Etude de la phase non commensurable de $N(CH_3)_4 \cdot 2 ZnCl_4$ par Laue monochromatique

R. Almairac, M. Ribet, J.L. Ribet, M. Bziouet

► To cite this version:

R. Almairac, M. Ribet, J.L. Ribet, M. Bziouet. Etude de la phase non commensurable de $N(CH_3)_4 \cdot 2 ZnCl_4$ par Laue monochromatique. Journal de Physique Lettres, 1980, 41 (13), pp.315-318. 10.1051/jphyslet:019800041013031500 . jpa-00231788

HAL Id: jpa-00231788

<https://hal.science/jpa-00231788>

Submitted on 1 Jan 1980

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

64.70K — 61.60 — 77.80B

Etude de la phase non commensurable de $\{ \text{N}(\text{CH}_3)_4 \}_2 \text{ZnCl}_4$ par Laüe monochromatique

R. Almairac, M. Ribet, J. L. Ribet et M. Bziouet

Groupe de Dynamique des Phases Condensées (*), U.S.T.L., place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 9 avril 1980, accepté le 16 mai 1980)

Résumé. — La mesure du paramètre δ caractérisant les positions des satellites dans la phase non commensurable de $\{ \text{N}(\text{CH}_3)_4 \}_2 \text{ZnCl}_4$ est effectuée par utilisation d'un Laüe monochromatique ($\mathbf{q}_\delta = (1 - \delta)/3 \mathbf{a}^*$). Bien qu'en dessous de la température de blocage T_c , la phase ferroélectrique soit semblable à celle de K_2SeO_4 , K_2ZnCl_4 et Rb_2ZnCl_4 , la valeur de δ dans $\{ \text{N}(\text{CH}_3)_4 \}_2 \text{ZnCl}_4$ diffère notablement en valeur absolue et en signe de celle mesurée dans les trois corps précédents ($-0,32$ comparée à $0,06$; $0,09$ et $0,09$ à T_i). Une discussion rapide des diffusions observées dans la phase paraélectrique (Pnma) est également présentée.

Abstract. — A monochromatic Laüe method is applied to the determination of the parameter δ characteristic of the satellites positions (wave vector $\mathbf{q}_\delta = (1 - \delta)/3 \mathbf{a}^*$) in the incommensurate phase of $\{ \text{N}(\text{CH}_3)_4 \}_2 \text{ZnCl}_4$. Although the ferroelectric phase is very similar to that of K_2SeO_4 , K_2ZnCl_4 and Rb_2ZnCl_4 , the parameter δ in the incommensurate phase of $\{ \text{N}(\text{CH}_3)_4 \}_2 \text{ZnCl}_4$ drastically differs from that measured in the three others compounds (by the absolute value and sign : -0.32 compared to 0.06 , 0.09 and 0.09 at T_i). A brief discussion on the diffuse scattering observed in the paraelectric phase (Pnma) is presented too.

Le tétrachlorozincate de tétraméthylammonium (TMA ZnCl_4) $\{ \text{N}(\text{CH}_3)_4 \}_2 \text{ZnCl}_4$ subit 5 transitions de phase entre 80 et 300 K. Ces transitions, détectées par DTA par Sawada *et al.* [1], ont également été mises en évidence par les mesures de la constante diélectrique ϵ_x et de la polarisation spontanée P_s effectuées par ces auteurs. La variation des raies de résonance du ^{13}C (NMR) avec T a été étudiée par Blinc *et al.* [2], tandis que Hoshizaki *et al.* [3] ont mesuré les variations de la vitesse et de l'atténuation du son dans les 3 directions cristallographiques à différentes températures. A 300 K le TMA ZnCl_4 est orthorhombique de groupe spatial Pnma [4] comme dans les phases paraélectriques de K_2SeO_4 et de $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ [5] (Tableau I). De 293,2 à 279,2 K le TMA ZnCl_4 possède une phase non commensurable dans laquelle Sawada *et al.* [6] ont observé des taches de surstructure à $\mathbf{q}_\delta \sim 0,42 \mathbf{a}^*$. A 279,2 K l'incommensurabilité se bloque à $\mathbf{q}_c = \mathbf{a}^*/3$ entraînant un triplement de maille le long de l'axe $\mathbf{a}$ en même temps que l'apparition d'une faible ferroélectricité suivant $\mathbf{b}$. De ce point de vue on peut affirmer que le comportement de TMA ZnCl_4 est tout à fait semblable à celui de K_2SeO_4 . Cependant certains corps de

la famille $\text{A}_2 \text{BX}_4$ possèdent une phase incommensurable suivie par une transition de blocage à $\mathbf{q}_c \neq \mathbf{a}^*/3$. Donnons l'exemple de $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ pour lequel $\mathbf{q}_c = \mathbf{a}^*/2$. La valeur de $\mathbf{q}_\delta \sim 0,42 \mathbf{a}^*$ à 283,2 K étant aussi éloignée de $1/3 \mathbf{a}^*$ que de $1/2 \mathbf{a}^*$ permet d'envisager aussi bien un blocage à la deuxième valeur qu'à la première. Dans le but de préciser l'évolution des satellites, nous avons donc entrepris l'étude de TMA ZnCl_4 par Laüe monochromatique dans sa phase incommensurable ainsi que dans les autres phases. Au stade actuel où peu d'informations structurales existent sur les différentes phases, il nous a semblé préférable de travailler avec une bonne résolution : les diffusions thermiques apparaissent faiblement mais la finesse des taches nous permet de mesurer le paramètre d'incommensurabilité q_δ . Cette présentation porte donc essentiellement sur les résultats obtenus dans les phases 1, 2 et 3.

1. **Mesures.** — Le montage utilisé est un Laüe monochromatique avec cristal oscillant (de 2 à 6°) monté sur la queue d'un cryostat (Fig. 1). Le monochromateur à courbure verticale est adapté à la raie K_α de l'anticathode de molybdène constituant la source. Le plan de diffusion est horizontal. L'axe d'oscillation du cristal, perpendiculaire au faisceau incident, est aussi celui du film cylindrique plaqué

(*) Associé au C.N.R.S. LA 233.

Tableau I. — Les 6 phases de { N(CH₃)₄ }₂ZnCl₄.
[The 6 phases of { N(CH₃)₄ }₂ZnCl₄.]

161,2		181,2	T_f 276,5	T_c 279,2	T_i 293,2	K
PHASE 6 orthorhombique	PHASE 5 monoclinique ou triclinique ?	PHASE 4 monoclinique	PHASE 3 orthorhombique Pn21 a ferroélectrique $P_s \parallel b$	PHASE 2 incommensurable	PHASE 1 orthorhombique Pnma paraélectrique

Fig. 1. — Montage de Laüe monochromatique avec cristal oscillant. S : source ; M : monochromateur ; C : collimateur ; E : échantillon ; F : film. On a représenté un faisceau diffracté par l'échantillon donnant une image de la source sur le film.
[The monochromatic Laüe setting with oscillating crystal. S : source ; M : monochromator ; C : collimator ; E : sample ; F : film. The figure shows a beam scattered by the sample and giving a focussed image of the source on the film.]

contre la fenêtre extérieure du cryostat et passant par le point de focalisation du monochromateur. L'image donnée sur le film par ce montage est donc la projection sur une surface cylindrique de l'intersection de l'espace réciproque avec la sphère d'Ewald. L'oscillation permet de donner de l'épaisseur à la sphère d'Ewald. Le passage du film au réseau réciproque s'effectue aisément par l'utilisation d'abaques (Fig. 2d). Malgré la présence d'un thermocouple collé sur l'échantillon lui-même, la très mauvaise conductivité thermique du TMA ZnCl₄ n'a pas permis une détermination précise de la température à l'emplacement du faisceau de rayons X.

Le cliché de la figure 2a montre la présence de fortes diffusions thermiques dans la phase paraélectrique (phase 1) à 4° au-dessus de T_i , diffusions apparaissant dans des plans normaux à b^* . Le cliché de la figure 2b pris dans la phase incommensurable (à 283,7 K) montre que certaines des traînées observées précédemment se sont partiellement condensées pour donner des taches satellites situées à $q_\delta = (1 - \delta)/3 a^*$; on observe 2 sortes de doublets parallèles à a^* :

- les doublets formés par les satellites situés de part et d'autre d'un bord de zone, la séparation vaut $\sim 0,16 a^*$ (marqués 1 sur la figure 2b)
- les doublets formés par une tache de Bragg de la phase paraélectrique, plus un satellite voisin, la sépa-

ration vaut alors $\sim 0,42 a^*$ (marqués 2 sur la figure 2b).

Des satellites situés à $2 q_\delta$ ($2 q_\delta \approx 0,80 a^*$ équivalent à $0,20 a^*$, à 6,5 °C) ont été observés au voisinage de la transition de blocage. L'évolution de δ avec la température, donnée sur la figure 3 fait apparaître une légère décroissance de $|\delta|$ quand T diminue dans une large gamme de température, suivie par un brusque passage de 0,20 à 0 à la transition de blocage T_c .

Les diffusions observées dans les plans du réciproque normaux à b^* persistent dans la phase ferroélectrique (Fig. 2c) et s'affaiblissent progressivement lorsque le cristal passe de la phase ferroélectrique à la phase 4, puis à la phase 5. Elles ne semblent disparaître vraiment que dans la phase 6. La phase 4 serait monoclinique [1] avec une maille voisine de celle de la phase ferroélectrique. Dans la phase 5 le cristal retrouve une maille sensiblement voisine de celle de la phase 1 : les taches satellites à $1/3$ et $2/3 a^*$ disparaissent sur les clichés. Dans la phase 6 la réapparition des satellites conduit à une maille de même dimension que dans la phase ferroélectrique.

2. Discussion. — Pour expliquer leurs mesures de RMN du ¹³C Blinc *et al.* font intervenir 2 sortes de mouvements moléculaires : les rotations des groupements CH₃ autour de leur axe, conjuguées avec des échanges rapides des CH₃ par rotation de la molécule de N(CH₃)₄ autour d'axes perpendiculaires. Les diffusions que nous avons observées en RX sont probablement dues en partie aux mouvements intramoléculaires invoqués par Blinc, mais jusqu'à présent trop peu de données ont été obtenues pour faire des attributions précises. Cependant certains résultats se dégagent nettement :

- La persistance des diffusions dans les plans perpendiculaires à b^* , jusque dans la phase 5 et leur quasi-disparition dans la phase 6, coïncident bien avec les observations de Blinc.
- Dans la phase paraélectrique les plans de fortes diffusions contiennent des traînées perpendiculaires entre elles, les unes parallèles à a^* , les autres parallèles à c^* . Ces traînées s'éteignent en position d'observation purement longitudinale, c'est-à-dire dans le plan ($h 0 l$). Elles proviennent donc de déplacements transverses des atomes ou des molécules : dans la direction b . Pour les traînées parallèles à a^* on retrouve ainsi le mode de vibration transverse mesuré dans K₂SeO₄.

Fig. 3. — Evolution de l'incommensurabilité δ avec la température. L'erreur sur δ est estimée à $\pm 0,02$.

[The change of the parameter δ with temperature. The estimated error bars on δ are ± 0.02 .]

Si le TMA $ZnCl_4$ présente des points communs avec K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 et K_2ZnCl_4 [7] concernant les phases incommensurables et ferroélectrique, il en diffère par l'évolution de l'incommensurabilité δ avec la température. En effet à l'opposé des trois corps cités, q_δ est supérieur à $1/3$ dans la phase incommensurable. D'autre part, la valeur du module de δ à T_i ($|\delta| > 0,30$) est environ 5 fois plus élevée que dans K_2SeO_4 ($\delta \sim 0,06$) et 3 fois plus élevée que dans Rb_2ZnCl_4 ($\delta \sim 0,09$) et K_2ZnCl_4 ($\delta \sim 0,09$). Il en résulte que $q_\delta = (1 - \delta)/3 a^*$ passe par la valeur commensurable $q_c = 0,40 a^*$ juste avant de se bloquer à $a^*/3$. Il n'est pas trop étonnant *a priori* que cette valeur commensurable ne soit pas une valeur stable pour le cristal. En effet elle correspond à une multiplication par 5 de la maille le long de l'axe a ; comme la transition de blocage est associée à un paramètre d'ordre secondaire se couplant avec la coordonnée normale $Q(q_\delta)$, cette transition ferait intervenir dans le développement de l'énergie un terme d'ordre beaucoup plus élevé (donc certainement plus faible) que dans le cas du triplement de maille [8].

Fig. 2. — Clichés de Laue monochromatique de TMA $ZnCl_4$ (oscillation 2°). 2a) Phase paraélectrique (Pnma) à 297,2 K. 2b) Phase incommensurable à 283,7 K. On observe 2 sortes de doublets (notés 1 et 2, voir le texte). 2c) Phase ferroélectrique à 277,4 K. Les 2 sortes de doublets n'apparaissent plus : la translation élémentaire suivant a^* est unique et vaut $a^*/3$. 2d) Images des plans du réseau réciproque. Les 3 sortes de ligne représentent les images sur le film des intersections des plans du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald (calculées pour un cristal fixe en position moyenne d'oscillation).

[Monochromatic Laue photographs of TMA $ZnCl_4$ (oscillation 2°). 2a) Paraelectric phase (Pnma) at 297.2 K. 2b) Incommensurate phase at 283.7 K. One can distinguish between two kinds of doublets (noted 1 and 2, see text). 2c) Ferroelectric phase at 277.4 K. The two kinds of doublets no longer appear : the elementary translation along a^* is now $a^*/3$. 2d) Images of the planes of the reciprocal space. The three kinds of lines represent the images on the film of intersections of the planes of the reciprocal space with the Ewald sphere (calculated for a crystal fixed at the mean oscillating position).]

Notons que cet argument ne vaudrait pas pour le cas d'un passage de q_c par la valeur commensurable $q_c = 0,50 \text{ a}^*$.

Une étude plus détaillée des diffusions associées aux effets prétransitionnels dans les différentes phases de TMA ZnCl_4 sera présentée ultérieurement.

Remerciements. — Nous sommes très reconnaissants à M. Lambert, F. Desnoyer et R. Comes pour les critiques et conseils dont ils nous ont fait bénéficier au sujet du montage. Nous avons beaucoup apprécié les conseils de J. Lapasset et nous remercions également tous ceux qui ont contribué à la réalisation et au bon fonctionnement de cet appareil.

Bibliographie

- [1] SAWADA, S., SHIROISHI, Y., YAMAMOTO, A., TAKASHIGE, M. and MATSUO, M., *J. Phys. Soc. Japan* **44** 2 (1978) 687.
- [2] BLINC, R., BURGAR, M., SLAK, J., RUTAR, V. and MILIA, F., *Phys. Status Solidi (a)* **56** (1979) K65.
- [3] HASHIZAKI, H., SAWADA, A. and ISHIBASHI, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **47** 1 (1979) 341.
- [4] MOROSIN, B. and LINGAFELTER, E. C., *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 611.
- [5] AXE, J. D., *Proc. Conf. Neutron Scattering*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976).
IZUMI, M., AXE, J. D. and SHIRANE, G., *Phys. Rev. B* **15** (1977) 4392.
- IZUMI, M. and GESI, K., *Solid State Commun.* **22** (1977) 37.
- [6] SAWADA, S., SHIROISHI, Y., YAMAMOTO, A., TAKASHIGE, M. and MATSUO, M., *Phys. Lett.* **67A** (1978) 56.
- [7] GESI, K. and IZUMI, M., *J. Phys. Soc. Japan* **46** (1979) 697.
- [8] Par exemple : DVORAK, Y. and PETZELT, J., *J. Phys. C* **11** (1978) 4827.