

Jan 2000 5771

50376
1997
225

N° d'ordre : 2083

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

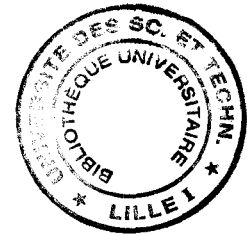
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

FRANCOIS-XAVIER LEDUC



**ETUDE DU PROCESSUS DE MISE EN ORDRE DES TETRAEDRES $ZnCl_4$, EN
CORRELATION AVEC LA SEQUENCE DE TRANSITIONS DE PHASES
MODULEES DANS K_2ZnCl_4**

Soutenue le 2 octobre 1997 devant la Commission d'Examen

J. LEFEBVRE	Professeur,	Université de Lille I	Président
J.L. SAUVAJOL	Directeur de Recherches CNRS,	Université de Montpellier II	Rapporteur
J.M. KIAT	Chargé de Recherches CNRS,	Ecole Centrale de Paris	Rapporteur
J.M. PEREZ-MATO	Professeur,	Faculté des Sciences de Bilbao	Examineur
M. DESCAMPS	Professeur,	Université de Lille I	Examineur
M. MORE	Professeur,	Université de Lille I	Examineur
A. HEDOUX	Professeur,	Université de Lille I	Directeur de Thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (unité de Recherche associée au C.N.R.S.) dirigé par Monsieur le Professeur Jacques LEFEBVRE. Je le remercie pour l'honneur qu'il me fait en ayant accepté de présider le jury de thèse. Je le remercie également pour avoir mis à ma disposition tous les moyens techniques qui ont été nécessaires à la réalisation de ce travail de recherche.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Alain HEDOUX, avec qui j'ai travaillé durant ces quatre dernières années. Sa grande disponibilité, sa participation active aux différentes expériences et ses conseils avisés sur les interprétations physiques et sur la rédaction de ce mémoire ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur Jean-Michel KIAT, Chargé de Recherches au C.N.R.S. à l'Ecole Centrale de Paris, pour ses remarques pertinentes sur le fond et la forme de ce travail, et pour avoir accepté de le juger. Je lui suis également reconnaissant pour m'avoir donné accès à un diffractomètre haute résolution.

Je suis très honoré que Monsieur Jean-Louis SAUVAJOL, Professeur à l'Université de Montpellier II, ait accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je le remercie pour ses suggestions quant à l'interprétation des spectres Raman.

Je suis très sensible à la présence dans mon jury en tant que rapporteur de Monsieur Juan Manual PEREZ-MATO, Professeur à la Faculté des Sciences de Bilbao. Je le remercie pour ses

suggestions sur l'interprétation des phénomènes physiques liés à la transition de phase commensurable-incommensurable.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Marc DESCAMPS pour avoir examiné mon travail et pour ses idées constructives quant à l'interprétation des profils des raies de diffraction à basse température.

Monsieur le Professeur Marcel MORE a accepté de faire partie de mon jury et d'examiner ce travail, je tiens à l'en remercier.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Gérard ODOU, Ingénieur de Recherches C.N.R.S., et Dominique PREVOST, Ingénieur d'Etudes C.N.R.S., pour leur assistance technique efficace, ainsi qu'à Monsieur Yannick GUINET, Maître de Conférences, pour son aide précieuse lors des expériences de diffusion Raman.

Je n'oublierai pas dans ces remerciements mes collègues de bureau Laurent DELEVOYE et Yves DUMAZY pour leur constante bonne humeur qui était un véritable ballon d'oxygène pendant la période éprouvante qu'est la fin de thèse. Je suis heureux que nous ayons fait un bout de chemin ensemble.

Mes pensées vont aussi à toutes les autres personnes dont l'aide ou les conseils me furent utiles lors de mon passage dans le laboratoire et dans l'U.F.R. de Physique. Elles se reconnaîtront dans ces quelques lignes.

Je tiens finalement à exprimer toute mon affection et toute ma reconnaissance à ma mère et à ma soeur qui m'ont soutenu moralement pendant toutes ces longues années d'études et qui m'ont aidé à surmonter tous les obstacles qui se dressaient devant moi.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE 1

Origine du désordre et description des phases modulées dans les composés A_2BX_4

Introduction.....	7
I) Diagramme de transitions de phase.....	10
II) Structure de la phase normale.....	12
1°) Description et origine du désordre dans la phase normale.....	12
2°) Modèle de potentiel local à une dimension.....	15
III) Structure des phases incommensurable et commensurable.....	19
1°) Description structurale dans le formalisme quadridimensionnel.....	19
2°) Résultats structuraux dans le K_2SeO_4 , le Rb_2ZnCl_4 et le K_2ZnCl_4	23
III) Phase basse température.....	26
IV) Nucléation, annihilation et dynamique des murs de domaines	
au voisinage de la transition d’ancrage.....	28
1°) Description du régime soliton.....	28
2°) Nucléation et annihilation des discommensurations autour de T_L	28
V) Influence des défauts.....	31
Bibliographie du chapitre 1.....	33

CHAPITRE 2

Dispositifs expérimentaux

I) Croissance des monocristaux de K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4	37
II) Diffractométrie X	39
1°) Diffractomètre automatique quatre cercles.....	39
a) description.....	39
b) résolution expérimentale.....	41
c) environnement de l'échantillon.....	42
α) Dispositif haute température.....	42
β) Dispositif basse température.....	43
2°) Diffractomètre deux cercles.....	43
a) Description.....	43
b) Résolution expérimentale.....	45
III) Spectroscopie Raman	46
1°) Spectromètre Raman Coderg T800.....	46
2°) Spectromètre Raman XY Dilor.....	48
Bibliographie du chapitre 2	51

Chapitre 3

Etude de la séquence de transitions de phase N-INC-C

I) Motivation de l'étude et rappel des résultats	55
1°) Diffusion Raman.....	55
a) Domaine haute fréquence.....	55

b) Domaine basse fréquence.....	56
2°) Analyse enthalpique différentielle.....	57
3°) Diffraction X.....	59
II) Analyse des raies de diffraction.....	61
1°) Choix des raies.....	61
2°) Influence de la qualité cristalline sur l'évolution du profil des raies satellites dans les phases C et INC.....	62
a) Faible valeur de l'indice h (h=1). Raie (1 3 0 ±1).....	63
α) Echantillon de type 1.....	63
β) Echantillon de type 2.....	66
b) Valeurs intermédiaires de l'indice h (1<h<3). Raie (2 1 ±2 ∓ 1) dans le domaine haute température.....	70
α) Echantillon de type 1.....	70
β) Echantillon de type 2.....	73
c) Valeurs intermédiaires de l'indice h (1<h<3). Raie (2 1 ±2 ∓ 1) dans le domaine basse température.....	77
d) Valeurs élevées de l'indice h (h>3). Raie (-4 -1 0 -1).....	80
3°) Influence d'un recuit à T _L	82
a) Faible valeur de l'indice h (h=1). Raies (1 3 0 ±1) et (1 2 0 ±1).....	82
b) Valeurs intermédiaires de l'indice h (1<h<3). Raie (2 1 ±2 ∓ 1).....	85
4°) Synthèse des résultats et comparaison avec le Rb ₂ ZnCl ₄	86

III) Analyse de la transition N-INC dans Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4	
par diffusion Raman	88
1°) Motivation de l'étude.....	88
2°) Présentation des résultats.....	89
a) Rb_2ZnCl_4	89
b) K_2ZnCl_4	90
3°) Comparaison et synthèse des résultats.....	93
Conclusion	96
Bibliographie du chapitre 3	97

Chapitre 4

Etude du processus de mise en ordre des tétraèdres à basse température

Introduction	101
I) Etude du mécanisme de transition vers la phase basse	
température par diffusion Raman	106
1°) Abaissement instantané de la température.....	107
2°) Cycle thermique (refroidissement et réchauffage) à 6°/minute.....	109
3°) Synthèse.....	112
II) Expériences de diffraction X	113
1°) Etude des raies de surstructure $(a^*+b^*)/2$. Echantillon de type 1.....	113
a) Echantillon n°1.....	113
b) Echantillon n°2.....	115

2°) Etude des raies de surstructure (a^*+b^*)/2. Echantillon de type 2.....	117
a) Expériences effectuées sur le diffractomètre automatique quatre cercles.....	117
α) Echantillon vierge de tout traitement thermique.....	117
β) Effet d'un traitement thermique sur le développement de la diffusion diffuse.....	131
b) Expériences effectuées sur le diffractomètre deux cercles.....	133
α) Evolution du profil de la raie (4.5 1.5 0) en fonction de la température.....	133
β) Interprétation du profil de la diffusion diffuse observée au dessus de T_C	136
χ) Interprétation du profil dissymétrique de la raie (4.5 1.5 0) à 142K.....	140
δ) Interprétation de la dissymétrie observée dans le pied des raies fondamentales.....	142
3°) Comparaison du degré de désordre dans K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 et Cs_2ZnCl_4	145
Conclusion	150
Bibliographie du chapitre 4	151
Conclusion générale	153

ANNEXE

Théorie classique de la diffusion Raman.....	159
--	-----

Introduction générale

Les composés A_2BX_4 ont fait l'objet de nombreuses études, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. Cette famille constituait un panel de composés considérés comme des "cas d'école" afin de décrire l'incommensurabilité d'un point de vue structural et dynamique. Ainsi des modèles théoriques ont été élaborés dans le but de:

- déterminer l'origine d'une phase incommensurable
- décrire structurellement l'incommensurabilité sur la base d'un formalisme quadridimensionnel nécessitant d'introduire des notions de super réseau, de super groupe spatial.
- dénombrer les modes de vibration du spectre de phonons, à partir de la théorie des "super groupes" basée sur le formalisme quadridimensionnel.

Dans cette famille de composés, la phase incommensurable (INC) apparaît comme une phase intermédiaire entre une phase normale (N) paraélectrique et une phase modulée commensurable (C) ferroélectrique. La dépendance en température de la modulation et par corrélation les caractéristiques de la séquence de transitions de phases modulées permettent de différencier deux groupes de composés qui seront présentés avec leurs propriétés respectives au chapitre I. Cependant, ces composés présentent une caractéristique commune qui est liée à la très forte sensibilité du comportement de la modulation en fonction de la concentration en défauts. Ces derniers peuvent avoir diverses origines suivant le type de composé étudié:

- il s'agit de défauts extrinsèques tels que les défauts liés à l'irradiation X, ou bien les défauts de substitution dans l'étude de composés mixtes.
- il s'agit également de défauts intrinsèques tels que les défauts de structure créés pendant la croissance cristalline du monocristal, et responsables de sa qualité cristalline.

Ces défauts constituent des paramètres difficilement quantifiables et contrôlables qui provoquent un écart du comportement de la modulation par rapport aux prédictions théoriques.

Les dernières études réalisées au laboratoire ont été focalisées sur le groupe de composés dont K_2SeO_4 est le composé de référence. Ceux-ci sont caractérisés par un désordre orientationnel des tétraèdres BX_4 dont l'origine est liée au rapport des volumes occupés par l'ion A^+ et l'ion BX_4^{2-} . Ainsi, l'étude des composés K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 et Cs_2ZnCl_4 permet d'étudier le processus de mise en ordre des tétraèdres $ZnCl_4$ en fonction du degré de désordre et en corrélation avec la séquence de transitions de phases N-INC-C. Le travail de cette thèse concerne essentiellement K_2ZnCl_4 qui est le composé pour lequel le degré de désordre orientationnel est le plus élevé, et par conséquent le processus de mise en ordre est certainement le plus marqué parmi les composés de ce groupe.

Les outils expérimentaux utilisés afin de sonder aussi bien le désordre que la mise en ordre sont essentiellement la diffraction des rayons X et la diffusion Raman. La première de ces deux techniques a été privilégiée dans la mesure où elle permettait de conduire des investigations d'un point de vue structural sur chaque étape de la mise en ordre, par l'analyse sélective des différents points caractéristiques du réseau réciproque.

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

Le premier chapitre fera l'objet de rappels théoriques et expérimentaux permettant de décrire l'origine et le degré de désordre orientationnel dans le groupe de composés considérés. Les outils spécifiques à la compréhension et la description des phases modulées INC et C seront présentés. La nature et les processus des transitions de phases modulées INC-C seront analysés d'un point de vue théorique. Il sera alors montré comment les défauts agissent sur le comportement de la modulation en fonction de la température et par conséquent sur la transition de phase INC-C.

Dans le chapitre II, les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de la thèse seront présentées. Les méthodes de cristallogénèse qui ont un rôle prépondérant sur nos résultats seront exposées.

Dans le chapitre III, les analyses de diffraction des rayons X sur la séquence de phases N-INC-C de K_2ZnCl_4 seront reportées et comparées à celles obtenues sur Rb_2ZnCl_4 , afin d'étudier dans une première étape l'influence des défauts sur la modulation et la séquence de transitions de phases modulées. Une seconde étape a consisté à rechercher une connexion éventuelle entre le degré de désordre orientationnel et les processus de transitions de phases modulées. Dans ce but, des expériences de diffusion Raman réalisées sur Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 seront reportées et serviront de référence à nos interprétations.

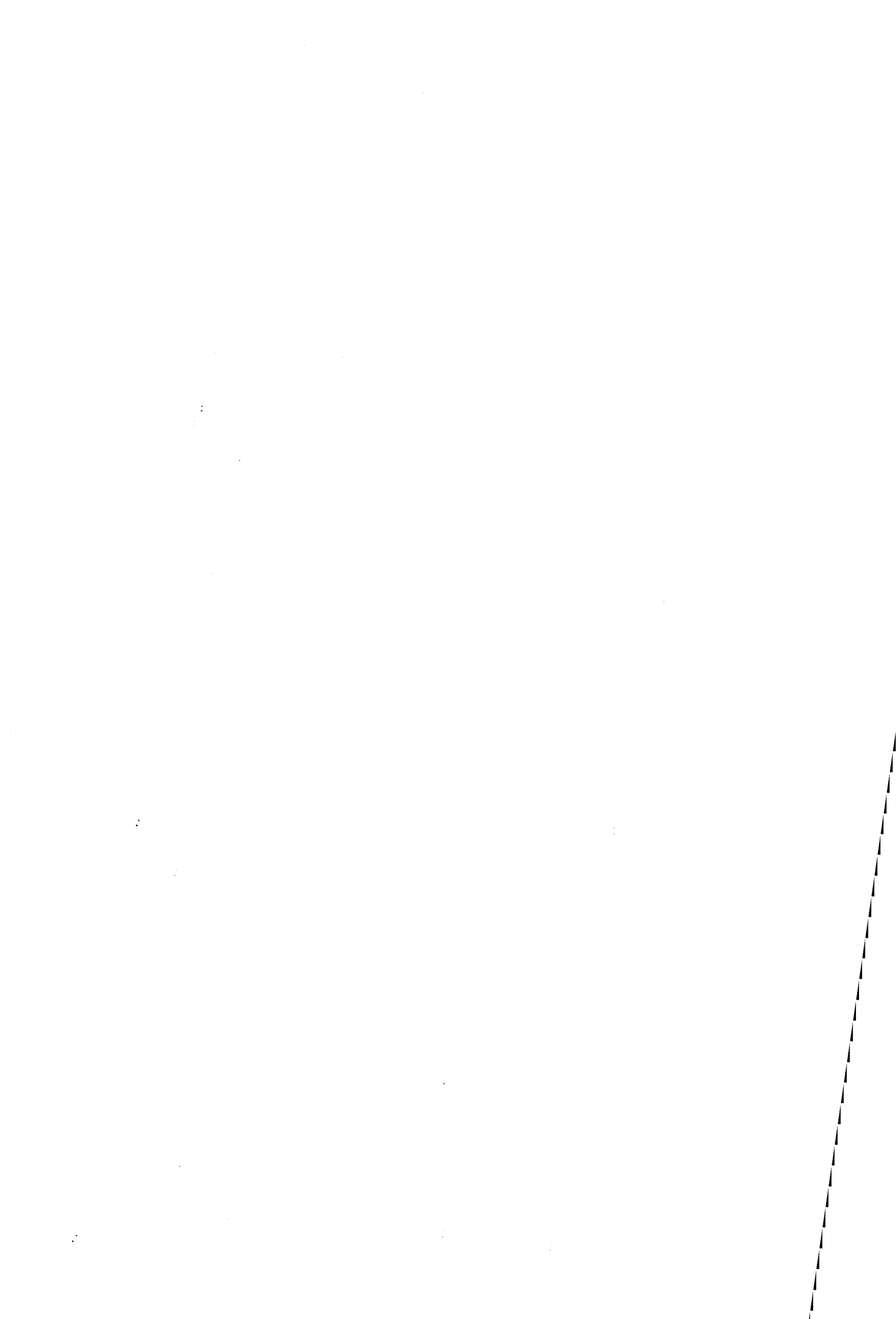
Le chapitre IV concerne principalement l'étude des processus de transitions de phase vers la phase ordonnée stable de K_2ZnCl_4 observée en dessous de la séquence N-INC-C. Des expériences de diffusion Raman effectuées dans le domaine basse température de K_2ZnCl_4 , qui ont permis la mise en évidence de phénomènes temporels, seront présentées et analysées en corrélation avec le processus de transitions de phase vers l'ordre basse température. La compréhension du processus de transition a nécessité des investigations par diffraction X des

points du réseau réciproque caractéristiques de la phase basse température, dans un très large intervalle de température (555K à 100K) qui recouvre la séquence entière de transitions de phase. Ces résultats seront bien sûr comparés à ceux obtenus sur les composés du même groupe, c'est à dire Rb_2ZnCl_4 et Cs_2ZnCl_4 .

La synthèse de ces résultats sera présentée dans la conclusion générale de ce mémoire.

CHAPITRE 1

Origine du désordre
orientationnel et description
des phases modulées dans
les composés A_2BX_4



Introduction

La plupart des solides possédant un ordre à longue portée ont une structure périodique dans un espace à trois dimensions. Cette structure périodique est appelée réseau cristallin. La maille élémentaire du réseau est construite à partir de trois vecteurs de base non coplanaires. Le réseau cristallin est généré en appliquant des translations au motif de la maille élémentaire, ces translations sont des combinaisons linéaires des vecteurs de base.

Pour connaître la répartition des atomes dans le cristal, il suffit alors de déterminer la position des atomes dans la maille élémentaire, c'est à dire le motif cristallin. Par contre, certains composés présentent un ordre à longue portée mais leur structure est non périodique dans l'espace tridimensionnel. Leur diagramme de diffraction est constitué de réflexions principales (Bragg) caractérisant la répartition moyenne (périodique) du motif, et de réflexions satellites correspondant à une délocalisation du motif par rapport à sa position moyenne. L'ensemble des raies satellites définit également un réseau périodique. Le rapport entre les périodicités des deux types de réseau peut être:

-soit rationnel, les raies satellites sont alors des raies de surstructure qui caractérisent une phase commensurable.

-soit irrationnel, dans ce cas les raies satellites engendrent l'existence d'une phase incommensurable. Généralement, la position des raies satellites par rapport aux raies principales varie en fonction de la température pour s'ancrer en position de surstructure (position plus stable) à T_L qui est la température de transition d'ancrage. De ce fait, la position des raies satellites dans la phase INC est repérée par rapport à leur position stable de surstructure en fonction du

paramètre d'incommensurabilité δ . Le vecteur d'onde de la modulation incommensurable se met sous la forme $\vec{q}_\delta = (r - \delta)\vec{q}_r$, r est irrationnel et \vec{q}_r est la direction de la modulation.

Les composés isolants de la famille A_2BX_4 présentent une phase incommensurable (INC) intermédiaire entre une phase normale paraélectrique (N) et une phase commensurable ferroélectrique (C). Cette famille peut être scindée en deux groupes distincts qui diffèrent l'un de l'autre par des caractéristiques de la modulation telle que le module et la variation du vecteur d'onde de modulation, ainsi que l'étendue du domaine d'incommensurabilité.

Le premier groupe comprend les composés A_2ZnX_4 ($A=K, Rb, NH_4, Na, Cs$; $X=Cl, Br, O$, I) caractérisés par un vecteur d'onde de modulation $\vec{q}_\delta = (1/3 - \delta)\vec{c}^*$ dont le module augmente quand la température diminue. On peut ajouter à ce groupe les composés dont l'atome de zinc est remplacé par celui de Co, Se, Cd, Hg. Le domaine d'incommensurabilité est très vaste, son étendue est de l'ordre de 100° . Le composé de référence de ce groupe est généralement K_2SeO_4 .

Le deuxième groupe est représenté par les TMA_2-MCl_4 ($TMA=N(CH_3)_4$; $M=Zn, Cu, Co, Fe, Ni$) dont le module du vecteur d'onde décroît avec la température contrairement aux A_2ZnX_4 . La séquence de transitions de phase y est beaucoup plus complexe, la modulation pouvant s'ancrer en différentes valeurs commensurables successives ($1/3, 1/2, 2/5$). De plus, dans ce groupe, les phases incommensurables ont un domaine assez restreint qui n'est que d'une dizaine de degrés au maximum.

Les composés du second groupe présentent donc une séquence de transitions de phase relativement compliquée et fortement perturbée par des phénomènes liés à l'irradiation des rayons X responsables de phénomènes d'ancrage de la modulation. Notre attention se portera sur le premier groupe pour lequel l'expérience ne montre aucune influence de l'irradiation des rayons

X sur la séquence des phases modulées dans ces composés. Cependant, l'influence des défauts intrinsèques liés à la qualité cristalline sur la modulation est très importante dans ces composés. Une concentration en défauts peu importante est susceptible de modifier de manière drastique la séquence de transitions de phase normalement attendue.

I) Diagramme de transitions de phase

Beaucoup de composés de la famille A_2BX_4 ont fait l'objet d'études expérimentales et théoriques afin d'étudier l'origine de l'incommensurabilité ainsi que les processus de transitions de phases modulées.

Parmi cette famille, le K_2SeO_4 est le composé prototype présentant une phase incommensurable. L'étude des courbes de dispersion $\omega=f(\vec{q})$ dans la phase haute température [1,2] met en évidence un mode mou de vecteur d'onde $\vec{q}_\delta = (1/3 - \delta)\vec{c}^*$ dont la condensation à $T=129,5K$ génère une phase incommensurable. De ce fait, la transition N-INC présente un très fort caractère displacif. En opposition à ce processus, aucun amollissement de phonon n'a été observé dans les composés A_2ZnX_4 (Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 , K_2ZnCl_4), ce qui semble indiquer un caractère ordre-désordre prépondérant pour la transition de phase à T_1 . Cette caractéristique est inhérente au désordre orientationnel des tétraèdres BX_4 dans la phase normale (décrit ultérieurement).

Le désordre est plus ou moins important suivant les composés, ce qui influe sur la prépondérance du caractère ordre-désordre devant le caractère displacif de la transition à T_1 , mais aussi sur les températures de transitions de phase de ces composés. Il semble raisonnable de considérer que le fort degré de désordre est responsable de l'existence d'une transition de phase supplémentaire à la séquence N-INC-C vers la phase basse température dans RZC et KZC, contrairement à K_2SeO_4 .

K_2SeO_4	température de transition	93K		129,5K	745K
	phase, orientations des tétraèdres	C ferroélectrique 3 orientations distinctes	INC continuum d'orientations	N paraélectrique 1 orientation moyenne	désordonnée haute température
	maille groupe spatial	orthorhombique $P2_1cn$	$Pm\bar{c}n: ss\bar{1}$	orthorhombique $Pm\bar{c}n$	hexagonale
	vecteur d'onde de modulation	$\bar{q}_\delta = \frac{\bar{c}^*}{3}$	$\bar{q}_\delta = \frac{1}{3}(1-\delta)\bar{c}^*$	0	0
Cs_2ZnCl_4	température de transition	pas de transition de phase			
	phase, orientations des tétraèdres	N paraélectrique 1 orientation moyenne			
	maille groupe spatial	orthorhombique $Pm\bar{c}n$			
	vecteur d'onde de modulation	0			
Rb_2ZnCl_4	température de transition	75K		192K	302K
	phase, orientations des tétraèdres	C ferroélectrique 1 orientation stable	C ferroélectrique 3 orientations distinctes	INC continuum d'orientations	N paraélectrique 1 orientation moyenne
	maille groupe spatial	$C1c1$ monoclinique	orthorhombique $P2_1cn$	$Pm\bar{c}n: ss\bar{1}$	orthorhombique $Pm\bar{c}n$
	vecteur d'onde de modulation	$\bar{q}_\delta = \frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$	$\bar{q}_\delta = \frac{\bar{c}^*}{3}$	$\bar{q}_\delta = \frac{1}{3}(1-\delta)\bar{c}^*$	0
K_2ZnCl_4	température de transition	144K		403K	553K
	phase, orientations des tétraèdres	C ferroélectrique 1 orientation stable	C ferroélectrique 3 orientations distinctes	INC continuum d'orientations	N paraélectrique 1 orientation moyenne
	maille groupe spatial	$C1c1$ monoclinique	orthorhombique $P2_1cn$	$Pm\bar{c}n: ss\bar{1}$	orthorhombique $Pm\bar{c}n$
	vecteur d'onde de modulation	$\bar{q}_\delta = \frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$	$\bar{q}_\delta = \frac{\bar{c}^*}{3}$	$\bar{q}_\delta = \frac{1}{3}(1-\delta)\bar{c}^*$	0

Table 1: diagramme de transitions de phase.

II) Structure de la phase normale

1°) Description et origine du désordre dans la phase normale

La phase haute température prototype est la phase hexagonale de K_2SeO_4 , la phase normale orthorhombique est généralement considérée comme une phase pseudo-hexagonale résultant d'une distorsion de la phase hexagonale, due à des déplacements atomiques très faibles.

Le groupe spatial de la phase N est $Pm\bar{c}n$ et c est l'axe pseudo-hexagonal. Les tétraèdres BX_4 se comportent en bloc rigide et sont animés de larges librations autour de cet axe, entre deux orientations symétriques par rapport à une orientation moyenne. Cette orientation moyenne correspond à la position de l'atome Cl(1) sur le plan miroir m_x du groupe spatial $Pm\bar{c}n$. Itoh [3] a montré que les deux orientations d'équilibre dans RZC étaient symétriques par rapport à ce plan de symétrie (figure I.1) et correspondent à deux positions de l'atome Cl(1) symétriques par rapport à ce plan et en dehors du plan.

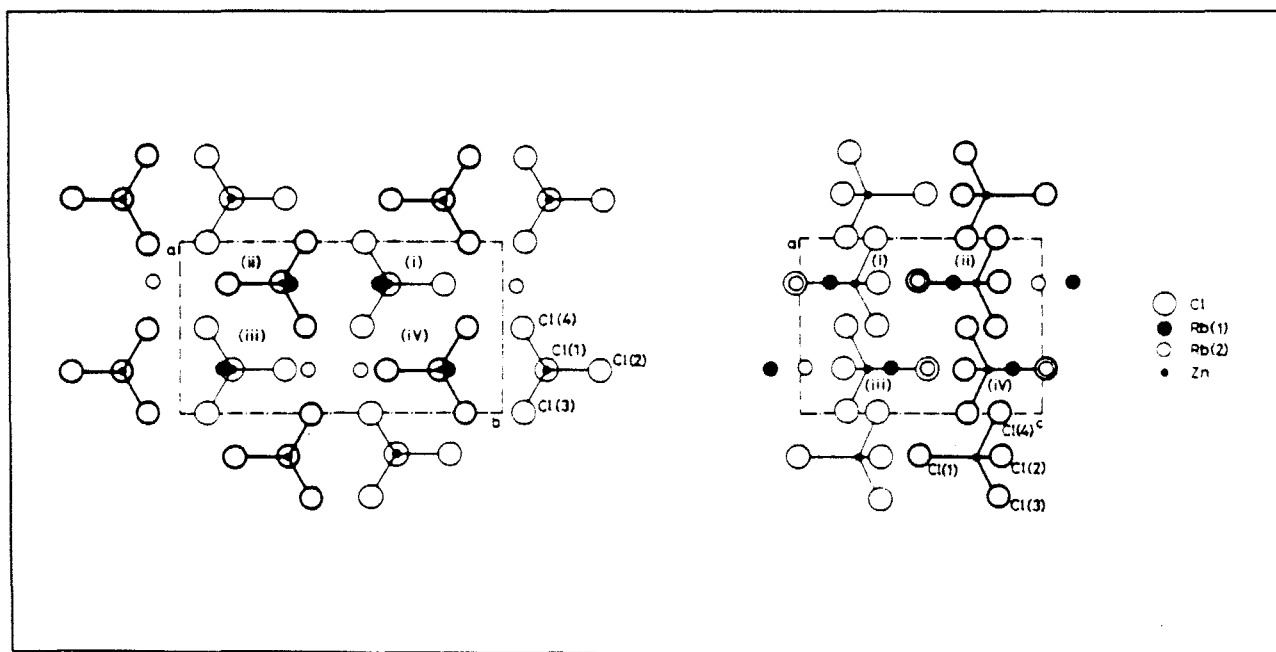


Figure I.1: structure moyenne de Rb_2ZnCl_4 dans la phase normale.

De récentes expériences de diffusion Raman menées au laboratoire [4,5] ont confirmé l'existence de ce désordre via le dénombrement des modes de vibration d'étirement des liaisons Zn-Cl. Des études similaires réalisées par Massa et al [6] et Katnakant et al [7] sur K_2SeO_4 ont révélé le même type de désordre orientationnel des tétraèdres SeO_4 , ce qui montre que la transition N-INC dans ce composé n'a pas un caractère purement displacif. Il semble logique de supposer que les composés appartenant au premier groupe de la famille A_2BX_4 présentent le même type de désordre orientationnel des tétraèdres BX_4 .

Ainsi, Etxebarria et al [8] ont pu montrer à partir d'un modèle microscopique simple que le rapport entre la taille du cation A et le volume occupé par l'anion BX_4 était le paramètre déterminant à l'origine du désordre orientationnel. Si on considère que les cations A sont arrangés en réseau hexagonal compact, les interstices entre ces ions sont d'autant plus importants que la taille des ions est grande. Ces interstices sont moins volumineux que les anions BX_4 , obligeant ces derniers à écarter les cations A pour pouvoir s'insérer dans leur réseau. Le blocage orientationnel des tétraèdres sera donc d'autant plus important que le rapport η entre le rayon du tétraèdre $r_T (=r_X+r_B)$ et le rayon du cation r_A est grand (table 2) [4].

COMPOSE	$\eta = \frac{r_T}{r_A}$
K_2SeO_4	1,09
Cs_2ZnCl_4	1,33
Rb_2ZnCl_4	1,45
K_2ZnCl_4	1,59

Table 2: paramètre η du K_2SeO_4 , du Cs_2ZnCl_4 du Rb_2ZnCl_4 et du K_2ZnCl_4 .

Pour un type d'anion donné (ZnCl_4), changer la nature du cation permet de faire varier l'amplitude du désordre orientationnel. Quand le rayon ionique de A augmente, le désordre diminue. Ainsi le choix des composés K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 et Cs_2ZnCl_4 permet d'étudier l'influence du paramètre désordre sur la séquence de transitions de phase de ces composés. Une taille plus forte du cation stabilise la phase paraélectrique et abaisse donc T_I (tables 1 et 2) ce qui corrobore l'hypothèse d'un désordre moins important dans ce cas. L'étude de la dynamique des tétraèdres via des expériences de résonance quadrupolaire de l'isotope ^{35}Cl [9] a confirmé l'influence de la taille du cation sur la stabilité de la phase N et a permis d'établir une relation entre la taille du cation et les caractéristiques des mouvements des tétraèdres ZnCl_4 , ainsi que sur les conséquences engendrées au niveau de la séquence de transitions de phase.

La description du désordre dans K_2SeO_4 [10], Rb_2ZnCl_4 [11] et K_2ZnCl_4 [12] a été également obtenue à partir de calculs de simulation de dynamiques de réseau. La séquence de transitions de phase a été interprétée à partir d'une structure à double puits de la surface d'énergie potentielle. Le niveau de désordre dans les différents composés est restitué par la hauteur du puits, très faible pour K_2SeO_4 et très important pour K_2ZnCl_4 , en accord avec le paramètre $\eta = r_T/r_A$ (table 2). Pour Lu et al [10,11,12], le système évolue préférentiellement vers la configuration de plus haute entropie, c'est à dire vers la phase INC puis C qui est énergétiquement équivalente à la phase basse température stable monoclinique. Par abaissement de température, l'accès à la phase stable est frustré par la barrière de potentiel. De ce fait dans K_2SeO_4 la phase stable n'est jamais atteinte. Par contre dans RZC et KZC, les calculs des courbes de dispersion ont mis en évidence une instabilité en $\left(\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2} \right)$ qui permet à ces composés d'atteindre l'état stable.

2°) Modèle de potentiel local à une dimension

Le caractère displacif ou ordre-désordre de la transition de phase N-INC peut être déterminé grâce à un modèle de potentiel local. En considérant le cristal comme une chaîne linéaire d'atomes, le $i^{\text{ème}}$ atome de cette chaîne oscille autour de sa position moyenne dans un potentiel à double puits de la forme $V(U_i) = \frac{E_0}{a^4} (U_i^2 - a^2)^2$ (figure I.2). E_0 est la hauteur de la barrière de potentiel, U_i est le déplacement du $i^{\text{ème}}$ atome par rapport à sa position moyenne, les minima du potentiel à double puits sont situés en $\pm a$.

Dans le cas où les interactions harmoniques entre $j^{\text{ème}}$ voisins sont prises en compte, l'énergie potentielle totale Φ du système est obtenue en ajoutant un terme d'interaction de constante de force C_j qui lie deux atomes $j^{\text{ème}}$ voisins [13]:

$$\Phi = \sum_i V(U_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j C_j (U_{i+j} - U_i)^2$$

En faisant l'hypothèse d'une mise en ordre complète et homogène, c'est à dire $U_i^2 = U_{i+j}^2 = \langle U^2 \rangle$, on peut développer Φ de la manière suivante:

$$\Phi = \sum_i V(U_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j C_j [4\langle U^2 \rangle - 2U_i U_{i+j} - 2U_i U_{i-j}]$$

$$\Phi = \sum_i V(U_i) + 2 \sum_i \sum_j C_j \langle U^2 \rangle - \sum_i \sum_j C_j U_i U_{i+j}$$

$$\Phi = \sum_i \tilde{V}(U_i) + \sum_i \sum_j C_j U_i U_{i+j}$$

$\tilde{V}(U_i) = V(U_i) + 2 \sum_j C_j \langle U^2 \rangle$ est un potentiel local effectif relatif à l'atome i .

Cette expression générale de Φ a servi de point de départ à l'élaboration de plusieurs potentiels modèles. Le potentiel utilisé par Aubry [14] ne prend en compte que les interactions entre premiers voisins, tandis que les modèles DIFFOUR (DIscrete Frustrated Φ^4) [15,16,17] développés par Janssen et Tjon prennent en compte les interactions jusqu'aux troisièmes voisins auxquelles on ajoute un terme anharmonique d'ordre quatre avec les premiers voisins pour stabiliser le système.

Il est possible d'aboutir à un système de type Ising en faisant tendre la hauteur de la barrière de potentiel vers l'infini, les positions atomiques ne peuvent prendre que les valeurs $+a$ ou $-a$ comme c'est le cas pour un système d'Ising à orientations de spins. Le modèle ANNNI (Axial Next Nearest Neighbour Ising) [18] prend en compte les interactions jusqu'aux deuxièmes voisins, le modèle EXAFII (EXtended Anti Ferromagnetic Ising Interaction) [19] jusqu'aux troisièmes voisins. Ces modèles permettent de calculer des diagrammes de phase théoriques pour les composés A_2BX_4 .

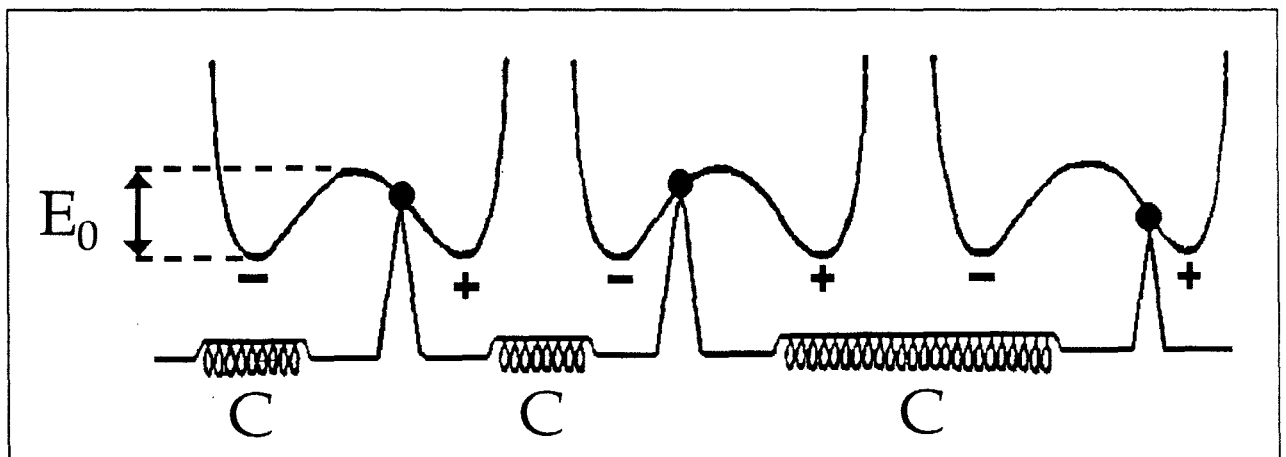


Figure I.2: potentiel à double puits et interactions entre atomes premiers voisins.

Les calculs de probabilité de position des atomes i effectués par Aubry, dans le cas d'un potentiel à une dimension, montrent qu'il existe une température (assimilée grossièrement à une

température de transition entre la phase normale et la phase ferroélectrique en négligeant toute phase incommensurable intermédiaire) limitant deux régimes thermodynamiques qui diffèrent l'un de l'autre par le degré de désordre de la configuration moyenne du système. La valeur du rapport $\frac{Ca^2}{E_0}$ est le paramètre qui indique si la transition est du type displacif ou ordre-désordre.

La température de transition peut être calculée dans deux cas limites:

- l'énergie de couplage élastique Ca^2 est très faible devant la barrière de potentiel E_0 , on obtient une température de transition de phase ordre-désordre $T_{O-D} \cong 0,844Ca^2 / k_B$ au dessus de laquelle les atomes peuvent changer de puits. Les atomes sont répartis dans les deux puits au hasard et de manière équiprobable, la phase est désordonnée.

- la barrière de potentiel est très faible devant l'énergie de couplage élastique, la transition de phase est displacive au-dessus d'une température $T_d \cong 0,4\sqrt{Ca^2E_0} / k_B$. Les atomes ont une probabilité de plus en plus forte d'être dans leur position d'équilibre (déplacement nul par rapport à leur position moyenne), la phase est alors parfaitement ordonnée.

	K_2ZnCl_4	Rb_2ZnCl_4	Cs_2ZnCl_4	K_2SeO_4
E_0 (meV)	347,89	82,86	2,60	26,61
Ca^2 (meV)	57,67	25,25	2,84	16,97
Ca^2/E_0	0,17	0,30	1,09	0,64
T_d	657	204	13	99
T_{O-D}	565	247	28	166

Table 3: rapport Ca^2/E_0 et valeurs des températures théoriques T_d et T_{O-D} [8].

Les grandeurs E_0 et Ca^2 ont été déterminées par Etxebarria et al [8] en ajustant les paramètres de leur modèle aux structures cristallines expérimentales. Les températures $T_{O,D}$ et T_d définies précédemment ont pu être ainsi calculées pour différents composés. Ces différentes grandeurs physiques sont reportées dans la table 3. Quand le rapport $\frac{Ca^2}{E_0}$ diminue, le caractère ordre-désordre de la transition devient plus marqué, parallèlement à cela le paramètre η (donc le blocage des tétraèdres) augmente, entraînant un désordre plus important dans la phase normale. Il est à noter que tous les composés reportés dans cette table, excepté le Cs_2ZnCl_4 , ont un rapport $\frac{Ca^2}{E_0}$ inférieur à un, le caractère ordre-désordre est donc dominant pour la transition. Le désordre de la phase N crée une instabilité à l'origine de l'apparition de la phase INC. Dans le Cs_2ZnCl_4 , la barrière de potentiel est tellement faible que sa phase normale est très peu désordonnée, sa stabilité persiste jusqu'aux basses températures et aucune phase INC ne fait son apparition.

III) Structure des phases incommensurable et commensurable

1°) Description structurale dans le formalisme quadridimensionnel

Pour contourner le problème de perte de périodicité dans l'espace à trois dimensions (R_3), de Wolff, Janner et Janssen [20-24] proposèrent une nouvelle approche des structures modulées en introduisant la notion de superspace où la dimension est supérieure à 3 (3+d dimensions). Il y a autant de dimensions supplémentaires que de vecteurs d'onde de modulation incommensurable \bar{q}_i . Ces vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque, ils sont nécessaires à l'indexation des taches de diffraction. Nous nous limiterons ultérieurement au cas où le superspace est quadridimensionnel (d=1) \bar{q}_i sera noté \bar{q} . Le vecteur diffusion de chaque réflexion s'écrit alors:

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^3 h_i \bar{a}_i^* + m\bar{q}$$

$$\bar{q} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \bar{a}_i^* \text{ au moins un des } \alpha_i \text{ est irrationnel.}$$

Une structure incommensurable displacive correspond à une distorsion de la structure de base. Les positions atomiques dans le réseau quadridimensionnel sont caractérisées par les déplacements modulés par rapport à leur position moyenne dans la structure de base.

La coordonnée de l'atome μ est donnée par:

$$x_i^\mu = \bar{x}_i^\mu + u_i^\mu \quad (i=1,2,3,4)$$

\bar{x}_i^μ : coordonnée moyenne de l'atome μ dans la structure de base

u_i^μ : déplacement de l'atome μ par rapport à sa position moyenne

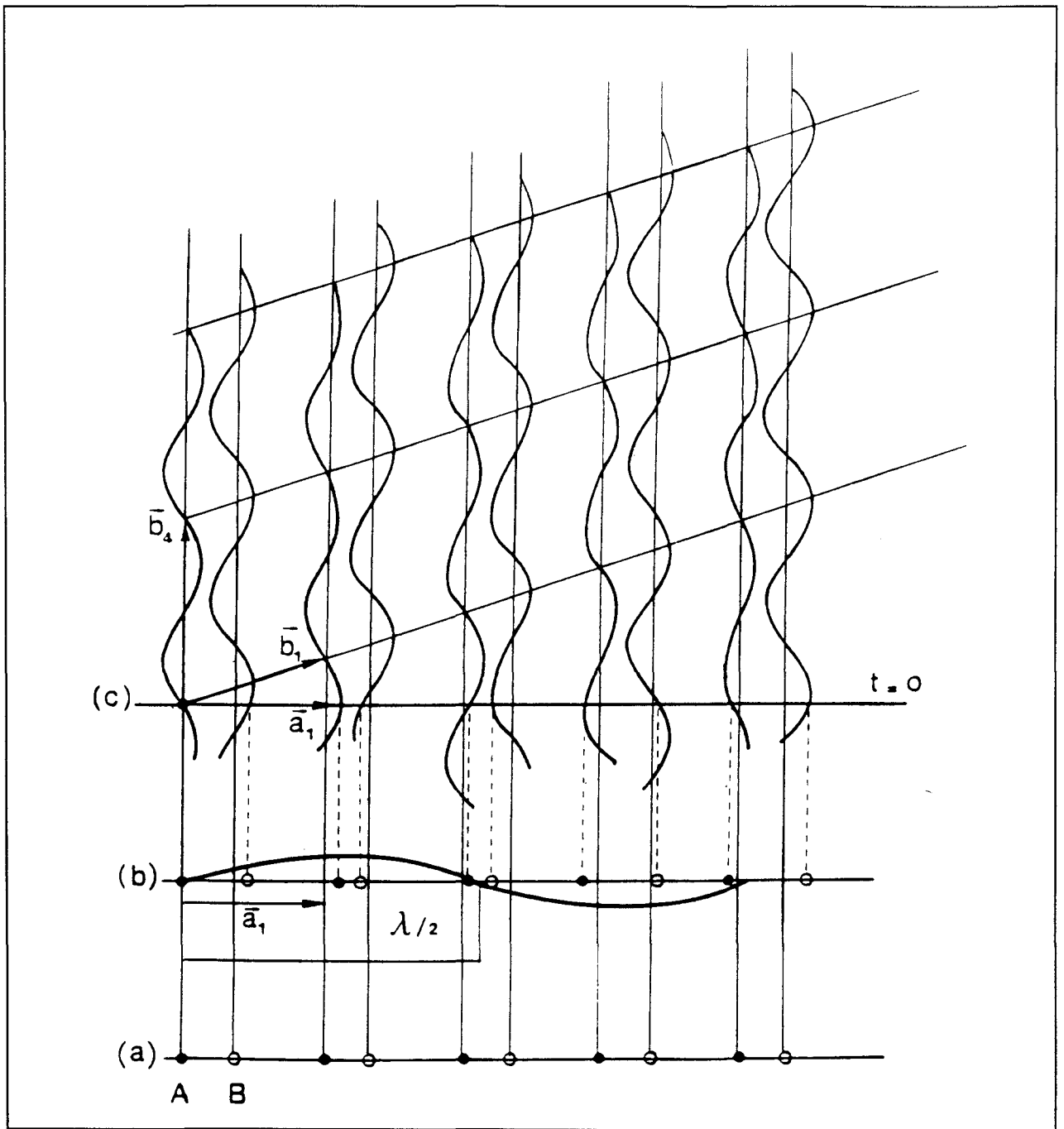


Figure I.3: exemple de cristal à (1+1) dimensions associé à une structure modulée à une dimension [25].

(a) structure moyenne

(b) structure modulée correspondant à la section $t=0$ de la structure (c)

(c) structure du cristal à deux dimensions

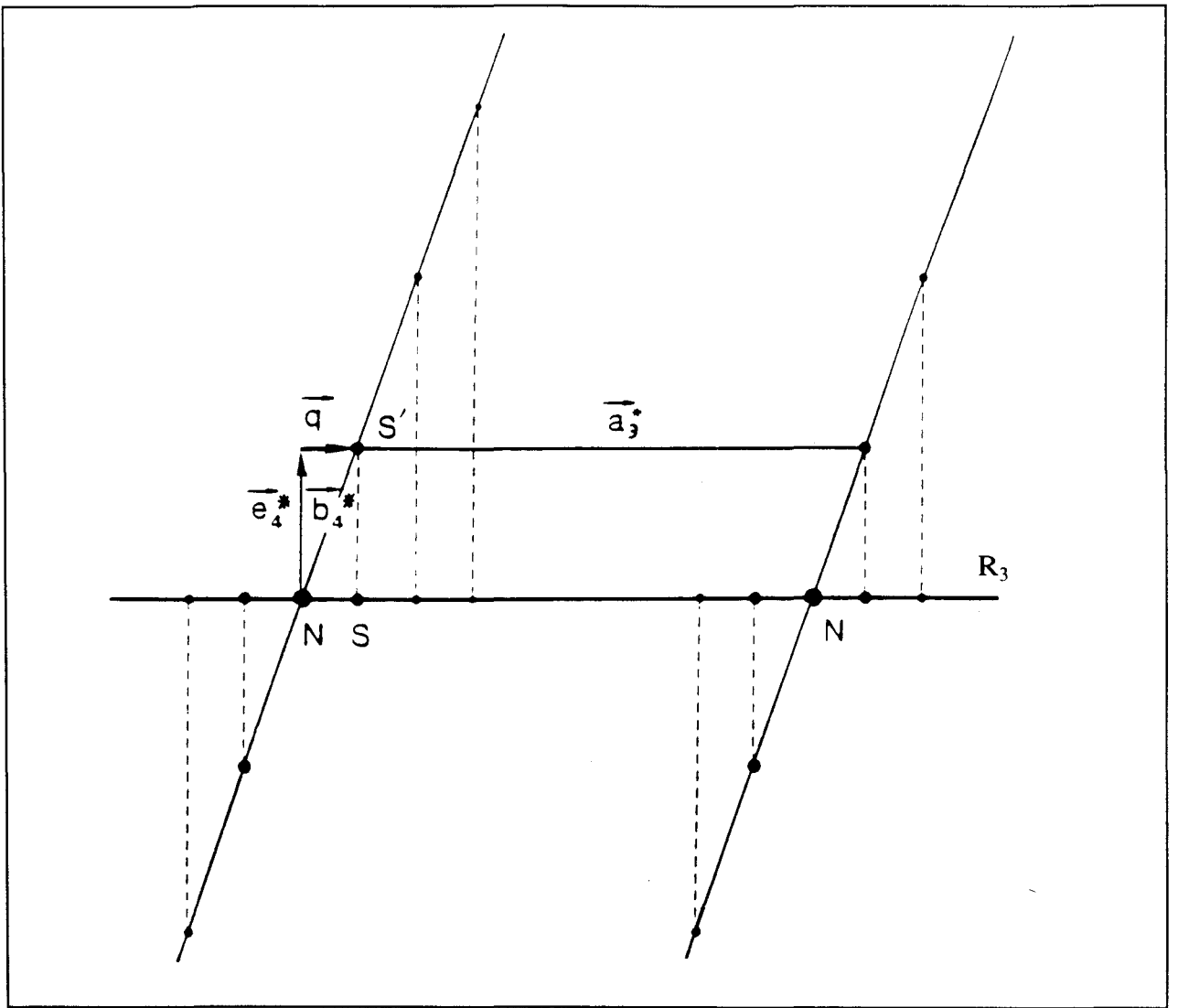


Figure I.4: réflexions principales (N) et satellites (S) dans R_3 vues comme la projection des noeuds d'un réseau à quatre dimensions [26].

Le déplacement de l'atome μ est une fonction périodique de période 1 et de moyenne nulle. Dans ce concept, les atomes sont considérés comme un continuum: des cordes dans le cas le plus général, ou des sinusoides lorsqu'on limite le développement en séries de Fourier du déplacement de chaque atome, ce dernier est appelé fonction de modulation:

$$u_i(\bar{x}_4^\mu) = \sum_{n=1}^1 (a_{in}^\mu \cos(2\pi n \bar{x}_4^\mu) + b_{in}^\mu \sin(2\pi n \bar{x}_4^\mu))$$

\bar{x}_4^μ est la quatrième coordonnée moyenne de l'atome μ définie par la relation

$$\bar{x}_4^\mu = qx^\mu + t = \alpha_1 \bar{x}_1^\mu + \alpha_2 \bar{x}_2^\mu + \alpha_3 \bar{x}_3^\mu + t$$

t : phase arbitraire

Ce formalisme quadridimensionnel est représenté de manière simple dans l'espace direct si on assimile l'espace physique tridimensionnel R_3 à une chaîne linéaire modulée (figure I.3). La dimension supplémentaire est caractérisée par le vecteur \bar{b}_4 , perpendiculaire à l'espace à une dimension de base \bar{a}_1 . On retrouve une périodicité suivant le vecteur \bar{b}_1 défini par rapport à la base \bar{a}_1 . Il est alors possible d'engendrer un supercristal à (1+1) dimensions par report de la maille (\bar{b}_1, \bar{e}_4) .

On ne peut pas trouver de vecteurs réciproques aux vecteurs \bar{a}_1^* , \bar{a}_2^* , \bar{a}_3^* et \bar{q} dans R_3 car \bar{q} n'est pas linéairement indépendant de \bar{a}_1^* , \bar{a}_2^* et \bar{a}_3^* . Il est nécessaire d'associer ces vecteurs à une base $(\bar{b}_1^* = \bar{a}_1^*, \bar{b}_2^* = \bar{a}_2^*, \bar{b}_3^* = \bar{a}_3^*, \bar{b}_4^* = \bar{q} + \bar{e}_4^*)$ du réseau réciproque B^* pour pouvoir calculer les vecteurs de base du réseau direct B (réseau réciproque de B^*). Le diagramme de diffraction observé est la projection orthogonale, sur l'espace physique R_3 , des noeuds du réseau B^* à (3+1) dimensions. Avec un tel réseau, les raies principales N sont confondues avec leur projection, tandis que les raies satellites S sont les projections des noeuds S' de B^* (figure I.4).

2°) Résultats structuraux dans le K_2SeO_4 , le Rb_2ZnCl_4 et le K_2ZnCl_4

Les paramètres de maille de ces trois composés ont été indexés en prenant comme référence le groupe spatial $Pm\bar{c}n$ de la phase normale. Dans la phase incommensurable, les atomes d'oxygène du K_2SeO_4 (figure 5) et les atomes de chlore du Rb_2ZnCl_4 (figure I.6) et du K_2ZnCl_4 (figure I.7) ont des déplacements modulés de grande amplitude suivant la direction \bar{a} par rapport aux autres atomes [27,28,29,30]. Ces déplacements sont beaucoup plus importants dans le K_2ZnCl_4 que dans le Rb_2ZnCl_4 . De plus, les déplacements des atomes de chlore sont plus importants que ceux des atomes d'oxygène. Cette forte amplitude de modulation pour les atomes O et Cl associée à une faible variation des distances interatomiques à l'intérieur des tétraèdres peut être décrite comme une rotation en groupe rigide des tétraèdres SeO_4 et $ZnCl_4$.

Dans le RZC et KZC, la modulation INC est due principalement à des rotations des tétraèdres $ZnCl_4$ autour de l'axe pseudo-hexagonal \bar{c} et aussi à des rotations plus petites autour de la direction \bar{b} (figure I.9). Dans le K_2SeO_4 , les rotations des tétraèdres SeO_4 autour de la direction \bar{b} sont les plus importantes (figure I.8). Dans les trois composés, ces rotations sont associées à une translation des cations A suivant l'axe \bar{a} (figures I.5, I.6 et I.7).

Dans la phase C du KZC, on remarque une amplification notable de la rotation des anions $ZnCl_4$ autour de \bar{c} mais surtout autour de \bar{a} , ce phénomène n'est pas observé dans RZC. L'état commensurable ferroélectrique est réalisé via un décalage de la position moyenne d'un des atomes A (K(1)) par rapport aux autres atomes de la maille. Ce décalage détruit le plan de symétrie m_x orthogonal à l'axe \bar{a} . La synthèse de ces résultats met en évidence un degré de désordre très important dans KZC, moindre dans RZC et K_2SeO_4 , ce qui corrobore les considérations théoriques présentées précédemment [8,10,11,12]. La plus grande amplitude des

groupements BX_4 dans le KZC corrobore l'hypothèse d'un plus grand désordre orientationnel dans ce composé comparé au RZC et au K_2SeO_4 .

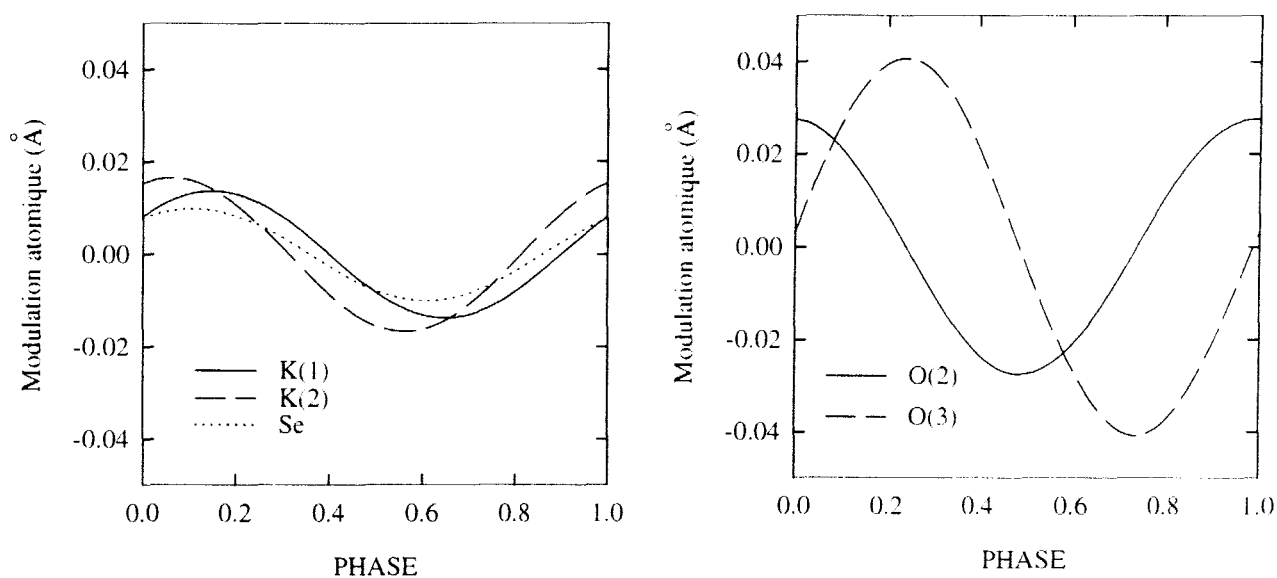


Figure I.5: déplacements atomiques modulés parallèles à \vec{a} dans la phase INC du K_2SeO_4 [27,28].

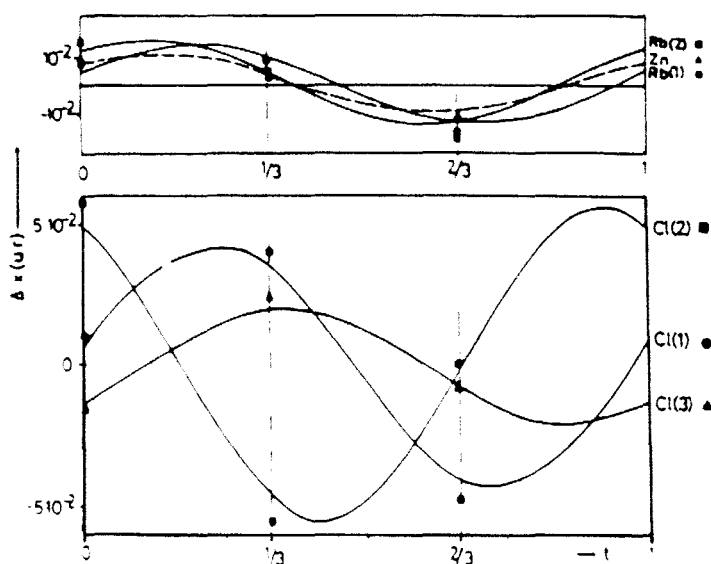


Figure I.6: déplacements atomiques modulés parallèles à \vec{a} dans la phase INC (traits) et dans la phase C (symboles) du Rb_2ZnCl_4 [29].

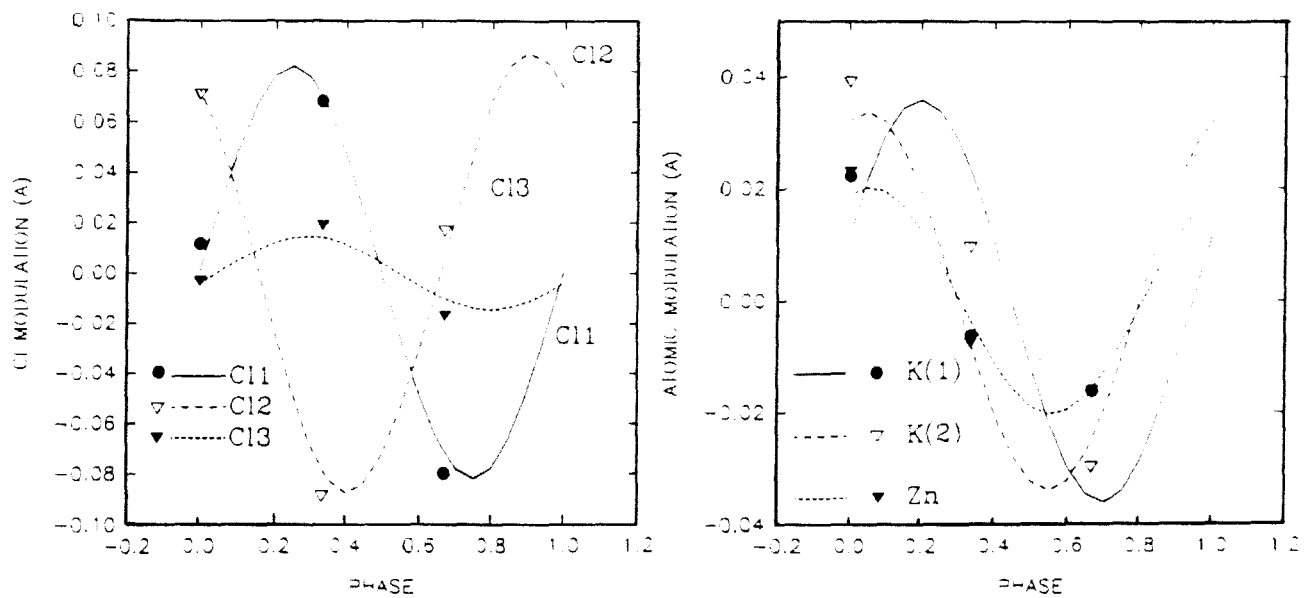


Figure I.7: déplacements atomiques modulés parallèles à \bar{a} dans la phase INC (traits) et dans la phase C (symboles) du K_2ZnCl_4 [30].

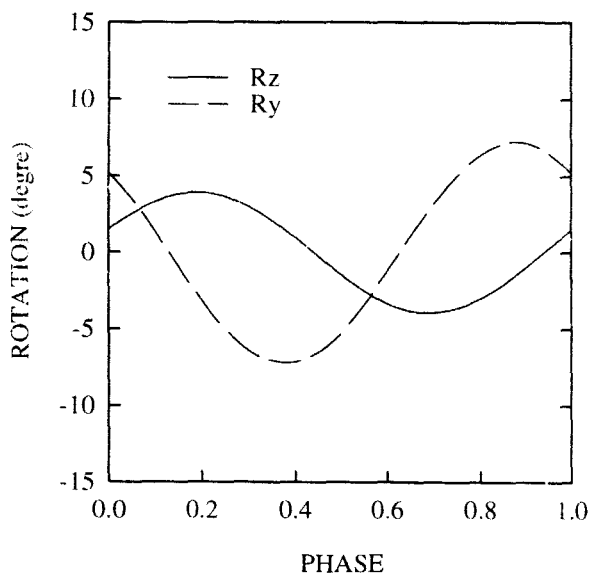


Figure I.8: rotations des tétraèdres dans la phase INC du K_2SeO_4 [27].

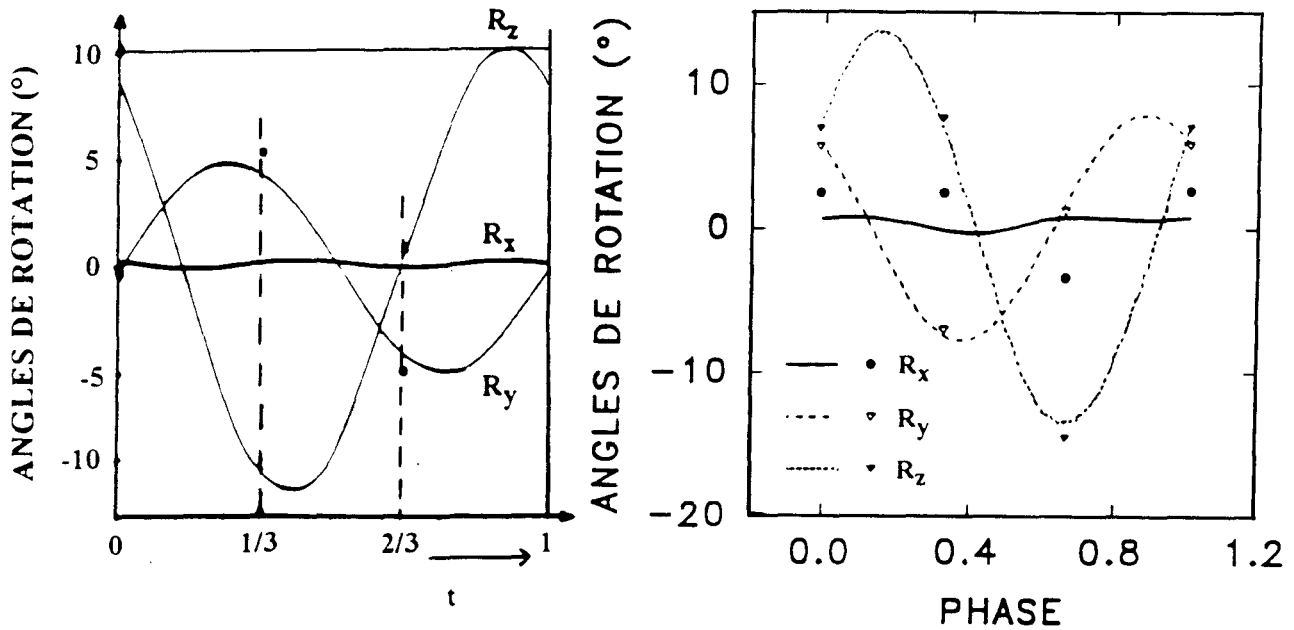


Figure I.9: rotations des tétraèdres dans la phase INC du Rb_2ZnCl_4 [29] et du K_2ZnCl_4 [30].

III) Phase basse température

La phase basse température monoclinique est la phase stable ordonnée correspondant à une des deux orientations entre lesquelles les tétraèdres librent, cette phase est donc dégénérée. Les calculs des courbes de dispersion dans RZC [11] et KZC [12] montrent l'existence d'une

instabilité au point $\bar{q} = \frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$, responsable de la transition de phase vers la phase stable

ordonnée monoclinique. L'absence de cette instabilité dans K_2SeO_4 explique pourquoi l'état stable n'est pas atteint dans ce composé. Les expériences de diffusion cohérente des neutrons sur RZC et KZC [31] ont confirmé l'existence de l'instabilité via l'observation de la branche de

phonon optique en $\bar{q} = \frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$.

Cependant, dans ces mêmes expériences, l'étude du mode mou a révélé deux comportements différents de $\nu^2(T)$ (figure I.10). En effet, dans RZC la fréquence du phonon optique s'annule à la température de transition phase T_0 (transition C $\frac{\bar{c}^*}{3} - C \frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$), ce comportement est typique d'un mode mou. Par contre, dans KZC la fréquence de ce phonon ne s'annule pas mais semble se stabiliser quelques degrés au-dessus de T_0 . Ce phénomène a été interprété en considérant que le comportement de $\nu^2(T)$ dans KZC était corrélé à l'existence d'une phase INC précédemment observée par Gesi [32] entre 144K et 148K à partir d'une expérience de diffraction neutronique. Cependant, d'autres expériences de diffraction des rayons X (source synchrotron) effectuées sur les mêmes échantillons que Gesi n'ont pas confirmé l'existence de cette phase INC [33]. L'étude de cette transition semble très délicate, mais devrait conduire à la compréhension de la séquence de transitions de phases modulées de ce groupe de composés.

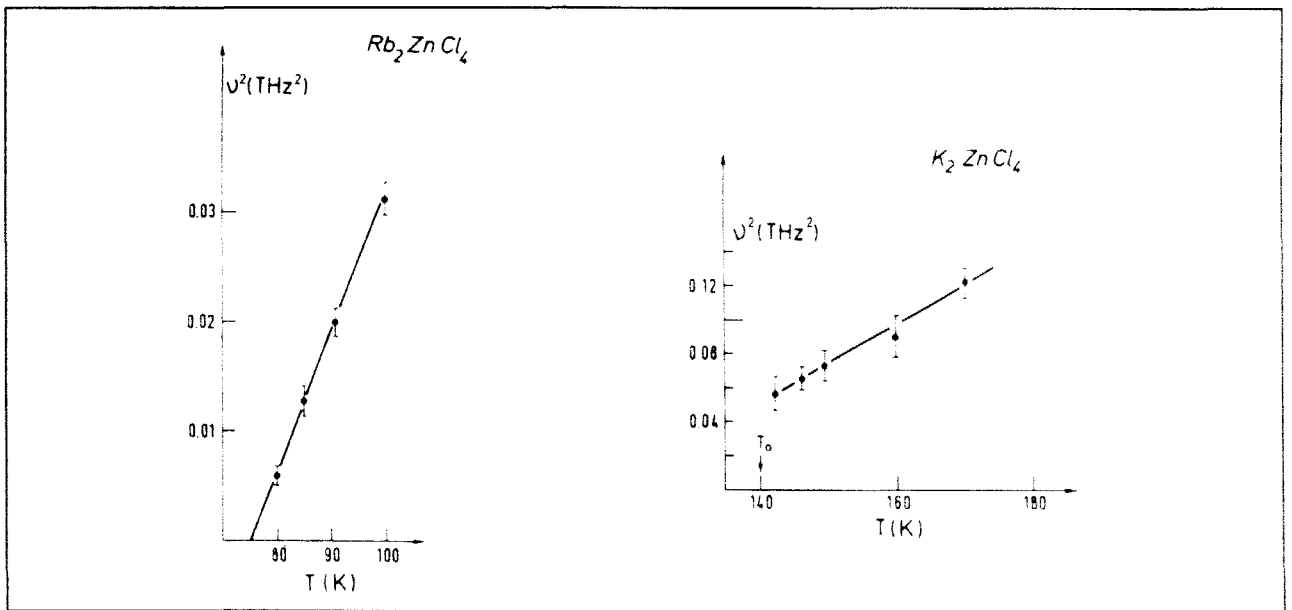


Figure I.10: carré de la fréquence du mode optique mou au point $\bar{q} = \frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ en fonction de la température pour le Rb_2ZnCl_4 et le K_2ZnCl_4 [31].

IV) Nucléation, annihilation et dynamique des murs de domaines au voisinage de la transition d'ancrage

1°) Description du régime soliton

Près de T_I , la modulation peut être représentée dans une bonne approximation par une onde plane de forme sinusoïdale. Quand la température est abaissée, l'amplitude de la modulation augmente et des réflexions satellites d'ordre supérieur à un apparaissent. L'apparition de ces réflexions satellites correspond à la déformation de la modulation qui prend la forme d'une onde en créneaux (figure I.11). Dans ce cas (en régime soliton), les cristaux de KZC et de RZC sont composés de microdomaines de polarisation négative et positive arrangés alternativement. La période de modulation dans ces domaines est commensurable avec celle du réseau de base. Ces domaines sont séparés par des murs de domaines dans lesquels la périodicité de la modulation reste incommensurable avec celle du réseau de base; ces murs de domaines sont appelés discommensuration (DC). La phase de la modulation change de $\pi/3$ en traversant une DC. La phase C a une maille triplée par rapport à la phase N et dégénérée six fois, il y a donc six états énergétiquement équivalents dont la phase de la modulation est égale à $\phi=n\pi/3$ ($n=1, 2 \dots 6$). Les états pairs ont une polarisation opposée à celle des états impairs, il y a six sortes de domaines dans la phase C [34] (figure I.12).

2°) Nucléation et annihilation des DCs autour de T_L

Au voisinage de la transition INC-C, la phase INC est caractérisée par un réseau de DCs, espacés d'une longueur L , qui séparent des régions C. Le paramètre δ est directement lié à la longueur moyenne d'espacement par $6L=c/\delta$ [35]. La transition vers la phase C pourrait être

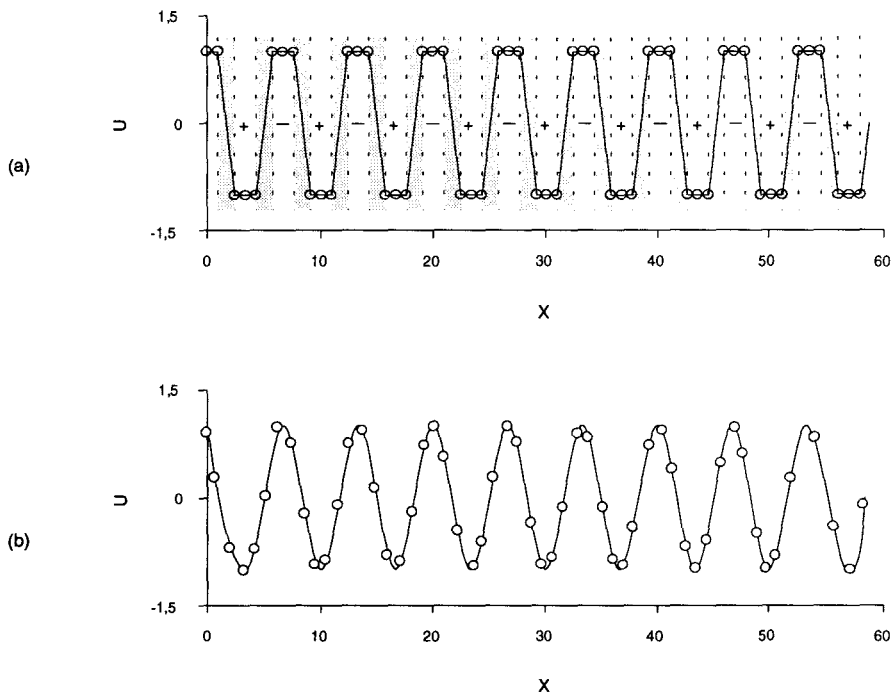


Figure I.11: configurations de base [17]

(a) solution avec les discommensurations (régime soliton); U est le déplacement de la modulation en unités arbitraires.

(b) solution sinusoïdale.

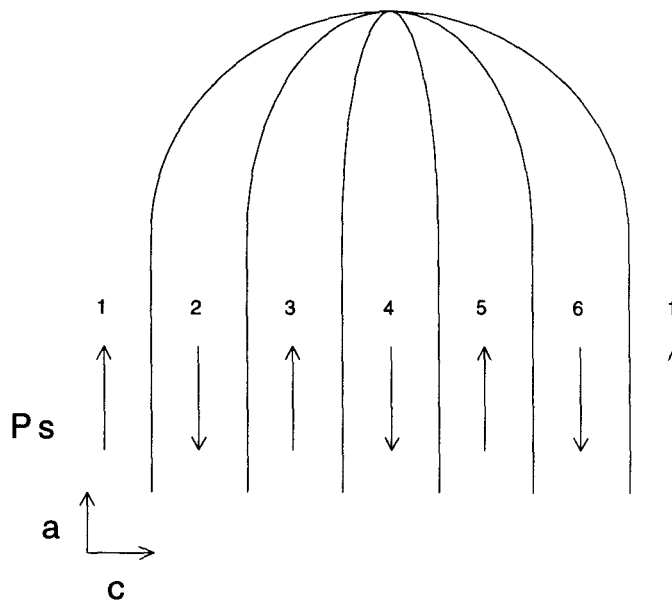


Figure I.12: schéma d'une dislocation de DCs (antistriple) dans le Rb_2ZnCl_4 . P_s représente la polarisation spontanée [39].

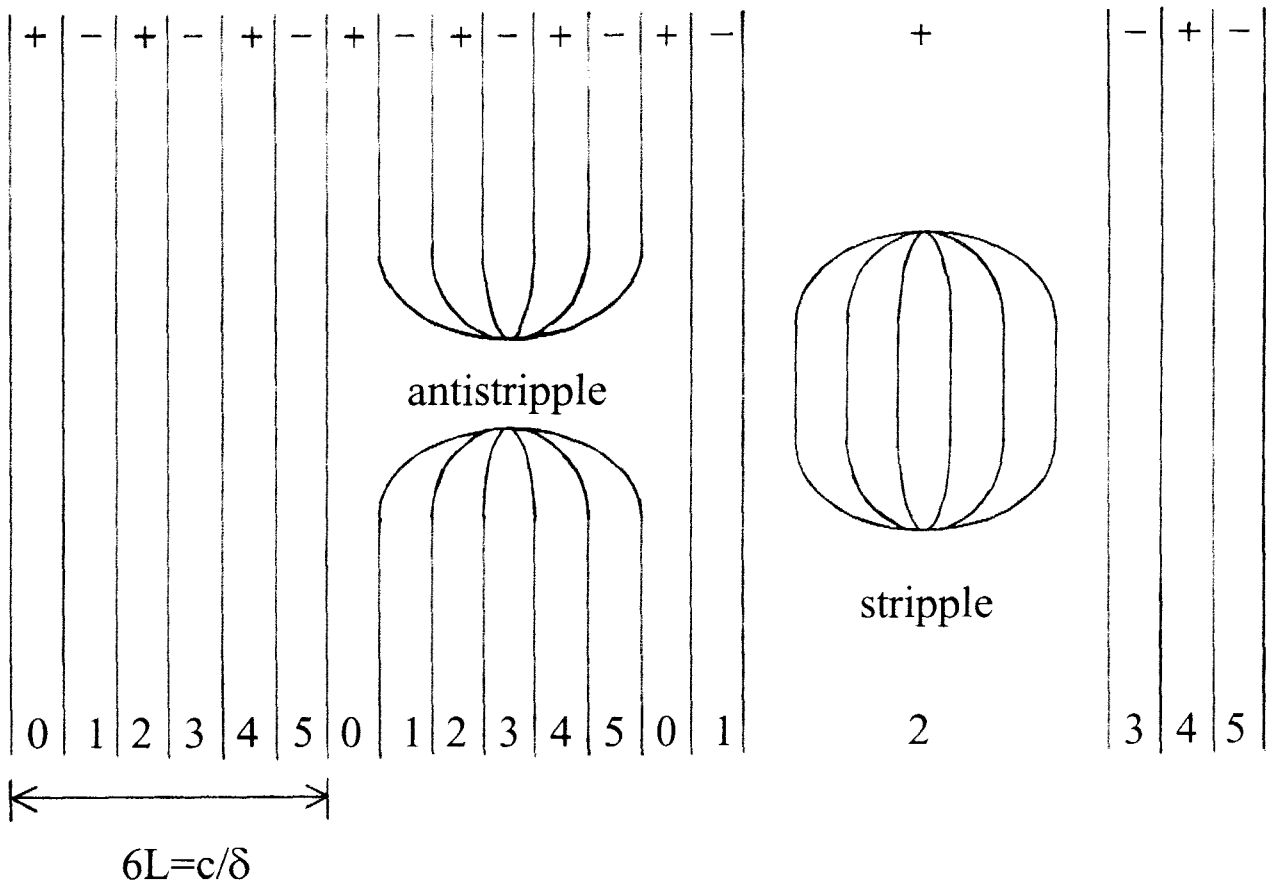


Figure I.13: représentation schématique d'un réseau régulier de discommensurations, de stripples et d'antistripples pour une commensurabilité $n=6$. La polarisation change de sens alternativement d'une région commensurable à l'autre (signes + et -).

décrite par une augmentation indéfinie de L . Cependant, un tel processus nécessiterait un réarrangement des atomes dans tout le volume du cristal. Il a été montré théoriquement [36] que cette transition pouvait être décrite par un mouvement d'ensemble de n DCs ($n=6$ pour un vecteur d'onde commensurable $\bar{q} = \bar{c}*/3$) dans le plan $(\bar{a} \bar{b})$ appelés "antistripples" (figure I.13) dans lesquels les domaines C sont annihilés, et par des mouvements des DCs dans la direction \bar{c} .

Réciproquement, la transition C-INC est décrite par un processus de nucléation-croissance de clusters appelés "stripples" (figure I.13). De telles entités ont été observées par microscopie électronique [34,37-41], un phénomène d'interaction entre elles étant impliqué dans le processus

électronique [34,37-41], un phénomène d'interaction entre elles étant impliqué dans le processus de transition. La nucléation des stripples semble se rapprocher d'un phénomène de nucléation hétérogène dans la mesure où elle se développe généralement au voisinage des DCs ou au contact de défauts.

V) Influence des défauts

Les phases incommensurables sont très sensibles à la présence de défauts liés à la qualité cristalline. Cette sensibilité est une caractéristique générale des composés A_2BX_4 et provient essentiellement de la facilité avec laquelle le système peut adapter la phase de la modulation incommensurable à un défaut. Généralement, il résulte une perte de l'ordre à longue portée dans le cristal et une perturbation de l'évolution du vecteur d'onde incommensurable \vec{q}_δ via des effets d'ancrage. Dans le cas où la concentration en défauts n'est pas trop importante, on considère que le réseau de discommensurations est soumis à des puits de potentiel aléatoires dus aux défauts (figure I.14). Pour une hauteur suffisante des puits, les DCs ne sont plus réparties régulièrement [42]. La variation locale de la distance entre DCs qui en résulte correspond à un continuum de valeurs de q autour de \vec{q}_δ qui se manifeste en diffraction par un élargissement mais aussi par une délocalisation des raies satellites. L'existence de tels puits de potentiel a également pour conséquence d'engendrer un état qui ne correspond pas au minimum d'énergie libre du réseau de DCs parfaitement réparties, et de ce fait entraîne la nucléation d'un nouvel état INC plus proche de la configuration d'équilibre du système. De plus, ce modèle permet de restituer schématiquement l'existence d'états métastables au voisinage de T_L en considérant que les forces d'ancrage des DCs aux défauts peuvent devenir prépondérantes, de manière aléatoire, devant les forces élastiques dans la mesure où la distance intersoliton augmente très fortement au voisinage

de transitions de phases modulées, celles-ci dépendent à la fois de la densité en défauts et des caractéristiques de la modulation (amplitude et stabilité de la phase modulée) dans laquelle s'effectue la croissance cristalline du composé étudié.

Dans les composés du premier groupe, seuls les défauts de cristallisation et les défauts extrinsèques liés à un dopage ($(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$ avec $0,1 < x < 0,9$ [43]) ont une influence sur la succession des phases modulées, contrairement aux composés du second groupe qui sont eux très sensibles à l'irradiation des rayons X.

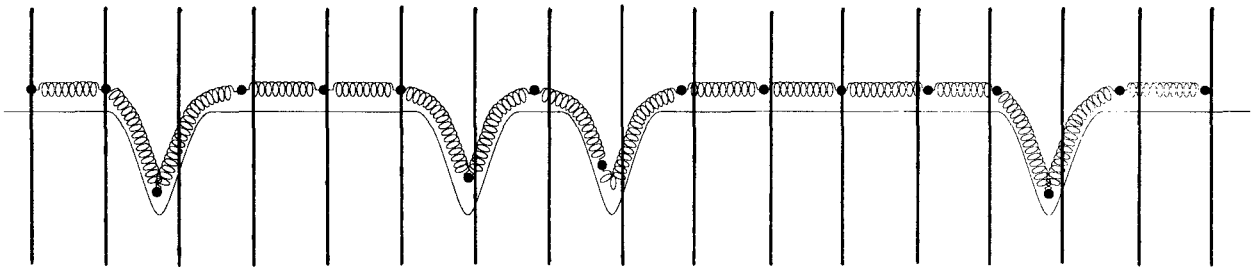


Figure I.14: réseau de DCs soumis à des puits de potentiel aléatoires dus aux défaut. Les traits verticaux représentent une distribution régulière de DCs, les cercles pleins une distribution irrégulière. Les ressorts symbolisent les interactions entre DCs [42].

Bibliographie du chapitre 1

- [1] M. Iizumi, J.D. Axe, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **15** (1977), 4392.
- [2] M. Iizumi, K. Gesi, *Solid State Comm.* **22** (1977), 37.
- [3] K. Itoh, A. Hinasada, H. Matsunaga, E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983), 664.
- [4] I. Noiret, Thèse de Doctorat Lille I (1994).
- [5] I. Noiret, Y. Guinet, A. Hedoux, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 13206.
- [6] N.E. Massa, F.G. Ullman, J.R. Hardy, *Phys. Rev. B* **27** (1983), 1523.
- [7] V. Katnakant, J.R. Hardy, F.G. Ullman, *Ferroelectrics* **22** (1988), 185.
- [8] I. Etxebarria, J.M. Perez-Mato, G. Madariaga, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 2764.
- [9] F. Millia, R. Kind, J. Slak, *Phys. Rev. B* **27** (1983), 6662.
- [10] H.M. Lu, J.R. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1990), 661.
- [11] H.M. Lu, J.R. Hardy, *Phys. Rev. B* **45** (1992), 7609.
- [12] H.M. Lu, J.R. Hardy, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 8582.
- [13] A.D. Bruce, *Advances in Physics* **29** (1980), 11.
- [14] S. Aubry: Thèse d'état Paris VI (1975).
- [15] T. Janssen, J.A. Tjon, *Phys. Rev. B* **24** (1981), 2245.
- [16] T. Janssen, J.A. Tjon, *Phys. Rev. B* **25** (1982), 3767.
- [17] T. Janssen, A. Janner, *Advances in Physics* **36** (1987), 519.
- [18] R.J. Elliot, *Phys. Rev.* **124** (1961), 346.
- [19] Y. Yamada, N. Hamaya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983), 3466.
- [20] A. Janner, T. Janssen, *Physica A* **99** (1979), 47.
- [21] A. Janner, T. Janssen, *Acta Cryst. A* **36** (1980), 399.
- [22] P.M. De Wolff, T. Janssen, A. Janner, *Acta Cryst. A* **37** (1981), 625.

- [23] P.M. De Wolff, *Acta Cryst. A* **33** (1977), 493.
- [24] A. Janner, T. Janssen, P.M. De Wolff, *Acta Cryst. A* **39** (1983), 658.
- [25] T. Janssen, *Condens. Matter News* **1** (1992), 7.
- [26] P.M. De Wolff, *Acta Cryst. A* **30** (1974), 777.
- [27] N. Yamada, Y. Ono, T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984), 2565.
- [28] N. Yamada, T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984), 2555.
- [29] A. Hedoux, D. Grebille, J. Jaud, G. Godefroy, *Acta Cryst. B* **45** (1989), 370
- [30] M. Quilichini, P. Bernede, J. Lefebvre, P. Schweiss, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990), 4543.
- [31] M. Quilichini, V. Dvorak, P. Boutrouille, *J. Phys. France* **1** (1991), 1321.
- [32] K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990), 416.
- [33] K. Hasebe, T. Asahi, H. Kasano, H. Mashiyama, S. Kishimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 3340.
- [34] H. Sakata, K. Hamano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992), 3786.
- [35] K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema, S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** (1980), 2278.
- [36] W. L. Mc Millan, *Phys. Rev. B* **14** (1976), 1496.
- [37] K. Tsuda, N. Yamamoto, K. Yagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988), 2057.
- [38] X. Pan, H.G. Unruh, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990), 323.
- [39] K. Tsuda, N. Yamamoto, K. Yagi, *Acta Cryst. A* **44** (1988), 864.
- [40] H. Sakata, K. Hamano, X. Pan, H.G. Unruh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990), 1079.
- [41] H. Betsgen, *Solid State Comm.* **58** (1986), 197.
- [42] P. Saint-Grégoire, Thèse d'état Université de Montpellier.
- [43] H. Mashiyama, S. Tanisaki, K. Hamano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982), 2538.

CHAPITRE 2

Dispositifs expérimentaux

I) Croissance des monocristaux de K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4

Les échantillons de KZC analysés ont deux provenances différentes. Le premier type d'échantillon nous a été fourni par M. Quilichini du Laboratoire Léon Brillouin de Saclay, il a été obtenu par évaporation lente d'une solution saturée ($KCl+ZnCl_2$) à température ambiante (**échantillon de type 1**).

Les autres échantillons proviennent d'un monocristal fabriqué au sein de notre laboratoire de cristallogénèse (**échantillons de type 2**). La croissance de ce monocristal a été réalisée grâce à la méthode de croissance en solution. Une solution saturée de K_2ZnCl_4 (60% de poudre $KCl+ZnCl_2$ et 40% d'eau) est introduite dans un cristalliseur à une température de $30^\circ C$, puis un germe de K_2ZnCl_4 est placé dans cette solution. La température est ensuite abaissée lentement (0,7 degré par semaine) de manière à faire varier la solubilité de K_2ZnCl_4 et à contrôler ainsi l'évaporation de manière drastique. On s'attend donc à ce que les échantillons de type 2 aient une meilleure qualité cristalline que les échantillons de type 1. Le monocristal obtenu est parfaitement transparent et de forme hexagonale (figure II.1), son poids est de 2,88g.

Les expériences reportées dans le cadre de cette thèse sur RZC ont été réalisées sur des échantillons taillés dans un monocristal obtenu à partir d'une solution saturée de Rb_2ZnCl_4 est constituée de 40% de poudre ($RbCl+ZnCl_2$) et de 60% d'eau. La température du cristalliseur dans lequel elle est introduite est de $31^\circ C$, l'abaissement de la température se fait à la vitesse de 0,2 degré par semaine. On obtient un monocristal qui se présente sous la forme d'une plaquette carrée (figure II.2) d'un poids de 1,55g.

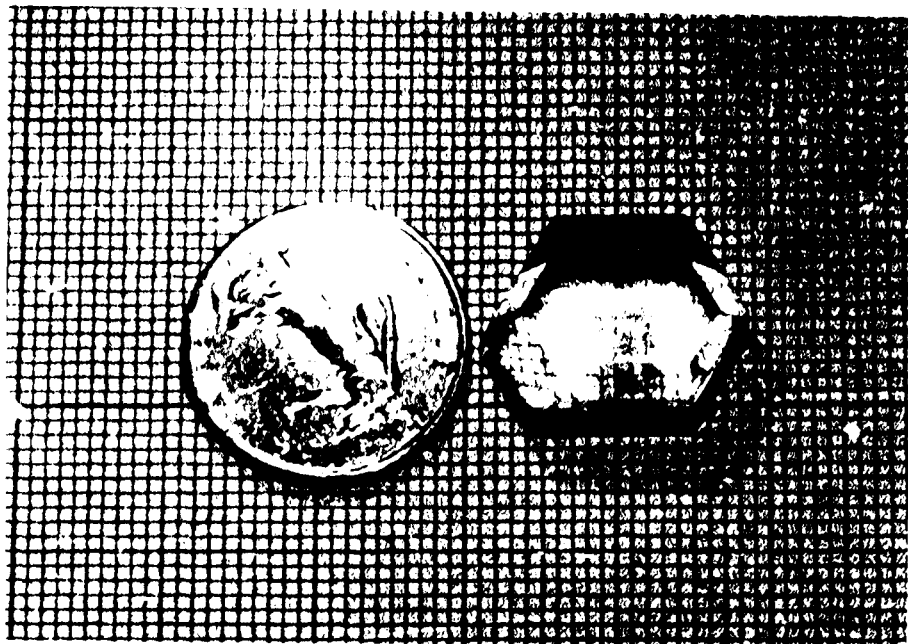


Figure II.1: cristal de K_2ZnCl_4 .

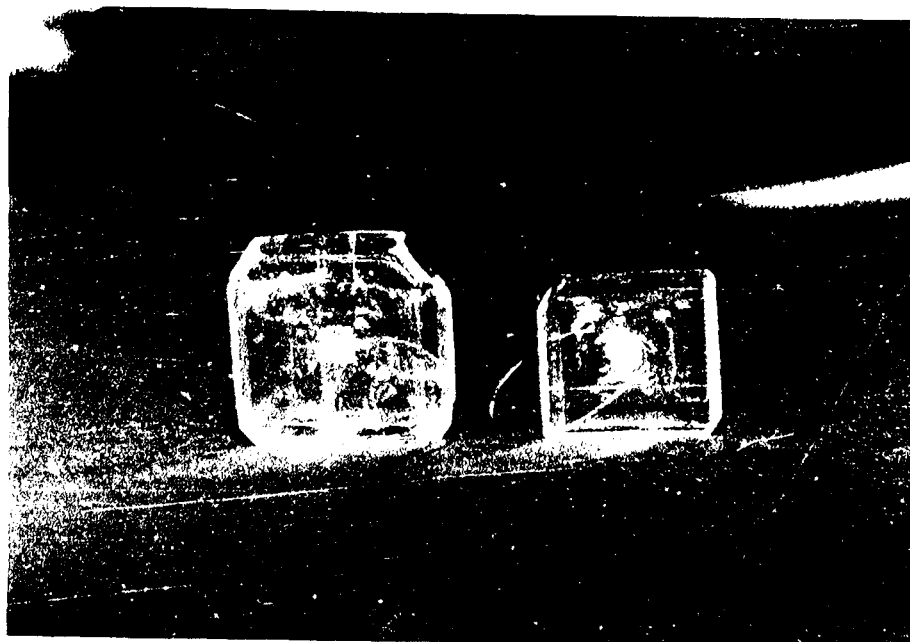


Figure II.2: cristal de Rb_2ZnCl_4 .

II) Diffractométrie X

1°) Diffractomètre automatique quatre cercles

a) Description

Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre automatique quatre cercles construit au laboratoire par M. More et G. Odou, implanté sur un générateur de rayons X Philips. Le rayonnement X est délivré par un tube à rayons X utilisant une anticathode au molybdène, celle-ci est alimentée par un générateur de haute tension dont la puissance a été fixée à 1500W (50kW et 30mA). Un monochromateur plan en graphite permet de sélectionner la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde moyenne $\lambda=0,7107\text{\AA}$. Un collimateur permet de limiter la divergence et le diamètre du faisceau incident.

Un goniomètre 4 cercles Huber est implanté sur cette source de rayons X. Celui-ci permet de placer une famille de plans réticulaires (h,k,l) espacés de d_{hkl} (distance interréticulaire) en position de réflexion sélective d'angle θ . Une réflexion sélective quelconque obéit à la loi de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$. La position des cercles est repérée par les angles d'Euler ω , χ , ϕ et 2θ (pour le détecteur).

Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical et dont la position est repérée par l'angle 2θ (figure II.3). Un jeu de fentes verticales et horizontales placées devant le détecteur limitent l'ouverture angulaire afin d'éliminer le maximum de diffusion parasite.

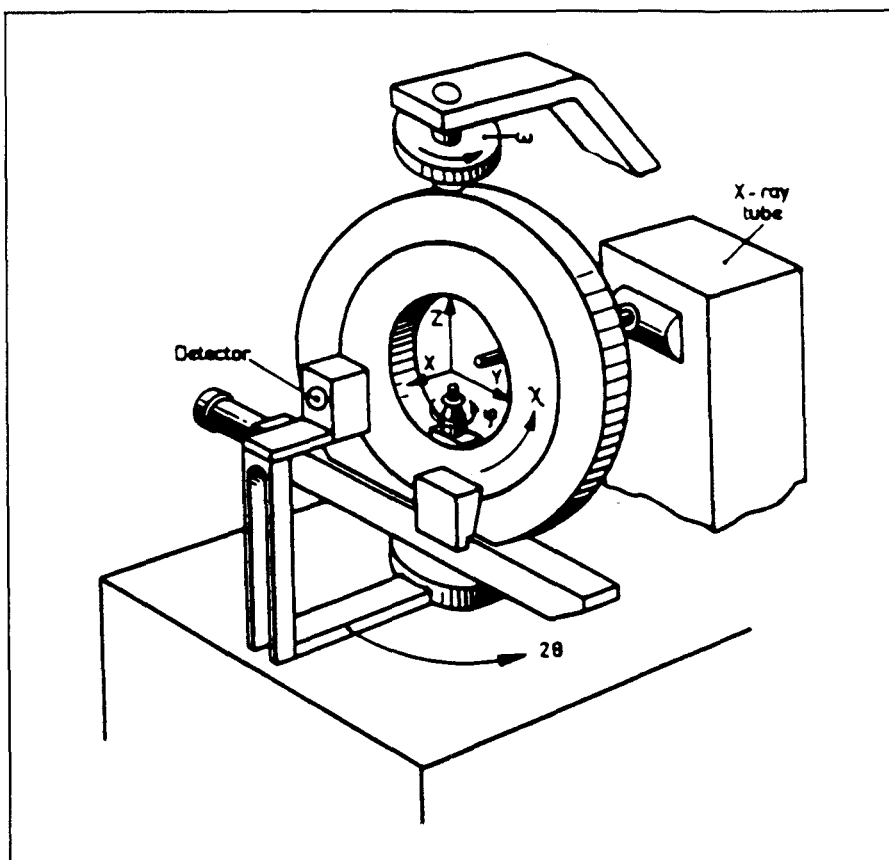


Figure II.3: schéma du diffractomètre automatique 4 cercles.

Un avantage de ce dispositif expérimental, par rapport aux diffractomètres 4 cercles classiques, réside dans son logiciel de pilotage (M. More) parfaitement adapté à l'étude des phases modulées. Celui-ci permet la recherche et le balayage automatique des raies satellites ou de surstructure. La méthode de balayage peut être choisie parmi les suivantes:

- balayage en ω ou en $\omega - 2\theta$, avec acquisition en continu ou pas à pas pour les raies de faible intensité telles que les raies satellites.
- balayage en Q en tout point du réseau réciproque et suivant une direction quelconque.

Lors de nos expériences, cette dernière méthode a été systématiquement utilisée, afin de balayer les raies suivant des directions cristallographiques précises.

b) Résolution expérimentale

Dans les expériences effectuées à basse température sur le diffractomètre quatre cercles (voir le chapitre 4) il a été nécessaire de corriger le profil brut des raies de surstructure $\left(\frac{\vec{a}^* + \vec{b}^*}{2}\right)$ par la méthode de Rachinger pour trouver la forme de la raie qui serait produite par la radiation simple $K\alpha_1$ du faisceau incident. Le principe de cette méthode est de considérer que la composante $K\alpha_1$ a une intensité deux fois supérieure à la composante $K\alpha_2$, le décalage angulaire entre les deux raies étant de $\Delta(2\theta) = 2\text{tg}\theta \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ [1]. Afin d'évaluer l'élargissement intrinsèque en fonction de Q des raies de surstructure de la phase basse température, la résolution expérimentale a été assimilée à la largeur des raies du cristal de référence CaF_2 dans la zone angulaire étudiée (figure II.4). Ainsi, l'élargissement intrinsèque d'une raie de l'échantillon étudié est obtenu à partir de la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) $\Delta^m Q$ mesurée et déconvoluée de la composante $K\alpha_2$, puis corrigée par la résolution expérimentale $\Delta^R Q$ suivant la relation:

$$\Delta Q = \left[(\Delta^m Q)^2 - (\Delta^R Q)^2 \right]^{1/2} \quad [1]$$

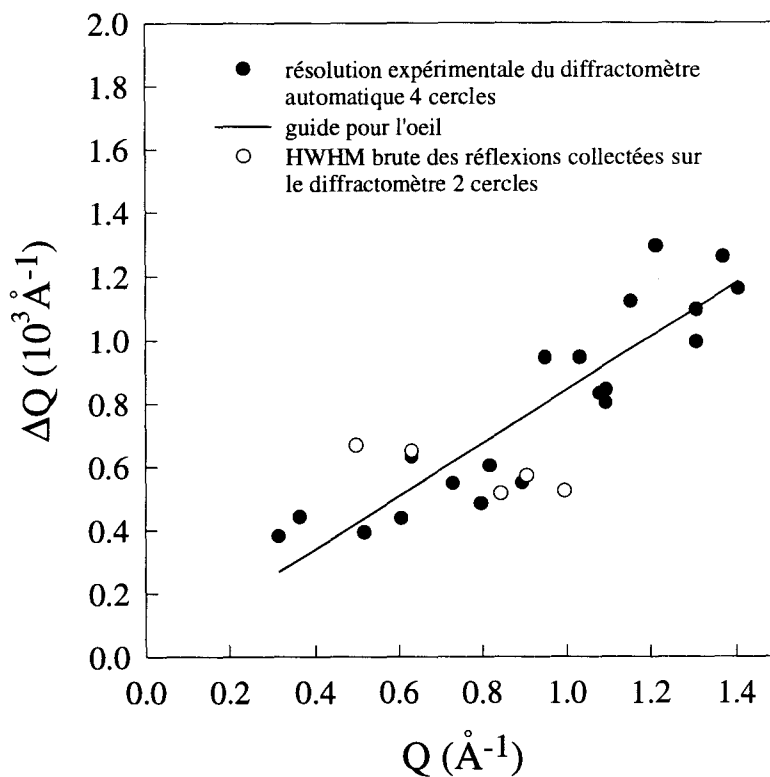


Figure II.4: résolution expérimentale du diffractomètre quatre cercles. HWHM brute des réflexions collectées sur le diffractomètre deux cercles.

c) Environnement de l'échantillon

Les dispositifs décrits dans cette partie ne concernent que les expériences effectuées sur le diffractomètre automatique quatre cercles.

α) Dispositif haute température

Les expériences à haute température ont été réalisées au moyen d'une soufflette à air chaud. La régulation est assurée au degré près. Cependant, la précision de la lecture rend très difficile la possibilité d'effectuer des pas inférieurs à 5 degrés. L'intervalle d'étude en température entre 300K et 600K était largement accessible avec ce type de matériel.

β) Dispositif basse température

Nous avons utilisé une chambre basse température à flux gazeux Leybold Heraüs qui permet d'étudier un domaine en température allant de la température ambiante à 100K. L'appareil de régulation contrôle le débit d'azote gazeux qui s'écoule dans une canne de transfert jusqu'à l'échantillon. Un deuxième flux d'azote sec concentrique au flux principal permet d'éviter le dépôt de givre sur l'échantillon. La précision de mesure de la température et les fluctuations thermiques sont de $\pm 0,5\text{K}$.

2°) Diffractomètre deux cercles

a) Description

Une expérience de diffraction X a été réalisée sur un appareillage haute résolution au Laboratoire de Chimie-Physique du Solide de l'Ecole Centrale de Paris. Celui-ci est constitué d'un goniomètre deux cercles prototype très précis [2] conçu au Laboratoire CPS et implanté sur un générateur à anode tournante en cuivre d'une puissance de 18kW (figure II.5).

La conception d'un goniomètre deux cercles impose de travailler sur un échantillon monocristallin en forme de plaquette taillée suivant les directions cristallographiques. La diffraction se fait par réflexion en montage Bragg-Brentano. Compte tenu du flux important fourni par le générateur, le monochromateur (monocristal d'InP) a été orienté de manière à sélectionner la radiation $K\beta$ du cuivre $\lambda_{K\beta}=1,392\text{\AA}$. Le profil des raies obtenues par des balayages pas à pas de type $\theta-2\theta$ (le pas minimal en θ étant de $2 \cdot 10^{-4}$ degré) sera ainsi

directement exploitable. Cependant, la géométrie du montage impose de travailler dans un domaine angulaire $\theta \geq 34^\circ$ [raies (3.5→6.5, 1.5, 0)], soit $Q \geq 0,50 \text{ \AA}^{-1}$.

Compte tenu de l'orientation de la plaquette sur le goniomètre (la face de normale \vec{a} étant placée orthogonalement au faisceau incident), les raies d'indice élevé suivant \vec{a}^* ont été choisies de manière à pouvoir analyser leur profil suivant cette direction (dans une bonne approximation) par balayage $\theta-2\theta$.

La conception mécanique du goniomètre autorise l'implantation d'un cryostat classique. Le cryostat MERIC a été utilisé dans la gamme de température accessible en utilisant de l'azote liquide (80K–300K). L'échantillon est refroidi par convection gazeuse, la régulation autorise des fluctuations de l'ordre de 0,1K et la mesure de la température est assurée avec la même incertitude de 0,1K.

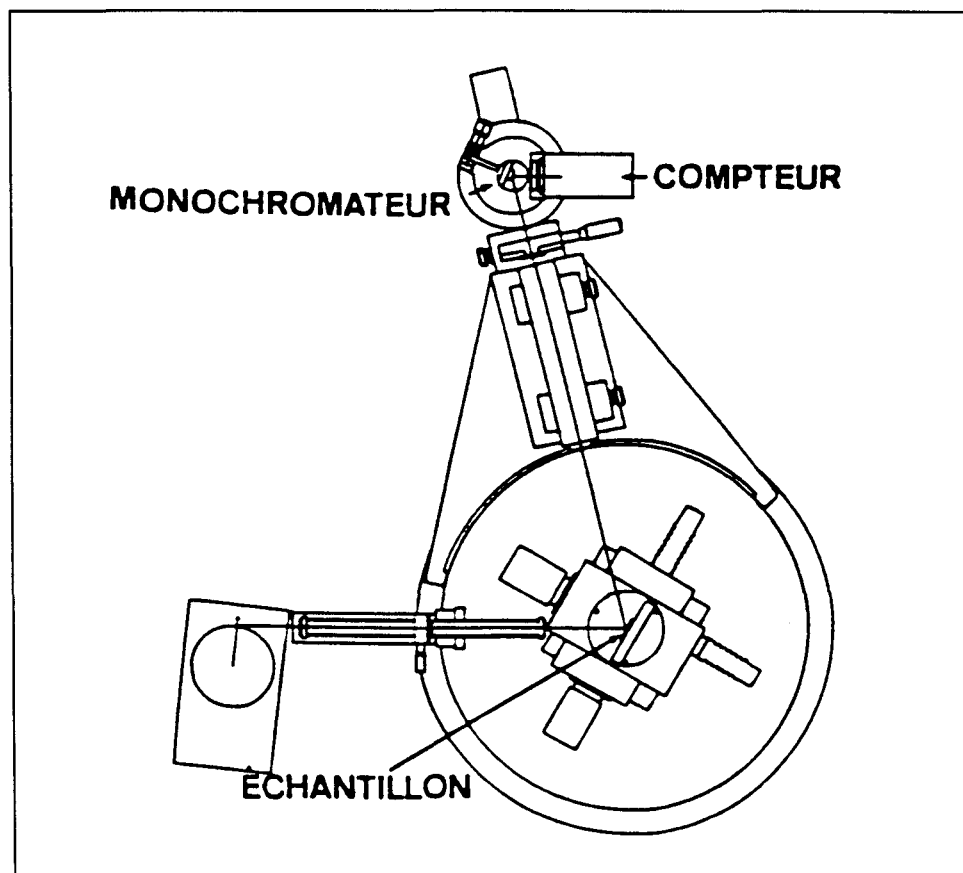


Figure II.5: schéma du diffractomètre deux cercles.

b) Résolution expérimentale

La résolution expérimentale n'a pas été estimée à partir des raies de diffraction d'un cristal de référence comme dans le I.2°) de ce chapitre. Il n'a donc pas été possible de calculer de manière précise la largeur intrinsèque des raies de surstructure de la phase basse température et des raies de Bragg qui ont été collectées. La figure II.4 donne la HWHM brute des raies de diffraction en fonction de Q respectivement, on constate que celle-ci est du même ordre de grandeur que la résolution expérimentale du diffractomètre automatique quatre cercles. La figure II.6 représente le profil de la raie de surstructure de la phase basse température $(3.5 \ 1.5 \ 0)$ à 146K qui a été collecté sur les diffractomètres deux cercles et quatre cercles. On constate que l'affinement du profil est notable avec le diffractomètre deux cercles.

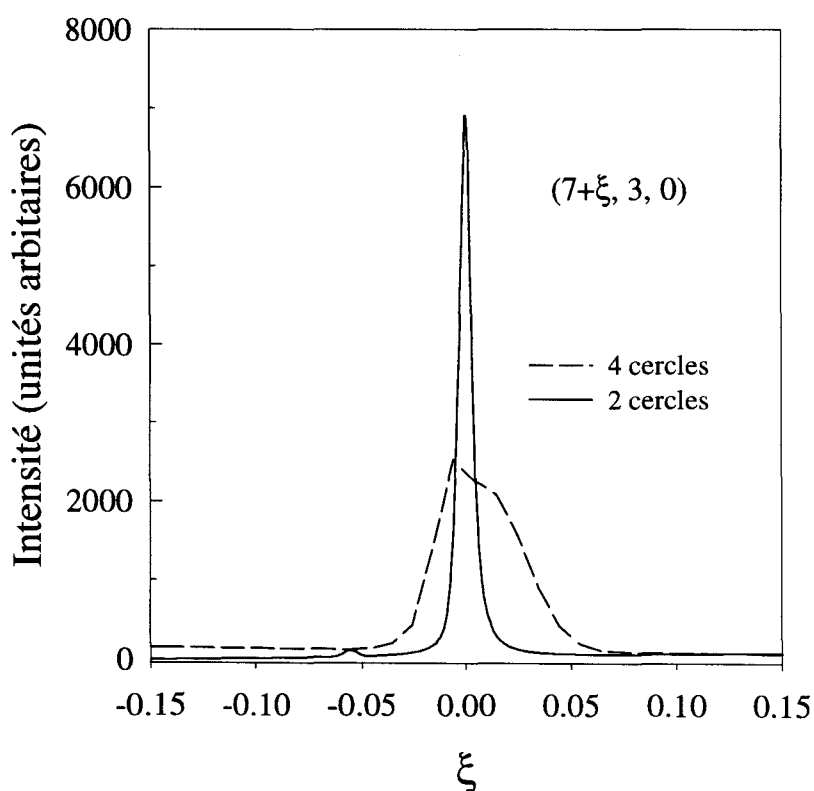


Figure II.6: profil de la raie $(7 \ 3 \ 0)$ suivant \bar{a}^* obtenu grâce aux diffractomètres deux cercles et quatre cercles à la température de 180K et pour un temps de comptage de 2s.

III) Spectroscopie Raman

1°) Spectromètre Raman Coderg T800

Caractéristiques spectrales

La radiation incidente polarisée et de longueur d'onde $\lambda=4880\text{\AA}$ est fournie par un laser à argon ionisé. Le spectromètre est équipé d'un dispositif à trois réseaux dispersifs plans synchronisés permettant d'améliorer la résolution, le spectromètre est aussi équipé d'un jeu de fentes et de miroirs (figure II.7).

Un système de deux miroirs plans orientables montés en périscope permet d'aligner le faisceau incident par rapport au spectromètre. Le faisceau incident frappe une lame demi-onde qui permet par une rotation de 45° de polariser ce faisceau verticalement et horizontalement. La lumière diffusée par le cristal traverse un polariseur qui sélectionne la direction de polarisation verticalement ou horizontalement. La lumière est ensuite polarisée circulairement par une lame quart-d'onde, pour finalement arriver sur les réseaux.

Ce spectromètre permet de travailler à des fréquences très proches de la fréquence du faisceau excitateur (à partir de 5cm^{-1}). Un réglage optimal des fentes ($100\mu\text{m}$) permet d'obtenir une résolution expérimentale de l'ordre de 1cm^{-1} .

L'acquisition d'un spectre s'effectue de manière séquentielle. Le microordinateur pilote le mouvement des réseaux de façon à sélectionner une fréquence particulière. Une fois cette fréquence atteinte, le compteur accumule le nombre de photons pendant un temps donné (fonction de l'intensité du signal), puis les réseaux sont déplacés pour atteindre la fréquence

suivante. Cette opération se répète autant de fois qu'il est nécessaire pour explorer complètement un intervalle de fréquence donné. Ce mode de balayage se révèle donc particulièrement lent; le temps d'acquisition du spectre basse fréquence de RZC ou KZC peut être de l'ordre de quatre heures à très basse température.

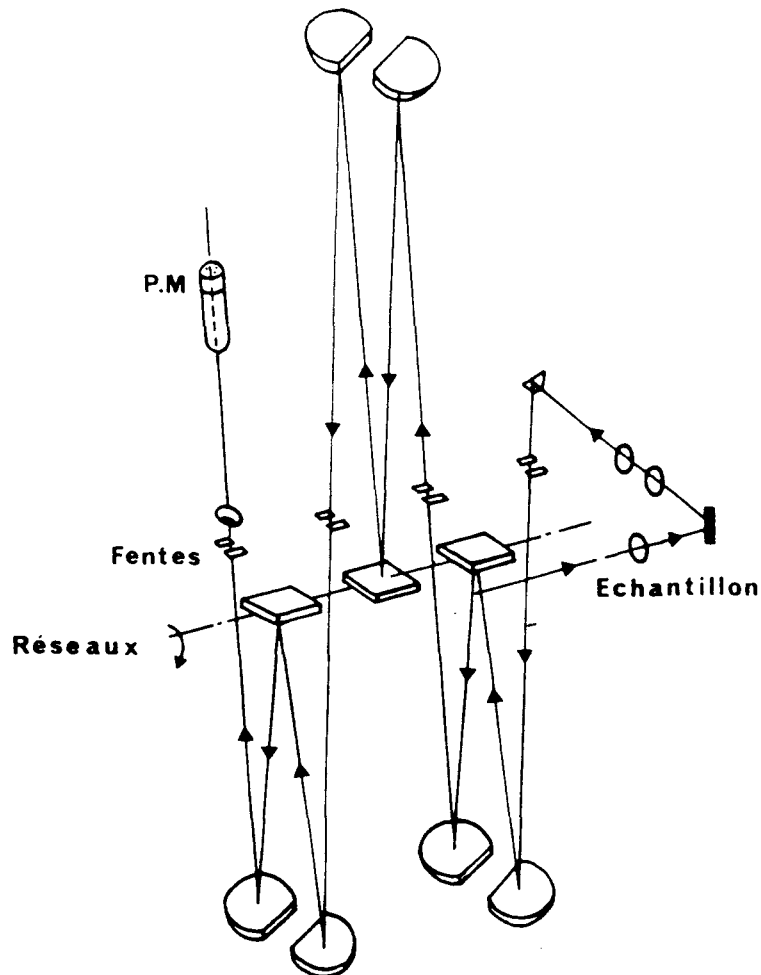


Figure II.7: schéma de principe du spectromètre Raman à trois réseaux Coderg T800.

Géométrie de diffusion

La géométrie de diffusion qui a été utilisée est celle de la diffusion à angle droit. Dans les expériences de diffusion Raman, chaque spectre obtenu est caractérisé par un état de polarisation donné. Pour définir cet état de polarisation, la notation de Porto [3] a été utilisée. Elle s'exprime de la manière suivante: $I(P_I P_F)F$

I: direction de propagation du faisceau incident

P_I : direction de polarisation du rayonnement incident

P_F : direction de polarisation du rayonnement diffusé

F: direction de propagation du faisceau diffusé

Cette notation sera utilisée pour les expériences de diffusion Raman effectuées sur les spectromètres Coderg T800 et XY Dilor (voir le 2° ci-dessous), et reportées dans le troisième et le quatrième chapitre.

2°) Spectromètre Raman XY Dilor

Détection

Ce spectromètre est équipé d'un détecteur multicanal constitué d'une barette de CCD (photodiodes au silicium). Ce détecteur est refroidi à l'azote liquide.

Caractéristiques spectrales

La focale de l'appareil est de 800mm. La radiation incidente polarisée et de longueur d'onde $\lambda=5145\text{\AA}$ est sélectionnée à partir d'un laser à mélange de gaz argon-krypton. Le spectromètre peut être utilisé soit en mode microscopique soit en mode macroscopique. Dans la mesure où la sortie "micro" n'était pas équipée d'un environnement basse température, seules ont été effectuées des expériences en mode "macro" lors de cette thèse.

Deux configurations sont possibles pour réaliser un spectre:

–le mode additif qui permet d'obtenir un spectre haute résolution. Cependant, celui-ci présente plusieurs désavantages:

- une intensité diffusée plus faible.
- un intervalle spectral d'étude restreint par la plus grande dispersion de la lumière diffuse.
- une mauvaise réjection (fente S3 ouverte) de la lumière qui interdit toute expérience à basse fréquence.

–le mode soustractif correspond au schéma optique présenté figure II.8. Dans cette configuration, la fente d'entrée S1 contrôle principalement la résolution expérimentale. A la sortie de la fente S1, le faisceau diffusé est renvoyé sur le prémonochromateur (système de réseaux G1+G2) par l'intermédiaire du miroir M1, puis sur le spectromètre constitué du réseau G3 et de la fente S3 après passage par la fente S2 (située entre les miroirs M3 et M4).

Cette deuxième configuration a été préférentiellement utilisée dans la mesure où elle permet l'enregistrement d'un spectre à basse fréquence. Cependant, afin de masquer la lumière diffusée "parasite", il est nécessaire de déplacer préalablement le prémonochromateur par rapport au

spectromètre. Le réglage résulte de l'adéquation entre la position du spectromètre (accès aux basses fréquences, minimum de lumière diffusée) et la position du prémonochromateur (minimum de réjection de la lumière par les réseaux).

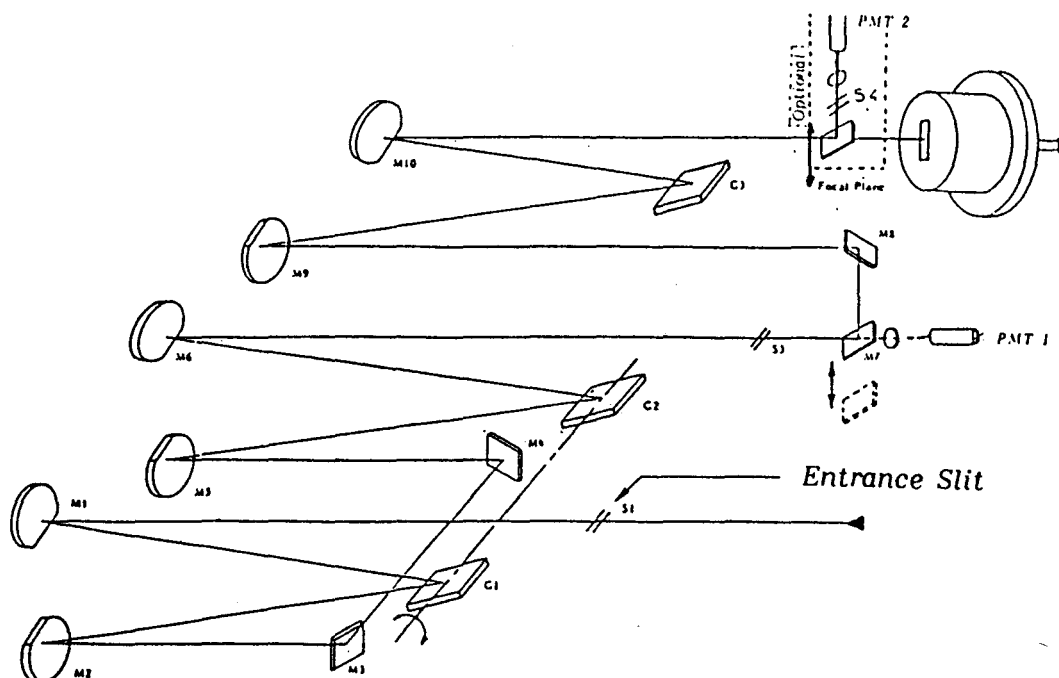


Figure II.8: schéma de principe du spectromètre Raman à trois réseaux XY Dilor.

Dans nos expériences, les positions du spectromètre et du prémonochromateur étaient respectivement de 330cm^{-1} 540cm^{-1} . Ainsi la gamme spectrale couverte instantanément s'étendait de 3cm^{-1} à 600cm^{-1} . En réglant les fentes aux valeurs $S1=100\mu\text{m}$ et $S3=100\mu\text{m}$ ($S2$ ouverte), la résolution expérimentale à basse fréquence a été évaluée à 2cm^{-1} .

La sensibilité du détecteur couplé à ce mode d'acquisition permettent d'obtenir le spectre entier d'un monocristal de KZC ou de RZC en 15 secondes. De ce fait, cet appareillage constitue un moyen d'investigation puissant des phénomènes cinétiques dans ce système.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] A. Guinier, "Théorie et techniques de la radiocristallisation": Eds. Dunod Paris (1964).
- [2] J.F. Bézar, G. Calvarin, D. Weigel, *J. Appl. Cryst.* **13** (1980), 201.
- [3] H. Poulet, J.P. Mathieu, "Spectres de vibration et symétrie des cristaux": Gordon Breach Publisher (1970)

CHAPITRE 3

Etude de la séquence
de transitions de
phase N-INC-C

I) Motivation de l'étude et rappel des résultats

1°) Diffusion Raman

Dans le cadre de la thèse d'Isabelle Noiret [1], le KZC et le RZC ont fait l'objet d'une étude conjointe par diffusion Raman sur l'intervalle de température couvrant la séquence entière de transitions de phase.

Les spectres Raman ont été principalement enregistrés dans deux gammes de fréquence distinctes :

- le domaine de vibrations de basse fréquence [5cm^{-1} , 70cm^{-1}] qui correspond aux mouvements collectifs.
- un domaine haute fréquence [200cm^{-1} , 350cm^{-1}] dans lequel sont observés les modes d'allongement des liaisons Zn-Cl.

L'intervalle intermédiaire entre 70cm^{-1} et 200cm^{-1} a été écarté de nos études dans la mesure où il correspond au chevauchement de certains modes basse fréquence et des modes de déformation angulaire des tétraèdres.

a) Domaine haute fréquence

La spectroscopie Raman s'est révélée être une sonde locale parfaitement adaptée à la mise en évidence du désordre orientationnel des tétraèdres ZnCl_4 . Le dénombrement des modes d'allongement des liaisons Zn-Cl dans la phase désordonnée haute température de RZC a permis de montrer une perte locale du centre d'inversion inhérente au désordre orientationnel. Dans RZC et KZC, un mode interne apparaît à la transition de phase N-INC. Ce mode ne peut être

interprété qu'à partir d'un dénombrement des modes dans le formalisme quadridimensionnel et de ce fait est attribué à l'apparition de la modulation incommensurable qui résulte de la distorsion des tétraèdres. Dans le KZC, l'éclatement du mode interne ν_1 (mode de respiration symétrique, figure III.1) 50K au dessus de la température T_L a été interprété comme l'observation du changement structural associé à la transition C-INC [2]. Le décalage de 50° a été relié au blocage par les défauts de la diffusion des DCs dans le cristal. Des domaines commensurables ferroélectriques peuvent donc persister bien au dessus de T_L .

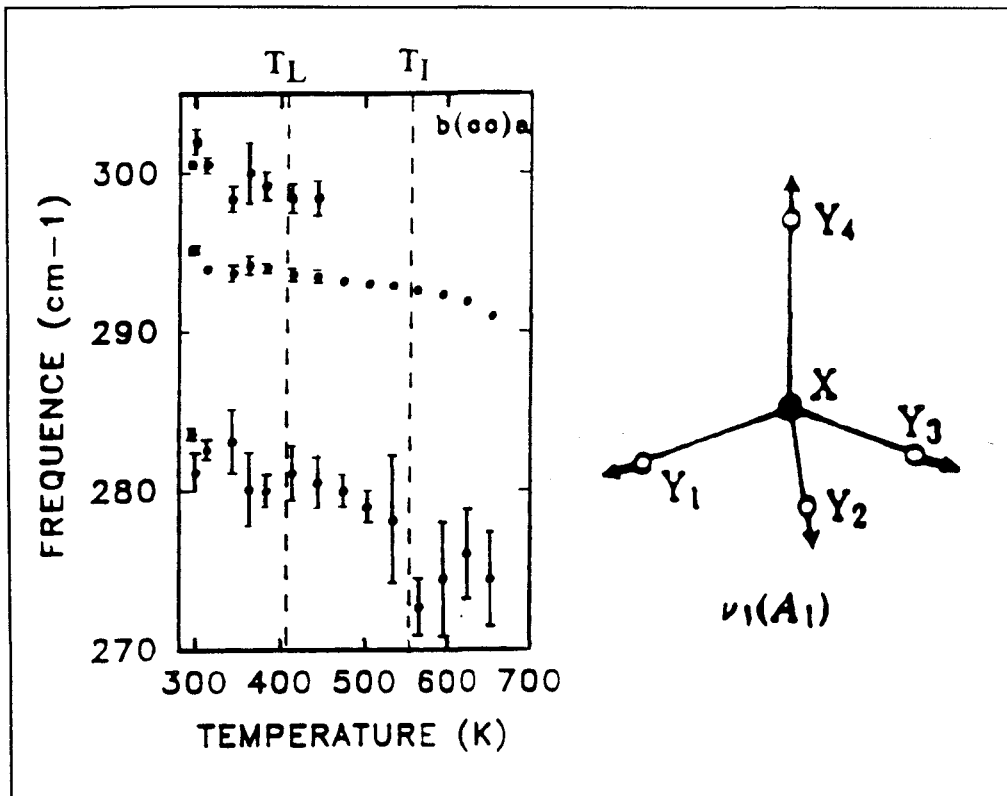


Figure III.1 : éclatement du mode interne ν_1 (292.5 cm^{-1}) 50K au dessus de T_L .

b) Domaine basse fréquence

A la transition de phase N-INC, certains mouvements de rotation des tétraèdres autour de l'axe \bar{c} sont gelés et engendrent une distribution d'orientations des tétraèdres décrite par une onde de modulation dont la période est incommensurable avec celle du réseau de base. Deux

modes de réseau correspondant aux fluctuations de phase (phason) et d'amplitude (amplitudon) de la modulation caractérisent d'un point de vue dynamique la phase INC. Seul l'amplitudon est un mode actif en diffusion Raman en géométrie totalement symétrique. Cependant le pseudo-phason, vibration qui résulte de l'ancrage de la phase en $\bar{q} = \bar{c}^*/3$, est actif en géométrie antisymétrique dans la phase commensurable.

Les expériences de diffusion Raman effectuées par Isabelle Noiret [1] ont montré que le pseudo-phason était observé bien au dessus de la transition de phase à T_L . Il apparaît donc important à la vue de ces résultats d'effectuer des expériences de diffraction X afin d'expliquer l'observation du pseudo-phason dans la phase incommensurable.

2°) Analyse enthalpique différentielle

Les observations faites en diffusion Raman (voir partie précédente) ont été confirmées par les thermogrammes issus d'une expérience d'A.E.D. [2]. Lors d'un réchauffage, la phase INC de K_2ZnCl_4 peut être séparée en deux parties (figure III.2) : la première présente des perturbations de la ligne de base pouvant correspondre à des états métastables attribués à la transformation de domaines ferroélectriques au dessus de T_L , la deuxième partie ($T_L+50K < T < T_I$) traduit une transformation structurale associée aux modifications des caractéristiques de la modulation (amplitude, phase). En effectuant des refroidissements à différentes vitesses (20K/mn, 40K/mn, 60K/mn), on constate que plus on augmente la vitesse de balayage, moins on distingue le pic associé à la transition de phase INC-C (figure III.3). Ces thermogrammes suggèrent que la phase INC peut être interprétée comme une modification structurale qui débute à T_I et se termine à T_L pour les faibles vitesses de refroidissement. Quand la vitesse de refroidissement est trop rapide,

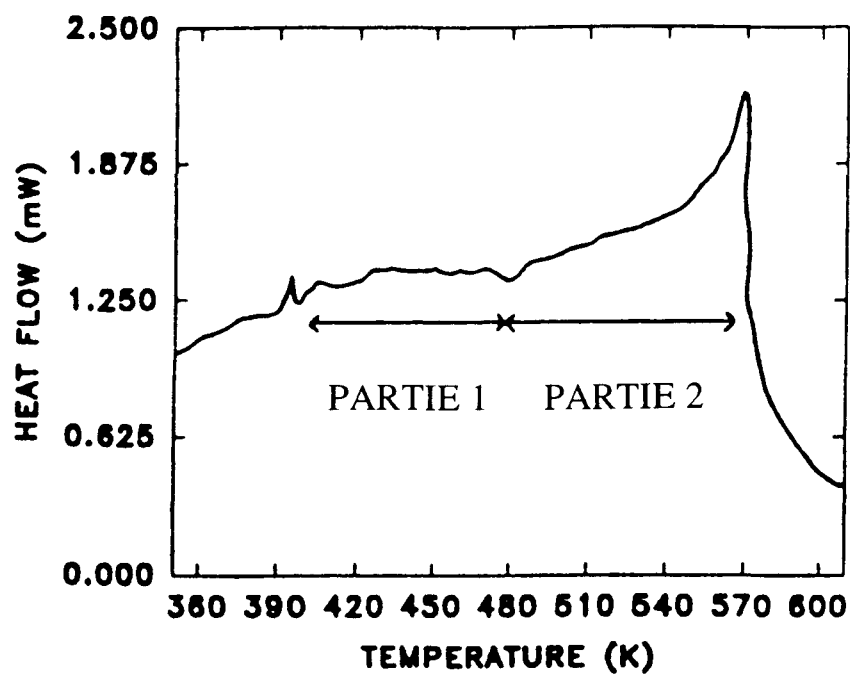


Figure III.2 : thermogramme de K_2ZnCl_4 obtenu lors d'un réchauffage à une vitesse de 20K/mn.

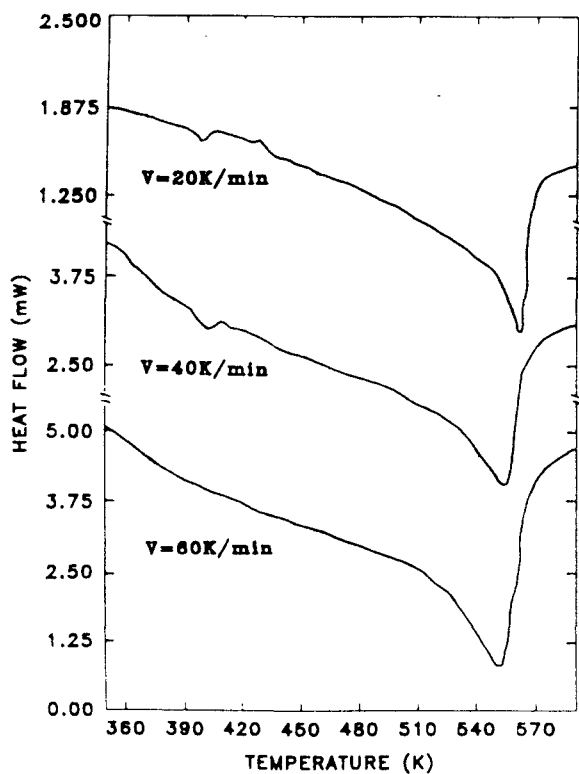


Figure III.3 : évolutions des thermogrammes du K_2ZnCl_4 enregistrés pour différentes vitesses de refroidissement.

la transition de phase n'est pas observée parce que le processus expérimental est plus rapide que le processus de nucléation des "antistripples".

3°) Diffraction X

Des études de diffraction X dans l'intervalle de température correspondant à la séquence de transitions de phase N-INC-C sur des échantillons de RZC de différentes qualités cristallines [3,4] ont montré un ancrage de la modulation (\bar{q}_{δ_1}) aux défauts dans la phase INC. Cet ancrage (plus ou moins stable selon la qualité cristalline) bloque l'évolution de la phase INC vers un état plus stable (phase C) et engendre de ce fait la nucléation d'une nouvelle phase INC (\bar{q}_{δ_2}) [3] (figure III.4) en accord avec le modèle présenté au chapitre 1.V. Il y a alors coexistence de deux phases INC sur un intervalle de température d'autant plus grand que la qualité cristalline est mauvaise. C'est la variation de $\delta_2(T)$ qui engendre la transition de phase INC-C, le phénomène d'hystérésis associé à cette variation étant corrélé avec la stabilité de l'ancrage initial, c'est à dire avec la qualité cristalline de l'échantillon.

Au voisinage de la température d'ancrage, l'élargissement des pics satellites est également dû à l'ancrage de la modulation aux défauts ou au réseau cristallin ; il est interprété par une distribution des valeurs de $\|\bar{q}_{\delta}\|$. En fonction de la qualité cristalline de l'échantillon, la dépendance en température de la largeur au cours d'un cycle en température autour de T_L présente différents comportements. Il a été ainsi observé que pour un échantillon de bonne qualité cristalline, la variation de la largeur des raies satellites présentait une dissymétrie en dessous de T_L au refroidissement, celle-ci n'ayant pas été observée au réchauffement. Ce phénomène a été interprété par un ancrage "au hasard" de DCs aux défauts cristallins qui engendre ainsi un état métastable chaotique.

Afin de déterminer si les observations faites sur RZC définissent un comportement général de la modulation en fonction de la qualité cristalline, des expériences de diffraction X sur différents échantillons de KZC ont été effectuées de la température ambiante à plus de 600K. Dans la mesure où la croissance cristalline de KZC et de RZC s'effectue dans des phases modulées différentes, la phase C et la phase INC près de T_I respectivement (chapitre 1 table 1), l'interaction modulation-défauts peut engendrer des phénomènes différents. Des expériences de diffraction des rayons X ont donc été réalisées sur des échantillons obtenus par deux méthodes de cristallisation différentes (exposées au chapitre 2).

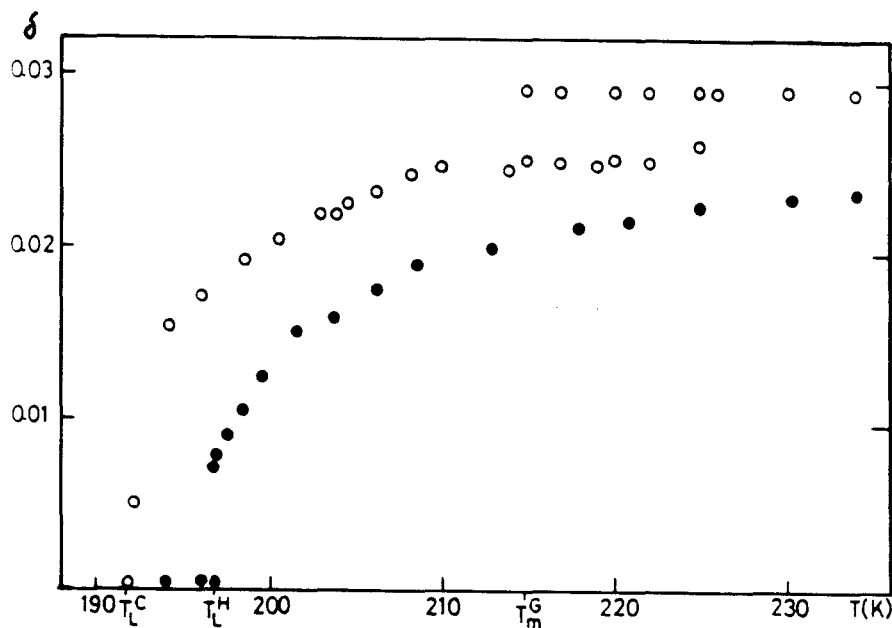


Figure III.4 : dépendance en température du paramètre δ lors d'un cycle en température sur un échantillon de Rb_2ZnCl_4 .

II) Analyse des raies de diffraction

1°) Choix des raies

L'étude du domaine haute température du K_2ZnCl_4 a été réalisée à partir de l'enregistrement d'un panel de 15 raies satellites correspondant à différents types de plans réticulaires. Avant tout traitement thermique, on constate deux phénomènes quand on incrémente l'indice h:

- une augmentation significative de l'intensité des raies satellites, en corrélation avec une très forte amplitude de modulation des atomes de chlore suivant la direction \bar{a} [5].
- une augmentation de la largeur à mi-hauteur intrinsèque ou FWHM (en unités du réseau réciproque: URR), qui traduit un écart des positions atomiques par rapport à la périodicité de la modulation. Cela se traduit par la déformation de l'onde de modulation.

Différentes grandeurs physiques ont été extraites des profils de raies expérimentaux: l'intensité intégrée sous le pic (en unités arbitraires), la FWHM et le paramètre d'incommensurabilité δ . A partir de ces données, différentes courbes représentant l'évolution des trois grandeurs physiques précédentes en fonction de la température ont été tracées. La plupart de ces courbes sont des guides pour l'oeil, néanmoins plusieurs tentatives d'ajustement des points expérimentaux par des lois théoriques seront réalisées.

Le paramètre δ est défini à partir de la relation suivante:

$$\bar{q}_\delta = l\bar{c}^* + m\left[\frac{1}{3} - \delta\right]\bar{c}^*$$

La détermination du paramètre δ a été faite à partir de l'enregistrement des raies satellites (h,k,l,m) et (h,k,\bar{l},\bar{m}) et de la raie de Bragg la plus voisine afin de corriger un décentrage très faible de l'échantillon au cours des procédures de chauffage et de refroidissement.

2°) Influence de la qualité cristalline sur l'évolution du profil des raies satellites dans les phases C et INC

Les expériences de diffraction X menées de manière conjointe sur les deux types d'échantillons ont été réalisées à partir de Q-scans suivant \bar{c}^* sur différentes raies satellites et raies de Bragg. Ces expériences pourront servir de support à l'interprétation des expériences de diffusion Raman et de A.E.D réalisées par Isabelle Noiret. Elles mettent en évidence différents comportements en fonction de la température des raies satellites suivant la qualité cristalline.

Pour l'échantillon de type 1 (échantillon de moins bonne qualité cristalline que l'échantillon de type 2), les raies satellites retenues sont les raies $(1\ 3\ 0\ \pm 1)$, $(1\ 2\ 0\ \pm 1)$, $(2\ 1\ \pm 2\ \mp 1)$ et $(-4\ -1\ 0\ -1)$. Trois chauffes ont été réalisées lors de cette expérience, de la température ambiante à 600K environ. Avant l'expérience l'échantillon était vierge de tout traitement thermique.

L'échantillon de type 2 (échantillon de bonne qualité cristalline) provient du monocristal fabriqué dans notre laboratoire. Les résultats reportés dans cette partie sont extraits d'une expérience dans laquelle l'échantillon a subi un cycle en température entre 300K et 600K.

Il est possible de classer les raies satellites en fonction de leur indice h , dont la valeur détermine un type de comportement de la modulation.

a) Faible valeur de l'indice h ($h=1$). Raie (1 3 0 ± 1)

α) Echantillon de type 1

Cette raie se caractérise par une intensité relativement faible (figure III.5) et un profil très fin suivant \bar{c}^* (figures III.5 et III.7). Cette raie est ancrée en position de surstructure (symbolisée par le trait vertical) jusqu'à la température T_L . La transition de phase C-INC est observée via un décalage de la raie vers les petites valeurs de \bar{q} , le paramètre δ prend une valeur non nulle (figure III.6). On remarquera à la vue de ces figures que la transition d'ancrage se produit de manière quasi continue malgré la brusque variation de δ sur 10° , cette transition de phase peut être considérée comme étant du deuxième ordre. Dans le cas d'une transition de phase C-INC du second ordre, l'évolution du paramètre δ en fonction de la température dans la phase INC est donnée par la formule suivante [6]:

$$\delta(t) = \frac{A}{B - \ln(t)} \quad (1)$$

$t = \frac{T - T_L}{T_1 - T_L}$ est une température réduite, A et B sont des paramètres, T_1 est fixée à 553K.

L'ajustement des points expérimentaux par cette formule donne une température $T_L=395K$, les valeurs des paramètres sont $A=0,044$ et $B=1,621$. Au vu de la figure III.6, la valeur de T_L calculée donne une idée réaliste de la température de transition d'ancrage expérimentale.

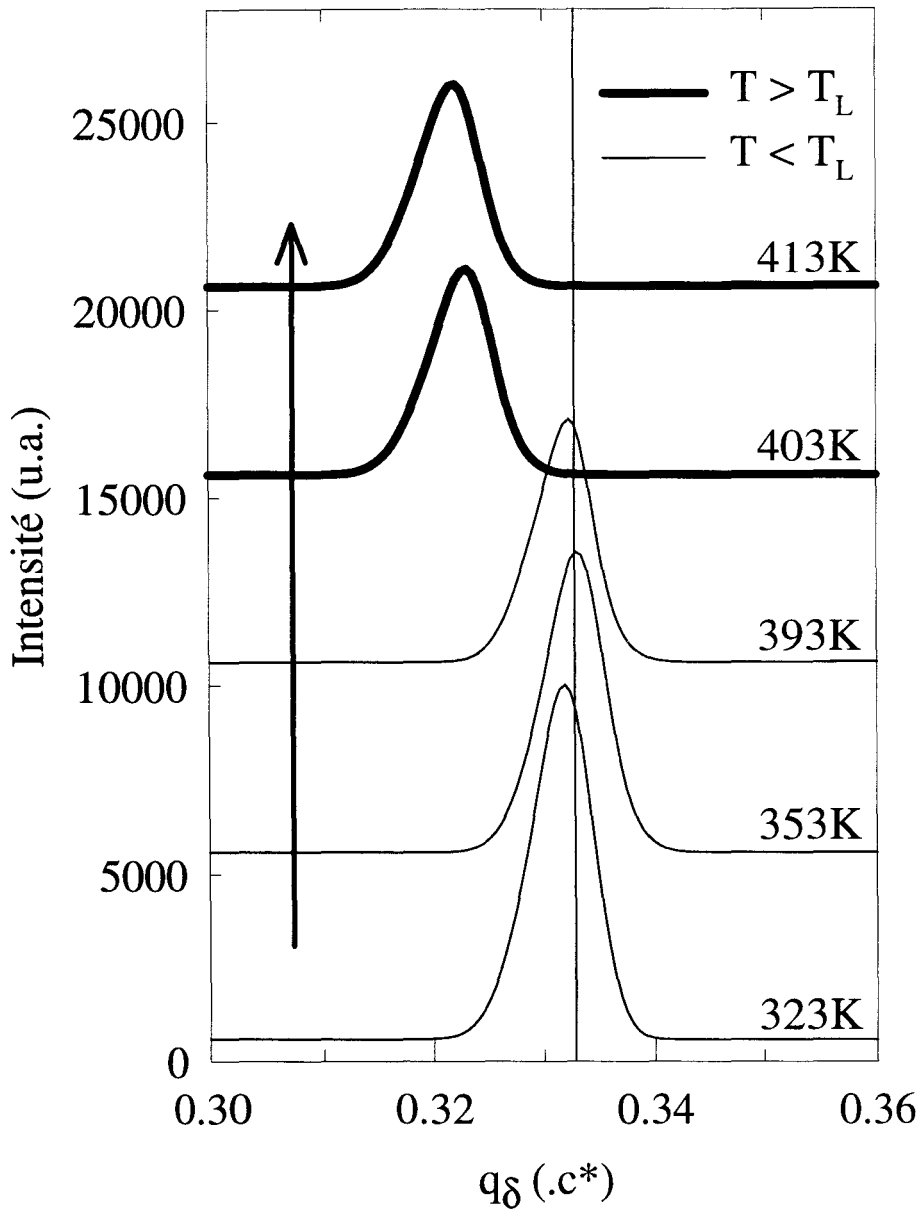


Figure III.5: évolution du profil de la raie (1 3 0 1) lors de la chauffe.

D'autre part, on notera que la largeur à mi-hauteur est pratiquement constante sur tout le domaine de température étudié, même dans l'intervalle de dix degrés autour de la transition où de forts élargissements sont observés dans le RZC, sous réserve des pas de 5° permis par la chambre haute température. Ces expériences ne mettent pas en évidence d'inhomogénéité de répartition de DCs et par corrélation pas d'ancrage des DCs aux défauts dans un domaine de 5° de part et d'autre de T_L .

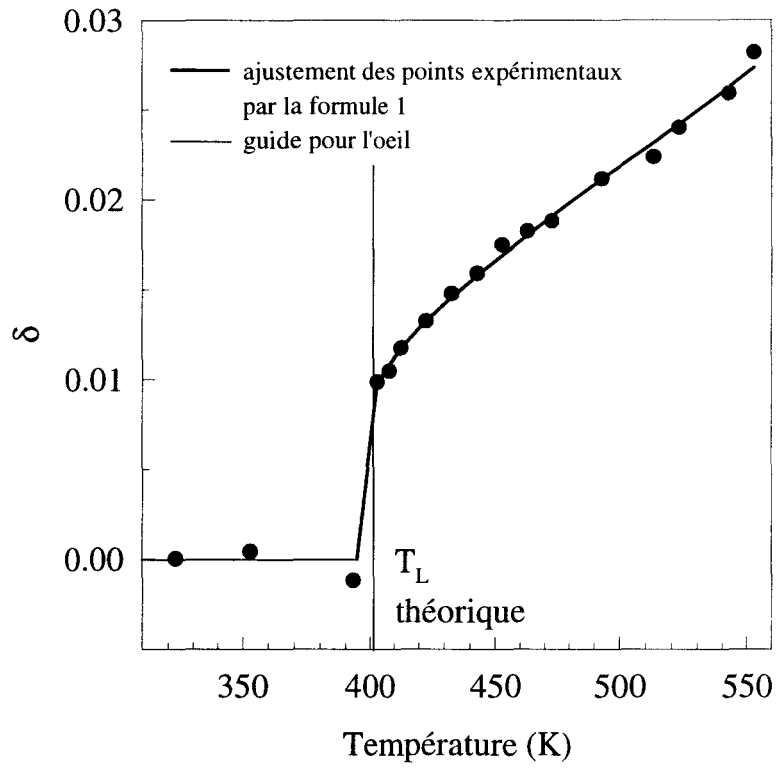


Figure III.6: évolution du paramètre δ de la raie (1 3 0 \pm 1) lors de la chauffe.

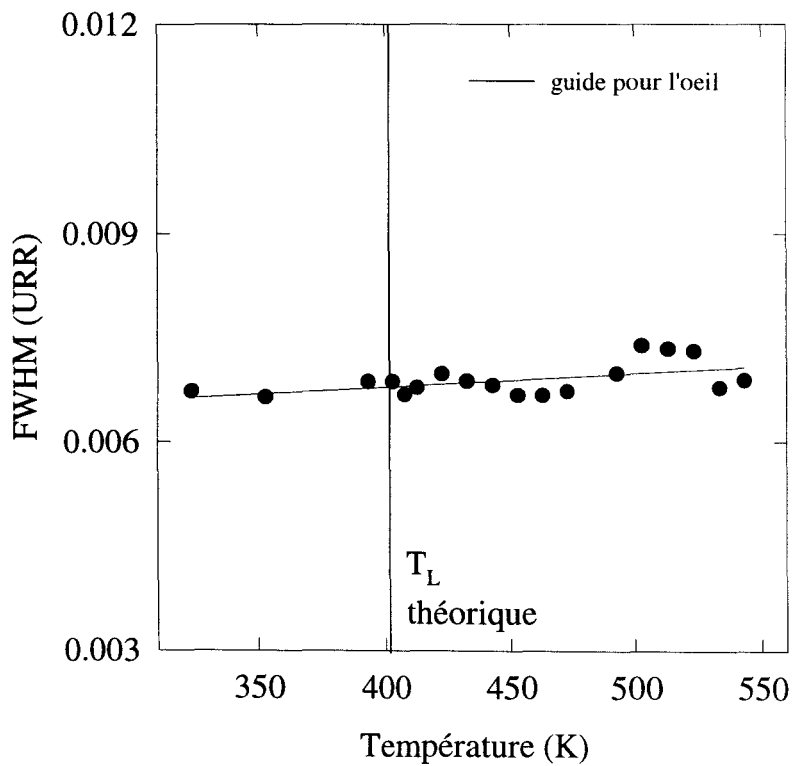


Figure III.7: largeur à mi-hauteur de la raie (1 3 0 1) lors de la chauffe.

β) Echantillon de type 2

L'évolution des raies $(1\ 3\ 0 \pm 1)$ et $(1\ 2\ 0 \pm 1)$ est similaire dans tout le domaine haute température. Ces raies semblent avoir un comportement typique pendant la séquence de transitions de phase. Dans la procédure de chauffe, au voisinage de T_L ($\approx 400\text{K}$), on observe la coexistence du pic satellite et de la raie de surstructure de 398K à 403K (figure III.8). La transition de phase C-INC présente donc un caractère du premier ordre à travers l'étude de la raie $(1\ 3\ 0 \pm 1)$. Dans le cas d'une transition de phase C-INC du premier ordre, l'évolution du paramètre δ en fonction de la température dans la phase INC est donnée par la formule suivante [7]:

$$\delta(T) = \frac{\delta_0}{1 + \gamma(T_1 - T)^2} \quad (2)$$

γ est un paramètre, T_1 est fixée à 553K

δ_0 est la valeur de δ à $T=T_1$

A $T=T_L$, δ saute de la valeur $\delta_C = \frac{\delta_0}{1 + \gamma(T_1 - T_L)^2}$ à zéro. L'ajustement de la courbe $\delta=f(T)$

par la formule (2) donne un paramètre $\delta_0=0,025$ proche de celui de la référence 7 et un paramètre $\gamma= 6,4 \cdot 10^{-5}$. Lors de la procédure de chauffe, la valeur du paramètre δ de la réflexion INC est d'environ $0,004$ à 398K , la taille des domaines ferroélectriques est donc approximativement de 368\AA ($\approx 41c$) pour une valeur de c égale à 8.906\AA .

Durant la procédure de chauffe, l'apparition du pic satellite correspond à la nucléation de "stripples". La coexistence des phases C et INC sur un intervalle en température d'au moins 5K est donc corrélé au phénomène de nucléation de la phase INC qui est fortement dépendant du processus lent de réarrangement des DCs dans le cristal. Lors du refroidissement, l'apparition du

pic de surstructure est associé à la disparition des DCs par groupe de six via le mouvement des antistripples dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) .

Par contre, pour les raies satellites ayant une FWHM beaucoup plus importante que les raies précédentes (Table 4), l'évolution atypique est certainement due à la présence des défauts (voir la partie consacrée à l'étude de la raie $(2\ 1\ \pm 2\ \mp 1)$). Dans le premier type d'échantillon, il avait été mis en évidence une évolution différente de la modulation en fonction de la température suivant la raie étudiée. Il n'était donc pas possible de tirer de ces expériences une évolution typique de la modulation, et ce spécialement au voisinage de la température T_L . Ces différentes observations tendent à prouver que la proportion en défauts de cristallisation dans le premier type d'échantillon est plus importante, comme supposé par comparaison des largeurs de raie, ainsi que par comparaison des méthodes de cristallisation (chapitre 2).

raie	$Q (\text{\AA}^{-1})$	$\Delta Q (10^3 \times \text{\AA}^{-1})$ Type 1	$\Delta Q (10^3 \times \text{\AA}^{-1})$ Type 2
(1 2 0 1)	0,21	0,34	0,32
(1 3 0 1)	0,28	0,41	0,42
(2 1 2 -1)	0,34	1,14	0,75

Table 4: demi-largeur à mi-hauteur des raies satellites pour l'échantillon de bonne qualité cristalline (type 2) et de moins bonne qualité cristalline (type 1).

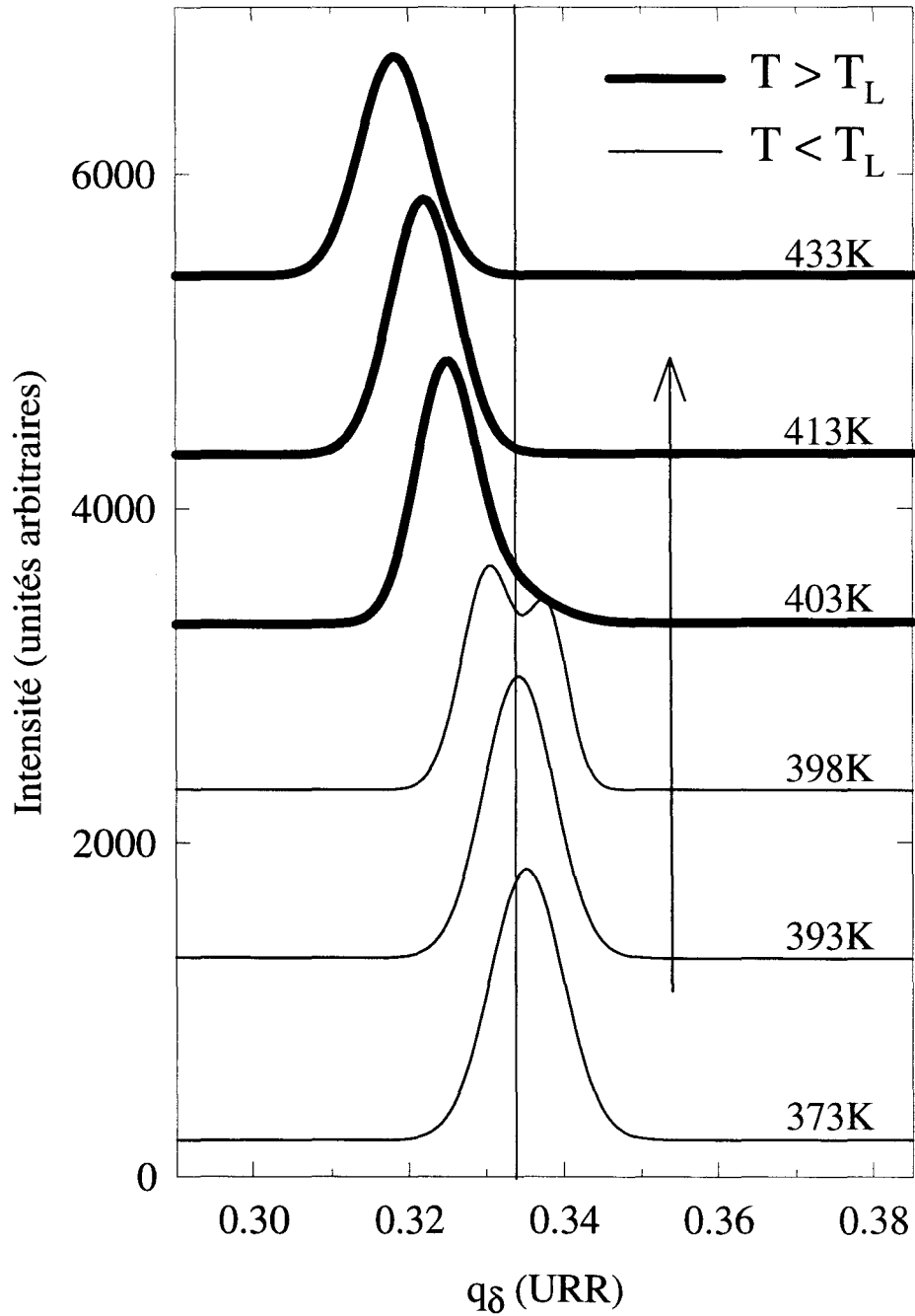


Figure III.8: évolution du profil de la raie (1 3 0 1) lors de la chauffe.

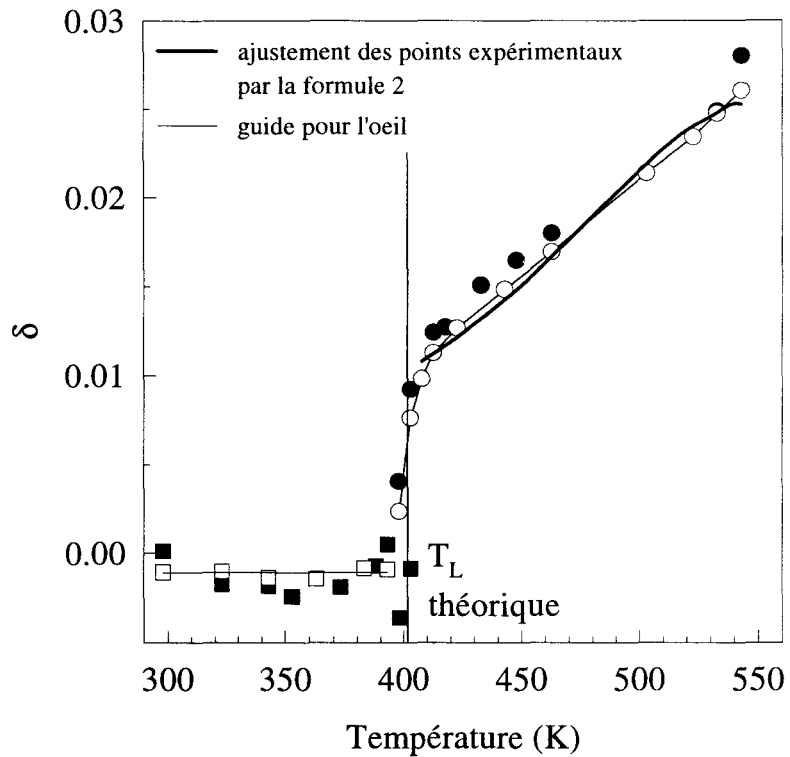


Figure III.9: paramètre δ de la raie (1 3 0 1) lors du cycle en température. Les symboles pleins représentent la chauffe, les symboles vides le refroidissement. Les carrés représentent la raie de surstructure, les cercles la raie satellite.

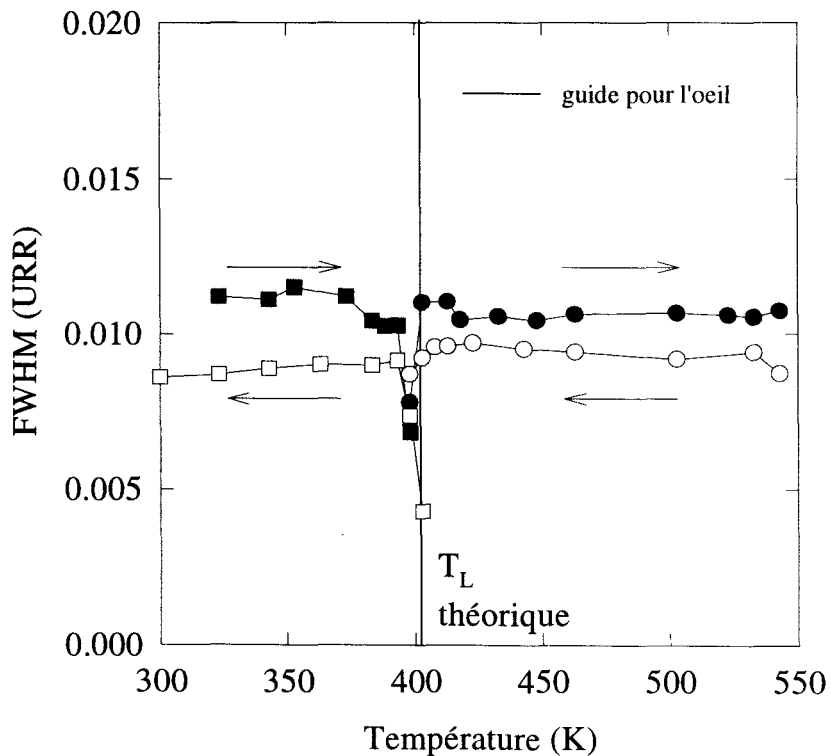


Figure III.10: largeur à mi-hauteur de la raie (1 3 0 1) lors du cycle en température. Les symboles pleins représentent la chauffe, les symboles vides le refroidissement. Les carrés représentent la raie de surstructure, les cercles la raie satellite.

b) Valeurs intermédiaires de l'indice h ($1 < h < 3$). Raie ($2\ 1 \pm 2 \mp 1$) dans le domaine haute température

α) Echantillon de type 1

Cette raie présente une intensité relativement importante et supérieure à celle des raies ($1\ 3\ 0 \pm 1$) et ($1\ 2\ 0 \pm 1$). Sa largeur à mi-hauteur (après correction de Rachinger) avant expérience est également beaucoup plus importante (table 4). Elle a fait l'objet d'une étude lors de trois procédures de chauffe. Quand l'échantillon est dans son état vierge de tout traitement thermique, cette raie n'est pas en position de surstructure (figure III.11.a), cette position de surstructure étant symbolisée par le trait vertical. Dès que l'échantillon est chauffé, on observe une transition entre deux phases INC et de ce fait la transition C-INC n'est pas observée à 403K à partir de l'étude de cette raie. Lorsque l'échantillon est ramené à température ambiante, la raie n'est plus dans sa position initiale occupée avant le traitement thermique, mais quasiment en position de surstructure. La transition INC-INC observée lors de la première chauffe est donc irréversible.

On constate le déplacement d'une raie de très faible intensité vers les petites valeurs de \bar{q} quand on augmente la température dans la phase INC. Cette raie peut être interprétée comme étant une raie satellite d'ordre supérieur à 1. Nos données sont insuffisantes pour déterminer la nature exacte de cette raie. Lors des deux chauffes suivantes, on remarque que la transition C-INC n'a pas lieu au voisinage de la température $T_L=403K$ normalement attendue (figure III.12).

L'ajustement des courbes $\delta=f(T)$ par la loi théorique (1), en fixant T_i à 553K, donne une température $T_L=373K$ ($A=0,021$ et $B=0,249$) pour la 2^{ème} chauffe, pour la 3^{ème} chauffe l'ajustement donne une température $T_L=388K$ ($A=0,029$ et $B=1,098$). Pour la raie ($2\ 1 \pm 2 \mp 1$),

les passages répétés au dessus de T_I semblent induire une distribution des DCs de plus en plus régulière, la température T_L se rapproche peu à peu de sa valeur habituelle de 403K.

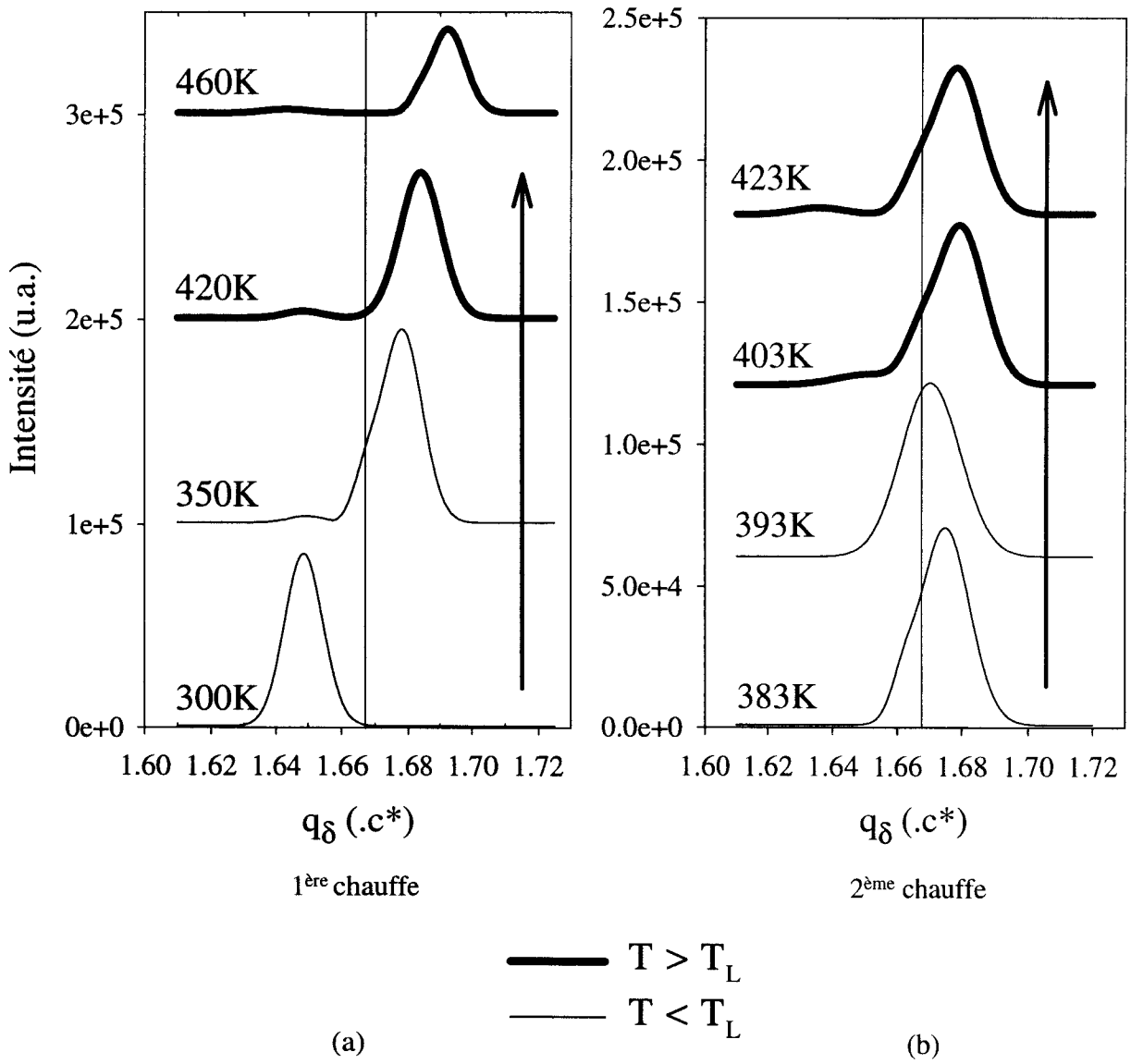
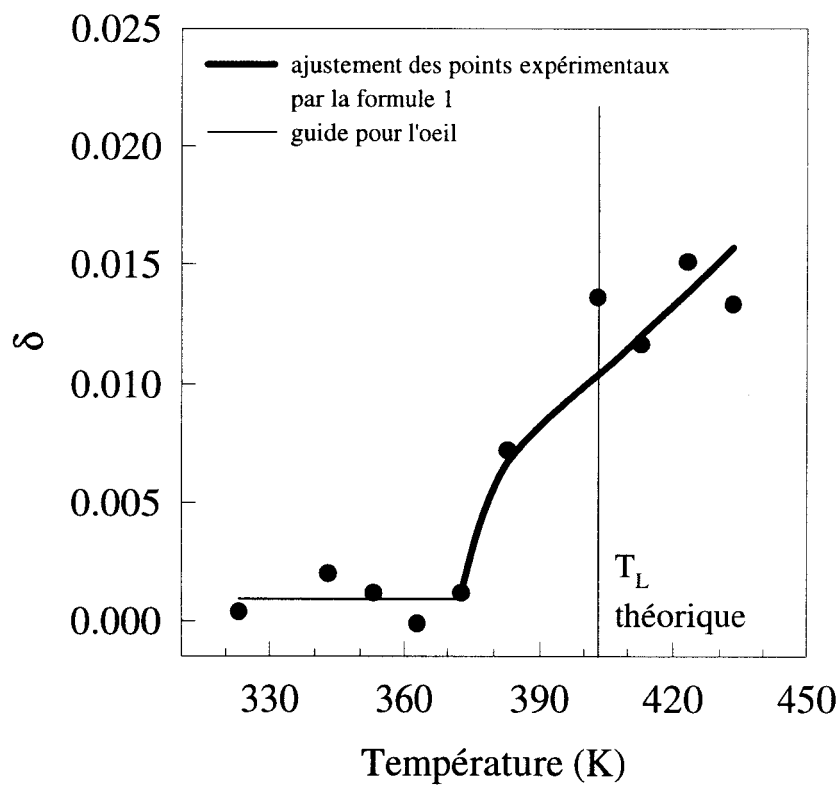
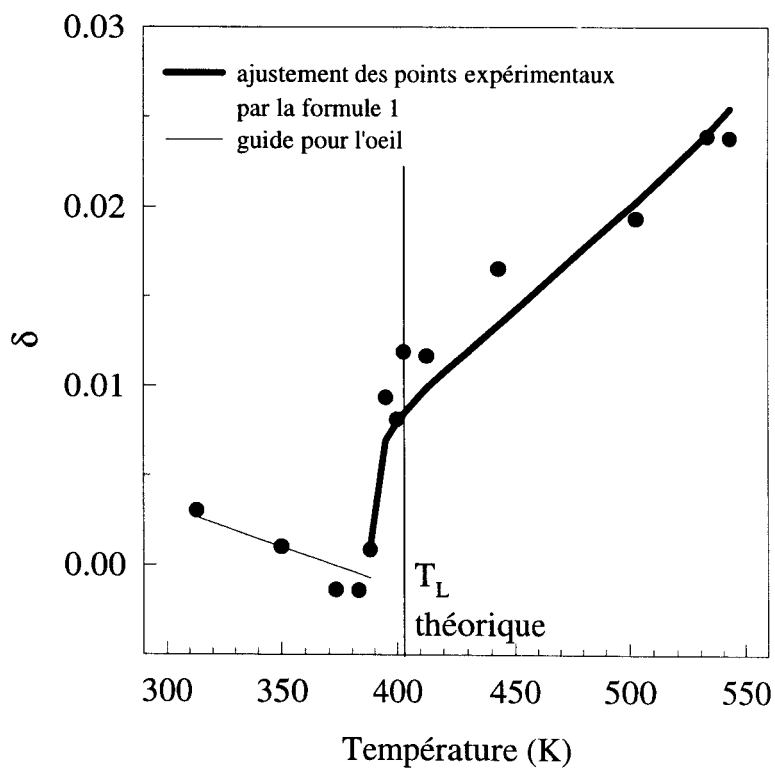


Figure III.11: évolution du profil de la raie $(2\ 1\ 2\ -1)$ lors de la première chauffe (a) et de la deuxième chauffe (b).



(a)



(b)

Figure III.12: évolution du paramètre δ de la raie $(2\ 1\ \pm 2\ \mp 1)$ lors de la 2^{ème} (a) et 3^{ème} (b) chauffe.

β) Echantillon de type 2

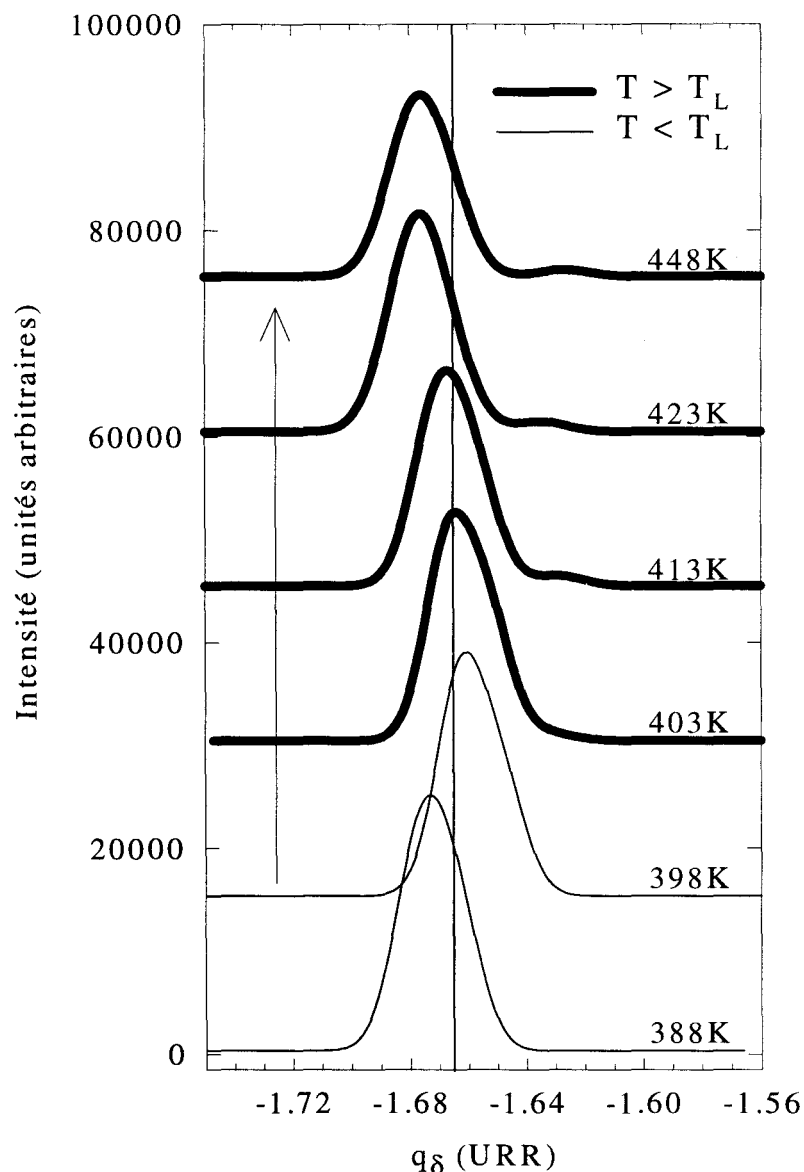


Figure III.13: évolution du profil de la raie (2 1 -2 1) lors de la chauffe.

La raie (2 1 \pm 2 \mp 1) est plus intense que les raies (1 3 0 \pm 1) et (1 2 0 \pm 1) (figure III.13). Dans la phase INC, l'évolution du paramètre δ lors de la procédure de chauffe (figure III.14) présente une allure "chaotique", contrairement à l'allure lisse observée au refroidissement. L'ajustement de la courbe $\delta=f(T)$ par la formule (1) donne une température $T_L=398\text{K}$ et des paramètres $A=0,056$ et $B=1,669$. Lors de cet ajustement, la valeur de T_l a été fixée à 575K, cette

valeur étant issue de l'ajustement de l'intensité intégrée par la formule 3 (figure III.15). En chauffant, la position de cette raie demeure inchangée entre 423K et 503K, montrant ainsi un phénomène d'ancrage de la modulation aux défauts. Ces observations démontrent l'existence d'états métastables dans les deux phases. On remarque que la coexistence de pics satellites et de surstructure n'est pas observé à la température de transition d'ancrage. Cette transition de phase peut être interprétée comme étant du deuxième ordre.

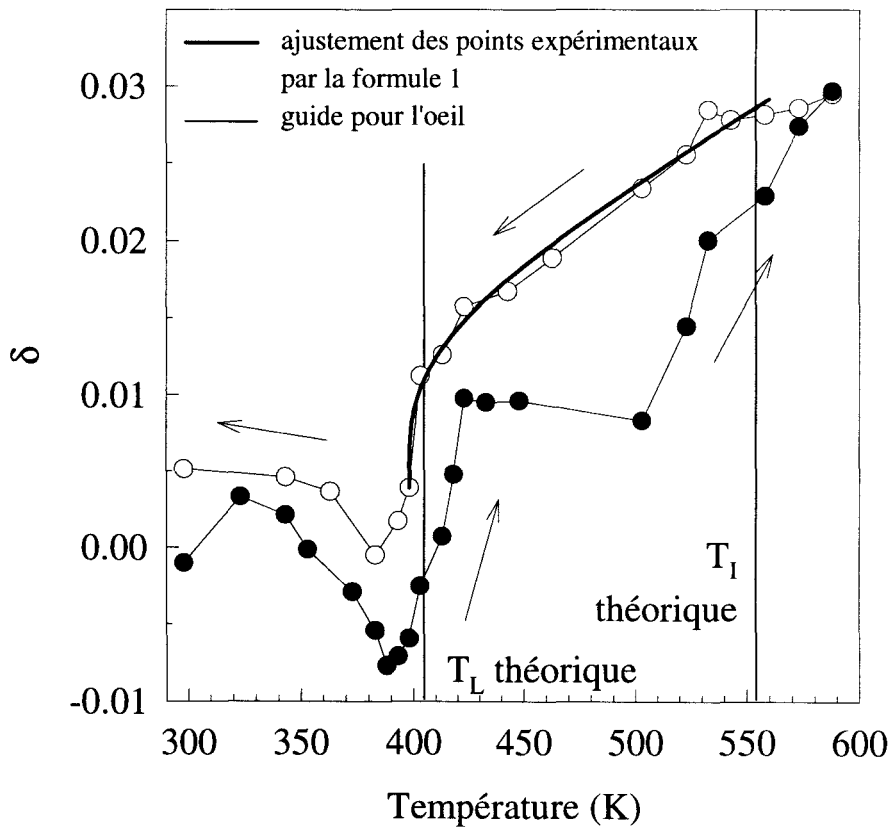


Figure III.14: paramètre δ de la raie (2 1 -2 1) lors de la chauffe.

L'intensité intégrée du pic satellite du premier ordre (figure III.15) a été ajustée par la loi $(T_I - T)^{2\beta}$ (formule 3). Le résultat de cet ajustement donne un coefficient $\beta=0,35$, valeur très

proche de la prédiction théorique $\beta=0,345$ du modèle $d=3XY$ (modèle d'Heisenberg) décrivant la transition de phase N-INC [10].

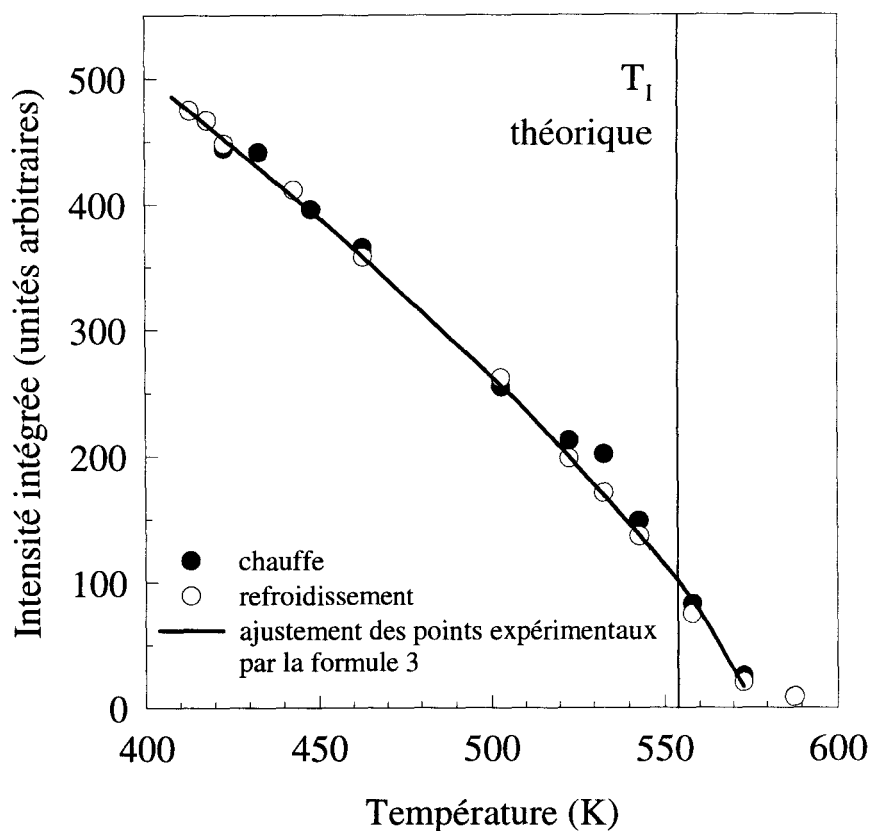


Figure III.15: intensité intégrée de la raie (2 1 -2 1) dans la phase INC lors du cycle en température.

La diminution de la largeur à mi-hauteur en procédure de chauffe entre 350K et 393K (figure III.16) montre un réarrangement des domaines ferroélectriques vers un état mieux organisé (répartition régulière des DCs) en dessous de la température T_L . On remarque que lors de la procédure de refroidissement, la largeur des raies satellites est plus faible. Par conséquent, les phases C présentent une plus grande longueur de cohérence lorsqu'elles sont obtenues par refroidissement à partir des phases N et INC que lorsqu'elles sont obtenues directement par cristallisation dans la phase C. Ceci correspond certainement à des distributions de défauts plus ou moins régulières dans les deux cas suivant certaines rangées cristallographiques. Au dessus de

T_p , on observe une intensité diffuse très large centrée sur la position de la raie satellite, interprétée comme étant de la diffusion critique. Bien qu'on soit dans une phase désordonnée, les tétraèdres ont tendance à s'organiser localement. Cet ordre local n'est pas à portée suffisamment longue pour donner lieu à des taches sur un diagramme de diffraction des rayons X. Il peut néanmoins subsister un amas localisé de diffusion, d'intensité beaucoup plus faible mais situé autour des points du réseau réciproque où apparaissent les taches satellites dans la phase INC. La dépendance en température du paramètre δ au refroidissement présente une allure lisse. Compte tenu du pas en température minimal de 5K qu'il est possible d'effectuer entre deux mesures, la largeur à mi-hauteur de cette raie est pratiquement constante, même au voisinage de T_L . Cette observation montre que dans ce cas, l'arrangement des DCs présente une longueur de cohérence équivalente de part et d'autre de T_L . Sur la figure III.14, on ne constate aucun phénomène d'hystérésis apparent autour de T_L .

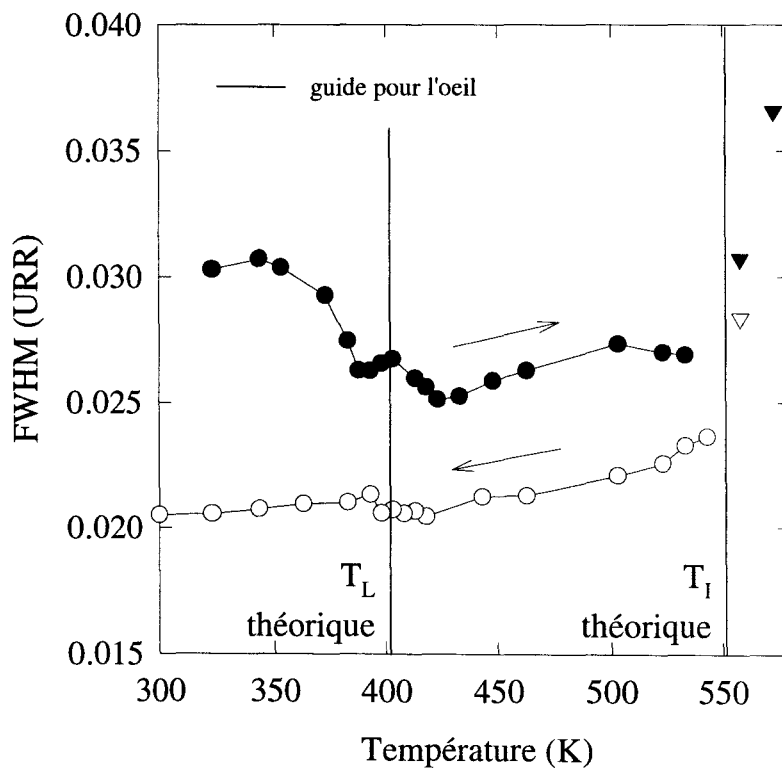


Figure III.16: largeur à mi-hauteur de la raie $(2\ 1\ -2\ 1)$ lors du cycle en température. Les triangles représentent la diffusion critique.

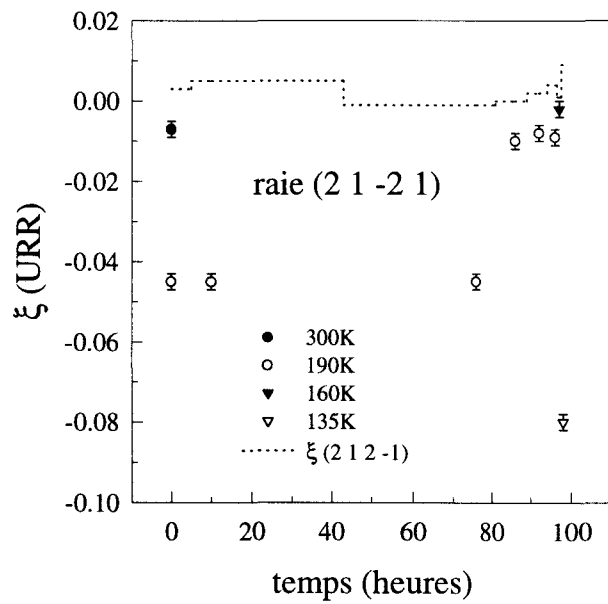
La largeur de raie plus élevée par rapport aux précédentes raies étudiées (après correction de Rachinger, voir la table 4) traduit une distribution des valeurs de δ qui peut être corrélée à la distorsion (INC ou C) des tétraèdres imposée par l'origine du désordre. De plus, on constate une nouvelle fois la présence d'une raie satellite du deuxième ordre dans la phase INC (figure III.13).

c) Valeurs intermédiaires de l'indice h ($1 < h < 3$). Raie $(2\ 1 \pm 2\ \mp 1)$ dans le domaine basse température

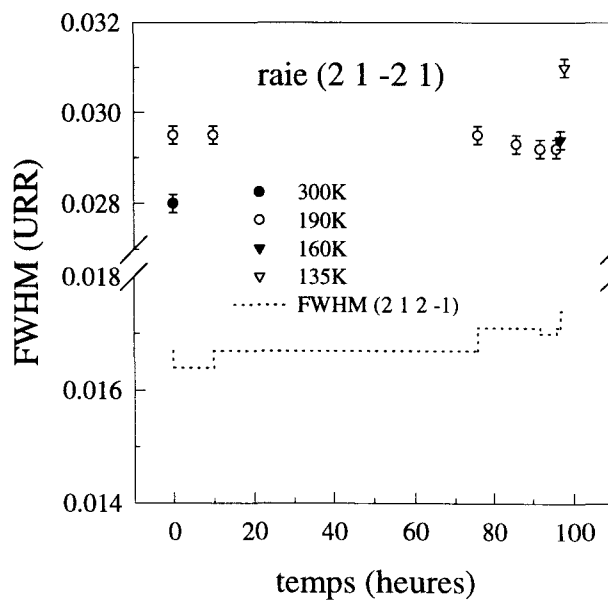
Compte tenu de l'observation d'une répartition inhomogène des DCs, observée à partir d'expériences de microscopie électronique [8] et de nos expériences de diffraction X [chapitre 3.II.2°).b.α] qui ont révélé l'existence de domaines métastables à température ambiante, une étude des raies de surstructure dans le domaine basse température [300K,110K] a été entreprise. Dans cette expérience, la température de l'échantillon (type 1) a été brusquement abaissée de 295K à 190K. Après un vieillissement d'environ 80 heures à 190K, la température a été ensuite abaissée graduellement par pas d'environ 20 degrés après acquisition des données. Celle-ci comportait l'enregistrement des raies de surstructure $\frac{\bar{c}^*}{3}$ $(1\ 3\ 0 \pm 1)$, $(1\ 2\ 0 \pm 1)$ et $(2\ 1 \pm 2\ \mp 1)$, ainsi que la diffusion diffuse centrée sur la raie de surstructure de la phase basse température $(2.5\ 1.5\ 0)$.

L'étude des raies $(1\ 3\ 0 \pm 1)$ et $(1\ 2\ 0 \pm 1)$ n'a révélé aucun phénomène notable dans le domaine basse température; aucune dépendance en température de la position et de la largeur de ces raies n'a été observée. Cependant, l'étude des raies $(2\ 1 \pm 2\ \mp 1)$ a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes marquants.

A température ambiante, les deux raies symétriques sont ancrées en position de surstructure $c^*/3$ compte tenu de la précision expérimentale. Cependant, elles présentent un profil très différent, dans la mesure où la largeur de la raie $(2\ 1\ -2\ 1)$ est nettement supérieure à celle de la raie $(2\ 1\ 2\ -1)$ (figure III.17). Cette observation montre la faible cohérence de la répartition de domaines ferroélectriques particuliers, caractérisés par la famille de plans de diffraction $(2\ 1\ 2\ -1)$.



(a)



(b)

Figure III.17: (a) écart de la raie $(2\ 1\ -2\ 1)$ par rapport à sa position de surstructure (b) largeur à mi-hauteur de la raie $(2\ 1\ -2\ 1)$.

Suite à l'abaissement rapide de la température à 190K, on observe un décalage significatif de la raie la plus large (2 1 -2 1) (figures III.17.a et III.18). Ce décalage est associé à un élargissement notable de la raie (figure III.17.b). On remarquera que les caractéristiques de la raie (2 1 2 -1) restent constantes, compte tenu des barres d'erreurs sur leur détermination (figure III.17), à la fois en fonction du temps et de la température. Après un recuit d'environ 80 heures, on observe que la raie (2 1 -2 1) revient dans une position très proche de sa position initiale avec une diminution de sa FWHM. Lorsque la température est abaissée, on observe à nouveau des fluctuations de la position de la raie (2 1 -2 1) couplées avec des élargissements notables de la raie.

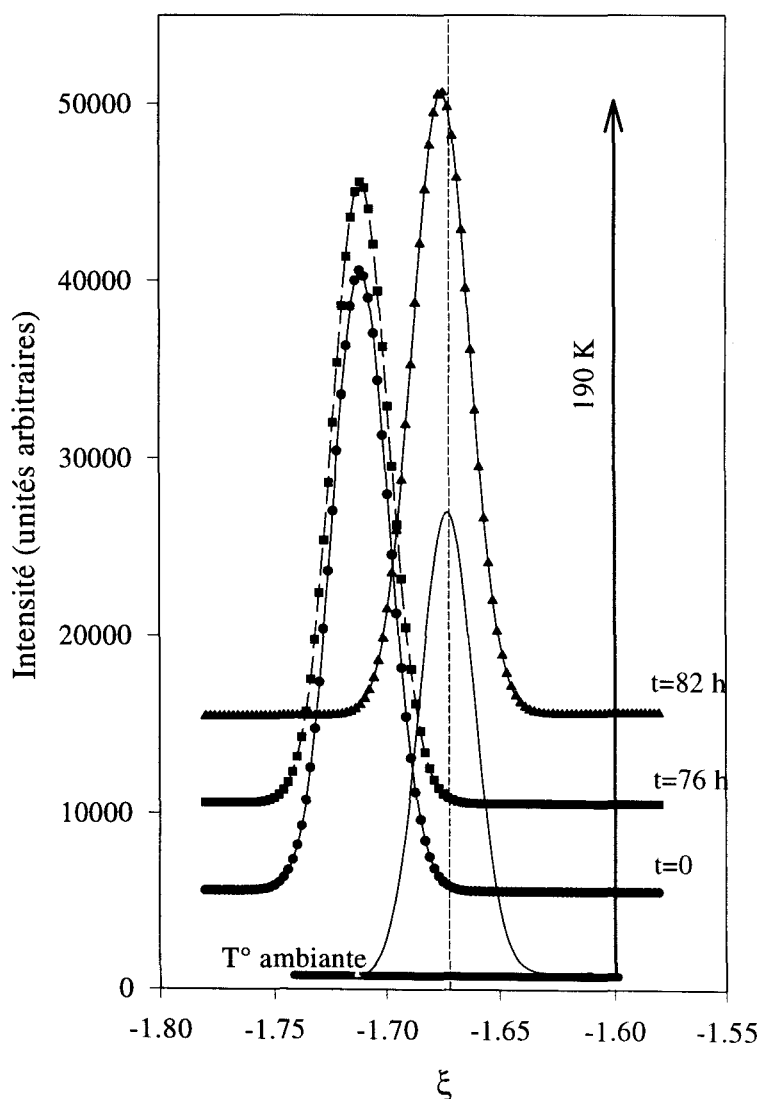


Figure III.18: dépendance en temps de la position de la raie (2 1 -2 1).

Ces observations peuvent être interprétées comme résultant de réarrangements de domaines ferroélectriques. Ces réarrangements concernent des domaines relativement mal répartis suivant \bar{c}^* , en conséquence de la largeur de la raie de surstructure. De ce fait, la configuration de ces domaines peut être placée en condition de non équilibre par un abaissement plus ou moins rapide de la température, ou en condition de métastabilité à température ambiante (comme observé au chapitre 3.II.2°).b.α) suivant la qualité cristalline de l'échantillon. On remarquera à la vue de ces expériences le temps relativement long de la relaxation qui est certainement lié à une concentration en défauts importante et à la vitesse de refroidissement de l'échantillon à 190K. Le fait que les durées des cinétiques observées par diffusion des rayons X et par diffusion Raman ne soient pas du même ordre de grandeur peut être expliqué par une qualité cristalline de l'échantillon différente dans chaque expérience, dans la mesure où les deux échantillons étaient issus de deux méthodes de croissance cristalline différentes.

d) Valeurs élevées de l'indice h (h>3). Raie (-4 -1 0 -1)

L'étude de cette raie n'a été réalisée qu'à partir de 400K (phase C) sur un échantillon de type 1, celle-ci sera reportée dans l'intervalle de température [403K, 503K] dans la mesure où elle met en évidence un phénomène très important. Il s'agit de la conservation d'un ancrage de la modulation en position de surstructure 100 degrés au dessus de T_L [2]. On observe donc (figure III.19) la coexistence de raies satellites très larges avec la surstructure. La largeur anormalement élevée de cette raie traduit certainement un arrangement au hasard et très désordonné des DCs. Ces DCs constituent donc des entités métastables sur un intervalle de température très large, elles sont certainement dues à l'ancrage persistant de la surstructure aux défauts.

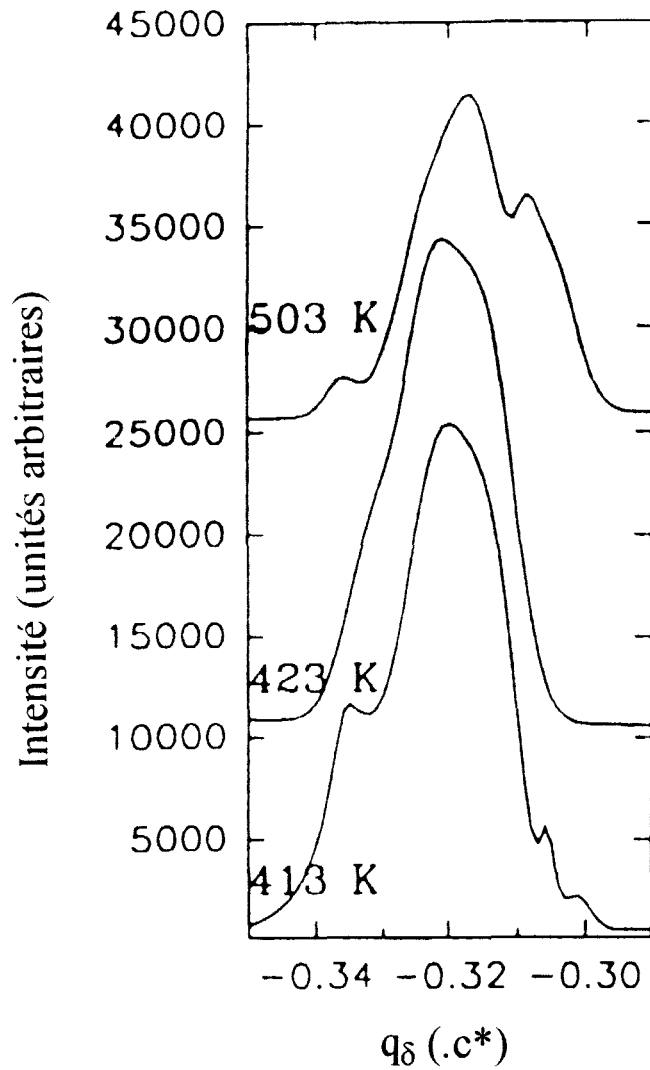


Figure III.19: évolution du profil de la raie $(-4 -1 0 -1)$ lors de la chauffe.

Le comportement de la raie $(-4 -1 0 -1)$ montre donc l'existence d'états chaotiques correspondant à des domaines ferroélectriques séparés irrégulièrement par des domaines où la modulation est incommensurable. Ce phénomène a également été mis en évidence par des expériences de diffusion Raman [9].

3°) Influence d'un recuit à T_L

Un processus de vieillissement a été effectué sur un échantillon extrait du monocristal fabriqué dans notre laboratoire (type 2). Cet échantillon a été placé dans une étuve à une température de 130°C ($\sim T_L$) pendant environ 72 heures puis retiré de celle-ci pour être directement porté à température ambiante.

a) Faible valeur de l'indice h ($h=1$). Raies $(1\ 3\ 0 \pm 1)$ et $(1\ 2\ 0 \pm 1)$

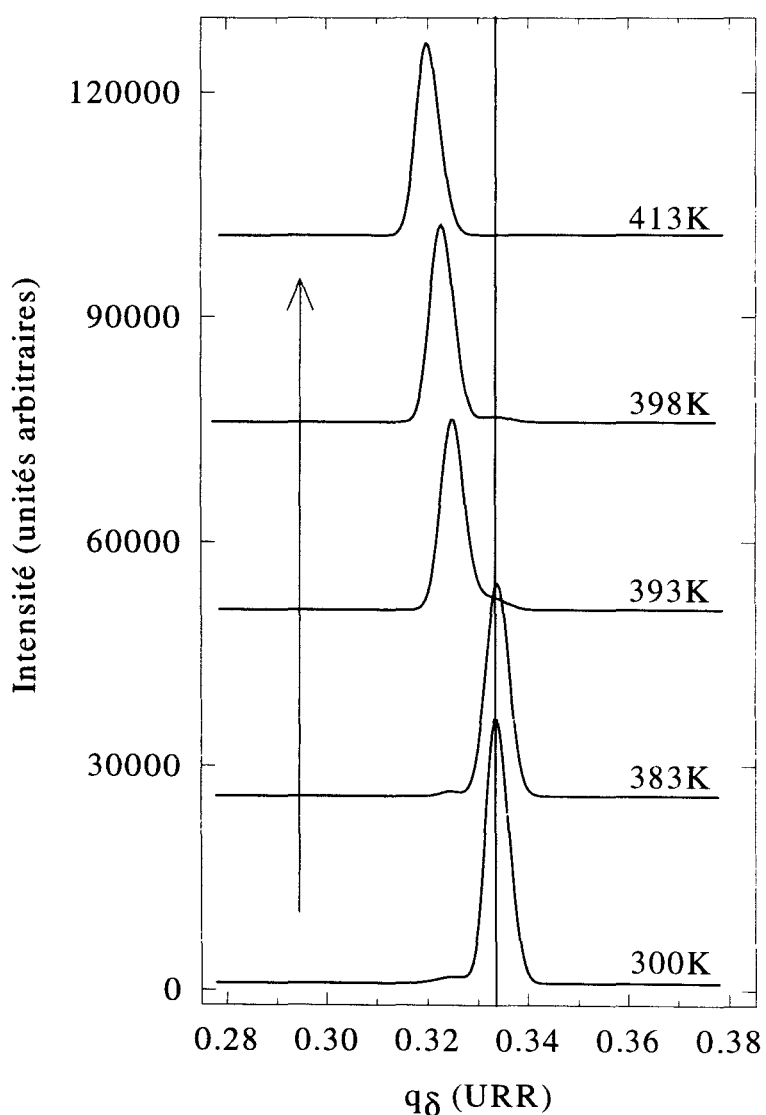


Figure III.20: évolution du profil de la raie $(1\ 2\ 0\ 1)$ après le vieillissement.

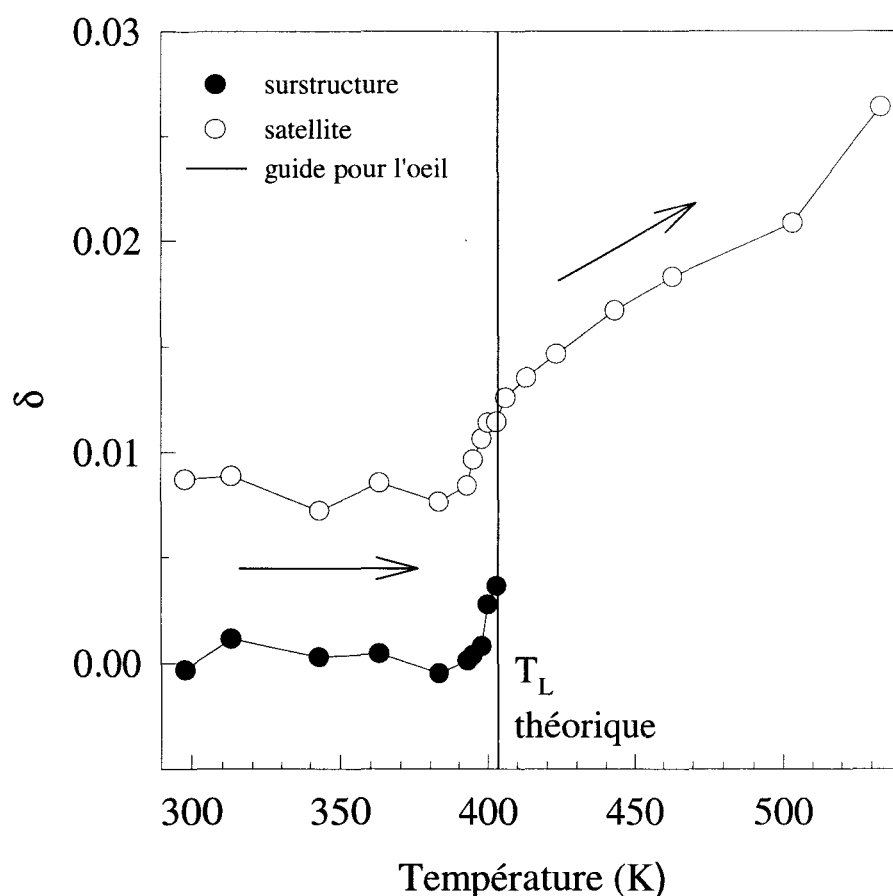


Figure III.21: paramètre δ de la raie (1 2 0 1) après le vieillissement.

L'étude des raies (1 3 0 \pm 1) et (1 2 0 \pm 1) met en évidence la coexistence des raies satellites ($\delta=0,0087$) et de surstructure entre 300K et 400K (figures III.20 et III.21). La raie satellite de faible intensité est associée à la présence de microdomaines INC tandis que la raie de surstructure de forte intensité indique que l'échantillon est principalement dans sa phase commensurable. A T_L , les domaines INC s'élargissent aux dépends des domaines C. Les figures III.21 et III.22 mettent en évidence une transition d'ancrage vers 390K.

Un autre phénomène marquant, compte tenu de la faible précision sur la détermination de la largeur des raies satellites, est que ces raies satellites ont approximativement la même largeur que les raies de surstructure (figure III.22). Ceci montre une longueur de cohérence similaire pour les domaines INC de petite taille et pour les larges domaines C. La largeur de la raie de

surstructure augmente au voisinage de T_L , ce qui correspond à la diminution de son intensité et à une perte de l'ordre à longue portée. Le vieillissement à 403K provoque l'arrangement à longue portée des tétraèdres dans une configuration donnée du régime soliton. Le refroidissement brusque provoque simplement une diminution de la taille des DCs (petits domaines INC), leur arrangement à longue portée étant conservé. Ainsi, à température ambiante, les raies satellites et de surstructure ont même largeur. Le chauffage de l'échantillon favorise la configuration "trempée" des tétraèdres et donc l'expansion des DCs.

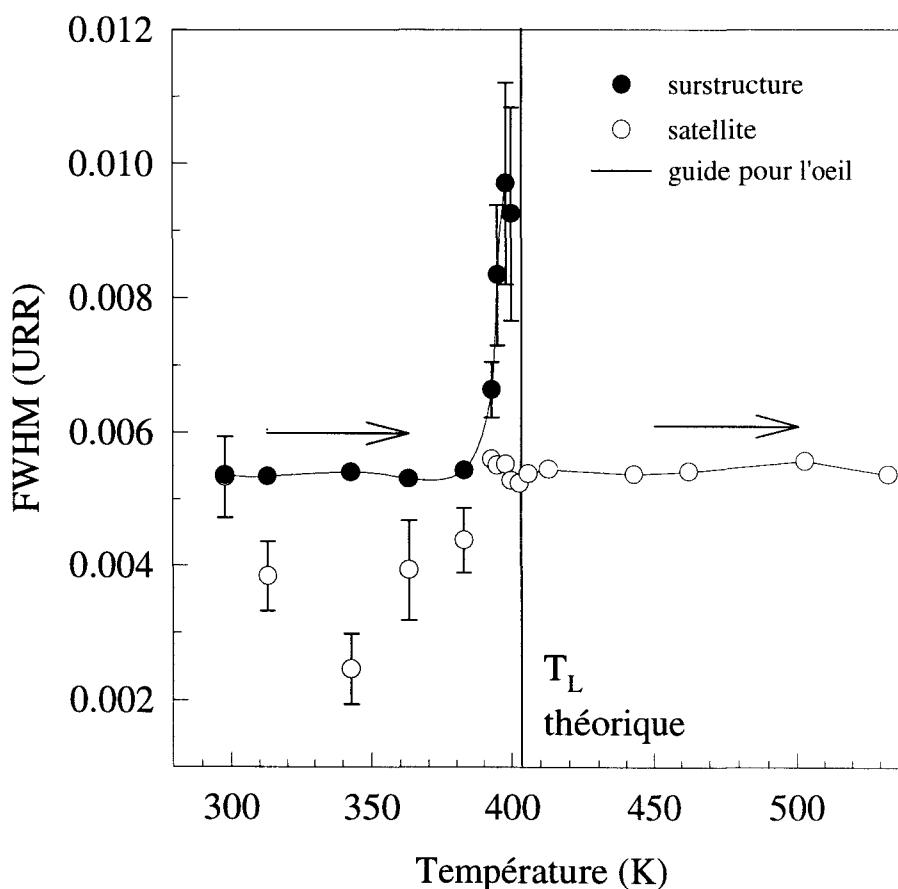


Figure III.22: largeur à mi-hauteur de la raie (1 2 0 1) après le vieillissement.

b) Valeurs intermédiaires de l'indice h ($h < 1 < 3$). Raie ($2\ 1\ 2\ -1$)

Après la trempe, la raie ($2\ 1\ 2\ -1$) est centrée en position de surstructure à la température ambiante. L'inhomogénéité de la répartition des domaines ferroélectriques et des DCs se manifeste, dès que l'échantillon est chauffé, à travers une délocalisation de la raie. Comme les raies précédentes, l'évolution en température de la FWHM de la raie ($2\ 1\ 2\ -1$) indique que la transition de phase C-INC a lieu vers 390K (figure III.23). On constate que la FWHM de cette raie après la trempe est bien inférieure à la FWHM avant la trempe, traduisant ainsi une meilleure répartition des domaines ferroélectriques.

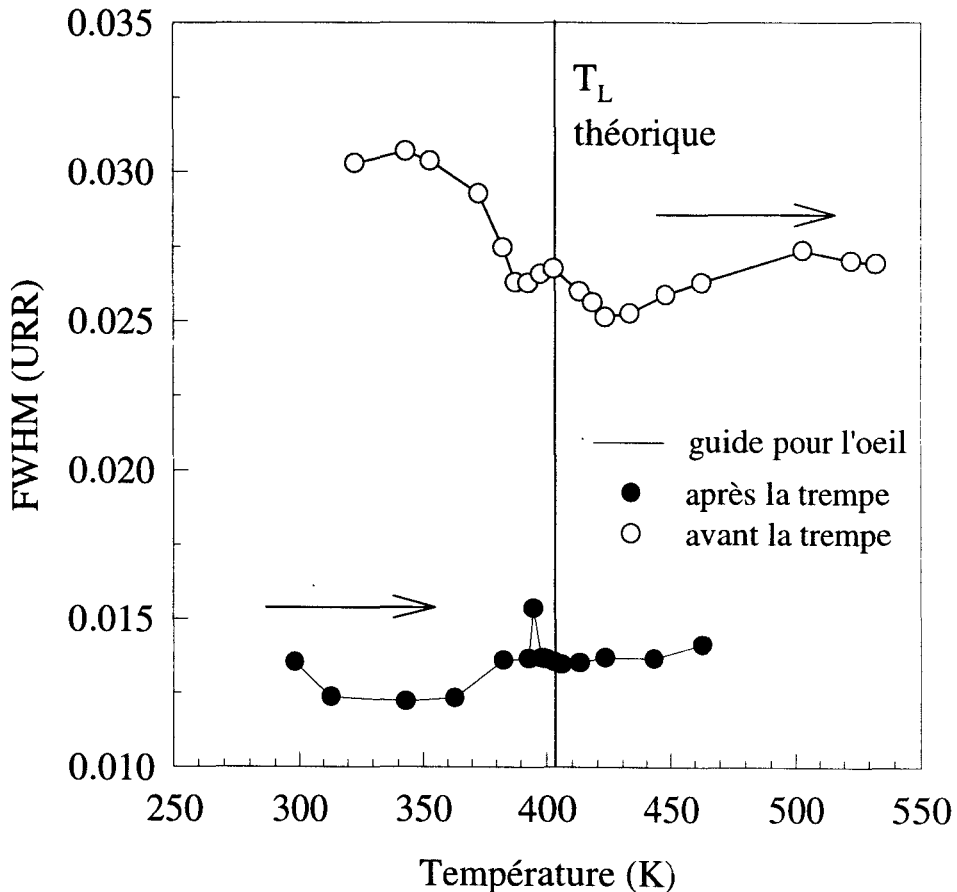


Figure III.23: largeur à mi-hauteur de la raie ($2\ 1\ 2\ -1$) après le vieillissement.

4°) Synthèse des résultats et comparaison avec Rb_2ZnCl_4

Les expériences réalisées sur KZC mettent en évidence différentes évolutions en fonction de la température des raies satellites caractérisées par une intensité différente. Le comportement de la raie $(2\ 1\ \pm 2\ \mp 1)$ montre l'existence, dans certains cas, d'états métastables à température ambiante (figure III.11), certainement liés à une répartition très inhomogène des DCs. En dessous de T_L , il existe une distribution d'orientations des tétraèdres ZnCl_4 par rapport aux trois orientations qui caractérisent la surstructure, ce qui est à l'origine de la largeur plus importante de la raie $(2\ 1\ \pm 2\ \mp 1)$ à température ambiante par rapport aux autres raies étudiées d'intensité plus faible. Il existe également une large distribution des valeurs de δ au dessus de T_L . L'existence de cette distribution est certainement liée aux "défauts de structure" qui résultent de l'origine fondamentale du désordre (rapport des tailles r_A/r_T). Le compromis entre le faible volume dans lequel doivent se loger les tétraèdres BX_4 et le volume relativement important de ces tétraèdres, engendre certainement un écart par rapport à la périodicité de l'onde de modulation qui décrit le désordre des tétraèdres dans les phases modulées. Cet écart est significatif pour des raies intenses comme $(2\ 1\ \pm 2\ \mp 1)$, celle-ci correspondant à des déplacements modulés importants. D'un écart notable, il résulte une faible longueur de cohérence des positions atomiques modulées dans certaines directions cristallographiques qui engendre l'existence d'états métastables dans la phase C (raie $(2\ 1\ \pm 2\ \mp 1)$) ou dans la phase INC (raie $(-4\ -1\ 0\ -1)$).

Les expériences de diffraction X réalisées sur RZC ont montré un ancrage systématique de la modulation aux défauts dans la phase INC. Cet ancrage plus ou moins stable suivant la concentration en défauts engendre un phénomène d'hystérésis autour de T_L et semble être la signature de l'interaction entre la modulation et les défauts. Ce phénomène d'ancrage de la modulation dans RZC engendre une forte variation de la valeur de δ sur un faible intervalle de

température, contrairement au KZC où on constate une variation continue de la courbe $\delta=f(T)$ dans la phase incommensurable (figure III.24). Dans KZC, il ne semble pas y avoir de comportement typique de la modulation imposé par la présence de défauts en nombre plus ou moins important. Ce fait rend les expériences peu reproductibles et difficiles à interpréter. Ainsi, les deux types d'échantillons analysés ne permettent pas d'établir de règles d'évolution en température des raies satellites, en fonction de la concentration en défauts.

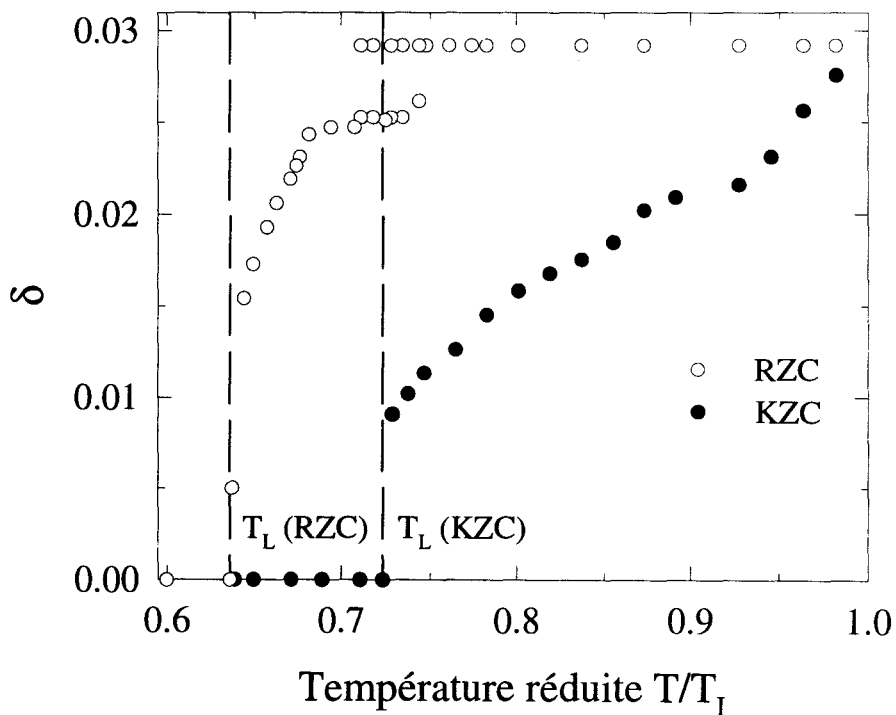


Figure III.24: dépendance en température du paramètre δ pour Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 (raie $(1\ 2\ 0 \pm 1)$), la température est renormée par rapport à T_I .

En considérant la phase INC comme une étape de la mise en ordre des tétraèdres ZnCl_4 , il apparaît que celle-ci s'effectue réellement de manière continue et sur un intervalle en température très large dans KZC, contrairement à RZC (figure III.24). Ceci semble logique dans la mesure où le degré de désordre est plus important dans KZC que dans RZC, et de ce fait les étapes de la mise en ordre sont plus étendues dans le premier composé. La plus grande stabilité de la phase

INC de RZC serait donc uniquement la conséquence du piégeage de la modulation par les défauts.

III) Analyse de la transition N-INC dans Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 par diffusion Raman

1°) Motivation de l'étude

Il a été montré que la qualité cristalline des monocristaux de Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 influençait fortement la nature de la transition d'ancrage (premier ou deuxième ordre). De plus, la transition N-INC apparaît comme la première étape de la mise en ordre des tétraèdres ZnCl_4 . Le désordre est bien sûr lié à la taille des cations Rb^+ et K^+ [11], mais peut également être connecté à la qualité cristalline des monocristaux.

Par conséquent il a été entrepris d'analyser le degré de désordre orientationnel par diffusion Raman dans des monocristaux de RZC et KZC issus de la même technique de cristallisation. Cette étude a été focalisée sur le domaine basse température, dans la mesure où la mise en évidence d'un amollissement d'une branche de phonon optique au voisinage de T_1 révèle généralement le caractère displacif de la transition, comme observé dans K_2SeO_4 .

Dans RZC et KZC aucun amollissement n'est observé dans la phase normale, ce qui met en évidence le caractère ordre-désordre de la transition N-INC. L'étude de l'amplitudon, actif en configuration totalement symétrique, a été effectuée dans le but d'évaluer le degré de désordre relatif des deux composés.

2°) Présentation des résultats

a) Rb_2ZnCl_4

Les expériences ont été effectuées sur le spectromètre T800 CODERG sur les échantillons de type 2. Les spectres Stokes Anti-Stokes ont été enregistrés dans la configuration à 90° en géométrie a(cc)b (symétrie A_g). A partir de la figure III.25, l'amplitudon (localisé par une flèche) est observé dans le pied de la raie Rayleigh à partir de 290K en abaissant la température, celle-ci apparaissant comme très faiblement élargie. La largeur de la raie Rayleigh reste constante sur toute la phase INC.

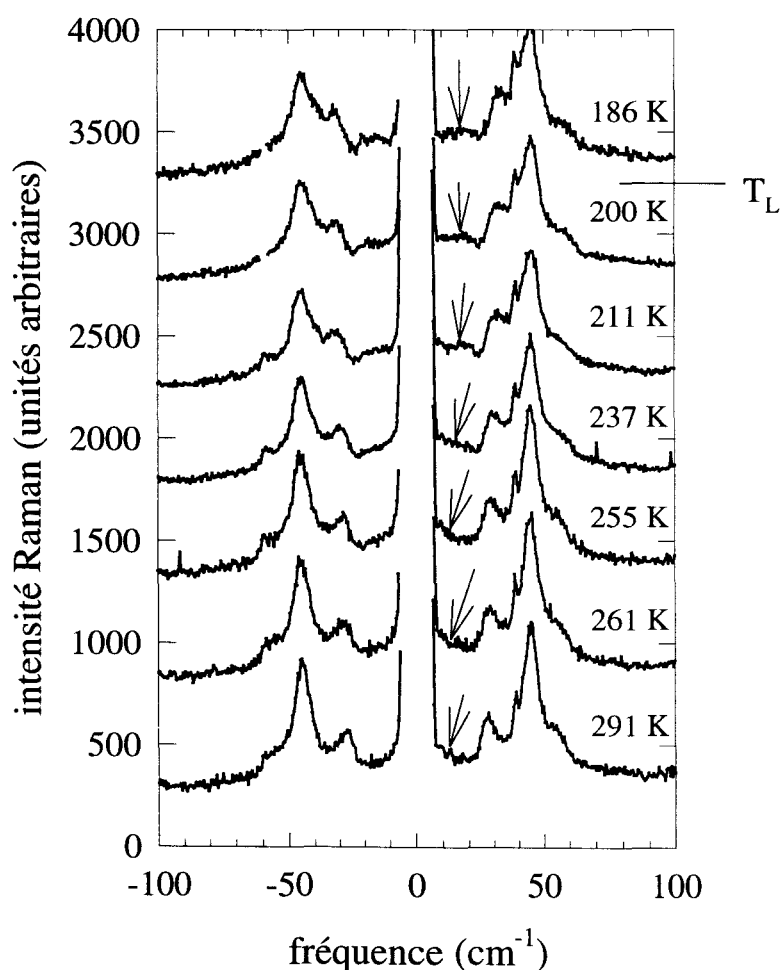


Figure III.25: évolution du spectre Raman du Rb_2ZnCl_4 en fonction de la température (configuration à 90° , géométrie a(cc)b).

La figure III.26 montre que l'amplitudon est en régime suramorti dans la quasi totalité de la phase INC. Le comportement suramorti de ce mode mou dans un large intervalle de température met en évidence le caractère ordre-désordre de la transition de phase N-INC.

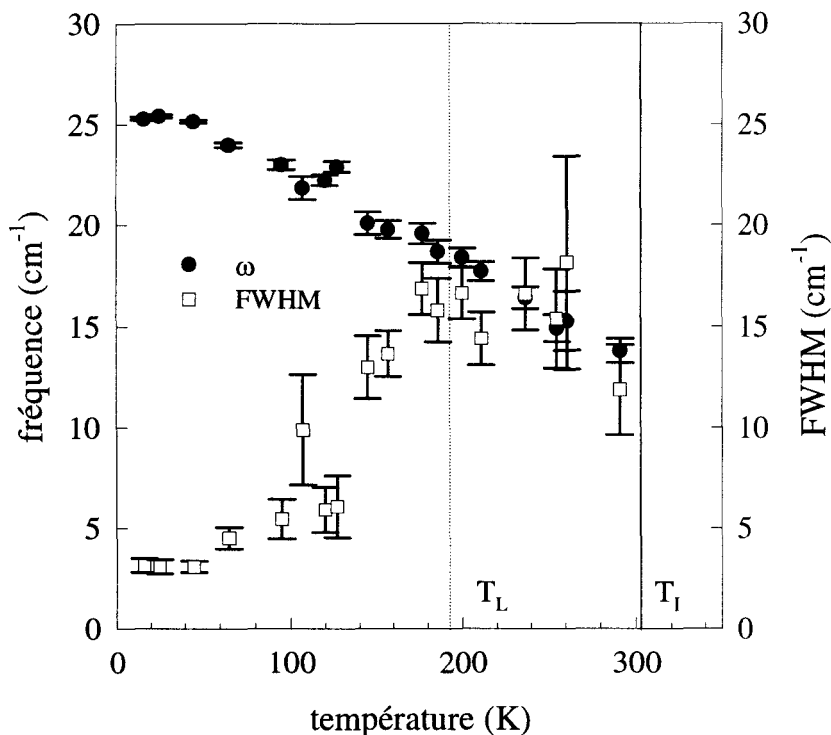


Figure III.26: dépendance en température de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur de l'amplitudon dans le Rb_2ZnCl_4 .

b) K_2ZnCl_4

Les expériences ont été effectuées sur le spectromètre XY DILOR sur des monocristaux de type 2 en mode macroscopique dans la configuration à 180° . Seuls les spectres Stokes ont été enregistrés, afin de laisser fixes les positions du prémonochromateur et du spectromètre, ce qui évite tout décalage en fréquence de la lumière incidente lié à des pertes de pas des moteurs. L'amplitudon actif en configuration totalement symétrique a été enregistré dans la géométrie a(cc)a (symétrie A_g). Les spectres reportés sur la figure III.27 ont été enregistrés lors d'un cycle

de chauffe à partir de la température ambiante. On observe clairement l'apparition d'une composante centrale dans le pied de la raie Rayleigh accompagnée d'une chute d'intensité de l'amplitudon vers 383K.

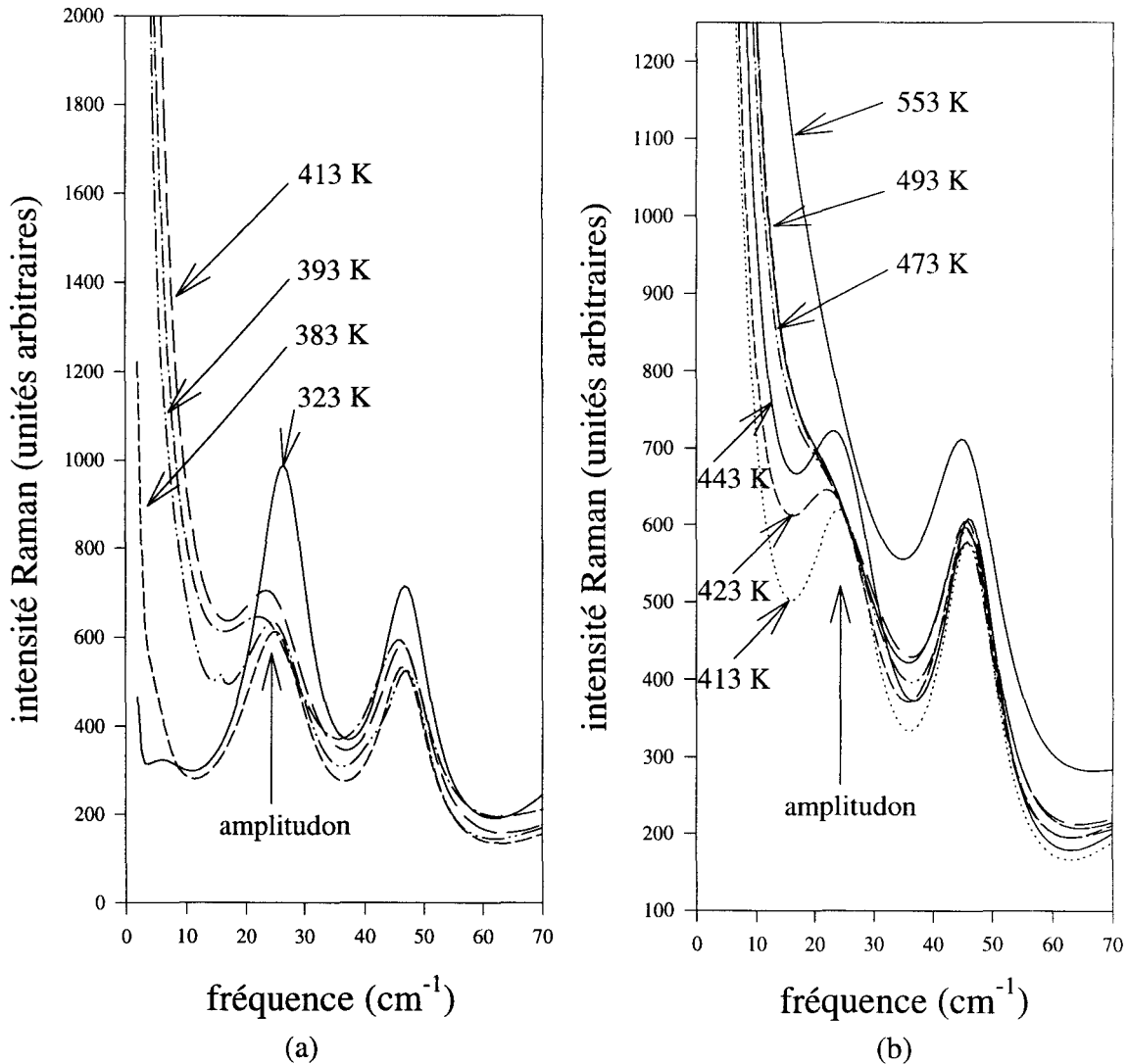


Figure III.27: évolution du spectre Raman à basse fréquence de K_2ZnCl_4 en fonction de la température.

Au voisinage de T_L , on observe un élargissement de la composante centrale. L'amplitudon s'élargit graduellement à partir de T_L (figures III.27 et III.28). Compte tenu de la difficulté de séparer par traitement numérique la composante centrale de l'amplitudon, il résulte de larges

barres d'erreur sur la fréquence et la largeur de l'amplitudon. Cependant, il semblerait que celui-ci soit en régime suramorti au dessous de 473K. La figure III.27.b montre un changement de profil du spectre basse fréquence qui semble plus lié à un changement de régime du mode qu'à un élargissement notable de la composante centrale. Ces observations peuvent être reliées à celles faites par analyse enthalpique différentielle (chapitre 3.I.2°) lors d'un processus de chauffe, qui montrent deux régimes différents dans la phase INC.

Au voisinage de T_I (553K), on observe un élargissement important de la composante centrale. Ce phénomène empêche de suivre le comportement de l'amplitudon au voisinage de la transition N-INC. Cependant, il permet la mise en évidence d'un caractère ordre-désordre prépondérant de cette transition de phase.

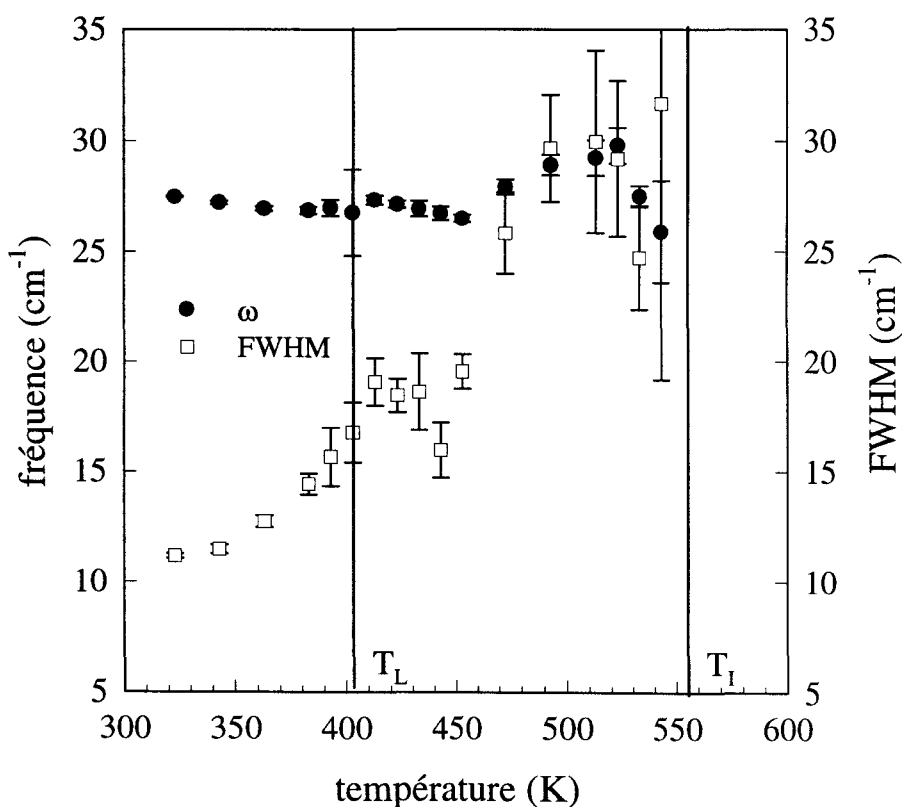


Figure III.28: dépendance en température de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur de l'amplitudon dans le K_2ZnCl_4 .

3°) Comparaison et synthèse des résultats

Le phénomène le plus marquant qui différencie les deux composés est l'existence d'une composante centrale très large dans KZC. Cette composante, qui s'élargit très fortement à T_L , semble être la signature Raman du caractère ordre-désordre de la transition, très accentué par rapport à RZC. Ceci est en accord avec les considérations théoriques faites sur l'origine du désordre [11] et les analyses structurales qui montrent une distorsion des tétraèdres très importante dans KZC.

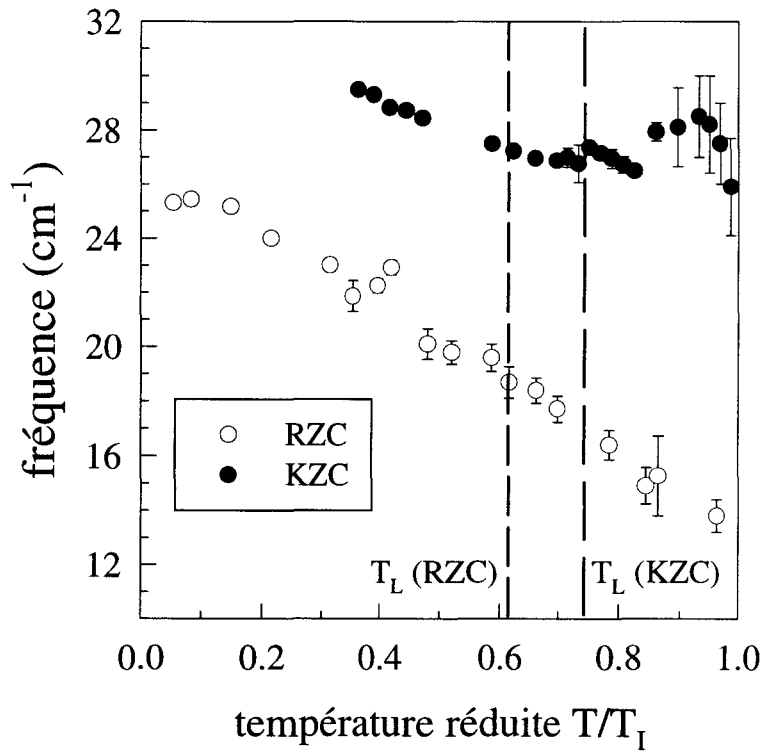
L'observation d'une composante centrale dans KZC au voisinage de T_L peut cependant avoir deux origines différentes:

- le déblocage des librations des tétraèdres correspondant au passage de trois orientations distinctes dans la phase C à une infinité dans la phase INC.
- le mouvement des discommensurations qui est fortement impliqué dans le mécanisme de transition d'ancrage. Compte tenu de la forte inhomogénéité de la répartition des DCs suivant certaines directions du réseau, des réarrangements importants de celles-ci sont certainement nécessaires à la transition de phase à T_L .

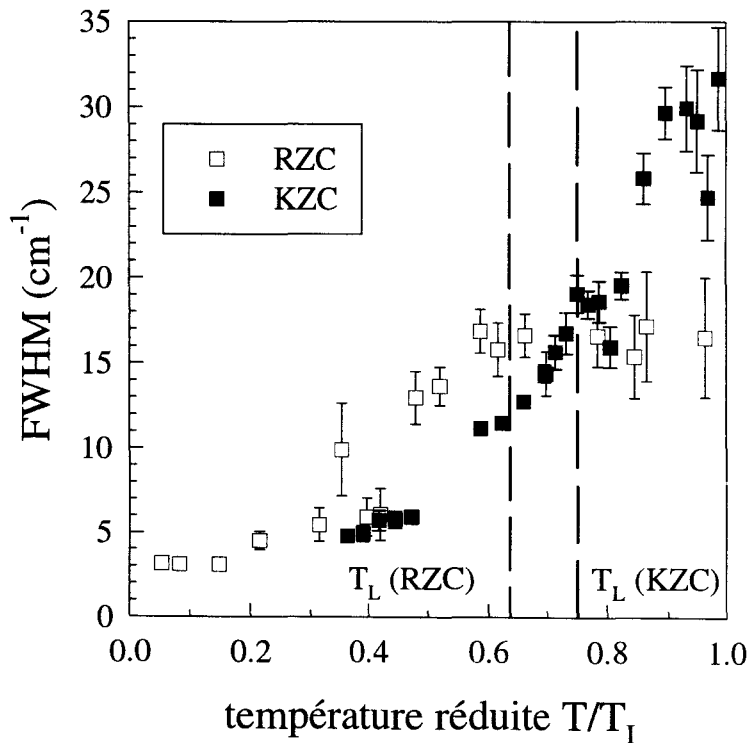
Le degré de désordre dans les deux composés, et par corrélation le caractère ordre-désordre de la transition N-INC, peuvent également être évalués par analyse du comportement de l'amplitudon. Dans ce but, la dépendance en température de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur de l'amplitudon ont été comparées dans RZC et KZC en renormant la variation de la température par rapport à T_L , c'est à dire 302K pour RZC et 553K pour KZC (figure III.29).

L'analyse de la figure III.29.a montre une dépendance en température de la fréquence de l'amplitudon sensiblement analogue dans les deux composés dans leur phase commensurable. Toutefois, les deux lois $\omega(T)$ ne tendent pas vers zéro au voisinage de T_I . La variation de la fréquence de l'amplitudon en fonction de la température diverge dans la phase INC pour KZC par rapport à celle observée pour RZC. On remarque également (figures III.29.a et III.29.b) que l'amplitudon est en régime suramorti dans toute la phase INC de RZC contrairement à ce qui est observé dans KZC. Cependant, la largeur à mi-hauteur du mode au voisinage de T_I est nettement supérieure dans KZC.

La synthèse de ces expériences montre que certains résultats (composante centrale très large et comportement de l'amplitudon au voisinage de T_I) convergent pour indiquer un degré de désordre important dans KZC et par corrélation un caractère ordre-désordre accentué pour la transition de phase à T_I dans ce composé. Par contre, le régime suramorti de l'amplitudon dans KZC, observé dans un intervalle de température beaucoup plus restreint que dans RZC, est en contradiction avec les premières observations. Ceci indique que des phénomènes autres que le désordre orientationnel interviennent dans les processus de transitions de phases modulées. Compte tenu des observations faites sur les évolutions $\delta(T)$ (figure III.24), on peut considérer que ces phénomènes sont certainement liés à l'interaction entre la modulation et les défauts.



(a)



(b)

Figure III.29: dépendance en température de la fréquence (a) et de la largeur à mi-hauteur (b)

du Rb_2ZnCl_4 et du K_2ZnCl_4 en renormant la température par rapport à T_I .

Conclusion

Les expériences de diffusion Raman et de diffraction des rayons X menées de manière conjointe sur les phases modulées (INC-C) de KZC et RZC ont confirmé les prédictions théoriques, à savoir un plus grand désordre dans KZC que dans RZC. Cependant, elles ont révélé des phénomènes importants nécessaires à la compréhension de la séquence de transitions de phases modulées:

- La faible amplitude de modulation à la température de croissance cristalline de RZC ($\leq T_1$) semble engendrer un ancrage de la modulation aux défauts. De ce fait, les défauts de structure sont responsables d'une forte stabilité de la phase INC, qui correspond à la première étape de la mise en ordre des tétraèdres.

- Les défauts de structure sont bien plus importants dans KZC dans la mesure où le désordre est plus important. La forte amplitude de modulation (c'est à dire la forte distorsion des tétraèdres) à la température de cristallisation est responsable d'états métastables à température ambiante ou à haute température, observés sur les raies d'indice h élevé. L'important désordre orientationnel est certainement lié à une répartition inhomogène des domaines ferroélectriques à température ambiante. L'observation d'une composante centrale par diffusion Raman est certainement la corrélation de ces deux phénomènes. Lors de la mise en ordre des tétraèdres $ZnCl_4$, certains domaines sont en condition de non équilibre suivant l'histoire thermique de l'échantillon. Ainsi les raies satellites d'indice h élevé, correspondant à des déplacements modulés importants, sont sensibles à l'influence des défauts et présentent de ce fait des comportements métastables dans les phases modulées INC et C.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] I. Noiret, Thèse Université de Lille I (1994).
- [2] I. Noiret, A. Hedoux, Y. Guinet, F.X. Leduc, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995), 413.
- [3] A. Hedoux, D. Grebille, J. Lefebvre, R. Perret, *Phase Transitions* **14** (1989), 177.
- [4] K. Deguchi, Y. Okada, H. Fukunaga, E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn* **56** (1987), 208.
- [5] M. Quilichini, P. Bernede, J. Lefebvre, P. Schweiss, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990), 4543.
- [6] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **14** (1976), 1496.
- [7] M. Iizumi, J.D. Axe, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **15** (1977), 4392.
- [8] H. Mashiyama, S. Tanisaki, K. Hamano, *J. Phys. Soc. Jpn* **51** (1981), 2538.
- [9] A. Hedoux, I. Noiret, Y. Guinet, J. Lefebvre, *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 6181.
- [10] J.C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. B* **21** (1980), 3976.
- [11] I. Etxebarria, J.M. Perez-Mato, G. Madariaga, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 2764.

CHAPITRE 4

Etude du processus
de mise en ordre
des tétraèdres à
basse température

Introduction

De récentes expériences de diffusion Raman réalisées au laboratoire sur des monocristaux de type 1 [1] ont mis en évidence une transformation étalée entre 250K et 144K à travers l'éclatement d'un mode d'allongement des liaisons Zn-Cl. Ces observations corroborent celles de M. Quilichini en montrant le caractère étalé de la réorganisation des tétraèdres $ZnCl_4$.

Des expériences d'analyse enthalpique différentielle [1,2] et de calorimétrie adiabatique [3] ont été réalisées pour mieux comprendre le mécanisme de transition de phase à 144K. Elles ont révélé deux phénomènes différents, en parfaite cohérence avec les analyses précédentes.

L'analyse enthalpique différentielle présente l'intérêt d'analyser sélectivement les deux phénomènes en fonction de la vitesse de balayage, ce qui a révélé leur nature. Il a ainsi été mis en évidence sur des monocristaux de type 1:

- une transition de phase du premier ordre très faiblement énergétique à 144K quelle que soit la vitesse de balayage ($\Delta H=30J/mole$) (figure IV.1).
- une transformation étalée fortement dépendante de la vitesse de balayage. Ainsi, pour une faible vitesse de refroidissement (figure IV.1), cette transformation semble être complète et s'étale entre 250K et 100K. Lorsqu'on augmente la vitesse de refroidissement, cette transformation se décompose en plusieurs transformations incomplètes.

Pour les faibles vitesses de refroidissement, le pic correspondant à la transition du premier ordre est observé dans un pic très large et beaucoup plus énergétique correspondant à la transformation étalée (figure IV.1.c). De ce fait, il est très difficile de déterminer précisément son

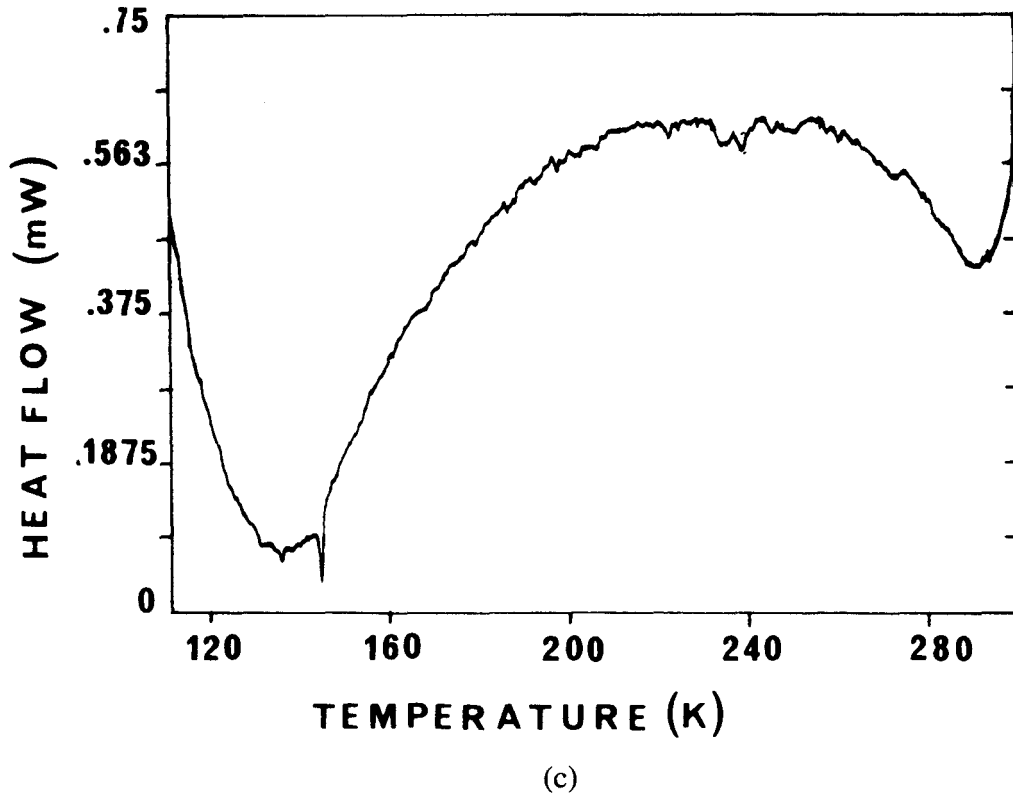
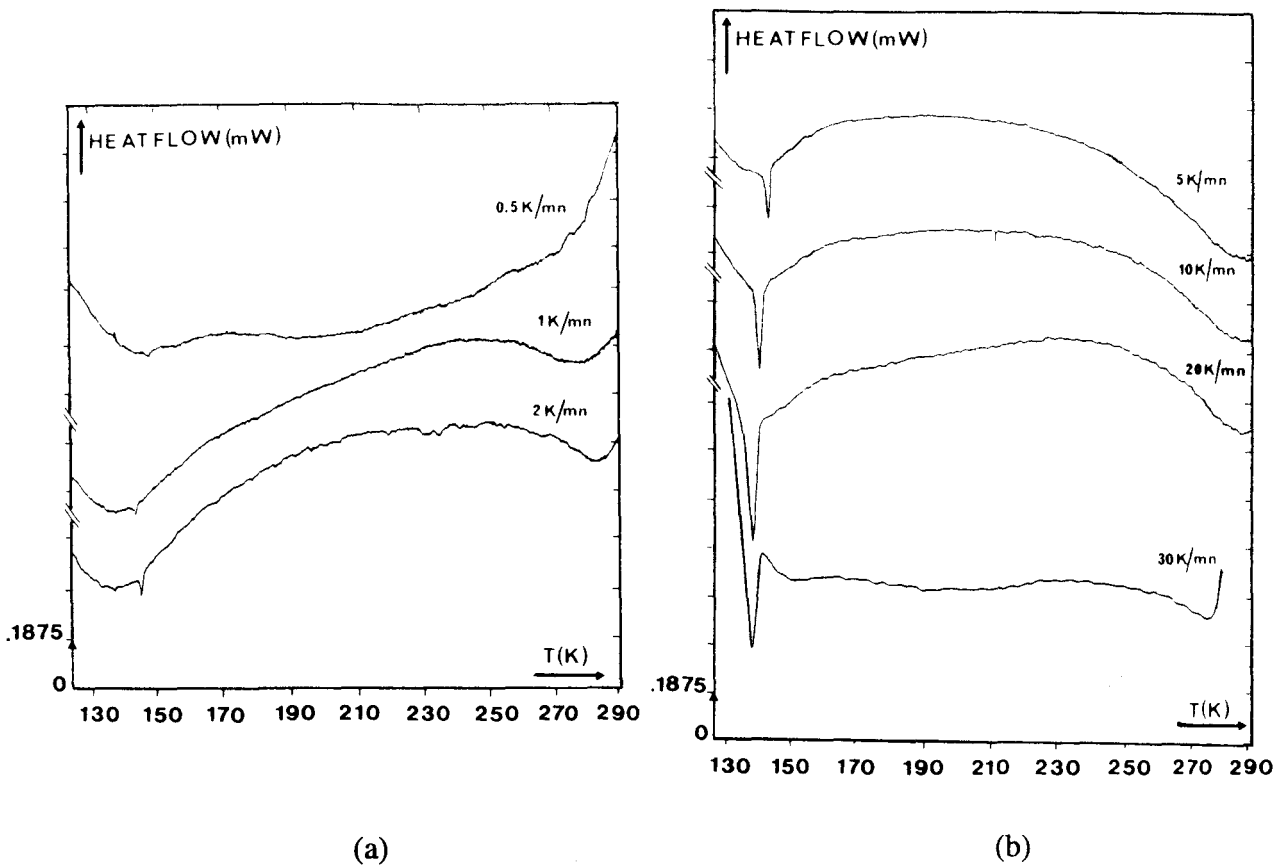


Figure IV.1: évolution des thermogrammes de K_2ZnCl_4 lors de refroidissements en fonction de la vitesse de balayage. (a) et (b): les thermogrammes sont tracés sur une même échelle en température et une même échelle de puissance de chauffe. (c): remise à l'échelle du thermogramme pour une vitesse de balayage de 2K/mn.

enthalpie pour des vitesses de balayage inférieures à 10K/mn. Cependant, à la vue des différents thermogrammes représentés sur la figure IV.1, il apparaît difficile d'établir une corrélation entre les deux phénomènes.

Les expériences de calorimétrie adiabatique [3], réalisées dans une procédure de chauffage sur un échantillon de poudre, ont également révélé une transition de phase du premier ordre à 144K ($\Delta H=30\text{J/mole}$) [figure IV.2.a] et une transformation étalée entre 144K et 240K observée via un changement de pente de la ligne de base, accompagné d'une instabilité thermique au niveau de l'échantillon détectée par une variation anormale de l'incertitude sur la détermination de la température de celui-ci (figure IV.2.b).

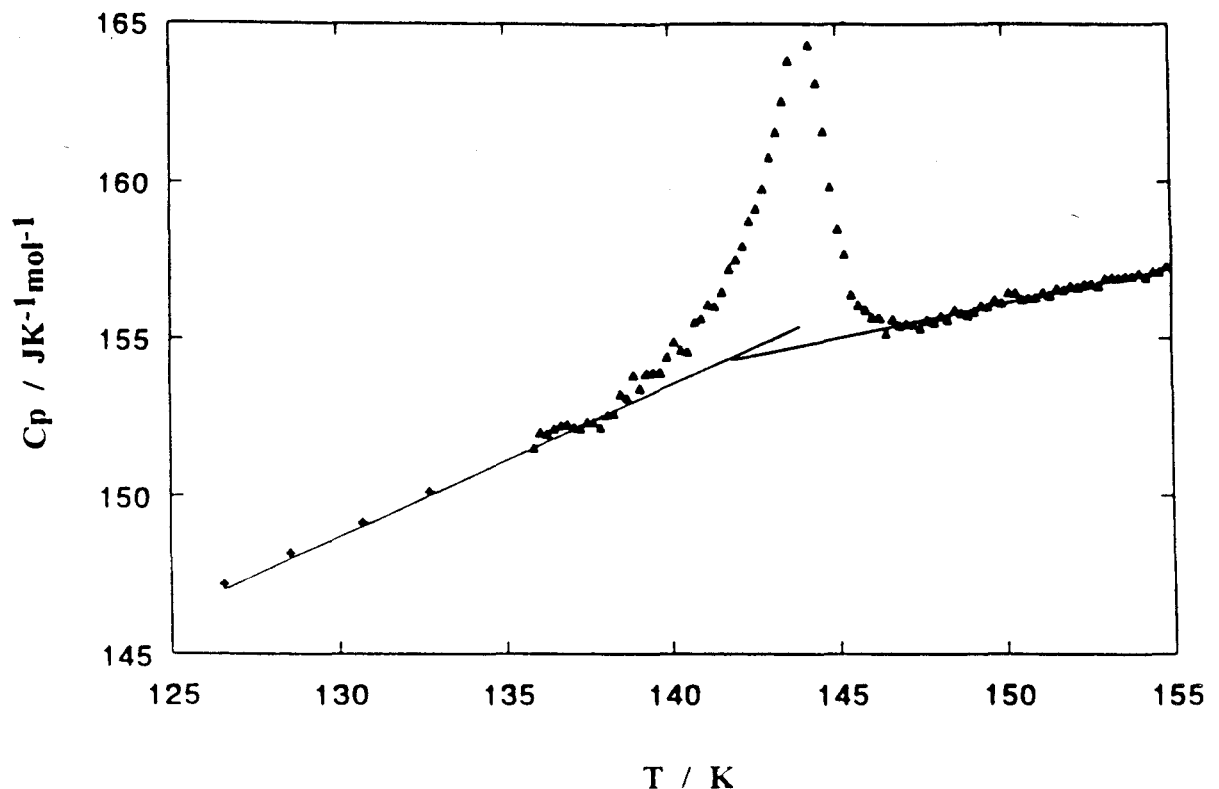


Figure IV.2.a: thermogramme de K_2ZnCl_4 .

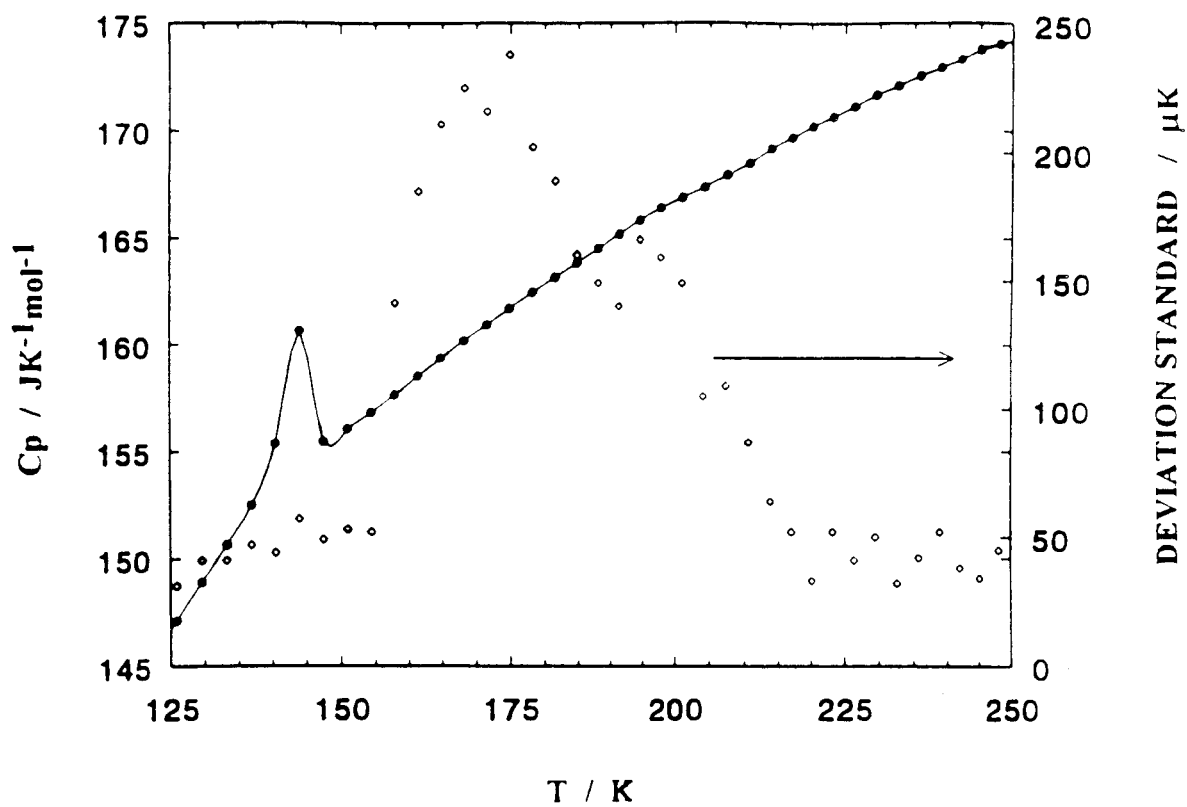


Figure IV.2.b: thermogramme de K_2ZnCl_4 et déviation standart.

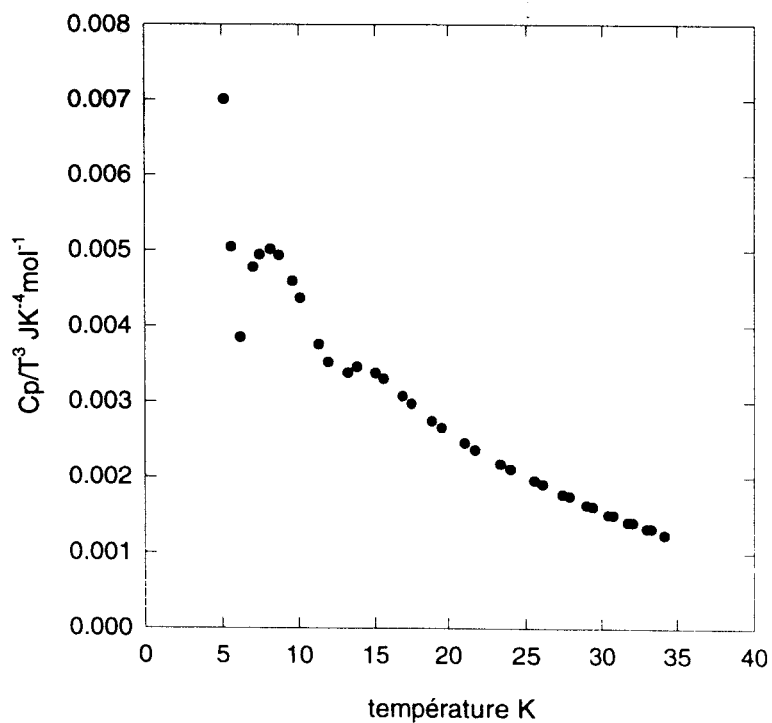


Figure IV.2.c: évolution du C_p en fonction de la température.

Ces mêmes expériences ont, en outre, permis de mettre en évidence une loi d'évolution du C_p qui s'écarte de manière significative de la loi de Debye dans la gamme basse température (figure IV.2.c).

Afin de comprendre et de décrire la réalisation de l'ordre à basse température, ainsi que la transformation cinétique et leur éventuelle corrélation, des expériences de diffraction X ont été entreprises pour analyser les raies de surstructure $\frac{\bar{c}^*}{3}$ et $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ sur un large domaine de température.

Compte tenu de la capacité du spectromètre Raman XY à enregistrer très rapidement un spectre entier, des expériences de diffusion Raman ont été réalisées sous différentes conditions de refroidissement dans le but de mettre en évidence et d'analyser la transformation cinétique d'un point de vue dynamique.

I) Etude du mécanisme de transition vers la phase basse température par diffusion Raman

Compte tenu de la mise en évidence de phénomènes cinétiques à partir d'expériences de DSC [1,2], et de la possibilité d'enregistrer très rapidement des spectres de K_2ZnCl_4 , sur le spectromètre XY DILOR, il a été entrepris d'effectuer des expériences dans différentes conditions de refroidissement:

- un abaissement instantané de la température de 295K à 135K par translation de l'échantillon sous le flux d'azote.
- un abaissement plus lent de la température, 6°/minute par pas de 10°. A chaque pas un spectre est enregistré dans la configuration a(cc)a sur une durée de dix fois 15 secondes. Avec la prise en compte d'un temps de stabilisation de la température au sein de l'échantillon, on peut considérer que la température de celui-ci est abaissée de 295K à 135K en un peu moins de deux heures.

Dans ces deux séries d'expériences, les processus de refroidissement peuvent être considérées comme très rapides par rapport aux expériences réalisées sur le spectromètre Coderg T800, pour lesquelles la très faible vitesse de refroidissement était liée essentiellement au très long temps d'acquisition d'un spectre (de l'ordre de quatre heures à basse température). Les expériences ont été réalisées sur un échantillon taillé dans un monocristal de type 2.

1°) Abaissement instantané de la température

Les spectres ont été enregistrés en polarisation VV et HH, correspondant respectivement aux géométries a(bb)a et a(cc)a.

La figure IV.3 montre un élargissement de la raie Rayleigh à 135K uniquement dans la configuration a(cc)a. Cet élargissement traduit l'apparition d'une composante centrale dont la largeur présente une dépendance temporelle (figure IV.4). On remarquera que l'évolution dans le temps de cette composante centrale est relativement rapide. L'existence de cette composante peut être reliée à l'observation d'une composante quasi-élastique par diffusion neutronique [4].

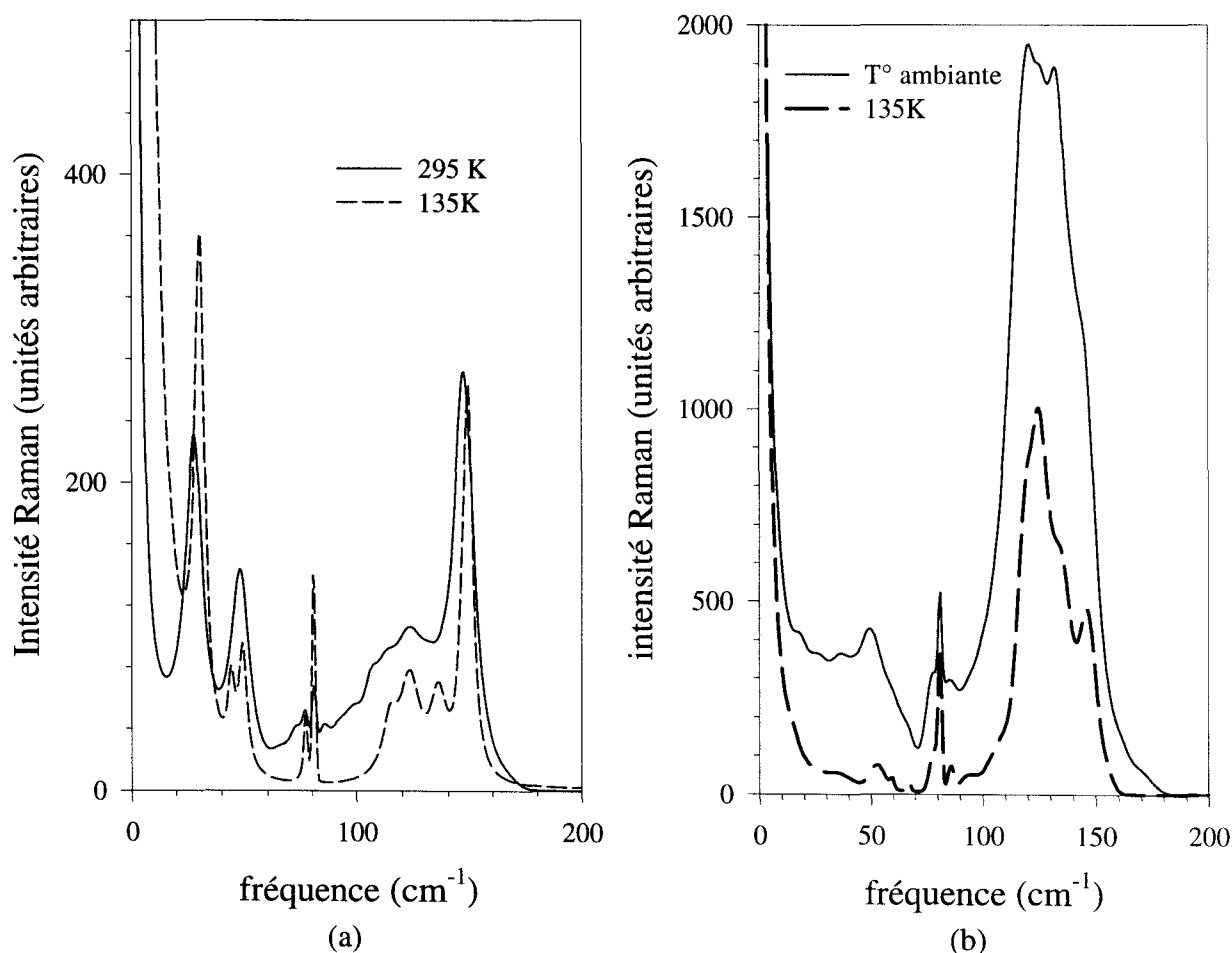


Figure IV.3: comparaison du spectre Raman de K_2ZnCl_4 obtenu avant et après le refroidissement instantané à 135K. (a): configuration a(cc)a. (b): configuration a(bb)a.

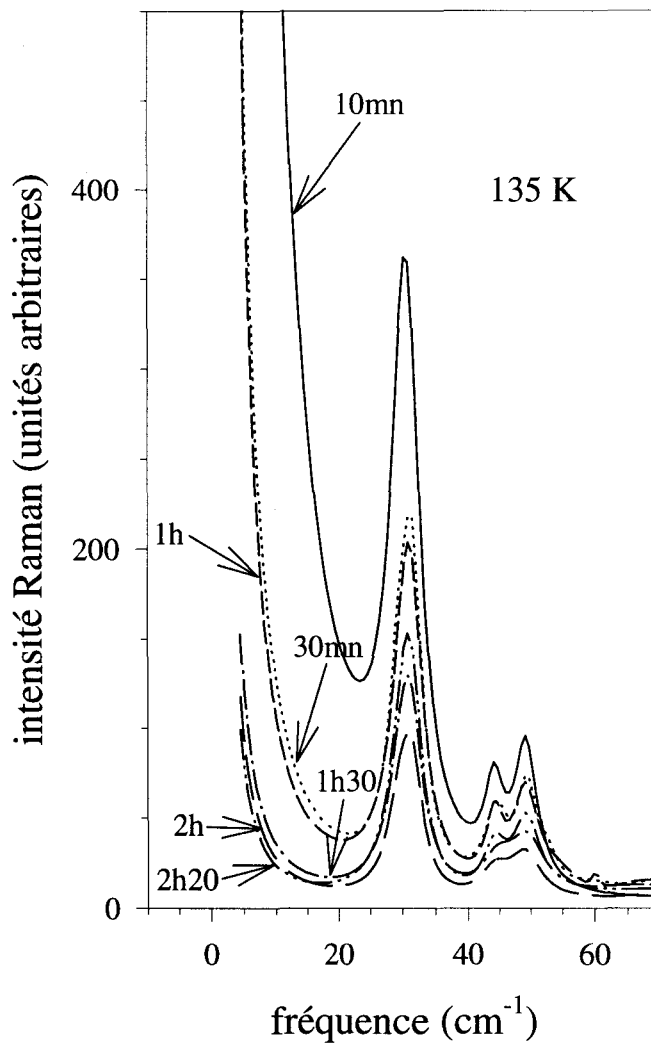


Figure IV.4: dépendance en temps de la largeur de la raie Rayleigh à 135K.

Lors de la procédure de réchauffage de l'échantillon, à la vitesse de 6°/minute par pas de 20°, la composante centrale s'élargit entre 200K et 220K. Au-dessus de 220K, la largeur diminue et on observe une disparition soudaine de la composante centrale à 250K (figure IV.5). A ce phénomène est associée une augmentation brusque de l'intensité du spectre entier.

Ces observations montrent que l'échantillon a été plongé dans un état métastable profond. Il apparaît difficile d'attribuer une origine certaine à l'existence de la composante centrale à basse température. Une première hypothèse consiste à associer l'origine de la composante centrale à un réarrangement de domaines ferroélectriques.

Néanmoins, l'hypothèse de l'origine de la composante centrale attribuée au désordre orientationnel des tétraèdres $ZnCl_4$ est envisageable et confirmerait l'observation d'une composante quasi-élastique par diffusion neutronique [4].

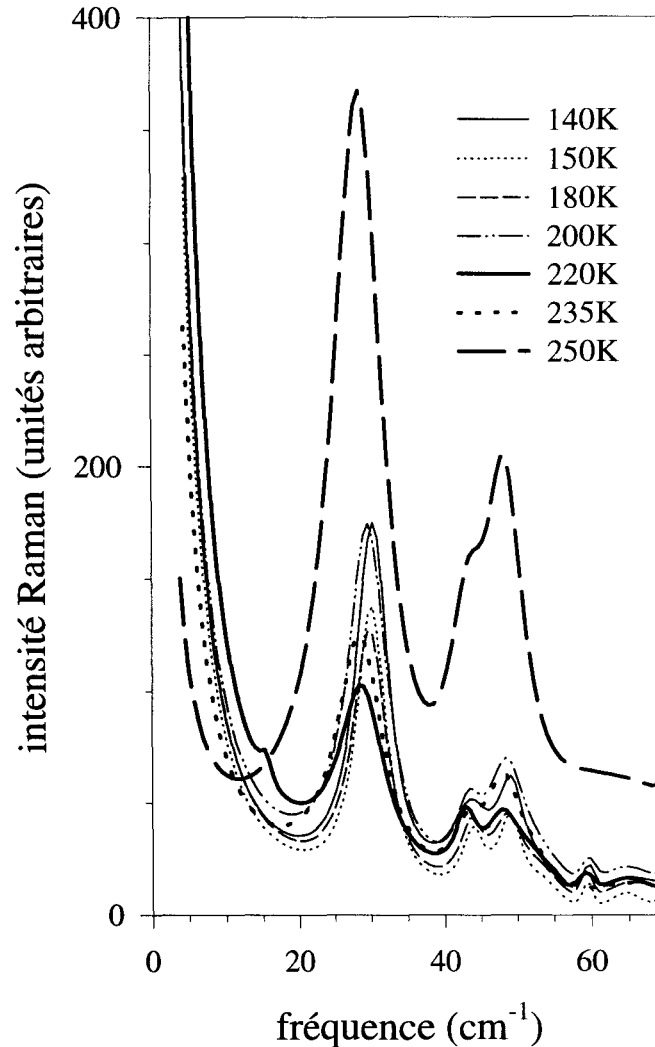


Figure IV.5: évolution du spectre Raman de K_2ZnCl_4 lors du réchauffage.

2°) Cycle thermique (refroidissement et réchauffage) à 6°/minute

Lors de la procédure de refroidissement (figure IV.6) on observe de nouveau un élargissement continu de la raie Rayleigh jusqu'à 240K. A partir de 220K, la largeur de la composante centrale diminue brusquement jusqu'à 200K. En dessus de 180K, la largeur augmente à nouveau de manière drastique jusqu'au voisinage de la transition à 144K. Au regard des études structurales,

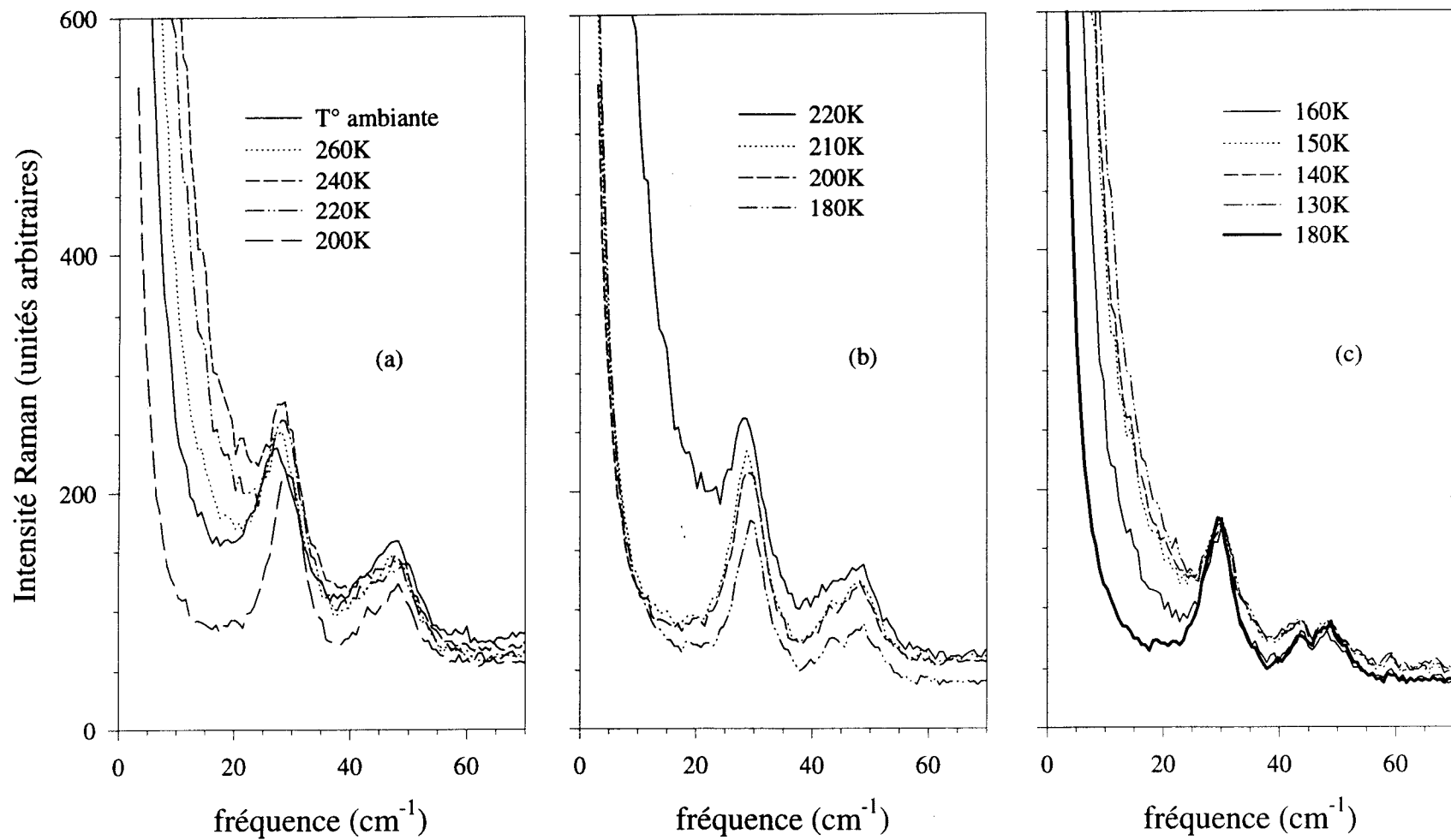


Figure IV.6: évolution du spectre Raman en fonction de la température lors du refroidissement (configuration a(cc)a).

ce comportement semblerait mieux adapté à décrire un phénomène de migration de domaines plutôt qu'un phénomène de désordre orientationnel.

Lors de la procédure de chauffage (figure IV.7), on observe une diminution relative continue de la largeur de la composante centrale jusqu'à 220K.

Ce cycle en température montre que malgré un refroidissement continu plus lent, l'échantillon était plongé dans un état métastable.

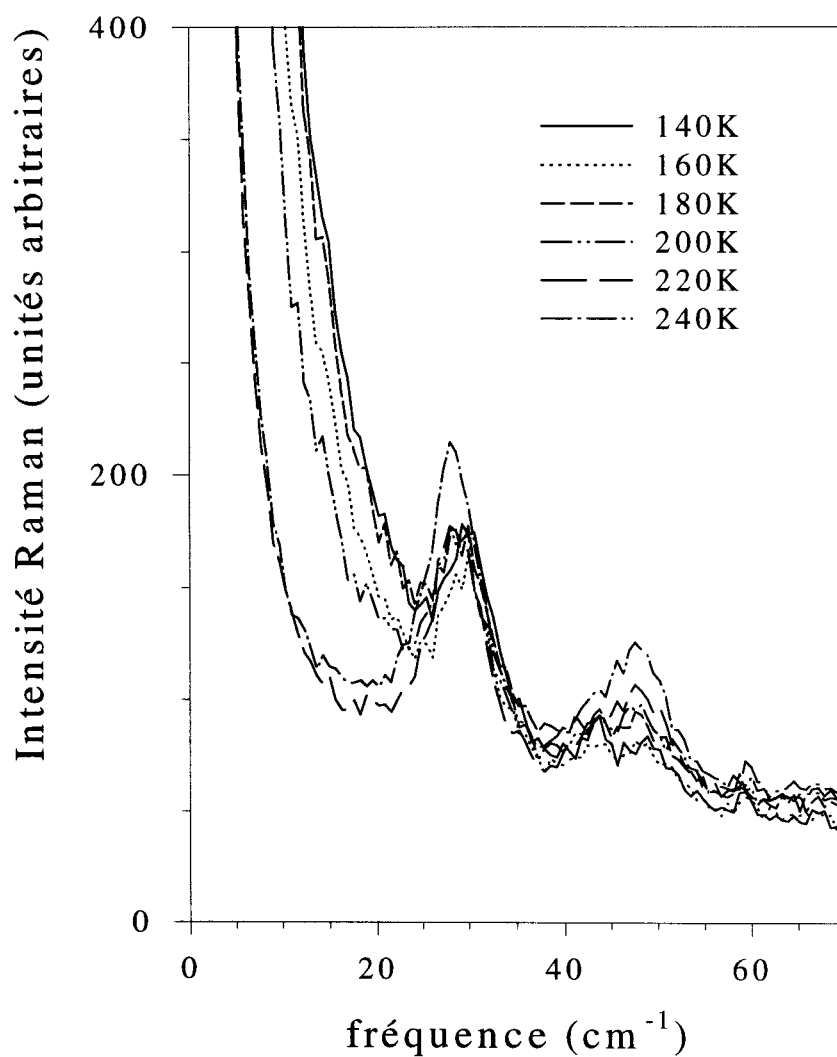


Figure IV.7: évolution du spectre Raman de K_2ZnCl_4 lors du réchauffage.

3°) Synthèse

La synthèse de ces deux séries d'expériences montre que le phénomène le plus marquant observé dans l'intervalle basse température [300K,110K] est l'existence d'une composante centrale dont la largeur évolue en fonction du temps et de la température. Aucune connexion entre ce phénomène et la transition de phase à 144K ne peut être établie. Par corrélation, ces expériences n'ont révélé aucune signature Raman de la transition de phase à 144K. De ce point de vue, les deux séries d'expériences réalisées sur le spectromètre XY DILOR recourent les expériences réalisées sur le spectromètre T800 dans le cadre de la thèse de I. Noiret [1,6], dans la mesure où aucun phénomène marquant n'est observé au voisinage de 144K sur le spectre basse fréquence ou dans la gamme de fréquences correspondant aux modes d'allongement des liaisons Zn-Cl.

Les expériences montrent qu'après un refroidissement rapide (instantané) ou plus lent (6K/mn) l'échantillon est plongé dans des conditions de non équilibre, ce qui indique un état désordonné à température ambiante. Le désordre peut résulter à la fois:

- d'une répartition inhomogène des domaines ferroélectriques $\frac{\bar{c}^*}{3}$
- d'un désordre orientationnel important des tétraèdres $ZnCl_4$

On remarquera que dans les deux expériences, la composante centrale disparaît au réchauffage vers 220K et 250K. Celle-ci pourrait correspondre aux phénomènes observés par DSC, calorimétrie adiabatique et diffusion Raman, interprétés comme des réarrangements très lents des tétraèdres.

II) Expériences de diffraction X

1°) Etude des raies de surstructure (a^*+b^*)/2. Echantillon de type 1

Le volume typique de cet échantillon de K_2ZnCl_4 est d'environ $0,5\text{mm}^3$. Les expériences effectuées sur deux échantillons différents sont reportées ci-dessous.

a) Echantillon n°1

Il s'agit de l'échantillon de K_2ZnCl_4 sur lequel a été effectuée l'étude des raies $\frac{\bar{c}^*}{3}$ reportée dans le chapitre 3.II.2°).c. Une intensité diffuse très large est détectée autour du point (2.5, 1.5, 0) à partir de 220K. Lors du refroidissement de l'échantillon, il y a coexistence de la diffusion diffuse et du pic de surstructure sur un intervalle très réduit de température (144K-149K) (figure IV.8).

Dans cet intervalle, on observe l'émergence de la raie de surstructure qui se développe aux dépens de l'intensité diffuse, cette dernière s'annulant vers 145K (figures IV.8 et IV.9). Ainsi, le développement de la diffusion diffuse apparaît comme un phénomène précurseur de la phase ordonnée basse température.

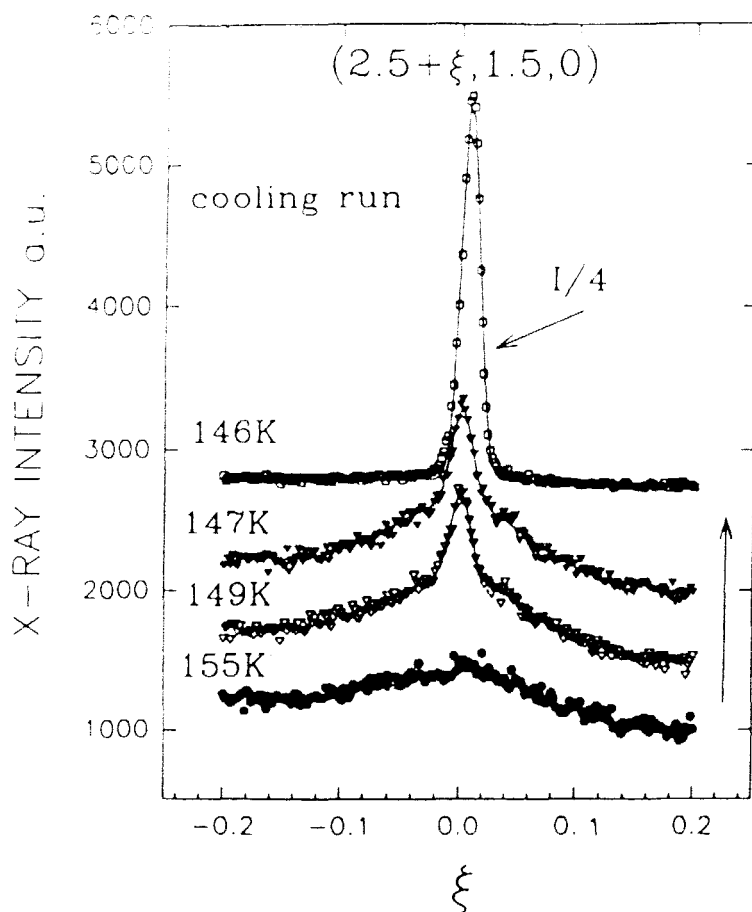


Figure IV.8: évolution du profil de la raie $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ lors du refroidissement.

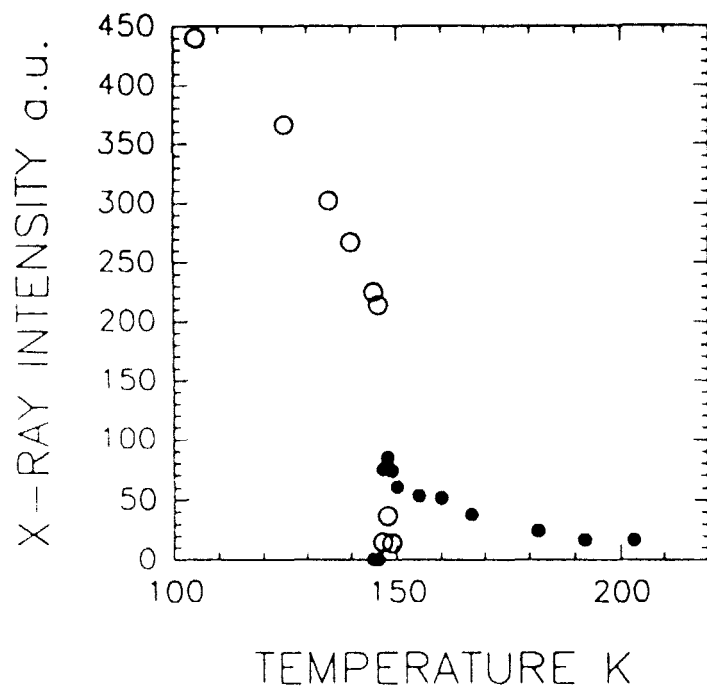


Figure IV.9: dépendance en température de l'intensité intégrée de la diffusion diffuse (cercles pleins) et du pic de surstructure (cercles vides) pour la raie $(2.5 \ 1.5 \ 0)$.

b) Echantillon n°2

Il s'agit d'un monocristal de K_2ZnCl_4 de même origine que le précédent. En abaissant la température, l'intensité diffuse autour du point $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ (figure IV.10) semble se condenser pour donner naissance à un pic en position voisine de $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ à une température de 149K. Le pic observé en dessous de la transition de phase ne peut être ajusté qu'en prenant en compte deux gaussiennes. Ceci indique la coexistence entre une raie qui résulte de la condensation de la diffusion diffuse et une raie qui croît à la température de transition. Dans cette hypothèse, les variations avec la température de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur de chaque contribution à l'intensité observée au point $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ ont été reportées sur les figures IV.11 et IV.12.

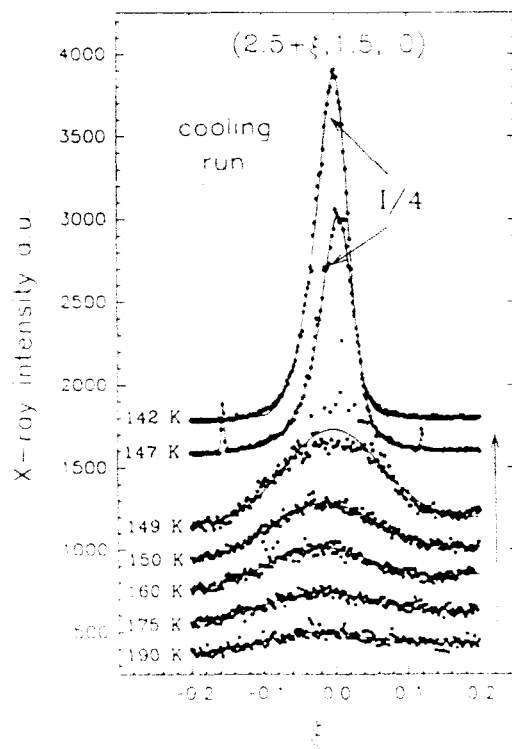


Figure IV.10: évolution du profil de la raie $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ suivant \bar{a}^* lors d'un refroidissement.

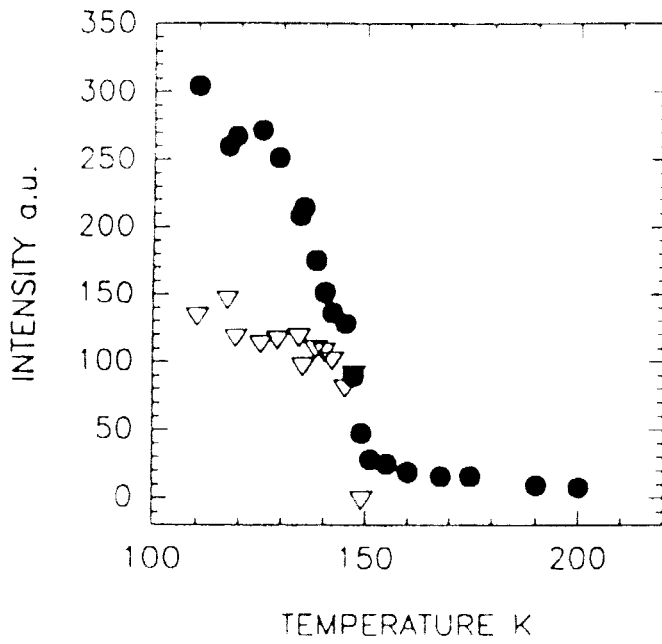


Figure IV.11: dépendance en température de l'intensité intégrée de la diffusion diffuse (cercles pleins) et du pic de surstructure (triangles vides) pour la raie (2.5 1.5 0).

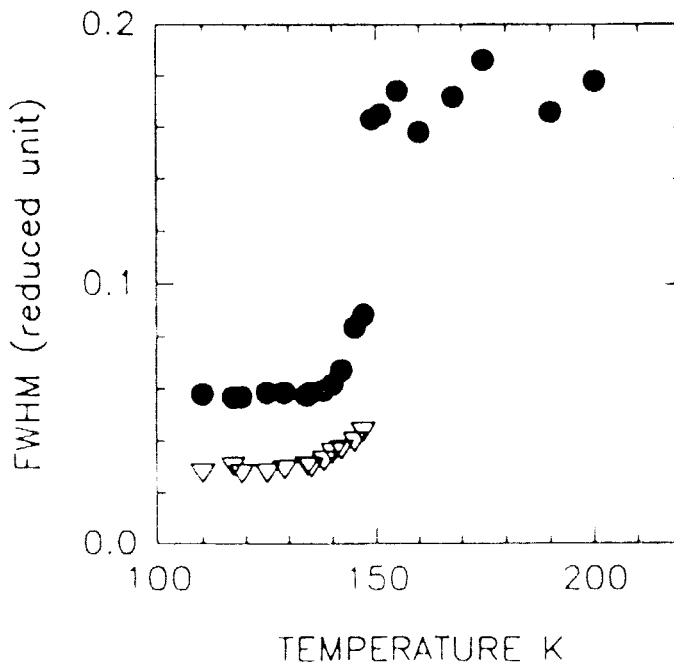


Figure IV.12: dépendance en température de la largeur à mi-hauteur de la diffusion diffuse (cercles pleins) et du pic de surstructure (triangles vides) pour la raie (2.5 1.5 0).

2°) Etude des raies de surstructure $(a^*+b^*)/2$. Echantillon de type 2

a) Expériences effectuées sur le diffractomètre automatique quatre cercles

Les échantillons de K_2ZnCl_4 étudiés sur ce diffractomètre ont un volume typique d'environ $0,5 \text{ mm}^3$.

α) Echantillon vierge de tout traitement thermique

Ce type d'échantillon se démarque du précédent par l'observation à température ambiante d'une raie de surstructure de faible intensité, localisée au point $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ du réseau réciproque.

De ce fait, plusieurs points de centre de zone $\left(\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}\right)$ ont été étudiés à température ambiante.

Leur profil est correctement ajusté par une fonction gaussienne. La demi-largeur à mi-hauteur de ces pics montre une forte dépendance en Q suivant la direction \bar{a}^* (figure IV.13). L'ajustement des HWHM expérimentales par une loi en Q^n donne un exposant légèrement supérieur à deux. L'intensité au pic des réflexions décroît quand Q augmente. Les raies fondamentales de Bragg ont été balayées suivant les directions \bar{a}^* , \bar{b}^* et \bar{c}^* , leur HWHM ne présente qu'une faible dépendance (linéaire) en fonction de Q suivant ces trois directions. L'élargissement des pics localisés en position de surstructure suivant \bar{a}^* n'est donc pas un artefact expérimental. On notera à la vue de la figure IV.14 l'extrême finesse de la raie $(0.5 \ 1.5 \ 0)$ dont le profil est proche de la résolution expérimentale. Ceci met en évidence un ordre basse température à longue portée à température ambiante.

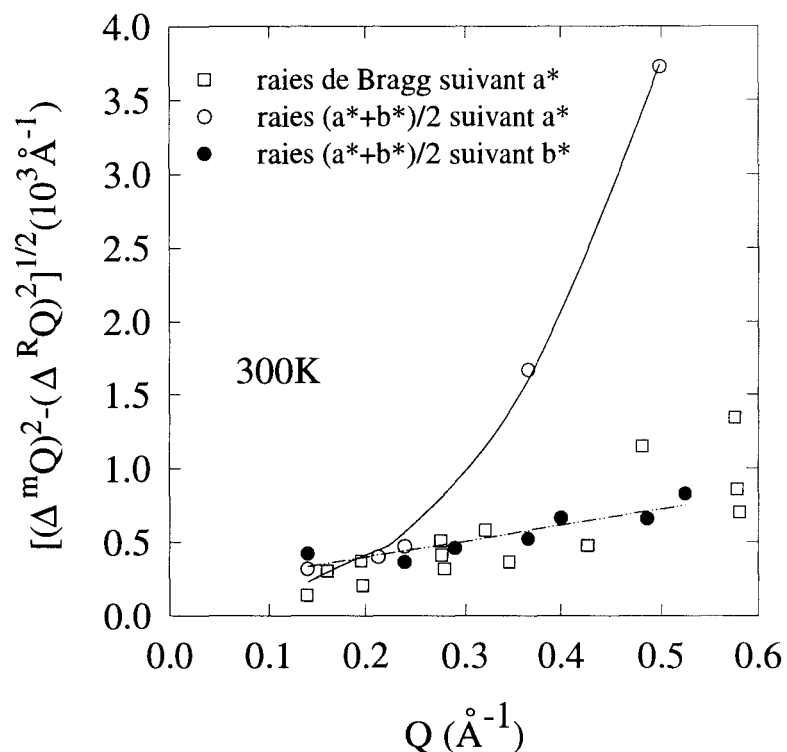


Figure IV.13: dépendance en Q de la HWHM intrinsèque à 300K des réflexions de surstructure $(\bar{a}^* + \bar{b}^*)/2$ et des réflexions de Bragg de K_2ZnCl_4 .

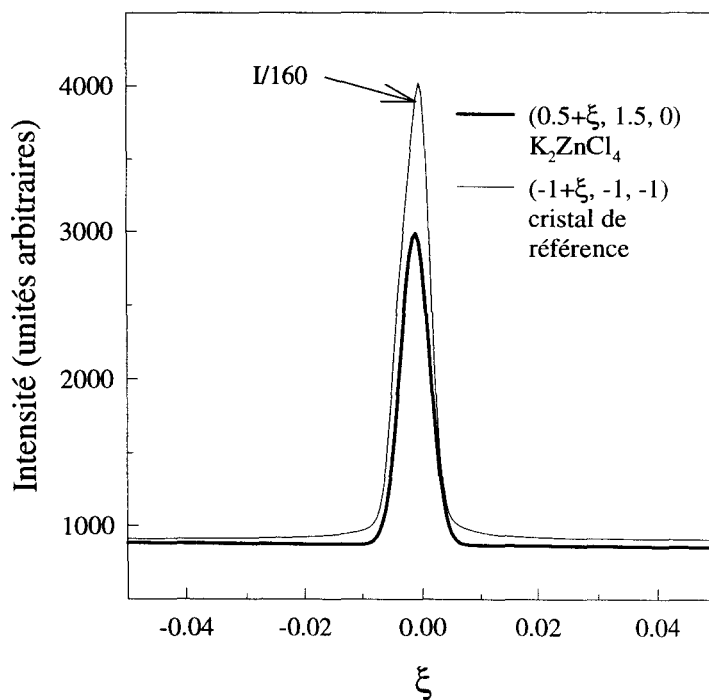


Figure IV.14: superposition du profil de la raie $(-1 -1 -1)$, la plus fine du cristal de référence CaF_2 , et du profil de la raie $(0.5 1.5 0)$ du K_2ZnCl_4 suivant \bar{a}^* à température ambiante.

Le fort élargissement des raies $\left(\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}\right)$, associé à une diminution d'intensité en fonction

de Q , peut être interprété sur la base du modèle suivant [9].

On considère que les plans réticulaires appartenant à une certaine famille de plans (π) restent intacts, mais sont déplacés les uns par rapport aux autres tout en restant parallèles entre eux. Les diffusions sont alors limitées aux rangées du réseau réciproque normales à ces plans. Par exemple, les axes du cristal sont choisis de telle manière que les plans (π) soient les plans (0 0 1). De plus, on suppose que l'axe \bar{c} est normal à ces plans. Dans ces conditions, l'axe du réseau réciproque \bar{c}^* est parallèle à \bar{c} . Le pouvoir diffusant le long des rangées normales aux plans (π) est:

$$I(l) = \frac{|F^2|}{V} \sum_{-N}^{+N} \left(1 - \frac{|m|}{N}\right) y_m \exp(2i\pi lm)$$

F: facteur de structure

V: volume du cristal

N: nombre de mailles du cristal suivant \bar{c}

m: entier variant de -N à +N

l: ordonnée suivant \bar{c}^*

$y_m = \overline{\exp[2i\pi \bar{k} \cdot (\Delta \bar{x}_{n+m} - \Delta \bar{x}_n)]}$, \bar{k} est le vecteur d'onde appartenant à l'espace réciproque, $\Delta \bar{x}_n$

est le déplacement du plan (π) appartenant à la maille n.

Cette fonction rend à la fois compte des effets de taille (nombre de plans N) et du désordre planaire. La variation du pouvoir diffusant sur la rangée reproduit la figure de diffraction de N points sur une droite aux abscisses des plans successifs (figure IV.15). Dans le cas d'un réseau linéaire parfait (absence de désordre), la figure de diffraction comporte une série de pics successifs pour les valeurs entières de l. Si le désordre est total, il y a diffusion "gazeuse" et la

fonction d'interférence est égale à un (figure IV.15.a). Dans le cas d'un arrangement périodique un peu perturbé, l'intensité sera faible pour $l=0$ et présentera des maxima d'autant plus larges et faibles que l est élevé (figure IV.15.b).

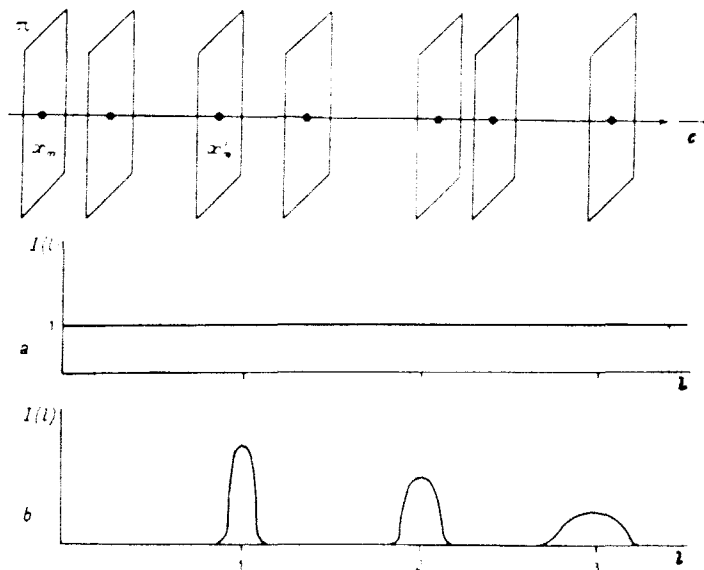


Figure IV.15: fonctions d'interférence le long des rangées du réseau réciproque normales aux plans (π). (a): désordre complet. (b): arrangement périodique un peu perturbé.

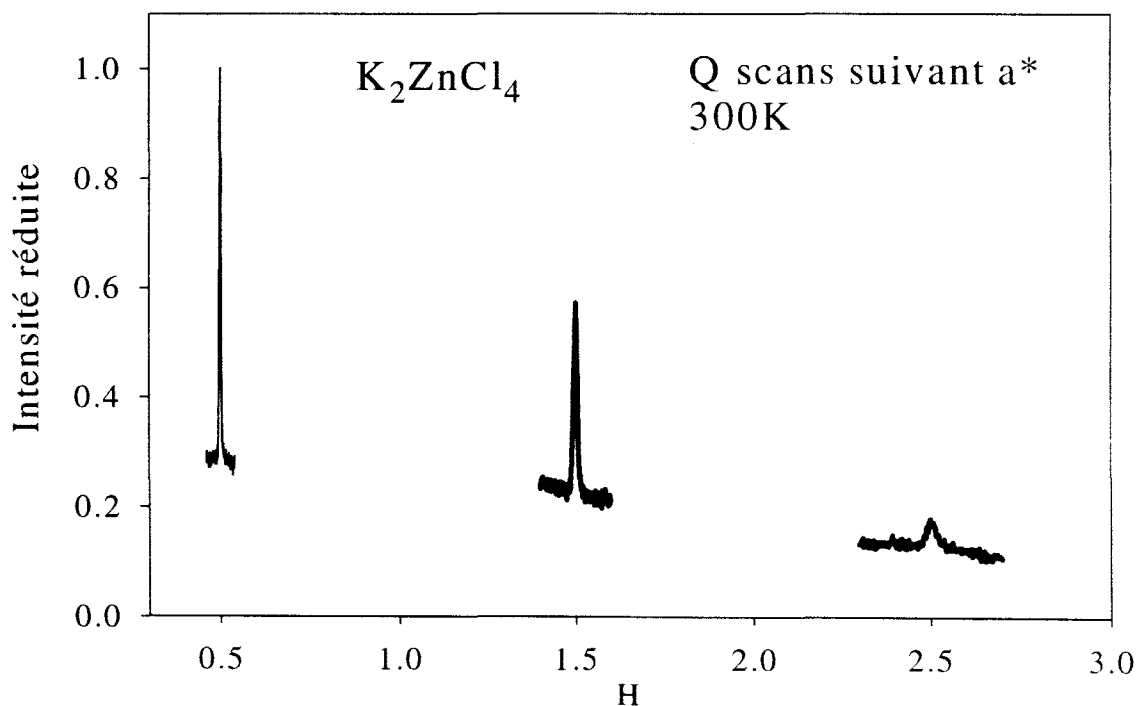


Figure IV.16: profil des raies (0.5 1.5 0), (1.5 1.5 0) et (2.5 1.5 0) suivant \bar{a}^* à température ambiante avant tout traitement thermique.

A la vue de ce modèle, l'observation des raies de surstructure $\left(\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}\right)$ à température ambiante avant tout traitement thermique (figure IV.16) a été interprétée par l'existence de domaines ordonnés qui présentent un défaut de périodicité suivant \bar{a} .

Lors de la procédure de chauffage de l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 600K, on constate que les raies à faible Q, c'est à dire les raies (0.5, 1.5, 0) et (1.5, 1.5, 0), subsistent sur tout cet intervalle de température. Un état ordonné à longue portée semble donc persister dans les phases non ordonnées C, INC et N (figure IV.17).

Lors du refroidissement de l'échantillon jusqu'à 110K, l'intensité de ces pics de surstructure varie très peu jusqu'à 144K. A cette température, on observe l'augmentation dramatique de l'intensité des raies aux grandes valeurs de Q ($Q \geq 0,37 \text{ \AA}^{-1}$), alors que pour la plus faible valeur de Q ($0,14 \text{ \AA}^{-1}$) la transition n'est pas observée (figure IV.18). L'augmentation d'intensité des raies situées aux grandes valeurs de Q à 144K est accompagnée d'un affinement du profil des raies de surstructure (figures IV.20 et IV.21.a). Le passage dans la phase monoclinique est donc associé à un réarrangement plus homogène de la configuration des tétraèdres le long de l'axe \bar{a} .

Lors de la procédure de refroidissement, on observe également une intensité diffuse très large à partir de 210K en plus des pics de surstructure $\left(\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}\right)$ pour des valeurs de Q supérieures à $0,37 \text{ \AA}^{-1}$ (figure IV.19). Cette intensité diffuse n'est pas exactement centrée en position de surstructure, elle est correctement ajustée par un profil lorentzien. L'évolution de la FWHM de la diffusion diffuse et des pics de surstructure en fonction de la température est représentée sur la figure IV.21 pour les raies (2.5, 1.5, 0) et (3.5, 1.5, 0). L'intensité de cette diffusion varie peu jusqu'à environ 150K. Entre 150K et 144K, cette diffusion se condense pour

disparaître complètement dans la phase basse température aux dépends du développement de la raie de surstructure.

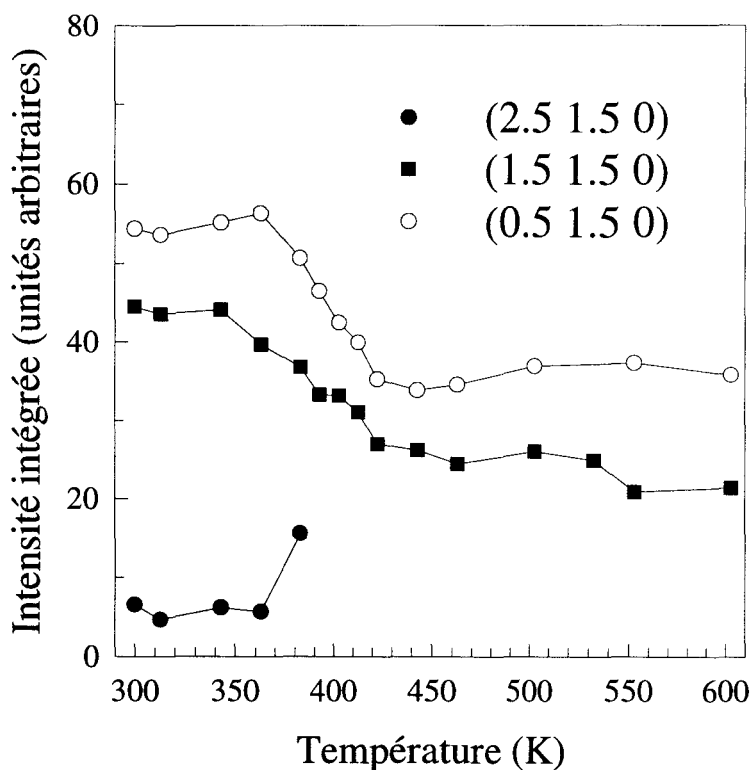


Figure IV.17: intensité intégrée des réflexions de surstructure de la phase basse température dans le domaine haute température.

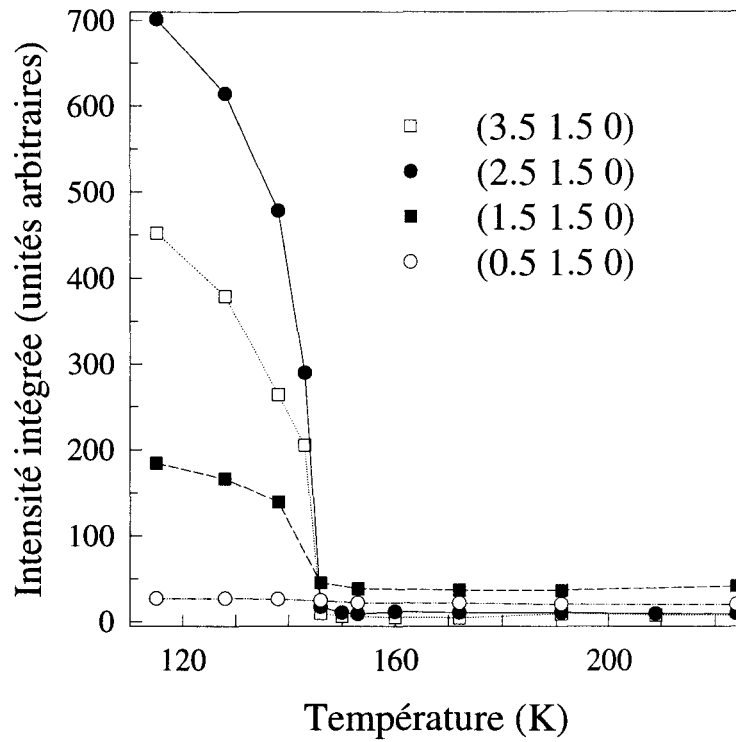


Figure IV.18: intensité intégrée des réflexions de surstructure de la phase basse température dans le domaine basse température.

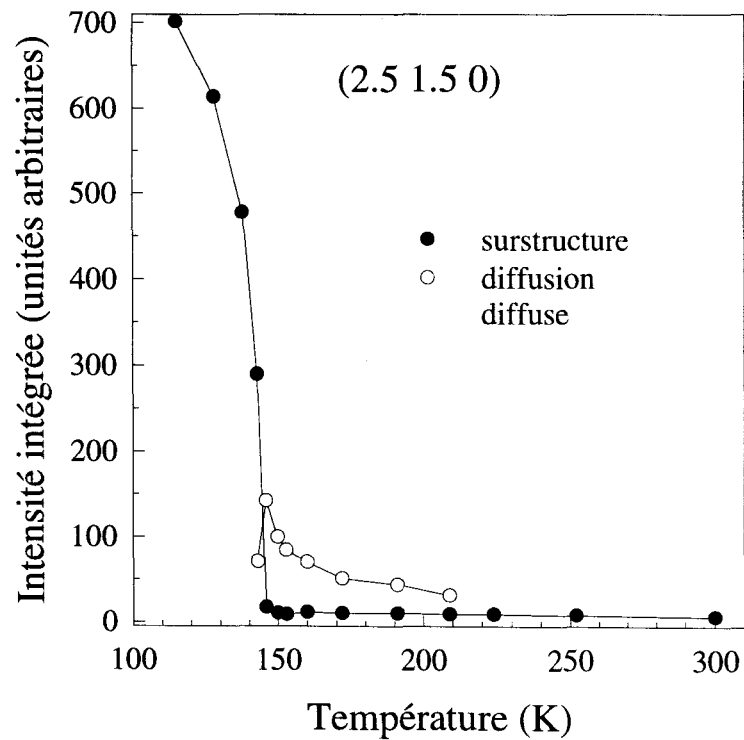


Figure IV.19: intensité intégrée du pic de surstructure et de la diffusion diffuse pour la raie (2.5 1.5 0) dans le domaine basse température.

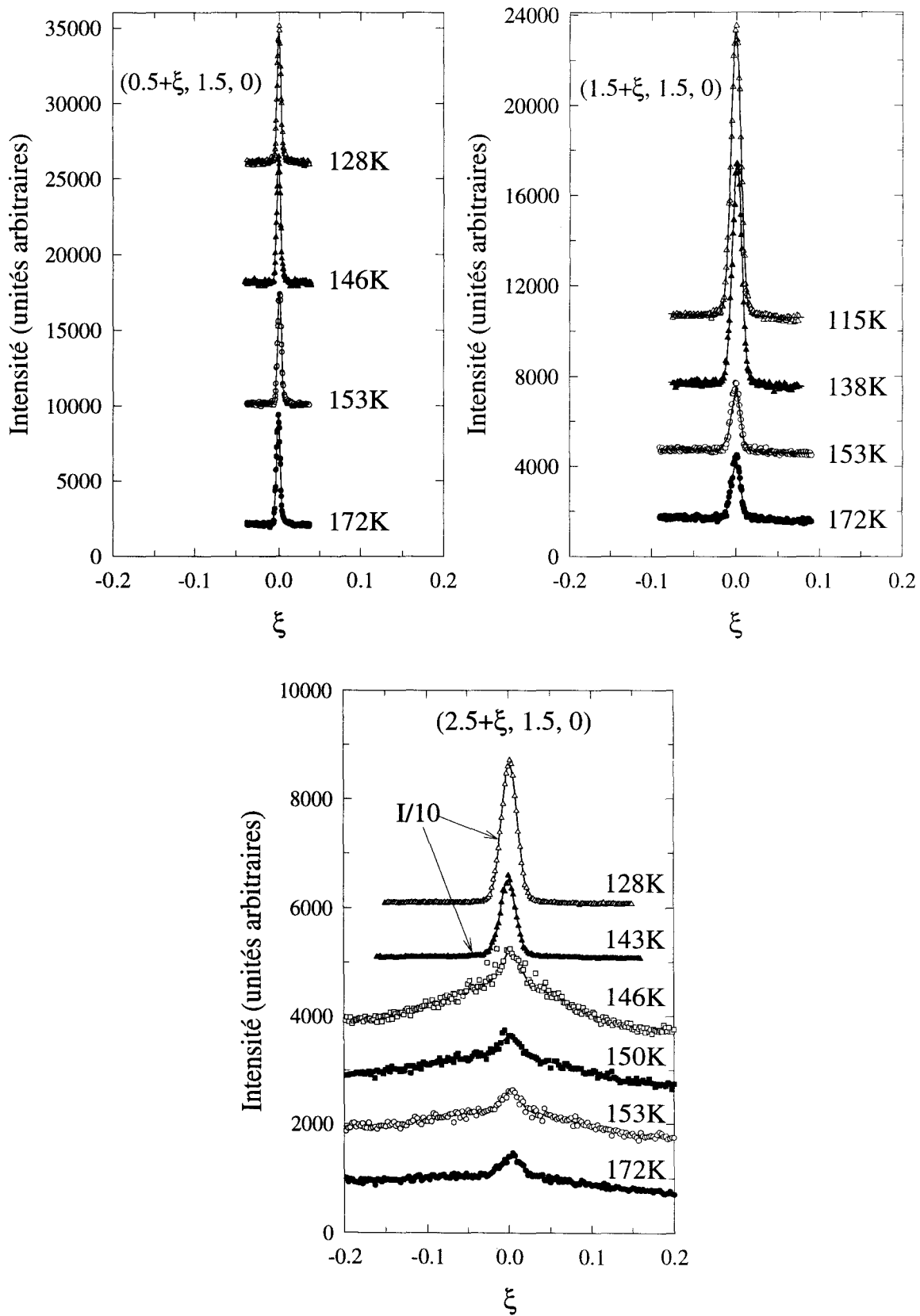


Figure IV.20: dépendance en température des profils des raies $(0.5 \ 1.5 \ 0)$, $(1.5 \ 1.5 \ 0)$ et $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ suivant \bar{a}^* .

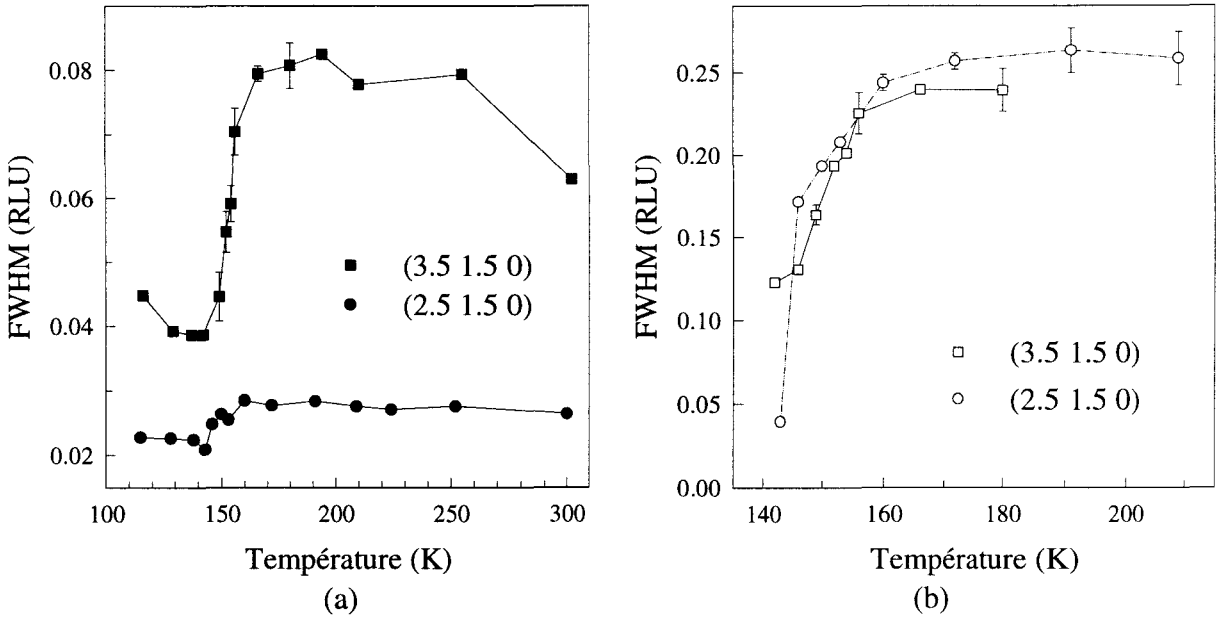


Figure IV.21: dépendance en température de la FWHM de la réflexion de surstructure (a) et de la diffusion diffuse (b) des raies (2.5 1.5 0) et (3.5 1.5 0).

Interprétation de la diffusion diffuse

Pour obtenir des informations précises sur le réarrangement des tétraèdres à basse température, c'est à dire sur le processus de croissance de la phase ordonnée monoclinique, il est nécessaire d'exprimer l'intensité de la diffusion diffuse comme étant la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale d'orientation [10]:

$$S(\bar{Q}, T) = N \cdot \text{TF} \left[\overline{F(\bar{Q})} \cdot \overline{\chi(\bar{q}, T)} \right]$$

\bar{q} est un vecteur d'onde réduit à la première zone de Brillouin.

$\bar{q} = \bar{Q} - \bar{Q}_X$, \bar{Q}_X est un vecteur du réseau réciproque.

$F_{\alpha\beta}(\bar{Q}) = f_{\alpha}(\bar{Q}) f_{\beta}^*(\bar{Q})$, où les $f_i(\bar{Q})$ sont les facteurs de structure moléculaires pour les différentes orientations possibles.

$\chi(\vec{q}, T)$ est la matrice susceptibilité statique, ses éléments sont la transformée de Fourier des fonctions de corrélation $G_{\alpha\beta}(\vec{r}, T)$.

$$\chi_{\alpha\beta}(\vec{q}, T) = \text{TF}[G_{\alpha\beta}(\vec{r}, T)]$$

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}, T) = \langle \mu_{\alpha}(0, T) \mu_{\beta}(\vec{r}, T) \rangle - \langle \mu_{\alpha}(0, T) \rangle \langle \mu_{\beta}(\vec{r}, T) \rangle$$

$\mu_{\alpha}(\vec{r}, T)$ est une variable spécifiant l'orientation moléculaire au site \vec{r} à la température T .

Si on suppose que la mise en ordre locale est décrite par une fonction de corrélation du type Ornstein-Zernike, dans le cas où les orientations peuvent être décrite par un modèle d'Ising 1/2, on obtient la fonction de corrélation de paire [11]:

$$\langle \mu(0, T) \mu(\vec{r}, T) \rangle \cong \frac{\exp(-2r / L(T))}{r}$$

$L(T)/2$ est la longueur de corrélation à la température T .

La fonction de corrélation s'écrit donc:

$$G(\vec{r}, T) = \frac{\exp(-2r / L(T))}{r}$$

La susceptibilité est une lorentzienne:

$$\chi(\vec{q}, T) \cong \frac{1}{\left(\frac{1}{L(T)}\right)^2 + (\pi q)^2} = \frac{L^2(T)}{1 + (\pi L(T)q)^2}$$

La demi-largeur à mi-hauteur Γ de cette courbe donne la longueur de corrélation $L(T)$ telle que:

$$L(T) = \frac{1}{\pi} \Gamma^{-1}(T)$$

En écrivant la susceptibilité comme une fonction de $qL(T)$, on obtient:

$$\chi(\vec{q}, T) = L^2(T) \hat{\chi}(\pi q L(T))$$

L'intensité au pic de la diffusion ($q=0$) doit suivre une évolution comme le carré de l'inverse de la HWHM du pic. Une régression linéaire du premier ordre a été effectuée sur la courbe $\log(I)=f[\log(\Gamma^{-1})]$ (figure IV.22), l'exposant obtenu est très proche de 2. Le développement de la diffusion diffuse observée dans les deux types d'échantillons sur le point (2.5 1.5 0) du réseau réciproque peut donc être interprété comme la mise en ordre locale, continue et homogène des tétraèdres $ZnCl_4$ à l'intérieur de microclusters. La longueur de corrélation à l'intérieur de ces microclusters a été estimée à 30Å environ, à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur pour une température supérieure à 150K. On notera que dans le premier type d'échantillon, supposé être de moins bonne qualité cristalline, la diffusion diffuse est observée sur un intervalle de température plus large, et de ce fait montre une mise en ordre plus étalée dans ce cas.

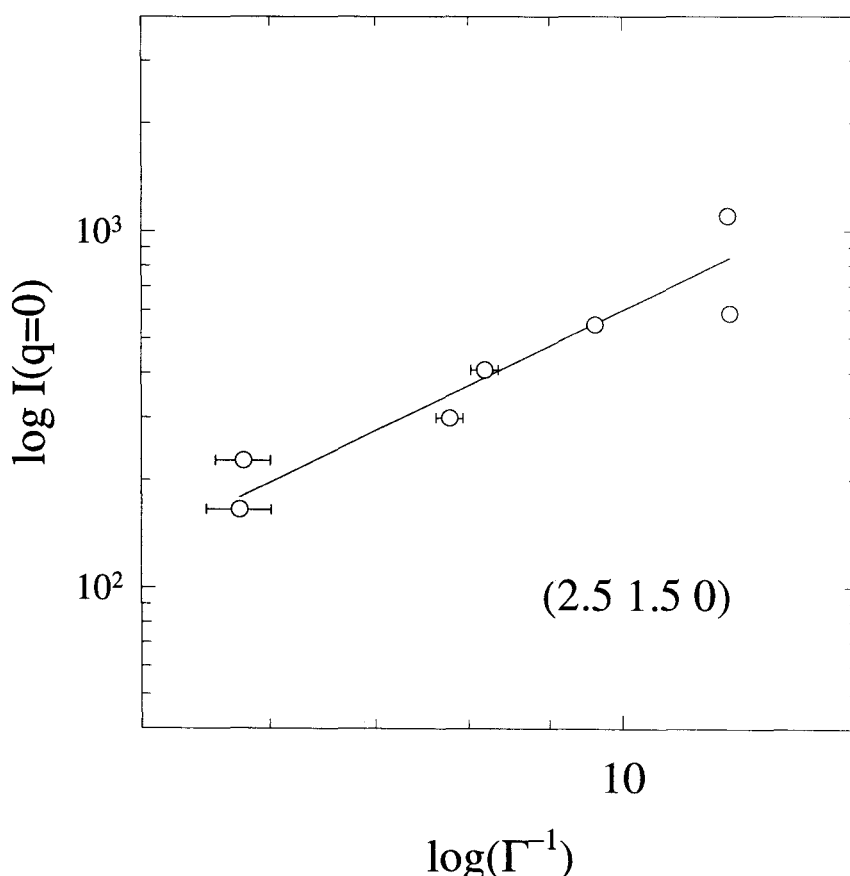


Figure IV.22: courbe log-log de l'intensité au pic de la diffusion diffuse en fonction de l'inverse de la HWHM pour la raie (2.5 1.5 0).

Evolution de la susceptibilité en fonction de la température

Le théorème de fluctuation-dissipation prédit que la susceptibilité généralisée est proportionnelle à l'intensité diffusée telle que $\chi(\bar{Q}) \propto \frac{I(\bar{Q})}{T}$.

L'estimation de cette susceptibilité dans une hypothèse de champ moyen dans le cas particulier d'une mise en ordre antiferroélectrique de dipôles est, dans le cas d'une transition de phase à la température T_C , entre une phase désordonnée haute température et une phase ordonnée basse température:

$$\begin{aligned} \bullet T > T_C: \chi &\propto \frac{1}{T - T_C} \\ \bullet T < T_C: \chi &\propto \frac{1}{T_C - T} \end{aligned}$$

La susceptibilité doit donc présenter une divergence en $T=T_C$.

La figure IV.23 représente la variation de l'énergie libre (développée suivant les puissances successives du paramètre d'ordre dans le cadre de la théorie de Landau) en fonction du paramètre d'ordre pour différentes températures dans le cas d'une transition de phase du premier ordre [12]. A haute température ($T \geq T_m$), seule la phase désordonnée "haute température" (la plus symétrique) est stable. Lorsque $T_C < T < T_m$, la fonction d'énergie libre présente deux minima qui permettent l'existence d'états métastables; En dessous de T_C , la phase désordonnée devient instable alors que la phase ordonnée "basse température" (la moins symétrique) est stable; dans ce cas la mise en ordre est continue. T_m est donc la limite métastable de la phase basse température, tandis que T_C est la limite métastable de la phase haute température.

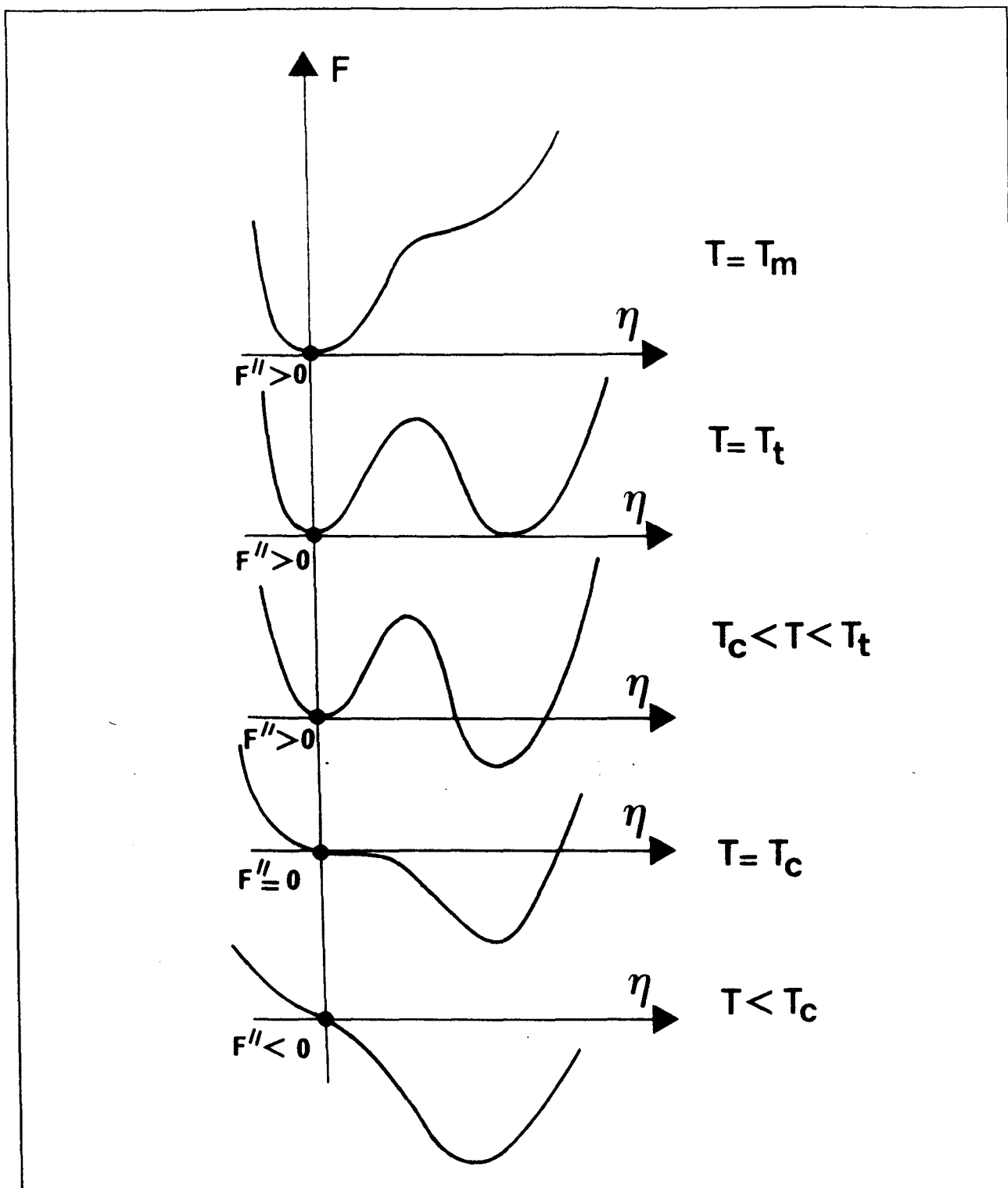


Figure IV.23: Variation de la fonction d'énergie libre $F(\eta)$ avec la température pour une transition du premier ordre [12].

T_m est la limite métastable de la phase basse température.

T_c est la limite métastable de la phase haute température.

T_t est la température de transition.

La susceptibilité inverse présente bien un comportement linéaire en fonction de la température (figure IV.24) et s'annule pour une température $T_C \approx 138\text{K}$.

En conséquence, une première hypothèse consiste à considérer que la structure des phases C, INC et N peut être décrite par des domaines désordonnés encastrés dans une matrice ordonnée à longue portée.

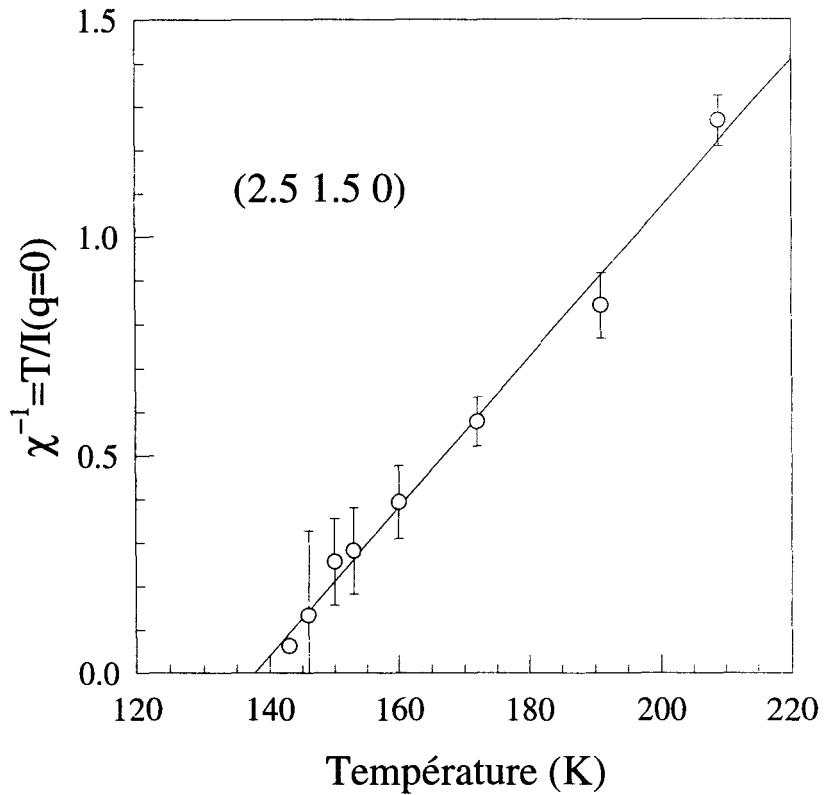


Figure IV.24: dépendance en température de la susceptibilité statique inverse de la diffusion diffuse pour la raie (2.5 1.5 0).

L'apparition de la diffusion diffuse vers 200K montre l'existence de domaines ordonnés, qui présentent une longueur de corrélation très faible. Nos données expérimentales sont alors insuffisantes pour décrire structuralement ceux-ci. Une deuxième interprétation possible de l'existence de la diffusion diffuse est de l'assimiler à une diffusion de type Huang [13-15] qui résulterait d'effets élastiques, c'est à dire de contraintes appliquées sur les clusters dans lesquels il y a un réarrangement des tétraèdres ZnCl_4 .

Cette hypothèse est justifiée par le fait que la diffusion diffuse existe uniquement pour les grandes valeurs de Q et qu'elle n'est pas centrée exactement en position de surstructure (décalage vers les faibles Q). Les défauts de structure seraient donc responsables de la déformation du réseau suivant la direction \bar{a} et de la distribution inhomogène des domaines ferroélectriques ordonnés. Cependant, ce type de diffusion se développe généralement dans le pied des raies de Bragg fondamentales, accompagnée de diffusion autour des positions de surstructure.

β) Effet d'un traitement thermique sur le développement de la diffusion diffuse

Un autre échantillon de K_2ZnCl_4 (échantillon de type 2), qui a subi un cycle en température dans l'intervalle [300K,600K], a fait l'objet d'une analyse dans le domaine basse température. Pour la raie (2.5, 1.5, 0), on observe l'apparition de la diffusion diffuse vers 190K (figures IV.25 et IV.26.a). En dessous de 144K, il persiste un pic d'intensité très faible localisé vers les petites valeurs de Q ($2,443 \bar{a}^*$ à 143K) dont la largeur à mi-hauteur est presque égale à celle du pic de surstructure (figure IV.26.b). Ce pic semble résulter de la condensation de la diffusion diffuse comme observé pour l'échantillon n°2 du II.1°).a.β.

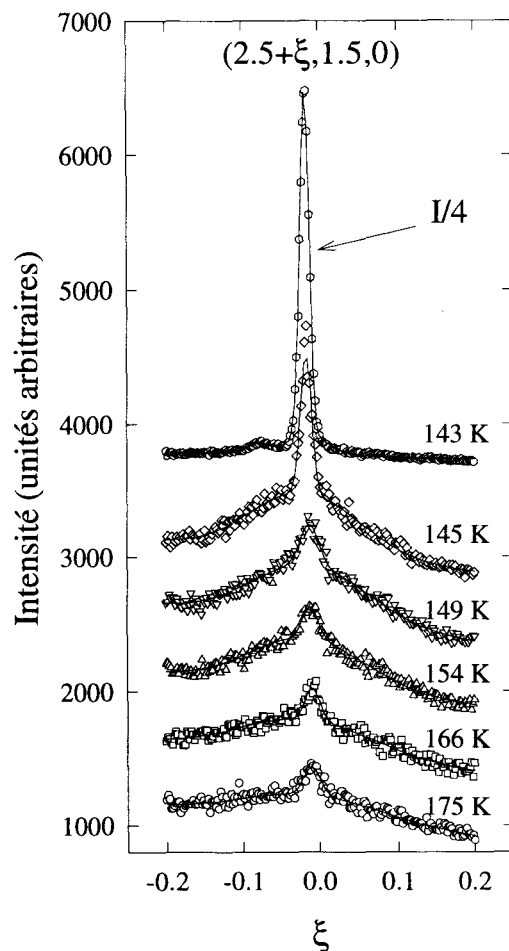


Figure IV.25: dépendance en température du profil de la raie $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ suivant \bar{a}^* après la trempe.

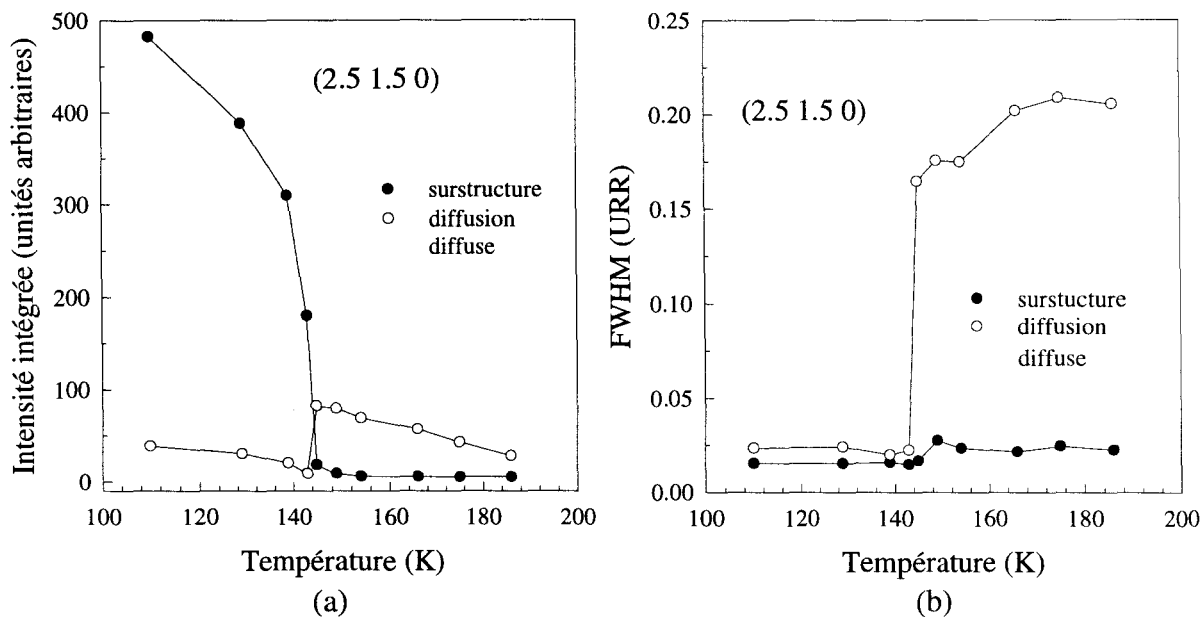


Figure IV.26: dépendance en température de l'intensité intégrée (a) et de la FWHM (b) du pic de surstructure et de la diffusion diffuse pour la raie $(2.5 \ 1.5 \ 0)$.

b) Expériences effectuées sur le diffractomètre deux cercles

α) Evolution du profil de la raie (4.5 1.5 0) en fonction de la température

Ces expériences ont été effectuées sur un échantillon de K_2ZnCl_4 en forme de plaquette dont le volume est de l'ordre de 100 mm^3 . Compte tenu de la configuration expérimentale, seules les raies correspondant à $Q \geq 0,50 \text{ \AA}^{-1}$ ont été étudiées. A température ambiante, on n'observe aucun signal autour des points $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ du réseau réciproque situés aux grands angles de diffusion.

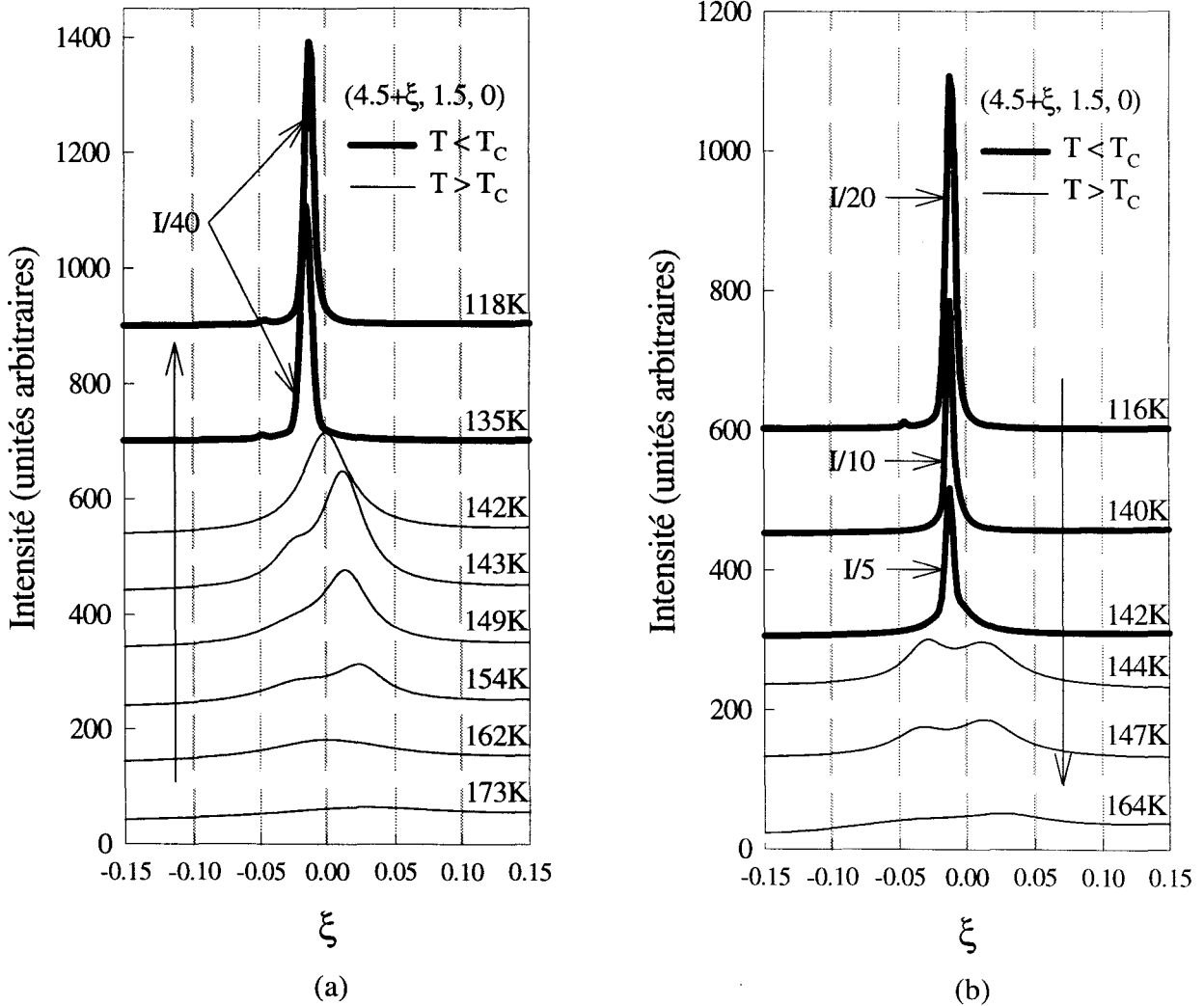


Figure IV.27: évolution du profil de la raie (4.5 1.5 0) suivant \bar{a}^* lors du refroidissement (a) et du réchauffage (b).

Ce n'est qu'à partir de 173K environ (pour la procédure de refroidissement) qu'une diffusion très large et de très faible intensité est observée (figure IV.27.a). A plus basse température, on remarque que cette diffusion diffuse est formée en réalité de deux composantes et que son profil est très dissymétrique. En dessous de T_C , cette diffusion diffuse disparaît et laisse place à un pic de surstructure.

La cartographie réalisée autour du point (4.5 1.5 0) du réseau réciproque met en évidence une distribution de la diffusion diffuse principalement le long de l'axe \bar{a}^* (figure IV.28). On retrouve un profil dissymétrique constitué de deux composantes, observé pour le premier type d'échantillon (figure IV.10) à 149K, mais aussi dans des expériences effectuées sur d'autres types d'appareillages [4,16,17], et plus particulièrement sur un diffractomètre haute résolution implanté sur une source synchrotron [17].

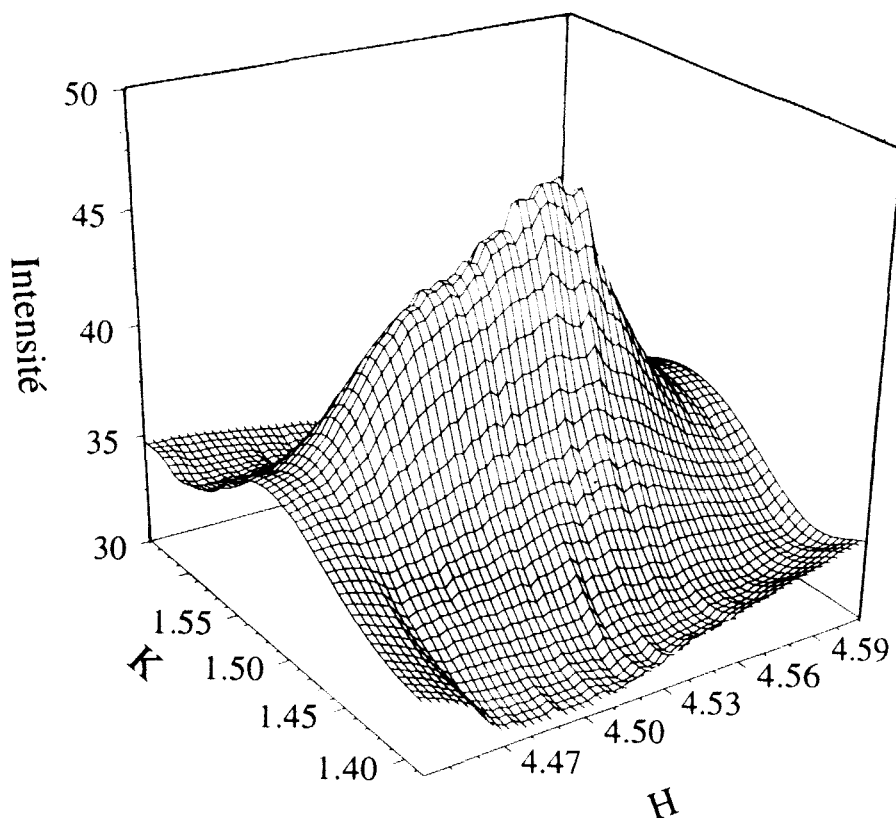


Figure IV.28: cartographie de la diffusion diffuse au point (4.5 1.5 0) du réseau réciproque selon les directions \bar{a}^* et \bar{b}^* à 144K.

Lors du processus de chauffe, en dessous de T_C , l'intensité du pic de surstructure diminue. Au voisinage de la transition de phase ($T=142K$ sur la figure IV.27.b), il y a apparition d'une distribution d'intensité diffuse dans le pied de la raie de surstructure, cette diffusion diffuse étant décalée par rapport au pic de surstructure. Au dessus de T_C , on retrouve le profil à deux composantes de la diffusion diffuse. Ces deux composantes ont une intensité presque égale, contrairement au refroidissement. Cette différence d'évolution de la raie (4.5 1.5 0) est très visible sur les figures IV.29 et IV.30. Ce phénomène peut être interprété en prenant en compte des effets élastiques dus au champ de contraintes entre les domaines, lors du processus de mise en ordre des tétraèdres au sein de clusters de structure ordonnée (voir la diffusion de Huang [13] page 142).

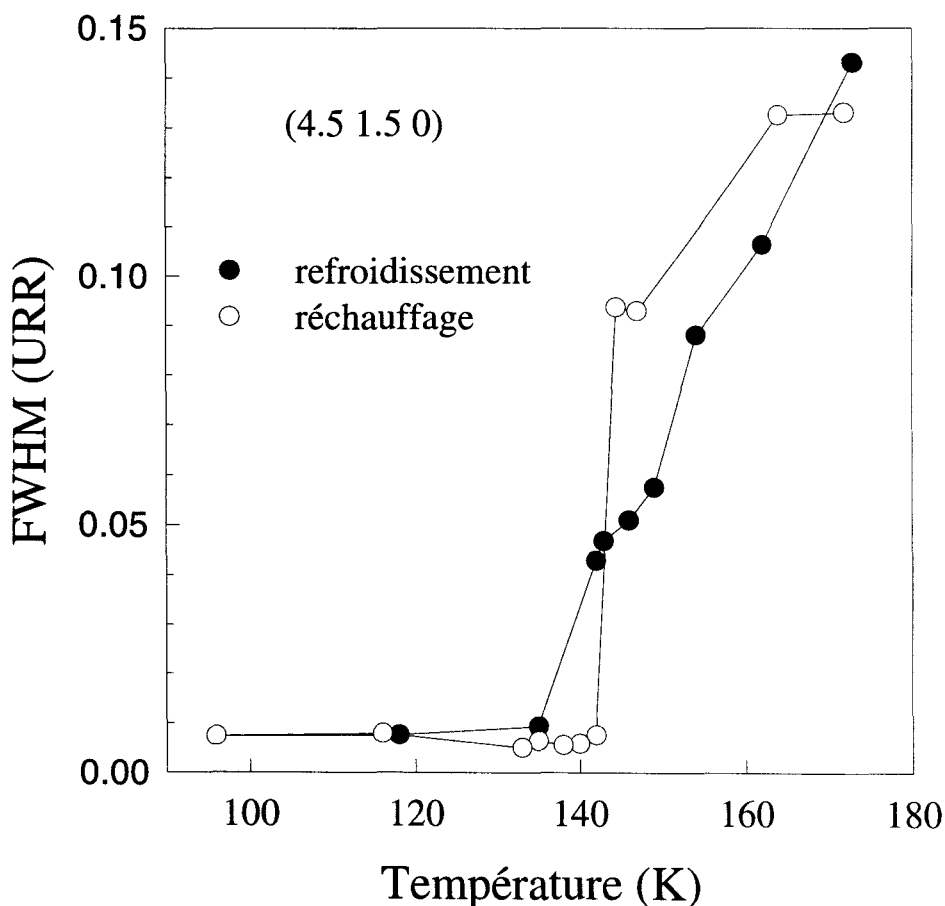


Figure IV.29: FWHM de la raie (4.5 1.5 0) lors du cycle en température.

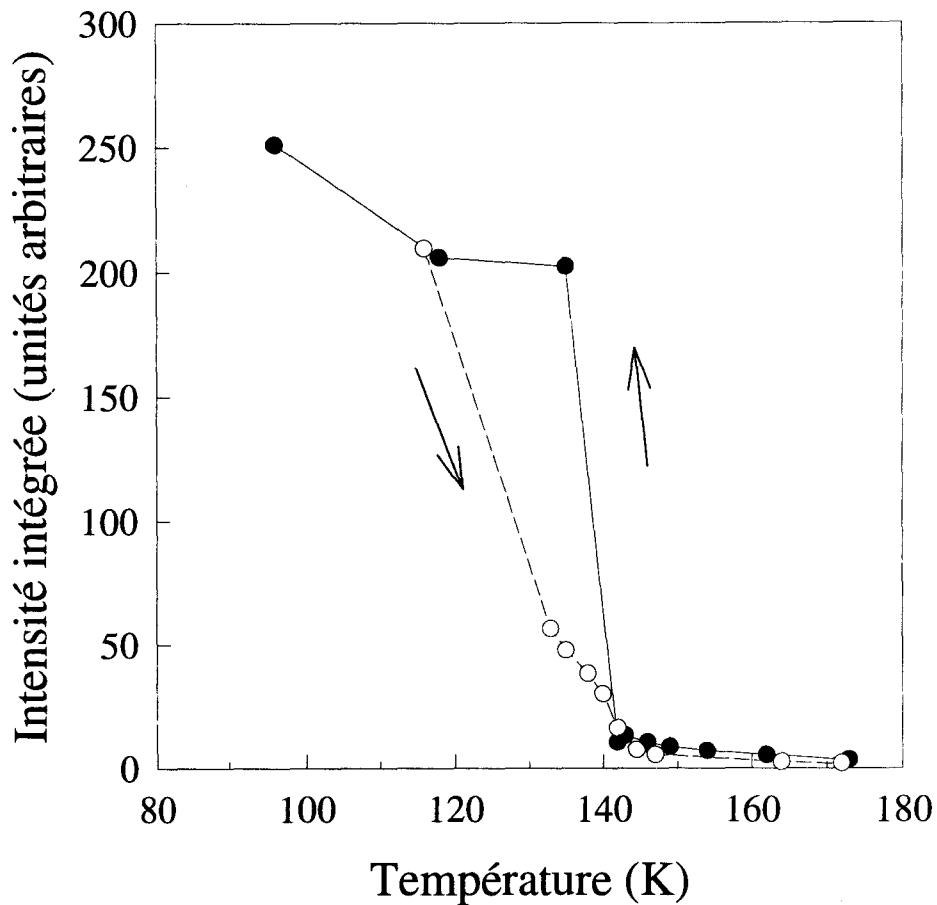


Figure IV.30: intensité intégrée de la raie (4.5 1.5 0) lors du cycle en température.

β) Interprétation du profil de la diffusion diffuse observée au dessus de T_c

L'observation dans différentes expériences [4,16,17] de deux composantes distinctes formant la diffusion diffuse centrée sur le point $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ du réseau réciproque telle que $Q \geq 0,37 \text{ \AA}^{-1}$ a été interprétée sur la base du modèle [18] dans lequel on considère des clusters représentés par des fonctions "boîte" de taille égale dans un réseau hôte non déformé. Les clusters ont même réseau que le réseau hôte, mais ont une structure différente de la sienne. Cette différence de structure résulte de paramètres de maille légèrement différents. Pour expliciter les

calculs ultérieurs, il est nécessaire d'introduire la fonction de Patterson d'une fonction $f(\vec{r})$, notée $P(\vec{r})$:

$$P(\vec{r}) = f(\vec{r}) * f^\dagger(-\vec{r}) = \int f(\vec{r}') \cdot f(\vec{r}' - \vec{r}) d\vec{r}'$$

La répétition du motif cristallin dans les trois directions du réseau direct est réalisée grâce à ce produit de convolution.

La fonction "boîte" est une fonction de forme notée $b(\vec{r})$. Le réseau direct et le réseau réciproque peuvent être décrits par des fonctions de Dirac:

$$l(\vec{r}) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{n})$$

$$L(\vec{H}) = \sum_h \delta(\vec{H} - \vec{h})$$

\vec{n} et \vec{h} représentent les vecteurs translation dans l'espace réel et l'espace réciproque. \vec{r} et \vec{H} sont les vecteurs position dans l'espace réel et l'espace réciproque.

Les structures des clusters et du réseau hôte sont représentées par les fonctions:

$$F_1(\vec{r}) = \sum_v \delta(\vec{r} - \vec{r}_v) * F_v(\vec{r})$$

$$F_2(\vec{r}) = \sum_\mu \delta(\vec{r} - \vec{r}_\mu) * F_\mu(\vec{r})$$

Leurs transformées de Fourier sont les facteurs de structure $F_1(\vec{H})$ et $F_2(\vec{H})$.

La distribution des clusters dans le réseau hôte est représentée par la fonction:

$$d(\vec{r}) = \sum_m \delta(\vec{r} - \vec{m})$$

\vec{m} désigne la position des centres des fonctions boîte.

Le cristal est la répétition de la structure des clusters et du réseau hôte dans les trois directions du réseau direct. La répétition de la structure du réseau hôte est obtenue par le produit de convolution $l(\vec{r}) * F_1(\vec{r})$ qui décrit une structure de cristal infini. La répétition de la structure des clusters est obtenue par le produit de la fonction $[l(\vec{r}).b(\vec{r})] * [F_2(\vec{r}) - F_1(\vec{r})]$, qui définit un cristal fini à l'intérieur de surfaces limites, par la fonction de distribution des clusters $d(\vec{r})$.

Le cristal est donc défini par la fonction:

$$l(\vec{r}) * F_1(\vec{r}) + [l(\vec{r}).b(\vec{r})] * [F_2(\vec{r}) - F_1(\vec{r})] * d(\vec{r})$$

Dans le premier terme, le volume occupé par les clusters de structure $F_2(\vec{r})$ est remplacé par la structure $F_1(\vec{r})$ du réseau hôte. Pour compenser cette erreur, on soustrait une contribution équivalente dans le second terme $[F_2(\vec{r}) - F_1(\vec{r})]$.

Pour obtenir les amplitudes de diffraction, il est nécessaire de calculer la transformée de Fourier de la fonction précédente, soit:

$$L(\vec{H}).F_1(\vec{H}) + [L(\vec{H}) * B(\vec{H})].[F_2(\vec{H}) - F_1(\vec{H})].D(\vec{H})$$

L'intensité diffusée est donc:

$$\left| L(\vec{H}).F_1(\vec{H}) + [L(\vec{H}) * B(\vec{H})].[F_2(\vec{H}) - F_1(\vec{H})].D(\vec{H}) \right|^2$$

Le développement de cette expression donne trois termes, dont un seul contribue à la diffusion diffuse, celui-ci s'écrit:

$$\left| [L(\vec{H}) * B(\vec{H})].[F_2(\vec{H}) - F_1(\vec{H})].D(\vec{H}) \right|^2$$

La transformée de Fourier de ce terme est égale à:

$$[I(\vec{r}).b(\vec{r})] * [I(\vec{r}).b(\vec{r})] * \Delta F(\vec{r}) * \Delta F^+(-\vec{r}) * d(\vec{r}) * d(-\vec{r})$$

$$\text{avec } \Delta F(\vec{r}) = F_2(\vec{r}) - F_1(\vec{r})$$

$b(\vec{r}).d(\vec{r}) * d(-\vec{r})$ est la fonction de Patterson de la fonction de distribution de clusters $d(\vec{r})$.

Suivant la taille des clusters par rapport au volume libre, la fonction de Patterson de la distribution de clusters présente différentes répartitions de l'intensité dans le réseau réciproque (figure IV.31), dont la forme particulière de la diffusion diffuse composée de deux contributions, comme observée dans nos expériences et dans de nombreux travaux [4,16,17]. Le diagramme de diffraction est également constitué d'intensités de Bragg concentrées aux petits angles, cette intensité diffractée est cohérente avec le désordre planaire. Ce diagramme recoupe nos observations expérimentales et rend compte de la coexistence de pics de Bragg et de la diffusion diffuse comme cela a été observé autour du point (2.5 1.5 0) du réseau réciproque. Le fait que nous n'observons pas de diffusion diffuse aux petits angles dans nos expériences doit être lié à la diffusion par l'air qui augmente fortement le bruit de fond. Par contre, cette forme théorique de la diffusion diffuse ne rend pas compte de la dissymétrie observée lors du refroidissement. Celle-ci pourrait résulter d'une distribution de taille des clusters, car dans le modèle les clusters sont considérés comme étant de taille égale.

A partir de ces considérations, il est possible d'interpréter l'origine de la diffusion diffuse comme résultant de clusters de structure ordonnée de réseau orthorhombique insérés dans une matrice ordonnée à longue portée de réseau orthorhombique.

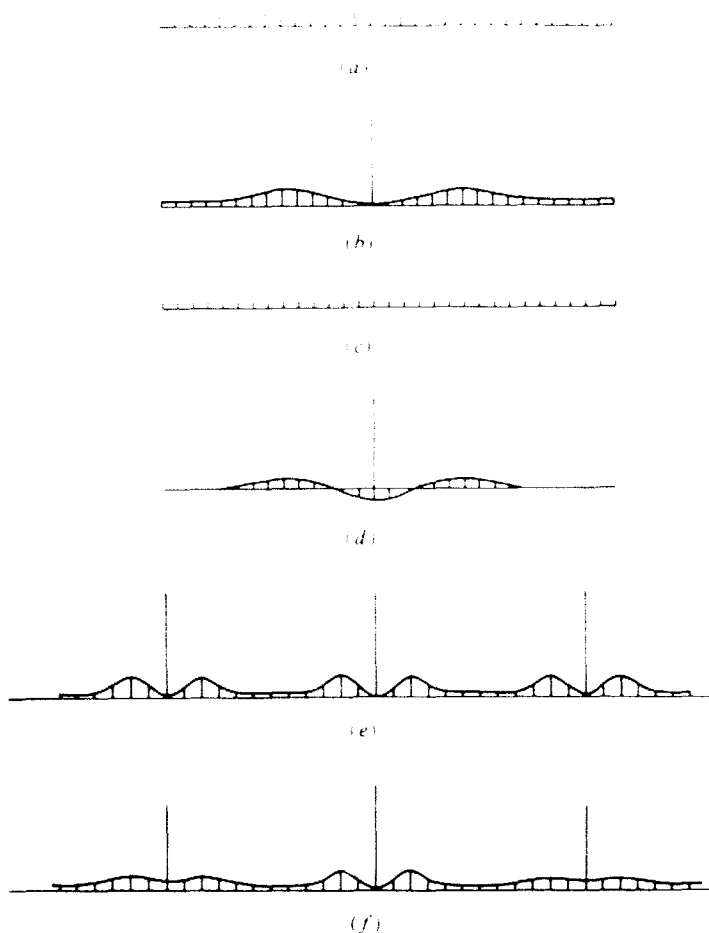


Figure IV.31: fonctions de Patterson unidimensionnelles de différentes distributions de défauts ponctuels. (a): distribution aléatoire; (b): influence du volume fini des défauts sur la fonction de distribution; (c)(d): décomposition de (b) en une partie périodique (c) et une partie convergente (d); (e): transformée de Fourier de (c)+(d); (f): transformation de (e) si les centres des défauts montrent des déviations majeures par rapport aux noeuds du réseau direct.

χ) Interprétation du profil dissymétrique de la raie (4.5 1.5 0) à 142K

La distribution d'intensité diffuse dans le pied du pic de surstructure à 142K (figure IV.32) a été interprété sur la base des travaux effectués par O.Blaschko sur les composés désordonnés KSCN [19] et RbSCN [15]. L'apparition de cette diffusion diffuse correspond à la formation de domaines. Ces domaines sont des clusters de structure ordonnée insérés dans une matrice

ordonnée à longue portée. Il existe une relation d'antiphase entre les clusters et la matrice qui pourrait correspondre à des domaines polarisés négativement et positivement. Le désordre, quant à lui, est limité à l'interface entre les clusters et la matrice. En ajustant cette diffusion diffuse par une lorentzienne, il a été possible d'évaluer la taille des clusters à 154Å.

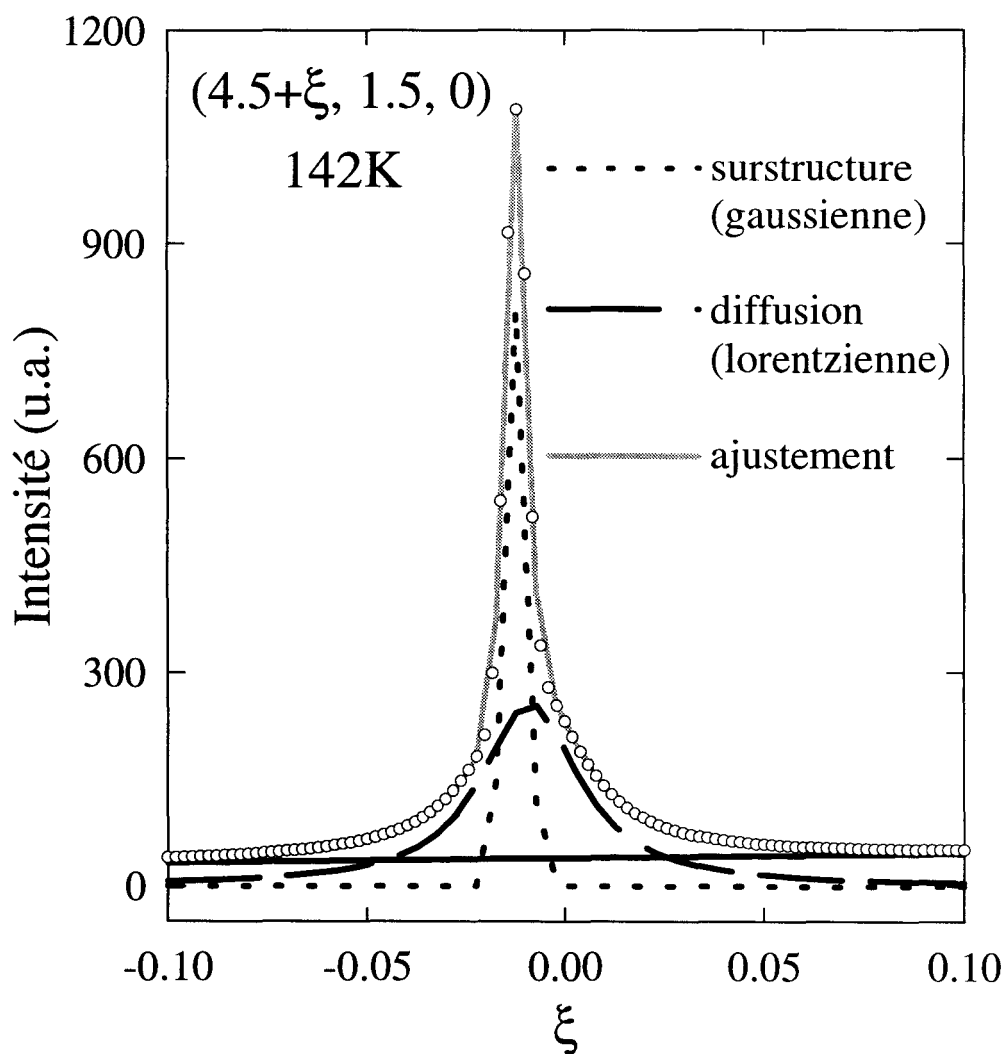


Figure IV.32: profil de la raie (4.5 1.5 0) enregistré à 142K lors du processus de chauffe.

Toujours d'après les travaux de Blaschko, il a été possible d'attribuer une origine à l'apparition d'une diffusion diffuse au dessus de T_C . Celle-ci traduit un ordre à courte portée décrit par un ensemble de microdomaines ordonnés séparés par un réseau de murs de domaines. Quand la température augmente, la densité de murs de domaines augmente, ce qui entraîne une

diminution de la longueur de corrélation entre les tétraèdres ordonnés.

Grâce à cette approche, il nous donc été possible de décrire la structure en défauts et de décrire le processus de transition de phase à T_C .

δ) Interprétation de la dissymétrie observée dans le pied des raies fondamentales

Sur la figure IV.33.a le profil de la raie (6 2 0) ne subit pas de modification notable entre 179K et 135K, mais présente une intensité diffuse dans son pied. Compte tenu de l'interprétation de la diffusion diffuse observée sur les points $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ du réseau réciproque, il semble logique de penser que des contraintes peuvent s'exercer entre la matrice ordonnée et les domaines de structure ordonnée. De ce fait, afin de déterminer si la diffusion diffuse observée dans le pied de la raie (6 2 0) a une origine physique, celle-ci a été traitée comme de la diffusion diffuse de type Huang [13].

Diffusion de Huang

La diffusion diffuse générée par des défauts ponctuels ou des amas de défauts (clusters) est située autour des réflexions de Bragg, son intensité varie de la manière suivante:

$$S_{\text{HUANG}}(\bar{Q}) \propto c \times \left(\frac{h}{q}\right)^2$$
 est la fonction de diffusion donnant l'intensité diffusée

par des défauts ponctuels [14].

\bar{Q} : vecteur diffusion

h: indice de Miller

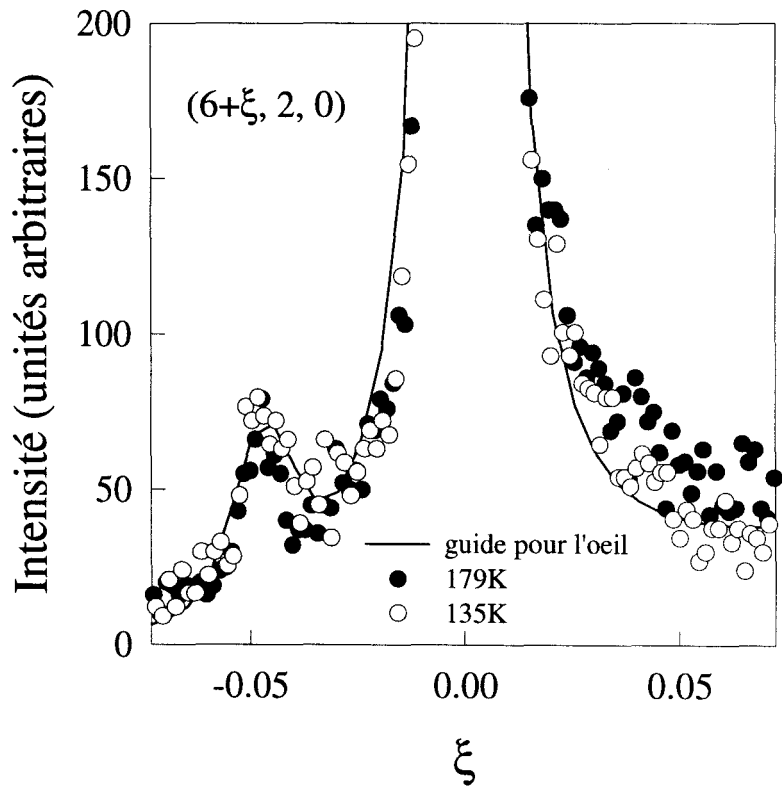
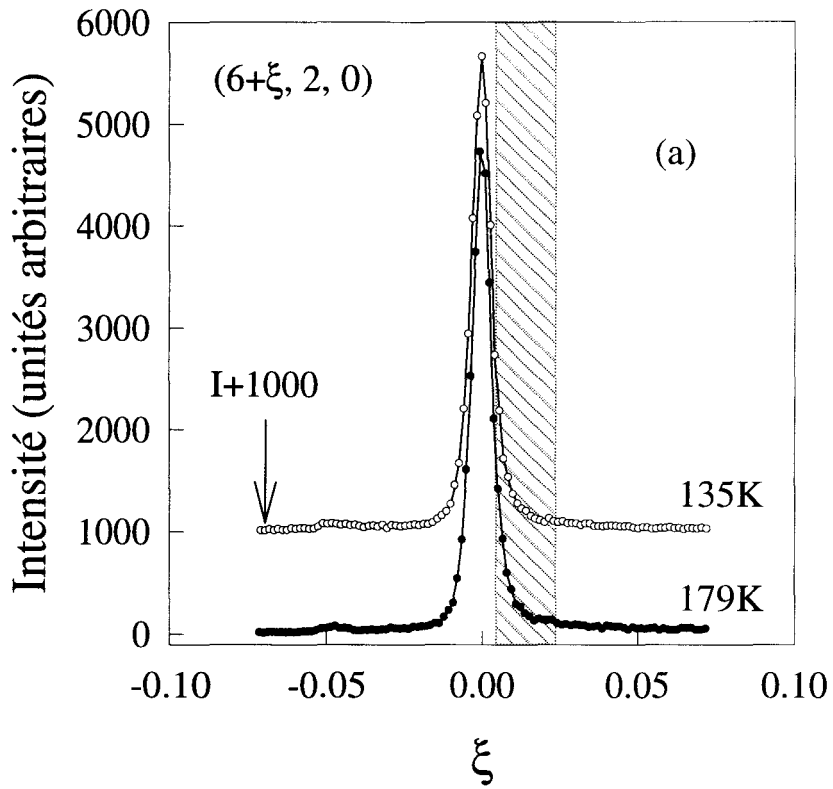


Figure IV.33: profil de la raie de Bragg $(6\ 2\ 0)$ suivant \bar{a}^* à 179K et 135K pendant le refroidissement (a) , agrandissement du pied de cette raie à 135K (b).

$$Q=h+q \quad (q \ll h)$$

c : concentration atomique en défauts ponctuels

$$S_{\text{HUANG}}^{\text{Cluster}} \propto c \times n_{\text{Cluster}} \times \left(\frac{h}{q^2} \right) \text{ est la fonction de diffusion donnant l'intensité}$$

diffusée par des amas de défauts.

n_{Cluster} : nombre d'atomes dans le cluster.

L'intensité de la réflexion (6 2 0) a été transformée de la manière suivante pour vérifier que l'intensité suit une loi en $1/q^2$ (figure IV.34):

$$I(q) = \frac{[I(h+q) + I(h-q)]}{2} : \text{contribution symétrique de l'intensité [20].}$$

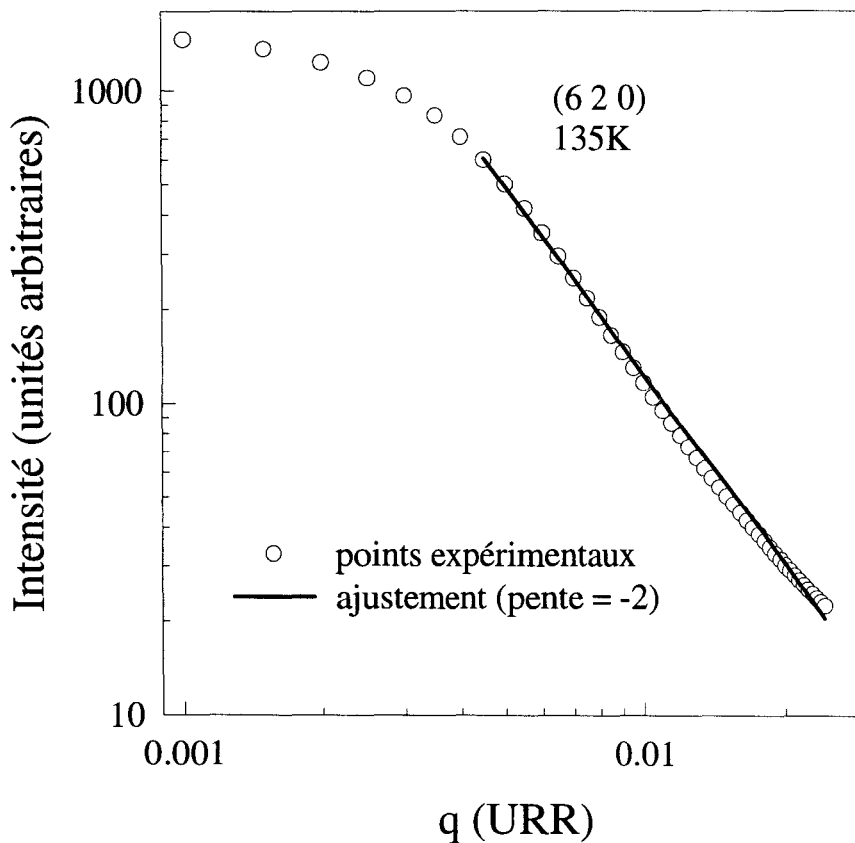


Figure IV.34: dépendance en q de la contribution symétrique de l'intensité.

Les points expérimentaux ont été ajustés par une loi de la forme $I=I_0e^{-\lambda q}$ [20]. L'ajustement donne une valeur de λ égale à deux, confirmant ainsi que la diffusion autour des réflexions de Bragg est vraisemblablement du type Huang. Le domaine de validité de l'ajustement est représenté sur la figure IV.33.a par la zone hachurée.

3°) Comparaison du degré de désordre dans K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 et Cs_2ZnCl_4

Nous avons vu dans le chapitre 1.II.1°) que le rapport η entre le volume occupé par les tétraèdres BX_4 et la taille des cations A était à l'origine du désordre dans ces composés [21]. Les tétraèdres sont donc insérés dans des cages formées par les cations A. Plus ces cages sont étroites, plus le blocage orientationnel des tétraèdres est important. Les valeurs du rapport η reportées dans la table 2 page 13 laissent supposer que le désordre dans le KZC est plus important que dans RZC et surtout dans CZC (Cs_2ZnCl_4). Le désordre est tellement faible dans CZC que sa phase normale est stable jusqu'aux basses températures. La présence d'un certain degré de désordre dans RZC et KZC mène à l'apparition d'une phase modulée INC, le caractère ordre-désordre de la transition N-INC étant plus marqué dans le deuxième composé (rapport $\frac{Ca}{E_0^2}$ plus faible, voir la table 3 page 17).

Compte tenu des observations faites sur KZC, l'étude des points $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ du réseau réciproque de RZC et CZC a été réalisée afin de justifier nos interprétations basées sur le désordre orientationnel des composés.

La figure IV.35 montre que l'élargissement suivant \bar{a}^* des raies $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ du KZC (échantillon de type 2) est moins important en dessous de la transition de phase à 144K qu'à température ambiante. Cette diminution de l'élargissement suivant \bar{a}^* montre une répartition plus homogène des domaines basse température suivant \bar{a} à basse température.

La présence de raies basse température à température ambiante a été également mise en évidence dans un échantillon de RZC vierge de tout traitement thermique (figure IV.36). L'élargissement de ces raies en fonction de Q montre qu'il existe un état ordonné à longue portée dans RZC beaucoup mieux organisé que dans KZC. Cette observation est en accord avec le modèle décrivant le désordre. Aucune diffusion diffuse n'est observée autour des points $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ dans RZC jusqu'à 110K. Le désordre plus faible dans RZC est dû à une concentration en défauts plus faible à l'origine d'une meilleure répartition des domaines ferroélectriques.

La figure IV.37 montre qu'il existe un ordre ferroélectrique basse température à longue portée dans CZC, bien que ce composé présente un faible désordre orientationnel. Le faible désordre orientationnel du composé ne justifie pas le très fort élargissement des raies $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ en fonction de Q suivant la direction \bar{a}^* (figures IV.37 et IV.38). Cette étude montre que CZC pourrait cristalliser à température ambiante dans une phase ordonnée malgré le faible désordre orientationnel des tétraèdres. Ce composé serait donc stable dans sa phase ordonnée de structure $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ et non pas dans sa phase paraélectrique. Ce fort élargissement pourrait donc résulter d'une mauvaise qualité cristalline de l'échantillon, comme le montre l'étude faite sur deux échantillons de KZC de qualité cristalline différente (figure IV.39).

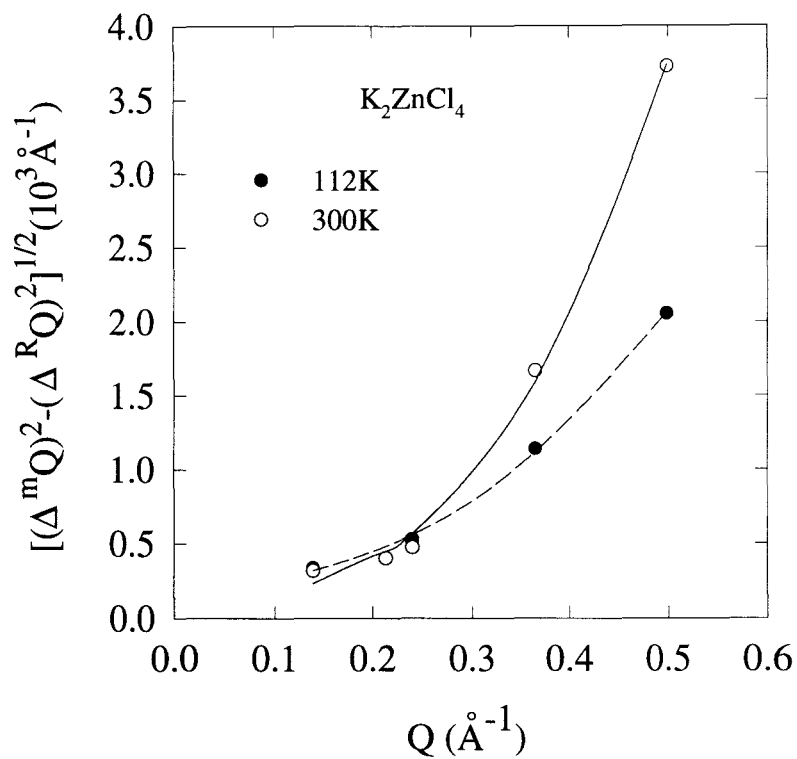


Figure IV.35: dépendance en Q de la HWHM intrinsèque à 112K et à 300K des réflexions de surstructure $(\vec{a}^* + \vec{b}^*)/2$ suivant \vec{a}^* pour un échantillon de KZC.

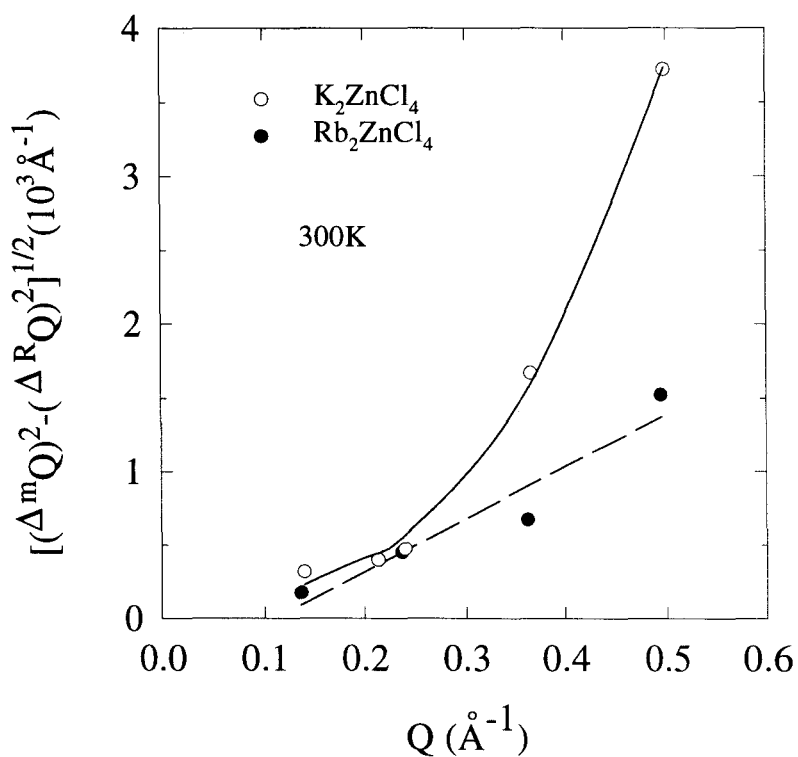


Figure IV.36: dépendance en Q de la HWHM intrinsèque à 300K des réflexions de surstructure $(\vec{a}^* + \vec{b}^*)/2$ de K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 suivant \vec{a}^* .

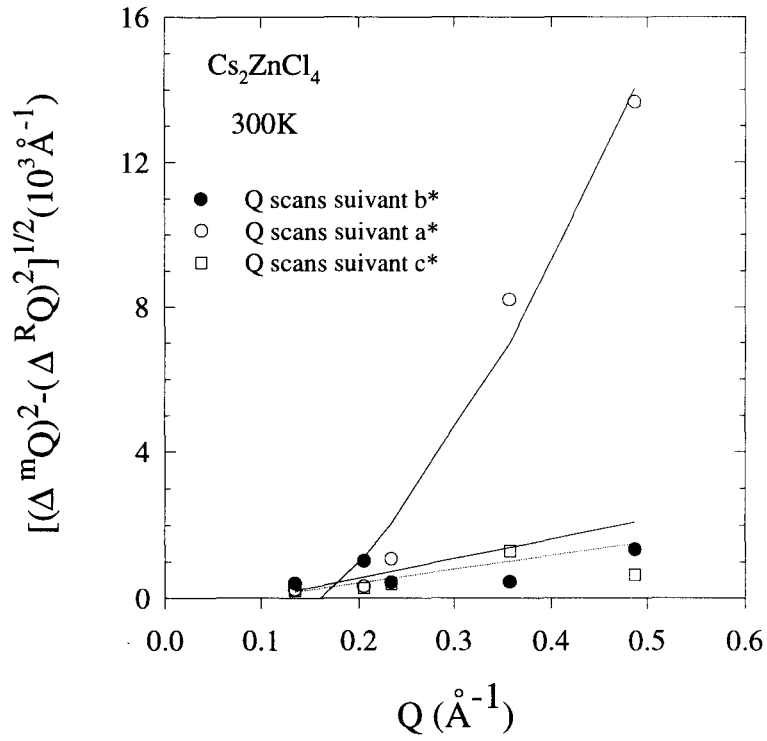


Figure IV.37: dépendance en Q de la HWHM intrinsèque à 300K des réflexions de surstructure $(\bar{a}^* + \bar{b}^*)/2$ de Cs_2ZnCl_4 suivant \bar{a}^* , \bar{b}^* et \bar{c}^* .

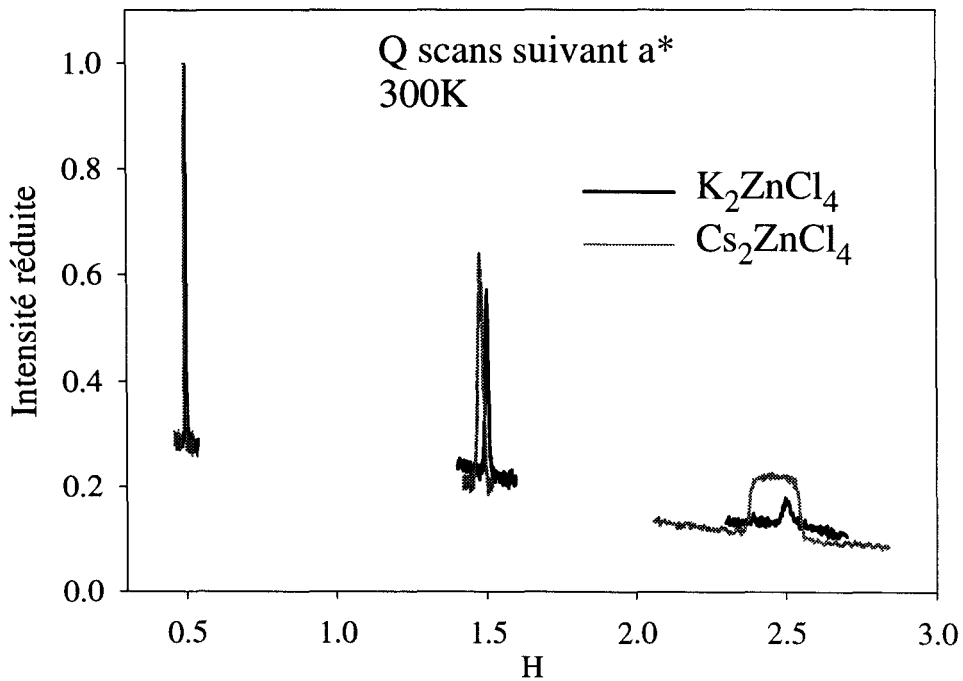


Figure IV.38: profil des raies $(0.5 \ 1.5 \ 0)$, $(1.5 \ 1.5 \ 0)$ et $(2.5 \ 1.5 \ 0)$ suivant \bar{a}^* à température ambiante pour K_2ZnCl_4 et Cs_2ZnCl_4 .

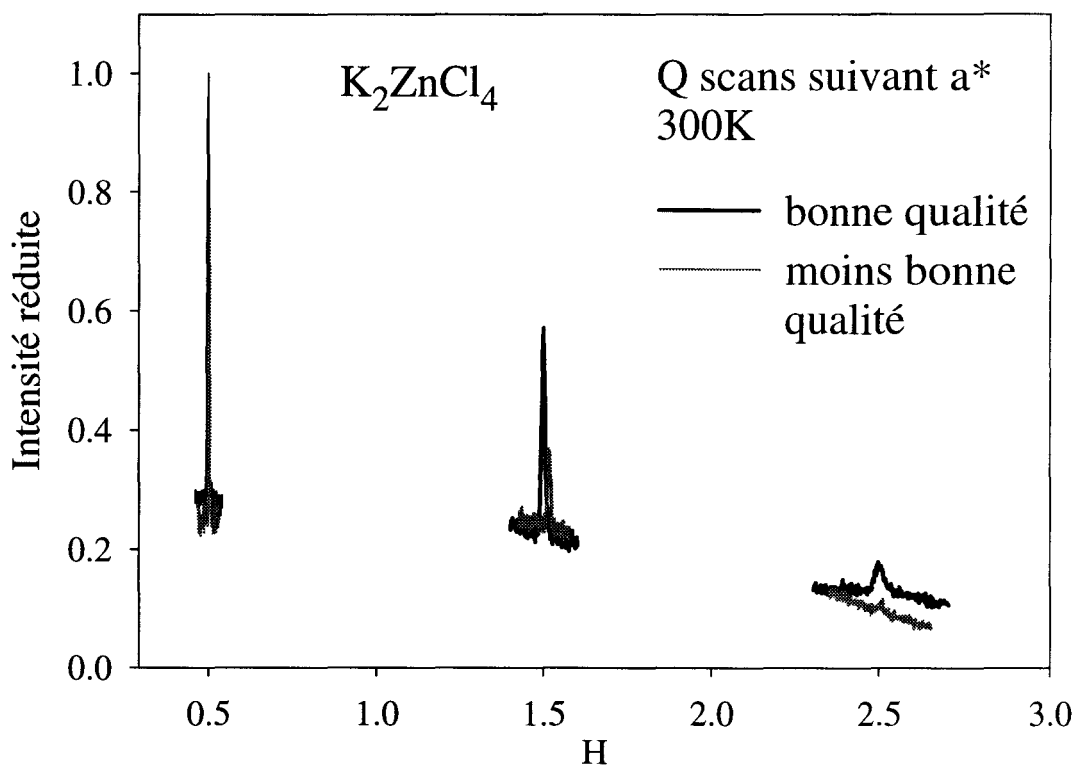


Figure IV.39: profil des raies (0.5 1.5 0), (1.5 1.5 0) et (2.5 1.5 0) suivant \bar{a}^* à température ambiante pour deux échantillons de K₂ZnCl₄ de qualité cristalline différente.

Le désordre plus élevé dans l'échantillon de moins bonne qualité cristalline se traduit par l'existence de pics de surstructure uniquement aux petits angles, ceux-ci sont plus larges dans l'échantillon de moins bonne qualité que dans l'échantillon de bonne qualité cristalline. Ces largeurs plus importantes sont associées à une décroissance plus forte de l'intensité en fonction de Q.

Conclusion

Les expériences de diffusion Raman et de diffraction X ont mis en évidence des phénomènes temporels importants. Cependant, les temps de relaxation ne sont pas du même ordre de grandeur dans les deux types d'expériences et de ce fait celles-ci peuvent difficilement se recouper avec certitude. Ces résultats constituent de nouveaux phénomènes dont la relation avec la mise en ordre des tétraèdres et la transition de phase à 144K n'a pas été établie. Il est toutefois concevable que les phénomènes observés sur la raie $(2\ 1 \pm 2\ \mp 1)$ soient liés au réarrangement des tétraèdres et correspondant à l'observation d'intensités diffuses en $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$.

Les investigations menées sur les raies de surstructure $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ ont révélé d'importants résultats concernant l'arrangement structural des tétraèdres ZnCl_4 et leur mise en ordre. Le résultat le plus marquant réside dans l'existence d'un arrangement ordonné des tétraèdres ZnCl_4 à très haute température. L'inhomogénéité de cet arrangement suivant \bar{a} peut être corrélée aux déplacements modulés importants observés dans cette direction. Ces deux phénomènes seraient la conséquence de l'important désordre orientationnel des tétraèdres, c'est à dire des défauts de structure dans KZC. Cependant, les observations faites sur RZC et CZC ne sont pas complètement en accord avec nos interprétations basées sur l'origine du désordre orientationnel et semble indiquer le rôle important d'autres paramètres telle que la qualité cristalline de l'échantillon.

Il a été également possible de décrire la structure en défauts dans K_2ZnCl_4 de part et d'autre de T_C . Celle-ci correspond à une distribution de clusters de structure ordonnée au sein d'une matrice de structure ordonnée. L'interface entre ces deux types de domaines est le siège du désordre orientationnel des tétraèdres. Des contraintes peuvent également être générées à cet interface et induire une diffusion de type Huang dans le pied des raies fondamentales.

Long-range order in the high-temperature phase of K_2ZnCl_4

F. X. Leduc, A. Hedoux, M. Descamps, F. Danede, and G. Odou

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, URA 801, UFR de Physique, Bâtiment P5, Université de Lille 1,
59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

(Received 17 March 1997)

X-ray-diffraction investigations of K_2ZnCl_4 reveal an ordered $ZnCl_4$ configuration that has a long-range-order character of the stable phase, through the observation of Bragg peaks located on the superstructure positions of the low-temperature phase, over the whole temperature range [110 K, 600 K], i.e., in the disordered phases ($T > 144$ K). The strong broadening of these superlattice reflections along **a** above 144 K reveals a loss of the translational periodicity along **a** and thus points out a strong one-dimensional distortion of the ordered state in the disordered phases. The phase transition into the ordered phase at 144 K is observed via an increasing of the low-temperature superstructure peaks at the high- Q values. At these Q points an additional broad diffuse scattering was detected 50 K above the phase transition. The existence of the broad intensity can be interpreted from consideration of two different phenomena that could have the same origin: the disordered $ZnCl_4$ configuration generated by the relative sizes of the K cation and the rigid $ZnCl_4$ anion group. The behavior of the diffuse scattering was first interpreted in terms of local $ZnCl_4$ ordering, which could be a precursor of the phase transition at 144 K. A correlation between the $ZnCl_4$ ordering and the successive modulated-phase transitions is given from structural considerations. On the other hand, the diffuse scattering also could be the result of the defect structure that is responsible for the lattice distortion along the **a** direction. [S0163-1829(97)04533-5]

I. INTRODUCTION

K_2ZnCl_4 is well known as an incommensurate insulator that undergoes the phase transition sequence (Table I) normal to incommensurate [$q_\delta = \frac{1}{3}(1 - \delta)c^*$] to commensurate ($q = c^*/3$), commonly observed in the various A_2BX_4 -type ferroelectrics. In contrast with the behavior of the prototype K_2SeO_4 , Zn compounds (Rb_2ZnCl_4 , K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 , etc.) do not exhibit a proper soft phonon and undergo supplementary modulated phases in the low-temperature range. In the A_2BX_4 family, the whole phase sequence is described from a prototypic hexagonal phase. Then the high-temperature orthorhombic phase of $Pm\bar{c}n$ symmetry can be interpreted as resulting from the hexagonal phase via small distortions. In the orthorhombic phase of the Zn compounds, BX_4 is disordered into two equivalent positions that are symmetry related with the m_a mirror in the $Pm\bar{c}n$ normal phase.¹ Consequently, the successive modulated phases can be interpreted as different steps in the BX_4 ordering process to reach the ordered monoclinic phase. This is in agreement with the structural description of the modulation in the incommensurate and commensurate phases, as rotations of BX_4 rigid

bodies around the **b** and **c** directions.²⁻⁴

Ab initio calculations show that the phase transitions in K_2SeO_4 ,⁵ K_2ZnCl_4 ,⁶ and Rb_2ZnCl_4 (Ref. 7) can be explained via a double-well structure in the potential-energy surfaces. On the top of the double well is the unstable $Pm\bar{c}n$ high-temperature phase, while at the bottom are two stable and ordered monoclinic phases. Both monoclinic phases correspond to two singlet ordered orientations of BX_4 , m_a symmetry related to each other and so have the same potential energy. The double well in K_2ZnCl_4 is deeper than that in Rb_2ZnCl_4 and much deeper than that in K_2SeO_4 . By decreasing the temperature, the compounds first transform to the higher entropy state, i.e., the incommensurate and commensurate phases, which are energetically quasiequivalent to the more stable phase. Second, by lowering the temperature further, the transformation into the monoclinic phase becomes more and more frustrated by the potential barrier. However, the calculated dispersion curves along [110] reveal that the boundary point $q = (a^* + b^*)/2$ is unstable in Rb_2ZnCl_4 (Ref. 6) and K_2ZnCl_4 (Ref. 7) and so explains the observation of the monoclinic phase in both compounds. In addition, considerations on the behavior of calculated dispersion curves in

TABLE I. Description of the whole phase sequence in K_2ZnCl_4 , with the degree of the $ZnCl_4$ disorder that characterizes each phase.

Monoclinic 145 K $C1c1$	Orthorhombic 403 K $P2_1cn:1s\bar{1}$	Orthorhombic 550 K $Pm\bar{c}n:ss\bar{1}$	T $Pm\bar{c}n$
$\frac{a^* + b^*}{2}$ commensurate phase one $ZnCl_4$ orientation	$\frac{c^*}{3}$ commensurate phase three $ZnCl_4$ orientations	$(1 - \delta) \frac{c^*}{3}$ incommensurate phase infinite $ZnCl_4$ orientations	Normal phase one average orientation

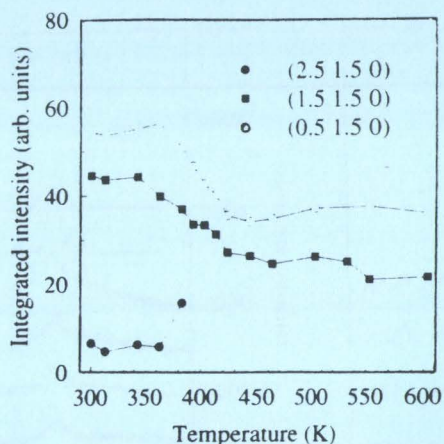


FIG. 2. Temperature dependence of the integrated intensity of the low-temperature superstructure reflections in the high-temperature range.

neous arrangement of the ordered ZnCl_4 configuration along \mathbf{a} .

At the $(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ points, an additional broad diffuse scattering is observed along \mathbf{a}^* , only for the high- Q values ($Q \geq 0.37 \text{ \AA}^{-1}$), from about 200 K down to 144 K (Fig. 4). The diffuse scattering is well fitted using a Lorentzian profile. The full width at half maximum (FWHM) is plotted as a function of the temperature (Fig. 5) for two different points: (2.5, 1.5, 0) and (3.5, 1.5, 0). As observed on Figs. 4 and 5, the integrated intensity of the diffuse scattering increases by lowering the temperature and decreases suddenly to zero below the phase transition, i.e., when the intensity of the superstructure peak increases greatly (below $T = 145 \text{ K}$).

To describe the ordering process of ZnCl_4 tetrahedra, i.e., the growing process of the ordered monoclinic phase, the x-ray scattering intensity located at the $\mathbf{q} = (\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ points of the reciprocal lattice was analyzed as explained below. The intensity is given by¹⁶

$$S(\mathbf{Q}, T) \propto \text{tr} \left\| \bar{F}(\mathbf{Q}) \cdot \bar{\chi}(\mathbf{Q}, T) \right\|,$$

where $F^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) = f_{\alpha}(\mathbf{Q})f_{\beta}^*(\mathbf{Q})$, $f_i(\mathbf{Q})$ being the molecular x-ray form factors of the molecule in the different possible orientations, and $\bar{\chi}(\mathbf{Q}, T)$ is the susceptibility matrix; its elements are the Fourier transform of the correlation functions

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, T) = \langle \mu_{\alpha}(0, T) \mu_{\beta}(\mathbf{r}, T) \rangle - \langle \mu_{\alpha}(0, T) \rangle \langle \mu_{\beta}(\mathbf{r}, T) \rangle,$$

where $\mu_{\alpha}(\mathbf{r}, T)$ specifies the orientation at site \mathbf{r} and temperature T .

TABLE II. Experimental determination of the broadening of the low-temperature superlattice reflections versus Q above (300 K) and below (128 K) the phase transition at 144 K.

$\left(\frac{\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*}{2}\right)$ reflections	ΔQ ($\text{\AA}^{-1} \times 10^3$)	
	300 K	128 K
(0.5, 1.5, 0)	0.255(7)	0.245(3)
(1.5, 1.5, 0)	0.59(1)	0.52(1)
(2.5, 1.5, 0)	1.72(2)	0.53(1)
(3.5, 1.5, 0)	3.74(9)	3.32(2)

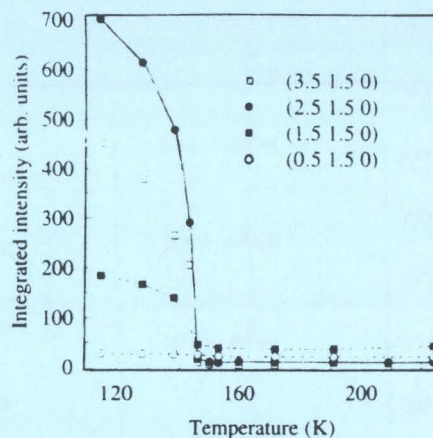


FIG. 3. Temperature dependence of the integrated intensity of the low-temperature superstructure reflections in the low-temperature range.

To interpret the Lorentzian line shape of the diffuse scattering, a local ordering model described by an Ornstein-Zernike correlation function $G(\mathbf{r}, T)$ is used. Assuming the description of the orientations with an Ising model 1/2, $\langle \mu_0 \mu_r \rangle$ is given by¹⁷

$$\frac{\exp\left(\frac{-2r}{L(T)}\right)}{r},$$

where $L(T)/2$ is the correlation length at the temperature T . Consequently,

$$G(\mathbf{r}, T) = \frac{\exp\left[\frac{-2r}{L(T)}\right]}{r}$$

and

$$S(\mathbf{q}, T) = \frac{1}{\left(\frac{1}{L(T)}\right)^2 + (\pi q)^2}$$

gives the line shape of the scattering intensity. In this case the HWHM Γ (reciprocal lattice unit) is a fitted parameter of the Lorentzian line shape that is directly correlated to the characteristic size L (lattice unit) by

$$L(T) = \frac{1}{\pi} \Gamma^{-1}(T).$$

Writing the susceptibility as a function of $qL(T)$,

$$S(\mathbf{q}, T) = L^2(T) \hat{S}(\pi q L(T)),$$

it can be predicted by a scaling law (I versus Γ^{-1}), with exponent $x = 2$, to characterize the development of the diffuse scattering.

The log-log plot of the peak intensity versus Γ^{-1} points out, by fitting with a first-order regression, a scaling exponent $x \approx 2$ (Fig. 6). This result shows a continuous and homogeneous ZnCl_4 local ordering within microclusters characterized by a correlation length $L(T > 150 \text{ K}) \approx 30 \text{ \AA}$. The

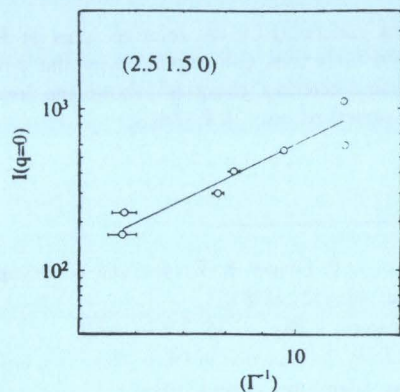


FIG. 6. The log-log plot of the (2.5, 1.5, 0) diffuse scattering intensity versus the inverse width Γ^{-1} .

along the \mathbf{a} direction. Consequently, the phase-transition process is connected to the concentration and the mobility of the discommensurations. Different studies^{22,23} have revealed a high concentration and an inhomogeneous arrangement of discommensurations at room temperature in K_2ZnCl_4 . These observations should have a contribution to the broadening of the $(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ superlattice reflections along \mathbf{a} .

The second feature is the observation of a broad diffuse intensity distribution along \mathbf{a}^* , only on the points corresponding to the superstructure peaks that exhibit a strong temperature dependence of intensity and a FWHM at 144 K. Figure 7 shows the critical behavior of the ZnCl_4 ordering at the point $\mathbf{q} = (\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$. The temperature dependence of the diffuse scattering can be interpreted from the consideration of two phenomena.

(i) The local ZnCl_4 ordering should be responsible for the observation of the broad diffuse intensity and thus the development of the diffuse scattering would be a precursor to the phase transition at 144 K. This phase transition is associated with the softening of an optical mode¹¹ that exhibits a minimum in the $\mu\mathbf{a}^* + \frac{1}{2}\mathbf{b}^*$ direction. This phenomenon should correlate with a quasielastic component, interpreted as a ZnCl_4 ordering involved in the phase transition. This inter-

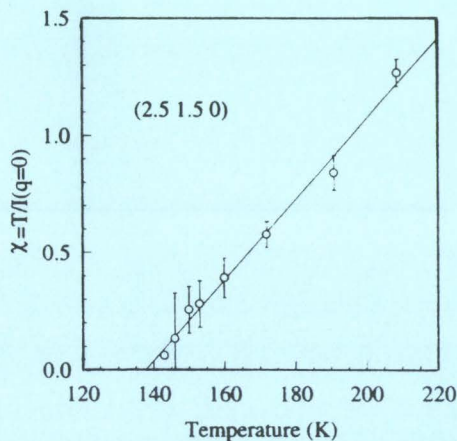


FIG. 7. Plot of the linear temperature dependence of the susceptibility for the diffuse scattering measured at (2.5, 1.5, 0).

pretation is in agreement with previous spectroscopy and calorimetry.

(ii) The inhomogeneous arrangement of the $(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ ferroelectric domains that are responsible for the broadening of the $(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ superlattice reflections could generate strains between domains and thus give rise to a temperature-dependent diffuse scattering.

Both hypotheses should be a consequence of a disorder generated by a smaller size of the K cations compared to the size of the ZnCl_4 anions.^{24,25} This size criterion should also be responsible for the existence of the incommensurate lattice instability in the A_2BX_4 compounds. This phenomenon is in agreement with the hypothesis that the ordered phase is due to the softening of modes that were soft in the prototypic hexagonal high-temperature phase.¹¹

From the present study, the phase transition at 144 K is interpreted in terms of rearrangement of the $(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ ferroelectric domains into a more homogeneous distribution along the \mathbf{a} direction. The ordered ferroelectric state appears as a stable ZnCl_4 configuration over the whole temperature range. The rearrangement of the low-temperature domains was performed either via a local ZnCl_4 ordering or via strains between domains that involve the ferroelastic distortion at 144 K (Table I).

This study reveals also two different defects of periodicity. The incommensurate phase of K_2ZnCl_4 corresponds to a lack of periodicity along the \mathbf{c} direction. However, the satellite reflections exhibit no broadening versus Q . On the other hand, the loss of periodicity along the \mathbf{a} direction is characterized by a broadening of the $(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ superlattice reflections. This phenomenon can be explained from the consideration that the \mathbf{a} direction is soft.

From the structural study of the modulated phases of Rb_2ZnCl_4 (Ref. 2) and K_2ZnCl_4 ,³ the modulation is principally described as rotations of ZnCl_4 rigid groups around the pseudo-hexagonal \mathbf{c} axis, corresponding to the largest modulated displacements of Cl atoms along the \mathbf{a} direction. These considerations can explain the inhomogeneous ordered ZnCl_4 configuration along \mathbf{a} , at room temperature (in the commensurate phase), and the diffuse scattering along \mathbf{a} should correspond principally to the rearrangement of Cl atoms along the \mathbf{a} direction.

In a previous study³ performed on single crystals characterized by a poor crystal-growth quality, the diffuse scattering was observed from 250 K and the superstructure peak (2.5, 1.5, 0) was not observed above 144 K. This can be interpreted by a more inhomogeneous arrangement of the $(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ ferroelectric domains above 144 K, which involves either a more important local ordering or stronger strains between the low-temperature domains. The extreme difficulty in obtaining a periodic arrangement of $(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2$ ferroelectric domains can be assigned to the interaction between the $\mathbf{c}^*/3$ modulation and the crystal-growth defects. This phenomenon is closely connected to the stability of the incommensurate and commensurate modulated phases.^{26,27} The ZnCl_4 orientations are pinned to the defects and thus the stability of the modulated phase (incommensurate or commensurate) is increased. It was observed³ that a slower crystal growth generates a larger coherence length of

Bibliographie du chapitre 4

- [1] I. Noiret, A. Hedoux, Y. Guinet, M. Foulon, *Europhys. Lett.* **22** (1993), 265.
- [2] A. Hedoux, Y. Guinet, F.X. Leduc, M. More, M. Foulon, F. Danede, G. Odou, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995), 7651.
- [3] J.C. Van Miltenburg, I. Noiret, A. Hedoux, *Thermochim. Acta* **239** (1994), 33.
- [4] M. Quilichini, V. Dvorak, P. Boutrouille, *J. Phys. France* **1** (1991), 1321.
- [5] F.X. Leduc, A. Hedoux, M. Descamps, F. Danede, G. Odou, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 1.
- [6] I. Noiret, Thèse Université de Lille I (1994).
- [7] X. Pan, H.G. Unruh, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990), 323.
- [8] H. Sakata, H. Hamano, X. Pan, H.G. Unruh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990), 1079.
- [9] A. Guinier, "Théorie et techniques de la radiocristallisation", Eds. Dunod Paris (1964).
- [10] M. Descamps, *J. Phys. C* **15** (1982), 7265.
- [11] H.E. Stanley, "Introduction of Phase Transition and Critical Phenomena", Clarendon Press Oxford (1982).
- [12] J.F. Willart, Thèse Université de Lille I (1991).
- [13] K. Huang, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **190** (1947), 102.
- [14] P.H. Dederichs, *J. Phys. F* **3** (1973), 471.

- [15] O. Blaschko, W. Schwarz, W. Schranz, A. Fuith, *J. Phys. Condens. Matter* **6** (1994), 3469.
- [16] K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990), 416.
- [17] K. Hasebe, T. Asahi, H. Kasano, H. Mashiyama, S. Kishimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 3340.
- [18] H. Jagodzinsky, F. Frey, *Tables Internationales de Cristallographie*, volume B, édité par U. Shmueli, publié par Kluwer Academic Publishers (1993), 395.
- [19] O. Blaschko, W. Schwarz, W. Schranz, A. Fuith, *Phys. Rev. B* **44** (1991), 9159.
- [20] A. Loidl, K. Knorr, J.M. Rowe, G.J. McIntyre, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 389.
- [21] I. Etxebarria, J.M. Perez-Mato, G. Madariaga, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 2764.

Conclusion générale

Les expériences de diffraction X réalisées sur toute la séquence de transitions de phase de K_2ZnCl_4 ont permis de mettre en évidence des phénomènes importants et très originaux concernant la compréhension du processus de transitions de phases modulées, à partir de l'analyse sélective de l'intensité diffractée aux différents points caractéristiques du réseau réciproque.

L'étude des raies de surstructure $\frac{\bar{c}^*}{3}$ et des raies satellites $(1 - \delta)\frac{\bar{c}^*}{3}$ a montré qu'il existait à température ambiante une répartition inhomogène des discommensurations suivant des directions bien précises, qui engendre des états métastables modulés. Suivant les directions analysées et par conséquent en fonction de l'amplitude des déplacements atomiques modulés (très marquée suivant \bar{a}), l'interaction entre la modulation et les défauts se caractérise par des phénomènes de métastabilité soit à température ambiante (raie $(2\ 1\ 2\ -1)$), soit à plus haute température dans la phase incommensurable (raie $(-4\ -1\ 0\ -1)$). L'étude de la raie $(2\ 1\ -2\ 1)$ a en outre permis d'observer des variations des caractéristiques de la raie (position et largeur) lors de refroidissements rapides. Ces variations qui présentent des dépendances temporelles, ont été interprétées comme résultant de migrations de domaines répartis de manière inhomogène à température ambiante.

L'étude des points $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ qui caractérisent l'ordre basse température a apporté un grand nombre de résultats originaux nécessaires à la description du phénomène de mise en ordre des tétraèdres $ZnCl_4$. Il a été ainsi mis en évidence qu'il existait, bien au dessus de la température de transition (144K), un ordre basse température à longue portée des tétraèdres à travers

l'observation des raies de surstructure. Cet ordre peut être décrit structurellement par les tétraèdres occupant leur orientation basse température, animés de mouvements de libration autour de l'axe pseudo-hexagonal, qui présentent une corrélation à longue portée sur un très large domaine de température. Cette corrélation peut résulter de la difficulté de librer des tétraèdres imposée par le faible espace libre dans lequel ils sont logés. L'élargissement suivant \bar{a}^* des raies de surstructure basse température, couplé à une diminution d'intensité en fonction de Q, montre un défaut de périodicité suivant \bar{a} de nature différente de celui lié à l'incommensurabilité suivant \bar{c} . On note une diminution d'intensité de ces raies au voisinage de la transition d'ancrage qui met en évidence une corrélation entre l'arrangement ordonné des tétraèdres et la transformation des domaines ferroélectriques $\frac{\bar{c}^*}{3}$.

Le développement de la diffusion diffuse détectée aux grandes valeurs de Q autour des points $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$, environ 50° au dessus de la transition de phase, a été interprété comme une mise en ordre locale continue et homogène des tétraèdres. La coexistence de diffusion diffuse et de pics de Bragg autour de ces points prouve qu'il existe un ordre à courte portée et un ordre à longue portée dans le cristal. Le profil constitué de deux composantes séparées aux plus grands Q semblent indiquer que la mise en ordre locale des tétraèdres s'effectue au sein de domaines ordonnés (microclusters) dont la distribution au sein d'une matrice ordonnée à longue portée est responsable du diagramme de diffraction observé. L'allure en fonction de la température de la diffusion diffuse est comparable à celle observée par M. Quilichini (référence 4 page 151) et K. Gesi (référence 16 page 152) par diffusion neutronique. Cependant, nos observations effectuées aux faibles valeurs de Q sont en contradiction avec leur interprétation fondée sur l'existence d'une phase incommensurable supplémentaire sur un intervalle de quatre degrés.

L'étude des raies fondamentales peut se révéler intéressante dans la mesure où des phénomènes élastiques dus à des contraintes exercées à l'interface entre les clusters et la matrice peuvent être mis en évidence via l'observation d'intensité diffuse dans le pied des pics de Bragg. Cependant, cette analyse est rendue très délicate car ce type de diffusion (Huang) dont l'intensité varie en Q^2 , est observable aux grands angles et de ce fait sa détection peut être masquée par le dédoublement $K\alpha_1 K\alpha_2$ lors des expériences réalisées avec un dispositif classique. Les expériences effectuées sous rayonnement $K\beta$ avec un dispositif "haute résolution" révèle cependant une dissymétrie de la raie (6 2 0) à 180K dont l'analyse est en accord avec l'hypothèse basée sur l'existence de contraintes exercées à l'interface entre deux types de domaines. Toutefois, les enregistrements de cette raie n'ont pas été effectués sur un intervalle de température suffisamment important pour mettre en évidence une dépendance en température de cette dissymétrie qui justifierait l'attribution de cette anomalie à un phénomène physique.

Les expériences de diffusion Raman ont été les premières à révéler un phénomène cinétique à basse température dans un monocristal de K_2ZnCl_4 . Cependant, aucune corrélation entre ce phénomène et la transition de phase à 144K n'a pu être établie, ainsi que l'origine exacte du phénomène. Son interprétation peut être fondée:

- soit sur la mise en ordre des tétraèdres.
- soit sur la migration de domaines.

Ces deux phénomènes pouvant coexister et être liés. Il est toutefois notable, à partir des expériences de DSC, que le phénomène le plus important observé dans la gamme basse température de K_2ZnCl_4 ne correspond pas à la transition de phase à 144K, mais à la

transformation étalée sur un large intervalle de température et qui semble présenter une signature Raman significative.

Les expériences de diffusion Raman, réalisées de manière conjointe sur Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 , ont montré un aspect fortement désordonné de la structure de K_2ZnCl_4 à travers l'observation d'une composante centrale très large dès que la température est abaissée ou augmentée.

Cette observation est en accord avec le modèle théorique (référence 21 page 152) qui est à la base de la description du désordre. Ce désordre semble être lié à l'existence de transitions de phases modulées de ce composé et de ceux de la même famille. Cependant, les observations faites sur les raies $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ de K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 et Cs_2ZnCl_4 soulèvent des contradictions:

- l'observation de raies $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ dans Cs_2ZnCl_4 montrent que dans le cas d'un degré de désordre très faible, il existe une configuration ordonnée des tétraèdres qui résulte de l'origine du désordre.
- l'élargissement des raies $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ en fonction de Q est le plus important dans Cs_2ZnCl_4 . Il s'agit d'un résultat surprenant si on considère qu'il est lié au degré de désordre observé dans le composé. Dans K_2ZnCl_4 , il est également observé un fort élargissement (moins important que dans Cs_2ZnCl_4) en fonction de Q des raies basse température, qui est moins important en dessous de la transition de phase à 144K.

Il est donc fort probable que la perte de périodicité suivant \bar{a} des domaines basse température est lié à la qualité cristalline comme l'indique les résultats obtenus sur deux types de

monocristaux de K_2ZnCl_4 . Bien que les observations effectuées sur les raies $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ de K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 et Cs_2ZnCl_4 soulèvent quelques contradictions, elles constituent un ensemble de résultats originaux qui permettent une description plus complète du désordre et de la mise en ordre des tétraèdres dans ces composés. Cependant, des expériences s'avèrent indispensables dans la perspective d'affiner nos interprétations. En particulier, des expériences réalisées sous rayonnement synchrotron devraient être réalisées dans un proche avenir sur ces composés dans le but de mieux analyser les phénomènes observés sur les points $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ et dans les pieds des raies fondamentales. En particulier, il serait intéressant de savoir si le profil des raies $\frac{\bar{a}^* + \bar{b}^*}{2}$ du Cs_2ZnCl_4 situées aux grands angles est dû uniquement à une intensité de Bragg ou à une convolution de l'intensité diffuse et de l'intensité de Bragg. En effet, le diffractomètre automatique quatre cercles n'avait pas une résolution suffisante pour décrire précisément le diagramme de diffraction.

Il serait également intéressant de réaliser des expériences sur les composés mixtes $K_xRb_{(1-x)}ZnCl_4$ et $K_xCs_{(1-x)}ZnCl_4$. La variation du paramètre x permettra une étude plus fine de l'influence du degré de désordre sur la mise en ordre, degré de désordre à l'origine de différences de comportement de la modulation entre K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 .

ANNEXE

Théorie classique de la diffusion Raman

Soit un cristal transparent irradié par une lumière monochromatique de fréquence ω_L . Celui-ci diffuse de la lumière dans toutes les directions, le spectre Raman obtenu est formé de trois composantes (voir figure) [1]:

- la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh: la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la radiation incidente. L'onde diffusée et l'onde incidente ont même largeur spectrale.
- la diffusion quasi-élastique: la fréquence de la lumière diffusée est toujours égale à celle de la radiation incidente, mais la largeur de la bande de diffusion est supérieure à celle de l'onde incidente. Cet élargissement est dû à des fluctuations thermodynamiques (densité, température...) ou à des processus de réorientations moléculaires.
- la diffusion inélastique: la fréquence de l'onde diffusée est différente de la fréquence de l'onde incidente (effet Raman). Quand la fréquence de la composante inélastique est supérieure à la fréquence ω_L , on obtient une composante anti-Stokes. Quand elle est inférieure à ω_L , on obtient une composante Stokes. Le rapport R entre les intensités Stokes et Anti-Stokes d'un phonon de fréquence $|\omega_j - \omega_L|$ permet d'avoir une estimation de la température réelle de l'échantillon [2]. Ce rapport s'écrit de la manière suivante:

$$R = \frac{\bar{I}(\omega_L - \omega_j)}{\bar{I}(\omega_L + \omega_j)} = \frac{(\omega_L - \omega_j)^4}{(\omega_L + \omega_j)^4} \times \exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{kT}\right) > 1$$

Le champ électrique associé à l'onde incidente s'écrit [3]: $\vec{E}_i(t) = \vec{E}_{0i} \exp(i\omega_L t)$.

Ce champ électrique va déplacer le nuage électronique par rapport aux noyaux et va donc créer sur les atomes ou les molécules du cristal un moment dipolaire induit \vec{p} , tel que $\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E}_i$.
 $\vec{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité pour l'ensemble moléculaire considéré. Comme il existe des forces d'interaction entre les noyaux et les électrons, les noyaux seront légèrement entraînés par le mouvement des électrons et vont se mettre eux aussi à osciller autour de leur position d'équilibre. La polarisabilité électronique va donc être modulée par la vibration des noyaux intervenant dans le tenseur $\vec{\alpha}$. On rend compte de ce phénomène en disant que le tenseur de polarisabilité s'écrit en fonction des coordonnées normales $Q_j(t)$ des noyaux. Ces coordonnées normales s'écrivent de la manière suivante:

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

Si les déplacements des noyaux ne sont pas trop importants, on peut exprimer le tenseur de polarisabilité en fonction des coordonnées normales par un développement limité:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \sum_j \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j(t) + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 Q_j(t) Q_k(t) + \dots$$

$\vec{\alpha}_0$ est le tenseur polarisabilité correspondant à l'équilibre (raie Rayleigh).

$\left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j}\right)_0$ est le tenseur polarisabilité dérivé responsable de la diffusion Raman du premier

ordre. Les termes d'ordre supérieur seront négligés par la suite.

Le moment dipolaire induit s'écrit finalement:

$$\vec{p}(t) = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 e^{i\omega_L t} + \sum_j \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j}\right)_0 Q_{0j} \vec{E}_{0i} \left(e^{i(\omega_L + \omega_j)t} + e^{i(\omega_L - \omega_j)t} \right)$$

Le terme $e^{i(\omega_L + \omega_j)t}$ sera responsable de la diffusion anti-Stokes, celui en $e^{i(\omega_L - \omega_j)t}$

de la diffusion Stokes.

Modes actifs et modes inactifs

Un mode est dit actif en diffusion Raman, s'il existe un état de polarisation pour lequel l'intensité de ce mode est non nulle. Il faut pour cela que le tenseur polarisabilité dérivé correspondant à la représentation irréductible du mode ait, au moins, un terme différent de zéro. Le mode est inactif dans le cas contraire. Pratiquement, après avoir choisi judicieusement les directions des axes cristallins par rapport aux axes du laboratoire, on calcule l'efficacité S de la diffusion Raman pour savoir quels modes seront actifs dans une configuration expérimentale

donnée:

$$S = \left[\vec{e}_F \cdot \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j}\right)_0 \cdot \vec{e}_I \right]^2$$

Pour les groupes $Pm\bar{c}n$ (D_{2h}) et $P2_1cn$ (C_{2v}) des phases normales et commensurables de RZC et KZC, les modes actifs en diffusion Raman auront la symétrie:

• pour D_{2h} : $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$

• pour C_{2v} : A_1, A_2, B_1, B_2

$$A_g, A_1: \begin{pmatrix} a & . & . \\ . & b & . \\ . & . & c \end{pmatrix}$$

$$B_{1g}, B_1: \begin{pmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix}$$

$$B_{2g}, B_2: \begin{pmatrix} . & . & e \\ . & . & . \\ e & . & . \end{pmatrix}$$

$$B_{3g}, A_2: \begin{pmatrix} . & . & . \\ . & . & f \\ . & f & . \end{pmatrix}$$

diffusion élastique

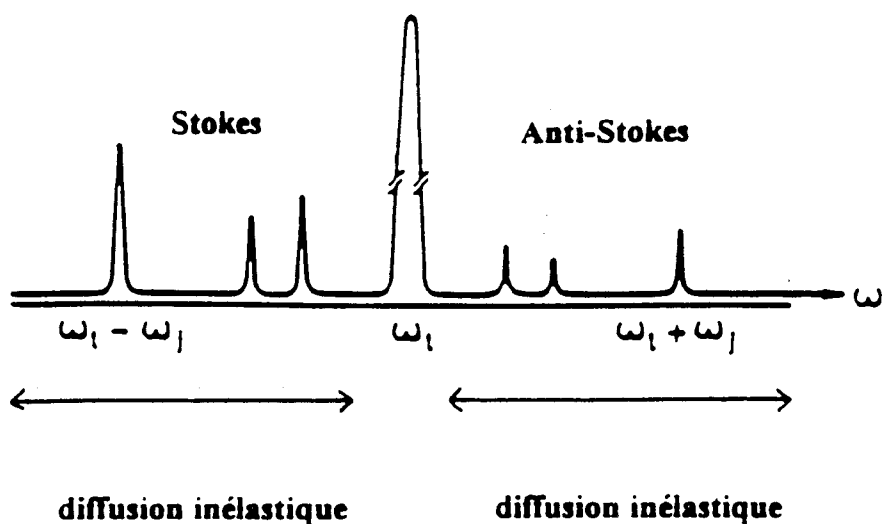


Figure III.28: spectre Raman.

Références bibliographiques

- [1] D.A. Long, "Raman spectroscopy" : Mc Graw-Hill International Book Company (1977).

- [2] H. Poulet, J.P. Mathieu : "Spectres de vibration et symétrie des cristaux", Eds. Gordon Breach (1970).

- [3] J. Lefebvre, cours de Spectroscopie Physique, enseignement en DEA "Sciences des Matériaux", Université de Lille I (1993).

