n'élimine pas de représentations irréductibles (pour les points examinés) dans les classes $2/m, \bar{3}, \bar{4}$ et $\bar{6}$.

Les points de la surface de la zone de Brillouin retenus sont, rappelons le, des points possédant un centre. Deux points interviennent dans le système cubique, les points R et X (cubique P), W et L (cubique F), P et H (cubique I).

Les points de haute symétrie étudiés dans les systèmes trigonal et hexagonal sont respectivement A, Z et A, H, K, L.

Les points de haute symétrie des réseaux du système tétragonal sont les points qui correspondent aux maximum de représentations inactives induisant des transitions ferroélectriques-ferroélastiques. Chacun des réseaux primitif et corps centré possède cinq points associés à des représentations inactives, ce sont respectivement les points A, M, R, X, Z et A, M, N, Z, X.

Le système orthorhombique fait intervenir 7 points de la surface pour le réseau P (R, S, T, U, X, Y, Z), 4 points pour le réseau I (R, S, T, U), 4 pour les réseaux A et C (R, S, T, Z), et 4 pour le réseau F (X, Y, Z, T).

Enfin les points de la surface de la zone de Brillouin des réseaux monocliniques qui sont associés à des représentations inactives pouvant induire des transitions ferroélectriques-ferroélastiques sont au nombre de 6 (A, B, C, D, E, Z) pour le réseau primitif et 3 (B, Y, C) pour le réseau monoclinique centré.

Les centres des différentes zones de Brillouin concernées par le seul critère de Lifschitz appartiennent aux classes non centro-symétriques 422 et 4 du système quadratique (réseaux P et I), 622 et 6 du système hexagonal, et 432 du système cubique (réseaux P, I, F).

B2(d) - Les représentations ne vérifiant ni le critère de Landau ni le critère de Lifshitz.

Il s'agit ici d'un nombre réduit de représentations qui devraient en principe, permettre d'interpréter des transitions du premier ordre vers des phases homogènes ou inhomogènes.

Toutes les classes de haute symétrie des systèmes trigonal et hexagonal sont non centrosymétriques.

Seuls trois points de la surface de la zone de Brillouin associés aux classes $m\bar{3}$ et 432 apparaissent dans cette table. Ce sont les points M (cubique P), X (cubique F), et N (cubique I).

La majorité des représentations irréductibles ne vérifiant pas ce double critère sont associées au centre de la zone de Brillouin, et ceci sans exception dans les systèmes trigonal et hexagonal.

REFERENCES.

1. V. Janovec , V. Dvorak & J. Pelzelt, *Czech. Journ.Physics* B25, 1362 (1975).
2. G. Ya. Lyubarskii, *The application of group theory in physic* (Pergamon London 1960).
3. G. F. Koster, *Space groups and their representations in solid state physic*, Ed. F. Seitz & D. Turnbull (Academic Press New-York 1957).
4. C.J. Bradley & A. P. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solids* (Clarendon Press. Oxford 1972).
5. O. V. Kovalev, *The irreducible representations of space groups* (Gordon & Breach New-York 1965).
6. J. Zak, A. Casher, H. Glück & Y. Gur, *The irreducible representations of space groups* (Benjamin New-York 1969).
7. J. Mozrzymas & A. Solecki, *Reports on Mathematical Physics* , 7, 363 (1975).
8. J. C. Toledano & P. Toledano, *Phys. Rev. B* 21, 1139 (1980).

SOMMAIRE CHAPITRE III

LES MATERIAUX FERROELASTIQUES-FERROELECTRIQUES

LES PHOSPHATES.....	66
Modèle phénoménologique.	
Données expérimentales.	
Mécanisme microscopique.	
LES TARTRATES MONOHYDRATES.....	75
Modèle phénoménologique.	
Données expérimentales.	
Modèle microscopique.	
LES TARTRATES TETRAHYDRATES.....	79
Modèle phénoménologique.	
Données expérimentales.	
Discussion.	
LES SELENURES.....	86
Modèle phénoménologique.	
Données expérimentales.	
Discussion.	
LES LECONTITES.....	91
Modèle phénoménologique.	
Données expérimentales.	
Modèle et discussion.	
LES PEROVSKITES.....	94
Simples	Modèle phénoménologique.
	Données expérimentales.
	Modèle microscopique.
	Discussion.
Complexes	Analyse de symétrie, étude des données.
	Résolution d'une phase incommensurable
	par diffraction des rayons X.
	Discussion.
LES MOLYBDATES.....	114
Modèle phénoménologique.	
Données expérimentales.	
Discussion.	
LES BORACITES.....	119
Théorie phénoménologique.	
Données expérimentales.	
Modèle et discussion.	
LES LANGBEINITES.....	124
Théorie phénoménologique.	
Données expérimentales.	
Modèle et discussion.	
REFERENCES.....	127

CHAPITRE III

LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES - FERROELASTIQUES

Ce dernier chapitre présente les résultats expérimentaux de matériaux qui sont le siège d'une transition ferroélectrique-ferroélastique (F.F) confirmée, ainsi qu'une analyse amenant à proposer pour chacun d'entre eux, un potentiel de Landau susceptible de décrire le comportement thermotrope des grandeurs physiques caractéristiques de leur état thermodynamique.

Nous montrerons aussi que l'approche phénoménologique de Landau des transitions de phase peut parfois fournir des éléments de prédiction qui permettent de guider des mesures expérimentales ultérieures.

LE PHOSPHATE DIHYDROGENE ET SES ISOMORPHES

Cette famille de formules chimiques MH_2XO_4 où M est K,Rb,Cs ou NH_4 et X est P ou As figure parmi les classes de matériaux F.F les plus étudiées. Les composés avec un alcalin léger (Li, Na) ou avec Ag sont moins bien connus ; tandis qu'il n'existe que peu de renseignements sur les composés avec l'ion Cu^+ . Dans cette famille les sels d'ammoniums sont caractérisés par le fait qu'ils subissent une transition ferroélastique pure de variété $\bar{4}2m \rightarrow 222$, la structure orthorhombique étant interprétée comme formée de sous réseaux d'ions s'ordonnant de façon antiferroélectrique. Dans la série des alcalins, le rayon du cation joue un rôle important. Ainsi, CsH_2AsO_4 est isomorphe à KH_2PO_4 (KDP) tandis que CsH_2PO_4 possède une structure monoclinique.

Soulignons d'autre part, que la deutériation influence fortement les propriétés physiques et structurales de ces composés phosphatés. Ainsi, RbH_2PO_4 est stable à température ambiante dans la phase quadratique, par contre le composé totalement deutérié RbD_2PO_4 possède une phase monoclinique qui n'a pas été identifiée dans le composé hydrogéné.

On peut vérifier dans le tableau comparatif des matériaux (Annexe) que les composés ferroélectriques-ferroélastiques appartenant à la famille de KDP sont caractérisés par le changement de groupe spatial sans changement de la multiplicité par maille primitive $\bar{1}42d \rightarrow Fdd2$. L'axe polaire de la maille orthorhombique correspond à la direction quadratique, les deux autres axes de la maille orthorhombique correspondent aux directions perpendiculaires aux plans de glissements contenant l'axe $\bar{4}$ (figure 1).

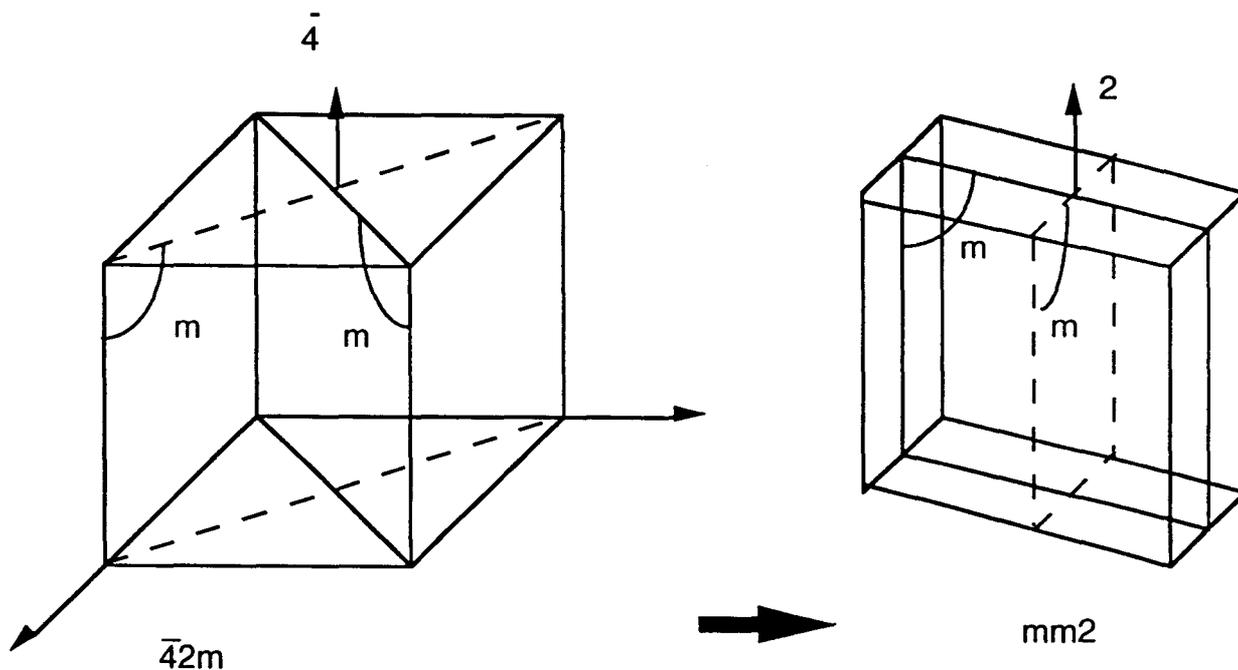


Figure 1

1) Théorie phénoménologique de KH_2PO_4 et ses isomorphes.

Si l'on se réfère à la table II (chapitre II), nous pouvons vérifier que le changement de groupe spatial $\bar{4}2m \rightarrow Fdd2$ est associé à une représentation active monodimensionnelle du centre de la zone de Brillouin du réseau tétragonal I. Nous sommes donc a priori en présence d'une transition F.F propre pour laquelle le paramètre d'ordre s'identifie soit à la polarisation (P_z) soit à la déformation (e_6), ces deux grandeurs étant bilinéairement couplées, ainsi que l'indique la table I. Le potentiel thermodynamique peut donc s'écrire, de la façon la plus générale (table II bis):

$$F = \alpha/2 P_z^2 + \beta/4 P_z^4 + \alpha'/2 (e_6)^2 + \beta'/4 (e_6)^4 + \gamma P_z e_6$$

où α et α' varient comme le coefficient critique

$$\alpha \approx (T - T_c)$$

Le nombre de domaines F.F est donné par le rapport des ordres des deux groupes ponctuels $\bar{4}2m$ et $mm2$ et est donc, égal à deux. Leur couplage est du type **complet** et tous les éléments perdus à la transition doivent à la fois changer le signe de la polarisation et celui de la déformation.

De plus les directions x et y de la phase quadratique étant cristallographiquement équivalentes, nous prévoyons deux paires de domaines

correspondant à quatre orientations possibles de la maille représentée ci-dessous (figure2).

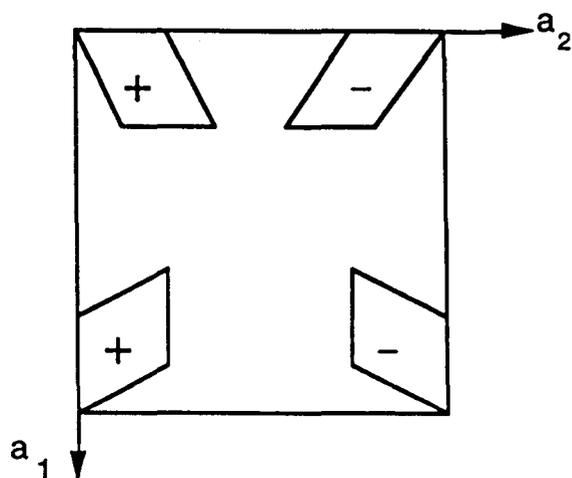


Figure 2

(a_1 et a_2 sont parallèles aux directions principales perpendiculaires à l'axe $\bar{4}$.)

2) Comparaison avec les données expérimentales.

a) KDP

Nous examinons dans un premier temps, le cas de KDP sur lequel nous possédons des données expérimentales très complètes. KDP subit une transition de phase vers 122K, comme le montre la courbe de chaleur spécifique (figure3). Le caractère ferroélectrique-ferroélastique propre de cette transition à $T_c = 122$ K apparaît clairement sur les courbes de constantes diélectriques et sur celles des constantes élastiques, à partir desquelles on peut vérifier, un comportement du type Curie-Weiss au dessus de la transition (figure 4).

Le fait que les susceptibilités ne s'annulent pas totalement à T_c est lié au caractère faiblement du premier ordre de la transition. Ce caractère est mis en évidence par la petite discontinuité observée à la transition sur les mesures de polarisation spontanée et de déformation spontanée (figure 4).

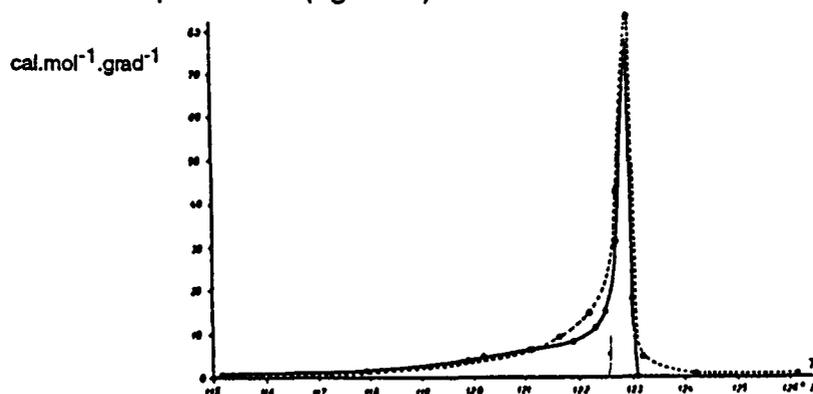


Figure 3 : Chaleur spécifique.¹(--- : mesurée; - : calculée à partir de P_s)

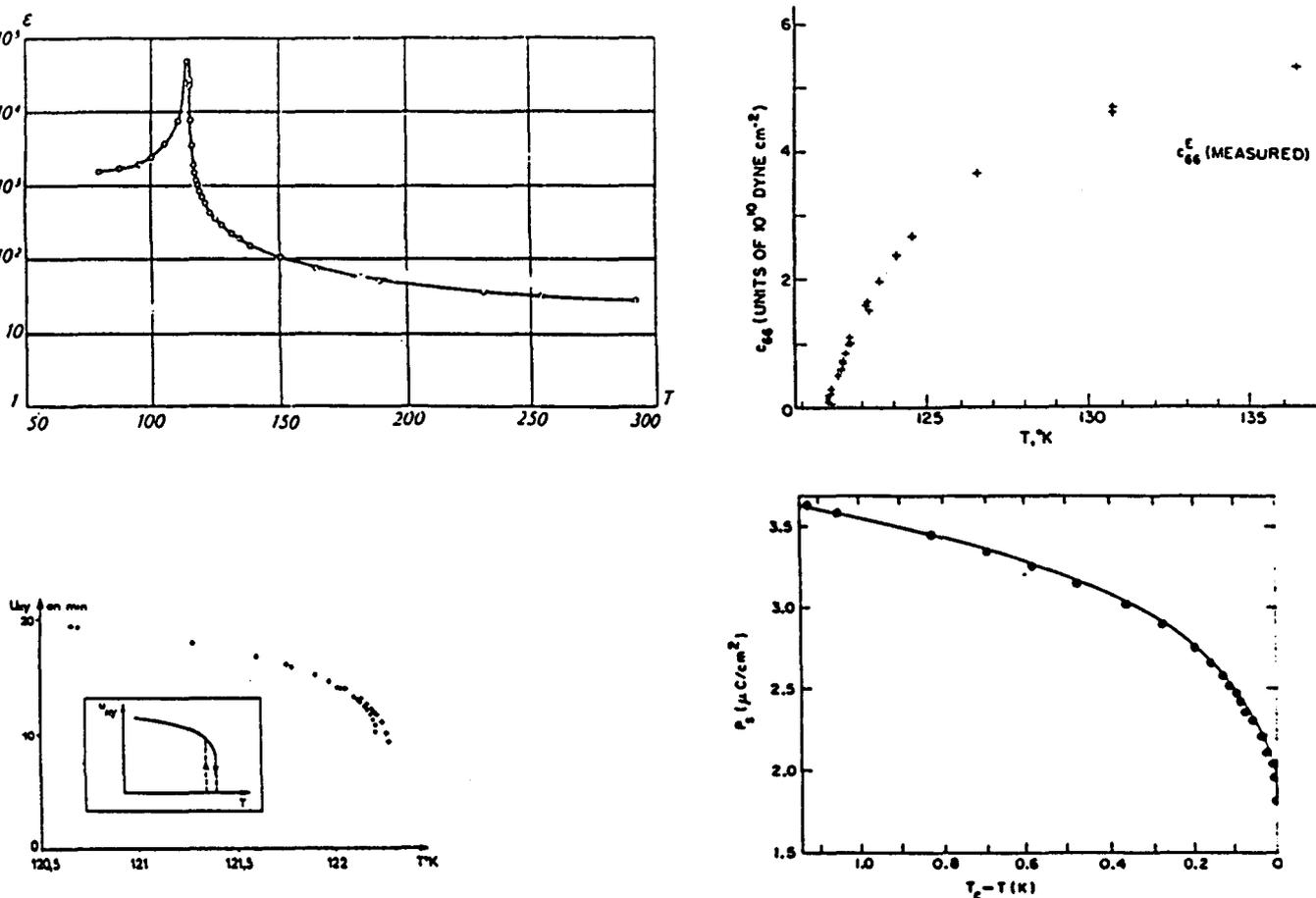


Figure 4 : Evolution de ϵ_c et C_{66}^{2-3} , déformation et polarisation spontanée.¹¹⁻⁵

D'autre part il résulte de plusieurs études que les deux paramètres d'ordre potentiels (P_z et e_6) jouent un rôle différent. P_z apparaît comme le paramètre primaire alors que e_6 est un paramètre d'ordre secondaire. En d'autres termes, le mécanisme de la transition (voir plus loin formulation du potentiel) est directement lié à l'apparition de la polarisation spontanée, alors que la déformation spontanée ne résulte que d'effet secondaire. En effet, l'étude d'un cristal de KDP libre et sous contrainte (polarisation constante) montre (figure 5) que la constante élastique à polarisation constante n'est pas affectée à la transition.

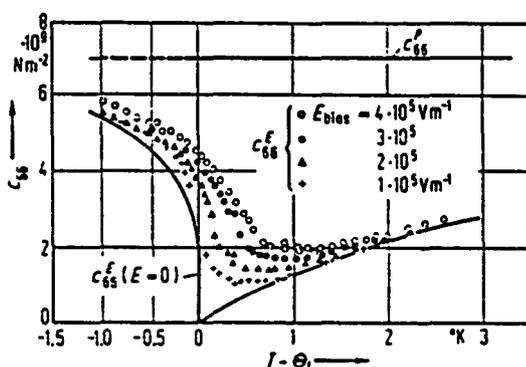


Figure 5 : Evolution C_{66}^P et C_{66}^E .³¹ en fonction de la température.

On peut donc s'attendre, à une variation critique de l'ensemble des grandeurs diélectriques du cristal, qu'il soit bloqué ou libre. Ceci est en parfait accord, avec les observations expérimentales (figure 6).

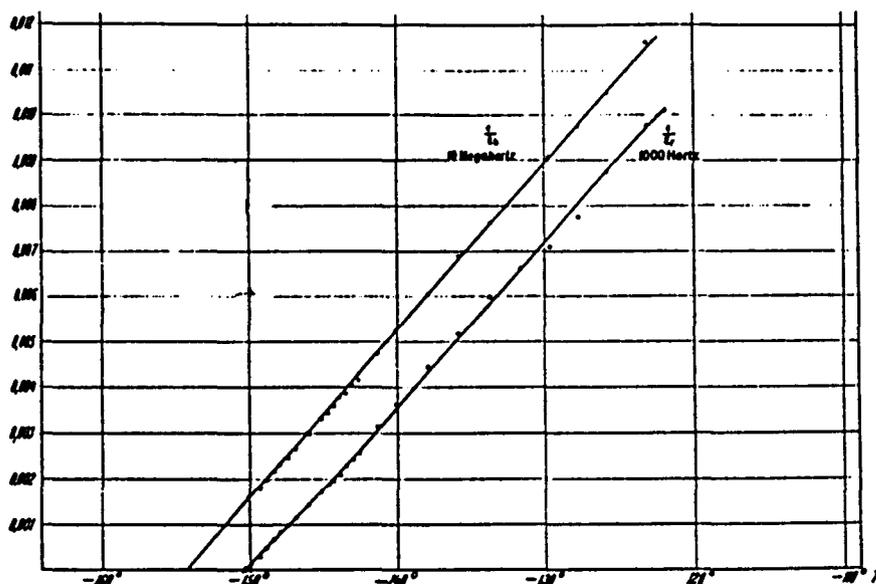


Figure 6 : Evolution comparée des constantes $\epsilon\sigma$ et ϵe .⁷

L'étude de la structure en domaines soit optiquement⁸, soit par les méthodes de diffraction γ ou X^{9,10}, confirme la structure théorique schématisée ci-dessous (figure 7).

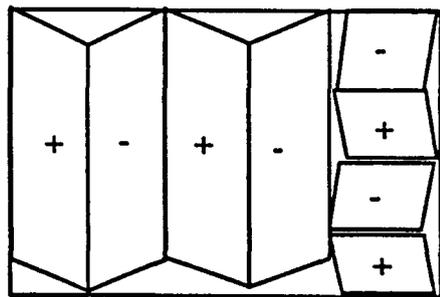


Figure 7 : Configuration d'un échantillon de KDP polydomaine.

Bastie¹¹ constate que l'application d'un champ E_z (qqV/cm) sur un échantillon polydomaine induit un changement de la déformation des différents domaines, tout en conservant l'orientation initiale des parois de domaines. De plus, pour un champ de ± 1000 V/cm et sur un intervalle de température correspondant à $T_c, T_c - 1.1$ K, il parvient à inverser totalement la polarisation spontanée et la déformation. Le couplage linéaire prévu par la théorie entre polarisation et déformation, mis en évidence par Jona et Shirane¹², est confirmé dans les mesures de Bastie¹¹ (figure 8).

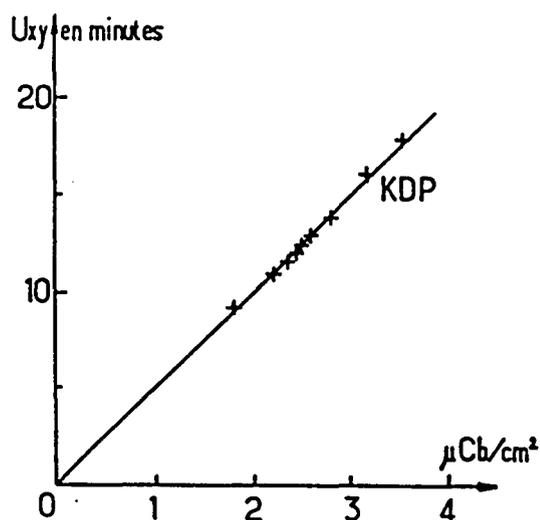


Figure 8 : Relation entre polarisation et déformation spontanée¹¹.

L'ensemble des considérations précédentes, nous permet de négliger le terme du quatrième degré en e_6 (paramètre d'ordre secondaire), de prendre en considération le terme de degré 6 en P_z (premier ordre) et de faire figurer un couplage linéaire entre P_z et e_6 dans l'expression du potentiel qui peut donc s'écrire:

$$F = \alpha/2 P_z^2 + \beta/4 P_z^4 + \gamma/6 P_z^6 + \delta P_z e_6 + \alpha'/2 (e_6)^2$$

Le caractère du premier ordre (proche du deuxième ordre) de la transition à pression atmosphérique dans KDP, a conduit plusieurs auteurs¹³⁻¹⁴ à étudier l'évolution sous pression du caractère de cette transition. Un comportement tricritique a ainsi été mis en évidence. Le passage du régime premier-deuxième ordre pour un potentiel du type $\alpha/2 P_z^2 + \beta/4 P_z^4 + \gamma/6 P_z^6$ est illustré sur la figure 9.

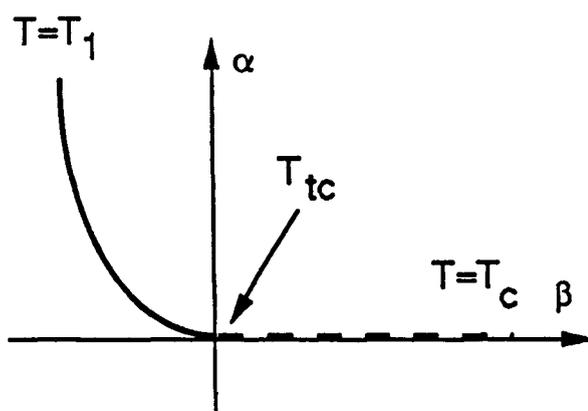


Figure 9 : Diagramme $\alpha(\beta)$; pour $T = T_c$ nous avons une ligne de transition de second ordre, pour $T = T_1$ la transition est du premier ordre.

Notons que KDP est l'un des rares matériaux, où un changement de l'ordre de la transition a été clairement mis en évidence; ainsi Bastie et al.¹⁴ trouvent $P = 2.83 \pm 0.03$ kbar et $T = 108.98 \pm 50.02$ pour les coordonnées du point tricritique dans le plan pression-température. Des mesures¹¹ ont également permis de vérifier une prédiction de la théorie de Landau concernant l'exposant critique associé au paramètre d'ordre. Celui-ci passe de 1/4 sous 3 kbar à 1/2 sous 3.5 kbar lorsque l'on s'approche du point tricritique sur la ligne de transition de deuxième ordre. Ces considérations nous permettent de développer un potentiel légèrement modifié qui suppose une variation possible du coefficient associé à P_z^4 :

$$F = \alpha/2(P,T) P_z^2 + \beta/4(P,T) P_z^4 + \gamma/6 P_z^6 + dP_z e_6 + 1/2 C_{66} (e_6)^2$$

b) Autres composés.

- RbDP

L'ordre de la transition, dans ce composé, a été longtemps débattu, ainsi C. Pierre et al.¹⁵, V.V Gladkii et al.¹⁶, M.Chabin et al.¹⁷, lui attribuent un caractère du premier ordre, tandis que B.A Strukov et al.¹⁸ et V.M Petrov et al.¹⁹ la considèrent du deuxième ordre.

Les mesures de polarisation spontanée¹⁸ et de déformation spontanée¹¹ sont en accord avec une transition du deuxième ordre, faiblement du premier (figure 10).

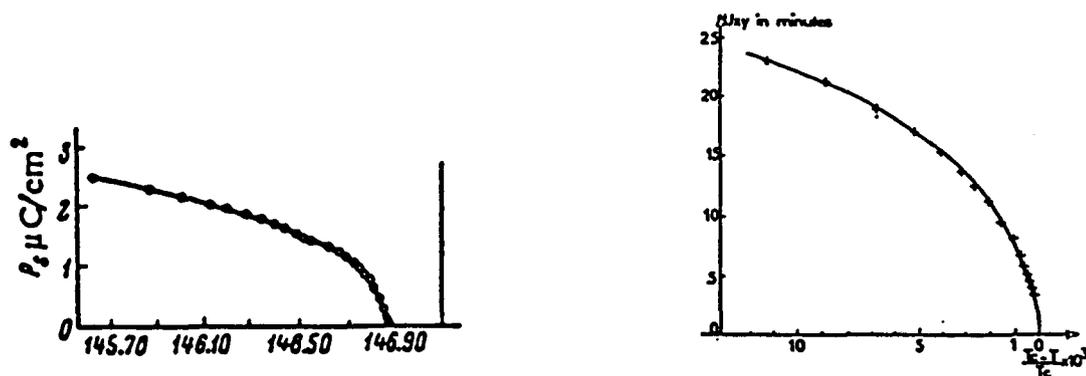


Figure 10 : Evolution de la polarisation et de la déformation spontanée dans RbDP^{18,11}.

Le couplage de ces deux grandeurs traduit une parfaite linéarité confirmant ainsi leur schéma de couplage (figure 11).

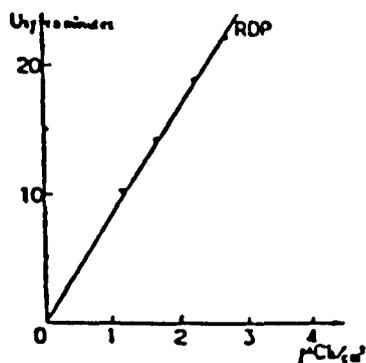


Figure 11 : Evolution du couplage entre polarisation et déformation.¹¹

La variation en $(T_c - T)^{1/2}$ du paramètre d'ordre est valide au voisinage de T_c (T_c à $T_c - 0.5$). Bastie¹¹ affine les coefficients d'un développement de Landau jusqu'à l'ordre 6 et trouve qu'à $T_c = 144,92 \pm 0.0015K$, b et c sont positifs avec $b > c$. Il précise cependant que ce modèle ne rend pas compte de la saturation du paramètre d'ordre juste au dessous de T_c (de T_c à $T_c - 1.6K$).

La mise en évidence d'un point tricritique dans le diagramme de phases de KDP poussent ces mêmes auteurs, à étudier un modèle de potentiel où les deux coefficients des termes quadratiques et quartiques du paramètre d'ordre sont dépendants des variables extérieures (P, T). En ajustant ce modèle aux courbes expérimentales et ceci sur des domaines de température allant de T_c à $T_c - 20K$ et même T_c à $T_c - 41K$, ils déterminent les coefficients b et c . Ils trouvent notamment que b est positif et qu'une valeur nulle pour c n'entraîne pas de modifications notables de leurs ajustements.

• KH_2AsO_4

Les résultats expérimentaux que nous possédons sur ce composé semblent confirmer le caractère du premier ordre de la transition (figure 12).

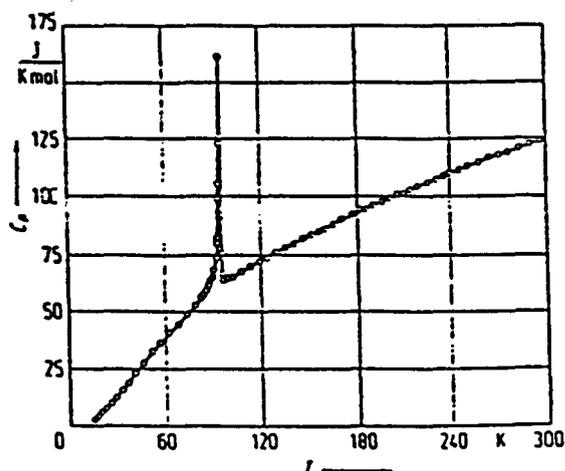


Figure 12 : Evolution de la chaleur spécifique²⁰.

L'évolution de la constante diélectrique et de polarisation spontanée mettent en évidence une discontinuité à la transition et un comportement très voisin de KDP (figure 13).

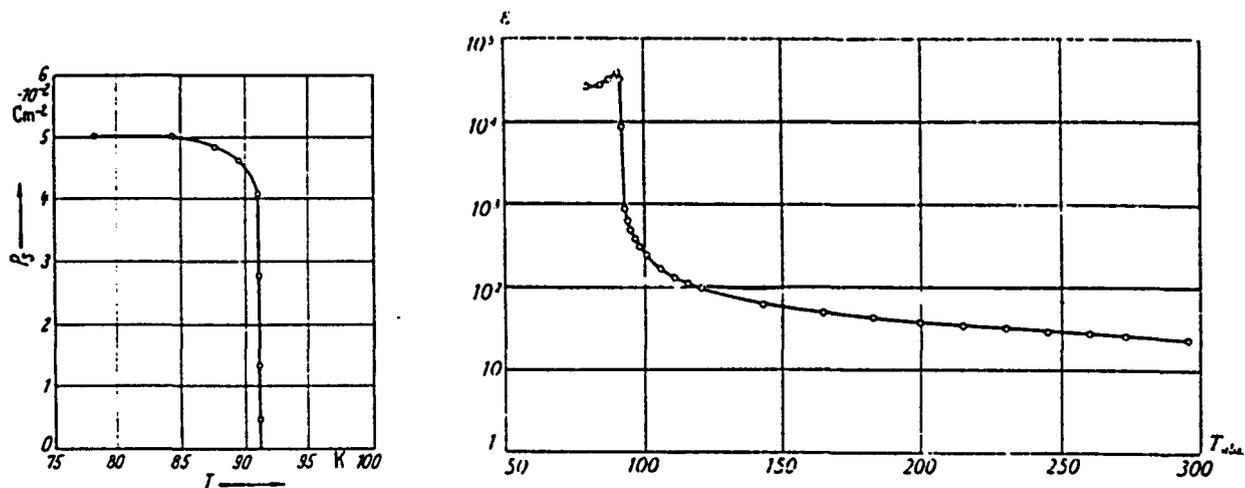


Figure 13 : Evolution de la polarisation spontanée et de la constante diélectrique dans $\text{KH}_2\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

•Composés deutériés.

Les principales conséquences de la deutériation sur ces composés sont l'allongement de la liaison hydrogène et une nette tendance à rendre cette liaison asymétrique. Pour les composés qui restent isomorphes à KDP, après deutériation, nous constatons que la température de transition est pratiquement double, ainsi pour KH_2AsO_4 elle est voisine de 97K tandis que pour KD_2AsO_4 elle est comprise entre 159 et 161K.

La deutériation semble également favoriser le caractère du premier ordre de la transition. Samara²² constate que la deutériation sur KDP ($\text{K}(\text{H}_1 - \text{X D}_x)_2\text{PO}_4$) modifie notablement les valeurs de la constante de Curie, de la polarisation spontanée, du champ coercitif et du champ seuil de saturation complète. Ainsi, KDP possède une température de transition de 122K, une constante de Curie $\sim 2995\text{K}$, une polarisation spontanée de $5.1\mu\text{C} / \text{cm}^2$; ces quantités s'accroissent presque linéairement respectivement de 83,40 et 22% pour un taux de deutériation de 0.98.

Samara constate également, que la constante diélectrique obéit à la loi de Curie-Weiss, ce ceci pour un domaine de température allant de 30 à 50K au dessus de T_c .

Nous avons pu donc voir que, dans le cas de KDP, le modèle phénoménologique de Landau est vérifié pour l'essentiel. De légères corrections telle que la prise en compte d'un terme du sixième degré dans l'expression du potentiel sont nécessaires afin d'obtenir un modèle quantitatif satisfaisant.

3) Mécanismes microscopiques responsables de la transition : nature du paramètre d'ordre.

La plupart des auteurs s'accordent pour considérer que la mise en ordre des protons déclenche la transition de phase et donc considèrent cette transition comme du type ordre-désordre.

Aux modèles se basant sur le nombre de configurations possibles des hydrogènes sur les groupements PO_4 , Slater²³, Takagi²⁴, Silsbee²⁵ ajoutent un terme d'interaction à longue distance²⁶ et trouvent que selon la valeur des coefficients du développement, la transition peut être du premier ou du second ordre.

Le modèle précédent ne permettant pas d'interpréter parfaitement les comportements dynamiques de KDP, Blinc²⁷ puis De Gennes²⁸ proposent un modèle dans lequel les protons évolueraient dans un puits de potentiel double par effet tunnel.

L'existence²⁹ ou non du tunnelling semble cependant rester un problème ouvert, ainsi M. Ichikawa et al.³⁰ montrent qu'il existe, pour les composés isomorphes à KDP, une relation linéaire entre température de transition et longueur de la liaison hydrogène.

LES TARTRATES MONOHYDRATES.

Les composés de formule chimique $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ subissent tous deux respectivement à 198K et à 10K une transition de phase depuis le système orthorhombique vers une phase polaire.

La symétrie de ces deux composés en phase orthorhombique est établie $\text{P}2_12_12$ ($Z = 4$), par contre les informations sur la phase polaire sont complètes uniquement dans le composé $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sa symétrie est monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1$ ($Z = 4$).

L'axe polaire de la phase monoclinique de $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est dirigé selon la direction b de la phase orthorhombique. Il semble que $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ soit polaire, selon la direction a orthorhombique.

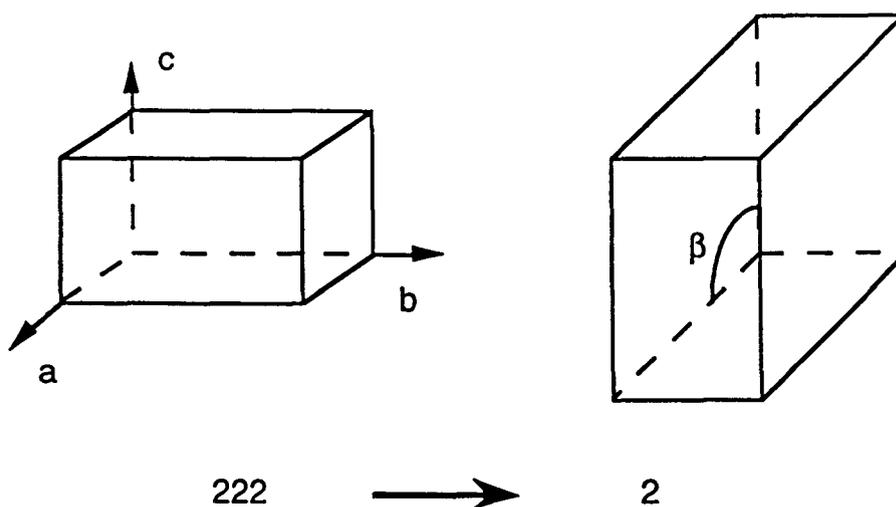


Figure 14

1) Théorie phénoménologique

Le tableau II (chapitre II), nous permet de vérifier que la transition $P2_12_12$ vers $P2_1$ est associée à une représentation active monodimensionnelle du centre de la zone de Brillouin du réseau orthorhombique P.

En outre, il nous permet de préciser que cette transition F.F peut être propre et que le paramètre d'ordre (tableau I) peut être indifféremment la déformation spontanée e_5 ou la polarisation spontanée P_y .

Le schéma de couplage de ces deux grandeurs est linéaire et nous pouvons donc proposer le potentiel thermodynamique ci-dessous :

$$F = \frac{1}{2}\chi_{33} P_y^2 + \frac{\beta}{4} P_y^4 + \frac{1}{2}C_{55}(e_5)^2 + \frac{\beta'}{4} C_{5555}(e_5)^4 + d_{25}P_y e_5$$

où $1/\chi_{33}$ et C_{55} varient comme $a(T-T_c)$

Il existe deux domaines ferroélectrique-ferroélastique et leur couplage est complet. Les directions cristallographiques x et z de la phase orthorhombique étant non équivalentes, la structure en domaines de la phase monoclinique pourra présenter les deux paires non équivalentes de la figure 15.

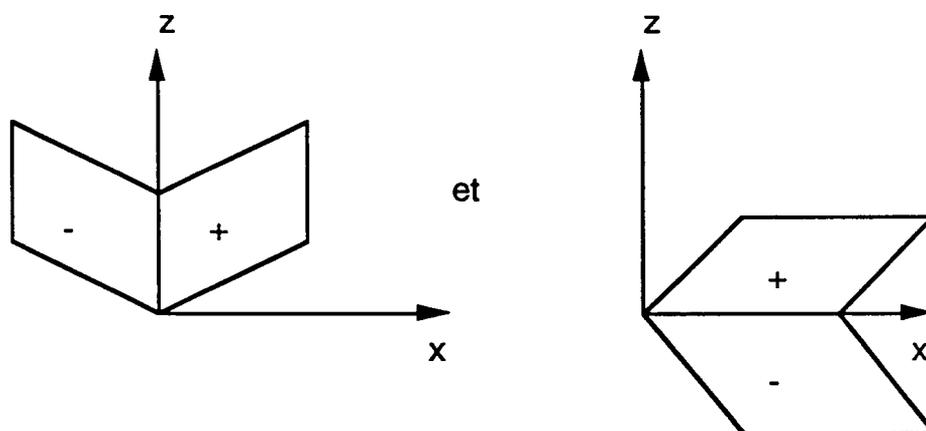


Figure 15

2) Comparaison avec les données expérimentales

La courbe de chaleur spécifique (figure 16-a) et le comportement du type Curie-Weiss¹ de la constante diélectrique ϵ_b nous indique que la transition semble être du deuxième ordre ou proche d'un tel comportement (figure 16-b).

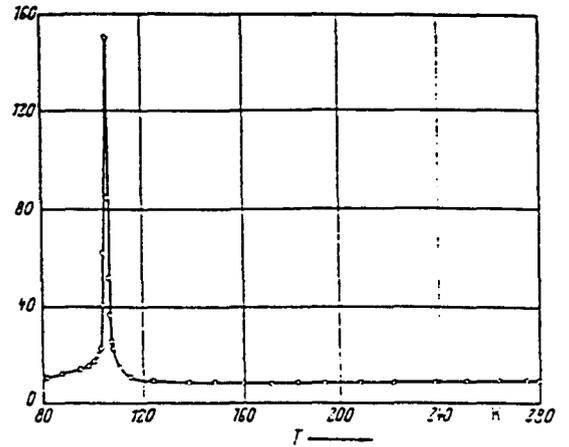
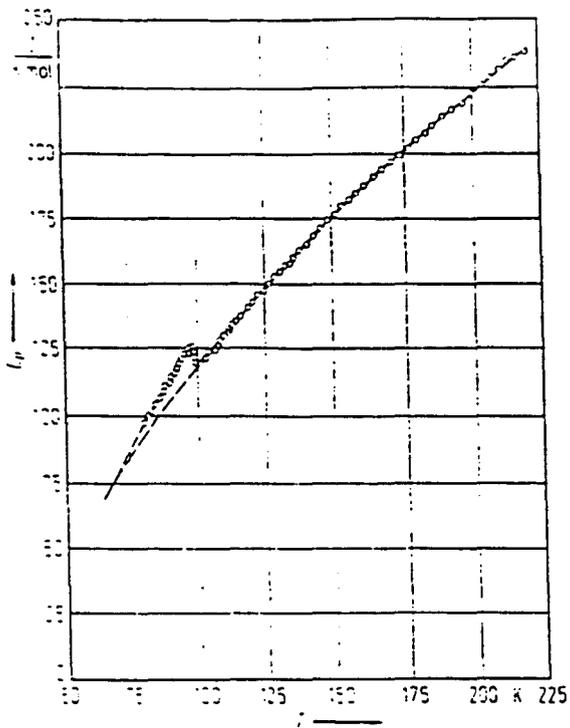


Figure 16-a : Chaleur spécifique³.

Figure 16-b : Dépendance en température de ϵ_b ².

Le caractère ferroélectrique-ferroélastique propre apparaît sur les figures ci-dessous :

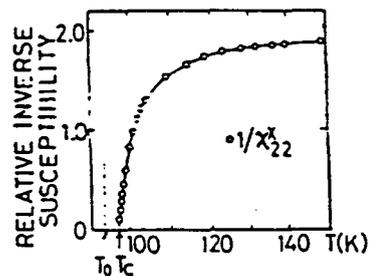
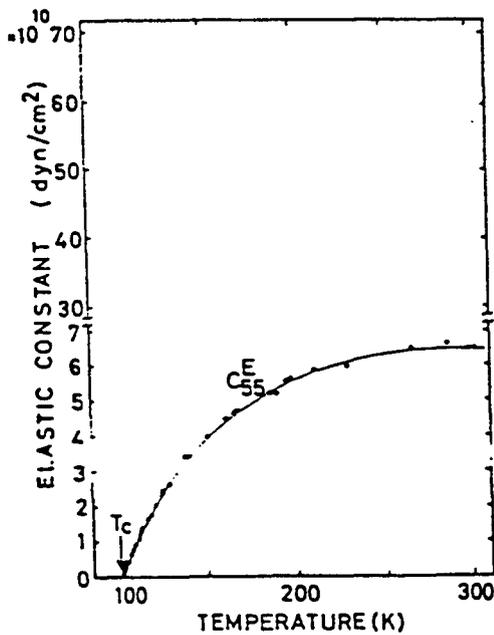


Figure 17 : Evolution de C^E_{55} et de χ_{22} ^{4,5}.

La variation du coefficient piezoélectrique d_{25} (figure 18), en fonction de la température vient confirmer le caractère piezoélectrique linéaire du couplage entre la déformation spontanée e_5 et la polarisation spontanée P_y .

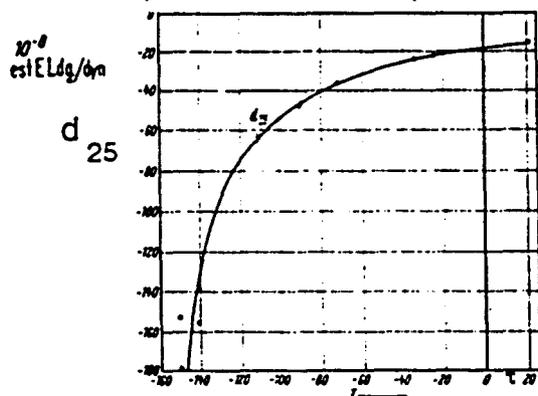


Figure 18 : Evolution de d_{25} en fonction de T^6 .

Sawada et Nakamura^{5,7} mesurent χ_{22} sur un cristal bloqué, puis libre à 2MHz et à 2kHz respectivement. Ils calculent ensuite, C_{55}^P se basant sur les résultats de diffusion Brillouin de Udagawa⁴ et montrent qu'à l'opposé de KDP la constante élastique C_{55} qu'elle soit à polarisation constante ou à champ constant marque un molissement respectivement à T_0 et à $T_c > T_0$; la susceptibilité χ_{22} du cristal bloqué étant pratiquement constante au dessus de la température de transition.

L'origine de la transition dans $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est donc due, à une instabilité élastique. Nous prévoyons les comportements suivants, pour les différentes grandeurs caractéristiques, de ce type de transition :

$$C_{55}^P \propto (T - T_0)$$

$$(\chi^{e_{22}})^{-1} = ct$$

$$C_{55}^E \propto (T - T_c)$$

$$(\chi^{\sigma_{22}})^{-1} = (\chi^{e_{22}})^{-1} - 1/T - T_0$$

où T_c voisin de $T_0 + 1/(\chi^e)^{-1}$.

La figure ci-dessous illustre parfaitement nos propos.

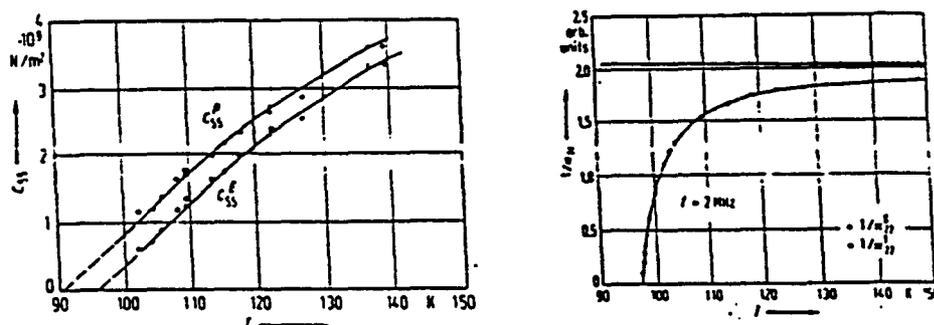


Figure 19 : Dépendance en température de C_{55}^P , C_{55}^E , $(\chi^{\sigma_{22}})^{-1}$, $(\chi^{e_{22}})^{-1}$ pour $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁷.

Nous pouvons donc ici, dans l'expression du potentiel associé à la transition, négliger le terme du quatrième degré de la polarisation spontanée et il vient :

$$F = \alpha/2(e_5)^2 + \beta/4 C_{5555}(e_5)^4 + 1/2\chi_{22}P_y^2 + d_{25}e_5P_y$$

Plus récemment, une étude de la structure en domaines⁸ a permis de vérifier nos propositions initiales et a donc mis en évidence deux paires de domaine avec une paroi de domaine du type (001) ou (100).

3) Modèle microscopique

Précisons enfin que Abe et Matsuda⁹ ont proposé d'expliquer le molissement de $C_{E_{55}}$ à travers le couplage bilinéaire entre un mode associé à un système de pseudo-spin (ions ammonium) et le mode acoustique associé à C_{55} .

Cette hypothèse entraînerait le mollissement de la susceptibilité χ_{22} du cristal bloqué, ceci n'est pas observé. Il semble donc que le modèle classique de Landau, où la déformation est le paramètre d'ordre primaire, soit donc tout à fait apte à décrire les phénomènes pour la transition de $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

LES TARTRATES TETRAHYDRATES.

Le sel de Rochelle ou sel de Seignette de formule chimique $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ doit ses différentes appellations, au fait qu'il a été synthétisé en 1655, par Seignette à la Rochelle. C'est le plus ancien matériau ferroélectrique connu. L'un des autres membres de cette famille souvent appelé sel de Rochelle ammonium a pour formule chimique $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ces deux composés présentent des comportements thermotropes très différents et dans un premier temps, nous ferons donc une analyse séparée de ces deux composés.

A) SEL DE ROCHELLE $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Ce composé est orthorhombique au dessus de 24°C de groupe spatial $P2_12_12$ ($Z = 4$), à cette température, il subit une transition de phase vers le système monoclinique de symétrie spatiale $P2_1$ ($Z = 4$). L'axe polaire de cette phase monoclinique se situe le long de l'ancienne direction a orthorhombique (figure 20).

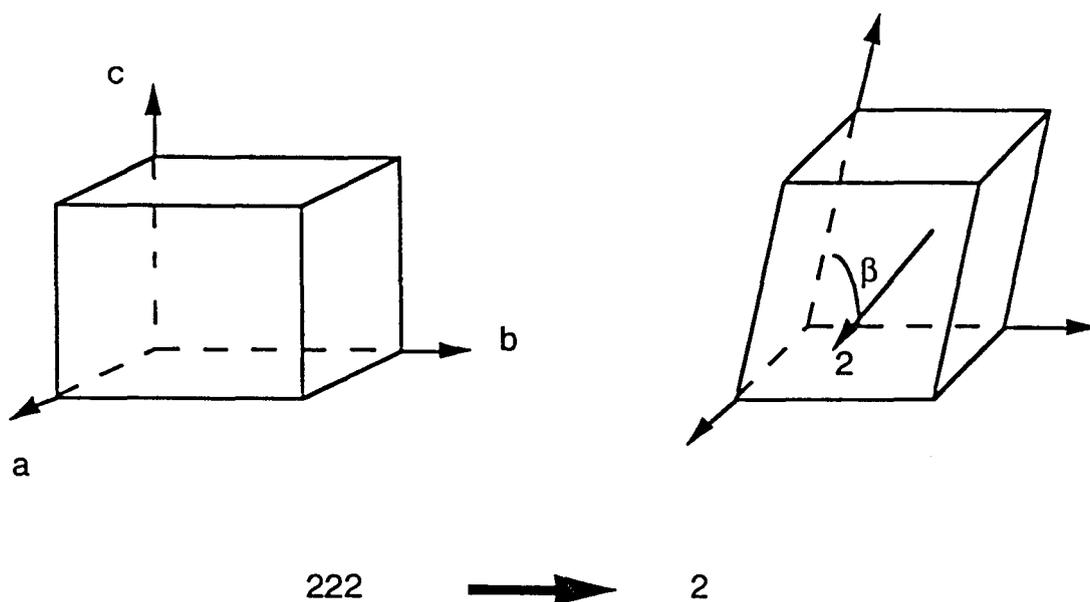


Figure 20

1) Théorie phénoménologique de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Cette transition ferroélectrique-ferroélastique figure dans le tableau II (chapitre 2) de notre thèse. Elle est par conséquent induite, pour une représentation irréductible active (monodimensionnelle). Ceci nous mène tout naturellement, grâce au tableau I, à considérer cette transition ferroélectrique-ferroélastique comme propre avec un terme de couplage linéaire des deux grandeurs spontanées, polarisation et déformation. Le potentiel prototype associé à cette transition peut donc s'écrire :

$$F = 1/2 \chi_{11} P x^2 + \beta/4 P x^4 + 1/2 C_{44} (e_4)^2 + \beta'/4 C_{4444} (e_4)^4 + d_{14} P x e_4$$

où $1/\chi_{11}$ et C_{44} varient comme $a(T - T_c)$ ($a > 0$)

Le nombre de domaines ferroélectriques-ferroélastiques est de deux et le couplage est complet, toute inversion du sens de la polarisation entraîne le changement de signe de la déformation.

Nous attendons, à priori ici encore, deux paires de domaines cristallographiquement inéquivalents (figure 21).

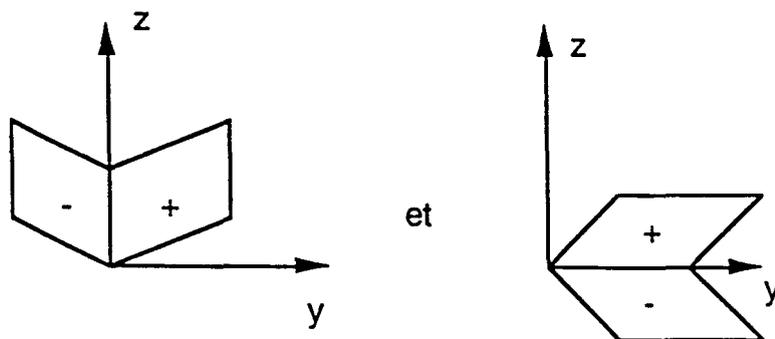


Figure 21

2) Données expérimentales

Les mesures de chaleur spécifique effectuées par Hirakawa¹ attribuent un caractère du premier ordre à cette transition. Tatsumi² l'interprète comme du second ordre.

Plus récemment, Dey³ et alii, soulignent dans leurs résultats, les différences existant entre les mesures effectuées sur des échantillons secs ou humides et rejoignent Tatsumi en donnant un caractère très légèrement du premier ordre à la transition (figure 22).

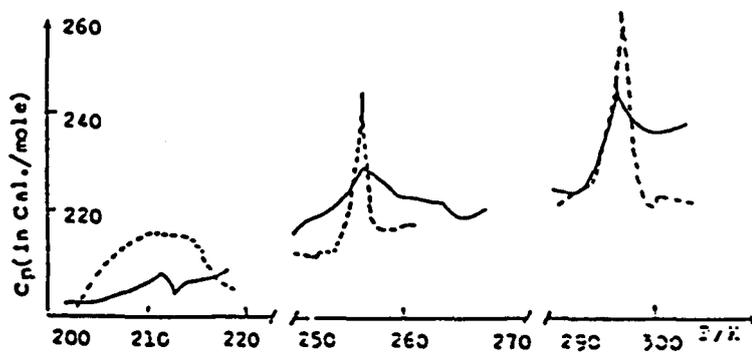


Figure 22 : Chaleur spécifique de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
(trait continu : échantillon sec)

Les courbes de constantes diélectriques et de constantes élastiques s'accordent respectivement pour donner un caractère propre et légèrement du premier ordre à cette transition (figure 23).

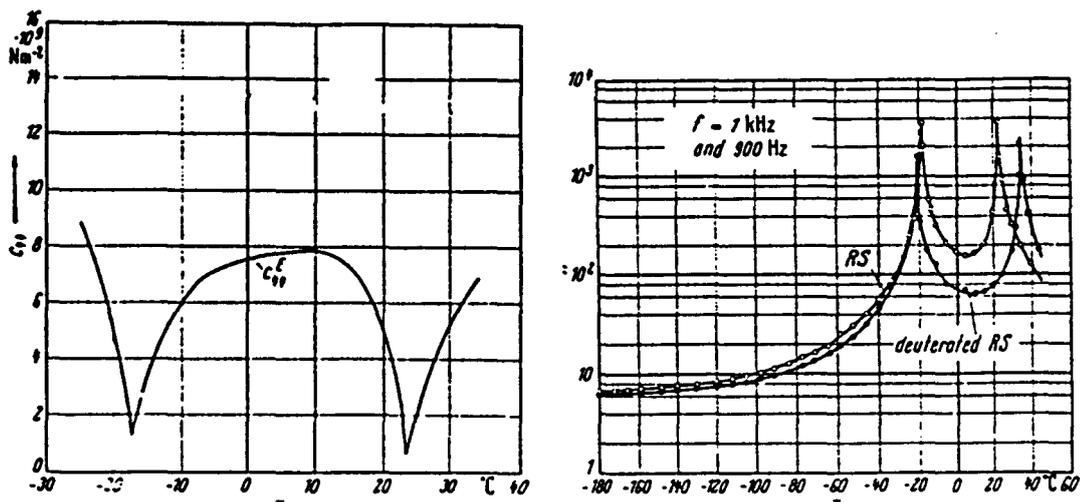


Figure 23 : Variation des constantes élastiques⁴ et diélectriques⁵ dans $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La courbe de polarisation spontanée ($2 \cdot 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ à 15°C) est également en bon accord avec une transition du deuxième ordre (figure 24).

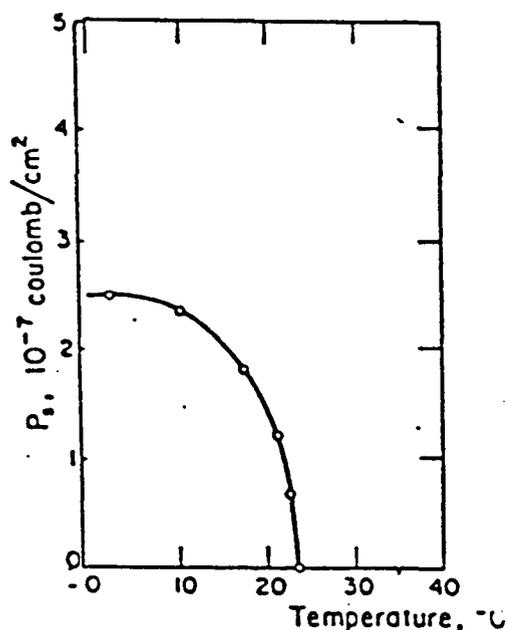


Figure 24 : Evolution de la polarisation spontanée ⁵.

La susceptibilité diélectrique suit la loi de Curie - Weiss sur un intervalle de température très étroit allant de 25°C à 32°C avec une constante de Curie égale à $C = 2.24 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_0 = 23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.⁶

La structure en domaine, contrôlée optiquement^{7,8}, confirme la description théorique découlant des considérations de symétrie (figure 25 a et b).



Figure 25-a :
Coexistence des paires de domaines (001) et (010)⁷.

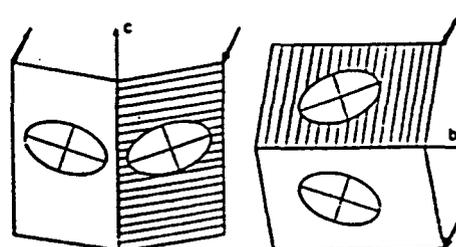


Figure 25-b :
Relations entre domaines ferroélectriques et ferroélastiques⁸.
Les flèches figurent ici, la direction de la polarisation selon a.

La nature du couplage entre polarisation et déformation spontanée a été confirmée par plusieurs techniques (diffraction X, attaque chimique)^{9,10,11}.

De plus, les mesures de constante élastique et de susceptibilité diélectrique (figure 26) indiquent que l'instabilité est d'origine diélectrique.

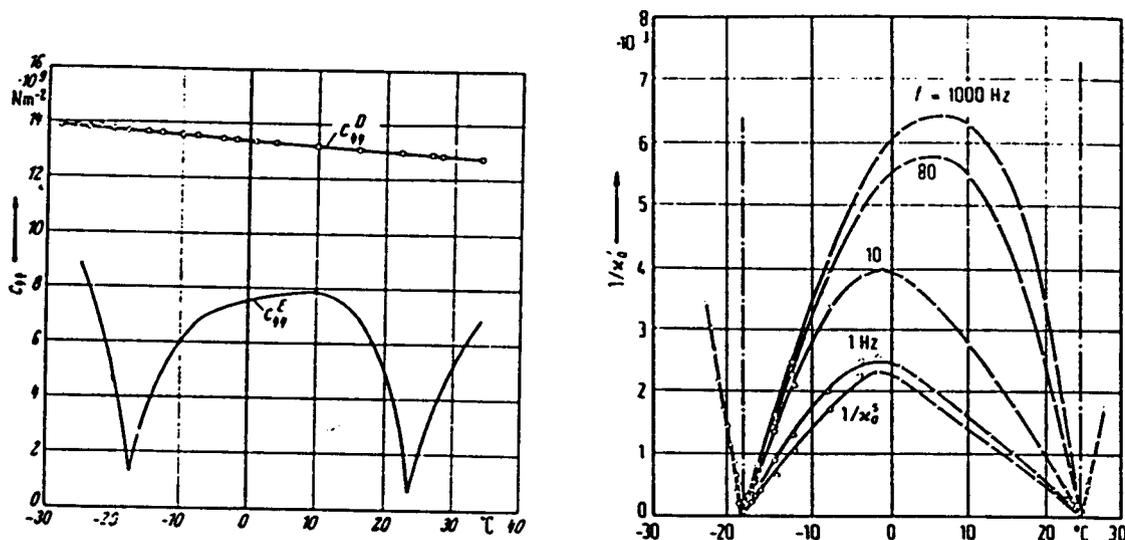


Figure 26 : Evolution des constantes élastiques et susceptibilité diélectrique libres et bloquées^{4,12}.

Si nous poussons le développement du potentiel jusqu'au quatrième degré, nous avons donc en accord avec l'ensemble des données expérimentales :

$$F = \alpha/2 \chi_{11} P_x^2 + \beta/4 P_x^4 + 1/2 C_{44} (e_4)^2 + d_{14} P_x e_4$$

3) Discussion.

Si le caractère relaxionnel¹⁴ de la transition du sel de Rochelle paraît confirmé, il faut semble t'il comme le démontre Ismailzade¹⁵ se préserver de considérer ce composé comme le premier exemple, Volkov et Kozlov¹³, d'un système au voisinage d'un point critique double. Il semble donc qu'il soit raisonnable de considérer le potentiel présenté ci-dessus comme une bonne approximation du comportement statique du sel de Rochelle.

B) SEL DE ROCHELLE AMMONIUM $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ce composé est orthorhombique au dessus de 109 K de groupe spatial $P2_12_12$ ($Z = 4$) et monoclinique $P2_1$ ($Z = 8$) sous cette température. L'axe polaire de la phase monoclinique se situe le long de la direction b orthorhombique (figure 27).

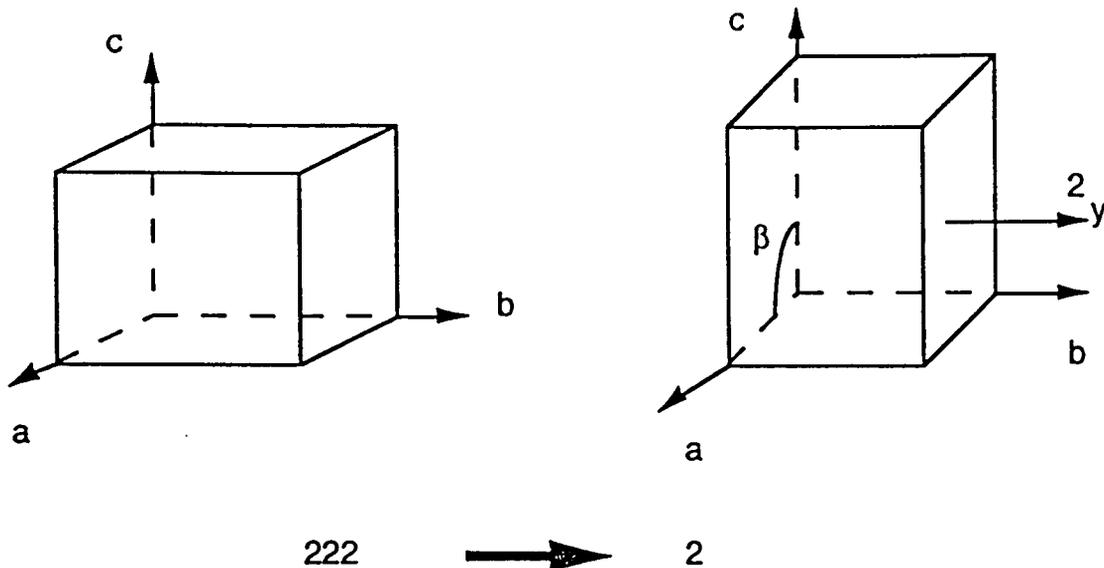


Figure 27

Sawada et Takagi¹⁶ observent, sur des clichés de diffraction X, des tâches de surstructures correspondant à un doublement de la maille dans la direction a.

1) Théorie phénoménologique de $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cette transition ferroélectrique-ferroélastique figure dans le tableau IV de notre thèse. Elle est induite par une représentation irréductible inactive (Lifshitz) associée au point X $(1/2, 0, 0)$ de la zone de Brillouin orthorhombique P. La transition est donc ferroélectrique-ferroélastique impropre, le terme de couplage entre la polarisation spontanée et la déformation spontanée est donné par la table I et s'écrit : $P_y e_5$.

Le paramètre d'ordre est de dimension 2 et le potentiel est de type b. Nous proposons donc le potentiel :

$$F = F_0 + \alpha/2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \beta_1/4(\eta_1^4 + \eta_2^4) + \beta_2/2(\eta_1^2 \eta_2^2) + \delta_1 \eta_1 \eta_2 P_y + \delta_1 \eta_1 \eta_2 e_5 + 1/2\chi_{22} P_y^2 + 1/2c_{55} e_5^2 + \gamma P_y e_5 + \sigma_1 (\eta_1 \partial \eta_2 / \partial x - \eta_2 \partial \eta_1 / \partial x) + \sigma_2 [(\partial \eta_1 / \partial x)^2 + (\partial \eta_2 / \partial x)^2]$$

Si nous négligeons les invariants de Lifshitz, la phase monoclinique est stabilisée pour $\eta_1^2 = \eta_2^2 \neq 0$. La polarisation et la déformation étant proportionnelles à $\eta_1 \eta_2$, nous prévoyons, ici encore, deux domaines ferroélectriques-ferroélastiques possédant un couplage complet.

2) Données expérimentales.

Takagi et Makita¹⁷ confirment une structure en domaine avec deux types de domaines associés à une polarisation positive ou négative. Le renversement de la polarisation ($P_s \approx 0.21 \text{ mC/cm}^2$ à 92°K) est accompli, semble-t-il, uniquement par l'application d'une contrainte.

Les courbes de susceptibilité diélectrique¹⁸ de ce composé (figure 28) sont typiques d'une transition impropre ferroélectrique.

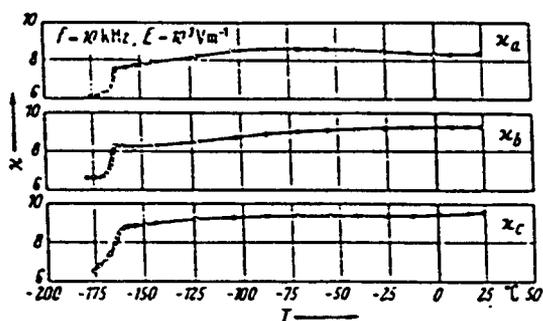


Figure 28 : Evolution de la susceptibilité diélectrique en fonction de T.

La variation de S_{55}^E (figure 29a) traduit le comportement impropre ferroélastique.

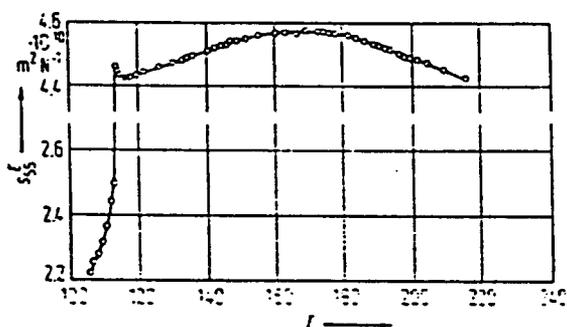


Figure 29a : Variation de S_{55}^E en fonction de T¹⁹.

Les tâches de surstructure observées par Takagi et Sawada^{20,21} viennent confirmer la nature impropre de cette transition ferroélectrique-ferroélastique.

Il semble donc que nous puissions proposer le potentiel :

$$F = \alpha/2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \beta_1/4(\eta_1^4 + \eta_2^4) + \beta_2/2(\eta_1^2 \eta_2^2) + \text{termes du 6ème degré} \\ + \delta_1 \eta_1 \eta_2 P_y + \delta_1 \eta_1 \eta_2 e_5 \\ + 1/2\chi_{22} P_y^2 + 1/2C_{55}(e_5)^2 + 1/4C_{555}(e_5)^4 + \gamma P_y e_5$$

Il faut signaler que $\text{NaNd}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ qui subit la même transition de phase que le composé non deutérié apparaît également comme impropre (figure 29b).

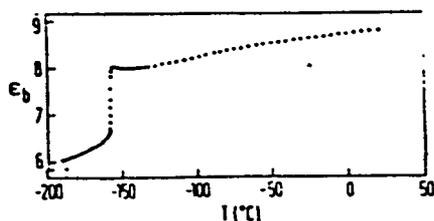


Figure 29b : Evolution de la constante diélectrique²².

De plus Izumi et Gesi²³ ont mis en évidence, lors de mesures de diffraction neutroniques, l'incommensurabilité de la phase basse température dans ce composé (figure 30).

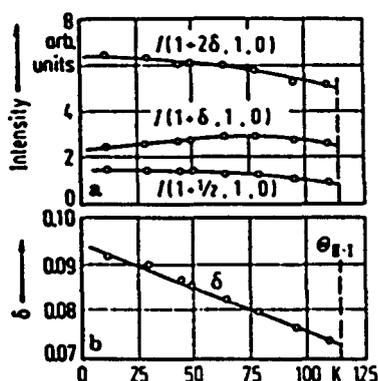


Figure 30 : Evolution de l'intensité des surstructures et de l'incommensurabilité de $\text{NaND}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}^{23}$.

Ceci est en accord parfait avec le potentiel que nous proposons au départ et souligne s'il en est besoin le caractère prédictif de l'approche de Landau.

LES SELENURES.

Les membres de cette famille de formule chimique $\text{AH}_3 (\text{SeO}_3)_2$ avec $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ présentent une variété de comportements remarquable. Les composés présentant des propriétés ferroélectriques-ferroélastiques sont reconnus comme $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ et son homologue deutérié. Le composé au sodium, longtemps classé comme ferroélectrique-ferroélastique semble en fait présenter deux transitions (une ferroélastique suivie d'une ferroélectrique) $2/m \rightarrow 1 \rightarrow 1$ et ne sera donc pas étudié dans cette thèse.

A) Le trihydrosélénure de Rubidium: $\text{RbH}_3 (\text{SeO}_3)_2$

Ce composé subit une transition à -115°C , température à laquelle il passe du système orthorhombique $\text{P}2_12_12_1$ ($Z = 4$) vers une phase incommensurable, puis vers une phase monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1$ ($Z = 8$). L'axe polaire de la phase monoclinique est dirigé suivant l'axe b de la phase orthorhombique, le doublement de la maille se faisant dans la direction c orthorhombique.

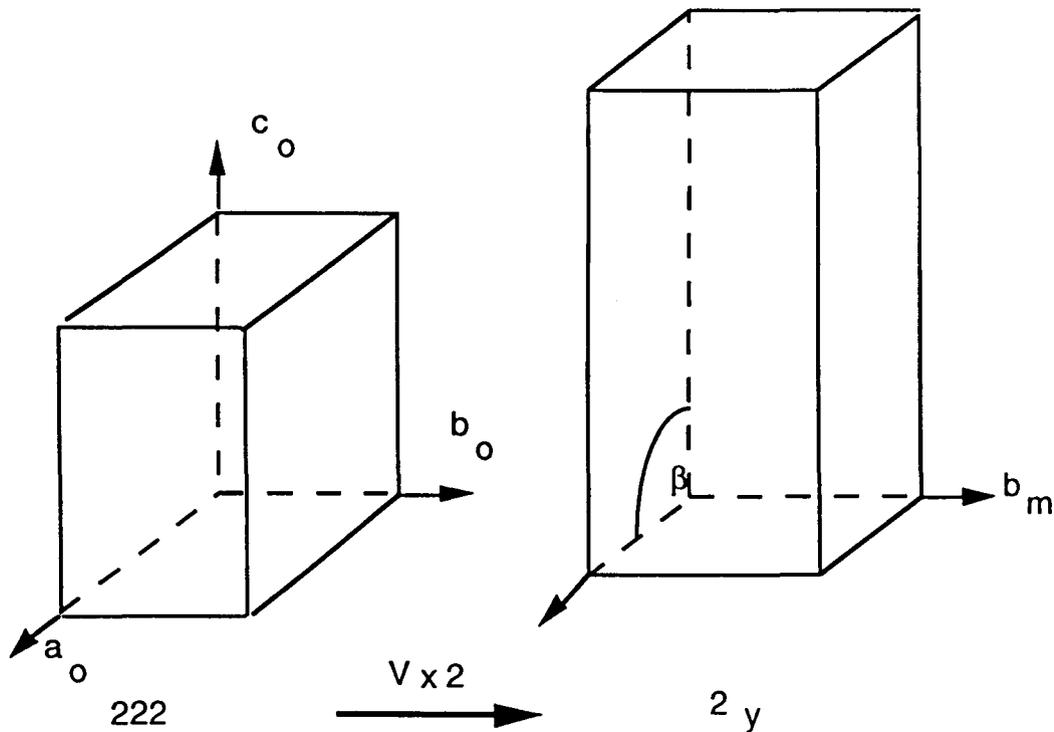


Figure 31

1) Théorie phénoménologique de $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$.

Cette transition ferroélectrique-ferroélastique figure dans la table IV de notre thèse. Elle est induite par une représentation irréductible inactive (Lifshitz) associée au point $Z(0,0,1/2)$ de la zone de Brillouin orthorhombique P. Cette transition ferroélectrique-ferroélastique est donc impropre. Le paramètre d'ordre est de dimension 2, le potentiel associé à la transition est du type (b), le terme de couplage entre polarisation spontanée et déformation spontanée est celui de la table I, ($222 \rightarrow 2y$) et s'écrit Pye_5 . La partie homogène du potentiel nous donne donc :

$$F = F_0 + \alpha/2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \beta_1/4(\eta_1^4 + \eta_2^4) + \beta_2/2(\eta_1^2 \eta_2^2) \\ + \delta_1(\eta_1^2 - \eta_2^2)Py + \delta_2(\eta_1^2 - \eta_2^2)e_5 \\ + 1/2\chi_{22}Py^2 + 1/2C_{55}(e_5)^2 + \gamma Pye_5$$

La phase monoclinique est stabilisée pour $(\eta_1 \neq 0 \text{ et } \eta_2 = 0)$ ou $(\eta_1 = 0 \text{ et } \eta_2 \neq 0)$ et nous prévoyons deux types de domaines ferroélectriques-ferroélastiques avec un couplage complet. La partie inhomogène du potentiel est du type :

$$\gamma_1 (\eta_1 \partial \eta_2 / \partial z - \eta_2 \partial \eta_1 / \partial z) + \gamma_2 [(\partial \eta_1 / \partial z)^2 + (\partial \eta_2 / \partial z)^2]$$

2) Données expérimentales

Les mesures de polarisation spontanée¹ $P_s = 0.013 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, les mesures de constante diélectrique² et de susceptibilité élastique³ mettent clairement en évidence la présence de deux transitions de phase (figure 32).

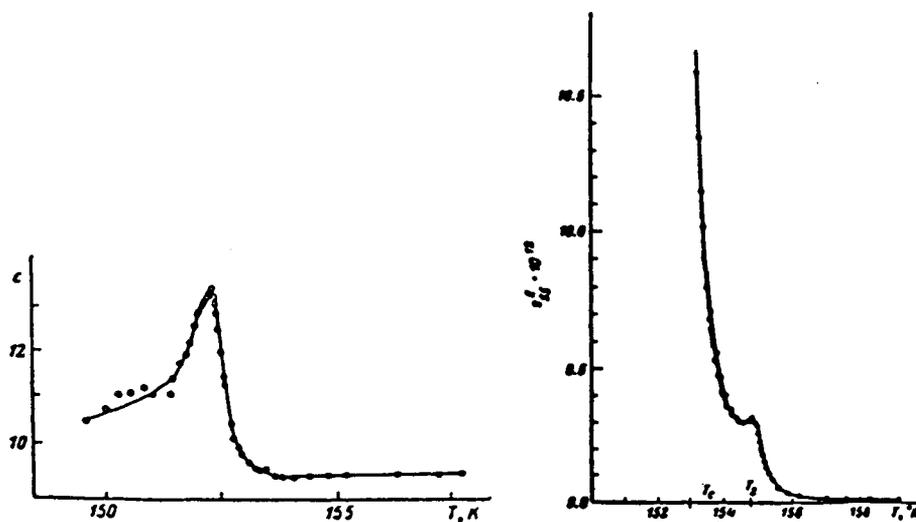


Figure 32 : Evolution de ϵ_b^2 et S_{55}^3 en fonction de T.

L'allure des courbes de constante diélectrique (figure 33) obtenue par Magataev et Gladkii⁴, notamment son comportement au dessus de T_c , confirme le caractère impropre de la transition ferroélectrique-ferroélastique.

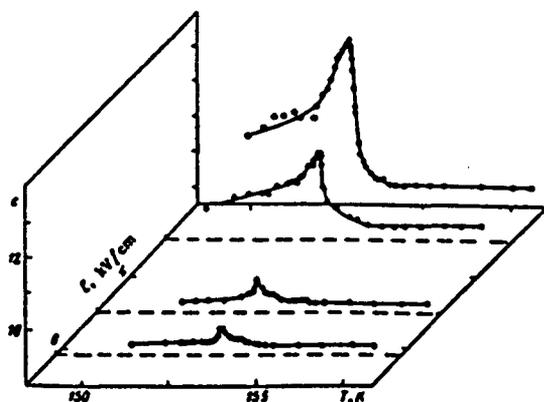


Figure 33 : ϵ en fonction de T et du champ appliqué⁴.

Les différents travaux de Grimm⁵ et de Makita⁶ viennent confirmer la présence d'une phase incommensurable entre $T_i = 153$ K et $T_c = 150$ K et le doublement de la maille le long de l'axe c (orthorhombique) dans la phase monoclinique commensurable.

L'observation de la structure en domaines obtenue par Goto⁷, vers -150°C , précise que, selon les échantillons, une ou deux paires de domaines ((100) ou (100) et (001)) apparaissent et correspondent à une ou deux paires de domaines ferroélectriques-ferroélastiques (figure 34).

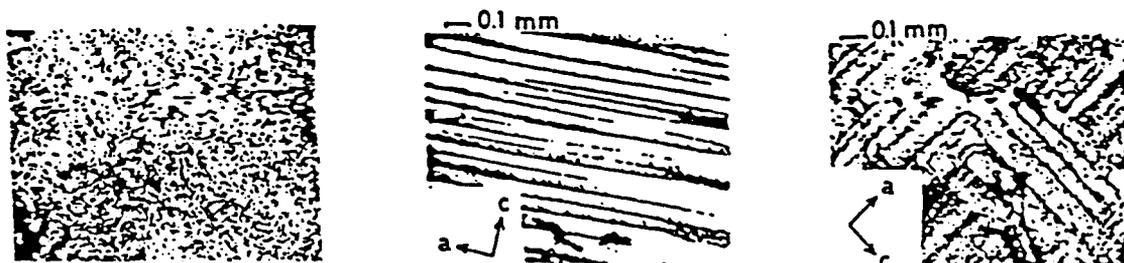


Figure 34 : Configuration des domaines dans $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ⁷.

Les mesures piézoélectriques de Magataev⁸ et de Glakii⁹, compliquées par le signe opposé des polarisations linéaires et non linéaires dans la phase polaire, mettent cependant en évidence, une valeur seuil à partir de laquelle l'échantillon est monodomaine ($\sigma_{xz} = 25 \text{ kg/cm}^2$, 6 kv/cm) confirmant donc le couplage piézoélectrique dans ce composé.

Fitzgerald¹⁰ mesure la dépendance en température de plusieurs tâches de surstructures de la phase basse température et confirme, (figure 35), la nature impropre ferroélastique-ferroélectrique de cette transition.

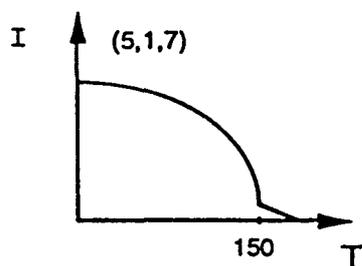


Figure 35 : Evolution de l'intensité de la reflexion de surstructure (5,1,7)¹⁰.

Gesi et Izumi¹¹ dans leur étude de diffraction neutronique attribue un domaine de température de 2 K à la phase incommensurable et un vecteur de modulation $q = (1/2 - \delta) c^*$ avec $\delta = 0.003$.

Les études sous champ de la constante diélectrique effectuées par Levstik, Filipic¹² poussent ces auteurs à envisager l'existence d'un point de Lifshitz au voisinage de 49 kV/cm .

Plus récemment, J.L Martinez, H.Grimm¹³ étudient le composé deutérié et mettent également en évidence une phase incommensurable dans ce composé, sur un intervalle de température quasiment identique au composé non deutérié. Ils situent la phase incommensurable à $T_i = 155.5 \pm 0.3^\circ\text{K}$ et la transition vers la phase commensurable monoclinique à $T_c \approx 152.5^\circ\text{K}$. Ils constatent également, que l'incommensurabilité décroît linéairement à l'intérieur du domaine $[T_i, T_c]$ (figure36).

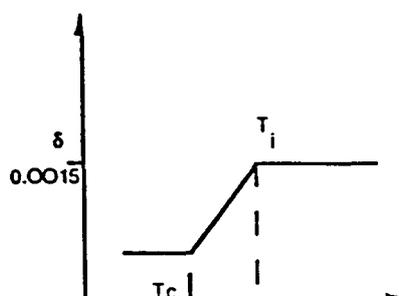


Figure 36 : Evolution de l'incommensurabilité en fonction de T ¹³.

2) Discussion

Si la température T_i est confirmée, il semble étonnant qu'un certain degré d'incommensurabilité persiste à haute température et qu'il ne soit pas observé de régime sinusoïdal avant l'apparition du régime multisolitonique. Il semble également important de vérifier l'existence du point de Lifshitz dans le diagramme de phase de ce sélénure.

Loin de prétendre que la théorie de Landau décrit convenablement l'aspect quantitatif des transitions dans ce sélénure, nous pouvons cependant remarquer que l'élaboration systématique du potentiel de Landau associé à la transition $P2_12_12_1 \rightarrow P2_1y$ nous a permis de prévoir qualitativement les phénomènes, à savoir : le caractère impropre de cette transition ferroélectrique-ferroélastique et la présence d'un invariant de Lifshitz autorisant l'apparition d'une phase incommensurable.

B) Le Trihydrosélénure de lithium

Pepinski et al¹⁴ rapportent que ce composé ferroélectrique à température ambiante, de groupe d'espace Pn présentait un caractère superionique en dessous de son point de fusion (110°C) vers 80°C. Cependant, les tentatives pour mettre en évidence une transition de phase paraélectrique-paraélastique ont échoué.

La polarisation spontanée élevée ($15\mu\text{c}/\text{cm}^2$) présente la particularité intéressante d'avoir pour symétrie, une direction qui évolue en fonction de la température dans un plan. Les courbes de permittivité diélectrique suggèrent classer ce matériau dans la classe des ferroélectriques propres.

Cependant, des résultats récents¹⁵ rapportent qu'au dessus de 80°C, ce composé subit une transition de phase amorphe; ce comportement sort du cadre de description de cette thèse.

C) Le Trihydrosélénure de Thallium.

Ce composé est orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$ ($Z = 4$) à haute température et subit deux transitions de phase, l'une du premier ordre et l'autre, à plus basse température, du deuxième ordre. Ces transitions de phase ont été confirmées par l'étude des constantes diélectriques et élastiques¹⁶. Les données structurales font cependant défaut pour nous permettre de conclure sur les propriétés thermotropes du trihydrosélénure de Thallium.

LES LECONTITES.

Les composés $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ subissent une transition de phase du système orthorhombique vers le système monoclinique respectivement vers 101K et 180K. La symétrie spatiale des phases de haute et basse température est respectivement $P2_12_12_1$ ($Z = 4$) et $P2_1$ ($Z = 4$), l'axe polaire monoclinique étant dirigé selon le plus petit paramètre de la maille orthorhombique (figure 37).

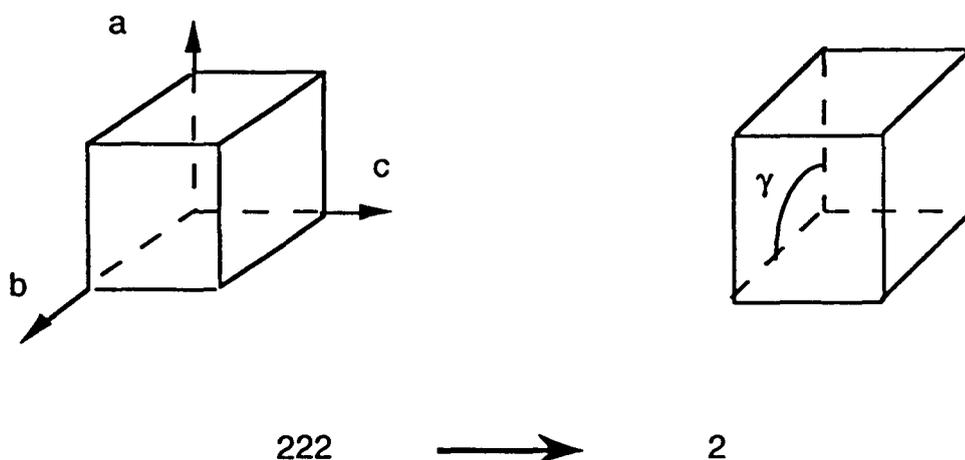


Figure 37

1) Théorie phénoménologique.

Cette transition de phase ferroélastique-ferroélectrique est associée au centre de la zone de Brillouin orthorhombique. Cette transition peut être induite comme nous l'indique notre table II (chapitre II) par une représentation active monodimensionnelle. La table I nous permet de vérifier que cette transition est du type propre et autorise donc un terme de couplage linéaire de la forme $P_z e_6$ dans l'expression du potentiel où P_z ou e_6 sont les deux paramètres d'ordre primaires possibles. Nous avons donc :

$$F = 1/2 \chi_{33} P_z^2 + \beta/4 P_z^4 + 1/2 C_{66} (e_6)^2 + \beta'/4 C_{6666} (e_6)^4 + d_{36} P_z e_6$$

Puisque le couplage ferroélastique-ferroélectrique est complet, le nombre de domaines ferroélastiques est égal au nombre de domaines ferroélectriques. Les deux orientations possibles pourront apparaître sous forme de deux paires de domaines non équivalents.

2) Données expérimentales.

a) $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La transition de phase apparaissant à environ 180K dans ce composé semble être du second ordre ou très faiblement du premier ordre (figure 38). Les courbes de polarisation spontanée (figure 39), de susceptibilité diélectrique et de constante élastique (figure 40), confirment le caractère de la transition. Les constantes

diélectriques et élastiques obéissent au dessus de T_c à une loi de type Curie-Weiss avec pour ϵ_{33} une constante de Curie estimée à $496K^4$.

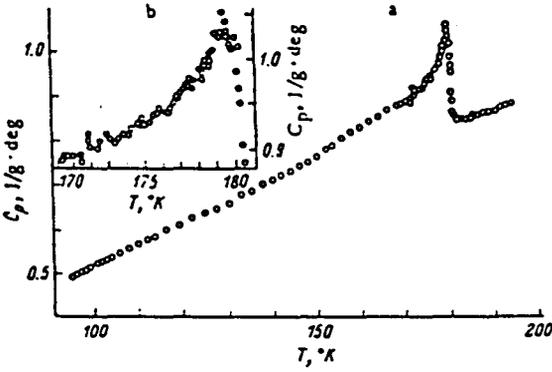


Figure 38.1

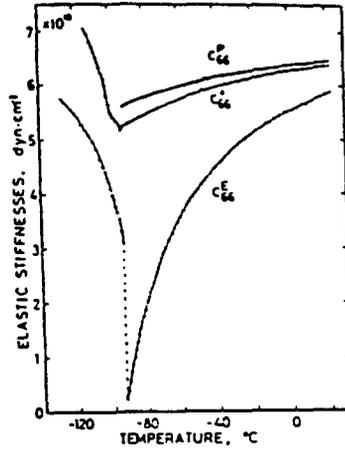


Figure 40.3

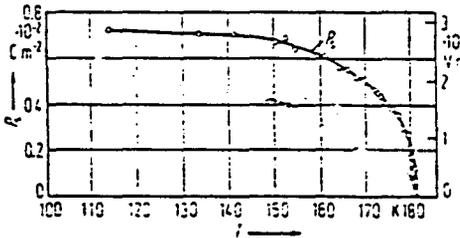
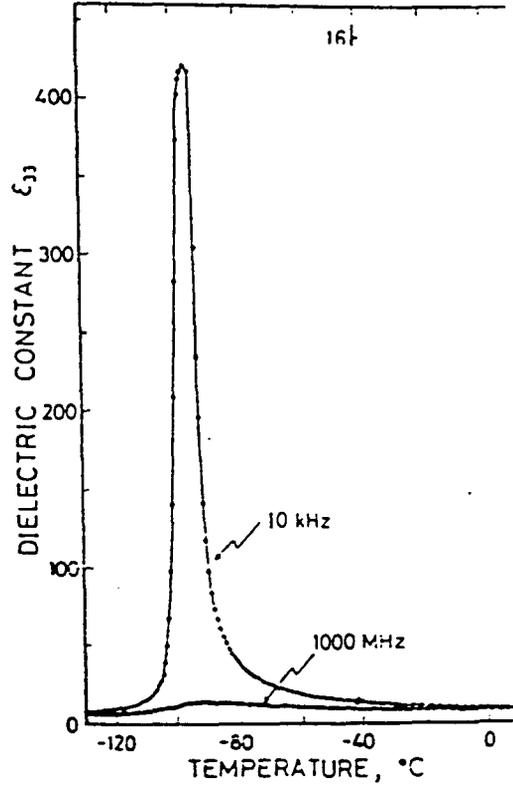


Figure 39.2



Une étude détaillée des comportements critiques des grandeurs diélectriques et élastiques³ (figure 41) a permis d'attribuer la transition à une instabilité diélectrique et de dégager un caractère faiblement du premier ordre.

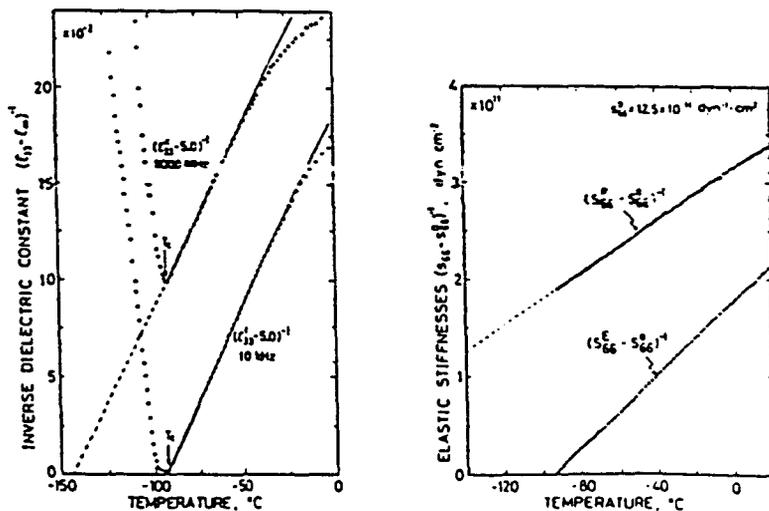


Figure 41: Evolution des susceptibilités diélectriques et élastiques.

Ceci nous amène à proposer tout naturellement le potentiel :

$$F = \alpha/2 P_z^2 + \beta/4 P_z^4 + \gamma/6 P_z^6 + 1/2 C_{66}(e_6)^2 + d_{36} P_z e_6$$

b) $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les mesures de chaleur spécifique⁷ (figure 42), de susceptibilité diélectrique⁷ (figure 43), de polarisation spontanée⁷ (figure 44), confirment une transition de phase ferroélectrique ayant un caractère du premier ordre et une température de transition d'environ 101K.

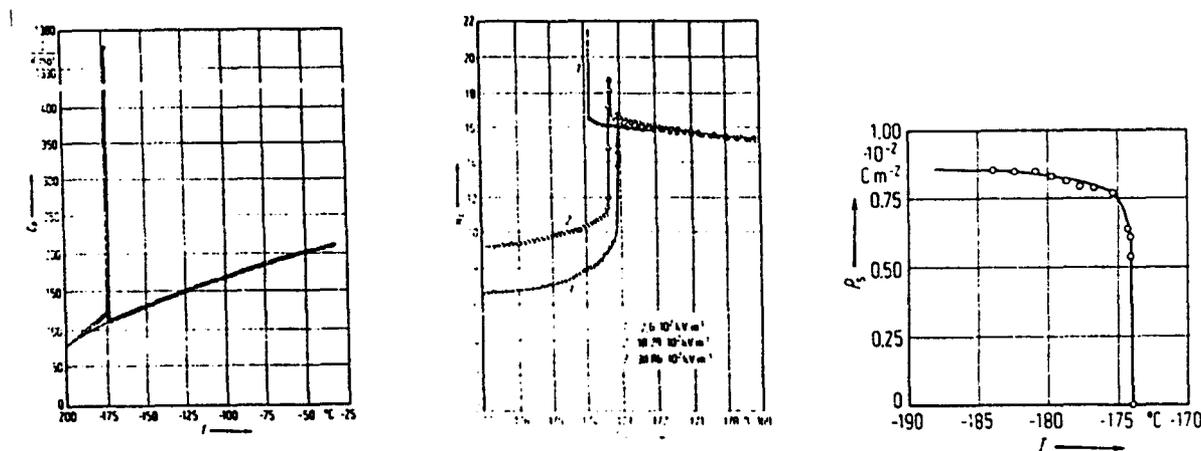


Figure 42: Chaleur spécifique Figure 43: constante diélectrique Figure 44: Polarisation spontanée

Les courbes de constante diélectrique suivent au dessus de T_c une loi de type Curie-Weiss avec une constante de Curie égale à $3 \cdot 10^2 \text{K}$. De plus Miyazaki et al.⁸ attribuent l'origine de la transition de phase à une instabilité élastique.

Il semble donc ici, que le potentiel apte à décrire la transition puisse s'exprimer sous la forme :

$$F = 1/2 \alpha (e_6)^2 + \beta/4 C_{6666} (e_6)^4 + 1/2 \chi_{33} P_z^2 + d_{36} P_z e_6 + \gamma/6 (e_6)^6$$

3) Modèle proposé

La valeur relativement élevée de la constante Curie-Weiss dans $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a amené certains auteurs à avancer l'hypothèse d'un processus ordre-désordre pour le paramètre d'ordre primaire de la transition.^{5,6}

Miyasaki et al.³, ont développé un potentiel de Landau où la polarisation est composée d'une contribution orientationnelle et d'une contribution ionique/électronique. Ils développent le potentiel sur le paramètre d'ordre primaire (contribution orientationnelle) jusqu'à l'ordre 6 avec un terme de couplage linéaire entre les deux contributions.

LES PEROVSKITES.

A) LES PEROVSKITES SIMPLES: ABX_3

Ces composés ABO_3 où A est un métal mono, di, trivalent et B penta, tetra, trivalent respectivement appartiennent à la famille des Pérovskites.

La richesse de cette famille apparaît à travers la diversité des comportements thermotropes. Ainsi, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$ sont des composés ferroélectriques reconnus, tandis que $SrTiO_3$, $AgNbO_3$, $AgTaO_3$ subissent eux des transitions non ferroélectriques, $PbHfO_3$, $NaNbO_3$ et $PbZrO_3$ sont classés parmi les antiferroélectriques.

- $BaTiO_3$ et $KNbO_3$

1) Théorie phénoménologique

Ces deux composés présentent une succession de phases identiques :
 $Pm3m \rightarrow P4mm \rightarrow Amm2 \rightarrow R3m$

Ces trois transitions se font sans multiplication du nombre d'atomes dans la maille unité.

Les transitions vers $P4mm$ et $R3m$ depuis $Pm3m$ figurent dans nos tables et sont induites par la même représentation irréductible active tridimensionnelle τ_{10} . L'image de cette représentation est Oh, le type de potentiel (e) et l'on peut donc écrire :

$$F = F_0 + \alpha/2\sum(\eta_i^2) + \beta_1/4\sum(\eta_i^4) + \beta_2/2\sum(\eta_i^2\eta_j^2).$$

Puisque τ_{10} est identique à la représentation vectorielle, (voir chapitre I), un vecteur polaire tel la polarisation peut correspondre au paramètre d'ordre associé à ces transitions.

Les transitions vers $4mm$ et $R3m$ seront associés respectivement aux valeurs

$P_z \neq 0$ ($P_x = P_y = 0$) et $P_x = P_y = P_z \neq 0$ pour la polarisation et, aux conditions de stabilité $\beta_2 > \beta_1 > 0$ et $\beta_1 > \beta_2 > -\beta_1$, $\beta_1 > 0$ pour les coefficients du développement de Landau.

Les deux transitions de phases sont accompagnées d'un changement de système cristallin et sont donc associées à des valeurs non nulles de la déformation spontanée. Ces composantes de la déformation spontanée ne se transforment pas selon la R.I active considérée. La déformation spontanée joue donc, dans la stabilisation des phases de basses température un rôle secondaire.

Cependant l'étude des grandeurs macroscopiques de basse température nous amène à incorporer cette grandeur dans l'expression du potentiel ; la table I de notre thèse, nous donne immédiatement l'expression des invariants contenant les composantes spontanées impropres de la déformation :

$$\begin{array}{ll} \text{Pour } m3m \rightarrow 4mm & P_z^2(2x_3 - x_1 - x_2) \text{ où } (x_1 = x_2 = -2x_3) \\ \text{Pour } m3m \rightarrow 3m & P_y P_z x_4 + P_x P_z x_5 + P_x P_y x_6 \text{ avec } x_4 = x_5 = x_6 \end{array}$$

Ces deux transitions sont donc du type ferroélectrique propre (complet) ferroélastique impropre (partiel). Une même déformation étant associée à deux valeurs distinctes (opposées) de la polarisation.

L'expression du potentiel de Landau en fonction de la polarisation et de la déformation s'écrit donc :

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta_1}{4}(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \frac{\beta_2}{2}(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2) + \delta_1[P_x^2(2e_1 - e_2 - e_3) + P_y^2(2e_2 - e_1 - e_3) + P_z^2(2e_3 - e_1 - e_2)] + \delta_2[P_y P_z e_4 + P_x P_z e_5 + P_x P_y e_6] + \frac{1}{2} \sum C_{ij}(e_i e_j)$$

où $\alpha = a(T - T_c)$ $a > 0$

Ce potentiel prévoit les comportements suivants (figure 45).

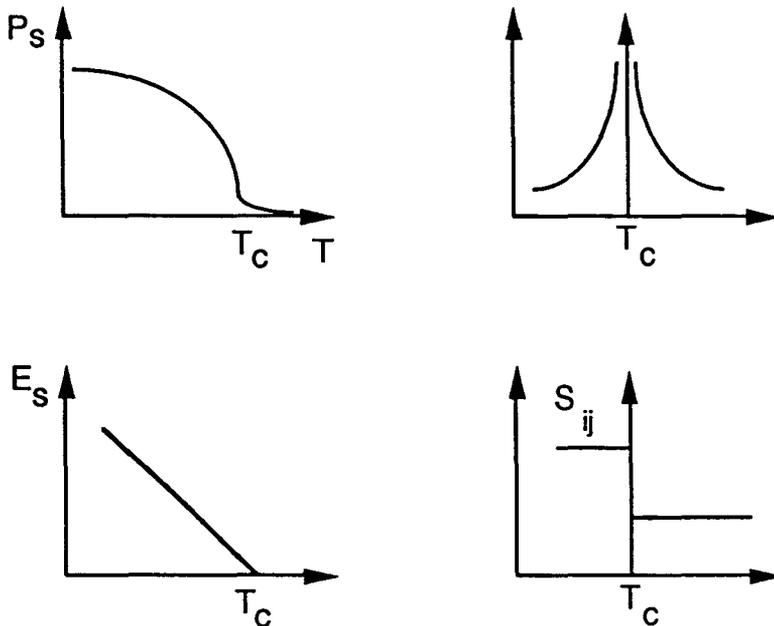


Figure 45 : Evolution théorique des grandeurs diélectriques et élastiques.

De plus comme nous l'avons vu au chapitre I, si nous exprimons le potentiel, en fonction de la polarisation jusqu'au sixième ordre :

$$F = \frac{\alpha}{2}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta_1}{4}(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \frac{\beta_2}{2}(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2) + \gamma_1(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + \dots$$

la non stabilité de la solution $P_x = P_y$ ($\beta_1 > \beta_2$ et $\beta_2 > \beta_1$) est levée par le coefficient γ_1 qui stabilise la phase orthorhombique de symétrie $Amm2$ pour $\gamma_1 > 0$ et nous donne :

$$P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 \neq 0 \text{ et } P_z^2 = 0$$

Le potentiel le plus général associé aux trois transitions possibles s'écrit :

$$\begin{aligned}
 F = & F_0 + \alpha/2(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \beta_1/4(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) \\
 & + \beta_2/2(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2) + \gamma_1(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) \\
 & + 1/2 \sum C_{ij}(e_i e_j) \\
 & + \delta_1(P_x^2 + P_y^2 - 2P_z^2)(e_1 + e_2 - 2e_3) + 3(P_x^2 - P_y^2)(e_1 - e_2) \\
 & + (P_y^2 + P_z^2 - 2P_x^2)(e_2 + e_3 - 2e_1) + 3(P_y^2 - P_z^2)(e_2 - e_3) \\
 & + (P_z^2 + P_x^2 - 2P_y^2)(e_3 + e_1 - 2e_2) + 3(P_z^2 - P_x^2)(e_3 - e_1) \\
 & + \delta_2(P_x P_y e_6 + P_x P_z e_5 + P_y P_z e_4)
 \end{aligned}$$

Cette approche de Landau, nous amène donc à prédire trois transitions ferroélectriques complètes - ferroélastiques partielles. Ainsi, la phase quadratique possède six domaines ferroélectriques associés à trois valeurs distinctes de la déformation, la phase orthorhombique comprend douze domaines ferroélectriques différents associés à six états de déformation, et la phase rhomboédrique doit faire apparaître huit domaines de polarisation différente et quatre domaines ferroélastiques associés. Nous illustrons ci-dessous nos propos (figure 46) :

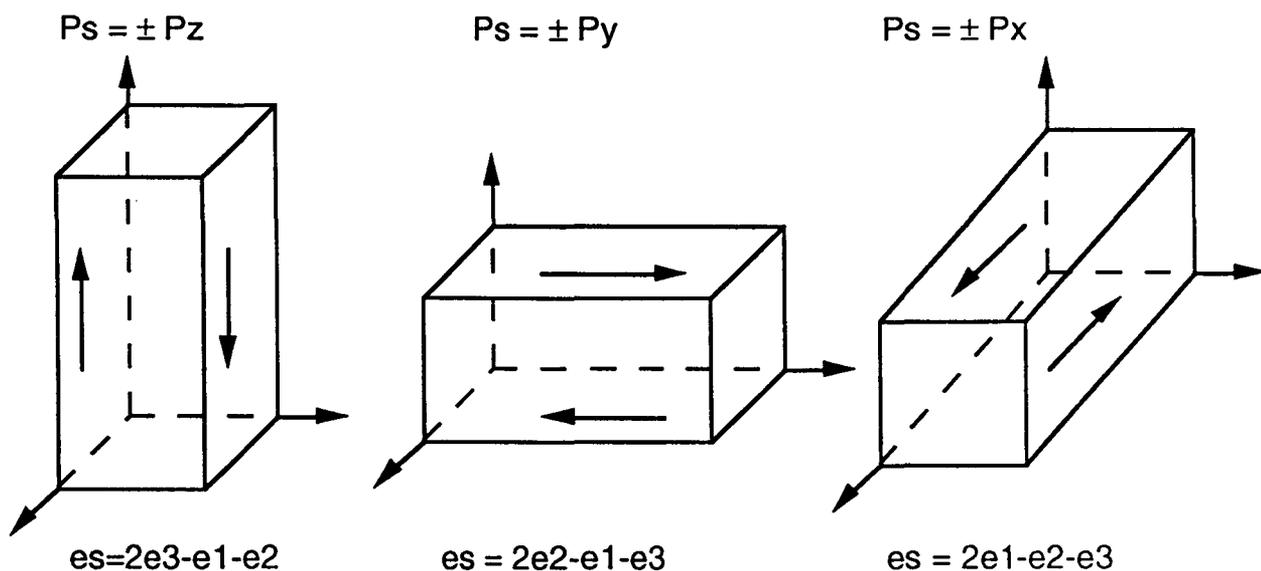


Figure 46 : illustration des domaines orientationnels ferroélectriques-ferroélastiques dans la phase quadratique.

Enfin, remarquons que l'introduction des termes du sixième degré dans l'expression du potentiel indispensable à la stabilisation de la phase orthorhombique, nous amène à envisager un caractère du premier ordre pour ces transitions. Si tel est le

cas, le comportement théorique des grandeurs physiques macroscopiques sera légèrement modifié et nous donnons ci-dessous (figure 47) quelques courbes caractéristiques de cette situation.

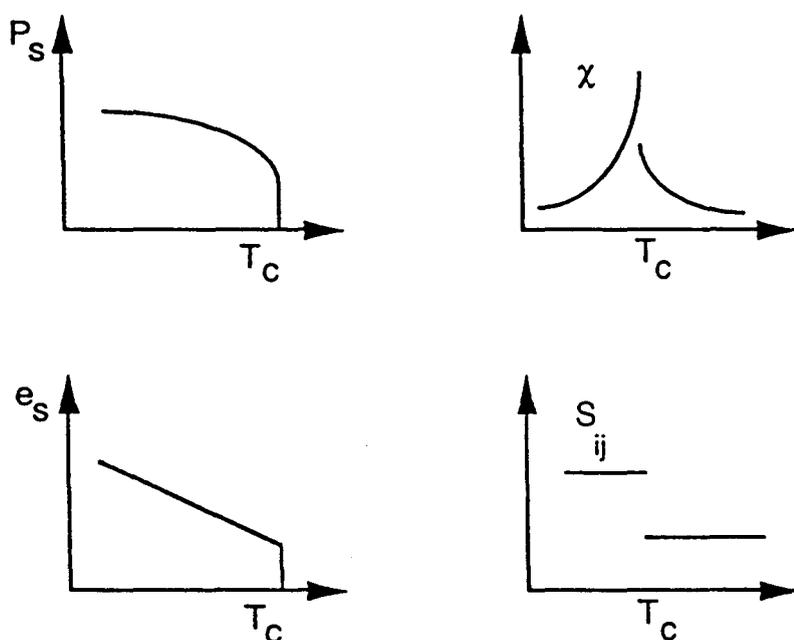


Figure 47 : Evolution théorique des grandeurs diélectriques et élastiques.

2) Comparaison avec les données expérimentales

BaTiO_3 (figure 48) et KNbO_3 passent du système cubique haute température au système tetragonal, puis orthorhombique et enfin trigonal pour des températures respectivement égales à 120°C , 5°C , -90°C et 418°C , 225°C , -10°C .

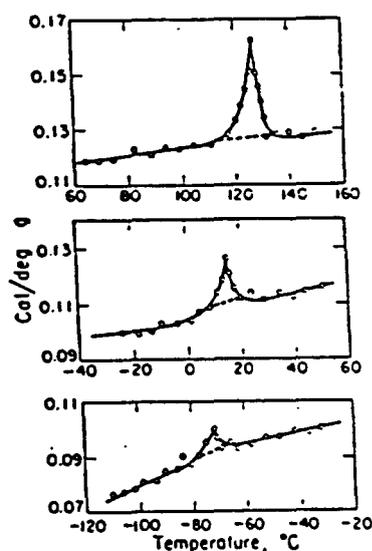


Figure 48 : Evolution de la chaleur spécifique sur monocristaux de BaTiO_3 ¹.

Les données comparatives de BaTiO_3 et KNbO_3 présentées plus bas, ainsi que les courbes et les valeurs de constantes diélectriques, de polarisation spontanée, de biréfringence sont en accord pour classer ces trois transitions de phases comme ferroélectriques propres - ferroélastiques impropres et possédant un caractère du premier ordre. Précisons que la constante diélectrique semble suivre une loi de Curie-Weiss, au dessus de T_c dans la phase cubique.

Composé	BaTiO_3	KNbO_3
T_c	120°C	410°C
ΔQ_m	0.21(10^3J.mol^{-1})	0.80(10^3J.mol^{-1})
ΔS_m	0.5($\text{J.mol}^{-1}\text{deg}^{-1}$)	1.2($\text{J.mol}^{-1}\text{deg}^{-1}$)
$(c/a-1)10^2$	0.4/1	1.2/1.7
$P_s(\text{C.m}^{-2})$	0.18/0.24	0.26/0.30

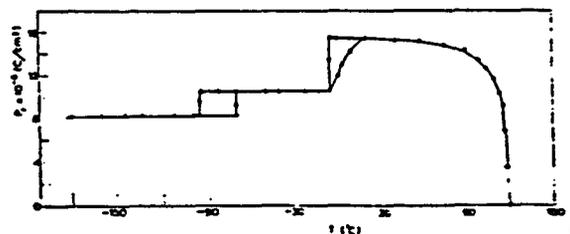
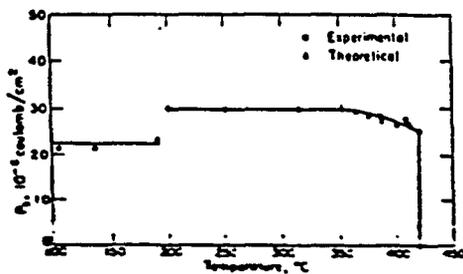
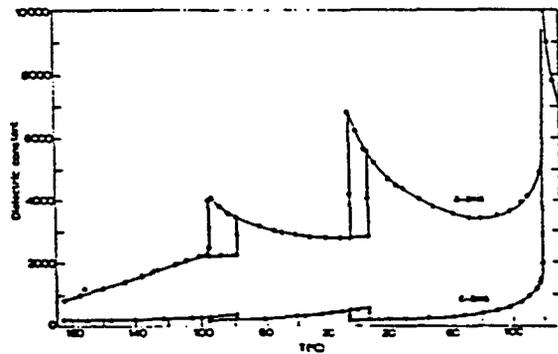
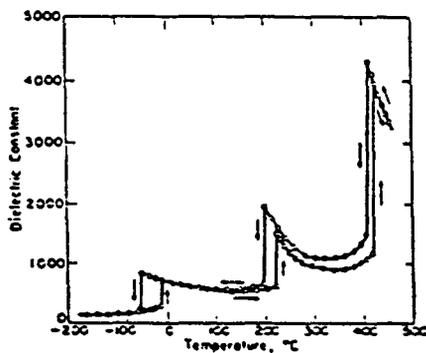


Figure 49 : Variation de la polarisation spontanée et de la constante diélectrique de BaTiO_3 ² et KNbO_3 ^{4,3}

Triebwasser⁴ se basant sur le potentiel $A = 1/2 \chi^x P^2 + 1/4 \xi^{x_{11}} P^4 + 1/6 \zeta^{x_{111}} P^6$ trouve pour KNbO_3 $\xi^{x_{11}} < 0$ $\zeta^{x_{111}} > 0$, résultats qui sont identiques en signe à ceux obtenus pour BaTiO_3 ⁵. Pour ce type de potentiel, la théorie prévoit l'existence d'un point tricritique dans le diagramme de phase.

Clarke⁶, ainsi que Samara⁷ ont étudié le comportement de BaTiO_3 et KNbO_3 sous pression. Ainsi, un point tricritique a été mis en évidence pour BaTiO_3 (figure 50) ($P = 34\text{kbar} \pm 2$, $T = 18^\circ\text{C} \pm 4$), le comportement de $dT_c/dP^7 < 0$ ($\approx -8\text{k/Kbar}$) pour KNbO_3 (cubique-tétragonal) permet de penser à l'identité de comportement sous pression de ces deux composés.

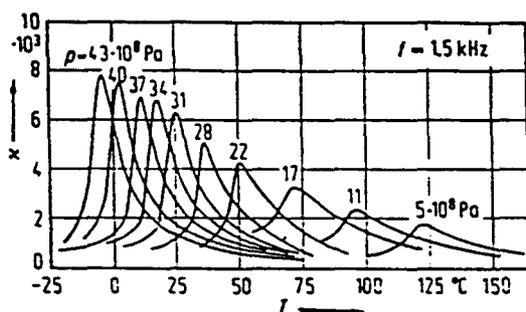


Figure 50 : BaTiO_3 . constante diélectrique en fonction de la température à différentes pressions⁶.

Il est à remarquer, que si la mise en évidence des modes mous correspondant à la stabilisation des différentes phases⁸, nous permet de conclure sur la nature displacive de ces transitions, il semble cependant qu'au voisinage proche de T_c , il y ait un comportement caractéristique ordre-désordre⁹, au moins pour la transition cubique-tétragonale, (figure 51).

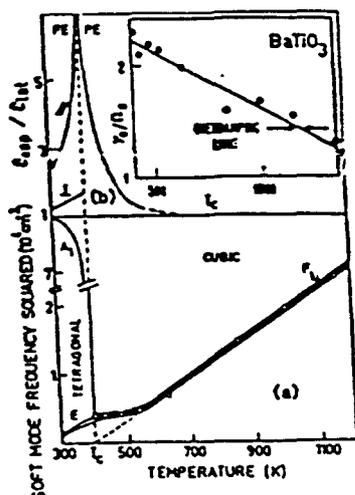


Figure 51 : Variation de la fréquence du mode mou, en fonction de la température.

L'étude de la structure en domaines révèle tant pour BaTiO_3 ^{10,11} que pour KNbO_3 ¹² des parois de domaines $\{100\}$ et $\{110\}$. La phase rhomboédrique étudiée sur BaTiO_3 présente des domaines inclinés d'environ 70° , l'un par rapport à l'autre ; les parois de domaine sont parallèles aux plans $\{100\}$ cubique. Nous illustrons ces considérations par la figure 52.

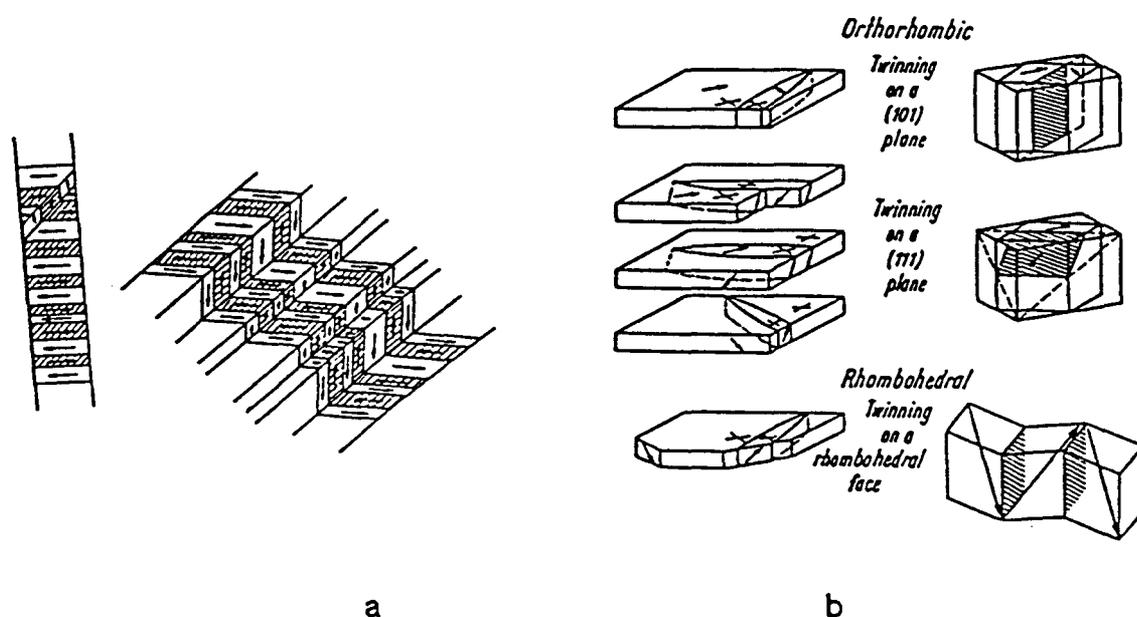


Figure 52 : Configuration en domaines de BaTiO_3 dans ses phases tétragonale(a)¹³, orthorhombique et rhomboédrique(b)¹⁴.

- PbTiO_3 .

1) Théorie phénoménologique.

Ce composé présente une transition de phase du système cubique vers le système tétragonal vers 490°C sans multiplication du nombre d'atomes par maille élémentaire : $\text{Pm}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{P}4\text{mm}$.

Gufan¹⁵ signale une possible transition de phase vers 450K . Cependant, les informations sur cette phase sont peu nombreuses et de plus sa symétrie n'est pas clairement établie, nous n'envisagerons pas dans la suite l'existence de cette phase.

Il serait inutile de refaire l'analyse faite au paragraphe précédent et nous proposerons donc sans le rejustifier le potentiel suivant :

$$\begin{aligned}
 F = & F_0 + 1/2 \alpha (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \beta_1/4 (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) \\
 & + \beta_2/2 (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2) + 1/2 \sum_{ij} C_{ij} e_{ij} \\
 & + \delta_1 [P_x^2 (2e_1 - e_2 - e_3) + P_y^2 (2e_2 - e_1 - e_3) + P_z^2 (2e_3 - e_1 - e_2)].
 \end{aligned}$$

Les comportements caractéristiques théoriques des grandeurs physiques macroscopiques (polarisation, déformation, susceptibilité) et la configuration possible de la structure en domaines ferroélectriques-ferroélastiques sont identiques à ceux rapportés plus haut, pour BaTiO_3 et KNbO_3 , dans leur phase quadratique.

2) Comparaison avec les données expérimentales.

Les courbes et les valeurs atteintes par PbTiO_3 , telles la chaleur spécifique¹⁶, la valeur de la polarisation spontanée¹⁷ ($75 \cdot 10^{-6} \text{C/cm}^2$), la dépendance en température de la constante diélectrique¹⁸, sont toutes en accord pour attribuer un caractère du premier ordre à cette transition (figure 53).

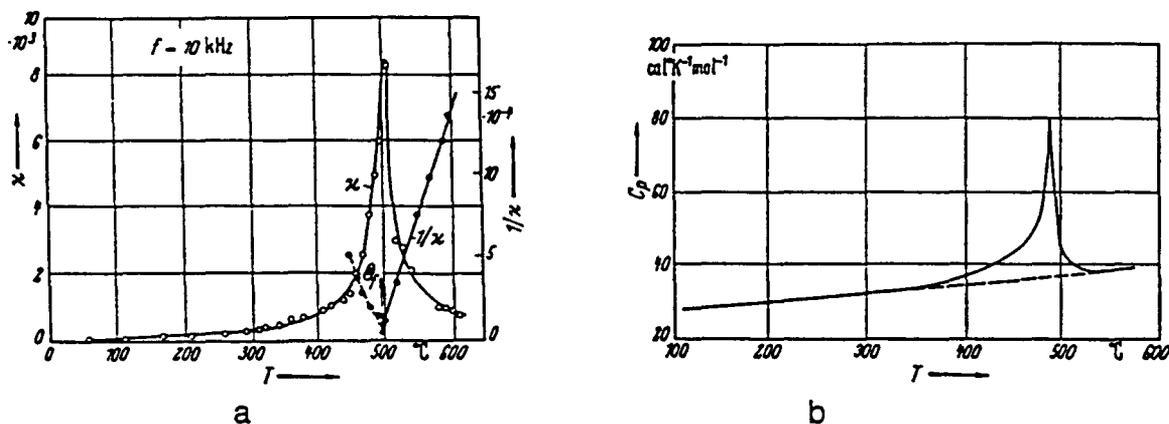


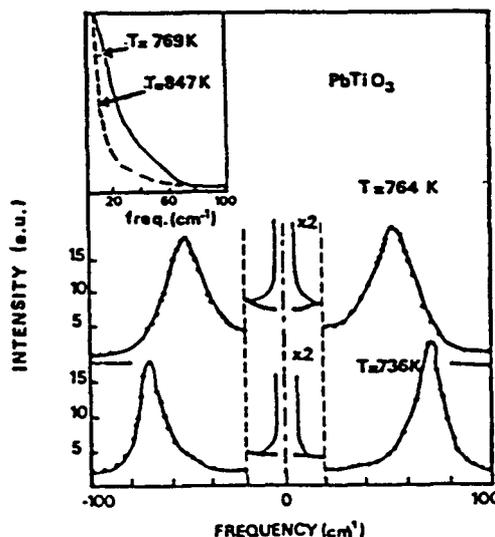
Figure 53 : (a) constante diélectrique¹⁹ . (b) chaleur spécifique¹⁶.

La courbe de constante diélectrique semble suivre un comportement Curie-Weiss au dessus de T_c ($C = 4.1 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_0 = 485 \text{ }^\circ\text{C}$)^{19,20}.

Fontana²¹ (figure 54) confirme les observations d'autres auteurs sur l'existence d'un phonon mou optique sous amorti^{22,23}. Bien que ceci semble confirmer le caractère displacif de cette transition, Fontana rejoint cependant d'autres auteurs²⁴ pour attribuer une composante ordre-désordre à cette transition.

Spectre Raman enregistré dans les phases cubique et quadratique²¹.

Figure 54



Des mesures de biréfringence (figure 55)²⁵ font apparaître un comportement singulier de cette grandeur sous T_c ($\Delta n \propto Pz^2$). Il faut ici, noter l'influence possible de la déformation. En effet, PbTiO_3 fait apparaître une tétragonalité 2 à 6 fois supérieure à KNbO_3 ou BaTiO_3 .

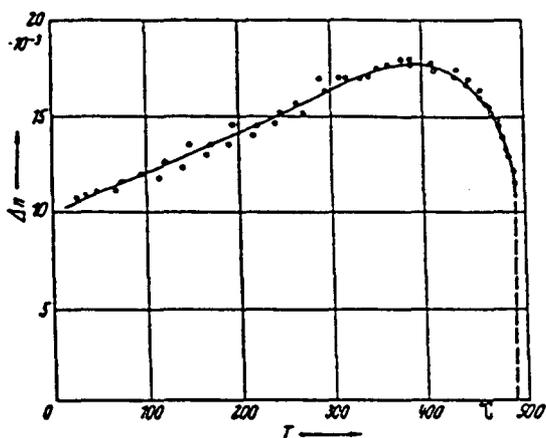


Figure 55 : Evolution de $n_a - n_c$ en fonction de T ²⁵.

- Kobayashi²⁶ indique que la structure en domaine de PbTiO_3 est similaire à celle de BaTiO_3 dans la phase quadratique (figure 56).

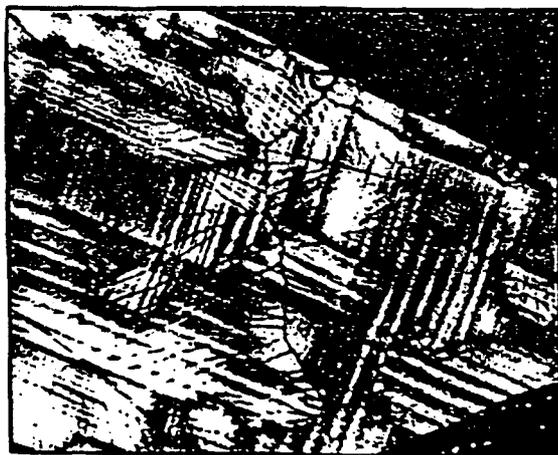


Figure 56 : Structure en domaines de PbTiO_3 dans sa phase tétragonale²⁶.

3) Modèle microscopique

Thomann²⁷ propose une interprétation des transitions de phases dans les pérovskites qui est basée sur l'électronégativité des atomes constituant, les longueurs et angles de liaison, et les constantes de réseau. Il interprète le caractère partiellement ordre-désordre, par la création de liaison ayant un caractère plus covalent que ionique.

De plus, son analyse souligne la place particulière qu'occupe les pérovskites au plomb. En effet, cet atome possède une polarisabilité plus grande que Ba ou K. Plus récemment, Cohen²⁸ trouve qu'effectivement la différence essentielle entre BaTiO₃ et PbTiO₃ est liée à la haute polarisabilité du Plomb (figure 57). Cette polarisabilité joue en faveur de la déformation tétragonale, déformation qui stabilise cette phase jusqu'à très basse température. Ces auteurs constatent de plus que les phases quadratiques et orthorhombiques ont toutes un caractère désordonné et que seule la phase rhomboédrique est véritablement ordonnée.

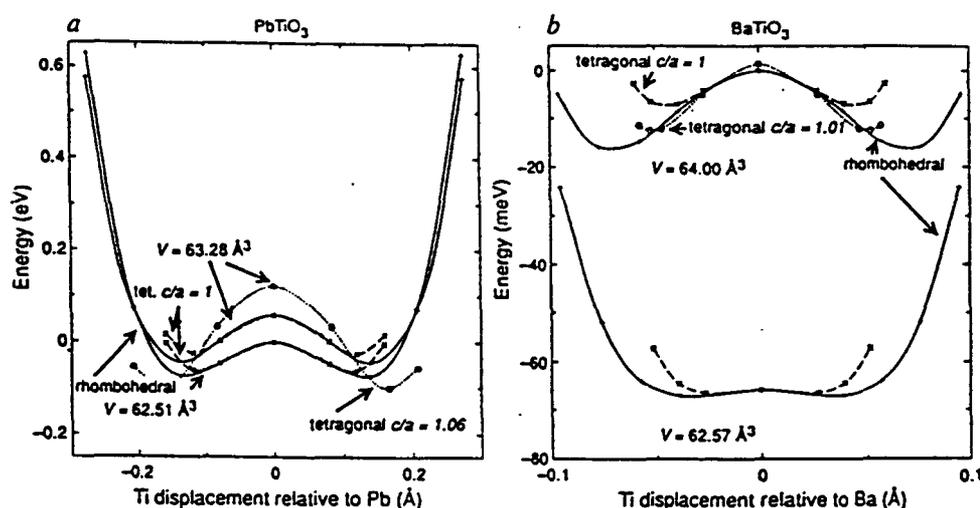


Figure 57 : Energie calculée en fonction d'une distorsion du mode mou pour (a) PbTiO₃ et (b) BaTiO₃. En l'absence de déformation la phase rhomboédrique a l'énergie la plus basse²⁸.

4) Conclusion

Si notre potentiel semble décrire de manière satisfaisante, le comportement de BaTiO₃ et KNbO₃ loin de T_c ($\pm 10^\circ\text{C}$), il semble qu'il faille tenir compte du caractère ordre-désordre des transitions cubiques-quadratiques et quadratiques-orthorhombiques.

Ceci pourrait être mené à bien, en considérant ces deux transitions comme ferroélectriques-ferroélastiques pseudo-propres.

Le potentiel proposé pour PbTiO₃ nécessite certainement la prise en compte des

termes de degré 6, puisque comme nous l'avons vu, cette transition est du premier ordre. Si nous voulons d'autre part, tenir compte du fait que la déformation tétragonale joue un rôle significatif dans cette transition, nous pourrions ici aussi, proposer un modèle de transition ferroélectrique-ferroélastique pseudo-propre dans lequel, la polarisation spontanée serait le résultat de plusieurs contributions (sous-réseaux des Plombs).

B) LES PEROVSKITES DOUBLES : $AB'_x B''_{1-x} O_3$

Les pérovskites complexes peuvent présenter une mise en ordre des sites cationiques B. Celle-ci se produit lorsque l'énergie d'interaction entre les cations voisins est suffisamment grande. Cette interaction est basée sur l'électronégativité respective et le rayon ionique des cations B' et B''. Les cations B' et B'' sont dits ordonnés lorsque le plus proche voisin sur le sous-réseau B' est un cation B'' et que le deuxième plus proche voisin est un cation B'. Lorsque l'ordre possède une cohérence suffisamment grande, la périodicité de translation donne naissance à des surstructures, détectables aux rayons X par exemple²⁹.

Il est intéressant de rappeler, que l'on peut avantageusement classer cette famille de Pérovskites en deux catégories. La première est constituée des ferroélectriques "normaux", l'autre famille dite "relaxeurs" se distingue par des transitions de phases "étalées". Nous résumons quelques caractéristiques de ces deux sous-familles, sur le tableau 6 ci-dessous.

PROPRIETES	NORMAL	RELAXEUR
Transition	Transition de phase du 1er ou 2ème ordre à Tc	Transition de phase large et diffuse autour de Tc
Susceptibilité	Faible dépendance en fréquence	Forte dépendance en fréquence
Polarisation rémanente	Forte	Faible
Birefringence	Forte anisotropie	Très faible anisotropie
Diffraction	Dédoublement dû à la déformation spontanée	Pas de dédoublement (structure pseudo-cubique.)

Tableau 6 : Pérovskites ferroélectriques normaux et relaxeurs³¹.

- Les Pérovskites complexes au plomb

Les Pérovskites complexes au plomb, de formule générale $Pb(B'_x B''_{1-x})O_3$ où B' est un cation divalent ou trivalent ($Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, In^{3+}, Sc^{3+}$) et où B'' est d'une valeur plus élevée ($Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+}$), sont d'un intérêt théorique et expérimental remarquable et ont été particulièrement étudiés ces dernières années³⁰.

Il faut tout d'abord rappeler, que la mise en ordre des sites B dans les composés $Pb(B'_x B''_{1-x})O_3$ peut être soit stœchiométrique ou non-stœchiométrique. Les nombreuses expériences effectuées sur les Pérovskites complexes au plomb ont permis à certains auteurs³¹ de classer et de corrélérer la mise en ordre des sites B et les caractères relaxeurs et normaux (tableau 7).

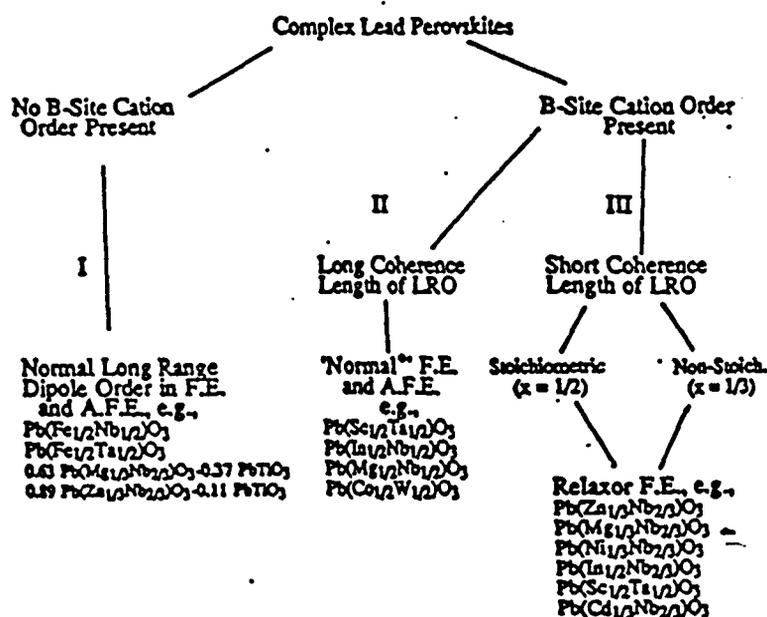


Tableau 7 : Relations entre l'ordre cationique et les caractéristiques diélectriques dans quelques Pérovskites au plomb.

Récemment, certains auteurs³² ont proposé d'expliquer cette distinction ferroélectrique-relaxeur / ferroélectrique-normal dans les Pérovskites complexes au plomb par des caractéristiques (domaines ordonnés) structurales mettant en jeu des grandeurs de l'ordre du nanomètre. La mise en ordre des sites B et l'aptitude à former des domaines d'une échelle de 2 à 50 nm apparaît être un lien important entre la distribution chimique et les propriétés diélectriques des relaxeurs. Les domaines ordonnés avec une faible longueur de cohérence sont supposés être les sites sur lesquels viennent se localiser les clusters polaires³³ des relaxeurs. L'observation de réflexions satellites et la mise en évidence d'une polarisation spontanée dans l'une des phases de Pb_2CoWO_6 (PCW)³⁴⁻³⁶ nous a poussé à étudier et à discuter ce composé qui semble de plus être l'une des Pérovskites complexes la mieux documentée.

De plus ces auteurs concluent, en prenant $X(1/2,0,0)$ comme vecteur induisant la phase orthorhombique, sur le groupe d'espace $C_{2v}^{14}(Amm2)$. Il est à noter que ce modèle prédit un quadruplement de la maille primitive cubique faces centrées avec :

$$\begin{aligned} a_{op} &= a_{cp} - b_{cp} + c_{cp} \\ b_{op} &= a_{cp} + b_{cp} - c_{cp} \\ c_{op} &= c_{cp} + b_{cp} - a_{cp} \end{aligned}$$

où a_{op}, b_{op}, c_{op} sont les paramètres de maille primitifs de la phase orthorhombique exprimés en fonction des paramètres de maille primitifs a_{cp}, b_{cp}, c_{cp} de la phase cubique haute température.

Ce modèle particulièrement satisfaisant dans la description des successions de phases et des anomalies diélectriques souffre pourtant de présenter une contradiction sur la nature du réseau orthorhombique observée et confirmé récemment par Sciau et al[42,44].

Ces auteurs affirment la nature primitive du réseau de la phase orthorhombique et proposent le groupe d'espace $P2_1cn$ (ou $Pmcn$). Nous avons donc entrepris de réexaminer au sein de l'institut de cristallographie de Lausanne, les différentes phases de PCW à l'aide de la diffraction des rayons X.

Les échantillons étudiés nous sont fournis par l'équipe du Professeur Schmid de l'université de Genève. Les premières études sous microscope optique, nous ont conforté dans notre intention de nous concentrer dans tout d'abord sur la phase incommensurable.

Cette phase présente bien souvent une structure en domaine plus "simple" que la phase orthorhombique basse température (figure 59).

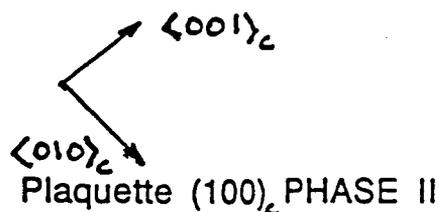
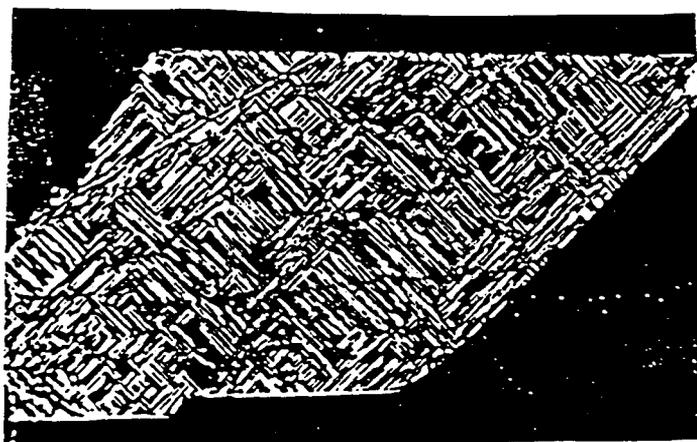


Figure 59 : Structure en domaines de PCW dans sa Phase incommensurable.

Notre but essentiel dans l'étude de cette phase était de mettre en évidence les caractéristiques structurales principales de cette phase. Cette étude complexe a pu être menée à bien et nous rappelons brièvement les résultats présentés dans notre récent travail ⁴⁵.

A des échantillons polis et préparés à l'observation des domaines ferroélastiques sous microscopie optique nous avons préféré sélectionner un échantillon "naturel" de dimensions raisonnables ($10\mu\text{m} \leq d \leq 100\mu\text{m}$) permettant l'observation pour au moins une orientation de l'extinction sous nicols croisés.

Le cristal sélectionné a ensuite été monté sur une chambre de précession ou plusieurs clichés des différentes strates ont été pris. Ces derniers nous ont permis de vérifier la qualité de l'échantillon (observation des satellites, et absence apparente de dédoublement des réflexions principales). L'analyse des clichés a permis également de vérifier l'absence de réflexions de surstructure commensurable (au pouvoir de résolution de l'oeil humain près). Il apparaît donc que les réflexions principales s'indexent suivant la maille F haute température et que les réflexions satellites sont observées autour des réflexions interdites de cette même maille ($hkl: p, \text{imp}, \text{imp}$ ou imp, p, p). De plus les satellites peuvent être indexer à l'aide de 4 vecteurs du type $Q1 = \pm(q1, q2, q3)$, $Q2 = \pm(-q1, q2, q3)$, $Q3 = \pm(q1, q2, -q3)$, $Q4 = \pm(-q1, q2, -q3)$ avec $q1 = 1/12 a^*_c$, $q2 = q3 = 1/6 a^*_c$.

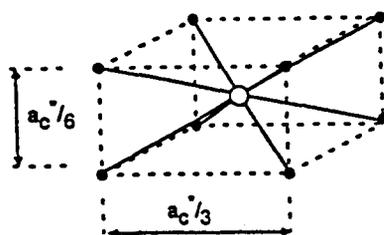


Figure 60 : Réflexions satellites environnant une réflexion principale.

b) Mesure

Signalons que pour chaque réflexion principale (h, k, l) nous avons collectionné huit réflexions satellites ($h \pm Q1, k \pm Q2, l \pm Q3$) correspondant aux domaines potentiels observés sur l'appareil de précession. Nous avons effectué une correction d'absorption, pour les réflexions satellites la réflexion principale la plus proche étant la référence.

c) Résultats

les paramètres de la maille pseudocubique obtenus sur le centrage de 25 réflexions nous donne:

$$a = 7.964(2) \quad b = 8.021(2) \quad c = 8.023(2)$$

$$\alpha = 89.90(2) \quad \beta = 90.00(2) \quad \gamma = 90.00(2)$$

L'ambiguïté laissée sur le type de modulation de PCW semble être levée ⁴². En effet les auteurs de la référence précédente ont montré que PCW monodomaine possède une modulation monodimensionnelle. Les huit satellites observés ici doivent donc être décomposés selon quatre domaines d'orientation, le vecteur de modulation pour une orientation pouvant s'écrire dans la maille cubique $8 \times 8 \times 8$: $\pm(1/12, 1/6, 1/6)$. Les orientations restantes s'obtiennent par exemple par des rotations autour de a^* de $\pm 90^\circ$ et $\pm 180^\circ$.

Comme nous le mentionnions plus haut les satellites semblent se confiner autour des réflexions interdites par le réseau F du type (p,imp,imp) et (imp,p,p) et nous indiquent que le centrage n'est pas perdu et que nous pouvons décrire la symétrie dans une maille centrée pour des valeurs appropriées du vecteur de modulation. Les observations optiques, neutroniques et X tendent toutes à proposer une symétrie monoclinique ($b^* // (011)c$) pour la structure moyenne. Il semble alors tout naturel de choisir pour le réseau de Bravais une maille diagonale de type I (figure 61) avec les vecteurs de modulation $(11/12, 0, 1/6)$ ou $(1/12, 0, 5/6)$, la direction monoclinique étant bien évidemment perpendiculaire au plan des satellites et nous pouvons donc proposer la

classe de Bravais $P \begin{matrix} I2/m \\ \bar{1} 1 \end{matrix}$.

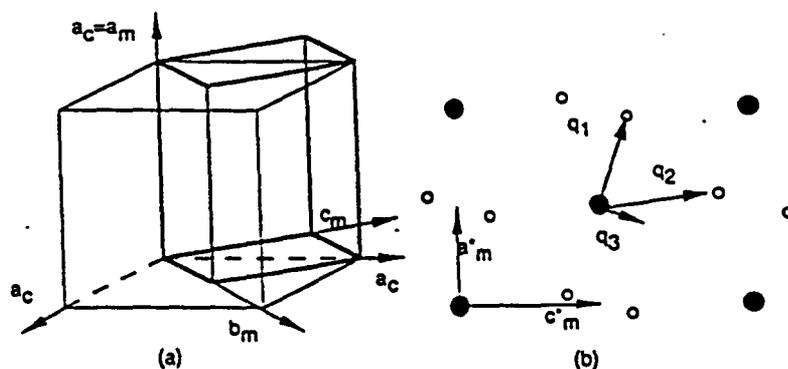


Figure 61: Maille monoclinique I en fonction de la maille cubique et choix possibles du vecteur de modulation.

Nous avons décomposé notre série de réflexions satellites en quatre groupes que nous noterons : D1, D2, D3, D4. Nous choisirons de garder l'ensemble de ces réflexions lors de l'affinement plutôt qu'un jeu de données partiel amenant une ambiguïté sur l'intensité exacte des réflexions principales⁴⁶.

Précisons ici que les 4 séries de satellites s'accordent sur une loi d'extinction du type $m=2n$ pour $h0l$ où b^* est l'axe monoclinique. Nous pouvons donc proposer le groupe

de superspace $P \begin{matrix} I2/m \\ \bar{1} s \end{matrix}$.

3) Affinement de la structure

Nous proposons deux types d'affinement, basés sur la maille centrée I (a,0.707a,0.707a) avec les deux types de modulation mentionnée plus haut. Et pour conclure un affinement basé sur la maille primitive (a,0.707a,0.707a) et enfin sur la maille primitive de basse température(a,0.7a,1.414a).

Le programme d'affinement de la structure modulée est issu du programme MSR 47 . Les modifications essentielles apportées à ce programme ont été effectuées afin de pouvoir affiner une structure modulée à partir d'un jeu de données comprenant des réflexions principales superposées et plusieurs jeux de réflexions satellites (domaines macroscopiques) correspondant à travers des transformations de symétrie ponctuelle à une orientation déclarée comme identité. Supposant donc une série de réflexions satellites identité, nous nous proposons d'affiner la population des 3 séries satellites restantes en déclarant pour les facteurs de structure des réflexions principales :

$$F_0^2 = \sum \alpha_i F_{0i}^2 + (1 - \sum \alpha_i) F_{0n}^2$$

où α_i est la fraction volumique du domaine i (déterminée à partir des réflexions satellites) , n est le nombre total de domaines desquels n-1 sont indépendants ($\sum \alpha_i = 1$).

b) Résultats

les premières étapes de l'affinement dans une symétrie 2/m ont consisté à déterminer les opérations ponctuelles associées aux quatre domaines observés et à tester la validité du plan miroir. Les premiers tests d'affinements nous ont permis de conclure sans ambiguïté sur la nature du plan miroir m. Les affinements menés à partir d'un plan miroir associé à une phase de 1/2 selon la variable interne et donc correspondant à l'extinction effectivement observée ($h0l: m=2n$), et ceux menés à partir d'un plan miroir simple , sont sans équivoque en faveur du plan m(1/2) (Tableau8).

Donc dans cette structure un plan miroir m s'il existe ne peut être que du type m(s)⁴⁸. Les populations respectives x₁,x₂,x₃ des quatre domaines associés à une rotation de 180, 90, 270 degrés sont celles qui donnent le meilleur agrément. Notons que ce maillage laisse invariante la direction (100)_c ce qui est en accord avec nos paramètres de maille et ceux obtenus sur poudre. En effet un maillage faisant intervenir des permutations du type (100)_c/ (010)_c ou (100)_c/ (001)_c occasionnerait une mètrique pseudocubique plutôt que pseudotétraogonale.

I2/m(-1, s) q=(11/12, 0, 1/6)			I2/m(-1, 1) q=(11/12, 0, 1/6)			
twi.ep.	Tfrac	sd	Tfrac	sd		
D1	0.27590	0.00170	0.26984	0.00903		
D2	0.30718	0.00114	0.27323	0.00517		
D3	0.35630	0.00113	0.32378	0.00552		
D4	0.06062	0.00056	0.14214	0.00497		
Layers m	m = -1	m = 0	m = 1	m = -1	m = 0	m = 1
No. of Refl.	1000	1406	1007	1000	1406	1397
Sum Fo	20306.580	95328.555	22649.875	20074.632	94239.445	22391.111
Sqrt(Sum wFo)	528.206	1352.584	548.787	522.173	1337.133	542.528
O.S.F.	0.9701	1.0181	0.9554	0.9607	0.9933	0.6552
Rw	0.1327	0.0650	0.1391	0.6642	0.1042	0.6324
r	3.1192	0.0630	0.1307	3.6126	0.0924	0.5754

Tableau 8 : Résultats des affinements pour les deux types de plans miroirs.

Les résultats de l'affinement pratiqué dans la maille centrée I dans une symétrie $2/m(-1,s)$ avec un vecteur de modulation $(11/12, 0, 1/6)$ convergent rapidement et nous permet d'affiner les facteurs de température anisotropes. Ceci confirme que la dominante displacive de la modulation est interprétable comme une onde transverse de déplacement polarisée perpendiculairement au plan monoclinique.

Il faut néanmoins noter que les facteurs de température correspondant sont anormalement grands selon la direction z (tableau 9). Les différents essais amenant à une diminution du nombre d' atomes dépendants dans la maille I, désordre, abaissement de la symétrie n'ont pas permis de stabiliser une structure présentant des facteurs de températures raisonnables. La seule modification susceptible d'influencer ces facteurs de température s'est révélée être liée au type de maille choisie; en effet les affinements menés dans une maille primitive semblent présenter des valeurs plus physiques.

n =	-1	No. of Refl.	Sum Fo	Sqrt(Sum wFo2)	O.S.F.	Rv	R
Observed	1000		20572.945	535.135	0.9977	0.0946	0.0792
n =	0	No. of Refl.	Sum Fo	Sqrt(Sum wFo2)	O.S.F.	Rv	R
Observed	1606		96578.898	1376.325	1.0026	0.0508	0.0431
n =	1	No. of Refl.	Sum Fo	Sqrt(Sum wFo2)	O.S.F.	Rv	R
Observed	1087		22946.967	555.985	0.9693	0.1053	0.0958

Parameter	Old	Shift	Sigma	Sh/SI	New
Pbl x1	0.24866	0.00000	0.00007	-0.00032	0.24866
Pbl x2c1	0.03052	0.00000	0.00005	-0.00043	0.03052
Pbl x2s1	-0.03345	0.00000	0.00009	-0.00070	-0.03345
Pbl x3	0.49662	0.00000	0.00008	0.00009	0.49662
Pbl b1	0.00735	0.00000	0.00003	0.00004	0.00735
Pbl b2	0.00378	0.00000	0.00006	-0.00016	0.00378
Pbl b3	0.01354	0.00000	0.00007	-0.00004	0.01354
Pbl b5	0.00057	0.00000	0.00007	-0.00011	0.00057

Tableau 9 : Facteurs de température anisotropes du plomb.

Nous présentons ci-dessous (figure62) quelques caractéristiques structurales de l'affinement obtenu à partir de $I2/m$ et $Q= 11/12, 0, 1/6$.

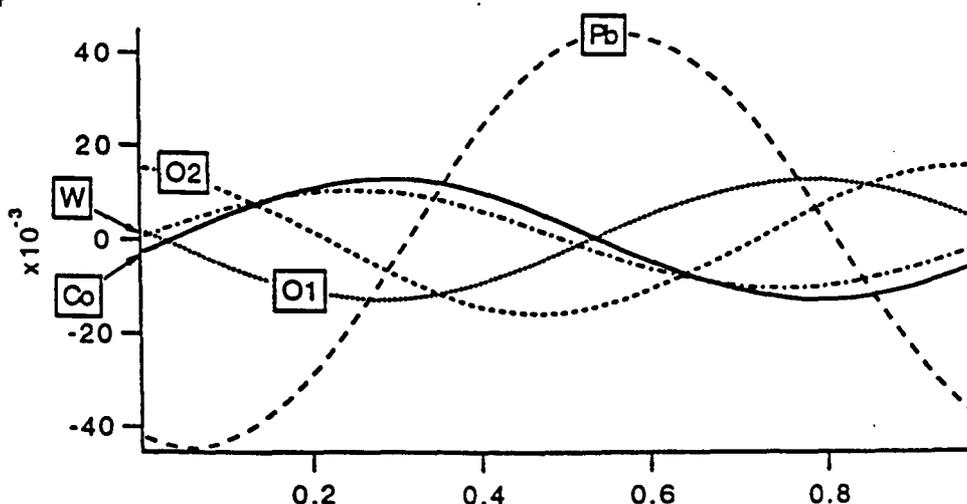


Figure 62 :

les affinements pratiqués dans la maille monoclinique de type I mais avec l'indexation alternative $1/12, 5/6, 5/6$ s'ils confirment la nature du plan miroir et les opérations de maillage (tableau10), convergent difficilement et amènent à des facteurs de température non définis positifs.

I2/m(-1,s) q=(1/12,0,5/6)			I2/m(-1,l) q=(1/12,0,5/6)			
Twin.op.	Tfrac	sd	Tfrac	sd		
D1	0.27717	0.00293	0.25472	0.00934		
D2	0.31443	0.00198	0.27812	0.00557		
D3	0.05914	0.00094	0.12453	0.00478		
D4	0.34926	0.00194	0.31253	0.00593		
Layers n	n = -1	n = 0	n = 1	n = -1	n = 0	n = 1
No. of Refl.	1087	1606	1000	1087	1606	1000
Sum Fo	20120.426	84032.016	18072.162	20668.196	34319.753	12564.177
Sqrt(Sum wFo ²)	483.755	1192.302	465.615	496.925	1224.762	478.291
O.S.F.	0.9059	0.9940	0.9674	0.5565	1.0003	0.6158
Rw	0.2120	0.1140	0.2185	0.6780	0.0924	0.4543
R	0.1972	0.0801	0.1919	0.6133	0.0779	0.4357

Tableau 10 : Résultats des affinements pour les deux types de plans miroirs.

Les valeurs affichées lors de l'affinement du premier modèle pour une maille primitive nous ont poussé à envisager de prendre comme maille moyenne la maille de basse température. Bien que ce choix induise un grand nombre de réflexions absentes il nous a semblé naturel de le tester.

L'affinement pratiqué dans une symétrie P2/m(-1,s) converge remarquablement et conduit à un très bon agrément (tableau11).

Nref = 3708 Npar = 109 Nsr = 0
R = 0.0464 Rw = 0.0498 O.S.R. = 0.9994
Res2 = 121239.3438 G.o.F. = 5.8040

R-factors for reflections contr. to 1 twin only

Twin Op.	No.	Rw	R	O.S.R.
1	567	0.0947	0.0713	1.0024
2	578	0.0910	0.0700	0.9965
3	599	0.0959	0.0831	1.0038
4	356	0.2330	0.1357	0.9768

Tableau 11 : Résultat de l'affinement dans la maille primitive basse température.

Cet accord ne peut être uniquement expliqué par la différence de paramètres à affiner. Les quelques problèmes restant sont en particulier liés au facteur de température d'un plomb en particulier. Cet atome semble être frustré. Nous présentons à nouveau ci-dessous (figure63) quelques valeurs caractéristiques de cet affinement.

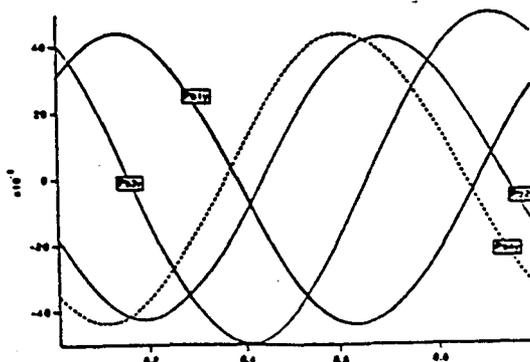


Figure 63 : Déplacement des plombs en fonction de la coordonnée interne.

4) Discussion

Les résultats obtenus dans des mailles primitives tendent à choisir ce type de maille lors des affinements type displacif. En effet ce choix amène des valeurs inespérées de l'agrément sur les réflexions satellites en particulier. Il semble donc important de confirmer ce choix par l'observation de réflexions correspondantes. Cette confirmation pourrait expliquer l'absence de lock-in à travers un processus de déclenchement induit par une valeur rationnelle d'une des composantes du vecteur de modulation.

Quoi qu'il en soit nous avons pu dégager les caractéristiques principales de l'incommensurabilité de PCW, à savoir qu'il semble exister à l'intérieur de cette phase deux types d'interactions compétitives, l'une de type antiferroélectrique sur le sous-réseau des plombs, avec une possibilité de frustration du deuxième plus proche voisin, l'autre plus géométrique amenant les octaèdres, à travers des rotations et des déformations, à épouser au mieux les déplacements des plombs.

Il semble donc que les deux grandeurs intervenant dans la stabilisation de la phase incommensurable doivent être associées à une mise en ordre du sous-réseau des plombs de façon antiferroélectrique (à l'image de PbZrO_3 ⁴⁹), et à une rotation ("relaxionnelle") des différents octaèdres constituant une coordination de 12 oxygènes autour de chaque plomb. La figure 64 ci-dessous, illustre nos propos pour deux valeurs extrêmes des déplacements atomiques associés à la modulation supposée strictement displacive.

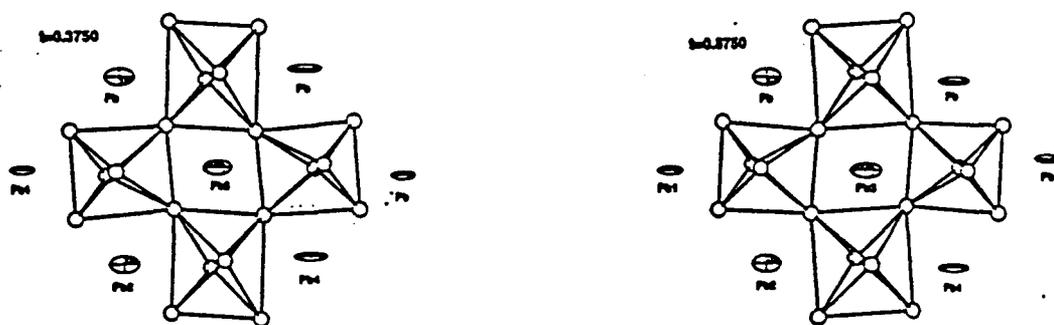


Figure 64 : Deux configurations extrêmes de PCW dans sa phase incommensurable.

Nous avons déjà noté⁵⁰, qu'une phase incommensurable à partir de $m3m$ pouvait être induite en centre de zone par une représentation irréductible de dimension 3.

Cette représentation présente la caractéristique d'induire des phases ferroélastiques impropres et d'avoir comme paramètre d'ordre possible des grandeurs ayant des propriétés de transformations identiques à celles des tenseurs axiaux de rang deux, telles les rotations autour des axes principaux cubiques.

Le fait que la maille de cette phase incommensurable présente une métrique plus quadratique que cubique, et que la structure (figure 64 ci-dessus) mette clairement en évidence le rôle des degrés de liberté rotationnels, nous pousse à considérer un paramètre d'ordre associé à la représentation T_{1g} comme probable. Le caractère fortement du premier ordre de cette transition est expliqué par la prise en compte d'un deuxième paramètre d'ordre associé à une représentation décrivant la mise en ordre du sous-réseau des plombs. La condensation d'un mode de déplacement de vecteur de propagation irrationnel serait la conséquence des termes de couplage existant entre ces deux paramètres d'ordre.

L'identification du point de la zone de Brillouin associé à la mise en ordre des plombs serait donc l'élément manquant à la caractérisation des transitions de phases dans PCW. L'analyse des déplacements affinés des plombs dans la phase incommensurable semble être en faveur de vecteurs d'onde du type $(1/2, 1/2, 0)$ ou $(1/2, 1/2, 1/2)$. Ceci rejoindrait les observations faites dans $PbZrO_3$ ⁴⁹, et expliquerait la symétrie spatiale semble-t-il erronée proposée par Tolédano⁴³ dans son approche théorique de la phase orthorhombique basse température.

Des mesures synchrotroniques sont en cours et ont pour but d'analyser en température, l'évolution des différentes surstructures observées, afin d'identifier les grandeurs primaires ou secondaires amenant à la stabilisation des phases dans PCW.

LES MOLYBDATES

Les molybdates, de formule générale $M_2(MoO_4)_3$ avec $M=Gd, Pr, Tb, Nd, Sm, Dy, Eu$ possèdent tous une phase de haute température de groupe spatial $P\bar{4}2_1m$ et subissent une transition à des températures variant de 145°C (Dy) à 235°C (Pr), vers une phase de symétrie orthorhombique avec doublement de maille ($Pba2$). L'axe polaire orthorhombique et les directions cristallographiques perpendiculaires étant respectivement dirigés selon l'axe quaternaire inverse et à 45 degrés des directions cristallographiques de la phase haute température (figure 65).

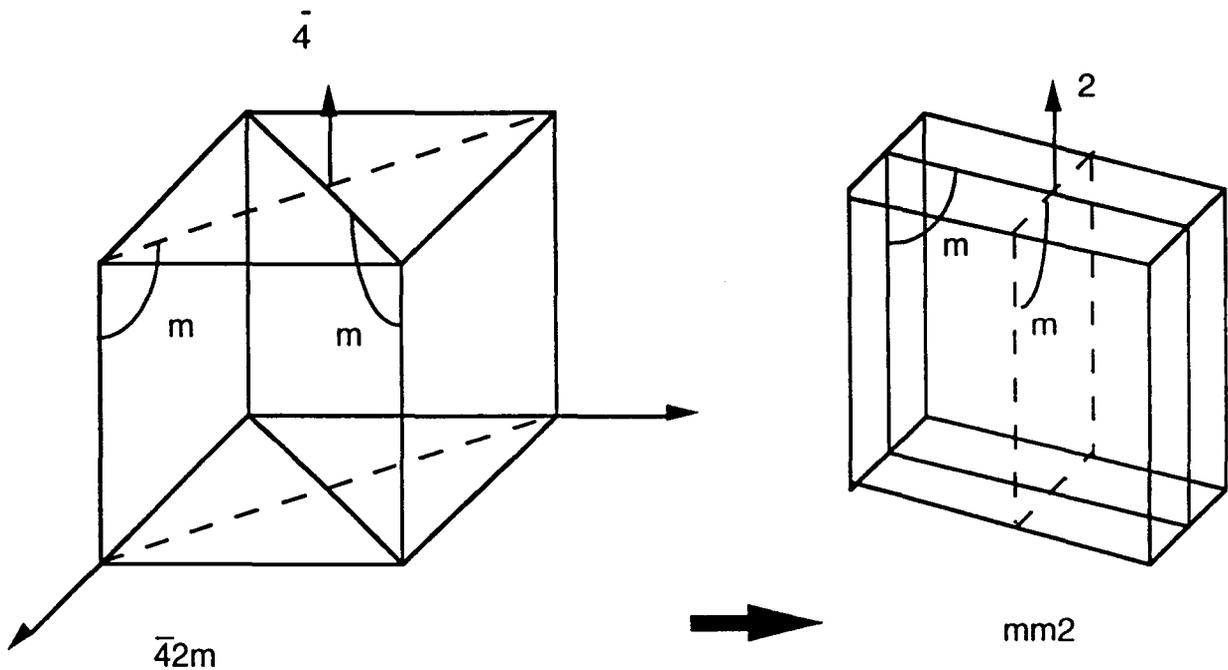


Figure 65

1) Considération de symétrie

La structure et la symétrie des phases quadratiques et orthorhombiques sont connues. Les molybdates subissent une transition de phase avec doublement de maille depuis $P\bar{4}2_1m$ vers $Pba2$, la représentation irréductible associée au changement de maille est attachée au point M $(1/2, 1/2, 0)$ de la surface de la zone de Brillouin quadratique. Le groupe d'espace $P\bar{4}2_1m$ a cinq représentations irréductibles associées au point M, quatre représentations irréductibles complexes unidimensionnelles $(\tau_1, \tau_1^*, \tau_2, \tau_2^*)$ et une représentation irréductible réelle bidimensionnelle τ_5 .

L'image de D_{2d}^3 dans la représentation bidimensionnelle associée à la transition est isomorphe au groupe ponctuel C_{4v} . La construction du potentiel de Landau associé à cette image pour un développement allant jusqu'à l'ordre 4 s'écrit :

$$F_1 = \alpha/2 (\eta_1^2 + \eta_2^2) + \beta_1/4 (\eta_1^4 + \eta_2^4) + \beta_2/2 \eta_1^2 \eta_2^2 + \beta_3 \eta_1^2 \eta_2^2 (\eta_1^2 - \eta_2^2)$$

où (η_1, η_2) représentent le paramètre d'ordre de la transition associé à la représentation irréductible.

Le changement de groupe ponctuel ($\bar{4}2m / mm2$) autorise l'existence de la composante de polarisation P_z et une composante du tenseur de déformation notée e_6 .

Ces deux composantes spontanées se transforment selon la même représentation irréductible unidimensionnelle du centre de la zone de Brillouin quadratique. Cette représentation est bien sûr distincte de la représentation qui induit la transition. La nature de la transition peut être donc classée comme ferroélectrique et ferroélastique impropre : P_z et e_6 sont des paramètres secondaires de la transition.

La contribution des grandeurs macroscopiques au potentiel de Landau peut s'écrire si l'on se borne aux termes quadratiques :

$$F_2 = 1/2\chi_0 P_z^2 + C_{66}/2 e_6^2 + d_{36} P_z e_6$$

Les termes de couplage entre les grandeurs spontanées et les composantes du paramètre d'ordre primaire nous donnent :

$$F_3 = \gamma_1 P_z \eta_1 \eta_2 + \gamma_2 P_z (\eta_1^2 - \eta_2^2) + \delta_1 e_6 \eta_1 \eta_2 + \delta_2 e_6 (\eta_1^2 - \eta_2^2)$$

Nous prévoyons donc pour les grandeurs spontanées et leur susceptibilité, les comportements ci-dessous (figure 66) :

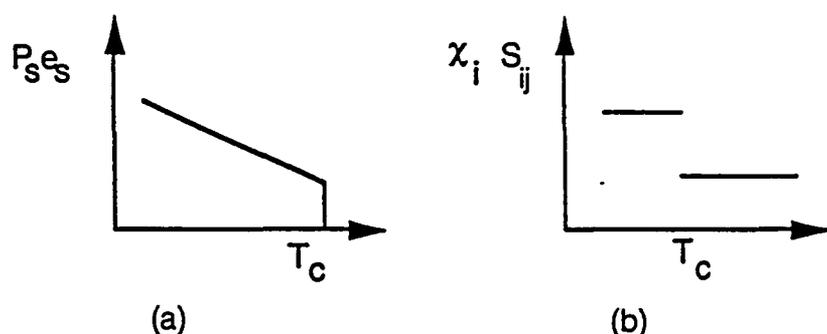


Figure 66: Evolution théorique des grandeurs spontanées(a) et de leur susceptibilité(b).

Nous prévoyons également un nombre de domaines égal à deux avec couplage complet.

2) Données expérimentales :

La transition de phase des molybdates apparaît sur la courbe de chaleur spécifique de $Gd_2(MoO_4)_3$ (figure 67) et semble être du premier ordre.

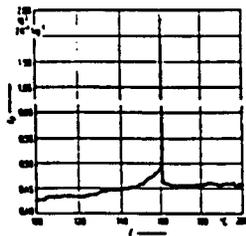
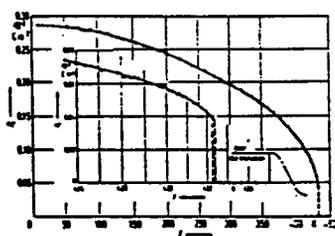
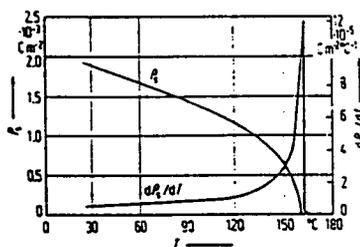


Figure 67 : Evolution de la chaleur spécifique de $Gd_2(MoO_4)_3$ ¹.

La phase de symétrie orthorhombique autorise l'apparition d'une polarisation spontanée qui expérimentalement a été mise en évidence pour tous les composés ci-dessus cités. Sa valeur est voisine de $0.20 \mu C/cm^2$ pour $Gd_2(MoO_4)_3$ et $Tb_2(MoO_4)_3$ (figure68)^{2,3}. Ces valeurs sont en accord avec le caractère impropre de la transition qui est associé à un doublement de la maille primitive comme confirmé⁴ sur $Tb_2(MoO_4)_3$ dans une étude des modes de vibration de réseau par diffusion inélastique des neutrons (figure69).



a



b

Figure68: Evolution des polarisations spontanées(a) $Gd_2(MoO_4)_3$ ². (b) $Tb_2(MoO_4)_3$ ³

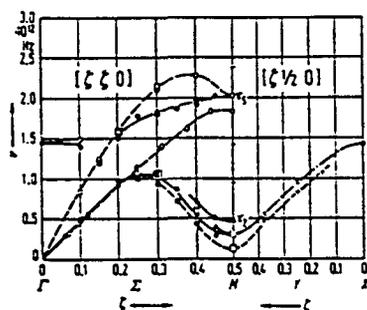


Figure 69 : Condensation d'un mode de phonon au point M ⁴.

On constate de plus que les constantes diélectriques^{5,3} et élastiques^{6,7} sont pratiquement constante en température dans la phase paraélectrique et marquent une discontinuité nette et finie à T_c (figure70).

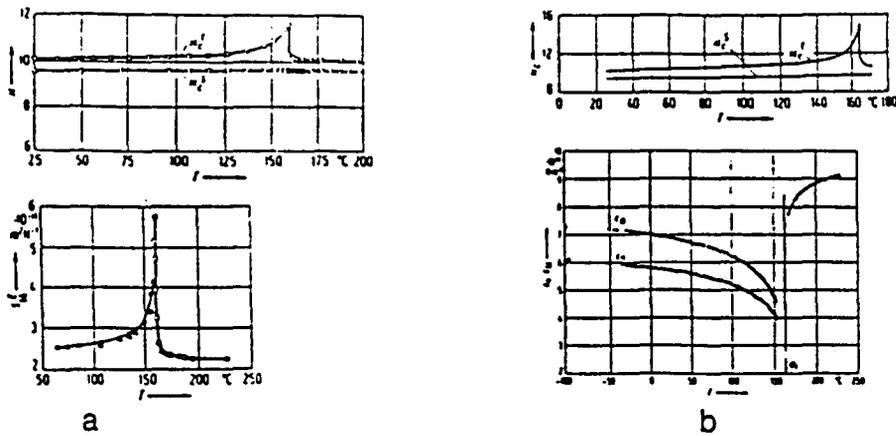


Figure 70: Evolution des susceptibilités diélectriques⁵ et élastiques⁶(a) $Gd_2(MoO_4)_3$.
Evolution des susceptibilités diélectriques³ et élastiques⁷(b) $Tb_2(MoO_4)_3$.

Enfin Bastie et Bornarel⁸, dans leurs expériences de diffractométrie γ , observent sur $Tb_2(MoO_4)_3$ une structure en domaines en accord avec notre proposition (figure 71), et parvient à estimer l'évolution de la déformation spontanée (figure 72).

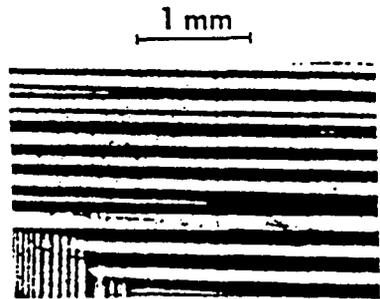


Figure 71 : Configuration en domaines de $Tb_2(MoO_4)_3$ dans une section perpendiculaire à l'axe polaire⁸.

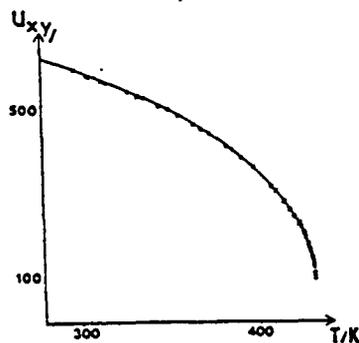


Figure 72 : Evolution de la déformation spontanée dans $Tb_2(MoO_4)_3$ ⁸.

3) Discussion :

L'étude de diffraction inélastique des neutrons⁴, a montré que le paramètre d'ordre primaire correspondait à des déplacements statiques antiferroélectriques, et que donc la polarisation ou la déformation étaient seulement des paramètres d'ordre secondaires. Les différentes courbes traduisant l'évolution en température des grandeurs caractéristiques des molybdates nous indiquent quant à elles que la transition a un

caractère du premier ordre. Ceci confirme notre modèle théorique dans lequel semble-t-il, les invariants d'ordre supérieur à quatre devraient être ajoutés.

LES BORACITES.

Les boracites constituent une famille dont les composés ont pour formule générale $M_3B_7O_{13}X$, où M est un métal divalent Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et où X est un halogène Cl, Br, I.

Le dernier travail de synthèse¹ effectué sur cette famille, a permis de dégager plusieurs points clés concernant la nature exacte des transitions et des degrés de liberté associés. La succession des transitions rencontrées dans les boracites peut être classée en trois catégories:

a) $\bar{4}3m \rightarrow m$: cette transition est à la fois ferroélastique-ferroélectrique-ferromagnétique. Le seul élément illustrant cette catégorie est $NiB_7O_{13}I$. Cette transition de phase implique des degrés de liberté liés à la structure magnétique de ce composé.

b) $\bar{4}3m \rightarrow mm2 \rightarrow m \rightarrow 3m$: cette succession de transitions est purement d'origine structurale, les transitions apparaissant sous $3m$ étant d'origine magnétique et filles de la phase trigonale. Un des éléments illustrant cette catégorie est $CoB_7O_{13}Cl$.

c) $\bar{4}3m \rightarrow mm2$: cette catégorie est illustrée par de nombreuses boracites telles NiB_7O_{13} , $NiB_7O_{13}Br$, $CuO_{13}B_7Br$, $CuB_7O_{13}Cr$ etc.... Cette transition structurale est suivie, en général, à basse température d'une ou plusieurs phases orthorhombiques ferromagnétiques ou anti-ferromagnétiques.

Les boracites exhibent donc toutes une phase paraélectrique stable à haute température et une ou plusieurs phases ferroélectriques-ferroélastiques ou ferroélectriques-ferroélastiques-ferromagnétiques à basse température. La succession des différentes phases :

$$\bar{4}3m \rightarrow mm2 \rightarrow m \rightarrow 3m$$

est souvent incomplète sauf chez : (Fe, Cl), (Co, Cl), (Fe, I).

S'il est accepté que la phase orthorhombique de basse température est associée à un doublement de la maille primitive, il semble que la phase trigonale ne présente par contre, pas de multiplication de la maille.

Nous ne retiendrons ici que les transitions de phases ne faisant pas intervenir de grandeurs magnétiques. Leur étude dans l'approche de Landau a été menée par Tolédano¹.

1) Théorie phénoménologique des boracites.

Il semble donc, qu'il faille associer deux paramètres d'ordre aux boracites afin de décrire l'ensemble des transitions de phase.

La représentation irréductible capable d'induire le changement de symétrie cubique orthorhombique est une représentation de dimension six associée au point X de la zone de Brillouin cubique faces centrées. Cette représentation ne vérifie pas le critère de Landau, son image notée L29 possède 96 matrices distinctes² et implique, si nous nous limitons à l'ordre six, les douze invariants suivants :

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2$$

$$I_2 = \eta_1 \eta_3 \eta_5 - \eta_2 \eta_4 \eta_6$$

$$I_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4 + \eta_4^4 + \eta_5^4 + \eta_6^4$$

$$I_4 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_5^2 \eta_6^2$$

$$I_5 = \eta_1^2 (\eta_4^2 - \eta_6^2) + \eta_3^2 (\eta_6^2 - \eta_2^2) + \eta_5^2 (\eta_2^2 - \eta_4^2)$$

$$I_6 = (\eta_1^2 + \eta_3^2 + \eta_5^2 - (\eta_2^2 + \eta_4^2 + \eta_6^2))^2$$

$$I_7 = (\eta_1^2 + \eta_3^2 + \eta_5^2 - (\eta_2^2 + \eta_4^2 + \eta_6^2)) (\eta_1 \eta_3 \eta_5 + \eta_2 \eta_4 \eta_6)$$

$$I_8 = \{ \eta_1^4 (\eta_5^2 - \eta_3^2) + \eta_5^4 (\eta_3^2 - \eta_1^2) + \eta_3^4 (\eta_1^2 - \eta_5^2) \} - \{ \eta_2^4 (\eta_6^2 - \eta_4^2) + \eta_6^4 (\eta_4^2 - \eta_2^2) + \eta_4^4 (\eta_2^2 - \eta_6^2) \}$$

$$I_9 = \{ \eta_1^4 (\eta_6^2 - \eta_4^2) + \eta_5^4 (\eta_4^2 - \eta_2^2) + \eta_3^4 (\eta_2^2 - \eta_6^2) \} - \{ \eta_2^4 (\eta_5^2 - \eta_3^2) + \eta_6^4 (\eta_3^2 - \eta_1^2) + \eta_4^4 (\eta_1^2 - \eta_5^2) \}$$

$$I_{10} = \eta_1^4 \eta_2^2 + \eta_3^4 \eta_4^2 + \eta_5^4 \eta_6^2 + \eta_2^4 \eta_1^2 + \eta_4^4 \eta_3^2 + \eta_6^4 \eta_5^2$$

$$I_{11} = (\eta_1 \eta_3 \eta_5 + \eta_2 \eta_4 \eta_6)^2$$

$$I_{12} = \{ (\eta_1^2 + \eta_3^2 + \eta_5^2) - (\eta_2^2 + \eta_4^2 + \eta_6^2) \} \{ (\eta_1^4 + \eta_3^4 + \eta_5^4) - (\eta_2^4 + \eta_4^4 + \eta_6^4) \}$$

Nous construisons sur la base de ces invariants le potentiel F, il vient :

$$\begin{aligned} F = & a_1 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_3 + \dots + a_{12} I_{12} \\ & + I_1 (a_1^1 I_1 + a_1^2 I_2 + a_1^3 I_3 + \dots + a_1^6 I_6) \\ & + a_2^2 (I_2)^2 \\ & + a_1^1 (I_1) \end{aligned}$$

Ce potentiel pour la valeur du paramètre d'ordre correspondant $(0,0,0,0,a,b)$ induit le changement de symétrie désiré, c'est à dire :

$$F\bar{4}3c \rightarrow Pca2_1 (2V)$$

Signalons, que cette représentation irréductible ne vérifie pas le critère de Landau et qu'elle peut également induire une phase monoclinique et trigonale, associées toutes deux à une quadruplication de la maille.

Une deuxième représentation irréductible impliquée dans cette succession de phase est la représentation irréductible τ_4 associée au centre de la zone de Brillouin et qui peut induire une phase orthorhombique trigonale et monoclinique avec bien évidemment, conservation de la symétrie de translation.

Le potentiel associé à cette représentation irréductible tridimensionnelle, qui à nouveau ne vérifie pas le critère de Landau, s'écrit :

$$F = F_0 + 1/2 \alpha(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + B\eta_1\eta_2\eta_3 + \beta_1/4(\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + \beta_2/2(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2)$$

où $(\eta_1\eta_2\eta_3)$ a les mêmes propriétés de transformation que (P_x, P_y, P_z) ou (e_4, e_5, e_6) , le terme de couplage entre polarisation et déformation est donc (tablel): $P_x e_4 + P_y e_5 + P_z e_6$.

2) Données expérimentales :

La transition $T_d^5 (V) \rightarrow C_{2v}^5 (2V)$ est en général du premier ordre (figure73a)³ les autres transitions sont moins bien connues, il semble cependant qu'elles soient du premier ordre. Le caractère impropre de cette transition est confirmé par la faible valeur de la polarisation spontanée ($10^{-3} < P_s < 10^{-2} \text{ C/m}^2$) (figure73b)⁴.

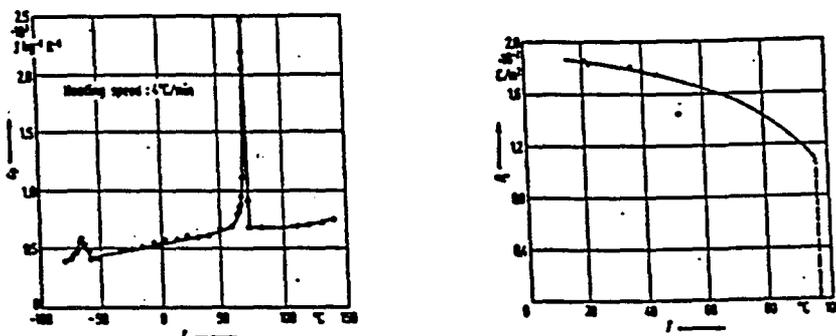


Figure73:(a) $Fe_3B_7O_{13}I$ -Chaleur spécifique³. (b) $Cu_3B_7O_{13}Cl$ - Polarisation spontanée⁴.

Nous notons aussi une variation linéaire de la polarisation spontanée en fonction du champ électrique, et une valeur de la constante diélectrique presque constante (sauf, x exception) dans la phase paraélectrique, un saut positif ou négatif à la

température de transition selon les composés, puis un décroissement rapide du type Curie-Weiss pour des températures justes inférieures à la température de transition (figure74)⁵.

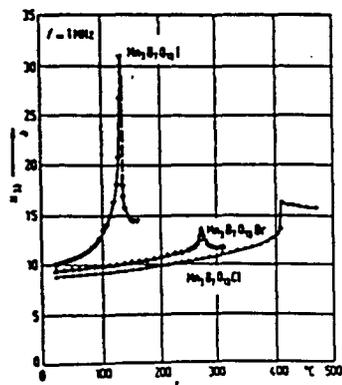


Figure74 : Evolution de la constante diélectrique pour diverses boracites⁵.

Les résultats expérimentaux concernant les propriétés élastiques des boracites sont peu nombreux. On constate en général, une faible déformation spontanée dans les phases de basse température. Les constantes élastiques peuvent être de l'ordre du dixième de celles observées dans la plupart des ferroélastiques-ferroélectriques impropres(figure75 a-b)⁶.

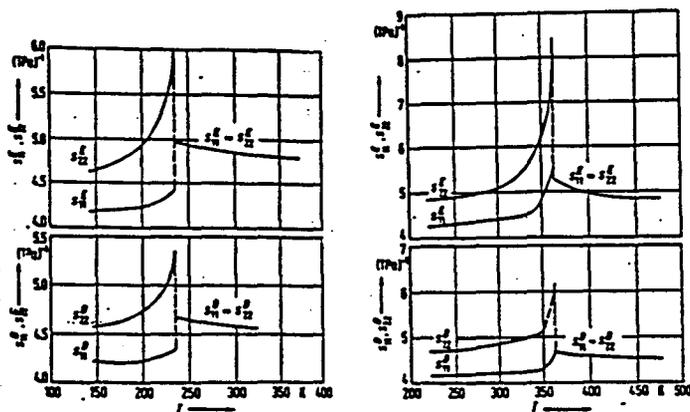


Figure75 : Evolution des susceptibilités élastiques(a)Cu-Br.(b)Cu-Cl⁶.

3) Modèles et discussion

Il y a essentiellement deux modèles thermodynamiques qui ont été proposés pour décrire le diagramme de phase des boracites ferroélectriques-ferroélastiques-paramagnétiques. Le premier, proposé par Dvorak⁷ et plus tard Gufan² est basé sur le potentiel :

$$F = F_0 + 1/2 \alpha(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + B\eta_1\eta_2\eta_3 + \beta_1/4(\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + \beta_2/2(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2) + (a_1\eta^2P, a_2\eta^2P^2)$$

Ce potentiel dans lequel η symbolise le paramètre d'ordre primaire (associé à la représentation irréductible de la surface de la zone de Brillouin) suppose P , la polarisation spontanée, comme paramètre d'ordre secondaire.

Le potentiel décrit donc une transition de phase ferroélectrique impropre et Gufan propose d'expliquer les anomalies observées sur le comportement des constantes diélectriques et élastiques en supposant un coefficient de couplage associé à $\eta^2 P^2$ grand et de signe constant.

De plus, Toledano⁸ souligne l'importance de la prise en compte des termes de couplage du type $P\eta^2$ et $P\eta^3$ dans la dérivation des évolutions théoriques des grandeurs spontanées et de leurs susceptibilité (figures 76 et 77) et suivant le modèle de Dvorak dérive le potentiel associée à la transition cubique / orthorhombique :

$$F = F_0 + 1/2\alpha(\eta^2) + \beta_1/3(\eta^3) + \beta_2/4(\eta^4) + 1/2\chi_0(P^2) + a\eta^2 P + b\eta^3 P$$

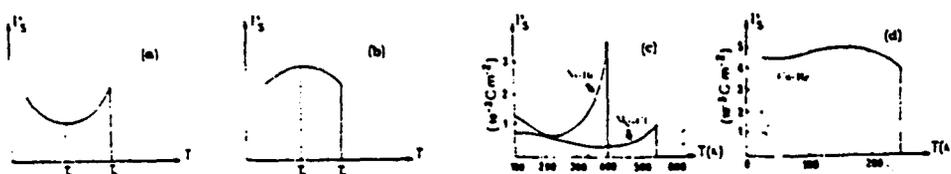


Figure 76 : Evolution comparée des polarisations spontanées théoriques et expérimentales⁸.

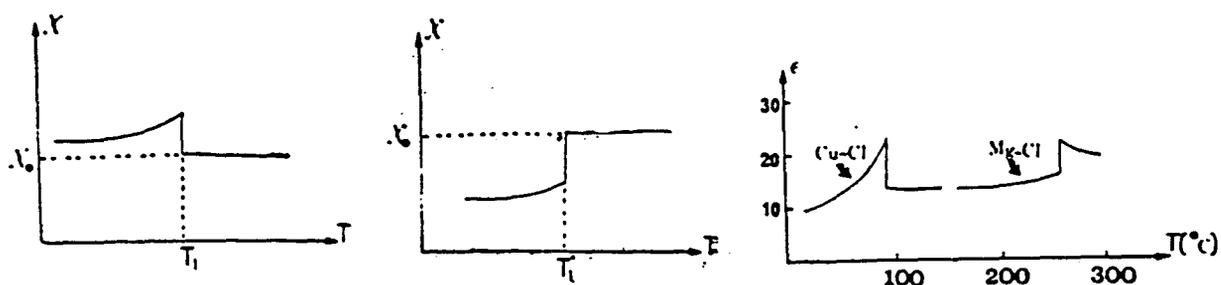


Figure 77: Evolution comparée des susceptibilités théoriques et expérimentales⁸.

L'autre modèle, développé par Levanyuk et Sannikov⁹, est basé sur le potentiel du type:

$$F = F_0 + 1/2 \alpha_1(P^2) + \beta_1/4(P^4) + \gamma/6(P^6) + \alpha_2(\eta^2) + \beta_2/4(\eta^4) + \beta_2/6(\eta^6) + aP\eta^2$$

il envisage l'existence de deux paramètres d'ordre. Ici, le paramètre d'ordre primaire est la polarisation spontanée, polarisation qui déclenche le paramètre d'ordre structural η . La désactivation du paramètre d'ordre structural est supposée réalisée lors de la transition de phase monoclinique/trigonal.

Signalons ici que des simulations¹⁰ effectuées sur la boracite Mg-Cl ont permis de comparer les deux modèles et semblent être en faveur du modèle à deux paramètres d'ordre⁹ (figure78).

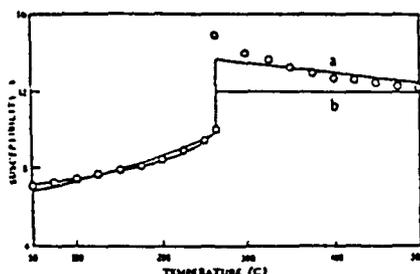


Figure78 : Susceptibilité de la boracite Mg-Cl. Les cercles figurent les mesures¹¹. Le modèle (a)⁹, et le modèle (b)⁷ sont représentés en trait continu.

Pour conclure, soulignons que les modèles devraient être confrontés à l'ensemble de la famille et que de ce point de vue le modèle de Tolédano⁸ semble être celui qui présente la plus grande richesse de comportements. En outre, l'observation récente¹² d'une phase tétragonale non polaire comprise entre les phases cubique et orthorhombique dans la boracite Cr-Cl, souligne qu'un paramètre d'ordre conduisant à une phase non polaire est le premier à présenter une instabilité et qu'il est donc difficile d'envisager la polarisation comme le facteur déclenchant.

LES LANGBEINITES.

Les langbeinites ont une formule générale du type $A_2M_2(SO_4)_3$ où A est un cation monovalent (K^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Rb) et M est un cation bivalent plus petit (Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Les langbeinites possèdent toutes une phase de haute température cubique de groupe d'espace $P2_13$ avec quatre formules unité par maille. Ces composés présentent une ou plusieurs transitions de phase ferroélectriques et/ou ferroélastiques. La succession des phases $P2_13 \rightarrow P2_1 \rightarrow P_1 \rightarrow P2_12_12_1$ est souvent incomplète ($K_2Mn_2(SO_4)_3$), mais peut apparaître dans sa totalité ($Tl_2Cd_2(SO_4)_3$). Il semble clairement mis en évidence, que la seule phase n'impliquant pas de changement dans la symétrie de translation soit la phase orthorhombique $P2_12_12_1$.

1) Théorie phénoménologique des langbéinites.

Si nous voulons décrire la totalité du diagramme de phases des langbeinites, il convient d'examiner la phase orthorhombique ferroélastique pure de basse température.

L'unique représentation irréductible capable d'induire le groupe spatial $P2_12_12_1$ sans changement de volume de la maille est bidimensionnelle (c'est en fait la somme de deux représentations irréductibles complexes unidimensionnelles). Le paramètre d'ordre de la transition a les mêmes propriétés de transformation qu'un couple de combinaisons de composantes du tenseur de déformation (ξ_1, ξ_2) id. $(\sqrt{3}(x^2-y^2), (2z^2-x^2-y^2))$.

Signalons ici que cette représentation ne vérifie pas Landau et autorise donc la présence d'invariants d'ordre 3 dans le développement du potentiel. La phase orthorhombique est réalisée pour $\xi_1 \neq 0$ et $\xi_2 \neq 0$ et est du type ferroélastique propre. Le potentiel associé s'écrit :

$$F_1 = 1/2 \alpha(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \gamma_1 \xi_1(\xi_1^2 - 3\xi_2^2) + \gamma_2 \xi_2(\xi_2^2 - 3\xi_1^2) + 1/4\beta(\xi_1^2 + \xi_2^2)^2$$

Les phases monocliniques et tricliniques peuvent être induites au centre de la zone de Brillouin, par la représentation vectorielle (tridimensionnelle) du groupe ponctuel T. Cependant, il faut remarquer que cette représentation est inactive par rapport aux critères de Landau et Lifshitz.

Dvorak^{1,2} a successivement examiné les points de haute symétrie de la zone de Brillouin pouvant induire les phases polaires. Parmi les points retenus, il propose deux représentations de dimensions 6 associées au point $M(1/2, 1/2, 0)$ ne vérifiant pas Landau, deux représentations de dimensions 4 associées au point $R(1/2, 1/2, 1/2)$ et une représentation de dimension 6 associée au point $X(1/2, 0, 0)$ ne vérifiant pas Lifshitz.

En l'absence d'information sur la symétrie de translation des langbeinites, il nous est impossible de faire un choix parmi ces différentes possibilités.

2) Données expérimentales.

La plupart de ces matériaux sont caractérisés par une réponse diélectrique indépendante ou très légèrement dépendante de la température dans la phase cubique, un saut positif ou négatif à la transition vers $P2_1$ selon les composés puis, un décroissement "normal" pour des températures inférieures à la température de transition.

Le plus grand nombre de données porte sur les langbeinites qui présentent la transition de phase cubique, monoclinique ($P2_13 \rightarrow P2_1$). Aux rares exceptions près, ces courbes indiquent un comportement du type ferroélectrique impropre (figure 79 a et b).

Signalons que les rares informations expérimentales sur la nature de la symétrie de translation des langbeinites (dans la phase monoclinique) sont semble-t-il en accord avec une multiplication de maille dans le plan perpendiculaire à la direction polaire³.

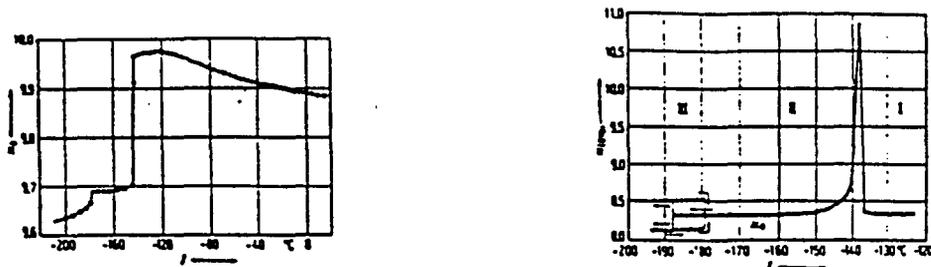


Figure 79 : Evolution de la constante diélectrique ($f=1\text{kHz}$)^{4,5}
 (a) $\text{Rb}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ (b) $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_3$

3) Modèles et discussion

Les variations des différentes grandeurs diélectriques et élastiques tendent à classer les langbeinites comme ferroélastique et ferroélectrique impropre, il semble donc qu'il faille décrire les transitions de phases dans les langbeinites à l'aide de représentations irréductibles associées à des points de haute symétrie de la zone de Brillouin, ce qui impliquerait l'existence de surstructures mais également la prise en compte d'un second paramètre d'ordre décrivant la phase orthorhombique basse température. L'observation⁶ de quelques réflexions de surstructures le long de l'axe monoclinique dans $\text{Rb}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ semble être un cas isolé parmi les langbeinites et n'a d'ailleurs jamais reçue de confirmation.

La nécessité de considérer plusieurs paramètres d'ordre a poussé certains auteurs^{7,8} à envisager l'existence d'une phase hypothétique au dessus de la phase cubique, dont une des représentations irréductibles expliquerait la succession des phases dans les langbeinites. Cette dernière hypothèse a fait l'objet d'une étude détaillée⁸ et semble devoir être rejetée puisqu'elle impose à nouveau la prise en compte d'au moins deux paramètres d'ordre. Les récentes études menées par Salje⁹ sur $\text{Rb}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ ont permis de dégager plusieurs points clefs qui mettent en relief les caractéristiques structurales inusuelles des langbeinites. En particulier ces auteurs montrent que la transition vers la phase orthorhombique jusque là considérée comme ferroélastique propre, ou au pire pseudopropre, devait être considérée comme impropre. Il semble que les phases des langbeinites soient du type déclenchée.

En conclusion, nous pouvons affirmer que plusieurs paramètres d'ordre sont nécessaires à la description du diagramme de phases des langbeinites, qu'il faille tenir compte d'une possible multiplication de maille dans les phases polaires monoclinique (multiplication dans un plan perpendiculaire à l'axe binaire) et triclinique, et en outre choisir les paramètres d'ordre de façon telle que la déformation orthorhombique ne soit pas une symétrie brisante. Nous sommes donc, en l'absence de données concourantes, dans l'impossibilité de proposer un modèle théorique raisonnable.

REFERENCES

PHOSPHATES

1. A. Von Arx & W. Bantle, *Helv. Phys. Acta* 16, 211 (1943).
2. G. Busch, *Helv. Phys. Acta* 11, 269 (1938).
3. C.W. Garland & D.B. Novotny, *Phys. Rev.* 177, 971(1969).
4. P.M. Bastie, M. Vallade, C. Vettier & C.M.E. Zeyen, *Phys. Rev. Letters* 40,337 (1978).
5. J. W. Benepe & W. Reese, *Phys. Rev. B*3, 3032 (1971).
6. W.P. Mason, *Phys. Rev.* 69 n°5 et 6 (1945).
7. H. Baumgartner, *Helv. Phys. Acta* 24, 326 (1951).
8. T. Mitsui & J.Feruichi, *Phys. Rev.* 90, 193 (1953).
9. J. Bornarel, *J. Phys. C: Solid state phys.* 12, 1785 (1979).
- 10.S. Kh. Aknazarov, *Sov. Phys. Solid. State* 17, 1 (1975).
11. P.M. Bastie, Thèse de doctorat, Grenoble (1980).
12. F. Jona & G. Shirane, *Ferroelectrics crystals* , Pergamon Press, Oxford (1962).
13. V. H. Schmidt & P. T. Schnackenberg, *Ferroelectrics* 24, 275 (1980).
14. P.M. Bastie, M. Vallade, C. Vettier & C.M.E. Zeyen, *Phys. Rev. Letters* 40,337 (1978).
15. C. Pierre, J.P. Dufour & M. Remoissenet, *Solid State Comm.* 9, 1493 (1971).
16. V.V. Gladkii & E.V. Sidnenko, *Sov. Phys. Solid State* 13, 1374 (1971).
17. M. Chabin & F. Giletta, *Ferroelectrics* 15, 149 (1977).
18. B.A Strukov, A. Baddur, Y.N. Zinenko, A.V. Mischenko & V.A. Koptsik, *Sov. Phys. Solid State* 15, 939 (1973).
19. V.M. Petrov & E.V. Makarevskaya, *Sov. Phys. Cryst.* 23, 356 (1978).
20. C.C. Stephenson & A.C. Zettlemyer, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1402 (1944).
21. G. Busch, *Helv. Phys. Acta* 11, 269 (1938).

22. G.A. Samara, *Ferroelectrics* 5, 25 (1973).
23. J.C. Slater, *J. Chem. Phys.* 9, 16 (1941).
24. Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* 3, 271 (1948).
25. H.B. Silsbee, E.A. Uehling & V.H. Schmidt, *Phys. Rev.* A165,133 (1964).
26. M.E. Senko, *Phys. Rev.* 121, 1599 (1966).
27. R. Blinc, *J. Phys. Chem. Solids* 13, 204 (1960).
28. P.G. De Gennes, *Solid. State. Comm.* 1, 132 (1963).
29. R.J. Nelmes, *Ferroelectrics* 24, 237 (1980).
30. M. Ichikawa, K. Motida & N. Yamada *Phys. Rev.* B36, 874 (1987).
31. E. Litov & C.W. Garland, *Phys. Rev.* B2, 4597 (1970)

TARTRATES MONOHYDRATES.

1. F. Jona & R. Pepinski, *Phys. Rev.* 92, 845 (1953).
2. W.J. Merz, *Phys. Rev.* 82, 562 (1951).
3. Y. Makita & K.Wada, *J. Phys. Soc. Japan* 34, 1111 (1973).
4. M. Udagawa, K. Khon & T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan* 44, 1783 (1978).
5. A. Sawada, M. Udagawa & T. Nakamura, *Phys; Rev. Letters* 39, 829 (1977).
6. H. Scholz, Dissertation, "über die Piezomoduln einiger Alkalitartrate ", Göttingen (1941).
7. A.Sawada & T. Nakamura, *Ferroelectrics* 40, 141 (1982).
8. M. Koralewski, *Ferroelectrics* 97, 283 (1989).
9. R. Abe & T. Matsuda, *J. Phys. Soc. Japan* 50, 163 (1981).

TARTRATES TETRAHYDRATES.

1. K. Hirakawa & M. Furukawa, *Jap. J. Appl. Phys* 9, 971 (1970).

2. M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga & S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* 39, 427 (1978).
3. P. Dey, A. Ghosh, K. Som & B. K. Chaudhuri, *Phases Transitions* 9, fasc.1 (1987).
4. D. Berlincourt, D. R. Curran & H. Jaffe, *Physical Acoustics* vol.1, Part. A, p.169, Academic Press, New York (P.W. Mason Ed. 1964).
5. J. Hablützel, *Helv. Phys. Acta* 12, 489 (1939).
6. H. Müller, *Phys. Rev.* 47, 175 (1935).
7. T. Mitsui & J. Furuichi, *Phys. Rev.* 50, 193 (1953).
8. V. L. Indenbom & M. A. Chernysheva, *Kristallografiya* 2, 526 (1957).
9. A. R. Ubbelohde & I. Woodward, *Proc. Roy. Soc. A* 185, 448 (1946).
10. S. E. Straubel-Fisher, *Naturwiss.* 44, 230 (1957).
11. G. V. Spivak, E. Igras & I. S. Zheludev, *Doklady. Akad. Nauk.* 122, 54 (1958).
12. A. V. Shil'nikov, N. M. Galiyarova, E. G. Nadolinskaya, S. V. Konsin & M. A. Shuvaev, *Sov. Phys. Cryst.* 31, 192 (1986).
13. A. A. Volkov & G. V. Kozlov, E. B. Kryukova & A. A. Sobyenin, *Sov. Phys. Usp.* 26, fasc. 6 (1986).
14. F. Sandy & R. V. Jones, *Phys. Rev.* 168, 481 (1968).
15. I. H. Ismalzade, O. A. Samedov & A. J. Alekberov, *Phys. Stat. Solidi* a94, K17 (1986).
16. A. Sawada & Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* 31, 952 (1971).
17. Y. Takagi & Y. Makita, *J. Phys. Jap.* 13 n°3 (1958).
18. F. Jona & R. Pepinski, *Phys. Rev.* 92, 1577 (1953).
19. V. V. Gladkii, V. K. Magataev & V. A. Kirikov, *Sov. Phys. Solid State* 19, 641 (1977).
20. Y. Takagi & A. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* 31, 952 (1971).
21. Y. Takagi & A. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* 33 n°4 (1972).
22. C. Filipic, R. Blinc & A. Levstik, *Solid State Comm.* 51, 809 (1984).
23. M. Iizumi & K. Gesi, *J. Phys. Soc. Japan* 45, 711 (1978).

SELENURES.

1. L.A. Shuvalov, *Kristallografiya* 14, 658 (1969).
2. V.K. Magataev & V.V. Gladkii, *Sov. Phys. Solid State* 27, 5 (1985).
3. V.V. Gladkii, V.A. Kirikov, V.K. Magataev & L.A. Shuvalov, *Sov. Phys. Solid State* 19, 167 (1977).
4. V.K. Magataev & V.V. Gladkii, *Sov. Phys. Solid State* 27, 5 (1985).
5. H. Grimm, *Acta Cryst.* A34, 268 (1968).
6. Y. Makita & S. Suzuki, *J. Phys. Soc. Japan* 36, 1215 (1974).
7. Y. Goto & E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan* 48, 695 (1980).
8. V.K. Magataev & V.V. Gladkii, *Sov. Phys. Solid State* 19, 335 (1977).
9. V.V. Gladkii, V.K. Magataev & I.S. Zheludev, *Ferroelectrics* 13, 343 (1976).
10. W. J. Fitzgerald & H. Grimm, *Solid State. Comm.* 22, 749 (1977).
11. K. Gesi & M. Iizumi, *J. Phys. Soc. Japan* 48, 697 (1980).
12. F. Levstik & C. Filipic, *Phys. Rev. Letters* 54, 1567 (1985).
13. J.L. Martinez & H. Grimm, *Ferroelectrics* 76, 167 (1987).
14. R. Pepinski & K. Vedam, *Phys. Rev.* 114, 1217 (1959).
15. K. Itoh, H. Masumura, N. Morioka & E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan* 58, 3457 (1989).
16. L.A. Shuvalov, V.V. Bondarenko, V. M. Varikash, S. A. Gridnev, I. P. Makarova & V.I. Simonov, *Ferroelectrics Letters* 2, 143 (1984).

LECONITES.

1. K.S. Aleksandrov, V.G. Khlyustov, I. A. Flerov & N.V. Beznosikova, *Sov. Phys. Solid State* 14, 2853 (1973).
2. M. P. Zaitseva, L. I. Zherebtsova & L. A. Shabadova, *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser.* 35, 1715 (1971).
3. A. Miyazaki & Y. Makita, *J. Phys. Soc. Japan* 57, 282 (1988).

4. A.I. Krupnyi, L.A. Shabanova & K.S. Aleksandrov, *Sov. Phys. Cryst.* 20, 218 (1975).
5. R.K. Shenoy, C.S. Sundaram & J. Ramakrishna, *Phys. Status Solidi* 62, 93 (1980).
6. I.P. Aleksandrova, V.F. Shabanov, V.I. Yuzvak & K.S. Aleksandrov, *Sov. Phys. Dokl.* 19, 320 (1974).
7. T. Osaka, *J. Phys. Soc. Japan* 45, 571 (1978).
8. A. Miyasaki & Y. Makita, *J. Phys. Soc. Japan* 56, 1868 (1987).

PEROVSKITES.

1. G. Shirane & A. Takeda, *J. Phys. Soc. Japan* 7, 1 (1952).
2. W.J. Merz, *Phys. Rev.* 76, 1221 (1949).
3. G. Shirane, R. Newnham & R. Pepinski, *Phys. Rev.* 96, 581 (1954).
4. S. Triebwasser, *Phys. Rev.* 101, 993 (1956).
5. W.J. Merz, *Phys. Rev.* 91, 513 (1953).
6. R. Clarke & L. Benguigui, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 10, 1963 (1977).
7. G.A. Samara, *Ferroelectrics* 73, 145 (1987).
8. A.W. Hewat, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 6 (1973).
9. K.A. Müller, Y. Luspain, J.L. Servoin & F. Gervais, *J. Phys. Letters* 43, L537 (1982).
10. H.F. Key & P. Vousden, *Phil. Mag.* 40, 1019 (1949).
11. D.P. Cameron, *IBM J. Res. Develop.* 1,2 (1957).
12. K.G. Deshmukh & S.G. Ingle, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 4, 124 (1971).
13. J.A. Hooton & W.J. Merz, *J. Phys. Rev.* 98,409 (1955).
14. P.W. Forsbergh, *J. Phys. Rev.* 76, 1187 (1949).
15. Yu. M. Gufan, Kukin, Lorman, Sidorenko, *Sov. Phys. Solid State* 29 432 (1987).
16. G. Shirane & S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Japan* 6, 265 (1951).

17. K. Singh, D.K. Bopardikar & D.V. Atkare, *Ferroelectrics* 82, 55 (1988).
18. E.G Fesenko, V.G. Gavriilyachenko & E.V. Zarochentsev, *Bull. Acad.Sci. USSR* 34, 2262 (1970).
19. V.G. Bhide, K.G. Deshmukh & M.S. Hedge, *Physica* 28, 871 (1962).
20. J.P. Remeika & A.M. Glass, *Mater. Res. Bull* 5, 37 (1970).
21. M.D. Fontana, H. Idrissi & G.E. Kugel, *Ferroelectrics* 80, 117 (1988).
22. G. Burns & B.A. Scott, *Phys. Rev.* B7, 3088 (1973).
23. G. Shirane, J.D. Axe & J. Harada, *Phys. Rev.* B2, 155 (1970).
24. R.J. Nelmes & W.F. Kuhs, *Solid State Comm.* 54, 721 (1985).
25. G. Shirane, R. Pepinski & B.C. Frazer, *Acta Cryst.* 9, 131 (1956).
26. J. Kobayaski, *J. Appl. Phys.* 29, 866 (1958).
27. H. Thomann, *Ferroelectrics* 73, 183 (1987).
28. R.E. Cohen, *Nature* 358 (1992).
29. J.M. Cowley, *Advances in High Temperature Chemistry* 3, 36 (1971).
30. J. Chen, H. Chen & M.A. Harmer, *J. Amer. Ceram. Soc.* 72, 593 (1989).
31. L.E. Cross, *Ferroelectrics* 76, 241(1987).
32. C.A. Randall, A.S. Bhalla, T.R. Shrout & L.E. Cross, *Ferroelectr. Lettr. Sect.* 11, 103 (1990).
33. L.E. Cross, *Ferroelectrics* 76, 241(1987).
34. H. Tamura, *Ferroelectrics* 21, 449 (1978).
35. W. Brixel, M.L. Werk, P.Fischer, W. Bühner, J.P. Rivera, P.Tissot & H. Schmid, *Jap. J. Appl. Phys. Suppl.* 24, 242 (1985).
36. C. A. Randall, S. A. Margraf, A.S. Bhalla & K. Baba-Kishi, *Phys.Rev.* B40, 413 (1989).
37. V.S. Filip'ev & E.G. Fesenko, *Sov. Phys. Cryst.* 9, 231 (1964).
38. K. Viswanathan, W.S. Sheldrick & E. Salje, *Z. Kristallogr.* 164, 226 (1983).
39. H. Tamura, *Ferroelectrics* 21, 449 (1978).

40. W. Bühner, P. Brüesch, H. Schmid, *Progress Report* LNS-146, E.T.H. Zürich (1988).
41. W. Brixel, J.P. Rivera & H. Schmid, *Ferroelectrics* 55, 181 (1984).
42. Ph.Sciau, K. Krusche, P.A. Buffat & H.Schmid, *Ferroelectrics* 107, 235 (1990).
43. F. Maaroufi, P.Toledano, H. Schmid, W.Brixel, W. Bühner, *Ferroelectrics* 79, 295 (1988).
44. G. Baldinozzi, Ph. Sciau & P.A. Buffat, *Solid state Comm.* 86, 541 (1993).
45. M. Bonin, G. Chapuis, W.A. Paciorek & K.Schenk, to be published in *Acta Cryst. B.*(1995).
46. G.B. Jameson, *Acta Cryst.* A38, 817 (1982).
47. W.A. Paciorek in *Methods of Structural Analysis of modulated Structures and Quasicrystals*, Ed. J.M. Perez-Mato, F.I. Zuniga, G. Madariaga, page 268. Singapore : World Scientific Publishing Co.
48. P.M. de Wolff, T. Janssen & A. Janner, *Acta Cryst.* A37, 625 (1981).
49. H. Fujishita, Y. Shiozaki, N. Achiwa & E. Sawaguchi, *J. Phys.Soc. Japan* 51, 3583 (1982).
50. M. Bonin & P.Toledano, *Ferroelectrics* 106, 231 (1990).
51. W.A. Paciorek & M. Bonin, *J. Appl: Cryst.* 25, 632(1992).

MOLYBDATES

1. A. Fouskova, *J.Phys.Soc. Jap.* 27, 1699 (1969).
2. E. Sawaguchi, L. E. Cross, *J.Appl.Phys.* 44, 2541 (1973).
3. E.T. Keve, S.C. Abrahams, K. Nassau & A.M.Glass, *Solid State Comm.*8,1517 (1970).
4. B. Dorner, J.D. Axe, G. Shirane, *Phys.Rev.* B6, 1950 (1972).
5. L.E. Cross, A. Foukova, S.E. Cummins, *Phys.Rev.Lett.* 21, 812 (1968).
6. C. Sheiding, G. Schmidt, *Phys.Status Solidi* b53, 164 (1972).
7. I.M. Courdille, R. Deroche, J. Dumas, *J. Phys.*36, 891 (1975).
8. P.M. Bastie & J. Bornarel, *J.Phys.* 43, 795 (1982).

BORACITES

1. P.Tolédano, H.Schmid, M.Clin & J.P. Rivera, *Phys.Rev.* B32, 6006 (1985).
2. Yu. M. Gufan & V.P. Sakhnenko, *Sov. Phys.Solid State*14, 1660 (1973).
3. H. Schmid, P.Chan, L.A. Petermann, F.Teufel & M. Mandy, *Ferroelectrics*13, 1271 (1976).
4. H.Schmid, H. Genequand, G.Pouilly & P. Chan, *Ferroelectrics* 25, 539 (1980).
- 5.A.G. Castellanos-Guzman, J.C. Burfoot, H.Schmid & P. Tissot, *Ferroelectrics* 36 411 (1981).
6. P. Genequand, H. Schmid, G. Pouilly & H. Tippmann, *J.Phys.*39, 287 (1978).
7. V.Dvorak & J.Pelzelt, *Czech. J. Phys.* B21,1141 (1971).
8. P. Toledano, H.Schmid, M. Clin & J.P. Rivera, *Jap.J.Appl.Phys.Suppl.*24,347 (1985).
9. A.P. Levanyuk & D.G. Sannikov, *Sov.Phys.Solid Sate* 17, 327 (1975).
10. H.E. Arakelian & T. R. Hart, *Ferroelectrics* 74, 13 (1987).
11. J. Albers, R.W. Sailer, H. E. Muser, *Phys.Status Solidi* a36, 189 (1976)
12. Z. E. Ye, J. P. Rivera & H. Schmid, *Ferroelectrics*115, 251 (1991).

LANGBEINITES

1. V. Dvorak, *Phys.Status Solidi* b52, 93 (1972).
2. V. Dvorak, *Phys.Status Solidi* b66, K87 (1974)
3. V. N. Efimov & V. G. Stepanov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Fizicheskaya* 51, 398 (1987).
4. N. Yamada, *J.Phys. Soc.Japan* 46, 561 (1979).
- 5.N.Yamada, Private(1980)
6. N. Yamada & S. Kawano, *J. Phys. Soc. Japan.* 43, 1016 (1977).
7. D. G. Sannikov, *Sov.Phys.Solid State* 20, 485 (1978).
8. Yu. M. Gufan, V. P. Dmitriev & V.I. Torgashov, *Sov.Phys Solid State* 24 342 (1979).

CONCLUSION

Nous avons essayé dans cette thèse, de présenter de façon complète la situation théorique et expérimentale des transitions de phases associées à l'apparition simultanée d'une polarisation et d'une déformation spontanée; ces transitions de phases sont appelées ferroélastiques-ferroélectriques.

Nous avons précisé les grandeurs caractéristiques de ces transitions de phases, leurs schémas de couplage et la distinction qui doit être faite entre la nature impropre et le caractère complet ou partiel d'un ferroélastique-ferroélectrique.

La dérivation systématique des changements de symétries spatiales, compatibles avec les transitions ferroélectriques-ferroélastiques, se base sur l'approche de Landau des transitions structurales. Cette théorie suppose une relation de groupe à sous groupe entre les phases "para" et "ferro" et sélectionne les représentations actives d'après les critères de Landau et Lifshitz. Nous avons ainsi pu proposer un ensemble de transitions associées à des représentations actives (théoriquement du second ordre) ou inactives (du premier ordre).

Nous avons également présenté les différents types de potentiels associés à ces transitions, potentiels dont la minimisation peut permettre une comparaison des évolutions thermodynamiques théoriques et expérimentales des grandeurs physiques caractéristiques des transitions ferroélectriques-ferroélastiques.

Signalons que les transitions associées à plusieurs paramètres d'ordres n'ont pas fait l'objet d'une étude théorique systématique puisque les

combinaisons des symétries rapportées à plusieurs paramètres d'ordre ne correspondent pas à une problématique finie.

Les tables présentées au chapitre II fournissent un ensemble de données structurales et thermodynamiques qui pourront être utiles aux expérimentateurs. Ceci est illustré au chapitre III où nous présentons les exemples confirmés de transition ferroélectrique-ferroélastique. Ces matériaux expriment une grande diversité de comportement et nous avons pu relever des transitions propre-complète, propre/impropre-complète/partielle, impropre-partielle.

Nous avons également étudié des matériaux présentant une phase intermédiaire incommensurable, des transitions du premier ordre ou encore des transitions pouvant ou devant être associées à plusieurs paramètres d'ordre.

ANNEXE

Matériaux	Go->G	ZDB	P.O.	Ord.	Couplage	Propre/Impropre	Complet/Partiel	Tc	Landau/Lifschitz
Phosphates									
KH ₂ PO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	1	P _z e ₆	Prp.	Comp.	123K	
KD ₂ PO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	1	P _z e ₆	Prp.	Comp.	230K	
KH ₂ AsO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	1	P _z e ₆	Prp.	Comp.	97K	
KD ₂ AsO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	1	P _z e ₆	Prp.	Comp.	162K	
RbH ₂ PO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	2	P _z e ₆	Prp.	Comp.	147K	
RbH ₂ AsO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	1	P _z e ₆	Prp.	Comp.	110K	
RbD ₂ AsO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	1	P _z e ₆	Prp.	Comp.	178K	
CsH ₂ AsO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	1	P _z e ₆	Prp.	Comp.	143K	
CsD ₂ AsO ₄	$\bar{1}42d \rightarrow Fdd2_z$	Γ	1	1	P _z e ₆	Prp.	Comp.	212K	
Tartrates									
LiNH ₄ C ₄ H ₄ O ₆ .2H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 → P ₁ 2 ₁ 1	Γ	1	~ 2	P _y e ₅	Prp.	Comp.	106K	
NaKC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 → P ₁ 2 ₁ 1	Γ	1	~ 2	P _y e ₅	Prp.	Comp.	297K	
NaNH ₄ C ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 → P ₁ 2 ₁ 1	X	2	1	P _y e ₅	Imp.	Comp.	109K	Lifschitz
Pérovskites									
BaTiO ₃	Pm3m → 4 _z mm	Γ	3	1	P _z ² (2e ₃ -e ₁ -e ₂)	Prp.élec./Imp.élas.	Comp.élec./Part.élas.	393K	
KNbO ₃	Pm3m → 4 _z mm	Γ	3	1	P _z ² (2e ₃ -e ₁ -e ₂)	Prp.élec./Imp.élas.	Comp.élec./Part.élas.	608K	
PbTiO ₃	Pm3m → 4 _z mm	Γ	3	1	P _z ² (2e ₃ -e ₁ -e ₂)	Prp.élec./Imp.élas.	Comp.élec./Part.élas.	663K	
BaTiO ₃	Pm3m → Amm2 _{xy}	Γ	3	1	P _x P _y e ₆ ,	Prp.élec./Imp.élas.	Comp.élec./Part.élas.	278K	
KNbO ₃	Pm3m → Amm2 _{xy}	Γ	3	1	(P _x ² -P _y ²)(2e ₃ -e ₁ -e ₂)	Prp.élec./Imp.élas.	Comp.élec./Part.élas.	498K	

BaTiO ₃	Pm3m -> R3 _{xyz} m	Γ	3	1	P _y P _z e ₄ +P _x P _z e ₅	Prp.élec./Imp.élas.	Comp.élec./Part.élas.	183K	
KNbO ₃	Pm3m -> R3 _{xyz} m	Γ	3	1	+P _x P _y e ₆	Prp.élec./Imp.élas.	Comp.élec./Part.élas.	263K	
Molybdates									
Gd ₂ (MoO ₄) ₃	P $\bar{4}$ 2 ₁ m->Pba2 _z	M	2	1	P _z e ₆	Imp.	Comp.	432K	
Tb ₂ (MoO ₄) ₃	P $\bar{4}$ 2 ₁ m->Pba2 _z	M	2	1	P _z e ₆	Imp.	Comp.	433K	
Sélénures									
RbH ₃ (SeO ₃) ₂	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ -> I -> P12 ₁ 1	Z	2	1	P _y e ₅	Imp.	Comp.	153K	Lifschitz
TlH ₃ (SeO ₃) ₂	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ -> I -> P12 ₁ 1	Z	2	1	P _y e ₅	Imp.	Comp.	52K	Lifschitz
Lécontites									
NaNH ₄ SO ₄ .2H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 -> P12 ₁ 1	Γ	1	1~2	P _y e ₅	Prp.	Comp.	101K	
NaNH ₄ SeO ₄ .2H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 -> P12 ₁ 1	Γ	1	1	P _y e ₅	Prp.	Comp.	180K	
Langbeinites									
(NH ₄) ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃	P2 ₁ 3 -> P112 ₁	?	?	1	P _z e ₆	Imp.	Comp.	95K	Landau/Lifschitz
Tl ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃	P2 ₁ 3 -> P112 ₁	?	?	1	P _z e ₆	Imp.	Comp.	28K	Landau/Lifschitz
K ₂ Zn ₂ (SO ₄) ₃	P2 ₁ 3 -> P112 ₁	?	?	1	P _z e ₆	Imp.	Comp.	35K	Landau/Lifschitz
Rb ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃	P2 ₁ 3 -> P112 ₁	?	?	1	P _z e ₆	Imp.	Comp.	29K	Landau/Lifschitz

Go : Groupe d'espace de haute symétrie.

G : Groupe d'espace de basse symétrie.

ZDB : Point de la zone de Brillouin.

P.O. : Dimension du paramètre d'ordre.

Ord. : Ordre de la transition.

Couplage : Couplage entre les grandeurs diélectriques et élastiques spontanées.

Propre/impropre : Nous précisons si la transition est propre(Prp.) ou impropre(Imp.) par rapport à la ferroélasticité(élas.) et à la ferroélectricité(élec.).

Complet/Partiel : Nous précisons si la transition est ferroélastique(élas.) et ferroélectrique(élec.) complète(Comp.) ou partielle(Part.).

Tc : Température de transition.

Landau/Lifschitz : Nous notons Landau et , ou Lifschitz lorsque ces critères ne sont pas vérifiés.

PUBLICATIONS

THEORETICAL MODEL FOR THE IMPROPER ZONE-CENTRE FERROELASTIC
TRANSITION IN RARE-EARTH ELPASOLITES

W. BÜHRER

Labor. für Neutronenstreuung, Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich, CH-5303, Würenlingen, Switzerland

M. BONIN and P. TOLEDANO

Laboratory of Phase Transitions, University of Amiens
80000 Amiens, France

Abstract: The cubic to tetragonal transition in rare-earth elpasolites is the unique example of an improper ferroelastic transition induced by a zone-centre instability. The anomalies of various physical quantities found in the vicinity of T_c are interpreted as indications for the existence of an incommensurate intermediate structure which is stabilized by the coupling of the order-parameter to inhomogeneous spontaneous strains.

INTRODUCTION

A number of experimental studies¹⁻⁵ have disclosed the structural and physical properties of the family of compounds of chemical formula $A_2NaB^{3+}X_6$, where $A=Cs,Rb$, B is a rare earth or Bi, and $X=F,Cl,Br$. Thus, the compounds were shown to crystallize in the cubic elpasolite structure (space-group $Fm\bar{3}m$) and to undergo below 200K a transition to a tetragonal phase of symmetry $I4/m$. In the fluoro and bromo compositions the transition was shown to be second-order^{1,2} and to take place without a multiplication of the number of atoms in the unit-cell. Besides, in the vicinity of the critical temperature T_c a peculiar behaviour was reported for the elastic constants² and the phonon dispersion curve¹, respectively in fluoro and bromo rare earth elpasolites. The aim of this paper is to show that the preceding critical behaviour can be related to the existence, in the vicinity of T_c of an incommensurate structure which is stabilized by the coupling of the order-parameter (an optical rotatory mode) with the second derivatives of inhomogeneous spontaneous strains.

SYMMETRY ANALYSIS

The structural change which takes place in rare-earth elpasolites¹⁻³ ($Fm\bar{3}m-I4/m$ without cell multiplication) is associated with a three-dim-

ensional irreducible representation (IR), denoted T_{1g} in ref. 6, at the centre ($k=0$) of the face-centred cubic Brillouin-zone. The basis of T_{1g} has the symmetry of the three combinations of elastic constants⁷:

$$Q_1 = C_{24} - C_{34}, Q_2 = C_{35} - C_{15} \text{ and } Q_3 = C_{16} - C_{26} \quad (1)$$

Besides, the spontaneous strain which onsets at the transition is the combination of strain-tensor components: $2e_3 - e_1 - e_2$. It pertains to the basis of the two-dimensional IR, denoted E_g , at $k=0$, which induces the tetragonal symmetry $I4/mmm$ (i.e. a supergroup of $I4/m$).

In other words, the transition observed in rare-earth elpasolites is an improper ferroelastic transition, i.e. the spontaneous strain arising at the transition does not identify to the order-parameter, as it allows to distinguish only three pairs of ferroelastic domains (corresponding respectively to the three combinations: $2e_3 - e_1 - e_2$, $2e_1 - e_2 - e_3$, $2e_2 - e_1 - e_3$). Each two domains belonging to the same pair are discriminated by the sign of the combinations of elastic constants (1) (e.g. $\pm Q_1, \pm Q_2, \pm Q_3$). To our knowledge, rare-earth elpasolites constitute presently a unique experimental example of an improper ferroelastic transition induced by a zone centre instability.

As noted by Selgert et al² for fluoro elpasolites, the physical mechanism corresponding to the order parameter components Q_i is a linear displacement of the fluorine ions in the plane perpendicular to the x_i axis. It is associated with the rotation angle ϕ_i of the fluorine ions given by: $\tan \phi_i = 4Q_i/a$, where a is the cubic lattice parameter. Thus, the Q_i ($i=1-3$) identify to a set of optic mode coordinates, one of which (Q_3) is expected to soften at the transition to the tetragonal phase. Accordingly the thermodynamic potential of the transition should contain a bilinear term expressing the coupling of the soft-optic mode with the elastic variables. Since the elastic constants do not constitute state variables, and that the combinations of spontaneous strain components which transform as (1) (i.e. $(e_2 - e_3)e_4$, $(e_3 - e_1)e_5$, $(e_1 - e_2)e_6$) vanish identically at the transition, we will consider the set of second derivatives

$$Q'_1 = \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} (e_2 - e_3), Q'_2 = \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} (e_3 - e_1), Q'_3 = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} (e_1 - e_2) \quad (2)$$

which have the same transformation properties as the Q_i . Let us note

that assuming non-zero values for the Q'_i means to assume inhomogeneous values for the corresponding strain components, at least in the vicinity of the transition .

Using the symmetry properties of the IR T_{1g} , one can write the Landau free-energy associated with the transition as:

$$\begin{aligned}
 F(Q_i, e_i, T, P) = & F_0(T, P) + \frac{\alpha}{2} (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) + \frac{\beta_1}{4} (Q_1^4 + Q_2^4 + Q_3^4) + \frac{\beta_2}{2} (Q_1^2 Q_2^2 + Q_1^2 Q_3^2 + \\
 & Q_2^2 Q_3^2) + \gamma_1 \{ (Q_1^2 + Q_2^2 - 2Q_3^2) (e_1 + e_2 - 2e_3) + 3(Q_1^2 - Q_2^2) (e_1 - e_2) \} + \\
 & \gamma_2 (Q_2 Q_3 e_4 + Q_1 Q_3 e_5 + Q_1 Q_2 e_6) + \frac{1}{2} C_{11}^0 (e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) + \\
 & C_{12}^0 (e_1 e_2 + e_1 e_3 + e_2 e_3) + C_{44}^0 (e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) + \\
 & \delta (Q_1 Q'_1 + Q_2 Q'_2 + Q_3 Q'_3) + \frac{\sigma}{2} \{ (Q'_1)^2 + (Q'_2)^2 + (Q'_3)^2 \}
 \end{aligned}$$

The potential F differs from the one discussed by Selgert et al², only by the δ and σ terms. These terms do not modify in an essential manner the (improper) behaviour found by these authors for the temperature dependence of the spontaneous strains and elastic constants, at least far from the critical temperature . However, we will now show that they lead to the stabilization of an incommensurate structure in a region close to T_c .

IMPROPER INCOMMENSURATE PHASE IN RARE-EARTH ELPASOLITES

Close below the critical temperature, in the region where the spontaneous strain has been assumed to be inhomogeneous, the order-parameter components are dependent of the space coordinates, and $F(Q_i, e_i)$ has the meaning of a local density on free-energy. Following the standard phenomenological approach to incommensurate systems⁸ one can write the free-energy as an integral over \vec{k} of a free-energy density in k -space. In this respect, the Fourier transform of the bilinear δ and σ terms will be a contribution to the quadratic term of the free-energy density in k -space. Thus, the renormalized coefficient $\alpha(k)$ takes the form:

$$\alpha(k) = \alpha - \delta k_x k_y + \sigma k_x^2 k_y^2 \quad (3)$$

where k_x and k_y are the components of the transition wave-vector k in the reciprocal space. Minimization of $\alpha(k)$ yields:

$$k_x = k_y = \pm \sqrt{\frac{\delta}{\sigma}} \quad (4)$$

i.e. a wave vector located along the bisectrix of the xy plane in reciprocal space. We will not develop here the detailed features of the sequence of $Fm\bar{3}m$ -incommensurate- $I4/m$ phases⁹, but only stress that the existence of an intermediate incommensurate structure in rare-earth elpasolites is attested by the following observations:

- 1) In $Cs_2NaTmBr_6$, Bühler and Güdel¹ have shown by inelastic neutron experiments, that the zone centre soft mode frequency decreases linearly to about 110K then breaks down in an interval of approximately 9K to the transition temperature at $T_c=101K$. They have interpreted this breakdown as an instability of the lattice due to a coupled excitation with a non zero wave vector, in agreement with our prediction.
- 2) The elastic constant measurements performed by Selgert et al² in Rb_2NaHoF_6 and Rb_2NaTmF_6 , show that instead of the discontinuous step, which is the standard improper behaviour expected for the constants connected with the spontaneous strain components at the transition, a softening of about 10% to 25% is observed over a range of 60K above T_c , and no step takes place. One can show⁹ that such a decrease of the elastic constants can be related to the existence of an incommensurate structure, and not to the critical fluctuations as suggested in ref. 2.
- 3) The calorimetric and dilatometric experiments on $Cs_2NaBiCl_6$ and $Cs_2NaPrCl_6$ by Flerov et al³ reveal the specific heat and thermal expansion coefficients deviate from the Landau -type behaviour in a narrow region below T_c . This deviation is attributed by these authors to critical fluctuations and defects, but may also be interpreted in favour of the existence of an intermediate incommensurate phase, between the cubic and tetragonal structures.

In summary, the model presented in this paper suggests that the whole set of anomalous behaviours observed in the vicinity of the ferroelastic transitions evidenced in rare-earth elpasolites, should be related to the existence of an incommensurate structure. The incommensurability is not due to the intrinsic symmetry of the order-parameter, i.e. no Lifshitz invariant can be found, but to a coupling of the order-parameter to second derivatives of inhomogeneous spontaneous strains. Confirmations of this

new type of "improper" incommensurability should be obtained by additional structural measurements in the vicinity of the critical temperatures.

REFERENCES

1. W. Bührer, and H. U. Güdel, *J. Phys.* **C20**, 3809 (1987)
2. P. Selgert, C. Lingner, and B. Lüthi, *Z. Phys.* **B55**, 219 (1984)
3. I. N. Flerov, M. V. Gorev, and I. M. Iskornev, *Ferroelectrics* **48**, 97 (1983)
4. J. Ihringer, *Solid State Commun.* **41**, 525 (1982)
5. I. P. Makarova, S. V. Misyul, L. A. Muradyan, A. F. Bovina, V. I. Simonov, and K. S. Aleksandrov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **121**, 481 (1984)
6. V. Janovec, V. Dvorak, and J. Petzelt, *Czech. J. Phys.* **B25** (1975)
7. J. C. Tolédano, and P. Tolédano, *Phys. Rev.* **B21**, 1139 (1980)
8. J. C. Tolédano, and P. Tolédano, *The Landau Theory of Phase Transitions* (World Scientific, Singapore, 1987), Chapter 5.
9. W. Bührer, M. Bonin, and P. Tolédano, to be published.

Projection Matrices for Niggli-Reduced Cells

BY W. A. PACIOREK* AND M. BONIN

Université de Lausanne, Institut de Cristallographie, BSP Dorigny, CH-1015 Lausanne, Switzerland

(Received 14 February 1992; accepted 12 May 1992)

Dedicated to Professor K. Lukaszewicz on the occasion of his 65th birthday

Abstract

Crystallographic unit cells can be characterized by vectors in Euclidean six-dimensional space, with components derived from the Niggli matrices. All non-triclinic Bravais-lattice types are represented by vectors from one-, two-, three- and four-dimensional specific linear subspaces. Projection matrices onto these subspaces were derived. The distance between an experimentally determined and reduced cell and the projection onto each subspace can be easily calculated and used to select the correct Bravais lattice. Presented results are numerically exact.

1. Introduction

The concept of the reduced cell is very important in crystal structure analysis. However, as can be concluded from numerous papers on the determination of the reduced cell, the problem is not yet solved and some improvements are still possible.

The problem considered here is to define and calculate efficiently a quantitative measure of similarity between an experimentally determined and reduced cell and every standard Niggli form. The second objective is to give a clear mathematical interpretation of this quantity, in contrast to the commonly used 'tolerances' or *ad hoc* defined 'figures of merit'.

An improvement to a recently proposed algorithm for unit-cell determination will be presented. The results enable an easy comparison of the Niggli-reduced cell with all standard forms and selection of the correct Bravais lattice. The figure of merit is simply the residual of a corresponding constrained least-squares fit, which is easily calculated using projection matrices.

2. Unit-cell representation

In the study of reduced cells, a conventional representation of a lattice is the so-called Niggli matrix:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} S_{11} & S_{22} & S_{33} \\ S_{23} & S_{13} & S_{12} \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

In order to obtain a reduced cell, a series of transformations of the Niggli matrix are required. One of the most frequently used algorithms was proposed by Krivý & Gruber (1976). This algorithm performs essentially a reduction of a positive-definite ternary quadratic form according to Seeber's conditions. The complete theory and an algorithm were discussed by Engel (1986). The series of transformations leading to the reduced cell is finite but not unique.

Once the reduced cell is available, the problem of the correct assignment to one of the standard Niggli forms arises. To solve this problem, a quantitative measure of the similarity between the current reduced-cell Niggli matrix (or metric tensor) and each standard form of such a matrix, corresponding to the cell of particular symmetry, should be provided. A large variety of figures of merit was proposed and implemented into, for example, diffractometer-control software.

A new formulation has been presented by Andrews & Bernstein (1988). An important new feature is the representation of the cell as a vector in a six-dimensional Euclidean space G^6 [G to acknowledge Gruber's (1973) contribution in this field; we will follow this proposal here]. The relationship between the Niggli-matrix elements and a vector in G^6 is

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \\ 2\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ g_4 \\ g_5 \\ g_6 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

With this representation, the cell-reduction algorithm has been reformulated. At each step, a simple

* On leave of absence from the Institute for Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław 2, Poland.

linear transformation in G^6 is required and all transformation matrices were derived. In addition, operations in G^6 for converting a representation from a centered to a primitive cell and for searching all nearly Buerger-reduced cells were proposed.

The main advantage of this new proposal is that all standard Niggli forms can be found in some specific linear subspace in G^6 . The distance between the actual reduced cell and the perpendicular projection onto such a subspace is the residual of a corresponding constrained least-squares fit. The projection itself represents the best approximate cell of a particular symmetry.

Andrews & Bernstein (1988) calculated these projections using a standard method. Their approach requires some basis to be found in each subspace, a Gram-Schmidt orthonormalization to calculate the orthonormal one and then calculation of the projection of a given vector.

Here we present all projection matrices for the required subspaces. These matrices could be used to calculate required projections without additional overheads. They are exact and contain rational elements only.

3. Projection onto a subspace

Let S be a linear subspace of \mathcal{R}^m . The projection matrix or projector onto S , denoted by P_S , is the unique $m \times m$ matrix with the following properties:

- (i) $\forall v_S \in S \exists v \in \mathcal{R}^m$ such that $v_S = P_S v$;
- (ii) $P_S^T = P_S$ (P_S is symmetric);
- (iii) $P_S^2 = P_S$ (P_S is idempotent).

If B is any $m \times n$ matrix with columns b_k being orthonormal basis vectors for the subspace S , the projection matrix P_S is easily calculated by

$$P_S = BB^T \tag{3.1}$$

and the projection v_S of any vector v becomes

$$v_S = P_S v = \sum_{k=1}^n (v \cdot b_k) b_k. \tag{3.2}$$

Any basis can be converted to the orthonormal one performing a Gram-Schmidt orthonormalization. An important difference between these two methods to calculate projections using (3.2) is that the projection matrix is unique for a given linear subspace, whereas the basis vectors are not.

For every linear subspace which will be considered later, orthogonal basis vectors with integer coordinates could be found. In this case, the projection matrices have the following internal structure:

$$P_S = B \begin{pmatrix} d_1^{-2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & d_m^{-2} \end{pmatrix} B^T, \tag{3.3}$$

where

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{m1} & \cdots & b_{mn} \end{pmatrix}, \quad n \leq m \tag{3.4}$$

and

$$d_k = \left\| \begin{pmatrix} b_{1k} \\ \vdots \\ b_{mk} \end{pmatrix} \right\|, \quad k = 1, \dots, n. \tag{3.5}$$

In the expressions above, $\|v\|$ is the length of the column vector v and T indicates a matrix transposition.

As a result, the projection matrices have only rational elements and can be presented in an exact form.

Projection onto a subspace plays a crucial role in constrained optimization and, generally, in solving linear least-squares problems. A detailed discussion can be found in Gill, Murray & Wright (1991). To illustrate this point let us consider the following linear least-squares problem with linear equality constraints.

Given an $m_1 \times n$ matrix C of rank k_1 , an m_1 vector d , an $m_2 \times n$ matrix A and an m_2 vector b , among all n vectors x that satisfy

$$Cx = d, \tag{3.6}$$

find the one that minimizes

$$\|Ax - b\|. \tag{3.7}$$

If it is assumed that (3.6) is consistent and has more than one solution, this problem has a unique minimum-length solution given by

$$\hat{x} = C^+d + (AP)^+(b - AC^+d), \tag{3.8}$$

where

$$P = P^+ = I_n - C^+C. \tag{3.9}$$

In the expression above, I_n means the $n \times n$ identity matrix and $^+$ indicates the matrix pseudoinverse. The matrix P is precisely a projection onto the null space of the constraints matrix C . Proof of this theorem can be found in Lawson & Hanson (1974).

Cell selection constitutes a special case of the problem above. The matrix A is an identity matrix because no further linear transform is required to compare a reduced cell with a cell of particular symmetry. Additionally, all linear subspaces (and their orthogonal complements) describing the Niggli-reduced cells contain the zero vector, thus the vector d in (3.6) is also a zero vector. In this special case a unique minimum-length solution is

$$\hat{x} = P^+b = Pb. \tag{3.10}$$

Instead of using a null space of the constraints matrix, this projection can be easily calculated using

a basis of the linear subspace for each Niggli-reduced cell. This approach was used to derive all such projection matrices.

4. Projection matrices for Niggli-reduced cells

The linear subspaces in G^6 describing each of the 42 non-triclinic Bravais-lattice types can be described providing the generic form of the vector coordinates for each case. The number of free parameters in each such form ranges from one (cubic lattices) to four (monoclinic lattices). Any random assignment of values to these parameters will produce a proper vector, but not necessarily a physically meaningful unit-cell representation. Further restrictions come from the obvious relationship between the metric tensor elements and a new cell representation in G^6 [see (2.2)]. The valid points should correspond to the positive-definite metric tensors only.

An important property of all these subspaces is that the constraints on vector coordinates are simple linear relationships with rational coefficients. Using properties of the projection matrices discussed in the previous section, one can expect that these matrices will also have rational elements only.

The projection matrices were calculated using a simple algorithm. The first step was to determine the orthogonal basis, composed of vectors with small integer coordinates. Then the projection matrix was calculated using (3.3). The final step was an algebraic simplification of the resulting matrix, to be expressed using smallest possible integers. All projection matrices are presented in Table 1.

5. Possible applications

The simplest way is to use the projection matrices directly, in order to determine the best approximation of particular symmetry to the current reduced cell. All examples presented by Andrews & Bernstein (1988) require single matrix by vector multiplication.

Another possibility is to use the independent rows (up to four) of the projection matrix to calculate the values of the independent parameters and then construct the corresponding vector for a given Niggli form. Two such examples will be given.

In order to find the best cubic cells approximating the current reduced cell, one could proceed as follows. The relevant linear subspaces are lines in G^6 and there is only one parameter r specifying vectors in each such subspace:

$$cP, \quad 3, \quad (r,r,r,0,0,0), \quad (5.1)$$

$$cI, \quad 5, \quad (3r,3r,3r,-2r,-2r,-2r), \quad (5.2)$$

$$cF, \quad 1, \quad (r,r,r,r,r,r), \quad (5.3)$$

This parameter could be calculated easily from the current reduced-cell representation given by the parameters g_i , $i = 1, \dots, 6$, as follows:

$$\bar{r}_3 = x/3, \quad (5.4)$$

$$3\bar{r}_5 = (9x - 6y)/39, \quad (5.5)$$

$$\bar{r}_1 = (x + y)/6, \quad (5.6)$$

where

$$x = g_1 + g_2 + g_3,$$

$$y = g_4 + g_5 + g_6$$

and \bar{r}_k is the parameter value for the Niggli-case k linear subspace generic vector. Similar 'averaging' was sometimes used to derive the best cell approximation. Here, the exact expressions of this kind are derived.

The example above is a rather intuitive one. Far less obvious expressions can be found for other Niggli forms. For example, in the Appendix of their paper, Andrews & Bernstein (1988) considered the case

$$hR, \quad 24, \quad (3r,s,s,-s+r,-2r,-2r). \quad (5.7)$$

Two parameters r and s could be calculated as

$$3\bar{r}_{24} = (27g_1 + 3g_2 + 3g_3 + 6g_4 - 18g_5 - 18g_6)/53, \quad (5.8)$$

$$\bar{s}_{24} = (3g_1 + 18g_2 + 18g_3 - 17g_4 - 2g_5 - 2g_6)/53. \quad (5.9)$$

The algorithm of reduced-cell determination could be simplified by avoiding all additional calculations, especially the determination of the orthonormal bases for each linear subspace required. Only the small database of 42 matrices with rational elements is required.

6. Concluding remarks

The result of this paper can be used to construct an alternative figure-of-merit function to select the best unit cell of particular symmetry. The advantage is the clear mathematical interpretation of this quantity. Additionally, it is easy to incorporate the experimental errors in this algorithm and calculate a weighted residual rather than just a Euclidean distance. The resulting computer code is easy to implement.

We are pleased to thank Professor Peter Engel for helpful comments. Financial support from the Swiss National Science Foundation is gratefully acknowledged.

Table 1. Projection matrices for Niggli-reduced cells

The lattice-type symbols and Niggli form numbers are as in *International Tables for Crystallography* (1992). The linear subspaces are defined as in Andrews & Bernstein (1988).

<p><i>cP</i>, 3, (<i>r,r,r,0,0,0</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	<p><i>tI</i>, 6, (<i>r,r,r,-r-s,-r-s,2s</i>)</p> $\frac{1}{26} \begin{pmatrix} 6 & 6 & 6 & -4 & -4 & -4 \\ 6 & 6 & 6 & -4 & -4 & -4 \\ 6 & 6 & 6 & -4 & -4 & -4 \\ -4 & -4 & -4 & 7 & 7 & -6 \\ -4 & -4 & -4 & 7 & 7 & -6 \\ -4 & -4 & -4 & -6 & -6 & 20 \end{pmatrix}$	<p><i>hR</i>, 2, (<i>r,r,r,s,s,s</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$
<p><i>cI</i>, 5, (<i>3r,3r,3r,-2r,-2r,-2r</i>)</p> $\frac{1}{39} \begin{pmatrix} 9 & 9 & 9 & -6 & -6 & -6 \\ 9 & 9 & 9 & -6 & -6 & -6 \\ 9 & 9 & 9 & -6 & -6 & -6 \\ -6 & -6 & -6 & 4 & 4 & 4 \\ -6 & -6 & -6 & 4 & 4 & 4 \\ -6 & -6 & -6 & 4 & 4 & 4 \end{pmatrix}$	<p><i>tI</i>, 7, (<i>r,r,r,2s,-r-s,-r-s</i>)</p> $\frac{1}{26} \begin{pmatrix} 6 & 6 & 6 & -4 & -4 & -4 \\ 6 & 6 & 6 & -4 & -4 & -4 \\ 6 & 6 & 6 & -4 & -4 & -4 \\ -4 & -4 & -4 & 20 & -6 & -6 \\ -4 & -4 & -4 & -6 & 7 & 7 \\ -4 & -4 & -4 & -6 & 7 & 7 \end{pmatrix}$	<p><i>hR</i>, 4, (<i>r,r,r,s,s,s</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$
<p><i>cF</i>, 1, (<i>r,r,r,r,r,r</i>)</p> $\frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	<p><i>tI</i>, 18, (<i>2r,s,s,r,2r,2r</i>)</p> $\frac{1}{26} \begin{pmatrix} 8 & 0 & 0 & 4 & 8 & 8 \\ 0 & 13 & 13 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 13 & 13 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 2 & 4 & 4 \\ 8 & 0 & 0 & 4 & 8 & 8 \\ 8 & 0 & 0 & 4 & 8 & 8 \end{pmatrix}$	<p><i>hR</i>, 24, (<i>3r,s,s,-s+r,-2r,-2r</i>)</p> $\frac{1}{53} \begin{pmatrix} 27 & 3 & 3 & 6 & -18 & -18 \\ 3 & 18 & 18 & -17 & -2 & -2 \\ 3 & 18 & 18 & -17 & -2 & -2 \\ 6 & -17 & -17 & 19 & -4 & -4 \\ -18 & -2 & -2 & -4 & 12 & 12 \\ -18 & -2 & -2 & -4 & 12 & 12 \end{pmatrix}$
<p><i>tP</i>, 11, (<i>r,r,s,0,0,0</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	<p><i>hP</i>, 12, (<i>r,r,s,0,0,-r</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	<p><i>oP</i>, 32, (<i>r,s,r,0,0,0</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
<p><i>tP</i>, 21, (<i>r,s,s,0,0,0</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	<p><i>hP</i>, 22, (<i>r,s,s,-s,0,0</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	<p><i>oC</i>, 36, (<i>r,s,t,0,-r,0</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
<p><i>tI</i>, 15, (<i>r,r,s,-r,-r,0</i>)</p> $\frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	<p><i>hR</i>, 9, (<i>r,r,s,r,r,r</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 5 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	<p><i>oC</i>, 38, (<i>r,s,t,0,0,-r</i>)</p> $\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Table 1 (cont.)

$$mC, 28, (r,s,t,u,r,2u)$$

$$\frac{1}{10} \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & 10 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 4 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 8 \end{pmatrix}$$

$$mC, 29, (r,s,t,u,2u,r)$$

$$\frac{1}{10} \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5 \\ 0 & 10 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 8 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5 \end{pmatrix}$$

$$mC, 17, (r,r,s,t,u,-2r-t-u)$$

$$\frac{1}{10} \begin{pmatrix} 3 & 3 & 0 & -2 & -2 & -2 \\ 3 & 3 & 0 & -2 & -2 & -2 \\ 0 & 0 & 10 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & -2 & 0 & 8 & -2 & -2 \\ -2 & -2 & 0 & -2 & 8 & -2 \\ -2 & -2 & 0 & -2 & -2 & 8 \end{pmatrix}$$

$$mC, 30, (r,s,t,s,u,2u)$$

$$\frac{1}{10} \begin{pmatrix} 10 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 8 \end{pmatrix}$$

$$mC, 43, (r,s,t,-s-u-r-u,2u)$$

$$\frac{1}{20} \begin{pmatrix} 11 & 1 & 0 & 1 & -9 & -4 \\ 1 & 11 & 0 & -9 & 1 & -4 \\ 0 & 0 & 20 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -9 & 0 & 11 & 1 & -4 \\ -9 & 1 & 0 & 1 & 11 & -4 \\ -4 & -4 & 0 & -4 & -4 & 16 \end{pmatrix}$$

$$mC, 27, (r,s,t,u,r,r)$$

$$\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

References

- ANDREWS, L. C. & BERNSTEIN, H. J. (1988). *Acta Cryst.* **A44**, 1009–1018.
- ENGEL, P. (1986). *Geometric Crystallography*. Dordrecht: Reidel.
- GILL, P. E., MURRAY, W. & WRIGHT, M. H. (1991). *Numerical Linear Algebra and Optimization*. Redwood City, CA: Addison-Wesley.
- GRUBER, B. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 433–440.
- International Tables for Crystallography* (1992). Vol. A. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- KŘIVÝ, I. & GRUBER, B. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 297–298.
- LAWSON, C. L. & HANSON, R. J. (1974). *Solving Least Squares Problems*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

X-ray Study of and Structural Approach to the Incommensurate Perovskite Pb_2CoWO_6

BY MICHEL BONIN, WŁODEK PACIOREK, KURT J. SCHENK AND GERVAIS CHAPIUS

Institut de Cristallographie, Université de Lausanne, BSP Dorigny, CH-1015 Lausanne, Switzerland

(Received 21 April 1994; accepted 28 September 1994)

Abstract

Pb_2CoWO_6 in its incommensurate phase ($230 \leq T \leq 300$ K) invariably exhibits orientational domains. Such a polydomain state has been investigated by means of X-ray diffraction at 283 K. Assuming the modulation to be one-dimensional, we have identified the orientations of four domains. In view of the pseudosymmetry of this phase, many refinements of a purely displacive modulation had to be performed in order to establish the best suited unit cell and superspace group. Two major categories of candidates have arisen from this approach. (i) In a centered monoclinic or triclinic cell, there were clear indications of disorder in the structure, but owing to numerical instabilities, it was very difficult to decide whether this phenomenon was due to an occupational modulation or to a more complex domain structure (overlapping satellites, presence of antiphase domain boundaries *etc.*). (ii) In a primitive monoclinic cell model, a purely displacive modulation was conclusive. In each category, the major feature is an antiparallel shift of the Pb atoms. The main component of this shift involves a rotation and/or deformation of the oxygen octahedra. The structure of Pb_2CoWO_6 may be described to a good approximation as displacively modulated, but occupational modulation and coherent domains will also have to be added to the model in order to reach an even more satisfactory picture of this elusive phase.

Introduction

The complex perovskite Pb_2CoWO_6 (PCW) exhibits some fascinating features that make it an ideal study ground for both material science and the theory of phase transitions. Its utility is, however, severely hampered by several growth sectors (Brixel, Boutellier & Schmid, 1987) and the existence of microdomains in most of its phases. These domains almost entirely thwart any kind of physical measurement and, not surprisingly, rather diverging opinions may be retrieved from the literature. The structure of PCW is presented in Fig. 1 and its phase diagram in Table 1.

The unit cell, $a_c = 8.013$ Å, and space group, $Fm\bar{3}m$, of phase I (above 300 K) are certainly widely accepted, and even the structure offers little reason for doubt. Co and W atoms are perfectly ordered, whereas Pb and O

atoms occupy the disordered positions (Baldinozzi, Sciau & Lapasset, 1992) known from other perovskites.

There exists some consensus regarding the crystal system of phase II (300–230 K). Optical crystallography (Brixel, Werk, Fischer, Bühler, Rivera, Tissot & Schmid, 1985), X-ray powder diffraction (Kim, Lee & Choo, 1992) and especially the powerful electron-diffraction study by Sciau, Krusche, Buffat & Schmid (1990) conclude phase II to be monoclinic with the unique axis lying along one of the cubic [011] axes. The metric is pseudotetragonal, but more precise experiments suspect one of the angles to be slightly different to 90° . Phase II is a multidomain state, as shown by Sciau *et al.* (1990) and Randall, Markgraf, Bhalla & Baba-Kishi (1989). The unit cell and space group are strongly author dependent. This divergence is not surprising for it is clear that normal X-ray diffraction cannot yield the correct unit cell because of the overlapping of reflections from different domains, and powder diffraction can overlook doubling of the cell too easily. Recently, however, in a careful high-resolution X-ray investigation Sciau, Calvarin, Sun

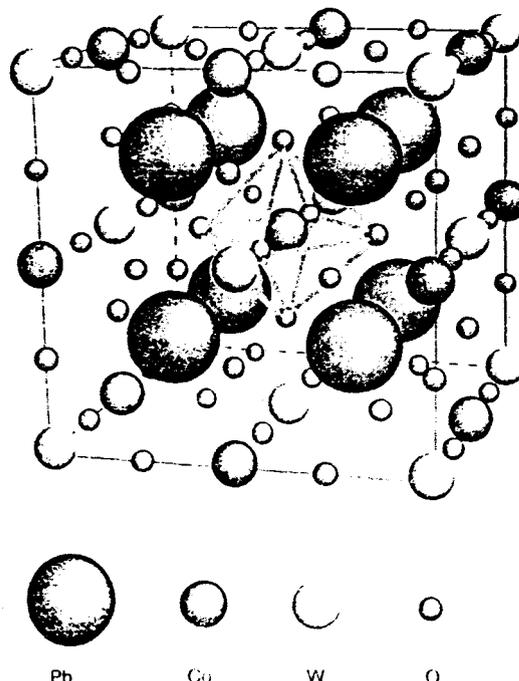


Fig. 1. View of the double perovskite Pb_2CoWO_6 .

Table 1. Phase diagram of Pb_2CoWO_6

Question marks indicate unconfirmed or unknown properties.

First order 300 K		First order 230 K		9 K	
Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV		
Cubic	Monoclinic (Inc.)	Orthorhombic	Orthorhombic		
$Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$)	$2/m$ ($Z = ?$)	$P2_1cn$ ($Z = 4$)	?		
Paraelectric	Antiferroelectric(?)	Ferroelectric(?)	?		
Paraelastic	Ferroelastic	Ferroelastic	?		
Paramagnetic	Paramagnetic	Paramagnetic	Ferromagnetic		

& Schmid (1992) have made a strong case for a cell: $\mathbf{a}_m = \mathbf{a}_c$, $\mathbf{b}_m = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_c + \mathbf{c}_c)$, $\mathbf{c}_m = \frac{1}{2}(-\mathbf{b}_c + \mathbf{c}_c)$.

Of phase III (below 230 K), only the unit cell $\mathbf{a}_o = \mathbf{a}_c$, $\mathbf{b}_o = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_c + \mathbf{c}_c)$, $\mathbf{c}_o = -\mathbf{b}_c + \mathbf{c}_c$ (Bührer, Rüdinger, Maaroufi, Toledano, Schmid, Brixel & Sciau, 1989) and the space group, $P2_1cn$ or $Pm\bar{c}n$, (Baldinozzi, Sciau & Buffat, 1993) are known. The orientations of \mathbf{b}_o and \mathbf{c}_o , however, with respect to the cubic axes are not at all clear. The former space group should be favored since it allows an ordered ferroelectric configuration. The rotation of the oxygen octahedra about $\mathbf{a}_o = \mathbf{a}_c$, found in the isomorphous Pb_2MgWO_6 by Baldinozzi *et al.* (1993), might turn out to be valid for PCW as well. In any case, it has already been postulated by Aleksandrov & Misyul (1981) in a theoretical analysis of the possible low-temperature phases in double perovskites.

Very little is known about phase IV. It has been mentioned by Kizhaev & Bokov (1966) and Brixel *et al.* (1985), and its symmetry is conjectured to be orthogonal. Indeed, the III→IV transition at ~9 K seems to be of magnetic or magnetic-structural origin.

At ~300 K, phase I is transformed into the incommensurate phase II via a first-order transition (Filip'ev & Fesenko, 1964; Tamura, 1978). This is quite unexpected for a classical incommensurate phase should not be stabilized by a first-order transition.

At ~230 K, phase II transforms into a commensurate superstructure, phase III, but the typical lock-in behavior of the wavevector has not been observed (Tamura, 1978; Sciau *et al.*, 1990). A further complication consists of a coexistence of phases II and III, observed by some authors in some samples.

A knowledge of even the unit cells and space groups of the four phases would clearly benefit research in this system, and it would decisively advance the understanding of the phase diagram of PCW.

In this contribution we set out to combine recent results of electron diffraction (Sciau *et al.*, 1990) with our X-ray diffraction measurements in order to determine the most convincing unit cell and space group of phase II of PCW, as well as an approximation of its structure.

Experimental

Selection of the sample

The samples of PCW used in this study have been grown using a flux of PbO (Sun, Bouteiller, Sciau,

Burkhardt, Rodriguez & Schmid, 1991). Two types of specimens were tested for X-ray analysis: polished thin sections prepared for optical microscopy of ferroelastic domains and unpolished samples. Better X-ray results were obtained from the latter. Specimens with thickness $10 \leq d \leq 100 \mu\text{m}$, which permitted the observation of extinction under crossed Nicols for at least one orientation, were selected.

The chosen sample was first examined on a precession chamber by recording several reciprocal layers. The satellite reflections could be clearly identified, and no splitting of main reflections was detected. The absence of commensurate superstructure reflections was also verified (by visual inspection). The principal reflections could be indexed according to the cubic F -centered cell of phase I (Fig. 1). Satellite reflections appeared in the vicinity of the systematically absent reflections $(hkl) = (eoo)$ or $(hkl) = (oeo)$, the latter ones being very weak. All satellites could be expressed in terms of the four vectors

$$\mathbf{Q}_1 = \pm(q_{c1}, q_{c2}, q_{c3}),$$

$$\mathbf{Q}_2 = \pm(-q_{c1}, q_{c2}, q_{c3}),$$

$$\mathbf{Q}_3 = \pm(q_{c1}, q_{c2}, -q_{c3}),$$

$$\mathbf{Q}_4 = \pm(-q_{c1}, q_{c2}, -q_{c3}),$$

with $q_{c1} \simeq \frac{1}{12}$ and $q_{c2} = q_{c3} \simeq \frac{1}{6}$.

Subscripts are used as follows: c cubic, m monoclinic and o orthorhombic.

Data collection

The sample was measured on an automatic diffractometer (CAD-4, Delft Instruments) at a temperature of $283 \pm 1 \text{ K}$ (Oxford Cryosystems). To minimize absorption, silver radiation was used ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$). Intensities were recorded using the standard $\omega/2\theta$ technique. First, main reflections ($0 \leq 2\theta \leq 60^\circ$) were collected, then satellites ($0 \leq 2\theta \leq 42^\circ$). For each reflection $\mathbf{H} = (hkl)$, eight satellites were measured at $\mathbf{H} \pm \mathbf{Q}_i$ ($i = 1, 4$). Absorption (Gaussian integration, based on morphology), Lorentz and polarization corrections were applied to intensities. The stability of the experimental setting was monitored by periodically measuring standard reflections including main and satellite intensities (Table 2).

Unit cell and superspace group

The lattice parameters of the pseudotetragonal cell, obtained from accurately centering 25 reflections, are presented in Table 2. The long-standing ambiguity regarding the type of modulation in PCW seems to have been resolved by Sciau *et al.* (1990). Indeed, these authors have shown that a monodomain of PCW exhibits a one-dimensional modulation. Our eight observed satellites must, therefore, be interpreted as

Table 2. Crystal data and DC parameters for Pb₂CoWO₆ at 283 K

Temperature (K)	283.0 (5)
<i>a</i> (Å)	7.964 (2)
<i>b</i> (Å)	8.021 (2)
<i>c</i> (Å)	8.023 (2)
α (°)	89.90 (2)
β (°)	90.00 (2)
γ (°)	90.00 (2)
<i>V</i> (Å ³)	512.5 (2)
<i>Z</i>	4
<i>M_r</i>	753.2
λ (Å)	0.56086
Scan width	0.60 + 0.45tan θ (main) 0.70 + 0.45tan θ (satellites)
Scan speed (° min ⁻¹)	0.12–6.71
μ (Ag K α) (mm ⁻¹)	49.50
<i>T_{min}/T_{max}</i>	0.037/0.369
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	9.77
<i>F</i> (000)	1252
Modulation vector	$q = 0.081(5)a^* + 0.164(5)b^* + 0.164(5)c^*$
(<i>m</i> = 0)	$14 \leq h \leq -1$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
(<i>l</i> = 1)	$0 \leq h \leq -10$ $-9 \leq k \leq 9$ $-9 \leq l \leq 9$
Loss of standard intensities	<1% for main reflections (850h) <1% for satellites (220h)
Fluctuations	$ I_i - \bar{I}_i < 4$ e.s.d. (\bar{I}_i)
	7080 main reflections
	3180 satellite reflections

a superposition of four orientational domains. For a single-domain orientation, the modulation vector can be expressed as $q_c \simeq \pm (\frac{1}{12}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6})$. The remaining orientations can be obtained, e.g. by rotations about the pseudotetragonal axis a_c^* by ± 90 and $\pm 180^\circ$ (Fig. 2).

The data collection did confirm that the satellites tend to cluster around the systematically absent reflections of the *F*-centered cell with parity classes (*eo*) and (*oe*). The lattice centering is thus maintained and the symmetry of the incommensurate phase can be described in terms of a centered cell assuming an adequate choice of the irrational part of the modulation wavevector. One such possibility is an *I*-centered Bravais lattice in the cell $a_m = a_c$, $b_m = \frac{1}{2}(b_c + c_c)$, $c_m = \frac{1}{2}(-b_c + c_c)$ [Fig. 3(a)]. In these axes, the modulation vectors corresponding to the identity domain have the form $q_{m1} \simeq \pm (\frac{1}{12}, 0, \frac{1}{6})$ or $q_{m2} \simeq \pm (\frac{1}{12}, 0, \frac{5}{6})$, and the satellite reflections lie in

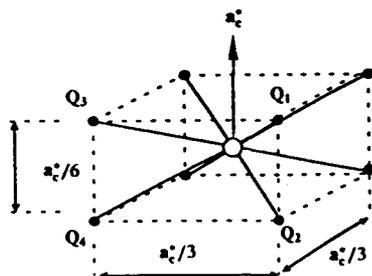


Fig. 2. Illustration of twin components and satellite (full circles) configuration around a forbidden main reflection (open circle). Each domain D_i ($i = 1, 4$) corresponds to a vector Q_i ($i = 1, 4$), as defined in Selection of the sample in the Experimental section.

the reciprocal plane perpendicular to the monoclinic axis [Fig. 3(b)]. Accordingly, the Bravais class in superspace (de Wolff, Janssen & Janner, 1981) is

$$P12/m_1.$$

The 3180 satellite reflections can be classified in four sets D_1, D_2, D_3 and D_4 , corresponding to Q_i ($i = 1, 4$). For each set, the internal agreement for data larger than 3σ (2127 reflections) in the Laue symmetry $2/m$ is presented in Table 3. The agreement being reasonable in each of the domains, the solution of the incommensurate phase has been undertaken with the complete set of measurements. This method has the advantage of removing the ambiguities on the exact intensities of the main reflections (Jameson, 1982).

The systematic absences of the 2644 satellite reflections larger or equal to zero were analyzed. The four classes of satellite reflections seem to comply (Table 4) with the special reflection condition $m = 2n$ for $h0lm$ reflections (monoclinic axis b^*). Within the 3σ criterion we can propose the following superspace group (de Wolff *et al.*, 1981) or any of its subgroups

$$P12/m_1.$$

From the 2127 reflections larger than 3σ , 40 reflections were rejected on the basis of their profile.

Structure refinements

Some refinements, using the two modulation vectors q_{m1} and q_{m2} , were carried out in the *I*-centered cell $a_m = a_c$, $b_m = \frac{1}{2}(b_c + c_c)$, $c_m = \frac{1}{2}(-b_c + c_c)$, while others

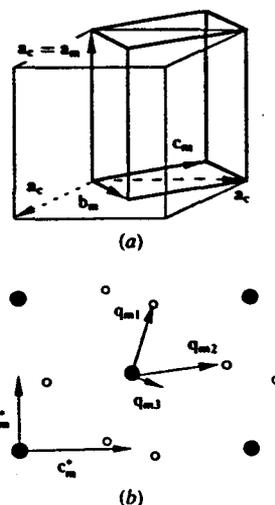


Fig. 3. (a) Monoclinic basis vectors (bold) described in terms of the cubic *F*-centered cell. (b) ($h, 2n, l$)-type layers in the monoclinic indexation and different choices of the modulation vectors q . (Main reflections, full circles; satellite reflections, open circles.) The vector q_{m3} corresponds to the vector q , which was used for the collection of the data reported in Table 2.

Table 3. Internal agreement factors R_{int} for the intensities of equivalent satellite reflections in Laue symmetry $2/m$ for each of the four classes D_1, D_2, D_3, D_4

$$R_{int} = \{(\sum_i N_i \sum_s w_{s,i} (F_i - F_{s,i})^2) / (\sum_i (N_i - 1) \sum_s w_{s,i} F_{s,i}^2)\}^{1/2},$$

where the summation s involves the N_i symmetry-equivalent reflections with weight w_i and i the independent group of reflections (Blessing, 1987).

Domain	Reflections $l > 3\sigma(l)$	R_{int}	Unique reflections
D_1	589	0.096	249
D_2	580	0.085	246
D_3	358	0.153	169
D_4	600	0.100	249

Table 4. Systematic absences corresponding to super-space-group operation $m(s)$ for each of the four satellite classes D_1, D_2, D_3 and D_4

Domain	Reflections	$h0lm$ type	$h0lm$ type $l < 3(l)$
D_1	682	25	25
D_2	694	26	26
		$hk0m$ type	$hk0m$ type $l < 3\sigma(l)$
D_3	569	32	32
D_4	699	26	26

were based on the corresponding primitive cell and q_{m1} . Further refinements, considering $q_{m4} \approx \pm (\frac{11}{12}, 0, \frac{1}{3})$, were also undertaken in the primitive cell $a_m = a_c$, $b_m = \frac{1}{2}(b_c + c_c)$, $c_m = (-b_c + c_c)$.

Treatment of domains

The program prepared for our refinements is an extension of Paciorek's (1991) *MSR* program. New features have been added for refining data from multiple macroscopic domains, and for treating partially overlapping main reflections correctly.

In this formalism, point-group operations R_i are derived that link a satellite reflection from domain i to the corresponding satellite of a reference domain (associated with the identity operation). These symmetry operations are then used to compute the structure factor of the main reflections (that contain contributions from all domains) according to

$$F_c^2 = \sum_{i=1}^{n-1} \alpha_i F_i^2 + \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} \alpha_i\right) F_n^2.$$

In this expression α_i is the volume fraction occupied by the i th domain (α_i may be determined from the satellite intensities), n represents the total number of domains of which $n-1$ are independent ($\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$), and $F_i(\mathbf{H}) = F_n(R_i^t \mathbf{H})$ (F_n is the structure factor corresponding to the identity operation (domain) and R_i the symmetry operation generating the i th domain).

The expression for the atomic coordinates is given by

$$x_i^{\mu}(\bar{x}_4) = \bar{x}_i^{\mu} + u_i^{\mu}(\bar{x}_4),$$

where $\bar{x}_4 = \mathbf{q} \cdot \mathbf{x} + t$ and u_i^{μ} is the modulation function for the i th coordinate of the μ th atom. The programme

refines the coefficients of the expansion

$$u_i^{\mu}(\bar{x}_4) = \sum_{n>0} (a_{i,n}^{\mu} c_n + b_{i,n}^{\mu} s_n),$$

with $c_n = \cos(2\pi n \bar{x}_4)$ and $s_n = \sin(2\pi n \bar{x}_4)$.

Results

Since only first-order satellites could be observed, and because of the presence of several orientational domains it appeared necessary to confirm our tentative reflection condition ($m = 2n$ for $h0lm$) by preliminary refinements. These unambiguously yielded the existence of the super-space symmetry operation $m(s)$ corresponding to a mirror plane associated with a phase shift of $\frac{1}{2}$ along t (Tables 5a and 5b). If this structure contains a mirror operation, it can only be of the type $m(s)$. The twin operations relating the four domains were identified by a refinement in $2/m$ and using the modulation vectors $q_{m1} \approx \pm (\frac{11}{12}, 0, \frac{1}{6})$ or $q_{m2} \approx \pm (\frac{1}{12}, 0, \frac{5}{6})$. The respective population parameters associated with the four domains rotated by π , $\pi/2$ and $-\pi/2$ (operations 2,3,4 in Tables 5a and 5b) correspond to the best agreement.*

We emphasize that the proposed domain structure leaves the direction $[100]_c$ invariant and is thus compatible with our refined lattice parameters and those obtained from powder diffraction. Indeed, a symmetry operation requesting permutations of the type $[100]_c/[010]_c$ or $[100]_c/[001]_c$ would yield for $[100]_c$ an average value closer to $[010]_c$ or $[001]_c$.

The refinement in the I -centered cell $a_m = a_c$, $b_m = \frac{1}{2}(b_c + c_c)$, $c_m = \frac{1}{2}(-b_c + c_c)$, in $2/m(\bar{1},s)$, modulation vector $q_{m1} \approx \pm (\frac{11}{12}, 0, \frac{1}{6})$ and using anisotropic displacement parameters (ADP's), converged rapidly. This model confirms the displacive character of the modulation, which can be interpreted as a transverse displacement with a polarization normal to the monoclinic plane. It is, however, necessary to mention that the corresponding ADP, β_{33} , is huge (Table 6a). Fig. 4 reveals some structural characteristics obtained in $2/m(\bar{1},s)$ with q_{m1} . Various attempts to release the symmetry constraints on the atoms did not improve the ADP's. The only modification which seems to be able to influence these parameters is a reduction to triclinic symmetry (Table 6b) or a change to a primitive lattice (Table 7). Additional refinements in the monoclinic I -centered cell and the alternative choice of the modulation vector $q_{m2} \approx \pm (\frac{1}{12}, 0, \frac{5}{6})$ have been carried out. If the nature of the mirror plane is confirmed, the convergence is, however, very slow, especially for satellites. The displacement parameters become nonpositive definite. This model can thus be discarded. The results presented in Table 8 have been obtained in $2/m(\bar{1},s)$.

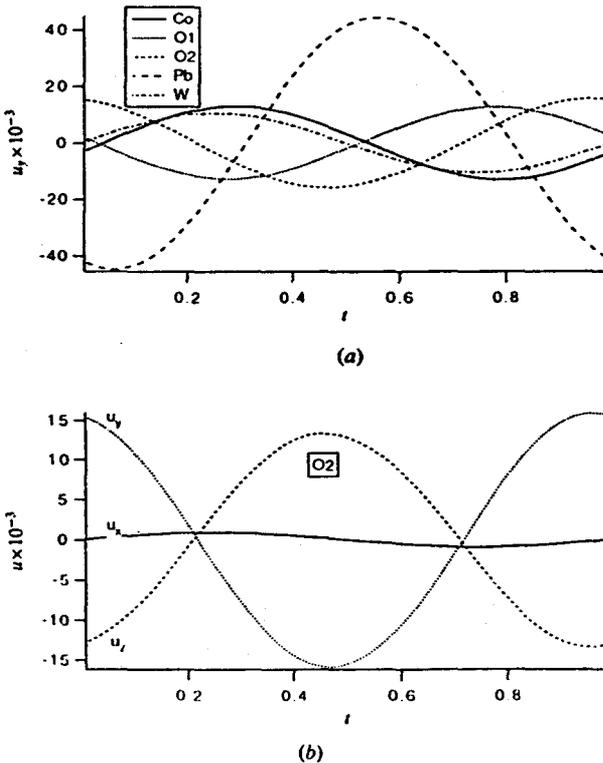
* A list of the structure factors has been deposited with the IUCr (Reference: JS0003). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Table 5. Results of a preliminary isotropic refinement in $I2/m(\bar{1},1)$ and $I2/m(\bar{1},s)$ for q_{m1} and q_{m2} OSR is defined as the ratio $\sum F_c/\sum F_o$.(a) q_{m1}

		$I2/m(\bar{1},s)$	$q = (11/12, 0, 1/6)$	$I2/m(\bar{1},1)$	$q = (11/12, 0, 1/6)$		
Twin operation		V_{frac}		V_{frac}			
D_1		0.2759 (17)			0.2608 (90)		
D_2		0.3072 (11)			0.2732 (52)		
D_3		0.3563 (11)			0.3238 (55)		
D_4		0.0606 (56)			0.1421 (49)		
Layers	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$	
No of reflections	1000	1606	1087	1000	1606	1087	
OSR	0.9701	1.0181	0.9554	0.6607	0.9833	0.6552	
R_w	0.1327	0.0650	0.1391	0.6642	0.1042	0.6324	
R	0.1192	0.0630	0.1307	0.6126	0.0924	0.5706	

(b) q_{m2}

		$I2/m(\bar{1},s)$	$q = (1/12, 0, 5/6)$	$I2/m(\bar{1},1)$	$q = (1/12, 0, 5/6)$		
Twin operation		V_{frac}		V_{frac}			
D_1		0.2772 (29)			0.2547 (93)		
D_2		0.3144 (20)			0.2781 (55)		
D_3		0.0591 (94)			0.1245 (48)		
D_4		0.3492 (19)			0.3426 (58)		
Layers	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$	
No of reflections	1087	1606	1000	1087	1606	1000	
OSR	0.9059	0.9940	0.9674	0.5565	1.0003	0.6158	
R_w	0.2120	0.1140	0.2185	0.6780	0.0924	0.6543	
R	0.1872	0.0801	0.1919	0.6133	0.0770	0.5997	

Fig. 4. Structural characteristics obtained using $I2/m(\bar{1},s)$ and q_{m1} . (a) Modulation displacements along y for all atoms and (b) modulation displacements for O2 in a general position.

The results obtained in the refinement of the model featuring $q_{m1} \approx \pm (\frac{11}{12}, 0, \frac{1}{6})$ and a primitive lattice indicate that the low-temperature cell $a_m = a_c$, $b_m = \frac{1}{2}(b_c + c_c)$, $c_m = (-b_c + c_c)$, found by Baldinozzi *et al.* (1993), might also be a plausible choice for the average cell of phase II. Such a model was, therefore, tested although the refinement had to be carried out with a subset of the necessary reflections. This refinement with superspace symmetry $Pm(s)$ and $q_{m4} \approx \pm (\frac{11}{12}, 0, \frac{1}{3})$ converged remarkably well and gave excellent agreements (Table 9). The ADP's of the Pb atoms are more compatible with a displacive model. The structural characteristics of this refinement are presented in Fig. 5. From the variation of θ (Fig. 6) and a rigid-body approximation, it is possible to evaluate the maximum value of the rotation φ of the oxygen octahedra. This value of $\varphi_{\text{max}} = |\theta - \pi/2|/2 \approx 7.5^\circ$ is pleasingly close to the value refined by Baldinozzi *et al.* (1993) for the low-temperature phase of the isomorphous Pb₂MgWO₆.

Discussion

A series of refinements of the incommensurate phase of Pb₂CoWO₆ have been performed for the first time on a multidomain sample consisting of four orientational domains, the identity and three domains generated by rotation of 90, 180 and 270° about one of the cubic axes of phase I (a in Table 2). In the incommensurate phase and cubic setting, this axis is well differentiated from

Table 6. Results of a refinement in $I2/m(\bar{1},s)$ and in $I1$ for q_{m1} , with ADP's for the Pb atoms

The 32 refined parameters include scale factor, extinction and three twin-volume fractions. All the noncoordinate parameters absent in the table are constrained by symmetry to be equal to zero (Peřiček & Coppens, 1988).

(a) $I2/m(\bar{1},s)$				
Layers	All	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$
No. of reflections	3693	1000	1606	1087
OSR	0.9964	0.9977	1.0026	0.9693
R_w	0.0662	0.0946	0.0508	0.1053
R	0.0570	0.0792	0.0431	0.0958
Pb				
x_1	0.24866 (7)		O1 x_1	0.2378 (6)
x_2	0*		x_2	0*
$a_{2,1}$	0.03052 (5)		$a_{2,1}$	0.0127 (9)
$b_{2,1}$	-0.03345 (9)		$b_{2,1}$	-0.000 (1)
x_3	0.49662 (8)		x_3	-0.0375 (9)
β_{11}	0.00735 (3)		u	0.0146 (9)
β_{22}	0.00378 (6)			
β_{33}	0.01354 (7)		O2 x_1	0.0183 (5)
β_{13}	0.00057 (7)		$a_{1,1}$	0.0001 (6)
Co				
x_1	$1/2^*$		x_2	0.2347 (7)
x_2	0*		$a_{2,1}$	0.0151 (6)
x_3	0*		$b_{2,1}$	0.002 (1)
$a_{2,1}$	-0.01378 (28)		x_3	0.2425 (7)
u	0.00430 (11)		$a_{3,1}$	-0.0134 (6)
W				
x_1	0*		$b_{3,1}$	-0.001 (1)
x_2	0*		u	0.0135 (5)
x_3	0*			
$a_{2,1}$	0.01028 (9)			
u	0.00682 (3)			

(b) $I1$				
Layers	All	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$
No. of reflections	3693	1000	1606	1087
OSR	0.9985	1.0103	0.9990	0.9860
R_w	0.0656	0.0923	0.0540	0.0940
R	0.0574	0.0801	0.0457	0.0863

	Pb ₁	Pb ₂
x_1	0.25219 (11)	0.75087 (12)
$a_{1,1}$	0.00476 (15)	0.00517 (15)
$b_{1,1}$	0.01003 (14)	0.00975 (16)
x_2	0.00064 (12)	-0.00689 (12)
$a_{2,1}$	0.02826 (16)	-0.01728 (17)
$b_{2,1}$	-0.01828 (19)	0.01744 (19)
x_3	0.49721 (12)	0.49756 (13)
$a_{3,1}$	0.02451 (15)	0.02652 (16)
$b_{3,1}$	0.02118 (18)	0.02289 (19)
β_{11}	0.00523 (06)	0.00741 (08)
β_{22}	0.00695 (11)	0.01091 (15)
β_{33}	0.00832 (16)	0.00956 (19)
β_{12}	0.00200 (10)	-0.00284 (13)
β_{13}	-0.00214 (14)	-0.00506 (17)
β_{23}	-0.00370 (13)	0.00244 (18)

* Coordinates invariant due to special positions.

the other two. The indexing of the satellites (direction of the modulation) and the symmetry $2/m(\bar{1},s)$ or $m(s)$ in superspace has been clearly established.

Our simplest model (closest to observations) is based on a monoclinic cell derived from the pseudotetragonal cell. In the I -centered cell $a_m = a_c$, $b_m = \frac{1}{2}(b_c + c_c)$, $c_m = \frac{1}{2}(-b_c + c_c)$, the refinements are very satisfactory, although some ADP's are too large.

Table 7. Results of a refinement in $Pm(s)$ for q_{m1} , with ADP's for the Pb atoms

Layers	All	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$
No. of reflections	3693	1000	1606	1087
OSR	0.9987	0.9932	1.0011	0.9936
R_w	0.0571	0.0895	0.0408	0.0923
R	0.0478	0.0758	0.0333	0.0836
Pb₁				
x_1	0.26156 (17)	0.74086 (17)	0.26219 (17)	0.74741 (17)
$a_{2,1}$	0.03514 (24)	0.03676 (30)	-0.02953 (32)	0.04487 (25)
$b_{2,1}$	-0.02729 (25)	0.02189 (27)	0.03638 (27)	0.00094 (26)
x_3	0.48030 (23)	0.49264 (26)	0.00418 (33)	0.01335 (22)
β_{11}	0.00452 (09)	0.00797 (16)	0.00387 (09)	0.00912 (16)
β_{22}	0.00283 (17)	0.00968 (34)	0.00524 (19)	0.00295 (26)
β_{33}	0.00740 (21)	0.01243 (28)	0.01419 (27)	0.00804 (25)
β_{13}	0.00111 (14)	-0.00320 (25)	0.00079 (21)	0.00244 (19)

Table 8. Results of a refinement in $I2/m(\bar{1},s)$ for q_{m2} , with ADP's for the Pb atom

Layers	All	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$
No. of reflections	3693	1087	1606	1000
OSR	0.9902	0.9495	1.0026	0.9779
R_w	0.0903	0.1570	0.0495	0.1668
R	0.0717	0.1346	0.0419	0.1402
Pb				
x_1		0.24871 (7)		
$a_{2,1}$		0.03283 (9)		
$b_{2,1}$		-0.03082 (6)		
x_3		0.50030 (9)		
β_{11}		0.00731 (3)		
β_{22}		0.00400 (6)		
β_{33}		0.01389 (8)		
β_{13}		0.00016 (8)		

The refinements in a primitive cell $a_m = a_c$, $b_m = \frac{1}{2}(b_c + c_c)$, $c_m = (-b_c + c_c)$ and the superspace group $Pm(s)$ seem to lead to the most convincing displacive model. Indeed, this choice gives excellent agreement with the measurements, in particular with the satellites. This model is clearly the best one under the hypothesis of a purely displacive modulation and it provides a ferroelectric character for this phase. It should, however, be confirmed by the observation of main or satellite reflections in the incommensurate phase, even by weak ones.

No presentation of the numerous attempts to refine disordered models (modulated or of even more complex domain structure) is made in this article. Indeed, the strong correlation between population parameters and twin-volume ratios led invariably to unrealistic values for these parameters.

We have, thus, been able to identify the principal characteristics of the incommensurability in Pb_2CoWO_6 . Two types of competing interactions seem to coexist. One of antiferroelectric type associated with an antiparallel shift of the Pb atoms, including possible frustrations with second nearest neighbors, the other of

Table 9. Results of a refinement in $Pm(s)$ for q_{m4} , with ADP's for the Pb atoms

Layers	All	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$
No. of reflections	3693	1000	1606	1087
OSR	0.9987	0.9942	1.0000	0.9973
R_w	0.0547	0.0865	0.0382	0.0903
R	0.0454	0.0733	0.0309	0.0814
	Pb ₁	Pb ₂	Pb ₃	Pb ₄
x_1	0.22761 (14)	0.25389 (20)	0.25804 (20)	0.22688 (16)
$a_{2,1}$	0.03572 (28)	-0.02285 (29)	0.01817 (38)	-0.03049 (28)
$b_{2,1}$	0.03154 (33)	-0.03202 (27)	-0.04268 (34)	-0.03098 (33)
x_3	0.00450 (17)	0.24020 (12)	0.50130 (17)	0.75717 (17)
β_{11}	0.00295 (12)	0.00284 (09)	0.00446 (12)	0.00416 (14)
β_{22}	0.00136 (18)	0.00278 (19)	0.01367 (43)	0.00136 (19)
β_{33}	0.00130 (05)	0.00161 (06)	0.00325 (08)	0.00177 (06)
β_{13}	-0.00026 (09)	-0.00100 (07)	-0.00073 (15)	-0.00028 (10)
	Pb ₅	Pb ₆	Pb ₇	Pb ₈
x_1	0.74521 (17)	0.73902 (18)	0.76827 (14)	0.76055 (16)
$a_{2,1}$	-0.03974 (35)	0.04171 (25)	0.04063 (31)	0.02243 (31)
$b_{2,1}$	-0.04585 (32)	-0.00441 (33)	-0.01648 (33)	0.03457 (28)
x_3	0.00656 (17)	0.23979 (12)	0.50521 (15)	0.76513 (12)
β_{11}	0.00165 (09)	0.00489 (15)	0.00306 (14)	0.00245 (11)
β_{22}	0.00468 (22)	0.00203 (23)	0.00890 (34)	0.00263 (20)
β_{33}	0.00178 (06)	0.00229 (08)	0.00298 (08)	0.00229 (08)
β_{13}	0.00126 (09)	-0.00123 (09)	-0.00064 (13)	0.00039 (09)

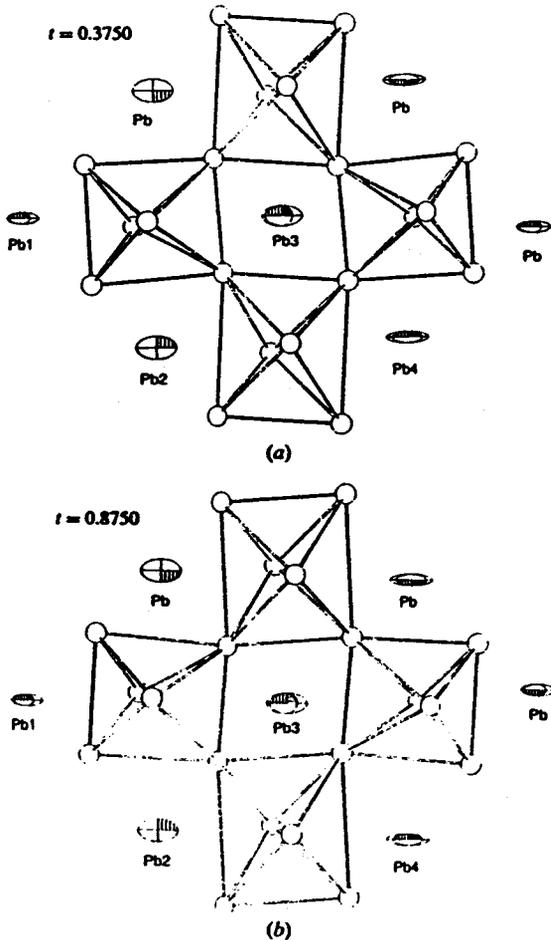


Fig. 5. Typical configurations, from the refinement based on $Pm(s)$ and q_{m4} , illustrating the evolution of the structure as a function of t .

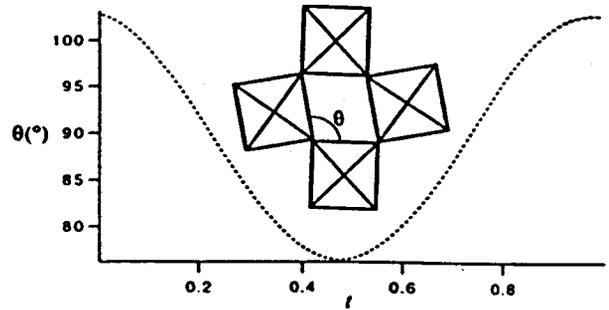


Fig. 6. Variation of the angle θ as a function of the internal coordinate t from the refinement in $Pm(s)$ and q_{m4} .

a more geometrical or sterical nature which corresponds to rotations and/or deformations of the oxygen octahedra in order to accommodate the displacements of the Pb atoms.

We would like to thank Professor H. Schmid and the members of his group for providing the crystal samples and for their continuous interest in the project. Financial support from the Swiss National Science Foundation is gratefully acknowledged.

References

- ALEKSANDROV, K. & MISTRYUL, S. (1981). *Kristallografiya* 26, 1074.
 BALDINOZZI, G., SCIAU, PH. & BUFFAT, P. A. (1993). *Solid State Commun.* 86, 541-544.
 BALDINOZZI, G., SCIAU, PH. & LAPASSET, J. (1992). *Phys. Status Solidi A*, 133, 17-23.
 BLESSING, R. H. (1987). *Cryst. Rev.* 1, 3-55.
 BRIXEL, W., BOUTELLIER, R. & SCHMID, H. (1987). *J. Cryst. Growth*, 82, 396-404.
 BRIXEL, W., WERK, M. L., FISCHER, P., BOHRER, W., RIVERA, J.-P., TISSOT, P. & SCHMID, H. (1985). *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 24, 242-244.
 BOHRER, W., RÖDLINGER, M., MAAROUFI, F., TOLEDANO, P., SCHMID, H., BRIXEL, W. & SCIAU, PH. (1989). *Physica B*, 157, 10-11.
 FILIPEV, V. S. & FESENKO, E. G. (1964). *Soviet Phys. Crystallogr.* 9, 231-233.
 JAMESON, G. B. (1982). *Acta Cryst.* A38, 817-820.
 KIM, H.-J., LEE, B.-C. & CHOO, W.-K. (1992). *Ferroelectrics*, 125, 233-238.
 KIZHAEV, S. A. & BOKOV, V. A. (1966). *Fiz. Tverd. Tela*, 8, 1554.
 PACIOREK, W. A. (1991). *Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals*, edited by J. M. PÉREZ-MATO, F. J. ZÚRIGA & G. MADARIAGA, pp. 268-279. Singapore: World Scientific.
 PETRÍČEK, V. & COPPENS, P. (1988). *Acta Cryst.* A44, 235-239.
 RANDALL, C. A., MARKGRAF, S. A., BHALLA, A. S. & BABA-KISHI, K. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 413-416.
 SCIAU, PH., CALVARIN, G., SUN, B. N. & SCHMID, H. (1992). *Phys. Status Solidi A*, 129, 309-321.
 SCIAU, PH., KRUSCHIE, K., BUFFAT, P. A. & SCHMID, H. (1990). *Ferroelectrics*, 107, 235-240.
 SUN, B. S., BOUTELLIER, R., SCIAU, PH., BURKHARDT, E., RODRIGUEZ, V. & SCHMID, H. (1991). *J. Cryst. Growth*, 112, 71-83.
 TAMURA, H. (1978). *Ferroelectrics*, 21, 449-450.
 WOLFF, P. M. DE, JANSSEN, T. & JANNER, A. (1981). *Acta Cryst.* A37, 625-636.

