Modification du spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain du phosphate dihydrogéo-ammonique lors de la transformation antiferro-électrique

F. Brehat, A. Hadni

► To cite this version:

F. Brehat, A. Hadni. Modification du spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain du phosphate dihydrogéo-ammonique lors de la transformation antiferro-électrique. *Revue de Physique Appliquée*, 1974, 9 (2), pp.443-445. 10.1051/rphysap:0197400902044300 . jpa-00243799

HAL Id: jpa-00243799

<https://hal.science/jpa-00243799>

Submitted on 1 Jan 1974

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

MODIFICATION DU SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DU PHOSPHATE DIHYDROGÉNO-AMMONIQUE LORS DE LA TRANSFORMATION ANTIFERRO-ÉLECTRIQUE

F. BREHAT et A. HADNI

Université de Nancy I, France

(Reçu le 9 avril 1973)

Résumé. — On a observé moins de bandes d'absorption de basses fréquences que la théorie des groupes n'en fait prévoir pour les vibrations externes du réseau. Toutefois, en ce qui concerne les vibrations normales du type B_2 de la phase para-électrique, on en observe deux alors qu'on n'en prévoit qu'une. Il semble bien qu'il s'agisse là, comme dans KH_2PO_4 , de l'effet du couplage des phonons avec le mouvement des protons. Par ailleurs, l'absorption augmente brutalement au passage de la phase antiferro-électrique à la phase para-électrique. Elle serait due à l'absorption induite par le désordre des protons [1] dans la phase para-électrique.

Abstract. — Fewer low frequency absorption bands than expected from group theory have been observed. However, in the case of B_2 -type vibrations in the paraelectric phase, two are observed whereas only one was expected. It seems that the doubling is due, as in the case of KDP, to a coupling of phonons with proton tunneling. We have also observed a sudden increase of absorption during the transition from the antiferroelectric phase to the paraelectric. It might be due to the proton-disorder-induced absorption [1].

On sait que le phosphate dihydrogéo-ammonique subit une transition de phase à 148 K. Au-dessus, la maille élémentaire est quadratique ($a = b = 7,47 \text{ \AA}$; $c = 7,58 \text{ \AA}$ à 300 K), au-dessous elle devient orthorhombique ($a = 7,59$; $b = 7,51$; $c = 7,48 \text{ \AA}$ à 143 K) et donne une phase antiferro-électrique.

Le phosphate dihydrogéo-ammonique a déjà été étudié dans l'infrarouge lointain [1]. Il a été montré que lorsqu'on élève la température au-dessus de 148 K une absorption générale s'établit brusquement. Elle proviendrait d'un désordre plus grand dans la position des protons [1]. Elle est si grande qu'elle avait rendu impossible jusqu'à présent l'étude du spectre de transmission de la phase para-électrique.

Nous donnons ici des spectres de lames d'épaisseur inférieure à $10 \text{ }\mu\text{m}$, qui ont permis d'étudier la phase para-électrique. Il est alors possible de discuter de la modification du spectre au cours de la transition de phase. Par ailleurs, nous avons étendu le domaine spectral au-delà de 140 cm^{-1} jusqu'à 250 cm^{-1} .

1. Expérimentation. — Le monocristal se prépare facilement par évaporation à température constante

d'une solution saturée. Une lame taillée parallèlement au plan (010) est étudiée en lumière polarisée dans un spectromètre à réseau fonctionnant entre 10 et 250 cm^{-1} , et muni d'un cryostat [2].

2. Résultats. — La figure 1 représente le spectre d'absorption lorsque le champ électrique de l'onde est parallèle à l'axe c d'ordre 4 du cristal, la figure 2 correspond à la direction a perpendiculaire à cet axe. Dans les 2 cas, l'absorption atteint plusieurs milliers de Np cm^{-1} à 300 K avec 2 bandes larges. A 80 K dans la phase antiferro-électrique, l'absorption générale a presque disparu dans la région des basses fréquences, et des raies assez fines apparaissent.

Le tableau I résume ces mesures. Les bandes trouvées à 300 K précisent heureusement les données de Yoshinaga *et al.* [3] sur les spectres de réflexion à 300 K, avec une large bande centrée vers 220 cm^{-1} pour $E // c$, et une bande plus étroite centrée vers 175 cm^{-1} pour $E // a$. Les bandes décrites à 80 K confirment un travail précédent [1], et le complètent de 190 à 250 cm^{-1} .

Nous avons essayé de suivre l'évolution de ces

FIG. 1. — Coefficient d'absorption du phosphate dihydrogén-ammonique de 10 à 250 cm^{-1} , le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à l'axe c du cristal.

FIG. 2. — Coefficient d'absorption du phosphate dihydrogén-ammonique de 10 à 250 cm^{-1} , le champ électrique de l'onde incidente est perpendiculaire à l'axe c du cristal.

TABLEAU I

Bandes d'absorption du phosphate dihydrogén-ammonique dans la phase para-électrique (300 K) et dans la phase antiferro-électrique (80 K). Une seule vibration B_2 est prévue par le dénombrement

300 K (D_{2d})			80 K (D_2)		
$E // a$	$E // c$	Sym.	Sym.	$E // c$	$E // a$
	105 (ω_-)	B_2	B_1	95 cm^{-1}	
			B_1	99 [1]	
			B_1	non obs.	
75		E	B_2-B_{31}		68
non					
obs.		E	B_2-B_3		82
					105 [1] ?
non					
obs.		E	B_2-B_3		133
	200 (ω_+)	B_2	B_1	190	
			B_1	220	
175		E	B_2-B_3		175
non					
obs.		E	B_2-B_3		230
non					
obs.		E			
non					
obs.		E			

bandes en fonction de la température. Il semblerait [2] qu'entre 80 K et 148 K elles diminuent un peu d'intensité, sans s'élargir notablement, et qu'au-dessus du point de Curie, ce soient des bandes nouvelles incomparablement plus larges qui apparaissent. Par ailleurs,

les bandes observées à 300 K vers 105 et 75 cm^{-1} se déplacent légèrement vers les basses fréquences lorsque la température est abaissée vers la température de Curie [2].

3. Discussion. — Chaque unité $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ est formée d'un ion ammonium, et d'un ion complexe H_2PO_4^- que nous considérons comme formant un tout. Par ailleurs, dans la maille primitive du cristal, il y a 2 unités formulaires. Nous avons donc 4 ions complexes et nous attendons $3 \times 4 - 3 = 9$ modes normaux de translation de ces ions, et 12 modes de libration. On peut classer les 21 modes normaux de vibrations externes. Dans la phase para-électrique 8 modes sont actifs, 7 du type E et 1 du type B_2 . Dans la phase antiferro-électrique 15 modes normaux sont actifs, 5 de type B_1 donnant une variation de moment dipolaire M_c portée par l'axe c , 5 de type B_2 (M_b) et 5 de type B_3 (M_a).

Le tableau I montre que dans la phase para-électrique sur les 7 bandes du type E attendues, 2 seulement très larges apparaissent à 75 et 175 cm^{-1} . Par ailleurs, au lieu d'une bande de type B_2 , on en observe 2, comme dans le cas du dihydrogénophosphate de potassium [4] ou de rubidium [5]. On est conduit là aussi à fournir la même explication : un couplage entre les vibrations d'antittranslation des ions PO_4^{3-} et NH_4^+ , et le tunnelling des protons entre 2 puits de potentiel, soit en phase (ω_+), soit en opposition de phase (ω_-).

Dans la phase antiferro-électrique, sur les 5 vibrations attendues de type B_1 , on en observe 4 à 95, 99, 190 et 220 cm^{-1} . Mais pour les 5 vibrations de type B_3 et les 5 vibrations de type B_2 , on n'observe que 6 bandes d'absorption. On s'est étonné de ne pas trouver dans

une lame taillée perpendiculairement à l'axe c , le dichroïsme qui devrait séparer les vibrations de type B_2 et B_3 de la phase antiferro-électrique. En fait, lors du passage de la phase quadratique à la phase orthorhombique, le cristal se brise en petits domaines rectangulaires dont les côtés sont parallèles aux axes cristallographiques, donc aux lignes neutres. On a pu vérifier au microscope du Dr Poty [6] qui permet de travailler à 100 K, qu'il s'agissait bien des lignes neutres. Toutefois, d'un domaine à l'autre la ligne neutre peut être parallèle à l'axe a , puis à b . On comprend ainsi que la mosaïque à laquelle on aboutit ne présente ni dichroïsme, ni biréfringence.

Nos résultats confirment les études du phosphate diacide de potassium par diffusion Raman réalisées par Hammer [7] et Agrawal [8], comme nous Hammer a observé une augmentation du nombre des modes actifs dans la phase antiferro-électrique à 100 K [7].

Ces études nous permettent aussi de comparer les spectres d'absorption infrarouge des phosphates diacides de potassium et de rubidium [4], [5] et d'ammonium, aux spectres de diffusion Raman de ces mêmes composés [7], [8]. A la température ordinaire, ces cristaux ont la même structure, parmi les 5 classes de vibration, seules les classes B_2 et E sont actives à la fois en infrarouge et en Raman et permettent la comparaison des différents spectres. A basse température, la structure antiferro-électrique du phosphate diacide d'ammonium est différente de la structure ferro-électrique des 2 autres composés.

Dans la phase para-électrique à 300 K, on observe une correspondance remarquable des spectres de vibration de la classe B_2 , 2 modes de basse fréquence sont actifs en absorption infrarouge et en diffusion Raman dans chacun des 3 composés [4], [5], [7], [8], les fréquences sont du même ordre de grandeur, celles des modes de ADP étant les plus élevées. Nous avons attribué ces modes au couplage, en phase et en opposition de phase, du mouvement d'antitranslation des ions lourds et du mouvement des protons entre 2 puits de potentiel [4], [5]. Cependant nous n'observons

que 2 modes E actifs en infrarouge [3] dans ADP alors que 4 le sont en diffusion Raman [8].

Dans la phase de basse température à 80 K, nous retrouvons une bonne correspondance des différents spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de ADP, KDP et RbDP à un déplacement près des fréquences, bien que la structure de ADP dans cette phase soit différente de celle de KDP et RbDP [5], [7], [8]. Il existe une analogie entre les modes B_1 de ADP et les modes A_1 de KDP et RbDP. Pour les modes B_2 et B_3 de ADP, nous retrouvons l'absence de dichroïsme déjà observée pour KDP et RbDP dans les classes B_1 et B_2 à 80 K [5]. Les modes actifs en infrarouge dans ces classes ont des fréquences voisines de celles qu'ont observées Hammer et Agrawal en diffusion Raman tant pour ADP [7] que pour KDP [7], [8] et RbDP [7]. Nous pouvons attribuer ces modes à des modes de réseau, le déplacement des fréquences étant dû à la variation de la masse du cation.

4. Conclusion. — Le dénombrement des vibrations externes du phosphate dihydrogéné-ammonique, avec 2 unités formulaires $NH_4H_2PO_4$ dans la maille élémentaire, fait prévoir dans la phase para-électrique 8 vibrations actives en infrarouge : 7 vibrations de type E polarisées perpendiculairement à l'axe quadratique c , et 1 vibration du type B_2 polarisée parallèlement. On n'observe que 2 bandes larges du type E, mais par contre 2 aussi du type B_2 à 75 et 175 cm^{-1} , alors qu'on n'en attend qu'une. Par analogie avec ce qui avait été vu pour KH_2PO_4 et RbH_2PO_4 , on suggère un couplage de la vibration du type B_2 avec le passage des protons par effet tunnel entre les deux puits de leur potentiel qui donnerait 2 fréquences ω_- et ω_+ .

Dans la phase antiferro-électrique, on attend 5 vibrations du type B_1 polarisées parallèlement à la direction c , 5 vibrations B_2 et 5 vibrations B_3 polarisées parallèlement aux directions a et b . On observe 4 des vibrations B_1 , et seulement 6 des vibrations B_2 et B_3 sur un total de 10 attendues.

Bibliographie

- [1] MORLOT, G., VILLERMAIN-LECOLLIER, G. et HADNI, A., *Phys. Stat. Sol. (b)* **49** (1972) K 47.
- [2] BREHAT, F., thèse Nancy, 1972.
- [3] KAWAMURA, T., MITSUISHI, A. et YOSHINAGA, H., *J. Phys. Soc. Japan* **28** (1970) 227.
- [4] BREHAT, F. et HADNI, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **271** (1970) 1137.
- [5] BREHAT, F., HADNI, A., AUBRY, J. et ZANNE, M., *Rev. Phys. Appl.* **7** (1972) 163.
- [6] DOCTEUR POTY, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 54-Vandœuvre-les-Nancy.
- [7] HAMMER, H., *Light Scattering in Solids* (M. Balkanski éditeur, Paris) 1971 p. 425.
- [8] AGRAWAL, D. K. and PERRY, C. H., *Light Scattering in Solids* (M. Balkanski éditeur, Paris) 1971 p. 429.