Classification

Physics Abstracts

64.70K — 81.30D

Phase incommensurable dans le composé mixte

$(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{0,82}(\text{SO}_4)_{0,18}$

R. Almairac ⁽¹⁾, M. Siali ⁽²⁾, S. Vilminot ⁽²⁾, P. Saint Grégoire ⁽¹⁾, G. Delplanque ⁽¹⁾ et G. Barre ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Groupe de Dynamique des Phases Condensées, LA CNRS 233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex, France

⁽²⁾ Laboratoire de Chimie des Matériaux, ERA CNRS 314, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 34075 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 5 juin 1985, révisé le 13 septembre, accepté le 11 octobre 1985)

Résumé. — Une étude par diffraction des rayons X des transitions de phase dans le composé mixte $(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{0,82}(\text{SO}_4)_{0,18}$ est présentée. La séquence de transitions est particulièrement complexe. La phase incommensurable qui va de -106°C à $-120,5^\circ\text{C}$, présente une surstructure incommensurable double de -106°C à -113°C . De plus la phase dite « de blocage » est déjà présente à la transition normale-incommensurable : elle apparaît dès $-102,5^\circ\text{C}$. Ces résultats sont discutés brièvement. L'éventualité d'une structure biphasique inhomogène est envisagée.

Abstract. — Phase transitions in the solid solution $(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{0,82}(\text{SO}_4)_{0,18}$ have been studied by means of X-ray scattering. The transition sequence is particularly complicated. The incommensurate phase appears between -106°C and -120.5°C , but in the -106 to -113°C temperature range, the incommensurate superstructure is double. Moreover the so-called « lock in » phase is already present at the normal-incommensurate transition : it appears from -102.5°C . These results are briefly discussed. The possibility of inhomogeneities in the crystal is considered.

1. Introduction.

Plusieurs études ont été consacrées récemment à des composés mixtes du type A_2BX_4 afin de mieux comprendre le rôle des défauts dans les phases incommensurables. Deux types de substitution ont été tentés sur ces cristaux qui ont la structure $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ dans leur phase haute température : substitution cationique $(\text{A}_2)_{1-x}(\text{A}'_2)_x\text{BX}_4$ et substitution anionique $\text{A}_2(\text{BX}_4)_{1-x}(\text{B}'\text{X}'_4)_x$ (voir par exemple les Réfs. [1] et [2]). Par cette méthode Mashiyama *et al.* ont pu montrer que dans Rb_2ZnCl_4 l'ancrage du vecteur d'onde de la modulation incommensurable était lié au taux de défauts présents dans l'échantillon [2].

Nous présentons ici une étude effectuée par diffraction des rayons X sur le sel mixte $(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x$ avec $x = 0,18$. Le fluorobéryllate d'ammonium pur (AFB) de groupe d'espace Pnam dans sa phase normale, présente une phase incommensurable entre $T_i = -90^\circ\text{C}$ et $T_c = -96^\circ\text{C}$ avec une modulation de longueur d'onde voisine de $(2a)$ [3, 4]. Pour $T < T_c$ la phase de blocage, de paramètre double suivant a , est ferroélectrique ($P_s \parallel b$) et appartient au

groupe d'espace $Pn2_1a$ [5]. Le sulfate d'ammonium pur (AS), bien qu'appartenant au même groupe à température ambiante, ne présente pas de phase incommensurable, mais subit une transition du 1^{er} ordre à -50°C vers une phase ferroélectrique ($P_s \parallel c$) de groupe d'espace $Pna2_1$. Il n'y a pas doublement de la maille élémentaire dans ce cas.

Une présentation plus générale de ces solutions solides pour x variant de 0 à 1 est faite par ailleurs [6]. Il y est montré que selon la composition il existe 3 types distincts de composés séparés par 2 frontières, l'un proche de l'AFB pur (x compris entre 0 et 0,20), l'autre proche de l'AS pur (x compris entre 0,75 et 1) et un type intermédiaire (x compris entre 0,20 et 0,75) qui semble avoir des propriétés propres caractéristiques. L'échantillon choisi ici ($x = 0,18$) est très voisin de la frontière entre le type AFB et le type intermédiaire.

Des mesures de biréfringence ont été menées sur plusieurs sels de compositions différentes. Dans le cas du sel avec $x = 0,18$, elles ont permis de déterminer 2 températures de transition : l'une à $-98,7^\circ\text{C}$ et l'autre à $-116,7^\circ\text{C}$.

Nous donnons en section 2 les principaux résultats de cette étude du diagramme de phase. Nous faisons également quelques commentaires, notamment nous justifions les choix effectués pour les températures de transition. Dans la dernière partie nous envisageons 2 interprétations possibles pour expliquer le diagramme de phase : hypothèse d'une phase incommensurable double d'une part, et hypothèse d'un cristal présentant un caractère biphasique d'autre part.

2. Résultats.

Les monocristaux ont été synthétisés en solution aqueuse [6]. Ils présentent des faces naturelles et sont légèrement allongés suivant la direction c . Taillé dans un bloc monocristallin, l'échantillon utilisé pour ces mesures a la forme d'un bâtonnet carré de dimensions $(0,7 \times 0,7 \times 1,5) \text{ mm}^3$.

Cette étude a été réalisée au moyen d'un appareil construit au laboratoire et fonctionnant comme un diffractomètre. Le rayonnement de la source (MoK_α) est rendu monochromatique par réflexion sur un cristal de graphite. L'échantillon est placé dans un cryostat et sa température est contrôlée à mieux que $(\pm 0,2^\circ)$ en valeur relative. Un décalage de quelques degrés peut exister sur la valeur absolue de la température. Toutes les mesures présentées ici ont été effectuées au cours de plusieurs cycles en température sur le même échantillon.

La figure 1 montre l'ensemble de la séquence de transitions observées dans cet échantillon lors d'une descente de -102°C à $-126,5^\circ\text{C}$: les profils correspondent à des balayages parallèles à a^* autour du point $(0,5 \ 0 \ 2)$. A -102°C des diffusions prétransitionnelles intenses forment une bosse très large centrée vers $0,525 a^*$ (voir aussi Fig. 5). A $T_i = -102,5^\circ\text{C}$ un faible pic à $(0,5 \ 0 \ 0)$ apparaît sur le flanc de la « bosse » prétransitionnelle. L'intensité des diffusions à $(0,525 \ 0 \ 0)$ s'accroît en même temps que celle de la raie de surstructure à $0,5 a^*$ (Fig. 1c). A $T_i' = -106^\circ\text{C}$ intervient une deuxième transition : la « bosse » des diffusions est alors surmontée d'un petit pic à $(0,525 \ 0 \ 0)$ (Fig. 1d). Lorsque T diminue ce deuxième pic devient rapidement aussi intense que celui de la raie de surstructure commensurable. D'autre part il présente une largeur intrinsèque qui va en augmentant jusque vers -113°C (Fig. 2b). En fait on se trouve en présence de 2 raies de diffraction qui se confondent au voisinage de T_i' et qui deviennent mieux séparées vers $-111,9^\circ\text{C}$ (Fig. 3). On a ainsi pour $T < T_i'$ une plage de température dans laquelle 3 raies de diffraction très voisines coexistent : l'une commensurable à $(0,5 a^*)$, les deux autres sont en position incommensurable. Un des 2 pics incommensurables reste à peu près stable en position tandis que l'autre se rapproche de la position commensurable $(0,5 a^*)$ (Fig. 2a).

A $T_c = -113^\circ\text{C}$ l'intensité de la raie incommensurable la plus proche de $(0,5 a^*)$ diminue brutalement puis se maintient à une valeur plus faible. La disparition complète de cette raie n'intervient ensuite que très progressivement quand T diminue. Vers -115°C le deuxième pic incommensurable commence à se rapprocher de la position $(0,5 a^*)$. Sa largeur est alors égale à la largeur instrumentale $(0,0075 a^*)$. Enfin vers $T_c' = -120,5^\circ\text{C}$ son intensité s'effondre elle aussi tandis que sa largeur augmente légèrement. Comme précédemment cette raie persiste encore

Fig. 1. — Profil des diffractions suivant $(\xi 0 2)$ entre -102 et $-126,5$ °C.

[X-Ray scattering profiles at $(\xi 0 2)$ (scanned along a^*)]

sur plusieurs degrés quand la température décroît. A $-126,5$ °C seule subsiste la raie de sur-structure à $(0,5 a^*)$ qui présente alors une très forte intensité.

La séquence de transitions de phase dans $(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{0,82}(\text{SO}_4)_{0,18}$ est donc particulièrement complexe. Le tableau I en donne un résumé.

Le tableau I fait apparaître 2 phases extrêmes et 3 phases intermédiaires, séparées par 4 températures de transition. Cette classification a non seulement le mérite de la clarté mais elle traduit également la réalité de la séquence de transitions dans ce composé comme nous allons le montrer en nous basant sur des courbes d'intensité pour déterminer les températures de transition (a). Les commentaires (b) à (c) permettent d'apporter quelques nuances à cette présentation.

a) Nous donnons en figure 4, deux courbes d'intensité. Ont été représentées d'une part l'intensité intégrée des balayages suivant a^* (l'intégration suivant b^* et c^* est assurée par le fait que la collimation entre l'échantillon et le détecteur a été très ouverte pour cette mesure), d'autre part l'amplitude du seul pic à $0,5 a^*$ (intégration suivant b^* et c^* seulement). Ces courbes sont des résultats bruts : aucune correction n'a été apportée ni pour le bruit de fond, ni pour les fluctuations accompagnant les transitions. L'intensité intégrée (courbe 4a) présente deux légères anomalies à T_i et T'_i ainsi qu'au voisinage de T'_c . Il est difficile de comprendre la forme de cette courbe qui ne présente absolument pas l'aspect « habituel » d'une courbe d'intensité intégrée proportionnelle au carré d'un paramètre d'ordre.

Fig. 2. — a) Variation en température du vecteur d'onde de la modulation $q_\delta = (\frac{1}{2} + \delta) a^*$. Les cercles noirs représentent δ à la descente et les cercles blancs à la montée. Entre -106 et -113°C les 2 surstructures incommensurables ont été représentées. b) Variation en température de la largeur à demi-hauteur Γ des balayages suivant $a^*(\xi 0 2)$ (raie de surstructure incommensurable-descente). Entre T_i' et T_c , Γ est bien supérieure à la résolution à cause de l'existence d'une double raie de surstructure incommensurable.

[a) Temperature dependence of the modulation wave-vector $q_\delta = (\frac{1}{2} + \delta) a^*$. Black circles indicate δ on cooling and white circles on heating. Between -106 and -113°C the 2 incommensurate superstructures have been plotted. b) Temperature dependence of the width Γ (FWHM) of the scans ($\xi 0 2$) (incommensurate superstructure-on cooling). Between T_i' and T_c , Γ is much higher than the resolution limit due to the double incommensurate superstructure.]

Par contre l'étude de l'amplitude au sommet de la raie de surstructure à $(0,5 a^*)$ (courbe 4b) permet de mieux comprendre le diagramme de phase. Le changement de pente à T_i est caractéristique d'une transition continue. Pour $T < T_i$ on pourrait s'attendre à une loi de puissance classique en $(T_i - T)^{2\beta}$ (par exemple $(T_i - T)$ -loi linéaire), mais on observe un comportement global assez différent. Notons tout d'abord qu'entre T_i et T_i' , un comportement quasiment linéaire est réalisé. A T_i' apparaît une petite anomalie. Comme la raie de diffraction à $0,5 a^*$ est très voisine de la position $0,525 a^*$ où apparaît le pic incommensurable à T_i' , on explique l'anomalie de la

Fig. 3. — Profil des surstructures observées suivant a^* à $-111,9\text{ °C}$ ($\xi\ 0\ 2$). Les points représentent les mesures. En traits tirés ont été représentés les 2 pics en positions incommensurables. On a attribué au pic à (0,5275) une largeur égale à celle de la résolution et on l'a soustrait des mesures pour obtenir le pic à (0,519).
[[$(\xi\ 0\ 2)$ scan at $-111,9\text{ °C}$. Dots are measurements. The 2 incommensurate peaks have been plotted (dashed lines) : i) the peak at (0.5275) is plotted with the resolution width ; ii) the peak at (0.519) results from the difference.]

Tableau I. — Séquence des phases dans $(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{0,82}(\text{SO}_4)_{0,18}$. Les températures indiquées pour T_i , T'_i , T_c , T'_c correspondent à une descente.

[Phase transition sequence in $(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{0,82}(\text{SO}_4)_{0,18}$. The values for T_i , T'_i , T_c , and T'_c indicate a decrease.]

Phase bloquée	2 raies de diffraction 1 commensurable 1 incommensurable	3 raies de diffraction dont 1 commensurable et 2 incommensurables	1 raie de diffraction commensurable	Phase normale
T'_c	T_c	T'_i	T_i	
$2a$	$2a$	$2a$	$2a$	$1a$
$-120,5^\circ$	-113°	-106°	$-102,5^\circ$	
	+ Inc	+ Inc		

courbe 4b par la divergence des fluctuations à la transition T'_i : voir la courbe ($-106,4\text{ °C}$) de la figure 5 pour se convaincre de cet effet. Lorsque T diminue à T'_i à T_c la courbe 4b présente une courbure légèrement convexe dont l'interprétation est délicate. A $T_c = -113\text{ °C}$ la pente de cette courbe varie brusquement. Nous expliquons ce changement en supposant que l'une des

Fig. 4. — a) Intensité intégrée sur toutes les surstructures à $\# (0,5 \ 0 \ 2)$. b) Amplitude du pic à $(0,5 \ 0 \ 2)$. Ces 2 courbes ont été obtenues au cours d'une descente.

[a) Intensity of the $\# (0,5 \ 0 \ 2)$ superstructure when integrated on all the superstructures. b) Maximum of the peak at $(0,5 \ 0 \ 2)$. The 2 curves have been obtained on cooling.]

2 composantes incommensurables franchit une transition de blocage à cette température. La raie de diffraction correspondante saute alors de la position $(0,575 \ a^*)$ à la position $(0,50 \ a^*)$. Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'à cette température la deuxième raie de surstructure incommensurable retrouve brusquement une largeur correspondant à celle de la résolution (Fig. 2b). Enfin à $T'_c = -120,5 \text{ °C}$ le même processus se produit pour la deuxième composante incommensurable, ce qui se traduit là aussi par un très fort changement de pente de la courbe 4b.

b) Le domaine de transitions s'étend entre $-102,5 \text{ °C}$ et $-120,5 \text{ °C}$. A un décalage près de $3,8^\circ$ ces résultats coïncident avec les mesures de biréfringence.

c) Comme cela a été assez souvent observé lors des transitions de blocage dans des composés présentant des phases incommensurables [1, 7], la disparition de la phase incommensurable à T_c

n'est pas complète et il existe une plage de température en dessous de T_c pour laquelle l'ancienne phase incommensurable coexiste avec la phase dite de blocage. Les zones hachurées du tableau I symbolisent ces plages de coexistence dont l'origine est très vraisemblablement liée à la présence des défauts.

d) L'hystérésis thermique qui affecte les vecteurs d'onde des surstructures incommensurables est indiqué sur la figure 2. L'hystérésis est de l'ordre de 4° . La raie de surstructure la plus éloignée de $(0,5 a^*)$ suit une évolution réversible de T'_i à $(T'_i - 3)$.

e) Comme il a été dit plus haut ces mesures ont été réalisées au cours de plusieurs cycles en température. D'un cycle à l'autre nous avons retrouvé les mêmes résultats. Ceci prouve d'une part que le cristal ne s'est pas cassé lors du passage des différentes transitions, d'autre part que le cyclage n'introduit pas d'effet d'ancrage notable comme dans d'autres composés mixtes [2]. A plusieurs reprises au cours des mesures, plusieurs réflexions ont été mesurées comme témoins de l'état du cristal. Bien que ces mesures n'aient été effectuées que de façon épisodique, aucune variation notable de largeur n'a pu être mise en évidence : les largeurs observées sont celles fixées par la résolution (exemple $\Gamma(122) = 0,016 a^*$).

Cette dernière remarque nous permet d'écarter l'éventualité d'un « accident » qui serait survenu au cristal au cours des mesures. Le diagramme de phase comprend donc bien une phase incommensurable à 2 composantes qui donnent lieu à 2 transitions de blocage successives quand la température diminue.

3. Discussion.

Nous discutons maintenant de cette phase incommensurable inusuelle en envisageant 2 cas extrêmes. Nous montrons d'une part comment l'hypothèse d'un cristal biphasique peut permettre d'expliquer la phase incommensurable double. Dans l'autre hypothèse la phase incommensurable n'est plus considérée comme la simple superposition de 2 phases indépendantes, mais comme une propriété intrinsèque du cristal. Dans l'un ou l'autre de ces cas l'apparition au-dessus de T'_i , d'une phase possédant une maille élémentaire double suivant a , reste inexplicée.

3.1 CRISTAL BIPHASIQUE. — Comment se répartissent exactement les ions sulfates dans ce cristal ? Leur distribution est-elle aléatoire et homogène ou forment-ils des amas (microcristaux de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ? Bien que n'ayant pas effectué sur cette question une étude systématique, les profils observés pour les réflexions témoins laissent supposer que la répartition est macroscopiquement homogène. En effet faisons l'hypothèse d'un échantillon formé de 18 % d'inclusions d'AS dans une masse de 82 % d'AFB pur. En utilisant un modèle simple on s'attend *grosso modo* à obtenir des réflexions doubles. La réflexion (122) contient ainsi un petit pic (AS) séparé d'un grand pic (AFB) par une distance de $0,016 a^*$. Ceci n'a pas été observé. Aucune réflexion ne présente un flanc pouvant correspondre à des inclusions d'AS.

Cependant, et ceci est un autre aspect du problème, du fait que l'échantillon étudié a une composition « critique », quasiment à la frontière de 2 types de solutions solides, il ne peut pas être totalement exclu qu'il ne contienne pas 2 sortes de régions, l'une du type AFB, l'autre du type intermédiaire. Dans cette hypothèse la petite raie de surstructure incommensurable entre -106°C et -113°C serait la « signature » d'une région du type AFB. En effet on retrouve entre -106°C et -113°C quasiment la même plage de température que celle de l'AFB pur ($\sim 6^\circ$) et la variation du vecteur d'onde incommensurable observée sur quelques points s'accorde bien également avec les mesures de Iizumi et Gesi [4] (Fig. 2a).

Cette hypothèse (cristal contenant ces 2 types de régions) permettrait d'utiliser la description classique des séquences de transition dans les phases incommensurables pour interpréter la double phase incommensurable. Des études structurales sont actuellement en cours pour préciser cet aspect du problème.

Fig. 5. — Diffusions prétransitionnelles : balayages $(\xi \ 0 \ 2)$. Les courbes à $-106,4$ et $-107,1$ °C ont été tracées avec une échelle verticale différente. La surstructure à $(0,5)$ à $-102,8$ °C n'est pas au sommet de la bosse.

[Pretransitional diffuse scattering obtained by scanning along $a^*(\xi \ 0 \ 2)$. The $-106,4$ and $-107,1$ °C curves have a reduced vertical scale compared with others. The $(0,5)$ peak visible at $-102,8$ °C is not at the top of the hump.]

3.2 LA PHASE INCOMMENSURABLE double est maintenant considérée comme une propriété intrinsèque du matériau. Examinons les conséquences d'une telle hypothèse. A T_c une des 2 modulations se bloque avec une longueur d'onde $2a$. On peut donc associer à cette modulation un paramètre d'ordre qui effectue un saut à T_c . Le même processus intervient de la même façon à T'_c pour la deuxième modulation. Une description du cristal entre T'_i et T_c nécessite donc l'utilisation de 2 paramètres d'ordre « primaires » indépendants $\eta(q)$ et $\eta(q')$ pour décrire ces 2 transitions de blocage successives. Pourtant il semble que les 2 raies de surstructure incommensurables naissent toutes deux à T'_i d'une transition unique annoncée par les mêmes fluctuations prétransitionnelles qui sont très intenses (Fig. 5). En effet, soit T'_i joue le rôle d'une double transition Normale-Incommensurable, soit T'_i se sépare en 2 températures distinctes T'_{i1} et T'_{i2} . Les mesures effectuées n'ont pas permis de trancher entre ces 2 éventualités. Ceci nous amène à penser qu'à T'_i les 2 paramètres d'ordre $\eta(q)$ et $\eta(q')$ ne sont pas indépendants.

Bien que l'hypothèse d'un cristal biphasique soit plus vraisemblable, aucune des 2 approches du diagramme de phase présentées n'est pleinement satisfaisante. De plus aucune n'explique l'existence de la phase intermédiaire de modulation (2 *a*) située entre T_i et T'_i .

3.3 EN EFFET cette phase joue le rôle de phase de blocage, mais comme elle apparaît au-dessus de la transition Phase Normale-Phase Incommensurable, on se trouve dans une situation tout à fait paradoxale. Soulignons cependant que la surstructure qui apparaît à T_i ne semble pas avoir de fluctuations prétransitionnelles propres (Fig. 5), mais qu'à cette température l'intensité semble croître de manière continue. Dans l'hypothèse où le groupe d'espace de la phase normale est toujours Pnam, la transition du 2^e ordre entre les phases N et C est interdite puisque ne satisfaisant pas au critère de Lifchitz. Cette contradiction pourrait être levée si on suppose qu'il existe dans le cristal des défauts jouant le rôle de centres de nucléation de la phase C.

4. Conclusion.

La séquence de transitions de phase dans le composé mixte $(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{0,82}(\text{SO}_4)_{0,18}$ est très riche et ne correspond pas aux schémas habituels. De ce fait elle soulève plusieurs problèmes. Ces résultats doivent cependant être considérés avec une certaine prudence. D'autres études sur des échantillons de même composition annoncée et sur des échantillons de compositions différentes sont nécessaires pour confirmer le diagramme de phase obtenu et le replacer dans un contexte plus général.

Remerciements.

Nous remercions très sincèrement A. Perrier, C. Fauquier, C. Fluxench ainsi que tous les autres techniciens ayant participé à la réalisation de l'appareil utilisé pour mener à bien cette étude.

References

- [1] COLLA, E., MURALT, P., AREND, H., PERRET, R., GODEFROY, G. and DUMAS, C., *Solid State Commun.* **52** (1984) 1033.
- [2] MASHIYAMA, H., TANISAKI, S. and HAMANO, K., *J. Phys. Soc. Jpn* **51** (1982) 2538.
- [3] STRUKOV, B. A., SKOMOROKHOVA, T. L., KOPTSIK, V. A., BOIKO, A. A. and IZRAILENKO, A. N., *Sov. Phys. Cryst.* **18** (1973) 86.
- [4] IIZUMI, M. and GESI, K., *Solid State Commun.* **22** (1977) 37.
- [5] ONODERA, A. and SHIOZAKI, Y., *J. Phys. Soc. Jpn* **46** (1979) 157.
- [6] SIALI, M., VILMINOT, S., SAINT GRÉGOIRE, P. et ALMAIRAC, R. (en préparation).
- [7] MASHIYAMA, H. and TANISAKI, S., *Phys. Lett. A* **76** (1980) 347.