Spectres de réflexion d'un monocristal de thiourée dans l'infrarouge lointain. étude du mode mou

F. Bréhat, J. Claudel, P. Strimer, A. Hadni

► To cite this version:

F. Bréhat, J. Claudel, P. Strimer, A. Hadni. Spectres de réflexion d'un monocristal de thiourée dans l'infrarouge lointain. étude du mode mou. Journal de Physique Lettres, 1976, 37 (9), pp.229-231. 10.1051/jphyslet:01976003709022900 . jpa-00231280

HAL Id: jpa-00231280

<https://hal.science/jpa-00231280>

Submitted on 1 Jan 1976

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
8.822

SPECTRES DE RÉFLEXION D'UN MONOCRISTAL DE THIOURÉE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN. ÉTUDE DU MODE MOU

F. BRÉHAT, J. CLAUDEL, P. STRIMER et A. HADNI (*)

Université de Nancy I, C.O. n° 140, 54037 Nancy, France

(Reçu le 20 mai 1976, révisé le 14 juin 1976, accepté le 15 juin 1976)

Résumé. — Les spectres de réflexion d'un monocristal de thiourée permettent d'étudier le déplacement du mode mou non seulement dans la phase ferroélectrique où il avait été étudié par diffusion Raman, mais aussi dans la phase paraélectrique où il reste actif en infrarouge.

Abstract. — The infrared reflection spectra of a thiourea single crystal enables the study of the shift of the soft mode vs. temperature, not only in the ferroelectric phase where it was observed by Raman scattering, but also in the paraelectric phase where it is infrared active.

1. Introduction. — La thiourée est un des rares cristaux moléculaires possédant une structure ferroélectrique. L'étude des propriétés diélectriques a révélé l'existence de quatre anomalies dans la variation de la constante diélectrique mesurée suivant l'axe *a*, en fonction de la température (Fig. 1) [1]. Ces anomalies séparent cinq phases différentes :

Phase I : en dessous de 169 K — ferroélectrique.
Phase II : de 169 à 170,5 K — antiferroélectrique.
Phase III : de 170,5 à 177 K — ferroélectrique.
Phase IV : de 177 à 202 K — antiferroélectrique.
Phase V : au-dessus de 202 K — paraélectrique.

FIG. 1. — Variation de la constante diélectrique statique de la thiourée en fonction de la température d'après Goldsmith et White [1].

Cependant, seules les structures à 300 et 120 K sont connues, elles ont été déterminées par diffraction des rayons X [1] et par diffusion des neutrons [2]. A ces températures la thiourée cristallise dans le système orthorhombique, elle possède le groupe d'espace $P_{nma}(D_{2h}^{16})$ à 300 K et $P_{2,ma}(C_{2v}^2)$ à 120 K [1, 2], avec quatre molécules dans la maille élémentaire.

Une vibration de basse fréquence de type A_1 a été mise en évidence récemment aux températures inférieures à 200 K par diffusion Raman [3, 4, 5], la valeur de cette fréquence tend vers zéro lorsque la température tend vers 202 K. Nous avons étudié en 1971 [6] la transmission d'une lame mince de thiourée d'épaisseur $e = 100 \mu\text{m}$ et nous avons trouvé à la température ordinaire un minimum de transmission à 21 cm^{-1} dont la position variait très peu avec la température dans la phase paraélectrique. Pour élucider cette contradiction apparente nous avons étudié le spectre de réflexion d'un monocristal de thiourée en fonction de la température. Nous avons observé un large maximum de réflexion au voisinage de 20 cm^{-1} , quelle que soit la température entre 200 et 300 K, qui se trouve responsable du minimum de transmission observé [6]. Ce maximum de réflexion correspond à une vibration transversale de plus basse fréquence ($\nu < 20 \text{ cm}^{-1}$) comme il est d'usage, et cette vibration correspond bien au mode mou comme nous allons le montrer.

2. Instrumentation. — Le cristal de thiourée a été préparé par évaporation lente d'une solution saturée à 30°C dans l'alcool méthylique. Nous avons taillé une lame contenant l'axe *a*, de 2 mm d'épaisseur et de dimension $16 \times 16 \text{ mm}^2$. Cette lame a été montée sur le porte-échantillon d'un cryostat dont il est possible de faire varier la température entre 100 et

(*) Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 14.

300 K. Nous avons étudié le spectre de réflexion de la thiourée en lumière polarisée à huit températures différentes, le champ électrique de l'onde incidente étant parallèle à l'axe **a**, axe ferroélectrique du cristal, de 15 à 100 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre à réseau équipé d'un bolomètre à germanium dopé fonctionnant à la température de l'hélium liquide pompé.

3. Spectres de réflexion. — La figure 2 donne les spectres de réflexion à 285 K et 130 K. On voit qu'à 130 K le maximum de réflexion est beaucoup plus aigu et que le minimum est presque nul ce qui correspond à un amortissement plus faible. Il s'est déplacé vers les hautes fréquences (phase ferroélectrique). Nous n'avons pas représenté les spectres correspondant aux températures intermédiaires 250, 220, 198, 190, 160 et 140 K.

FIG. 2. — Spectre de réflexion de la thiourée dans l'infrarouge lointain à 130 et 285 K.

4. Analyse de Kramers Kronig. — Une analyse des spectres de réflexion utilisant les relations de causalité de Kramers Kronig [7] est classique et permet d'obtenir l'indice de réfraction complexe $\bar{n} = n - jk$ mais il faut connaître la suite du spectre du côté des basses fréquences qui nous intéressent particulièrement. Nous disposons heureusement des mesures de la constante diélectrique statique de Goldsmith et White [1] en fonction de la température que résume la figure 1 et des mesures de Czapla *et al.* [8] dans le domaine hertzien à : 150, 250, 580, 1 050 et 2 000 MHz. La figure 3 donne le spectre d'absorption calculé ainsi à deux températures extrêmes 130 K et 285 K. On voit que la fréquence du maximum se déplace beaucoup avec la température. La figure 4 résume notre étude.

5. Discussion. — Notre étude met en évidence l'activité d'un mode de vibration, polarisé suivant l'axe **a**

FIG. 3. — Indice d'absorption de la thiourée dans l'infrarouge lointain à 130 et 285 K.

FIG. 4. — Variation de la fréquence du mode mou de la thiourée en fonction de la température. Dans la phase paraélectrique les résultats expérimentaux vérifient la relation

$$\dot{\nu} = 27,8 \left(\frac{T - 202}{T} \right)^{1/2}$$

représentée par la courbe en trait plein.

du cristal, dont la fréquence tend vers zéro à 202 K et croît de part et d'autre de cette température (Fig. 4), nous attribuons cette vibration au mode mou.

Aux températures inférieures à 202 K ce mode appartient à la classe de symétrie A_1 active à la fois

en infrarouge et en diffusion Raman où il avait déjà été observé [3, 4, 5].

Aux températures supérieures à 202 K, le mode mou appartient à la classe de symétrie B_{3u} active uniquement en infrarouge.

Il est intéressant de noter que la fréquence du mode mou ne subit pas de discontinuité lors des trois transitions qui se produisent à 169, 170,5 et 177 K ce qui montrerait que les trois phases II, III et IV possèdent une structure orthorhombique voisine de celle qui a été déterminée à 120 K [2].

6. **Conclusion.** — Le spectre de réflexion d'un monocristal de thiourée de 15 à 100 cm^{-1} a permis de mettre

en évidence l'activité infrarouge du mode mou (15 cm^{-1} à température ordinaire) grâce aux données complémentaires apportées par la mesure de la constante diélectrique statique et par les mesures dans le domaine Ultrahertzien. Nous avons retrouvé les résultats déjà obtenus par diffusion Raman aux températures inférieures à 202 K mais aussi montré que le mode mou est encore actif dans la phase V ($T > 202 \text{ K}$). Nous avons montré d'autre part que le minimum de transmission observé il y a quelques années à 21 cm^{-1} correspond en fait à un maximum de réflexion. Il s'agit d'un cas typique qui montre combien les spectres de transmission doivent être interprétés avec précaution lorsque l'indice d'absorption est élevé.

Bibliographie

- [1] GOLDSMITH, G. J. et WHITE, J. G., *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 1175.
- [2] ELCOMBE, M. M. et TAYLOR, J. C., *Acta Crystallogr. A* **24** (1968) 410.
- [3] BENOIT, J. P., DENIAU, M. et CHAPPELLE, J. P., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* **275** (1972) 665.
- [4] BENOIT, J. P., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* **277** (1975) 21.
- [5] DELAHAIGUE, A., KHELIFA, B. et JOUVE, P., *Phys. Status Solidi (b)* **72** (1975) 585.
- [6] BREHAT, F. et HADNI, A., *J. Physique* **32** (1971) 759.
- [7] CLAUDEL, J., Thèse Nancy 1969.
- [8] CZAPLA, Z., HOŁODZIEJ, H. A. et SOBCZYK, L., *J. Chem. Soc. Faraday Transaction 2* **71** (1975) 763.