Spectres d'absorption du nitrate de potassium dans l'infrarouge lointain

F. Brehat, A. Hadni

► To cite this version:

F. Brehat, A. Hadni. Spectres d'absorption du nitrate de potassium dans l'infrarouge lointain. Revue de Physique Appliquée, 1975, 10 (2), pp.47-50. 10.1051/rphysap:0197500100204700 . jpa-00243879

HAL Id: jpa-00243879

<https://hal.science/jpa-00243879>

Submitted on 1 Jan 1975

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.

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Supplément au « Journal de Physique »

Classification
Physics Abstracts
8.822

SPECTRES D'ABSORPTION DU NITRATE DE POTASSIUM
DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

F. BREHAT et A. HADNI

Institut de Physique (*), Université de Nancy I, 54000 Nancy, France

(Reçu le 2 août 1974)

Résumé. — Le spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain d'un monocristal de nitrate de potassium en lumière polarisée ne montre aucune différence entre les 2 phases rhomboédriques l'une paraélectrique, l'autre ferroélectrique qui correspondent toutes deux à une unité formulaire dans la maille. La vibration de translation des ions NO_3^- et K^+ perpendiculaire à l'axe c donne une large bande d'absorption pour $E \parallel c$ qui ne se déplace pas avec la température, et n'apporte donc aucun argument en faveur d'une transition displacive. Aucune absorption supplémentaire n'apparaît dans la phase paraélectrique où elle aurait indiqué l'apparition d'un certain désordre. Par contre conformément à la théorie des groupes, des raies nouvelles apparaissent dans la phase orthorhombique où la maille contient 4 unités formulaires, mais on observe moins de raies qu'on n'en attend.

Abstract. — The far infra-red absorption spectra of a potassium nitrate single crystal, using polarized light, show no difference between the paraelectric and ferroelectric phases, both of which are rhombohedral with one formula unit per unit cell. The translational vibration of the NO_3^- and K^+ ions perpendicular to the c -axis yields a wide absorption band parallel to c which does not shift with temperature and thus does not show evidence of a displacive transition. No additional absorption (which would have shown the onset of some disorder) appears in the paraelectric phase. Nevertheless, in agreement with group theory, new lines appear in the low temperature orthorhombic phase having 4 formula units per unit cell, although several expected lines are not seen.

1. Introduction. — On sait depuis longtemps [1] faire pousser des cristaux orthorhombiques de nitrate de potassium par évaporation lente d'une solution saturée. Il s'agit de la *phase II paraélectrique*. Lorsqu'on chauffe le cristal on constate à 399 K la transformation en *phase I rhomboédrique*. Sawada et ses coll. ont montré en 1958 [2] que si l'on refroidit lentement le cristal on ne retrouve pas la phase orthorhombique à 399 K. On observe toutefois à 398 K une transformation mineure qui conserve la structure rhomboédrique mais fait apparaître des propriétés ferroélectriques (phase III). Cette phase est stable dans un étroit domaine de température (10 K) limité à 388 K par un point de transformation où l'on retrouve la phase II orthorhombique qui reste stable jusqu'aux plus basses températures. Le tableau I résume les données cristallographiques sur les 3 phases. Pour Tahvonen [3] la

transition $\text{I} \rightarrow \text{III}$ à 398 K serait du type déplacement et concernerait l'ion NO_3^- . Pour Shinnaka [4] la transition serait du type ordre-désordre. La spectroscopie a déjà apporté des renseignements intéressants. La diffusion Raman d'un monocristal étudiée par Teng [5, 6] a montré que les phases I et III présentaient des spectres identiques correspondant au même groupe d'espace C_{3v}^5 . Les spectres infrarouges n'ont été étudiés qu'avec des échantillons polycristallins, par absorption pour les hautes fréquences [7, 8, 9] et par réflexion pour les basses fréquences [10]. Dans l'infrarouge lointain, en lumière polarisée, nous connaissons toutefois le spectre de réflexion infrarouge dans la phase I de 50 à 250 cm^{-1} réalisé par Grynwald et cité par Teng [5].

2. Expérimentation. — Le cristal obtenu par évaporation lente d'une solution saturée se présente dans la phase II orthorhombique et il est facile de repérer l'axe c , et de tailler des lames d'orientation convenable dont l'épaisseur est de l'ordre de $30 \mu\text{m}$. L'étude du

(*) Equipe de recherche associée au C. N. R. S. n° 14.

TABLEAU I
Structures des trois phases du nitrate de potassium

Phase	Stabilité	Système cristallin	Groupe d'espace	Nombre d'unité formulaire par cellule élémentaire	Dimensions de la cellule élémentaire en Å
II paraélectrique	< 399 K	orthorhombique	D_{2h}^{16} P_{nma} C_{3v}^5	4	$a = 5,94$ $b = 9,17$ $c = 6,65$
I paraélectrique	> 399 K	rhomboédrique	R_{3m}	1	$a = b = c$
III ferroélectrique	398 K à 388 K	rhomboédrique	C_{3v}^5 R_{3m}	1	$= 4,37$ $\alpha = 77^\circ$

spectre d'absorption entre 10 et 250 cm^{-1} se fait en lumière polarisée par spectroscopie à réseau avec un cryostat permettant d'obtenir toute température comprise entre 80 et 450 K [11].

Pour obtenir la phase III ferroélectrique nous avons suivant Teng [5] élevé rapidement (10 K/h) la température du cristal jusqu'à 388 K puis plus lentement (2 K/h) jusqu'à 473 K. Ensuite nous le refroidissons lentement (2 K/h) jusqu'à 403 K, et très lentement (1 K/h) jusqu'à 393 K. Nous avons observé alors un cycle d'hystérésis qui confirme bien les propriétés ferroélectriques acquises par le cristal au cours de ce traitement thermique.

3. Résultats et discussion. — Les figures 1 et 2 et le tableau II résument notre étude.

3.1 DÉNOMBREMENT DES VIBRATIONS ACTIVES EN INFRAROUGE. — Il semble bien établi que les structures rhomboédriques du nitrate de potassium dans les phases I et III sont bien décrites par le même groupe de

FIG. 1. — Lors de la transition à 398 K entre les deux phases rhomboédriques I (paraélectrique) et III (ferroélectrique), le spectre de basses fréquences pour $E \parallel c$ n'est pas modifié et en particulier la bande observée à 125 cm^{-1} correspondant à la vibration de translation des ions K^+ et NO_3^- parallèlement à l'axe c (du type A_1) ne se comporte pas comme un mode mou. Par ailleurs à 80 K dans la phase orthorhombique la bande à 125 cm^{-1} se résout en deux composantes à 132 et 157 cm^{-1} .

FIG. 2. — Lors de la transition à 398 K entre les deux phases rhomboédriques I (paraélectrique) et III (ferroélectrique), le spectre de basses fréquences pour $E \perp c$ n'est pas modifié et comporte une bande à 63 cm^{-1} correspondant à la libration du groupement NO_3 autour d'une droite perpendiculaire à l'axe c qui donne une variation de moment dipolaire électrique dans le plan perpendiculaire à c (vibration du type E) et une bande beaucoup plus large et beaucoup plus intense à 138 cm^{-1} correspondant à la vibration de translation des ions K^+ et NO_3^- parallèlement au plan perpendiculaire à l'axe c (vibrations du type E). Par ailleurs dès 300 K dans la phase orthorhombique chacune de ces deux bandes se résout plus ou moins bien en deux composantes. La bande faible à 130 cm^{-1} provient de la convergence des rayons, se retrouve plus intense pour $E \parallel c$ et n'est pas significative pour $E \perp c$. Dans cette phase orthorhombique, on observe deux spectres sensiblement identiques pour $E \parallel a$ et $E \parallel b$.

symétrie C_{3v}^5 [5, 6, 7, 10, 11] (Tableau I), avec une seule unité formulaire par cellule élémentaire. Par suite trois modes de réseau sont possibles en infrarouge et se répartissent dans les deux classes de symétrie A_1 et E avec deux modes de translation (1 A_1 et 1 E) et un mode de libration (1 E).

Nous observons effectivement l'activité d'un mode de symétrie A_1 de fréquence 125 cm^{-1} (Fig. 1) et de deux modes de symétrie E de fréquence 70 et 140 cm^{-1} (Fig. 2 et Tableau II) à 393 K. Nous pouvons attribuer les deux vibrations de symétrie E à 393 K (Fig. 2 et Tableau II), l'une de fréquence 70 cm^{-1} au mouvement de libration du groupement NO_3^- autour d'une droite

TABLEAU II

Fréquences d'absorption infrarouge du nitrate de potassium dans les phases orthorhombique (D_{2h}¹⁶), et rhomboédrique (C_{3v}⁵) du type I et III

T K :	80	Phase : II (D _{2h} ¹⁶)		I (C _{3v} ⁵)		III (C _{3v} ⁵)	
		300		423	393		
			Attribution				Attribution
157 cm ⁻¹	}	125	B _{1u} (E // c)	125	125		A ₁ (E // c)
132							
162		155	B _{3u} (E // b)	138	140		E(E ⊥ c)
85		77		63	70		
63		57					
170		160	B _{2u} (E // a)				
85		77					
63		57					

perpendiculaire à l'axe *c*, et l'autre de fréquence 140 cm⁻¹ à la vibration de translation des ions K⁺ et NO₃⁻ parallèlement au plan perpendiculaire à l'axe *c*.

Dans la phase II, la cellule élémentaire contient quatre unités formulaires et on attend l'activité de onze modes de réseau en infrarouge, répartis dans les trois classes B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} avec sept modes de translation (3 B_{1u}, 1 B_{2u} et 3 B_{3u}) et quatre modes de libration (1 B_{1u}, 2 B_{2u} et 1 B_{3u}).

Nous n'observons que huit modes à 80 K et sept modes à 300 K sur les onze prévus (Tableau II). D'autre part, contrairement aux prévisions de la théorie des groupes pour la phase II, les modes de fréquence 57 et 77 cm⁻¹ semblent dégénérés puisqu'on les observe dans les deux classes B_{2u} et B_{3u} (Tableau II).

L'analyse complète des modes normaux de vibration du nitrate de potassium a été faite par Teng qui a donné une représentation de tous les modes dans chacune des trois phases [5, 6].

3.2 TRANSITION ENTRE LES PHASES I ET III DE STRUCTURE RHOMBOÉDRIQUE. — Le spectre de vibration de basses fréquences du nitrate de potassium n'est pas modifié lors de la transition à 398 K entre les deux phases rhomboédriques I (paraélectrique) et III (ferroélectrique) (Fig. 1 et 2 et Tableau II). En particulier la valeur de l'absorption intégrée de 10 à 250 cm⁻¹ : $\int_{10}^{250} K d\nu$, est voisine dans ces deux phases : 95 000 cm⁻² et 93 000 cm⁻² pour *E* // *c*, 115 000 cm⁻² et 120 000 cm⁻² pour *E* ⊥ *c*, respectivement dans la phase I et la phase III (l'axe *c* est l'axe ferroélectrique). Il n'y a donc aucun argument en faveur de l'existence d'un mode mou dans ce domaine de fréquence. Teng met en évidence par diffusion Raman, l'activité d'un mode de symétrie A₁ à 32 cm⁻¹ dans ces deux phases, ce mode correspondrait au mouvement de vibration de translation des ions K⁺ et NO₃⁻ le long de l'axe *c* [5]. Nous n'avons pas observé l'activité d'un mode de symétrie A₁ d'aussi basse fréquence. L'inactivité en absorption (Fig. 1) et en réflexion infrarouge de cette fréquence Raman [10] s'explique d'autant moins s'il

s'agit d'un mouvement de translation des ions K⁺ et NO₃⁻ le long de l'axe *c* susceptible de donner une variation importante du moment dipolaire électrique.

3.3 PHASE II (BASSE TEMPÉRATURE) : STRUCTURE ORTHORHOMBIQUE. — Nous avons également étudié le spectre de vibration de la phase II à 300 et 80 K (Tableau II) ainsi qu'à 10 et 1,3 K.

Dans la structure orthorhombique nous observons deux spectres presque identiques pour l'orientation du champ électrique parallèle à l'axe *a* et à l'axe *b* du cristal (Tableau II). La figure 2 ne représente que le spectre correspondant à l'orientation *E* // *b*. Seul le mode de plus haute fréquence voit sa dégénérescence levée lorsqu'on passe de la phase III à la phase II, en effet nous observons deux modes distincts de fréquence 155 cm⁻¹ (B_{3u}) et 160 cm⁻¹ (B_{2u}) à 300 K, qui correspondent au mode de vibration doublement dégénéré de symétrie E observé à 140 cm⁻¹ à 393 K (phase I, cf. Tableau II), alors que le mode de symétrie E de fréquence 70 cm⁻¹ à 393 K, donne naissance à deux modes de fréquences 77 et 57 cm⁻¹ à 300 K, actifs dans les deux classes B_{2u} et B_{3u}. Cette dégénérescence apparente peut être expliquée par le mouvement des ions correspondant à ces modes. Le pivotement des ions nitrate autour d'une direction perpendiculaire à l'axe *c* produit la même déformation de la cellule élémentaire de la phase II, que le pivotement se produise autour de l'axe *a* ou de l'axe *b*, alors que le mouvement de translation des ions K⁺ et NO₃⁻ met en jeu des forces différentes suivant qu'il se produit parallèlement à l'axe *a* ou à l'axe *b*, ce qui donne deux modes de fréquence distinctes. L'abaissement de la température à 80 K ne fait pas apparaître de nouvelles bandes dans les spectres des classes B_{2u} et B_{3u} (Tableau II et Fig. 2). Nous avons vérifié qu'il en est de même pour les températures de 10 K et 1,3 K. Par contre si nous n'observons à 300 K qu'un seul mode de vibration sur les quatre prévus dans la classe de symétrie B_{1u}, ce mode se dédouble à 80 K (Fig. 1), il correspond au mouvement de translation des ions K⁺ et NO₃⁻ dans une direction parallèle à l'axe *c*. L'abaissement de la température à 10

et 1,3 K ne fait apparaître aucun mode de vibration nouveau. Le spectre du nitrate de potassium à ces températures est le même qu'à 80 K.

4. Conclusion. — Le passage de la phase rhomboédrique I à la phase rhomboédrique III (ferroélectrique) ne modifie pas le spectre de vibration qui comporte trois raies externes comme on peut le prévoir pour une cellule élémentaire contenant une seule unité formulaire. La structure rhomboédrique de groupe de symétrie C_{3v}^5 , dans ces deux phases est donc confirmée par ces résultats.

D'autre part aucun argument pour l'existence d'un mode mou donc pour une transition du type déplacement n'est apporté par notre travail.

Dans la phase orthorhombique nous n'avons observé que sept bandes d'absorption à 300 K alors que onze vibrations sont théoriquement actives en infrarouge. D'autre part la dégénérescence apparente des modes de symétrie B_{2u} et B_{3u} , interprétée par les mouvements de pivotement des ions nitrate, apporte un argument pour la description de la phase II du nitrate de potassium par une structure orthorhombique pseudo-hexagonale stable jusqu'aux très basses températures.

Bibliographie

- [1] BRIDGMAN, P. W., *Proc. Amer. Art. Sci.* **51** (1916) 579.
- [2] SAWADA, S., NOMURA, S. et FUJII, S., *J. Phys. Soc. Japan* **13** (1958) 1549.
- SAWADA, S., NOMURA, S. et ASAO, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **16** (1961) 2486.
- [3] TAHVONEN, P. E., *Am. Sci. Fermicae Ser. A* **1** (1947) 44.
- [4] SHINAKA, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **17** (1962) 1137.
- [5] TENG, M. K., Thèse Paris 1969.
- TENG, M. K., *J. Physique* **31** (1970) 771.
- [6] BALKANSKI, M., TENG, M. K. et NUSIMOVICI, M., *Phys. Rev.* **176** (1968) 1098.
- [7] KARPOV, S. V. et SHULTIN, A. A., *J. Phys. Chem. Sol.* **29** (1968) 475.
- [8] YANAGI, T., *J. Phys. Soc. Japan* **20** (1965) 1351.
- [9] NUSIMOVICI, M. A., *Ferroelectricity* (Weller Ed.) 1967, p. 123.
- [10] HILL, J. C. et MOHAN, P. V., *Ferroelectrics* **2** (1971) 201.
- [11] BREHAT, F., Thèse Nancy 1972.