



HAL
open science

Etude des transitions de phase dans les cyanures halogénures alcalins

Patrice Bourson

► **To cite this version:**

Patrice Bourson. Etude des transitions de phase dans les cyanures halogénures alcalins. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1990. Français. NNT : 1990METZ025S . tel-01775889

HAL Id: tel-01775889

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775889>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Magasin

C.L.O.E.S.

Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides



THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

SPECIALITE

"GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE"

Option PHYSIQUE

PRESENTEE PAR

BOURSON Patrice

**ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE DANS
LES CYANURES HALOGENURES ALCALINS**

soutenue le 27 septembre 1990, à 15 heures

dans l'amphi B de l'I.U.T. de METZ

devant la commission de jury :

Mr K.H MICHEL, Professeur, Université d'Anvers

Mr C.CARABATOS-NEDELEC, Professeur, Université de Metz
Rapporteur

Mr J. BOUILLOT, Professeur, Université de Savoie (Annecy)
Rapporteur

Mme M. LELAURAIN, Ingenieur CNRS, Université Nancy 1

Mr M. MAGLIONE, Chargé de recherche, Université de Dijon

Mr D. DURAND, Professeur, Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420327 8

| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ | |
|--------------------------------------|------------------------|
| N° inv. | 13900545 |
| Cote | S/M ₃ 90/25 |
| Loc | Magasin |

Pour Margaux, Johanna et Joëlle

Il m'est très agréable mais également très difficile de remercier toutes celles et tous ceux qui m'ont permis de parvenir à ce stade d'études. D'une part, parce que je ne dois oublier personne, mais également car les mots de remerciement sont souvent trop limitatifs pour exprimer mes sentiments.

Je voudrais remercier en premier mes parents d'une part parce qu'ils ont été les premiers dans cette histoire mais surtout pour tout leur amour et leur confiance qu'ils m'ont apportés durant toutes ces années.

Merci à M^{lle} Maire sans qui cette aventure n'aurait certainement jamais eu lieu.

Merci au Professeur Dominique Durand pour sa patience envers moi et pour m'avoir dirigé et supporté dans ce travail, malgré ses lourdes charges administratives.

Merci au Professeur Carabatos-Nédelec pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir accepté de juger ce travail.

Merci à Michèle Lelaurain (Ingénieur CNRS) qui m'a permis d'effectuer les différences expériences dans son laboratoire. De plus Michèle m'a toujours donné sans compter de son temps, de ses conseils et surtout de sa gentillesse (et du café).

Merci au Professeur Jacques Bouillot d'avoir accepté de juger ce travail, mais également pour son amitié et nos collaborations passées et surtout à venir.

Merci au Professeur K.H Michel pour l'honneur qu'il m'a

fait en acceptant de présider et de juger ce travail

Merci à Jean Louis Soubeyroux, contact local à Institut Laue-Langevin pour ses conseils et sa patience.

Merci également à Mario Maglione (Attaché de recherche au CNRS) pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Que dire à présent de mes collègues de Travail !!! Que leurs conseils et leurs amitiés m'ont permis de travailler dans de très bonnes conditions et dans une très bonne ambiance. Merci du fond du coeur à Jeanine, Michel, Gérard, Marc , Godefroy, Régine, Francis, Jean Claude, Mustapha, Valérie (pour sa gentillesse lors de la frappe de ce mémoire), Azzedine (il sait pourquoi), Paul, Joseph, à tous mes collègues du C.L.O.E.S étudiants et permanents, à tous nos collègues techniciens et enseignants de SUPELEC , sans oublier tous mes collègues de l'IUT

MERCI A TOUS DU FOND DU COEUR !!!!

INTRODUCTION

Les cyanures alcalins cristallisent dans la structure cubique faces centrées.

Ces cristaux présentent des propriétés anisotropes mécanique et électrique, liées à la nature des molécules CN^- , constitutives du matériau. Celles-ci possèdent en effet :

- un moment quadripolaire élastique dû à la non sphéricité de la molécule CN^- .

- un moment dipolaire électrique permanent dû à l'asymétrie de la distribution des charges le long de la liaison CN ($q_C = 0,37 e^-$, $q_N = 0,63e^-$ Anderson (1981))

Cette double propriété va entraîner des interactions élastiques et électriques entre les molécules CN^- . Le changement des conditions thermodynamiques (température, pression...) modifie ces interactions, entraînant des changements structuraux dans le cristal avec l'apparition d'une transition ordre-désordre. L'importance du moment quadripolaire élastique par rapport au moment dipolaire électrique fait que c'est lui qui gouverne principalement la première transition de phase observée dans ces matériaux.

Les cyanures alcalins sont le cas typique d'un matériau simple qui ne peut être classé ni complètement ionique ni complètement moléculaire. De plus, la valeur de leurs constantes élastiques font qu'ils s'apparentent plus à des cristaux plastiques.

La structure désordonnée à température ambiante est assurée par la réorientation rapide des dipôles CN^- dans la maille

alors que la périodicité de translation est maintenue.

Les différents couplages entre les CN^- vont, lorsque l'on diminue la température, entraîner l'apparition d'une transition de phase essentiellement due au gel des dipôles CN^- dans des orientations privilégiées. La phase pseudocubique où les CN^- sont totalement désorientés se transforme alors en une phase où les CN^- (quadripôle élastique d'abord puis dipôle électrique ensuite) sont orientés les uns par rapport aux autres.

L'objectif poursuivi dans cette étude est de comprendre le processus de transition ordre-désordre, élastique dans les cyanures alcalins et les différences structurales observées à basse température, pour les différents cyanures alcalins RbCN , KCN et NaCN : ordre ferro élastique puis ordre antiferroélectrique à structure orthorhombique pour KCN et NaCN , désordre électrique mais ordre "antiferroélastique" à structure monoclinique pour RbCN .

Il est possible de faire croître des composés mixtes entre les cyanures alcalins et les halogénures alcalins correspondants qui cristallisent dans la même structure. Ceci permet d'approcher la transition ordre-désordre sous l'aspect des interactions quadripolaires élastiques et dipolaires électriques entre molécules CN^- dans un sous-réseau d'ions CN^- rendu incomplet par la présence d'anions de substitution (Cl^- , Br^- et I^-) à encombrement stérique et polarisabilité différentes.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude structurale de ces différents systèmes mixtes par une technique de diffraction des rayons X de type Debye-Sherrer sur poudre.

Nous analyserons les diagrammes de phase et l'évolution des paramètres dans les différentes structures observées et les

~~déformations de la cellule cubique de base en fonction de la concentration en ions CN^- des mélanges.~~

Dans un deuxième temps, et en utilisant ces différents résultats, il nous a semblé important d'essayer de connaître la part relative dans l'énergie du réseau, des interactions longue et courte portées. Pour cela nous avons entrepris l'étude d'un modèle qui tienne compte à la fois de la taille des ions, de leur polarisabilité et du comportement élastique du cristal dont on sait que son évolution rapide à la transition est responsable de celle ci. Un calcul du potentiel d'interaction a donc été entrepris. Dans ce calcul, nous nous sommes contentés d'aborder la transition depuis la phase cubique où seules sont connues les propriétés élastiques des systèmes étudiés.

Le calcul a porté, dans une première étape, sur des corps purs KCN, KBr, KCl et KI. Pour KCN, nous avons considéré l'ion CN^- comme sphérique, en ajoutant aux interactions classiques (Coulomb, Van der Waals, répulsion de type Born Mayer), une interaction à trois corps afin de prendre en compte l'anisotropie élastique la molécule CN^- et le comportement élastique du matériau.

Au cours de l'étape suivante, nous avons élaboré un calcul approché du potentiel dans lequel les dipôles CN^- sont orientés dans des directions privilégiées de haute symétrie ; ceci pour tenter de déterminer si la transition correspondait à un préorientation des CN^- dans une direction donnée. Nous donnerons les principales conclusions de l'évolution du potentiel dans la phase pseudocubique avec ou sans préorientation des molécules CN^- ce qui amènera à dégager quelques conclusions sur les effets précurseurs d'orientation avant la transition.

La dernière étape de ces calculs s'appliquera aux cristaux

mixtes, toujours dans la phase désordonnée cubique, en utilisant les quelques données expérimentales connues.

Nous essaierons de conclure par une description phénoménologique de la transition de phase dans les composés mixtes cyanures-halogénures alcalins.

PREMIERE PARTIE

**ETUDE STRUCTURALE DES TRANSITIONS
DE PHASE DANS LES SYSTEMES MIXTES
CYANURE-HALOGENURE
DE POTASSIUM**

PREMIERE PARTIE

| | |
|--|-----|
| I) <u>Rappels des résultats antérieurs</u> | 6 |
| A) Les cyanures purs : aspects structuraux..... | 6 |
| 1) La phase haute température..... | 6 |
| 2) La transition ordre-désordre..... | 8 |
| a) cas de NaCN et KCN..... | 8 |
| b) cas de RbCN..... | 13 |
| B) Point sur les études faites sur les composé mixtes | 16 |
| II) Présentation des méthodes expérimentales utilisées et des structures attendues..... | 26 |
| A) Méthodes expérimentales..... | 26 |
| 1) Appareillage..... | 26 |
| 2) Préparation des échantillons..... | 29 |
| 3) Détermination de la concentration du mélange ³⁰ | 31 |
| 4) Déroulement des mesures aux rayons X..... | 31 |
| 5) Avantages et inconvénient de la méthode.. | 32 |
| 6) Indexation et calcul des paramètres de la maille des différentes structures..... | 34 |
| B) Etude théoriques des différentes phases observées dans ces systèmes..... | 36 |
| 1) Phase haute température..... | 36 |
| 2) La phase orthorhombique..... | 38 |
| 3) La phase monoclinique..... | 42 |
| 4) Déformation de la maille cubique..... | 46 |
| III) Résultats expérimentaux par diffraction des R.X.. | 48 |
| A) KCN pur..... | 48 |
| 1) Evolution des paramètres cristallins..... | 48 |
| 2) Influence du recuit..... | 52 |
| B) Le système mixte $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$ | 55 |
| 1) Diagramme de phase..... | 55 |
| 2) Evolution des paramètres cristallins..... | 58 |
| 3) Déformation de la maille cubique..... | 63 |
| 4) comparaison avec la littérature..... | 66 |
| 5) Cas d'un échantillon de concentration $x = 0.90$ | 67 |
| C) Le système mixte $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ | 73 |
| 1) Diagramme de phase..... | 73 |
| 2) Evolution des paramètres..... | 74 |
| 3) Déformation de maille cubique..... | 79 |
| 4) Comparaison avec la littérature..... | 81 |
| 5) Expérience de diffraction des neutrons sur un échantillon de concentration $x = 0.65$ | 85 |
| D) Le système mixte $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$ | 93 |
| 1) Evolution des paramètres cubiques à température ambiante..... | 93 |
| 2) Diagramme de phase..... | 99 |
| 3) Evolution des paramètres cristallins.... | 102 |
| IV) Conclusions générales sur les structures observées par diffraction des rayons X..... | 105 |
| 1) Influence du traitement thermique..... | 105 |
| 2) Les diagrammes de phases..... | 106 |
| 3) Discussion..... | 109 |

**RAPPEL DES RESULTATS
ANTERIEURS**

I) Rappel des résultats antérieurs

A) Les cyanures purs : aspects structuraux

Dans cette partie nous décrirons les différentes phases structurales rencontrées dans les cyanures alcalins purs.

1) la phase haute température

Les premières études structurales remontent à 1922 par Cooper et al. et Bozorth et al. sur KCN et NaCN, puis 1955 par Vitjevers et al. sur RbCN .

Ces expériences de diffraction des Rayons X montrent que les cyanures alcalins cristallisent à haute température dans une structure cubique faces centrées (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ou O_h^5) avec 4 unités formulaires par maille cristallographique. Ces mesures ont également montré que l'orientation de l'ion CN^- est "désordonnée" c'est-à-dire qu'elle est en moyenne de symétrie O_h . Le désordre orientationnel a été envisagé de deux façons :

- 1) rotation libre de l'ion CN^-
- 2) orientation statistique de l'ion dans les différentes directions du cube compatibles avec la symétrie de la molécule, par exemple $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$.

Des études par diffraction des neutrons dues à Rowe (1973) ont mis en évidence que les CN^- ont une orientation donnée dans la maille mais que la durée de vie dans cette orientation est brève. De ce fait, l'anisotropie d'orientation des molécules CN^- est moyennée par leur rotation rapide autour du centre de masse fixe dans l'espace conduisant à une structure désordonnée pseudocubique

de type NaCl (Diaz 1978).

A chaque instant , on peut trouver les ions CN^- en libration (mouvement de faible amplitude), en élongation et en réorientation.

La probabilité de présence du CN^- dans une direction donnée peut être représentée par une densité de probabilité d'orientation. Rowe et al (1973) ont montré (figure 1.1) qu'elle évolue avec la température. A la température ambiante, dans KCN pur, les CN^- sont plutôt orientés le long des directions $\langle 111 \rangle$ du cube. Alors que lorsque la température diminue, les CN^- ont tendance à s'orienter d'une manière équilibrée le long des directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du cube.

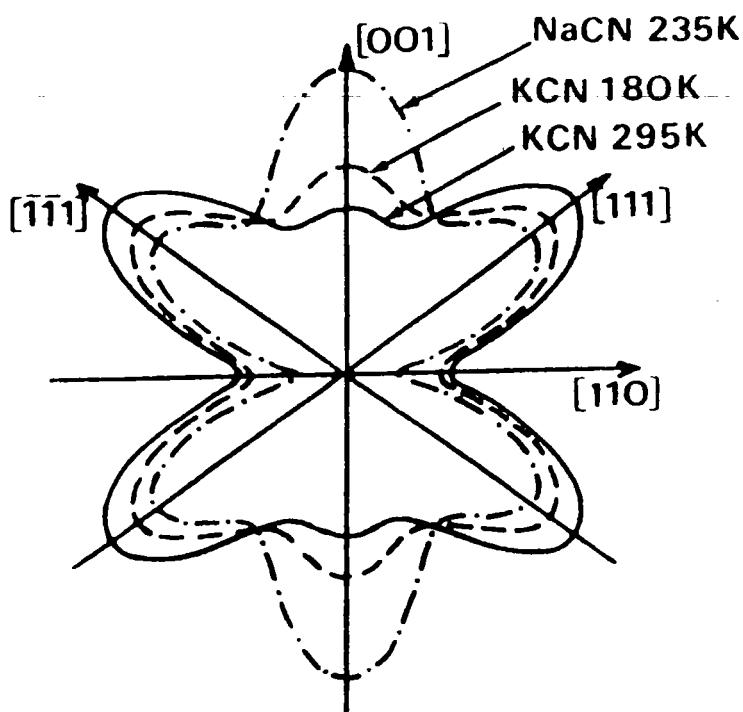


Figure 1.1 : Dépendance angulaire dans le plan (110) du cristal, de la densité de probabilité d'orientation des quadripôles CN^- (Rowe 1973)

En fait, cette constatation montre que les deux modèles

précédents pour décrire le désordre dans la phase cubique coexistent. La phase pseudocubique peut être décrite soit sous la forme d'une orientation statistique des CN^- dans des directions déterminées, soit sous la forme d'une réorientation rapide.

Dans la figure 1.2(a), nous avons représenté la structure pseudocubique (dans une maille orthorhombique) en plaçant le centre de masse du dipôle CN^- aux noeuds du réseau mais en les orientant de façon aléatoire dans la maille.

2) La transition ordre-désordre

a) Cas de NaCN et KCN

Pour une température de 288K pour NaCN et 168K pour KCN, il a été mis en évidence par des mesures de diffraction de Rayons X (Verweel 1939 et Bijvoet 1940) qu'un gel des molécules CN^- dans la direction $\langle 110 \rangle$ du cube est à l'origine d'une transition de phase occasionnant une déformation du cube que l'on peut décrire par la somme d'une déformation uniaxiale (E_g) et d'un cisaillement (T_{2g}) de la maille cubique (figure 1.3).

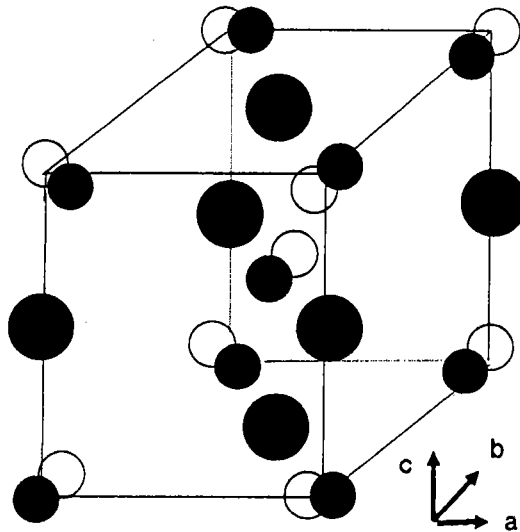
Cette phase est de symétrie orthorhombique de groupe d'espace D_{2h}^{25} ou I_{mmm} .

Ce changement de structure a été confirmé par des mesures thermodynamiques ; Suga et al. (1965) ou Matsuo et al. (1968) observent une forte anomalie de chaleur spécifique indiquant que cette transition est du premier ordre. Un hystérésis de plus de 2 degrés confirme cette affirmation.

Figure 1.2 : Représentation des différentes structures observées dans KCN (pris dans une maille orthorhombique)

Structure cubique

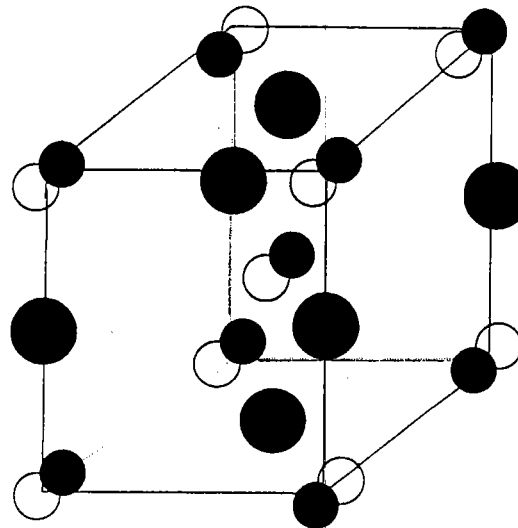
a) (300 - 168 K)
(Groupe Fm3m)



Désordre orientationnel
(pseudocubique)

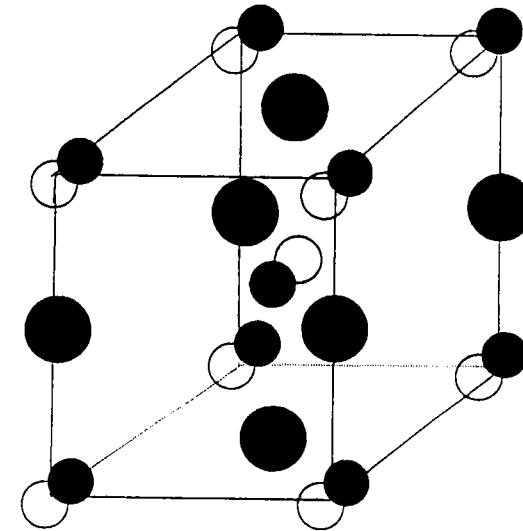
Structure orthorhombique

b) (168 - 89 K)
(Groupe Immm)



CN- orienté $\langle 010 \rangle$
($\langle 110 \rangle$ cubique)
ordre élastique
(ferroélastique)
désordre électrique

c) (89 - 10 K)
(Groupe Pmnm)



CN- orientés $\langle 010 \rangle$
ordre électrique
(antiferroélectrique)

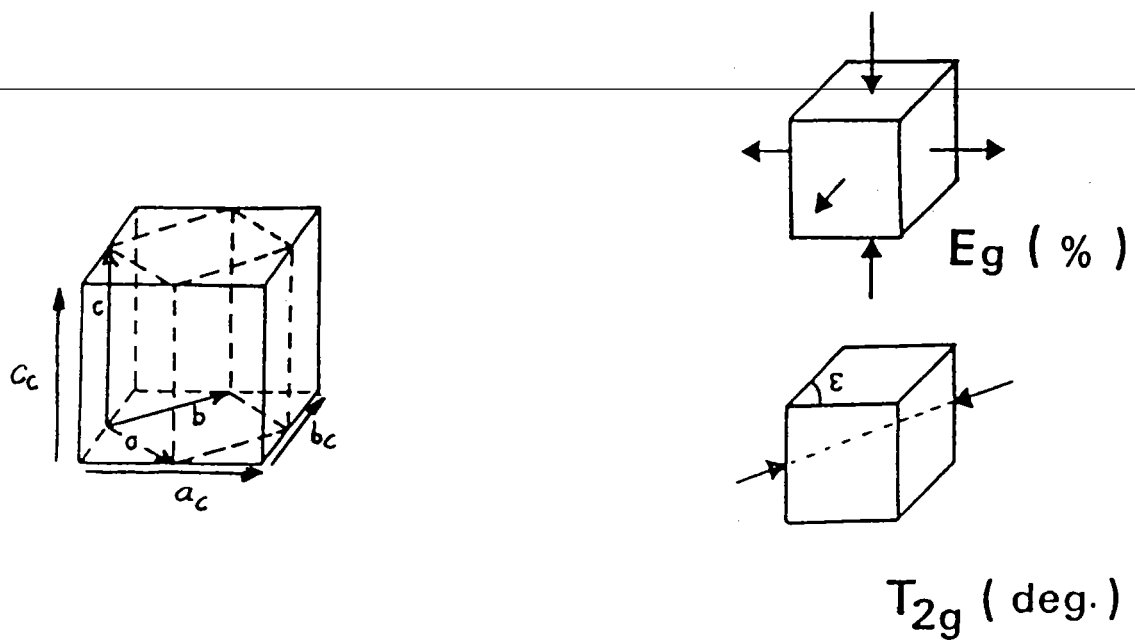


Figure 1.3: Représentation d'une maille orthorhombique (traits pointillés) inscrite dans une maille cubique (traits pleins) et des déformations E_g et T_{2g} de la maille cubique qui résultent de la transition de la phase cubique en orthorhombique.

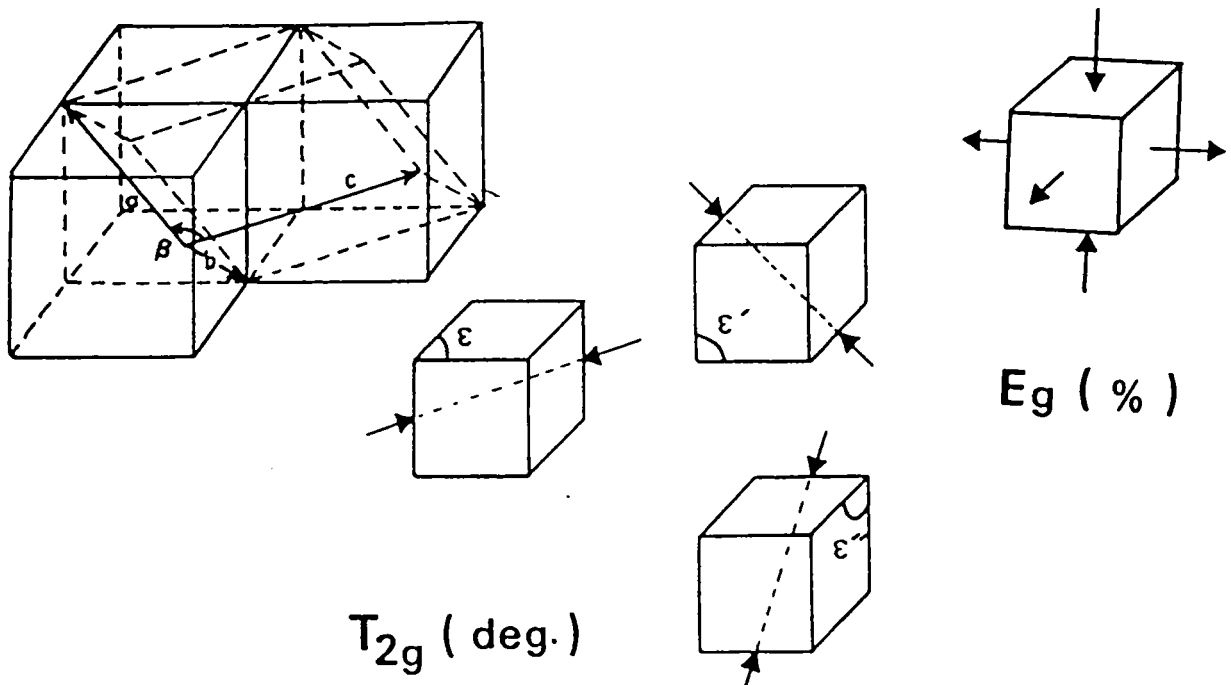


Figure 1.4: Représentation d'une maille monoclinique (traits pointillés) inscrite dans des mailles cubiques (traits pleins) et des déformations E_g et T_{2g} de la maille cubique qui résultent de la transition de la phase cubique en monoclinique.

Cette phase est élastiquement ordonnée, c'est-à-dire que les quadripôles élastiques CN^- sont parallèles entre eux suivant les anciennes directions $\langle 110 \rangle$ du cube mais les CN^- restent désordonnés du point de vue de leurs dipôles électriques (désordre du point de vue d'Ising) comme ont pu le montrer les travaux de Rowe et al. (1977).

Cette phase est dite "ferroélastique" par analogie aux phases ferroélectriques.

La figure la figure 1.2(b) représente cet ordre élastique. Les molécules CN^- sont orientées suivant $\langle 110 \rangle$ du cube ($\langle 010 \rangle$ orthorhombique) en plaçant aléatoirement C et N de part et d'autre de la liaison CN.

Cette orientation des CN^- entraîne, puisqu'il existe 6 orientations $\langle 110 \rangle$ équivalentes dans le cube, la formation de domaines d'où un changement des propriétés optiques du matériaux (des observations qualitative (Julian 1980) et quantitative Gash (1985) ont été faites sur ces domaines). La texture multidomaine provoque une forte diffusion de la lumière et le passage de transparence à opacité du cristal est d'ailleurs le plus simple moyen de visualiser la transition (Lüty (1981), Ortiz-lopez (1988)).

La transition désordre-ordre est par ailleurs annoncée par l'amollissement d'un mode acoustique à la transition. Cet amollissement a été mis en évidence par des mesures ultrasonores (Haussühl 1973) ou des mesures de diffusion Brillouin (Krasser 1976, Wang 1977). L'énergie des phonons se propageant dans la direction $\langle 110 \rangle$ diminue fortement à la transition. Ce mode acoustique transverse représenté par la constante élastique C_{44} , particulièrement faible par rapport aux valeurs habituelles dans

~~les cristaux ioniques de type NaCl, peut être considéré comme le~~
paramètre d'ordre de cette transition. Ce mode est lié aux déformations élastiques de symétrie T_{2g} qui est la symétrie prédominante dans les spectres de diffusion Raman à basse fréquence (Fontaine 1978).

Le fort couplage entre la réorientation de l'ion CN^- et la faible valeur du phonon transverse acoustique du cristal (interaction rotation-translation) entraîne une interaction orientationnelle indirecte entre les ions CN^- . Michel (1977) a interprété ce comportement thermoélastique anormale en terme de couplage entre les vibrations du réseau et les rotations moléculaires. Ceci a été vérifié par des mesures neutroniques (Rowe (1977) et Price (1972)).

Un ordre électrique tend progressivement à s'établir à plus basse température aux alentours de 170K pour NaCN (Fontaine 1978) et de 89K pour KCN (Rowe 1976). Cette transition graduelle, mise en évidence par une diminution progressive de la constante diélectrique du matériaux avec la température (Julian 1976,1977), conduit à l'établissement dans le cristal d'un ordre électrique où les CN^- sont orientés le long des directions $\langle 110 \rangle$ du cube de façon antiparallèle créant une phase de type antiferroélectrique comme représenté dans la figure 1.2(c). Cette phase toujours orthorhombique est de structure Pmm (Rowe 1977) avec 2 unités formulaires par maille .

Les mesures de chaleur spécifique (Suga (1965) et Matsuo (1968)) confirment cette transition et la classe comme étant du second ordre.

2) Cas de RbCN

RbCN quant à lui change de phase pour une température de 132K la phase résultante présente une structure monoclinique de groupe C_c ou C_4^S (figure 1.5). Mais les CN^- ne sont plus dans ce cas orientés parallèlement entre eux mais dans des directions proches de la direction $\langle 031 \rangle$ du cube. Cette structure a été étudiée par Rowe et al (1984). La maille cubique haute température se déforme , pour donner la maille monoclinique, à la transition par superposition d'une faible contraction uniaxiale E_g et de trois contraintes de cisaillement de symétrie T_{2g} (figure 1.4)

Du fait du miroir avec glissement suivant $c/4$, les CN^- apparaissent presque perpendiculaires les uns aux autres (fig. 1.5), lorsque l'on observe la maille dans la direction c , cette phase pouvait donc être qualifié d'"antiferroélastique".

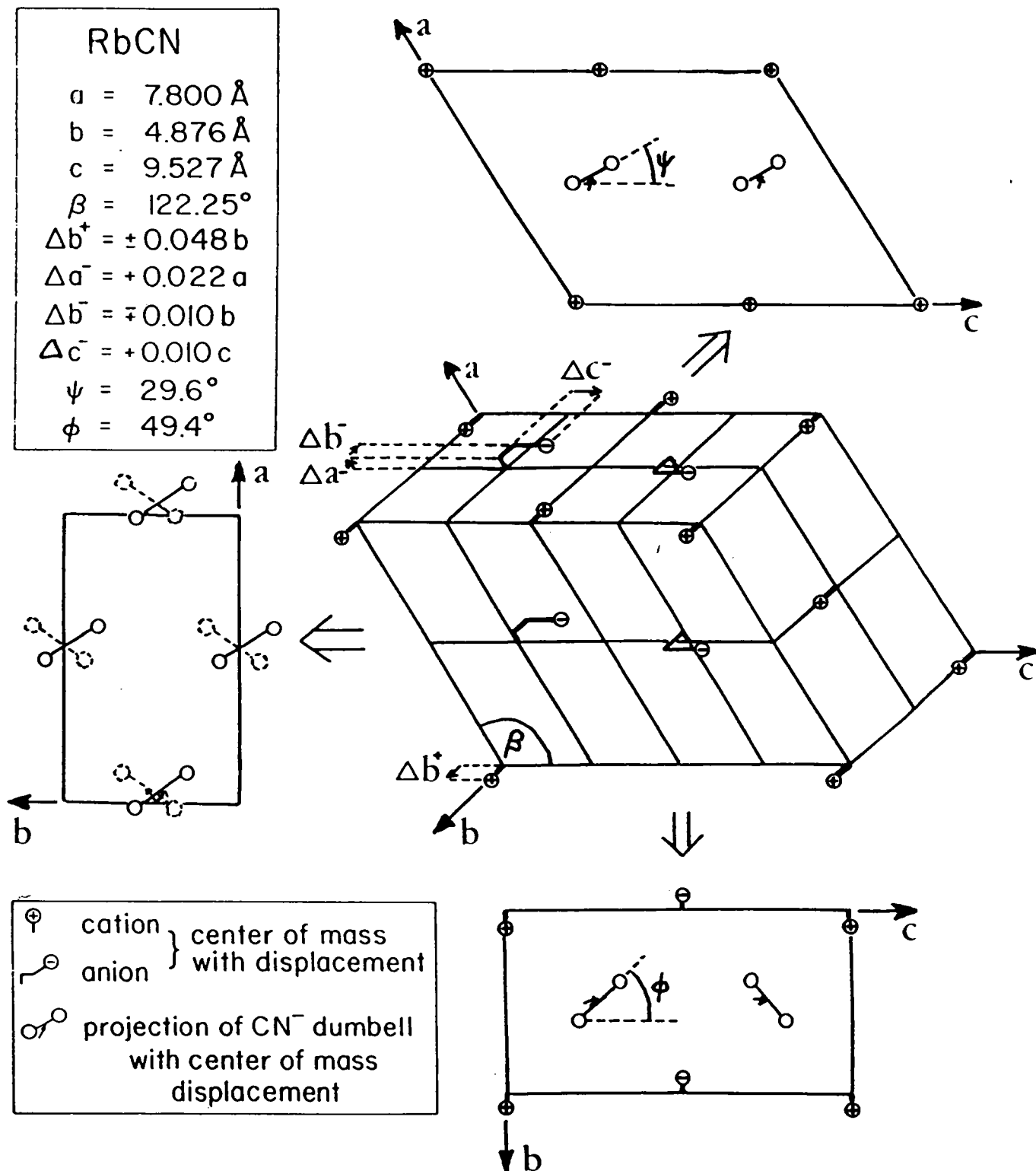


Figure 1.5 : Représentation de la structure de la phase ordonnée monoclinique de groupe Cc pour RbCN (à partir des données de Rowe (1984) et d'un travail de D. Durand)

Notons pour conclure ce paragraphe que Lütty (1981) constate (figure 1.6) que la température de transition de phase diminue inversement à la taille du cation du cyanure alcalin (Na^+ , K^+ et Rb^+).

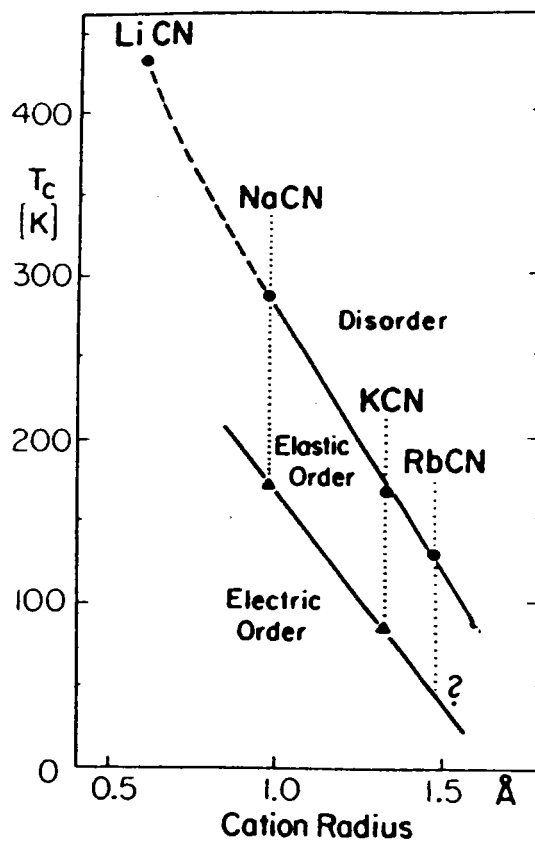


Figure 1.6 : Température de transition ordre-désordre dans les cyanures alcalins, en fonction de la taille du cation (Lütty 1981)

B) Point sur les études faites sur les composés mixtes.

F. Lüty a alors proposé d'étudier l'influence de la distance d'interaction CN^- - CN^- dans le processus de transition désordre-ordre dans les cyanures alcalins en modifiant le sous réseau des anions du matériau pur en leur substituant au CN^- des anions halogènes. Il est possible généralement de faire croître en toutes proportions des cristaux mixtes KCN-KX cyanures alcalins-halogénures alcalins avec $X = \text{Cl}^-$, Br^- et I^- . Le sous réseau des anions CN^- est ainsi modifié par la présence d'anions Cl^- , Br^- et I^- d'encombrements stériques différents ($r_{\text{Cl}^-} < r_{\text{Br}^-} < r_{\text{I}^-}$) et de polarisabilités différentes ($\alpha_{\text{Cl}^-} < \alpha_{\text{Br}^-} < \alpha_{\text{I}^-}$).

Parmi les cristaux mixtes ainsi fabriqués notons que le couple KCN-KBr apparaît particulier, en effet KBr présente de nombreuses similitudes avec KCN avec :

- Pratiquement le même paramètre cubique à température ambiante $a_{\text{KCN}} = 6.5219 \text{ \AA}$, $a_{\text{KBr}} = 6.596 \text{ \AA}$.

- Une compressibilité équivalente $K_{\text{KCN}} = 6.2609$ contre $K_{\text{KBr}} = 6.6313 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ donc un comportement mécanique sensiblement identique à haute température.

- De plus l'encombrement de l'ion CN^- égal à 1.77 Å (Jenkins (1976)) est pratiquement le même que celui de l'ion Br^- 1.809 Å (Tosi 1964).

Dans le cristal mixte, la diminution de la concentration en ions CN^- par l'apport d'ion Br^- va entraîner une augmentation de la distance intermoléculaire CN^- - CN^- sans toutefois perturber considérablement la maille.

Par contre la substitution d'ions CN^- par Cl^- ($a_{\text{KCl}} = 6.294$

Å) où I^- ($a_{KI} = 7.06 \text{ \AA}$) va considérablement modifier la taille de la maille.

Il devient donc possible d'approcher le processus de transition dans les cristaux purs en suivant l'évolution du comportement de l'ion CN^- et des interactions $CN-CN$ par l'étude des propriétés de diffusion inélastique (Raman, neutrons), d'absorption IR ... lorsque l'on fait varier la concentration en ions CN^- depuis le défaut isolé dans l'halogénure alcalin pur jusqu'au cyanure alcalin pur et ceci en fonction de l'anion de substitution.

De même des études structurales pour chacun des composés sont nécessaires pour interpréter les résultats des propriétés physiques observées.

Les premières études sur les composés mixtes ont permis de déterminer l'orientation du défaut CN^- isolé (voir l'article de base de Lüty (1981)) dans la maille cubique de l'halogénure alcalin et de déterminer le comportement du CN^- en l'absence d'interaction quadripolaire. Le CN^- défaut isolé dans une matrice d'halogénure alcalin a un comportement paraélastique et paraélectrique classique avec une orientation $\langle 111 \rangle$ à basse température dans un réseau de KBr et $\langle 100 \rangle$ dans un réseau de NaCl, les quadripôles s'orientent suivant une loi de type Curie en T^{-1} sous l'action d'un champ électrique. Les techniques spectroscopiques, en particulier la diffusion Raman, (Durand 1977, 1980), ont mis en évidence qu'une augmentation de la concentration x de CN^- donne naissance à la formation de "clusters" de CN^- sous forme de paires, triplets, quadruplets observables à basse température à partir de leurs modes d'élongation respectifs ("Stretching mode"). Lorsque la concentration x de CN^- augmente,

~~ces "clusters" conduisent à terme à la formation d'une phase type~~
verre de spin (Rowe 1979), donc présentant un ordre collectif à
courte distance. Il existe une concentration critique x_C de CN^- à
partir de laquelle une transition ordre désordre est observée

Les spectres Raman (Durand 1977) à basse température pour
le système KCN-KCl (fig.1.7) évoluent de façon progressive avec la
concentration vers le spectre du matériau pur KCN, qui est le
spectre caractéristique de la phase orthorhombique
antiferroélectrique. Le système KCN-KBr présente un spectre à
basse température plus complexe entre $x_C < x < 0.95$.

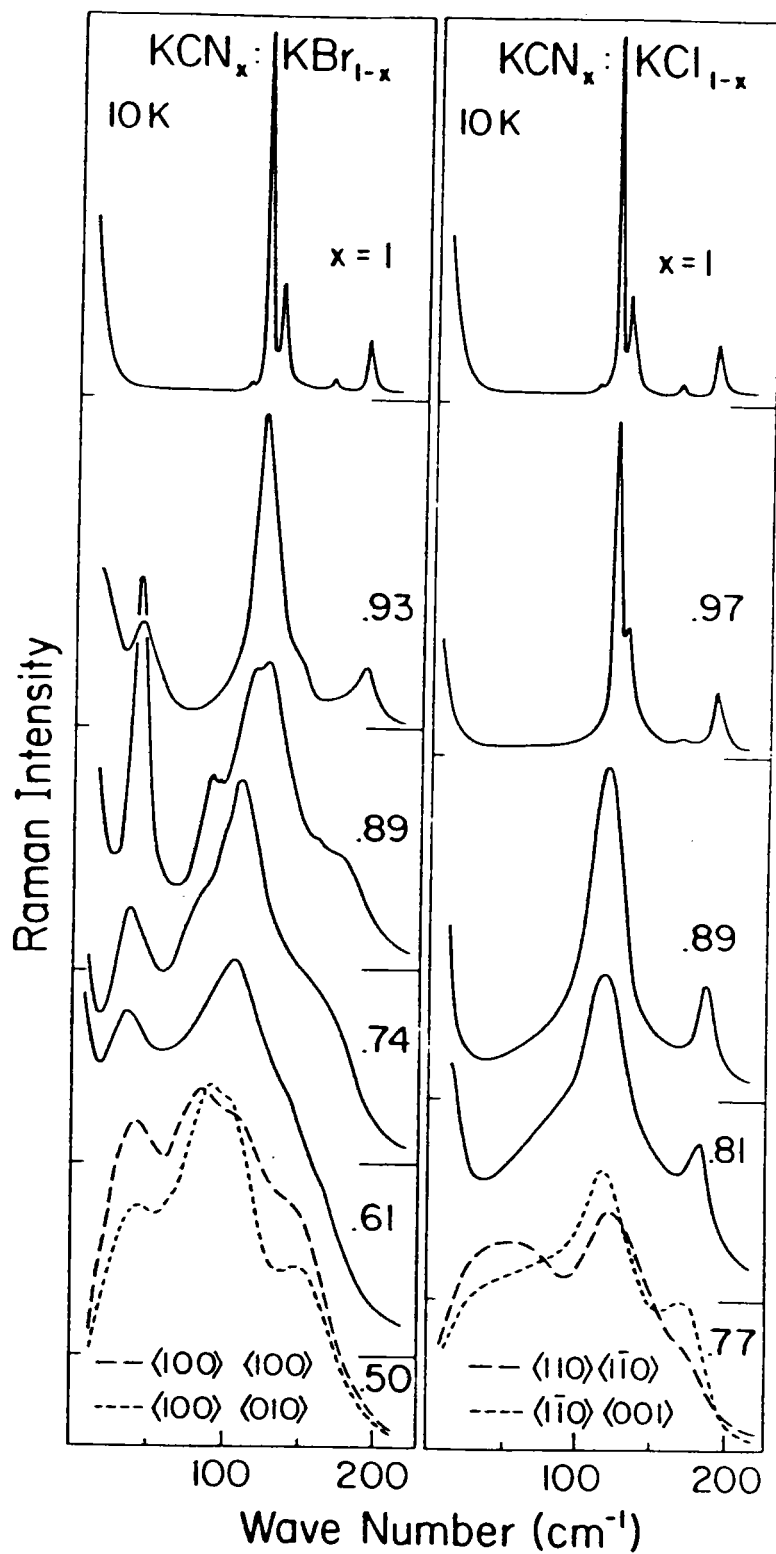


Figure 1.7 : Spectres Raman basse fréquence mesurés à 10 K pour les systèmes $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$ et $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ (Durand 1977).

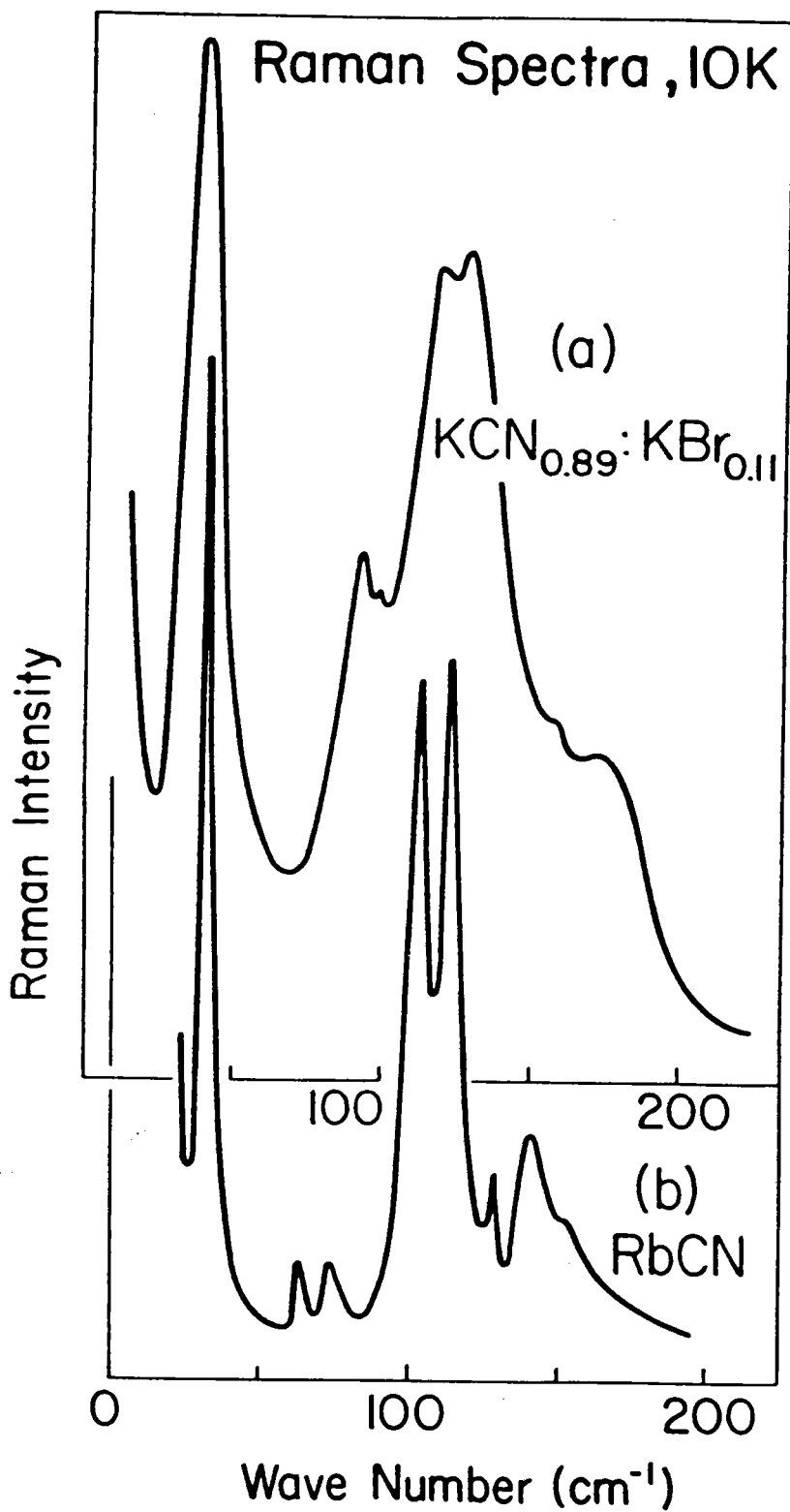


Figure 1.8 : Comparaison entre les spectres Raman basse fréquence (à 10 K) de RbCN et (KCN)_{0.89}(KBr)_{0.11} (Durand 1977).

On observe notamment dans ce système la persistance d'un mode aux environs de 45 cm^{-1} inexistant dans le cas de KCN-KCl dont l'origine n'est pas précisément connue. Le spectre du mélange $\text{KCN}_{0.89}\text{KBr}_{0.11}$ est toutefois très semblable comme le montre la figure 1.8 à celui de RbCN qui lui, on le sait depuis, transite dans la phase antiferroélastique monoclinique. Cette similitude a conduit Durand à penser que la structure cristallographique de la phase ferroélastique du système KCN-KBr à basse température est la même que celle observée dans RbCN, restait à le prouver.

L'application de contraintes est dans certains cas suffisante pour aligner les domaines ferroélastiques (Scavardo do Carmo 1978, Lüty 1981).

D. Durand et al.(1980) a montré que par contrainte uniaxiale, il était possible de choisir deux orientations préférentielles de domaine dans le cas où le matériau présentait une structure orthorhombique (KCN par exemple) et a ainsi levé toute ambiguïté sur l'interprétation des spectres Raman de la phase orthorhombique. Mais d'autre part par contrainte uniaxiale avec cycle de température, D. Durand (1984) a pu montrer qu'il était possible de transformer le spectre raman caractéristique de la phase monoclinique (type RbCN) en un spectre caractéristique de la phase orthorhombique (type KCN) , ceci dans le système KCN-KBr (figure 1.9). En effet, un cycle de température associé à une contrainte uniaxiale entraîne la diminution puis la disparition du pic à 45 cm^{-1} caractéristique de la phase monoclinique (RbCN). Le spectre résultant ressemble à celui de la phase orthorhombique observée dans KCN aux températures intermédiaires.

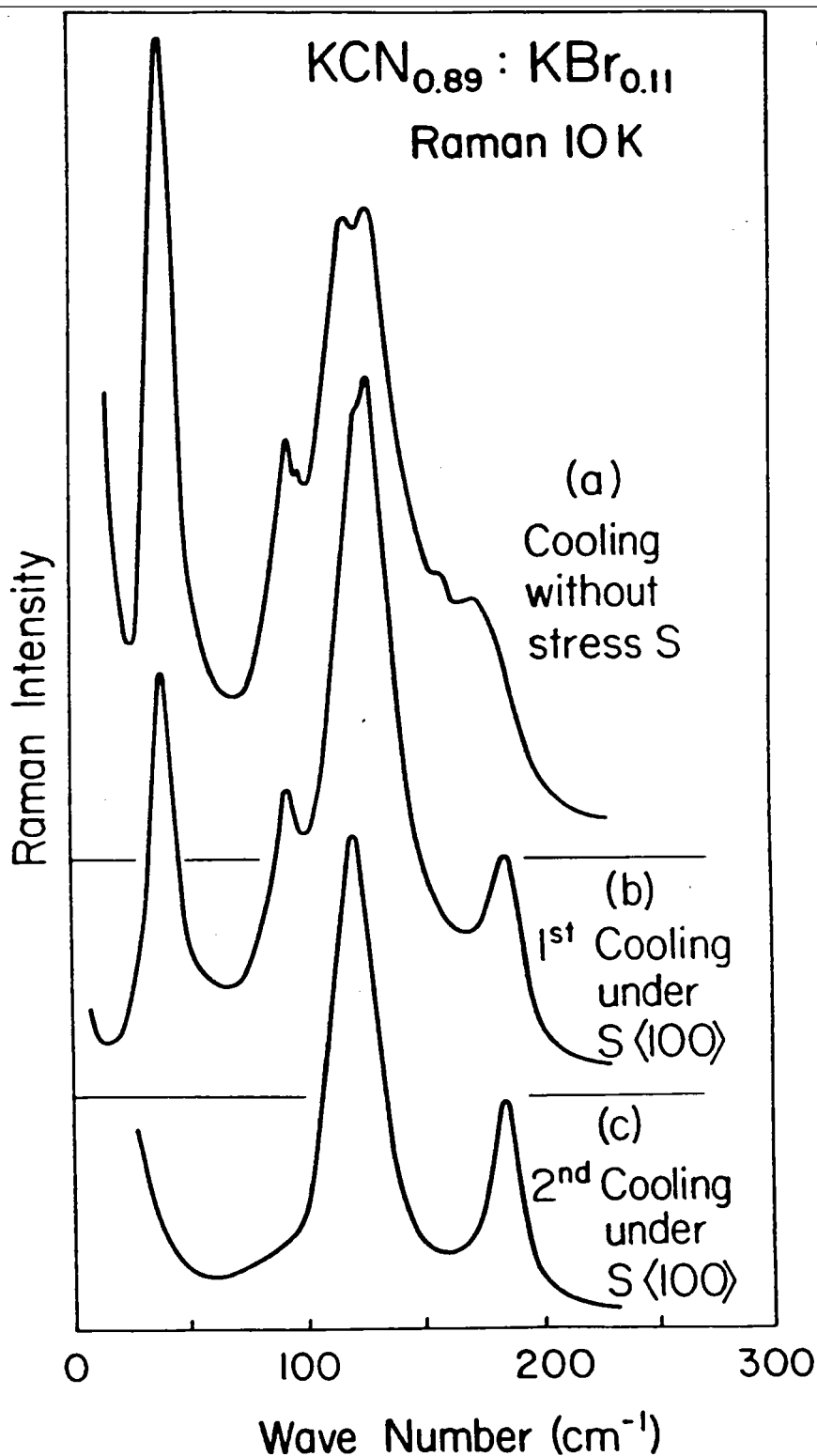


Figure 1.9 : Spectres Raman basse fréquence mesurés à 10 K de $(\text{KCN})_{0.89}(\text{KBr})_{0.11}$ après descente en température (a), sous contrainte suivant $\langle 100 \rangle$ (b), et une seconde descente en température sous contrainte suivant $\langle 100 \rangle$ (c) (Durand 1984)

Ceci tend à montrer que la phase supposée monoclinique dans le système KCN KBr est une phase instable et intermédiaire entre la phase totalement désordonnée qu'est le cubique et la phase de haute symétrie et ferroélastiquement ordonnée qu'est la phase orthorhombique.

Dans la suite de cet exposé, nous nous intéresserons plus particulièrement aux fortes concentrations et aux effets collectifs. La manifestation la plus simple de l'instauration d'un ordre à longue distance est la formation de domaine et la diffusion de lumière qui en résulte. Ortiz-Lopez (1977, 1988) utilise le passage de transparence à opacité du cristal lors de la transition (figure 1.10) pour étudier l'apparition des différentes phases dans les cyanures alcalins purs et mixtes. Deux remarques peuvent être faites sur cette figure.

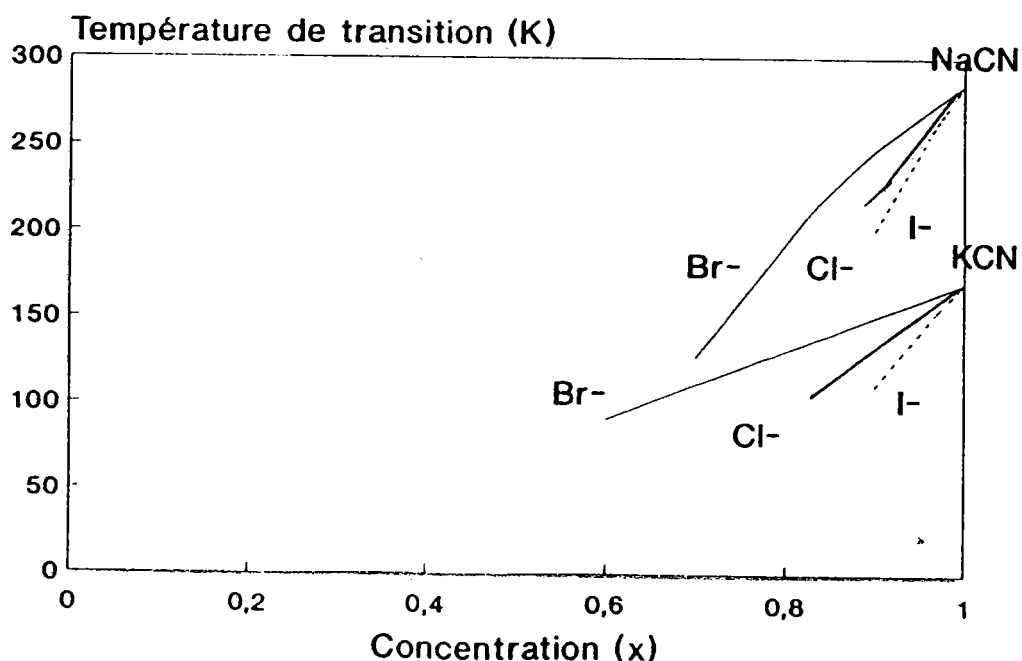


Figure 1.10 : Température d'apparition de la première phase ordonnée à partir de la chute de transmission optique pour différents systèmes mixtes en fonction de la concentration (d'après Lütty (1981)).

a) La température de transition diminue avec la concentration en ion CN^- de façon quasirégulière mais pour une concentration donnée, plus la différence de taille entre l'ion de substitution et l'ion CN est grande plus la température de transition est basse.

b) Ortiz Lopez confirme également l'existence d'une concentration critique x_c en dessous de laquelle aucune biréfringence n'est observée et où la phase cubique persiste. Donc en dessous de x_c , il n'existe plus d'instauration d'ordre à longue distance.

A ce stade des études, il manquait une détermination précise de la structure des phases observées dans les cristaux mixtes, il nous a semblé important d'aborder ce problème. Nous ne possédions au début de ce travail qu'une seule étude structurale due à Rowe et al. (1983) sur le système mixte $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$. Cette étude montre comme l'avait pressenti Durand par diffusion Raman que la substitution d'ions Br^- aux ions CN^- donne naissance à une phase monoclinique de même type que celle déterminée dans RbCN (Rowe 1984) et qui se substitue progressivement à la phase orthorhombique observée dans KCN pur. Une phase monoclinique avait été également observée dans KCN et décrite par Cimino et Parry (1961,1962) lorsque le matériau subit un cycle de température autour de la température de transition. Nous discuterons plus loin la présence de cette phase monoclinique dans KCN . Depuis et en parallèle à nos travaux, d'autres études structurales ont été entreprises essentiellement sur le système mixte $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ par le groupe de Loidl et Knorr et al. (1985, 1988) et par Bouillot et al (1987), Rowe et al.(1986). Nous donnerons les principales conclusions et interprétations de ces travaux au fur et à mesure de la présentation de nos résultats.

METHODES EXPERIMENTALES

II) PRESENTATION DES METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES ET DES STRUCTURES ATTENDUES

A) Méthodes expérimentales

1) Appareillage

Les différentes expériences aux rayons X ont été réalisées au laboratoire de chimie du Solide Minérale (U.A 158) de l'Université de Nancy 1 avec les conseils et l'aide de Michèle Lelaurrein. Ce laboratoire a mis au point un dispositif de diffraction des rayons X particulièrement adapté à l'étude des matériaux orientés très altérables à l'air (figure 1.11).

Un cryostat à circulation d'hélium est fixé au centre d'un diffractomètre qui comporte un détecteur à localisation linéaire d'excellente résolution spatiale ($75 \mu\text{m}$) sur une plage de 60° d'angle et relié à un analyseur multicanal. On utilise le rayonnement du molybdène ($K_{\alpha 1}(\text{MO}) = 0.70926 \text{ \AA}$) monochromaté par une lame de quartz dont la distance de focalisation est de 510 mm. La puissance utilisée est de 1 kw.

Ce cryostat de conception classique est composé de 2 fenêtres à 80° judicieusement placées pour permettre des études par réflexion ou par transmission en $+\theta$ ou $-\theta$ et aux grands angles. Elles sont recouvertes de mylar de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur (intérieur et extérieur) et d'aluminium (écran thermique). L'hélium liquide est aspiré au travers d'un siphon de transfert et arrive à la base du cryostat. Il est amené à la température désirée par une résistance couplée à une diode silicium permettant une régulation. Le flux d'hélium baigne ensuite l'échantillon puis remonte le long des parois du cryostat et refroidit un tube de garde en cuivre qui entoure la partie basse température.

~~La circulation d'hélium, contrôlée par un débitmètre à~~
flotteur, et la régulation de température sont assurées par une
pompe à débit variable.

Une cane porte échantillon permet d'adapter différents
types de porte échantillons. Elle peut être placée et retirée
lorsque le cryostat est en fonctionnement. La mesure de la
température s'effectue par l'intermédiaire d'un thermocouple or-
fer placé au contact de l'échantillon. L'écart de température
entre l'échantillon et le thermocouple est estimé au maximum à 0.3
degrés.

Nos mesures ont été faites sur quatre secteurs angulaires
couvrant la plage angulaire 5° à 20° . Le choix de ces secteurs
s'est fait en fonction de la position des raies du diamant qui
sert de référence pour la détermination de la position absolue des
pics de diffraction d'un échantillon.

Pour chaque expérience la résolution du détecteur est
calculée en mesurant le nombre de canaux séparant les raies (220)
et (311) du diamant (respectivement à 16.333° et 19.254° d'angle
 2θ).

Nous tiendrons compte dans nos mesures des modifications de
position des différentes raies du diamant avec la température au
cours de l'expérience.

Remarque : le détecteur n'étant pas courbe les raies du
bord du détecteur seront rejetées car sources d'erreurs.

Le temps d'acquisition d'un spectre varie de 800 à 1200
secondes.

Nous avons également fait quelques expériences de
diffraction des neutrons à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble.

Nous avons utilisé le diffractomètre à haut flux d'énergie

D1B avec l'aide de J.L Soubeyroux (contact Local). Cet appareil utilise un rayonnement de longueur d'onde égale à 2.524 Å, il est équipé d'un détecteur courbe recouvrant une plage angulaire de 84° en 2θ et constitué de 400 cellules. L'échantillon de 1 cm³ environ est conditionné dans un porte échantillon cylindrique en vanadium.

Le tout est placé dans un cryostat à circulation d'hélium.

2) Préparation des échantillons

Les échantillons que nous avons utilisés nous ont été fournis par le professeur F. Lüty de l'Université de l'Utah et ont été fabriqués au laboratoire de croissance cristalline de cette même Université.

Ils sont de deux types différents :

- des monocristaux (dénomination m) préparés selon la méthode de Chochralsky. La concentration nominale du mélange cyanure alcalin - halogénure alcalin indiquée par le laboratoire nécessite une vérification, en effet la concentration du mélange varie en fonction de la position de l'échantillon prélevé dans la boule de croissance, la concentration du mélange ne demeurant pas fixe dans le bain au cours du tirage de la boule.

- des polycristaux (dénomination p) obtenus à partir d'un mélange homogène des poudres des deux constituants du composé, après fusion de ce mélange et cristallisation lente par refroidissement jusqu'à température ambiante.

Les échantillons sont réduits en poudre dans un creuset d'agate en boîte à gants sous atmosphère purifiée d'azote. Cette poudre est alors mélangée à de la poudre de diamant d'environ 6μm. Le diamant présente deux avantages :

- sa structure est bien connue et son évolution avec la température également

- le diamant est un des meilleurs conducteurs thermiques qui soit, ce qui favorise l'homogénéisation de la température dans le tube de Lindeman.

Cette poudre est ensuite soumise à un recuit thermique destiné à éliminer les contraintes résiduelles introduites lors du broyage. Nous verrons par la suite l'importance de ce traitement thermique sur l'évolution des transitions de phase "élastique".

Nous conditionnons ensuite cette poudre dans des tubes de Lindemann de 1 mm qui sont ensuite coupés à la dimension de la bague porte échantillon puis scellés à la piscine .

3) Détermination de la concentration du mélange

La concentration x dans l'échantillon recuit peut être différente de la valeur nominale indiquée par le fournisseur selon la méthode de préparation. Nous avons déterminé la concentration x en ions CN^- des échantillons par la valeur de leur paramètre cubique à température ambiante. Nous parlerons de concentration nominale (x_n) déterminée dans le mélange initial avant fusion et de concentration déterminée (x_d) à partir du paramètre cubique de l'échantillon à température ambiante.

Nous considérerons pour calculer x_d que les différents mélanges répondent à la loi de Végard c'est à dire qu'un mélange homogène des deux constituants entraîne un variation linéaire du paramètre de maille du mélange. Toute proportion gardée, l'erreur sur la concentration sera donc l'erreur faite sur la détermination du paramètre cubique du mélange.

4) Déroulement des mesures aux rayons X

Le déroulement de nos expériences est le suivant :

1) Enregistrement sur papier de l'intensité et de la position des raies pour chaque plage de détection.

2) Calcul de la résolution angulaire entre 2 canaux du détecteur (Δ canal) par mesure du nombre de canaux séparant les raies (220) et (311) du diamant.

3) Pour chaque raie, mesure de la différence entre la raie à étudier et la raie de référence du diamant, puis, grâce au Δ canal déterminé précédemment, calcul de l'angle correspondant à la raie à analyser.

Remarque : La position de chaque raie est déterminée par un traitement du profil de la raie.

4) Grâce à la relation de Bragg calcul de la distance réticulaire correspondant à cette angle.

5) Le spectre ainsi déterminé en intensité relative et position angulaire est ensuite comparé pour indexation avec un spectre type fourni par le programme Lazy (Yvon 1977) pour une concentration x et une structure donnée.

6) le jeu de paramètre le plus adéquat est ensuite affiné par la méthode des moindres carrés utilisant le programme NLIN2. Si les résultats ne sont pas satisfaisants, c'est-à-dire lorsque le résidu est trop important nous reprenons le processus d'indexation.

Notons que, seules les positions des raies sont précisément prises en compte pour la détermination des structures. Leurs formes et leurs intensités sont seulement comparées aux calculs théoriques d'un spectre type de cette structure, le fait de ne

~~prendre en compte que partiellement les informations données par le spectre enregistré est un handicap important, ceci étant lié au fait que nos données ne sont enregistrées que sur papier.~~

Remarques concernant la technique des rayons X dans l'étude des cyanures alcalins.

Le principal inconvénient de l'utilisation des rayons X pour étudier la structure des cyanures de potassium provient du rapport des sections efficaces de l'ion CN^- à celle du cation qui étant de l'ordre de l'unité ne donne pas une sensibilité grande sur l'intensité relative diffractée pour les différents plans réticulaires :

$$\frac{F_{\text{CN}^-}}{F_{\text{K}^+}} = 0.65 \quad (\text{Fontaine 1978})$$

Dans le cas de section efficace neutronique ce rapport est de 4,33.

Ceci implique que l'influence de l'orientation de l'ion CN^- sur l'intensité des raies est nettement plus importante dans le cas des neutrons que dans celui des rayons X.

De plus, la faible différence de charge entre C et N et la faible distance qui les sépare, ne permet pas au rayons X de les différencier. Les rayons x ne sont donc sensibles qu'à la molécule CN^- et non à C et N ce qui hélas ne nous permet pas de distinguer les phases ferroélastique et antiferroélectrique qui sont toutes les deux de symétrie orthorhombique.

5) Avantages et inconvénients de la méthode utilisée

Cette méthode présente l'avantage d'être simple par sa mise

en oeuvre. Cette simplicité permet une grande souplesse d'utilisation et de mesure.

Le fait d'avoir par exemple un cryostat à circulation d'hélium et le thermocouple près de l'échantillon est un point important pour le contrôle et la mesure de température. Cela permet d'aborder la transition de façon très précise.

Le fait de placer l'échantillon dans un tube de Lindemann scellé est un atout pour cette expérience car nos produits sont altérables à l'air.

Les désavantages majeurs de cet appareillage sont :

- la faiblesse de la puissance du faisceau qui nous oblige à compter longtemps par enregistrement pour permettre une statistique convenable. Nous comptons en moyenne entre 800 et 1200 secondes par spectre ce qui limite leur nombre et oblige une présence permanente pour le réglage de la température.

- le deuxième désavantage est lié au fait qu'aucun enregistrement numérique des données n'est disponible sur disquette ne permettant pas ainsi une exploitation aisée des résultats.

- la source d'émission aux Molybdène présente le désavantage d'avoir un rayonnement de longueur d'onde $0,70926\text{\AA}$ très proche de la limite d'absorption du Brome ou du Rubidium c'est-à-dire que dans les systèmes contenant ces ions le rayonnement incident est absorbé en donnant lieu à de la fluorescence, qui réduit le rapport signal sur bruit de fond (Guinier 1964).

Par contre, cette petite longueur d'onde d'émission permet une visualisation d'un ensemble plus grand de raies sur une même plage angulaire donc une meilleure observation de l'apparition

~~d'une transition de phase. Ceci est gagné au détriment d'une moins bonne résolution spectrale.~~

A la suite de nos travaux, ces différentes observations citées plus haut ont été prises en compte par le laboratoire qui nous a accueilli et l'installation très récente d'une gaine internationale permettant l'emploi d'autres anticathodes, l'acquisition d'un système de stockage et de traitement de données, l'augmentation de la puissance de la source font que cette manipulation est dès à présent un outil beaucoup plus performant pour ce genre d'étude.

6) Indexation des raies de diffraction et calcul des paramètres de maille des différentes structures

Pour interpréter les spectres enregistrés, nous les comparons à des spectres des structures susceptibles d'être rencontrées dans les systèmes étudiés (cubique, monoclinique, orthorhombique, rhomboédrique ou triclinique). Ces spectres théoriques ont été déterminés par un programme connu sous le nom de Lazy-Pulverix (Yvon 1977). Ce programme détermine le spectre de diffraction théorique d'une structure lorsque l'on fixe son groupe d'espace, la nature des ions constituant le mélange (intervenant dans la détermination du facteur de structure), les paramètres de maille et les caractéristiques de la technique de mesure (longueur d'onde, technique employée ...). Ce programme donne alors la position des différentes raies ainsi que leur indexation, multiplicité et leur intensité relative par rapport à la raie la plus intense.

Pour la détermination des paramètres de maille, nous avons

choisi le programme de moindres carrés non linéaires connu sous le nom de NLIN2 (Marquart 1963). Ce programme recherche à partir de la fonction $d_{hkl} = f(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$ le meilleur jeu de paramètre a,b,c,α,β , par la méthode du pivot et donne la valeur des d_{hkl} calculés et la différence entre la valeur mesurée et calculée. Les spectres que nous avons mesurés présentent des intensités diffractées assez mal définies aux grands angles et il n'était pas satisfaisant d'utiliser les méthodes d'analyse consistant à donner plus de poids en terme de précision, aux raies de grands indices.

Nous considérons que nous avons le meilleur jeu de paramètre lorsque toutes les raies observées sont bien indexées et lorsque la différence entre les valeurs observées et prédites est la plus faible.

B) Etude théorique des différentes phases
observées dans ces systèmes

Dans cette partie, nous allons présenter les trois structures des phases connues avant le début de nos travaux et le passage de l'une à l'autre. Les phases rhomboédrique et triclinique seront discutées au cours de la description des résultats expérimentaux.

1) Phase haute température

Cette phase est de symétrie cubique faces centrées de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ou O_h^5 comprenant 4 unités formulaires par mailles :

Cation K^+ (0,0,0)

Anion CN^- (0.5,0.5,0.5)

Pour qu'il y ait intensité diffractée, il faut entre autre que le facteur de structure soit non nul.

Ce facteur $F(R)$ représentant l'amplitude diffusée par une seule maille est fonction du contenu atomique de la maille et indépendant de la forme et de la taille de l'échantillon.

$F(R)$ s'exprime de la façon suivante :

$$F(R) = \sum f_j \exp (2\pi i (x_j h + y_j k + z_j l))$$

Où f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j dans la direction θ et dépendant de la charge de l'élément. Il existe des valeurs de hkl pour lesquelles le facteur de structure est nul. Ce qui introduit la notion de règles de sélection, ce sont les conditions d'extinction qui dépendent de la symétrie de la maille.

Dans une maille cubique faces centrées, les translations du réseau sont :

$$(0,0,0) \quad (0,0.5,0.5) \quad (0.5,0,0.5) \quad (0.5,0,0.5)$$

Le facteur de structure devient donc égal à :

$$F(hkl) = f_0 (1 + \cos(\pi(h+k)) + \cos(\pi(h+l)) + \cos(\pi(k+l)))$$

Pour qu'il y est intensité diffractée, il faut donc que les plans diffractants soient de tel sorte que :

$$(h+k) = (h+l) = (k+l) = 2n \text{ avec } n \text{ entier}$$

$$\text{si } h, k \text{ et } l \text{ sont de même parité } |F(hkl)| = 4f_0$$

$$\text{si } h, k \text{ et } l \text{ de parité différente } |F(hkl)| = 0$$

Remarque : Pour des techniques de poudres ou de cristal tournant, plusieurs familles de plans participent simultanément à l'intensité d'une raie, comme par exemple dans une phase cubique le plan (110) est équivalent aux plans (101), (011) Le nombre de plans équivalents du point de vue de la distance réticulaire est appelé facteur de multiplicité ou multiplicité (m)

A titre d'exemple, le figure (1.12) présente un spectre expérimental de rayons X de KCN à température ambiante.

Sur la même figure est indiqué le résultat du calcul théorique en prenant comme paramètres de maille $a_c = 6.4766\text{\AA}$ avec pour chacune des raies son indexation, sa multiplicité et son intensité relative (*) donnée par la hauteur du trait marquant sa position.

Rappelons que la distance interréticulaire d'une famille de plans d'indice (hkl) dans une maille cubique est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{a_c}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Que l'on peut relier à l'angle θ de diffraction par

l'intermédiaire de la relation de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda$$

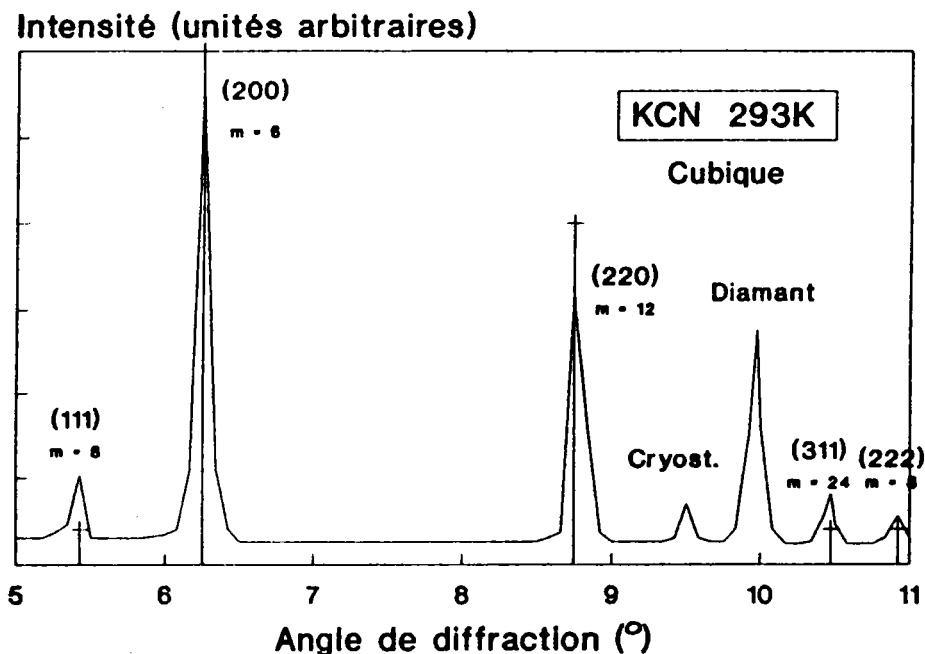


Figure 1.12 : Comparaison entre le spectre de diffraction des Rayons X observé et celui calculé théoriquement (*) par le programme Lazy (Yvon 1977) pour la phase cubique de KCN à température ambiante.

2) la phase orthorhombique

Cette phase est de symétrie $Immm$ ou D_{2H}^{25} avec 2 unités formulaires par maille (Rappelons que la phase antiferroélectrique de symétrie primitive groupe $Pmmn$ n'est pas différentiable de celle-ci en Rayons X)

Cette phase se caractérise par 3 paramètres différents (abc) et 3 angles égaux à 90° .

les positions primitives des ions sont :

K^+ (0,0,0)

$\text{CN}^-(1/2, 1/2, 0)$

Les translations primitives du réseau sont :

$(0,0,0), (1/2, 1/2, 1/2)$

Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F_{hkl} = f_0 (1 + \exp(i\pi(h+k+l)))$$

la règle de sélection de cette structure devient donc

$h+k+l = 2n$, avec n entier

La distance interréticulaire dans la maille orthorhombique s'écrit d'autre part :

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}$$

Nous avons représenté comme exemple le spectre pour KCN mesuré à 15K (figure 1.13). Sont également donnés dans cette figure les résultats théoriques du calcul (*) en utilisant les paramètres de maille suivant ($a = 4.18$, $b = 5.24$ et $c = 6.06$). On remarque la très bonne concordance des intensités relatives et des positions de raies entre le calcul théorique et les résultats expérimentaux.

L'orientation des CN^- selon $\langle 110 \rangle$ (figure 1.14) entraîne une distorsion de l'ordre de 10° dans KCN de l'angle du cube comme le montre la figure 1.14.

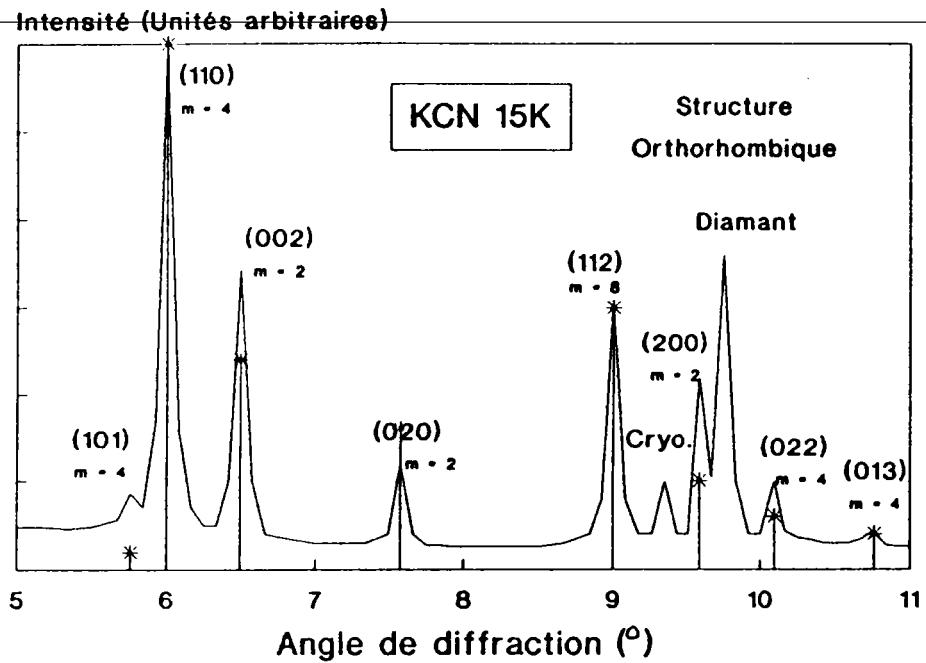


Figure 1.13: Comparaison entre le spectre de diffraction des Rayons X observé et celui calculé théoriquement (*) par le programme Lazy (Yvon 1977) pour la phase orthorhombique de KCN à 15 K.

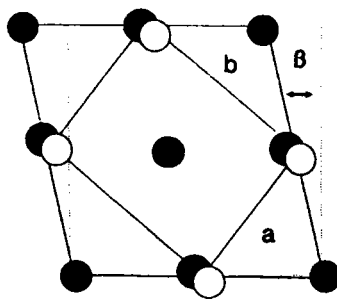


Figure 1.14: Déformation du plan (100) de la maille cubique lors de l'apparition de la phase orthorhombique ordonnée.

Comme le montre la figure 1.3, on peut décrire la maille orthorhombique à partir de la maille cubique, les paramètres de cette maille orthorhombique sont reliés à ceux de la maille cubique par les relations :

$$a_0 = a_c / \sqrt{2}$$

$$b_0 = a_c / \sqrt{2}$$

$$c_0 = a_c$$

Les distances interréticulaires $d(hkl)$ se calculent soit à partir d'une maille cubique (indices hkl), soit à partir d'une maille orthombique (indices $h'k'l'$) et on a alors:

$$d^2_{hkl} = \frac{1}{(h'^2/a_0^2 + k'^2/b_0^2 + l'^2/c_0^2)} = \frac{a_c^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

On a donc :

$$h^2 + k^2 + l^2 = 2h'^2 + 2k'^2 + l'^2$$

c'est-à-dire que la raie (220) cubique par exemple pour laquelle :

$$h^2 + k^2 + l^2 = 8$$

donne lieu à 3 raies orthorhombiques possibles (200), (020) et (112) lors d'une transition cubique-orthorhombique.

3) phase monoclinique

Cette phase observée dans KCN par Cimino et al.(1961) et Parry et al.(1962) et étudiée (dans KCN) par Rowe et al.(1984) est du groupe spatial C_C ou C^4_S avec deux unités formulaires par cellule unitaire dont les positions générales sont (x, y, z) et $(x, y, z + 1/2)$. La cellule de Bravais à base centrée induit aussi les positions suivantes dans la cellule monoclinique :

$$(x + 1/2, y+1/2, z) \text{ et } (x+1/2, y+1/2, z+1/2).$$

La symétrie C^4_S possède un miroir "glissant" de $c/2$ parallèle au plan ac . La figure 1.6 représente la structure monoclinique de RbCN (Rowe (1984)).

La maille monoclinique peut être décrite comme étant un prisme droit dont la base est un parallélogramme. Elle est définie par les paramètres $a=b=c$ et $\beta \neq \alpha = \gamma = 90^\circ$.

Son réseau réciproque est aussi monoclinique avec comme paramètres :

$$a^* = 1/(a \cdot \sin(\beta))$$

$$b^* = 1/b$$

$$c^* = 1/(c \cdot \sin(\beta))$$

L'angle entre les axes a^* et c^* est de $\pi - \beta$. On en déduit la distance réticulaire comme suit :

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{h^2/(a \sin(\beta))^2 + k^2/b^2 + l^2/(c \sin(\beta))^2}$$

Comme le montre la figure 1.4, on peut inscrire la maille monoclinique dans la maille cubique les paramètres monocliniques sont reliés à ceux du cubique par la relation :

$$a_m = a_c \sqrt{3}/2$$

$$b_m = a_c \sqrt{2}/2$$

$$c_m = a_c \sqrt{2}$$

Dans la maille cubique $a=b=c=a_c$, il faut pour passer des indices (hkl) cubiques aux indices (h'k'l') monocliniques répondre à l'équation suivante :

$$h^2 + k^2 + l^2 = h'^2 + 2k'^2 + 3/4l'^2 + h'l'$$

Donc en reprenant le même exemple que précédemment, lors de la transition cubique-monoclinique, la raie cubique (220) va se séparer en 4 raies monocliniques de telle façon que :

$$8 = h'^2 + 2k'^2 + 3/4l'^2 + h'l'$$

La multiplicité totale après séparation est conservée.

| d_{hkl} cubique | $d_{h'k'l'}$ monoclinique |
|-----------------------|--|
| (220) multiplicité 12 | (112) multiplicité 4 (020) multiplicité 2 (204) multiplicité 2 (312) multiplicité 4 |

L'observation de la séparation de la raie cubique (220) en 4 composantes est pour nous un témoin de la transition de phase cubique-monoclinique.

Lors de passage de la structure monoclinique (m) à la structure orthorhombique (o), les vecteurs de base de chacune des structures sont reliés par les équations suivantes :

$$\vec{a}_m = \vec{c}_o - \vec{b}_o$$

$$\vec{b}_m = \vec{a}_o$$

$$\vec{c}_m = 2\vec{b}_o$$

et la correspondance entre les raies (hkl) monocliniques et

~~(h'k'l')~~ orthorhombiques est donnée par l'équation suivante :

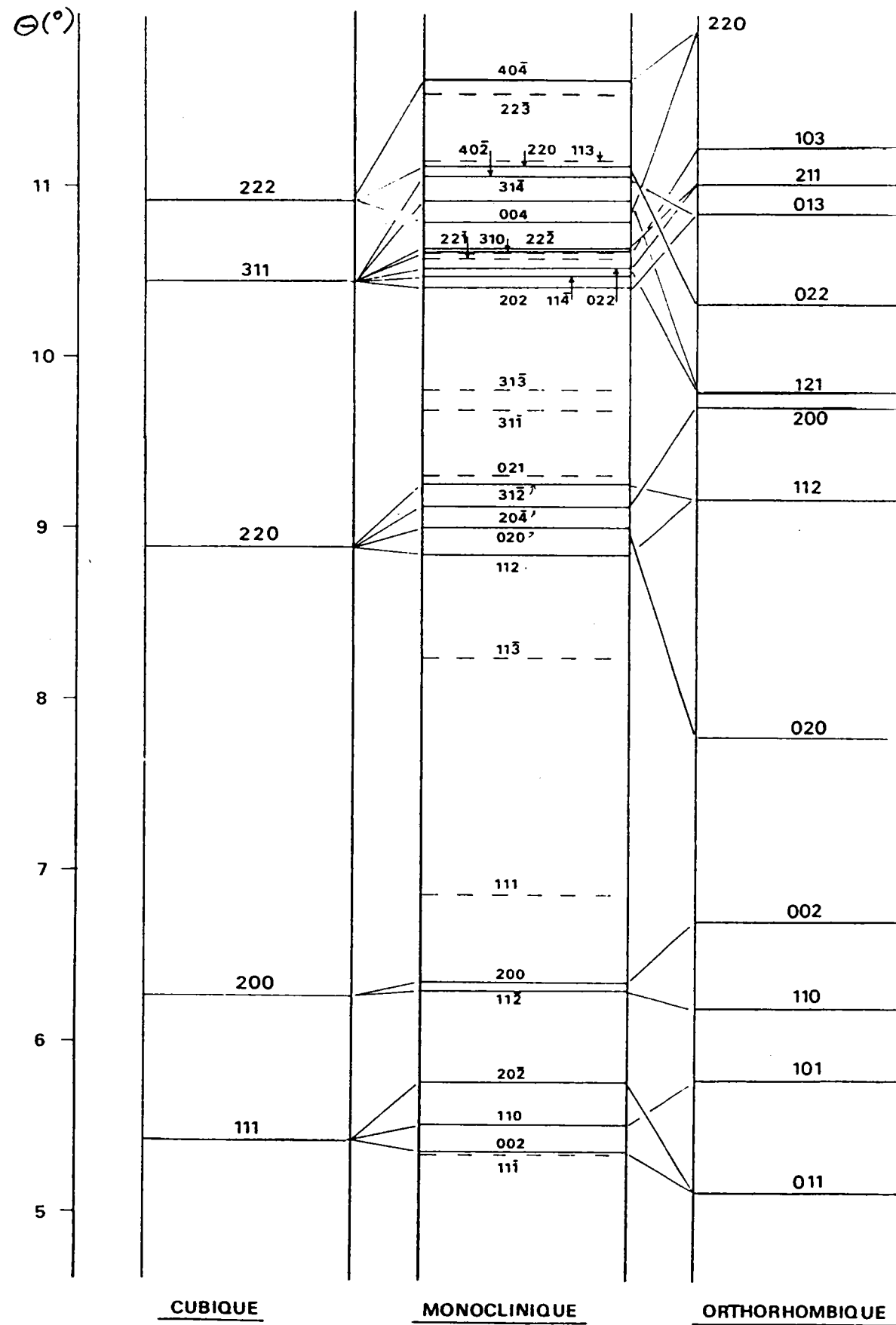
$$4h^2 + 3l^2 + 4hl + 8k^2 = 4 (2h'^2 + 2k'^2 + l'^2)$$

Ainsi, les raies (112), (020), (204) et (312) monocliniques par exemple déduites de la raie (220) cubique donnent lieu aux raies (020), (112) et (200) orthorhombiques.

Ce type de raisonnement permet d'analyser le passage cubique-monoclinique-orthorhombique. Les correspondances entre les raies de diffraction dans les trois structures sont représentées schématiquement dans la figure 1.15, qui a titre d'exemple donne les positions des intensités diffractées pour KCN en utilisant les paramètres cristallins publiés par Rowe et al. (1983) dans chacune des structures.

Figure 1.15: Passage d'une structure cubique (170 K) à une structure monoclinique (168 K) puis à la structure orthorhombique (165 K) observé par l'évolution de la position des raies de diffraction. (calcul présenté à partir des données numériques extraites de Rowe et al. (1983)). La levée de dégénérescence de multiplicité des raies apparaît par le dédoublement des raies du cubique et de l'orthorhombique. La structure à température intermédiaire de plus basse symétrie que les deux autres, exprime dans cette représentation que la phase haute température ne peut être qualifiée que de phase pseudocubique.

ANGLE DE DIFFRACTION



4) Déformation de la maille cubique

La déformation du cube lors de la transition cubique-orthorhombique ou cubique-monoclinique entraîne des contraintes de cisaillement définies par les angles ϵ , ϵ' et ϵ'' (figure 1.16) :

* Pour une structure orthorhombique $\epsilon' = \epsilon'' = 90^\circ$

* Pour une structure monoclinique $\epsilon' = \epsilon''$ mais différent de 90° .

Si la maille est définie par les paramètres a, b, c, α, β et comme présentée dans les figures 1.16.

On peut noter que :

$$\vec{AB} = \vec{AO} + \vec{OB} = b + 1/2 c$$

$$\vec{AC} = \vec{AO} + \vec{OD} + \vec{DC} = b + a + 1/2 c - b = a + 1/2 c$$

$$\vec{DC} = \vec{EA} = \vec{EO} + \vec{OA} = -\vec{AF} = -1/2 c + b$$

On peut à présent calculer les angles ϵ , ϵ' et ϵ'' de la manière suivante :

$$\cos(\epsilon') = \frac{\vec{AC} \cdot \vec{AB}}{\sqrt{|\vec{AC}|} \sqrt{|\vec{AB}|}} = \frac{abc \cos(\alpha) + 1/2 b c \cos(\Gamma) + 1/2 c a \cos(\beta) + 1/4 c^2}{\sqrt{(b^2 + 1/4 c^2 + b c \cos(\alpha)) (a^2 + 1/4 c^2 + a c \cos(\beta))}}$$

$$\cos(\epsilon'') = \frac{\vec{AC} \cdot \vec{AF}}{\sqrt{|\vec{AC}|} \sqrt{|\vec{AF}|}} = \frac{abc \cos(\alpha) + 1/2 b c \cos(\Gamma) - 1/2 c a \cos(\beta) - 1/4 c^2}{\sqrt{(a^2 + 1/4 c^2 + a c \cos(\beta)) (b^2 + 1/4 c^2 - b c \cos(\Gamma))}}$$

et

$$\cos(\epsilon) = \frac{\vec{AB} \cdot \vec{AF}}{\sqrt{|\vec{AC}| |\vec{AF}|}} = \frac{b^2 - 1/4c^2}{\sqrt{(b^4 + 1/16c^4)}}$$

On peut donc remarquer que ϵ est indépendant des angles (α, β et γ) et ne dépend que de b et $c/2$, c'est à dire de a_0 et b_0 les paramètres de la maille orthorhombique.

La contraction uniaxiale suivant $\langle 001 \rangle$ (type E_g) figures 1.3 et 1.4, se calcule en analysant la différence entre le paramètre cubique (a_c) avant la transition et le paramètre c_0 ou $a_m \sin(\beta)$ après la transition de la façon suivante :

$$E_g (\%) = \frac{a_c - c_0}{a_c} * 100$$

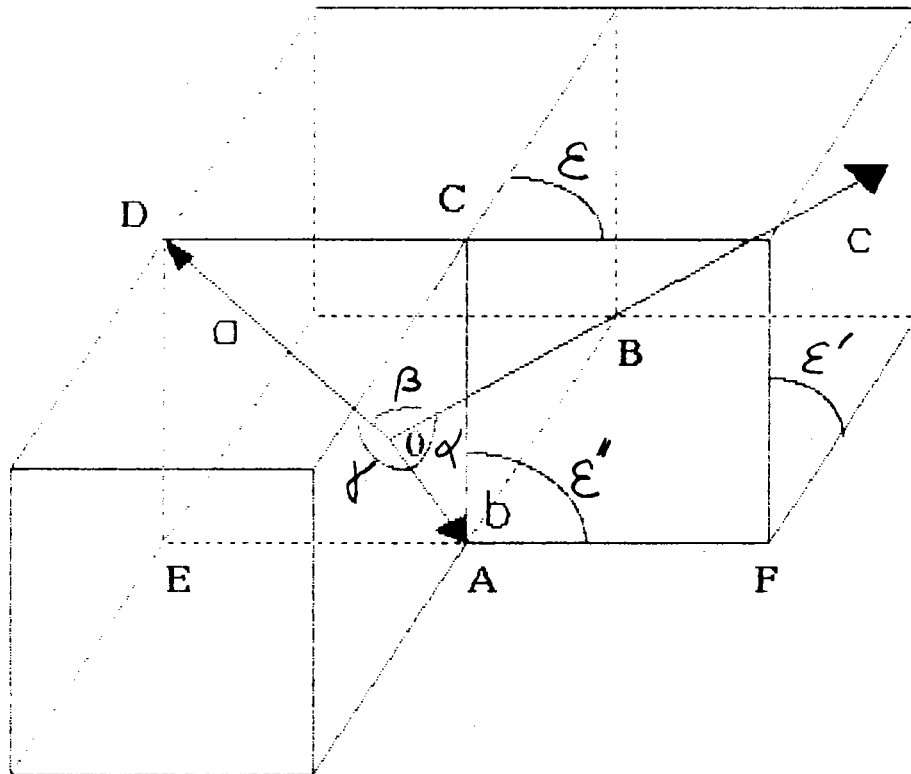


Figure 1.16 : Représentation des différents angles de cisaillement de type T_{2g} et des paramètres d'une maille triclinique a, b, c, α, β et γ représentés dans une structure cubique phases centrées originelle.

III) RESULTATS EXPERIMENTAUX

A) KCN pur

1) Evaluation des paramètres cristallins

Dans cette partie, nous allons décrire et analyser les transitions de phase dans KCN pur. Le cristal présente lors de la descente en température comme l'ont observé Parry et al.(1960), Cimino et al.(1961) et Bijvoet et al.(1940) une transition de phase sans effet précurseur (élargissement de raies) à $T_c = 169 \pm 0.5$ K et caractérisée par une séparation brutale des raies de la symétrie cubique faces centrées en raies que l'on peut indexer dans une structure orthorhombique. La figure 1.17 donne les positions des raies et leurs indexations en fonction de la température sur la plage angulaire 5 - 11 °. On remarque la brutale séparation à la transition de la raies (220) cubique en trois raies orthorhombiques (200), (112) et (020) indiquant une forte variation des paramètres à la transition.

L'évolution à la transition des paramètres cubiques pris dans une maille orthorhombique (figure 1.18) montre que la déformation uniaxiale de type E_g correspond à la transition à une contraction d'environ 3 % du paramètre c cubique. Le déformation T_{2g} traduisant une orientation des dipôles dans la direction $\langle 110 \rangle$ du cube ($\langle 010 \rangle$ dans la maille orthorhombique) implique une augmentation du paramètre orthorhombique b et une diminution du paramètre a .

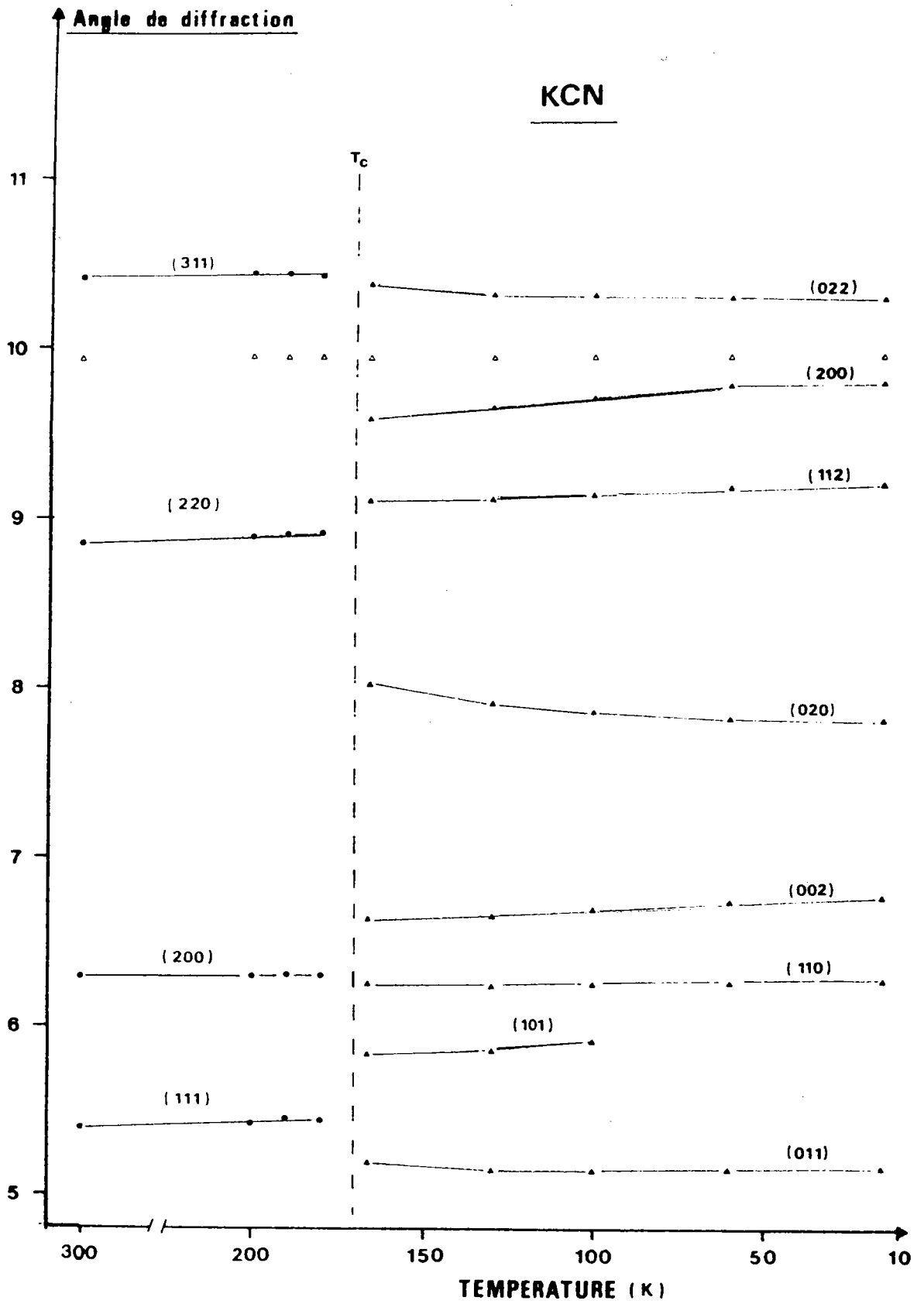


Figure 1.17: Evolution des raies (hkl) de diffraction de KCN en fonction de la température (. raies cubiques, ▲ raies orthorhombiques, △ position de la raie de référence du diamant)

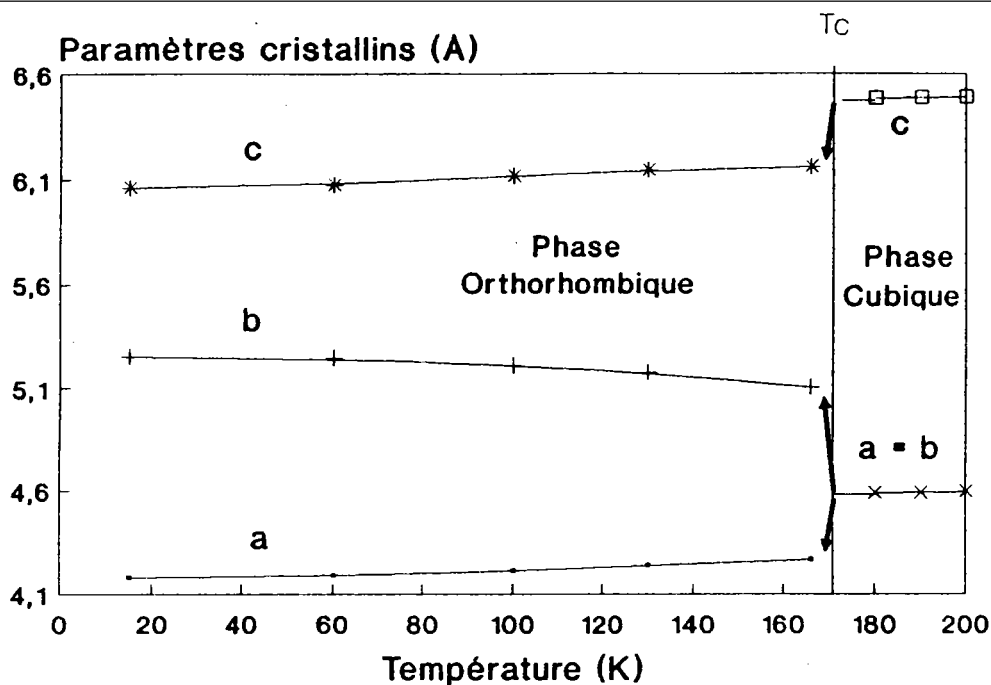


Figure 1.18: Evolution en température des paramètres cristallins de KCN pris dans une maille orthorhombique

L'angle $(\pi/2 - \epsilon)$ correspondant à la déformation de l'angle du cube (figure 1.14) est important à la transition (environ 10.2°) et augmente lorsque la température diminue (12.4° à 15K). Cette augmentation traduit le gel de plus en plus prononcé des dipôles dans la direction $\langle 110 \rangle$ avec une augmentation de b (\parallel à la déformation induite par le cisaillement T_{2g}) et une diminution de a et c (\perp à T_{2g}).

Le tableau 1.1 compare nos résultats à ceux de Fontaine (1978) obtenus en Rayons X et de Rowe (1983) par diffraction des neutrons, et montre un bon accord entre les différents auteurs.

Tableau 1.1 : Comparaison pour KCN entre nos résultats et ceux de Fontaine (1978) et Rowe (1983) à température ambiante et à basse température. Les valeurs entre parenthèses représentent l'erreur absolue sur les paramètres de maille.

| T (K) | Auteurs | Phase | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
|----------|------------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------------|
| 293 | Bourson | cub. | 6.522 (0.005) | | | |
| | Rowe Fontaine | | 6.523 6.520 | | | |
| 15 | Bourson | orth. | 4.182 (0.004) | 5.260 (0.009) | 6.069 (0.006) | 133.50 (0.49) |
| 6 | Rowe | orth. | 4.18 (0.01) | 5.24 (0.01) | 6.07 (0.01) | 132.95 (0.79) |
| 4.2 | Fontaine | orth. | 4.196 (0.006) | 5.258 (0.010) | 6.087 (0.006) | 134.3 (0.58) |

2) Influence du recuit

Dans un monocristal de KCN pur, le fait d'effectuer un cycle de température, donc de passer d'une texture multidomaine (phase orthorhombique) à une texture monodomaine (phase pseudocubique) lors de la remontée en température, fait apparaître des contraintes dans le cristal. On observe alors, lors d'un nouveau passage par la transition désordre-ordre, l'apparition d'une phase monoclinique (Cimino 1961). La transition de phase ordre-désordre observée après cycle thermique apparaît à une température plus basse ($T_c = 165$ K) et la phase monoclinique persiste sur une plage de 5 degrés, avant de se transformer en phase orthorhombique.

Le broyage en poudre des monocristaux va , par l'apport de contraintes résiduelles, provoquer un effet similaire à celui d'un cycle thermique autour de la transition. On observe en effet dans des poudres de KCN non recuites dès la première descente en température, l'apparition à la transition d'une phase monoclinique qui persiste pendant environ 5 degrés.

Il semble donc que les contraintes résiduelles introduites dans un cristal de KCN soit par cycle thermique, soit par broyage en poudre du cristal retardent l'instauration d'un ordre élastique et favorisent l'apparition à la transition d'une phase intermédiaire monoclinique. Cette nouvelle phase monoclinique donne lieu à une plus faible chute de transmission optique à la transition (Ortiz-lopez 1988).

Pour s'affranchir d'éventuelles perturbations dues au broyage en poudre de nos cristaux, nous avons choisi d'éliminer ces contraintes résiduelles par un recuit systématique des

échantillons. Le processus de recuit a été choisi de telle sorte qu'il élimine complètement l'apparition à la transition d'une phase monoclinique dans KCN pur en poudre.

La forme du traitement thermique que nous avons choisi parmi nos divers essais est schématisée dans la figure 1.19 :

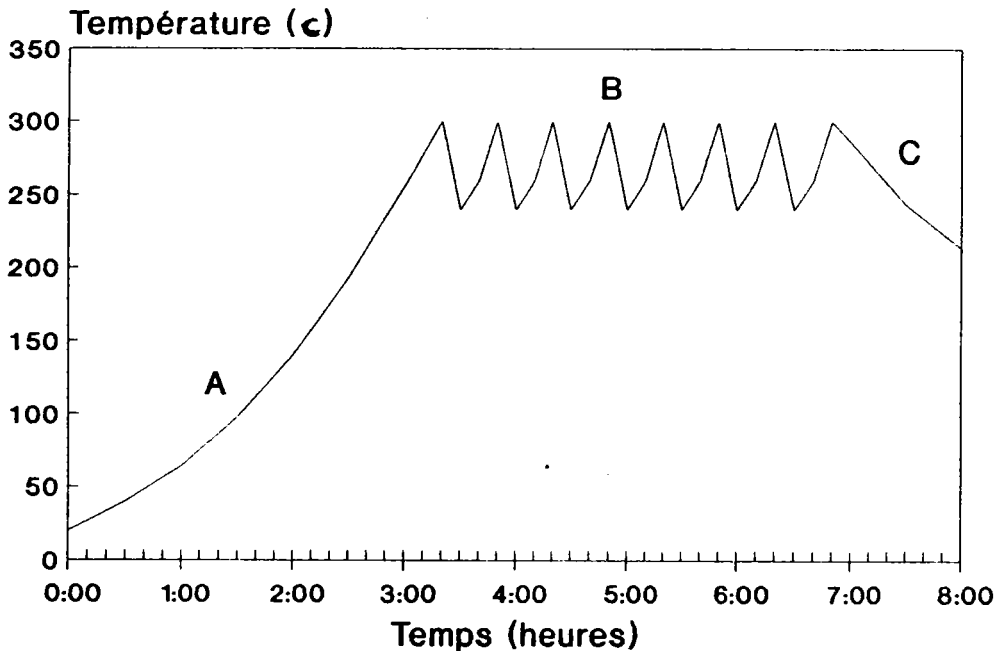


Figure 1.19: Forme du traitement thermique choisi pour réduire les contraintes résiduelles dues au broyage en poudre.

La montée en température est relativement lente, pour permettre une bonne relaxation des contraintes, jusqu'à une température de l'ordre de la moitié de la température de fusion ($T_f = 650 \text{ }^\circ\text{C}$) (partie A de la figure 1.19)

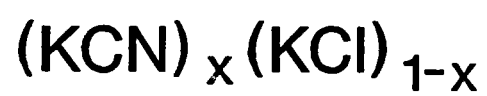
Elle est suivie de va-et-vient sur une plage de température de 60°C , avec montée rapide et descente lente (partie B)

Le recuit thermique se termine par une redescente très lente jusqu'à température ambiante en 4 heures environ (partie C).

Les deux premières portions (A et B) du recuit sont destinées à éviter les effets de frittage des poudres. Ce

~~phénomène est fonction à la fois de la température et du temps~~
d'où le choix d'une température de recuit relativement basse
(environ 330 °c) qui de plus ne risque pas d'altérer l'échantillon
et des cycles de température qui favorisent la relaxation des
contraintes tout en évitant les effets de frittage.

LE SYSTEME MIXTE



B) Le système mixte (KCN)_x(KCl)_{1-x}

Nous allons passer en revue les résultats obtenus par diffraction des rayons X et neutrons dans le système KCN:KCl. Nous les comparerons aux résultats publiés en parallèle à nos travaux.

Notre étude porte sur les échantillons suivants : $x_N = 0.98$ ($x_d = 0.967 \pm 0.010$), 0.95, 0.925, 0.90, 0.90 ($x_d = 0.879 \pm 0.010$), 0.85 ($x_d = 0.832 \pm 0.015$), 0.82, 0.81, 0.815 ($x_d = 0.785 \pm 0.010$) et 0.70.

Rappelons que les échantillons fournis sous forme de monocristaux présentent une concentration légèrement différente de la valeur indiquée par le fournisseur. Ceci explique les valeurs x_d entre parenthèses déterminées grâce à la valeur du paramètre cubique pour ces échantillons.

1) Diagramme de phase

Dans la figure 1.20, nous proposons un diagramme de phase partiel que l'on peut analyser en considérant trois domaines de concentrations:

1 - Dans le domaine des concentrations comprises entre $x = 1.0$ et 0.9 , la transition ordre désordre, lorsque la concentration en CN^- diminue, évolue d'une façon dite "classique", c'est à dire que:

* T_c diminue de façon régulière avec la concentration x .

*On voit apparaître, à la transition, une phase de type monoclinique (à l'exception de $x = 1$) qui se transforme ensuite en une phase orthorhombique. La plage de température où cette phase monoclinique est présente augmente lorsque la concentration en ion

CN^- diminue.

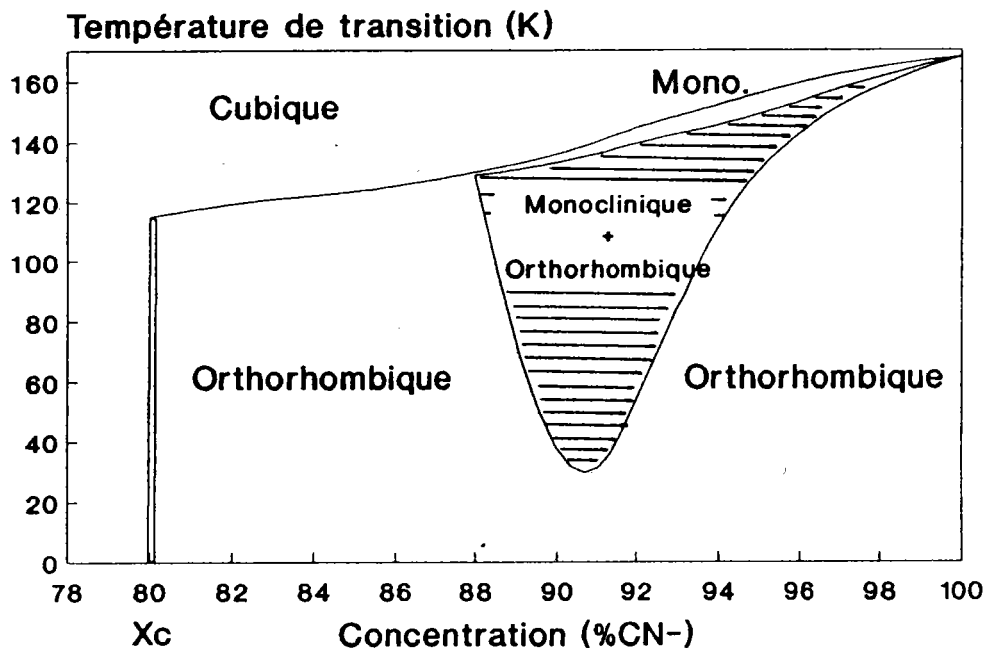


Figure 1.20: Diagramme de phase partiel du système $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$, la partie hachurée correspondant à l'observation d'un mélange de phase monoclinique- orthorhombique

*Il existe une plage de température (partie hachurée sur la figure) de coexistence simultanément des deux phases monoclinique et orthorhombique.

2 - Dans la plage de concentration de 0.9 à 0.8, on constate la disparition progressive de cette phase intermédiaire monoclinique. La transition cubique-orthorhombique se fait à nouveau directement pour $x < 0.88$. Mais on observe, pour ces échantillons, un effet précurseur à la transition sous la forme d'un élargissement de la raie (220) cubique qui correspond à la direction de la déformation de type T_{2g} .

3- Pour les concentrations inférieures à $x_c = 0.80$ aucun ordre à longue distance n'est observé. Bien que pour la

concentration $x_d=0.76 < x_c$, on observe encore un élargissement de la raie (220) lors de la descente en température. Cette concentration x_c dite "critique" représente la frontière entre l'état vitreux (Rowe (1979)), donc ordre à courte distance, et l'état d'ordre collectif avec apparition de domaines.

Remarque : on constate que comme pour le matériau KCN pur pour les concentrations comprises entre 0.88 et 0.80, la température de transition est légèrement plus basse pour les poudres non recuites (Civera garcia 1987) ou les monocristaux coupés au microtome (Ortiz Lopez 1988) que pour nos échantillons recuits. Ceci est à relier à l'influence du traitement thermique et à la réduction des contraintes résiduelles qui favorise l'apparition d'un ordre ferroélastique à une température plus élevée.

2) Evolution des paramètres cristallins

Pour des raisons de simplicité et pour éviter l'accumulation de chiffres, nous avons pris le parti de ne présenter que les graphes les plus significatifs de l'évolution des paramètres et des distances interréticulaires d_{hkl} en fonction à la fois de la concentration et de la température. Le suivi des raies (hkl) avec la température comme le montre les quelques exemples présentés (figure 1.21, 1.22 et 1.23) permet de se rendre compte de l'évolution des raies cubiques haute température (signe o) en raies monocliniques (signe *) et orthorhombiques (signe ▲) aux différentes transitions. Le signe \circ représente la position de la raie du diamant dans le secteur angulaire de mesure, nous n'avons pas représenté dans ces figures la raie parasite due aux fenêtres de cryostat et se situant aux alentours de 9.2° en θ . Ceci explique pourquoi par exemple la raie (200) orthorhombique est parfois occultée. Ce phénomène a été pratiquement éliminé par la suite en plaçant judicieusement de part et d'autre du tube échantillon des caches de plomb.

Analysons à présent l'évolution des paramètres de maille dans ce système, et pour étayer notre propos, nous avons tracé sur le même graphe (figure 1.24) l'évolution avec la température des paramètres, pris dans une maille orthorhombique, des phases cubique et orthorhombique pour les deux échantillons $x = 0.95$ et 0.82 . On observe que la contraction du paramètre c (déformation de type E_g) est plus faible pour $x = 0.82$ que pour $x = 0.95$ pouvant indiquer un certain désordre orientationnel des quadripôles CN^- autour du le plan $[100]$.

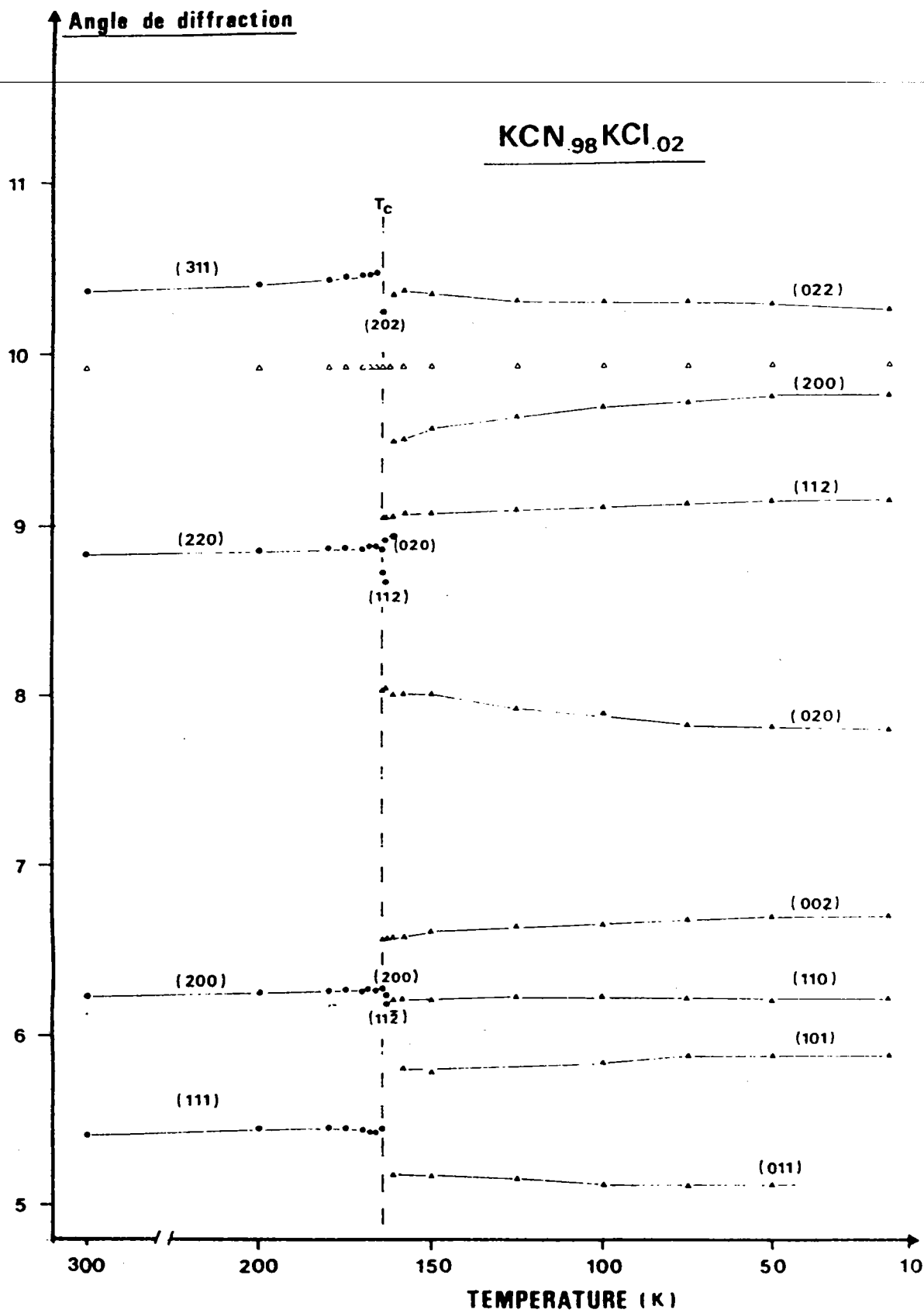


Figure 1.21: Evolution des raies (hkl) de diffraction de $(\text{KCN})_{0.98}(\text{KBr})_{0.02}$ en fonction de la température (. raies cubiques, * raies monocliniques, ▲ raies orthorhombiques et Δ position de la raie de référence du diamant.

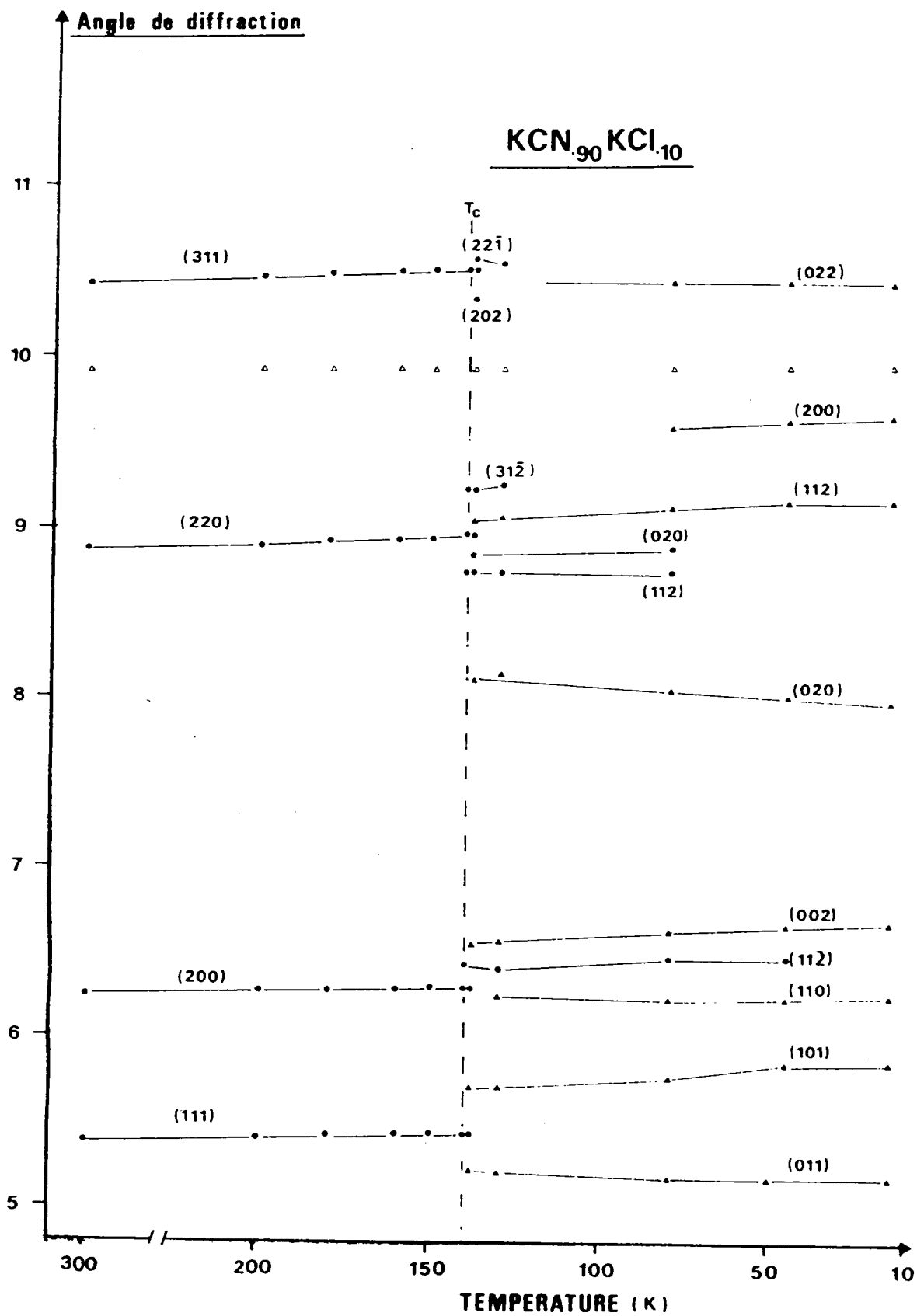


Figure 1.22: Evolution des raies (hkl) de diffraction de $(\text{KCN})_{0.90}(\text{KBr})_{0.10}$ en fonction de la température (• raies cubiques, * raies monocliniques, ▲ raies orthorhombiques et Δ position de la raie de référence du diamant).

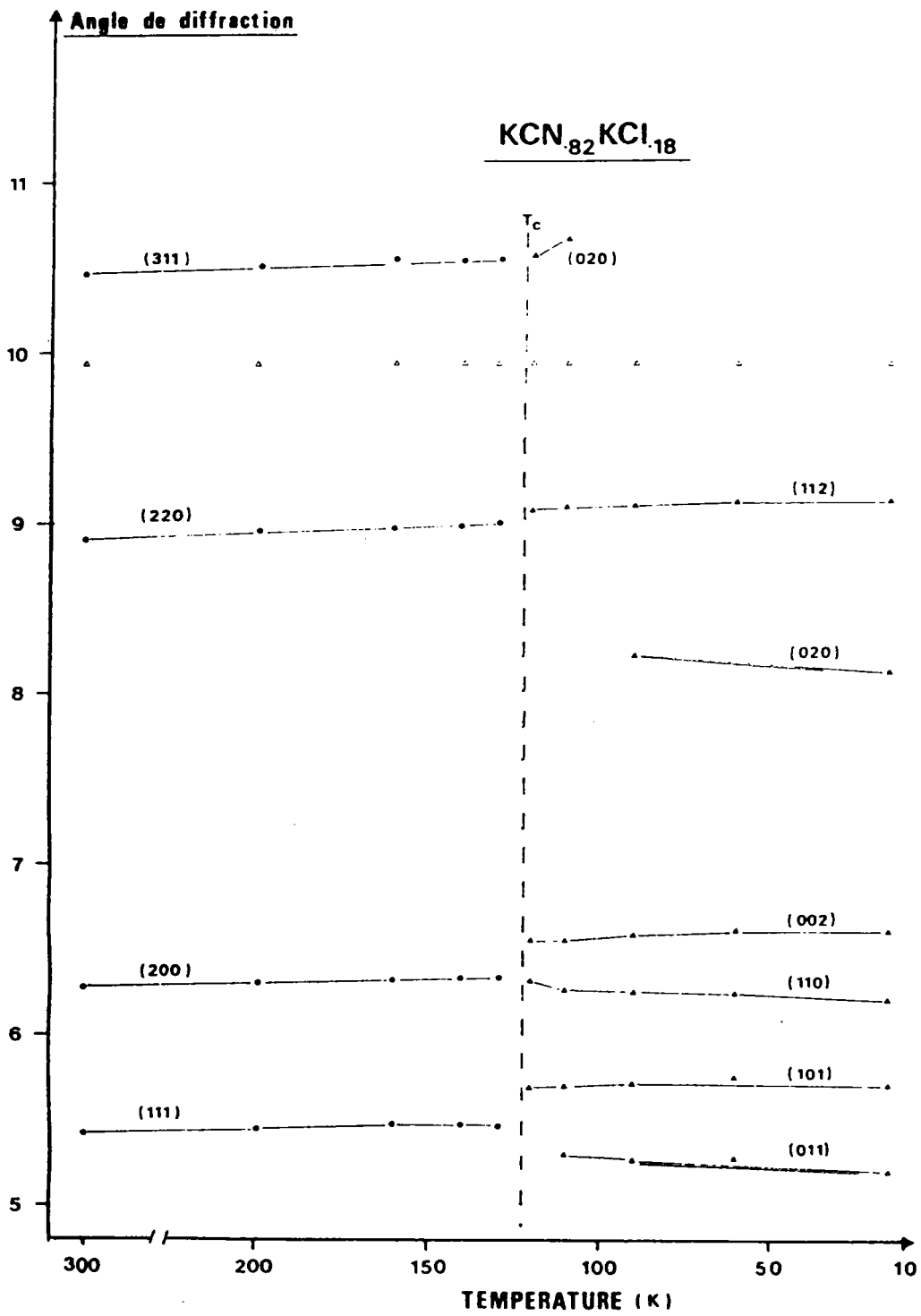


Figure 1.23: Evolution des raies (hkl) de diffraction de $(\text{KCN})_{0.82}(\text{KBr})_{0.18}$ en fonction de la température (. raies cubiques, * raies monocliniques, \blacktriangle raies orthorhombiques et \blacktriangle position de la raie de référence du diamant.

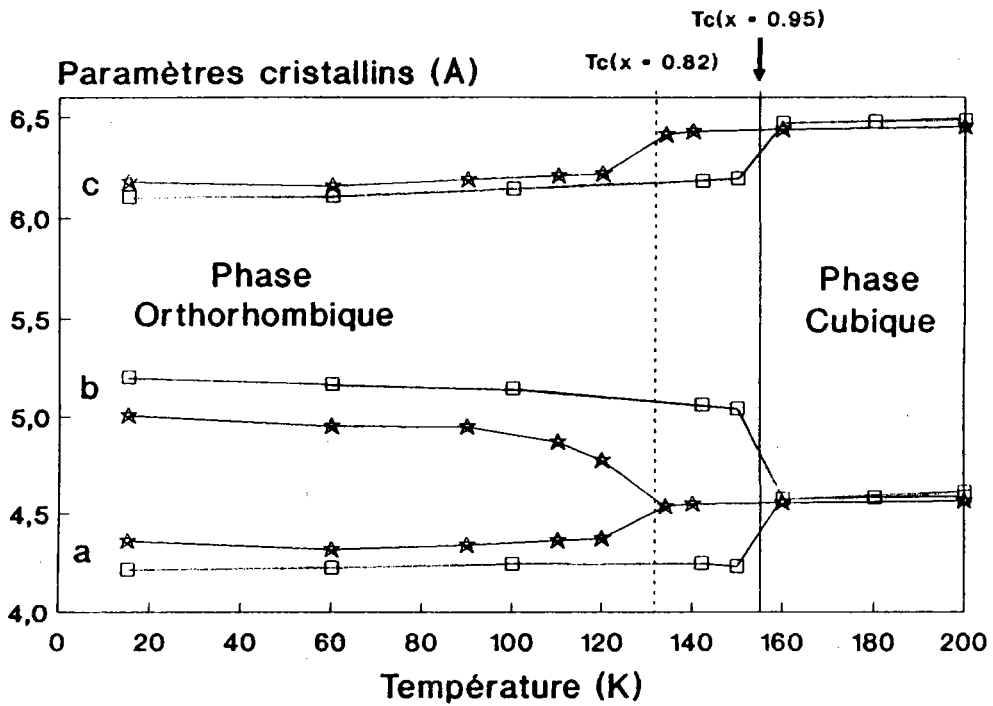


Figure 1.24: Evolution en température des paramètres cristallins pris dans une maille orthorhombique. Comparaison entre les concentrations $x = 0.95$ (□) et $x = 0.82$ (★) (proche de x_c) du système mixte $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$.

La différence entre les paramètres b et a révélatrice de l'orientation des quadripôles élastiques CN^- le long de la direction $\langle 110 \rangle$ cubique présente dans l'échantillon $x = 0.95$ une forte variation à la transition caractérisant :

- 1 - une transition du premier ordre
- 2 - une déformation T_{2g} importante de la maille cubique à la transition

Par contre pour la concentration $x = 0.82$, proche de x_c , la différenciation des paramètres orthorhombiques b-a se fait progressivement traduisant une transition plus continue et vraisemblablement du second d'ordre, ne s'accompagnant pas d'hystérésis. La faible différence entre b et a à la transition indique une faible distorsion du cube initial.

La figure 1.25 montre qu'à basse température l'évolution avec la concentration des paramètres cristallins à basse température est comparable à celle de ces paramètres avec la température pour une concentration donnée. On constate une diminution progressive avec la concentration de la différence $b-a$ des paramètres de la phase orthorhombique, cette différence $b-a$ chutant rapidement à l'approche de x_c .

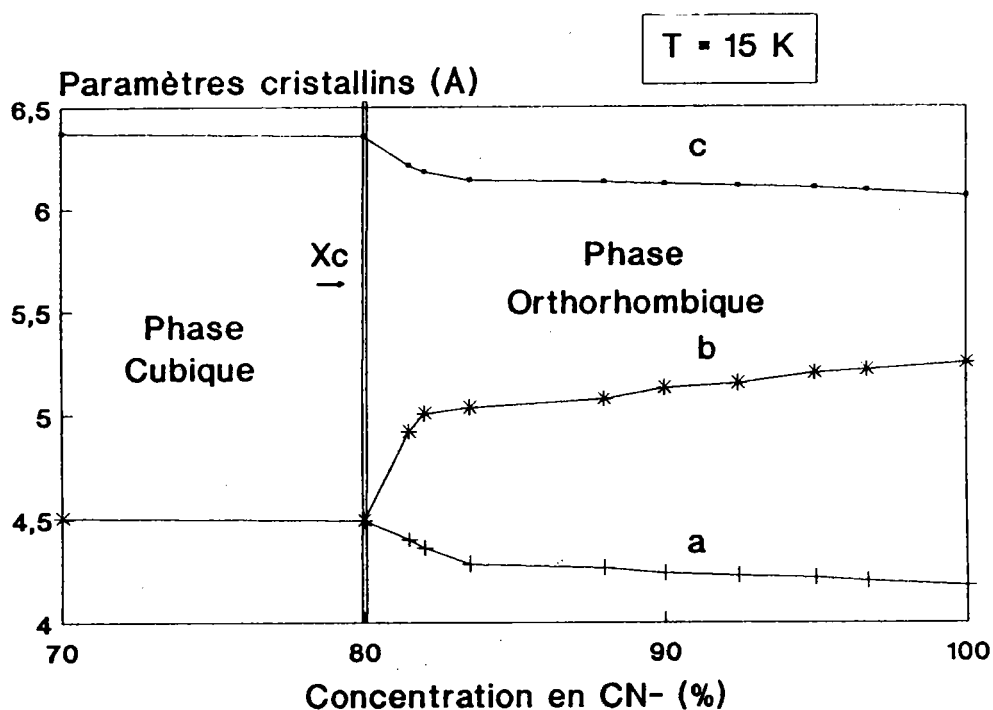


Figure 1.25 : Evolution avec la concentration des paramètres de la phase orthorhombique à 15 K pour le système mixte $(KCN)_x(KCl)_{1-x}$.

3) Déformation de la maille cubique

Les figures 1.26 et 1.27 donnent en fonction de la concentration l'évolution des déformations E_g et T_{2g} du cube observées à T_c pour la phase monoclinique et à 15K pour la phase orthorhombique. Les verticales délimitent la zone de concentration

où la première transition de la phase observée est monoclinique. Nous avons pris comme paramètre de référence le paramètre de la maille cubique juste avant la première transition pour chacune des concentrations.

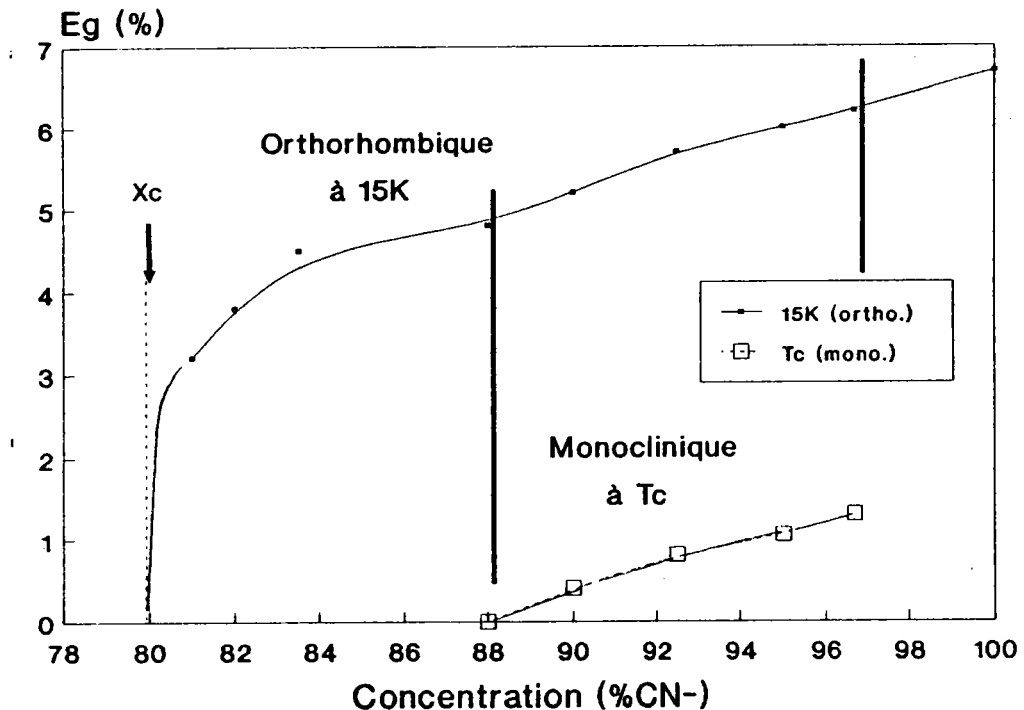


Figure 1.26: Evolution en fonction de la concentration de la contraction uniaxiale E_g à la température d'apparition de la phase monoclinique et à 15 K pour la phase orthorhombique.

On note (figure 1.26) que la déformation de type E_g lors de l'apparition de la phase monoclinique est inférieure à 2% et tend vers 0 pour la concentration de disparition de cette phase dans le diagramme de phase.

La déformation E_g , donnant lieu à la phase orthorhombique, est importante pour KCN pur (5% à T_c et 6,7% à 15K), elle diminue graduellement avec la concentration pour chuter brutalement juste avant la concentration critique $x_c = 0.80$ où la formation de domaines disparaît. De plus, cette déformation E_g augmente, quelque soit la concentration, d'environ 1,5% lorsque la

température diminue.

Pour la phase monoclinique, la contrainte de cisaillement de type T_{2g} pour la phase monoclinique (figure 1.3) est caractérisée par les angles ϵ' et ϵ'' . La figure 1.27 montre que, ϵ'' à T_c est pratiquement constant avec la concentration, tandis que ϵ' tend vers 90° pour la concentration à laquelle la phase monoclinique disparaît.

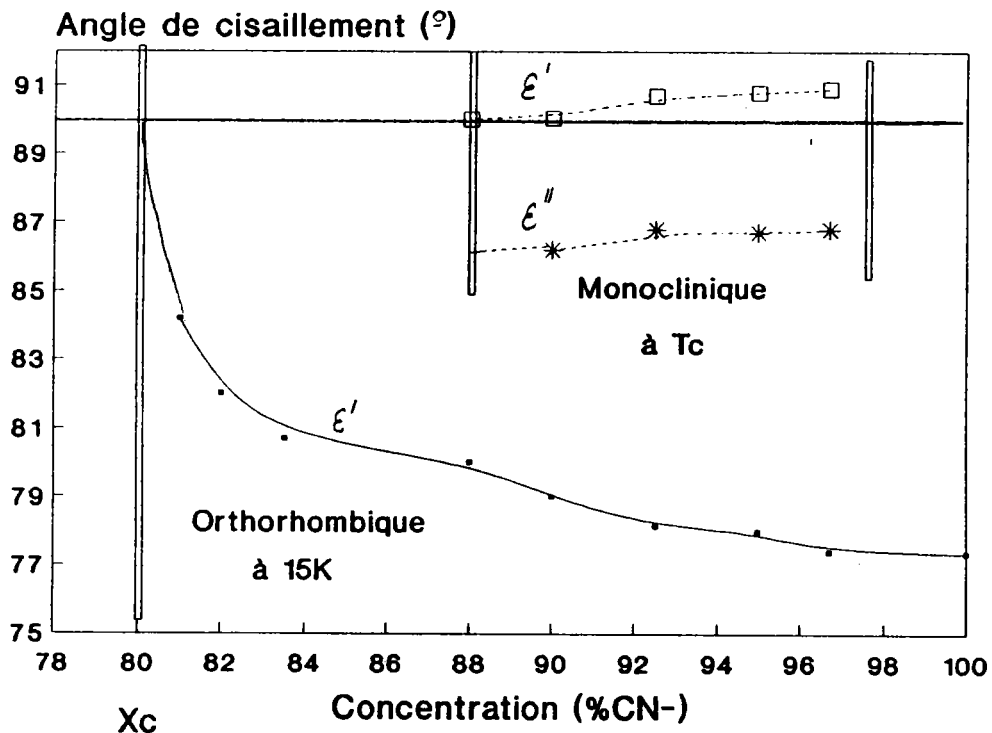


Figure 1.27: Evolution en fonction de la concentration des angles de cisaillement à T_c pour la phase monoclinique et à 15 K pour la phase orthorhombique.

Pour la phase orthorhombique, la déformation T_{2g} caractérisée par l'angle ϵ évolue graduellement avec la concentration pour tendre rapidement vers zéro ($\epsilon=90^\circ$) près de la concentration critique x_c .

4) Comparaison avec la littérature

Pour ce système, il n'existe que trois études comparables à la nôtre, ce sont celles de Civera Garcia et al.(1987) par diffraction des R.X et de Rowe et al.(1986) et Bouillot (1988) par diffraction des neutrons. Elles ne portent que sur les concentrations $x = 0.90$ et 0.80 . Notons, et cela est très important, que les poudres objets de ces études n'ont jamais subi de traitement thermique préalable. Citons également les études par diffusion de la lumière d'Ortiz-Lopez et al.(1988) dans ce mélange, qui pour expliquer ses résultats utilise nos travaux (Bourson 1987). Dans cette étude, on note que la phase orthorhombique se caractérise par une forte chute de transmission qui s'accompagne d'un hystérésis et que la phase monoclinique présente une chute de transmission moindre et ne s'accompagne pas d'hystérésis.

Civera Garcia et al.(1987) observe pour un échantillon de concentration $x = 0.9$ une première transition cubique - monoclinique. Il interprète toutefois la suite de l'évolution des spectres non pas par un mélange mono-ortho mais triclinique-orthorhombique. Cette interprétation a également été reprise dans des études récentes de diffraction des neutrons par Rowe et al. (1986) puis par Bouillot et al. (1988). Dans les travaux de Bouillot, la structure triclinique est très proche de la structure monoclinique et n'en diffère que par les angles α et respectivement 89.8° et 90.6° au lieu de 90° . Cette phase fera l'objet d'une étude plus détaillée par la suite.

Civera Garcia pour un échantillon de $x = 0.8$ trouve encore une transition de phase cubique - orthorhombique avec persistance

de la phase cubique jusqu'à basse température.

Cette concentration est à l'extrême limite de la concentration critique en dessous de laquelle il y a disparition de la formation de domaines.

5) Cas de l'échantillon de concentration $x= 0.90$

L'interprétation des transitions de phase dans cet échantillon est différente comme nous venons de le voir selon les auteurs.

La précision de la technique de diffraction des R.X, que nous avons utilisée, ne nous permet pas de reconnaître la phase triclinique proposée par les autres auteurs. Elle apparaît très peu différente de la phase monoclinique que nous proposons.

Ce choix d'une phase triclinique plutôt que monoclinique pose une question :

Peut-on passer d'une structure monoclinique à une structure triclinique de plus basse symétrie en descendant en température ?

Bouillot interprète l'apparition de la phase triclinique par une transformation incomplète, vers la structure orthorhombique, de la phase monoclinique intermédiaire. Cette transition serait de type Martensitique.

L'introduction d'une structure triclinique plutôt que monoclinique a été essentiellement motivée par le souci de rendre du spectre de diffraction. Or on peut se poser la question de l'influence des contraintes résiduelles sur un élargissement inhomogène des raies diffractées.

Nous avons donc entrepris de renouveler, avec Bouillot et Soubeyroux, une expérience de diffraction des neutrons sur cette

composition particulière $(\text{KCN})_{0.90}(\text{KCl})_{0.10}$.

La figure 1.28 présente l'évolution du spectre de diffraction des neutrons entre 140 et 10K sur une plage angulaire de 35 à 80° (2θ). Lors de la descente en température, on observe successivement la transition de phase pseudocubique en une seule phase monoclinique à 137.6 K puis l'apparition de pics supplémentaires caractéristiques de la structure orthorhombique s'accompagnant d'un élargissement des pics monocliniques.

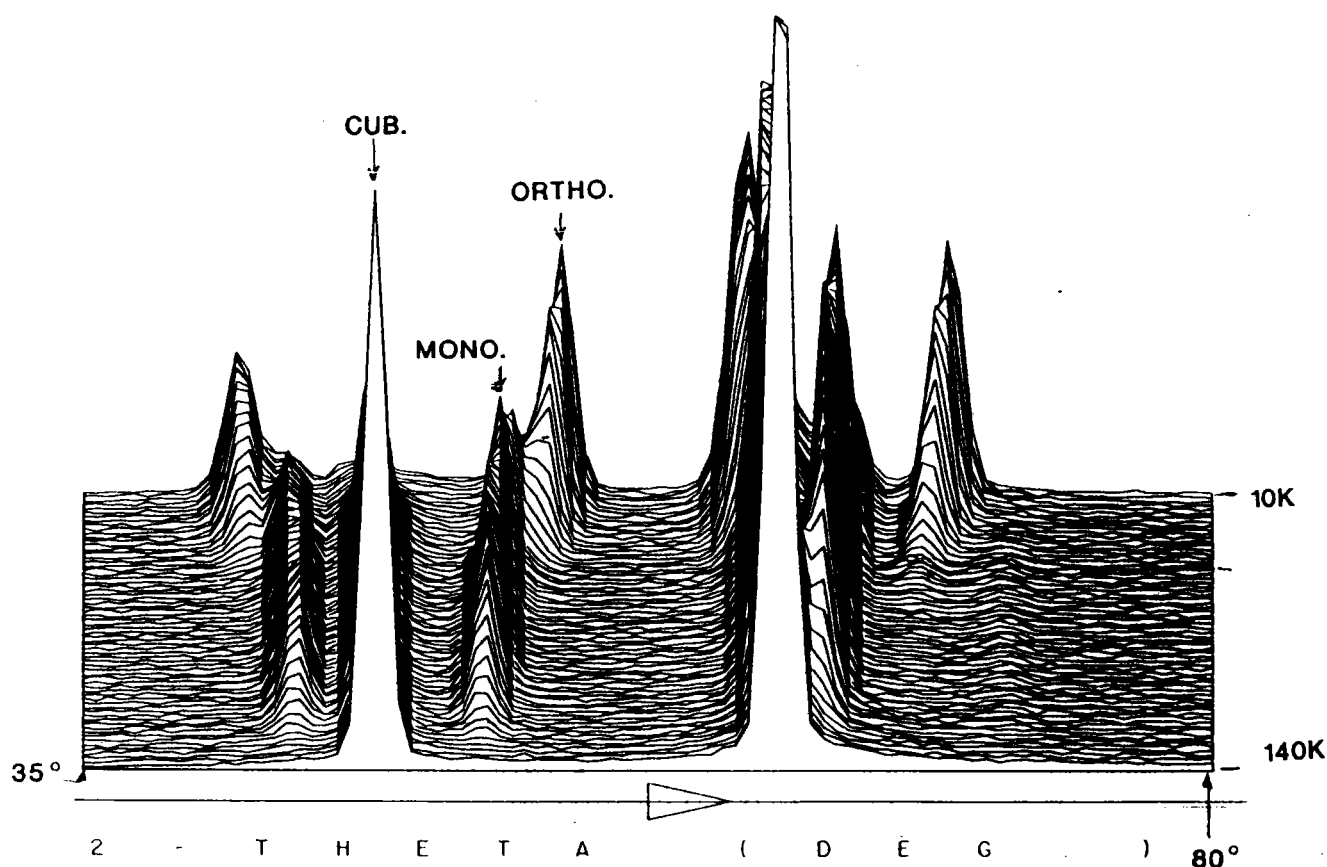


Figure 1.28: Représentation en trois dimensions des spectres de diffraction des neutrons sur une plage angulaire de 35 à 80° entre 140 et 10 K pour l'échantillon $(\text{KCN})_{0.90}(\text{KCl})_{0.10}$.

On peut interpréter cette phase monoclinique "perturbée" par une phase triclinique.

Notons également, que même la phase cubique est déjà mathématiquement difficile à interpréter du point de vue de la largeur anisotrope des raies observées à l'approche de T_c (référence aux travaux de Prince 1978 sur la phase pseudocubique). Les travaux de Bouillot, par exemple, rendent compte de l'élargissement anisotrope des raies cubiques sous forme d'un déplacement de l'ion K^+ et d'un coefficient Debye Waller relativement fort.

La proportion de cette phase triclinique dans le mélange triclinique-orthorhombique diminue avec la température (figure 1.29) pour n'être que d'environ 32% à 40 K.

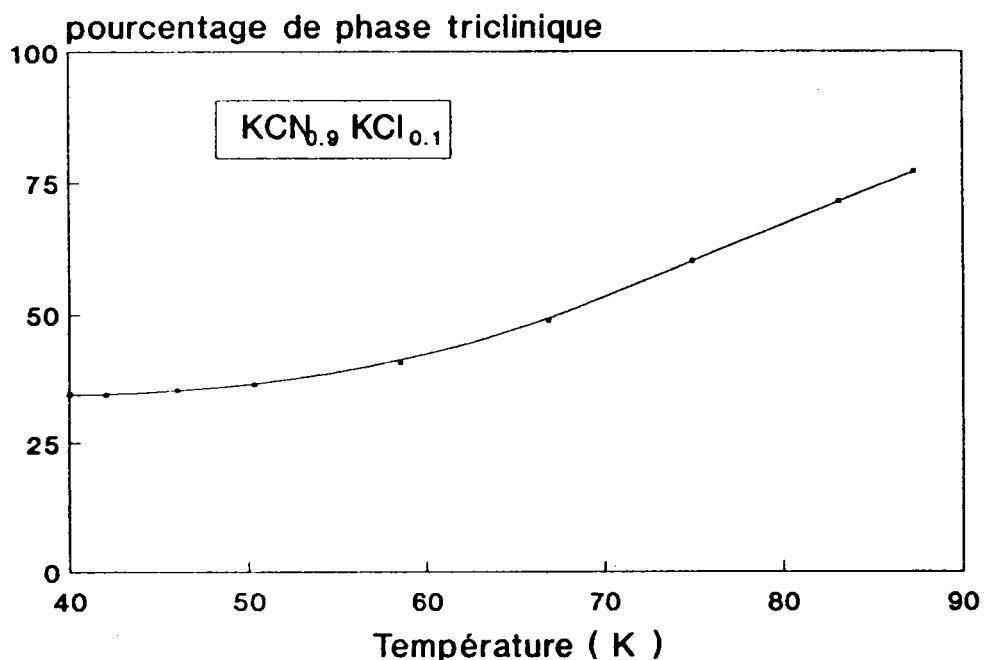


Figure 1.29 : Pourcentage de phase triclinique dans le mélange triclinique - orthorhombique dans l'échantillon $(KCN)_{0.90}(KCl)_{0.10}$ en fonction de la température.

Les angles α et γ de cette phase présentent comme le montre la figure 1.30 des évolutions différentes : α diminue faiblement avec la température (0.3° sur 50 degrés) tandis que γ augmente

(1.2° sur 50 degrés). L'angle β commun aux deux structures monoclinique et triclinique présente à la transition un très faible saut de l'ordre de 0.08° comme le montre la figure 1.31. Puis demeure pratiquement constant jusqu'à 40K (diminution de moins de 0.08° sur 50 degrés).

Le paramètre c suit une évolution continue entre la phase monoclinique et la phase triclinique basse température (figure 1.32). Par contre, le paramètre b (signe Δ dans la figure 1.33) présente à la température d'apparition du mélange triclinique-orthorhombique un changement de pente important. Tandis que l'évolution du paramètre a (signe $.$ dans la figure 1.33) est quasi continue entre la phase monoclinique et triclinique.

Néanmoins, ces différentes modifications qu'il nous faut introduire à partir de la phase monoclinique pour rendre compte des différents spectres restent très faibles.

On peut considérer cette nouvelle structure triclinique comme une structure monoclinique légèrement perturbée conduisant à un élargissement des raies de diffraction dans cette phase.

Rappelons que cet échantillon $(\text{KCN})_{0.90}(\text{KCl})_{0.10}$ se trouve à une concentration charnière entre deux comportements différents.

Tous les indicateurs (diagramme de phase, évolution de E_g et T_{2g}) semblent montrer un renversement de tendance dans l'ordre élastique des CN^- pour cette concentration. Les paramètres orthorhombiques à 15K ne semblent pas affectés par le passage par la concentration $x=0.90$ (figure 1.25).

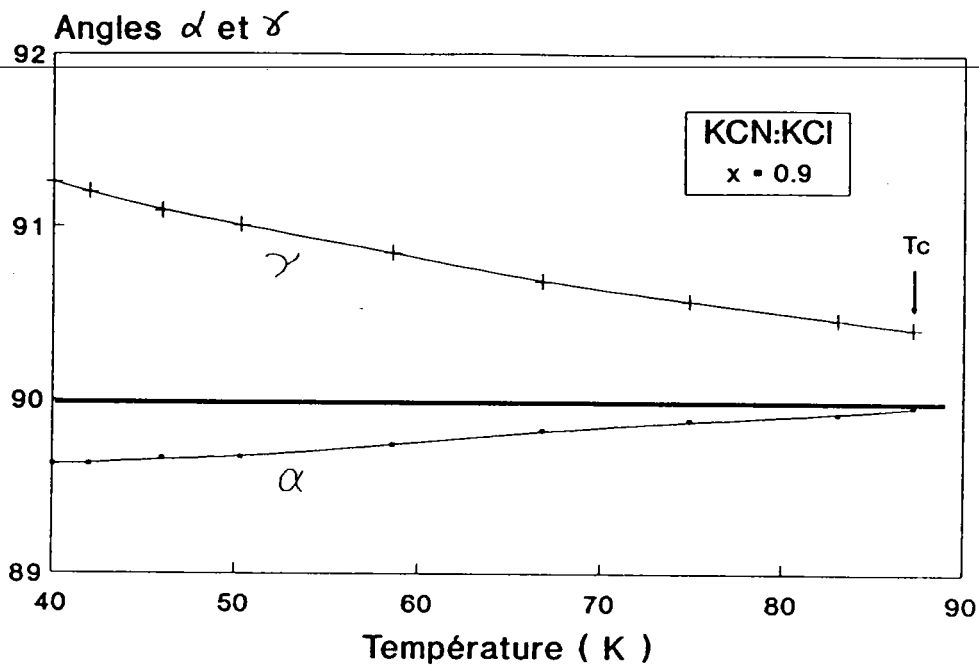


Figure 1.30: Evolution avec la température des angles α et γ de la phase triclinique du mélange triclinique - orthorhombique de l'échantillon $(\text{KCN})_{0.90}(\text{KCl})_{0.10}$.

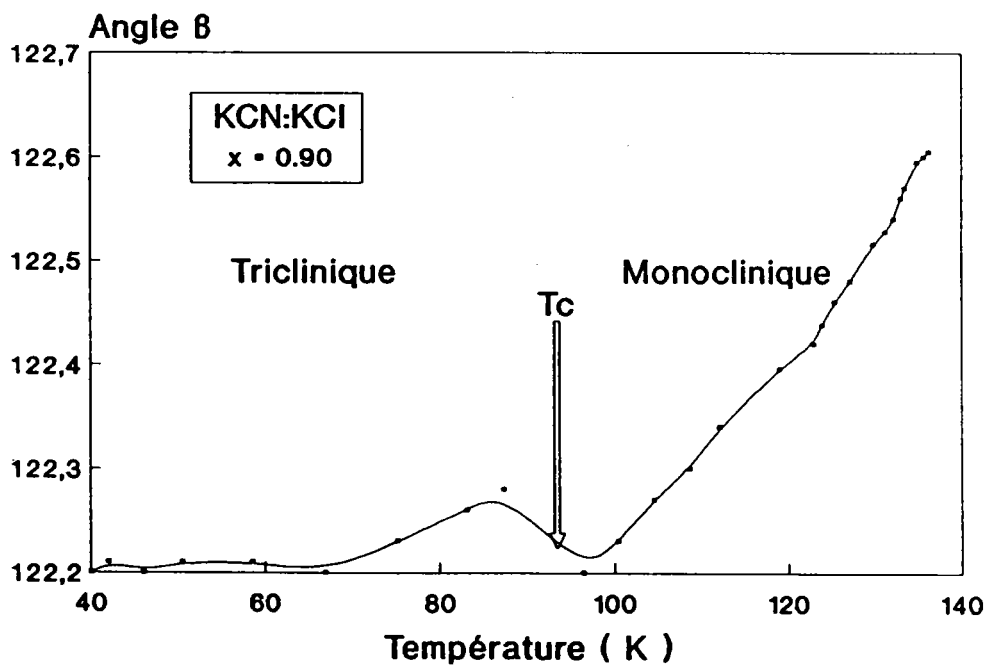


Figure 1.31: Evolution avec la température de l'angle β de la phase monoclinique à la phase triclinique dans l'échantillon $(\text{KCN})_{0.90}(\text{KCl})_{0.10}$.

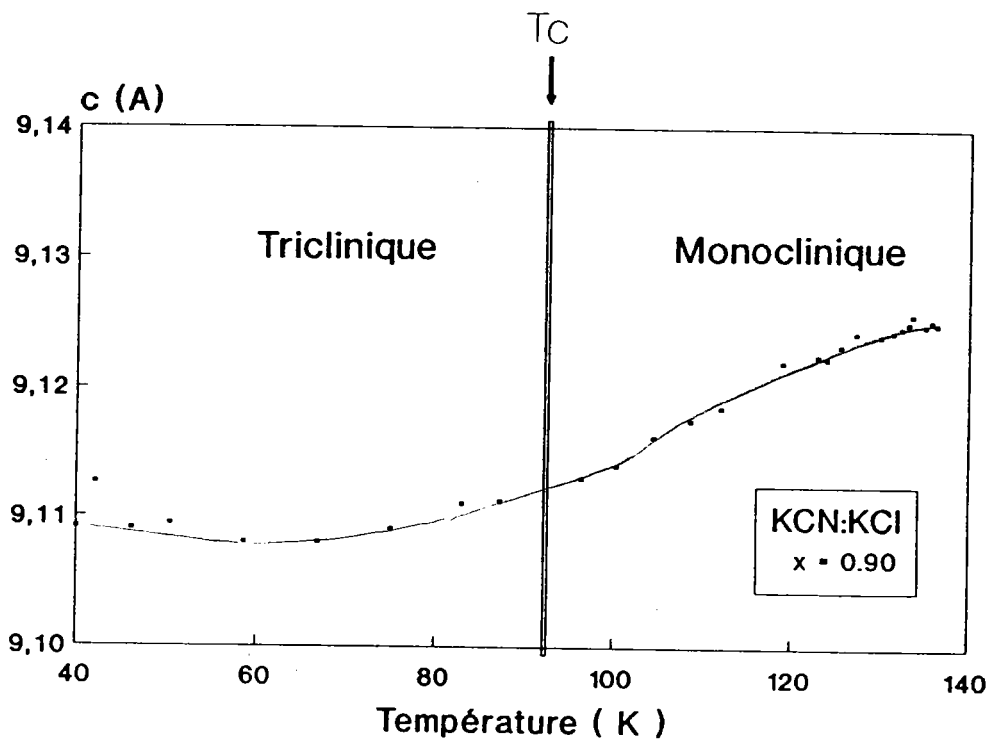


Figure 1.32: Evolution avec la température du paramètre c entre la phase monoclinique et la phase triclinique dans l'échantillon (KCN)_{0.90}(KCl)_{0.10}.

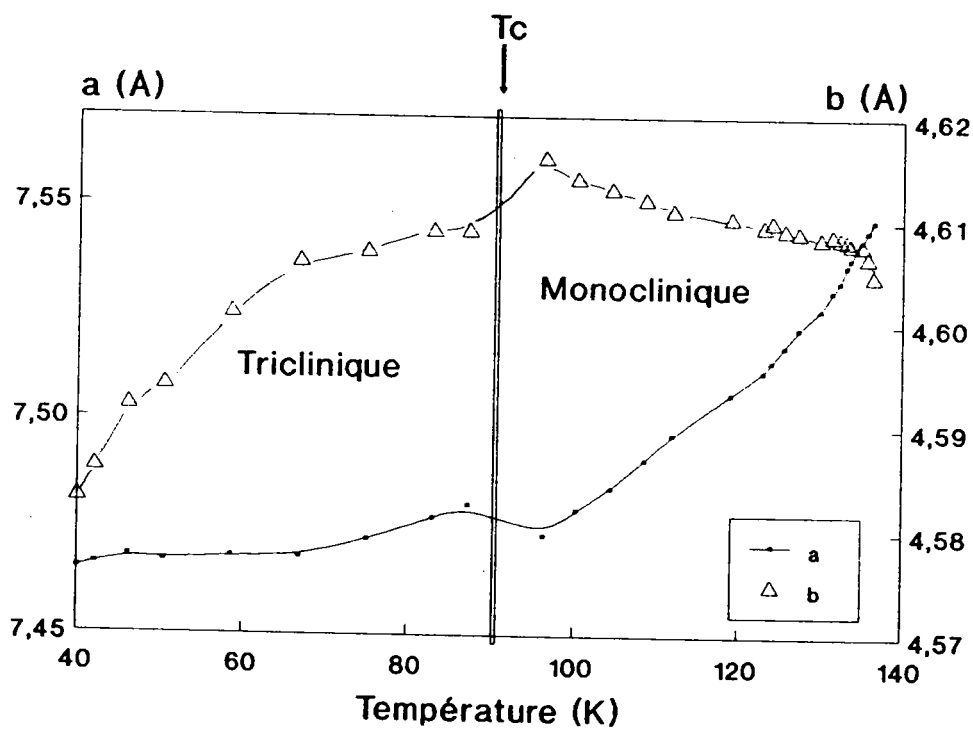
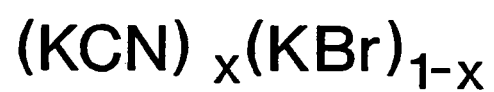


Figure 1.33: Evolution avec la température des paramètres a (•) et b (Δ) de la phase monoclinique à la phase triclinique dans l'échantillon (KCN)_{0.90}(KCl)_{0.10}.

LE SYSTEME MIXTE



C) Etude du système $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$

Nous avons étudié dans ce système les échantillons de concentrations suivantes :

$x = 0.99$ ($x_d = 0.977 \pm 0.005$), 0.97 ($x_d = 0.946 \pm 0.010$),
 0.90 , 0.90 ($x_d = 0.88 \pm 0.01$), 0.74 ($x_d = 0.69 \pm 0.01$), 0.70 ($x_d = 0.657 \pm 0.012$), 0.65 , 0.57 et 0.49

1) Diagramme de phase

Le diagramme de phase partiel que nous avons déterminé aux rayons X présente comme le montre la figure 1.34, trois parties :

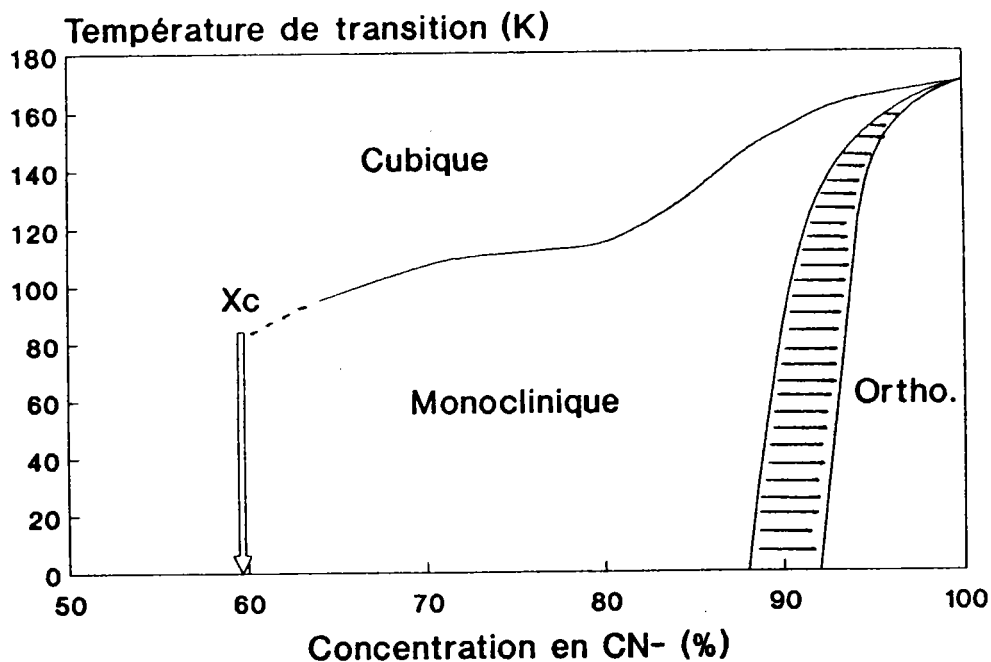


Figure 1.34: Diagramme de phase partiel du système $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$. La partie hachurée correspondant à un mélange de phase monoclinique - orthorhombique.

* Une première plage de concentration comprise entre $0.9 \leq x < 1$ où apparaît une phase monoclinique qui se transforme progressivement en une phase orthorhombique. Cette seconde phase

apparaissant à des températures de plus en plus basses au fur et à mesure que la concentration en ions CN^- diminue.

La partie hachurée du diagramme représente le domaine de coexistence des 2 phases monoclinique et orthorhombique.

* Pour x compris entre $x = 0.90$ et environ $x = 0.80$, seule une transition pseudocubique vers monoclinique est observée, la phase orthorhombique n'apparaissant plus.

* Pour x compris entre $x = 0.80$ et la concentration critique $x_c \approx 0.60$, nous observons aux rayons X à la transition d'une phase monoclinique légèrement "perturbée" présentant un élargissement des raies sur toute la plage de température d'existence de cette phase.

Pour des concentrations $x < x_c \approx 0.60$ nous n'observons plus de transition. Néanmoins pour les concentrations proches de x_c un élargissement des raies cubiques de type (220) est à noter.

2) Evolution des paramètres cristallins

La figure 1.35 donne, à 15 K, l'évolution en fonction de la concentration de l'angle β des mailles monoclinique et orthorhombique pris dans une maille monoclinique.

On remarque que dans la phase orthorhombique ($x > 0.90$) l'angle β (figure 1.16) est supérieur à celui de la phase cubique ($\beta_c = 125.26^\circ$). L'orientation des dipôles parallèlement à la direction C (b orthorhombique ou $\langle 110 \rangle$ cubique) est responsable de cette augmentation de l'angle à la transition ordre désordre.

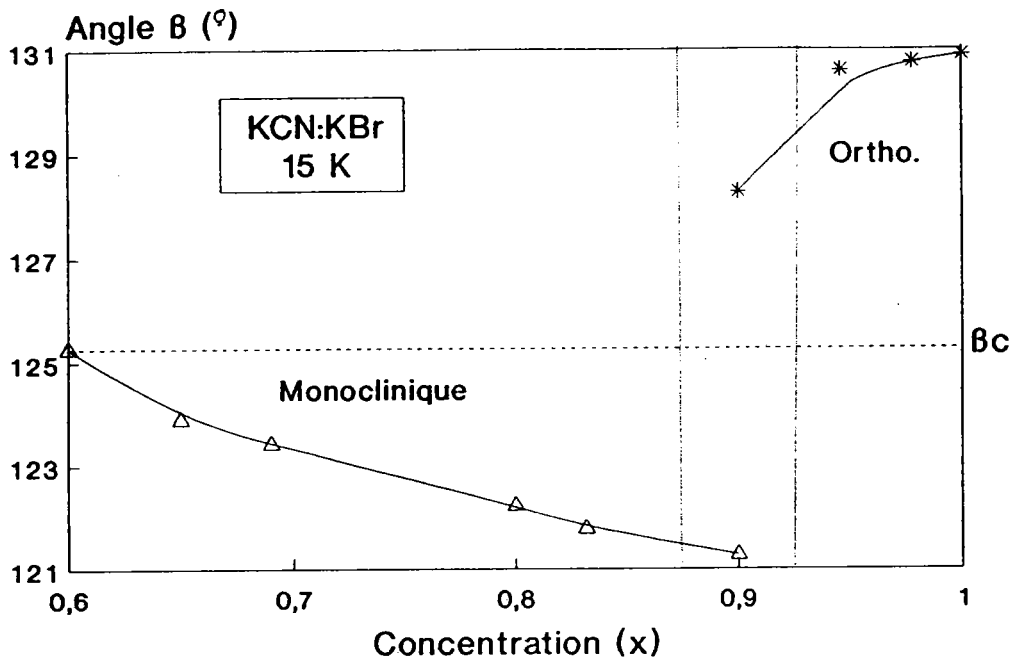


Figure 1.35 : Evolution à 15 K de l'angle β des mailles orthorhombique et monoclinique pris dans une maille monoclinique. La ligne continue à $125,26^\circ$ correspond à l'angle β d'une maille cubique décrite en monoclinique.

L'angle β dans la structure orthorhombique diminue avec la concentration pour chuter brutalement à $x = 0.90$, lorsque l'on observe à basse température un mélange de phases orthorhombique et monoclinique. Les paramètres b_m et c_m en représentation monoclinique de la structure orthorhombique ($b_m = a_{ortho}$) diminuent avec la concentration (figure 1.36). Alors que le paramètre a_m augmente lorsque la concentration diminue.

Ceci révèle que dans la plage de concentration $0,9 < x < 1$ la phase basse température tout en demeurant orthorhombique voit une augmentation du désordre orientationnel des CN^- autour de $\langle 110 \rangle$ lorsque la concentration diminue. De plus, l'augmentation du paramètre a_m ($a_m = c_o / \sin \beta$) indique que ce désordre orientationnel se fait préférentiellement en dehors du plan (100).

Dans le domaine de concentration $0,6 < x < 0,9$, la phase monoclinique a des paramètres a_m , c_m et b_m ne présentant que très peu de variation avec la concentration (figure 1.36). Ceci est vrai aussi de l'évolution de ces paramètres avec la température à une concentration donnée. L'exemple en est donné par la figure 1.37 donnant l'évolution avec température des paramètres de la maille monoclinique pour $x = 0,90$ et $0,69$. On peut constater que pour les deux concentrations, l'évolution en température des différents paramètres reste faible.

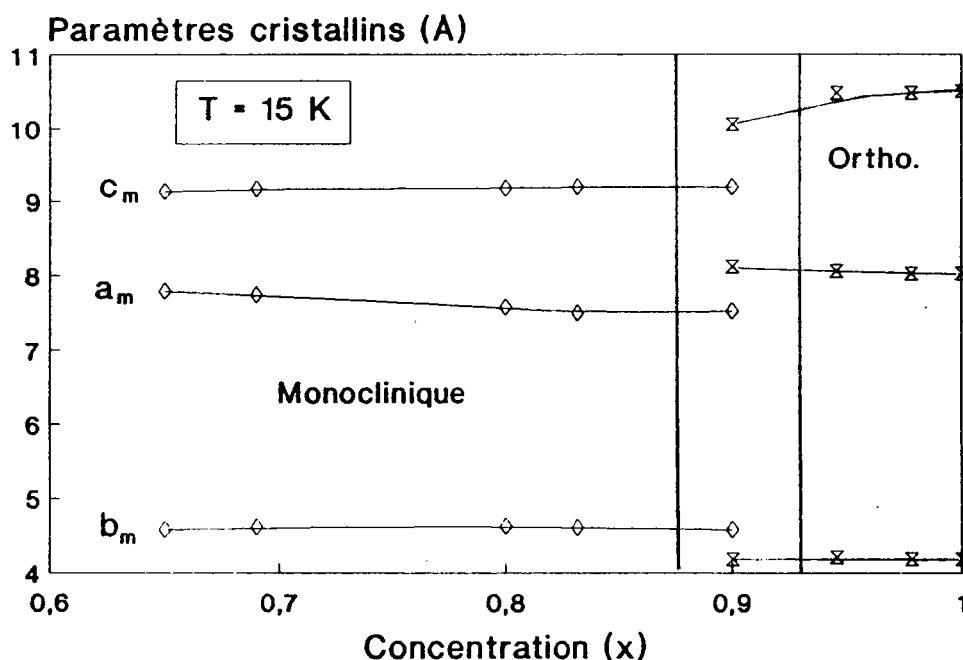


Figure 1.36: Valeurs à 15 K des paramètres des phases orthorhombique et monoclinique, décrits dans une maille monoclinique, en fonction de la concentration dans le système $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$.

Par contre l'angle β (figure 1.35) dans la phase monoclinique, inférieur à celui du cube ($\beta < \beta_c$) révèle que l'orientation des CN^- se fait en dehors du plan cubique (001). β varie continûment avec la concentration pour tendre vers β_c à la concentration critique. Cette évolution de β vers β_c traduit

~~l'instauration progressive d'un désordre orientationnel des quadripôles CN^- (figure 1.35).~~

La figure 1.38 donne pour chaque concentration l'évolution avec la température de l'angle β de la phase monoclinique. La variation de β à la transition représentée par une flèche est d'autant plus faible que la concentration est proche de la concentration critique x_C . La diminution de β avec la température pour une concentration donnée reste sensiblement la même pour les diverses concentrations.

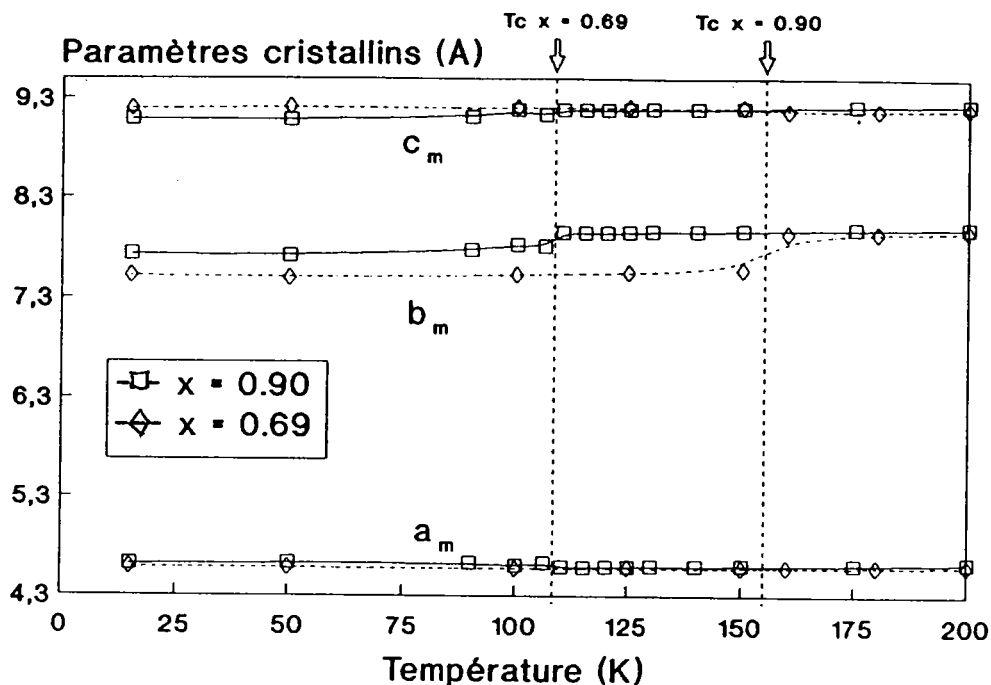


Figure 1.37: Evolution avec la température des paramètres cristallins des structures cubique et monoclinique décrits dans une maille monoclinique pour les échantillons $x = 0.90$ et $x = 0.69$ du système $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$.

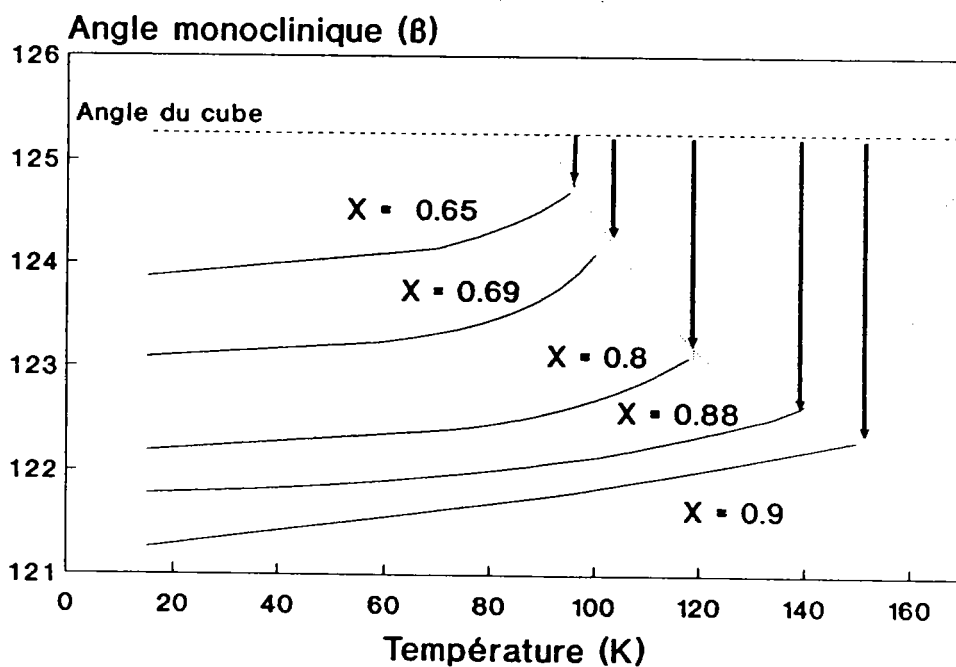


Figure 1.38: Evolution en fonction de la température de l'angle β de la structure monoclinique pour différentes concentrations dans le système $\text{KCN}_x\text{KBr}_{1-x}$.

3) Déformation de la maille cubique en fonction de la concentration

Phase orthorhombique

La contraction uniaxiale de la maille cubique (de type Eg) à la température d'apparition de la phase orthorhombique (figure 1.39) tend vers 0 de façon abrupte pour la concentration $x = 0.88$ de disparition de cette phase dans le diagramme de phase.

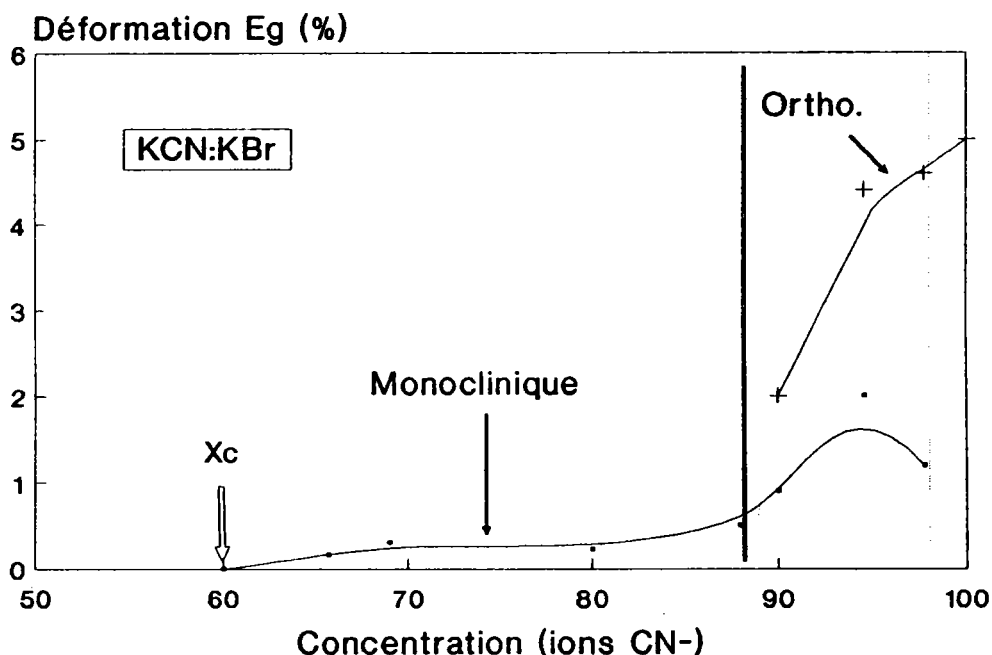


figure 1.39 : Déformation de type Eg de la maille cubique à la température d'apparition de la phase monoclinique et orthorhombique.

La déformation de type T_{2g} (caractérisée par l'angle ϵ) lors de l'apparition de cette phase (figure 1.40) reste pratiquement constante avec la concentration et demeure importante pour $x = 0.90$.

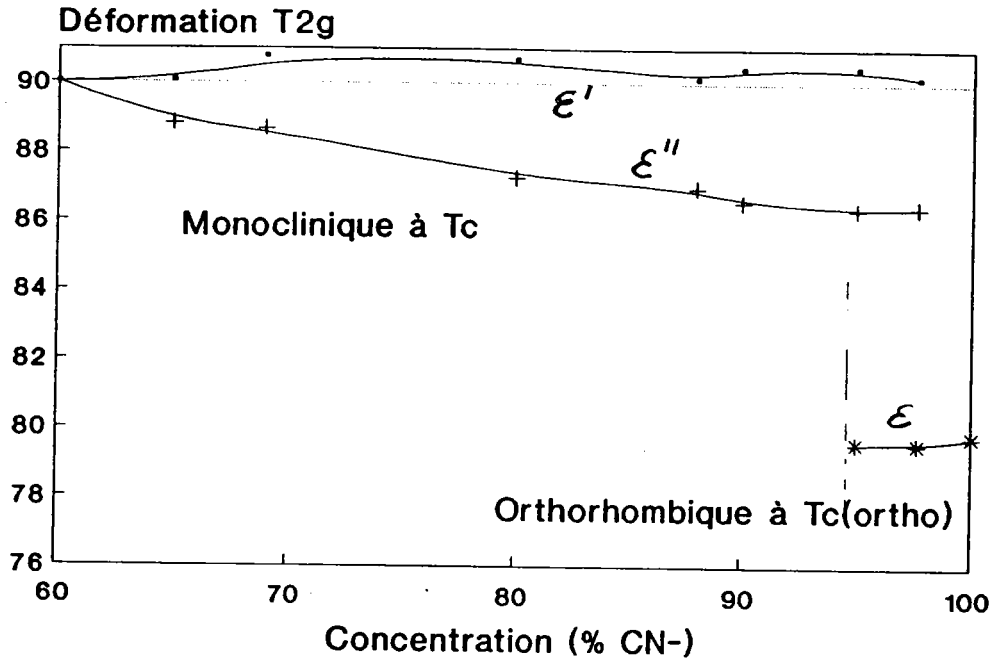


Figure 1.40 : Evolution en fonction de la concentration des angles de cisaillement de la maille cubique à la température d'apparition de la phase monoclinique et orthorhombique dans le système $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$.

Phase monoclinique

La contraction de type E_g (figure 1.39), diminue continûment pour tendre vers 0 à la concentration critique, de même façon que les angles ϵ' et ϵ'' caractéristiques de la déformation T_{2g} du cube dans la phase monoclinique (figure 1.40).

On peut remarquer que la phase monoclinique engendre une déformation, aussi bien E_g que T_{2g}, de la maille cubique moindre que la phase orthorhombique .

L'augmentation de la concentration en ions Br⁻ entraîne :

- une augmentation de la distance d'interaction CN-CN
- la constitution d'une ossature de la maille supportée par

les ions Br^- et une diminution des déformations de la maille cubique à la transition.

La transition dans ce domaine de concentration se fait lorsque la constante élastique c_{44} s'annule ce qui n'est pas le cas pour $x \gg x_c$. Elle devient du second ordre et tout naturellement évolue vers un ordre de type verre pour $x < x_c$. Ceci est confirmé par l'élargissement progressif des raies de type (220) aux alentours de la concentration critique. Cet élargissement est perceptible au dessus de la température de transition pour les concentrations inférieures à $x = 0.80$ il est encore observé pour $x = 0.57$, concentration pour laquelle un ordre à longue distance n'est plus détecté.

4) Comparaison avec la littérature

Le diagramme de phase que nous avons présenté diffère de ceux que l'on peut extraire des travaux de Knorr (1985) et Bouillot (1987). Leurs travaux ont été réalisés sur des poudres non recuites.

En particulier, les températures d'observation des transitions de phases sont généralement inférieures à celles que nous observons dans nos échantillons recuits. Nous retrouvons là l'importance du traitement thermique des échantillons.

Mais la différence essentielle se situe dans la gamme de concentration $0,6 < x < 0,8$.

Par diffraction des rayons X, Knorr et Loidl (1985) observent, pour $x : 0.70$ et $x = 0.65$ sur 4 degrés, une phase rhomboédrique pure à la transition ordre désordre. Cette phase rhomboédrique se transforme ensuite en monoclinique. Son existence

se fonde sur la décomposition de la raie (220) du cube en deux raies (rhomboédriques) puis en quatre raies (monocliniques). Cette phase intermédiaire rhomboédrique correspond à une contraction de 3% de la maille cubique suivant $\langle 111 \rangle$.

Bouillot (1987), quant à lui, par diffraction des neutrons, sur un échantillon de concentration $x = 0.70$ observe à $T_c = 113$ K un mélange de phase rhomboédrique-monoclinique. Contrairement à l'étude précédente, la phase monoclinique apparaît dès la transition et la phase rhomboédrique persiste jusqu'à basse température. Cette phase rhomboédrique correspondrait à une contraction importante de l'ordre de 3% à 10 K de la maille cubique suivant $\langle 111 \rangle$. La figure 1.41 extraite des travaux de Bouillot donne l'évolution avec la température des paramètres de maille exprimés dans une structure hexagonale avant et après la transition. La différence $a_r\sqrt{6} - c_r$ exprime l'ampleur de la contraction suivant $\langle 111 \rangle$ du cube. On observe une augmentation importante de cette différence lorsque la température diminue.

Nos mesures par diffraction des rayons X ne permettent pas d'affirmer l'existence de cette phase rhomboédrique (doublement de la raie (220)). Ceci en grande partie du fait de l'utilisation d'une source de Molybdène qui par sa faible longueur d'onde limite la résolution et ne permet pas de différencier entre deux raies trop proches. D'autre part nos spectres dans ces gammes de concentration sont très bruités et d'intensité faible du fait que l'ion Brome est très proche de la limite d'absorption.

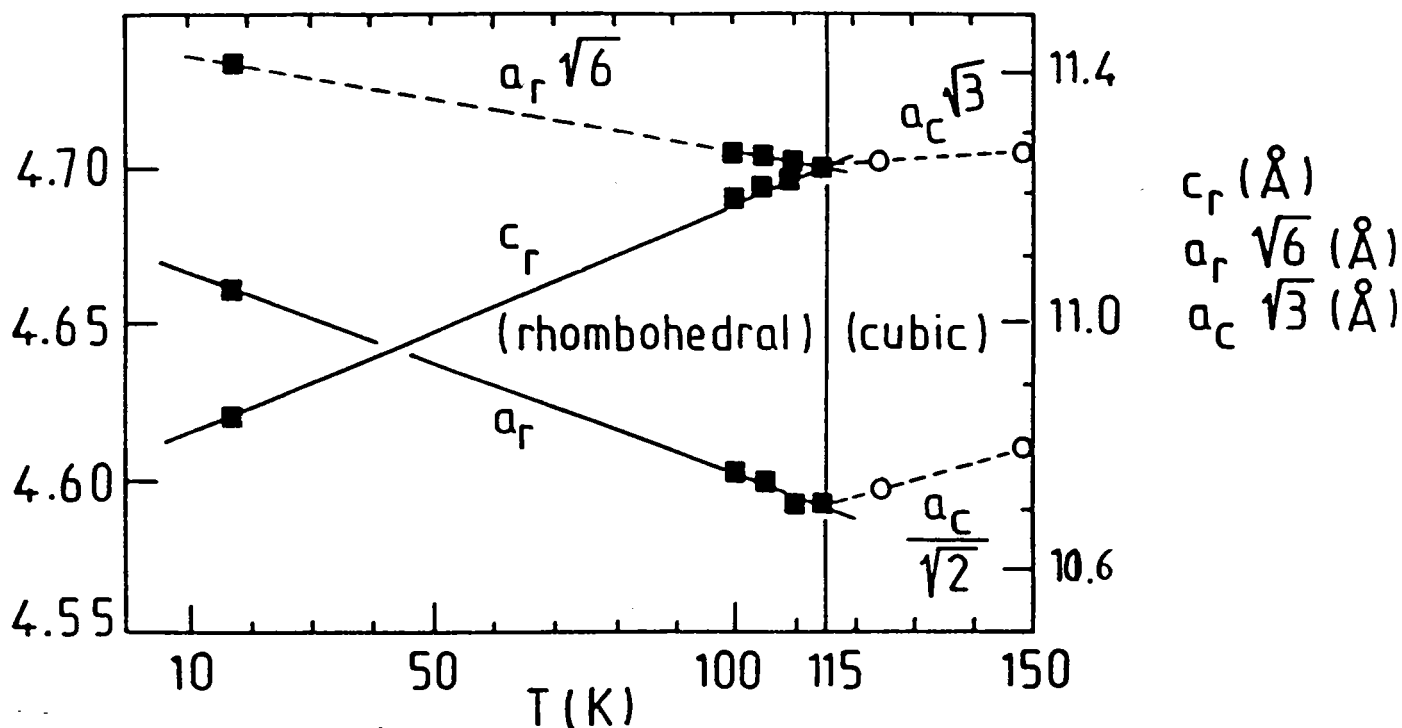


Figure 1.41: Valeurs des paramètres de la maille rhomboédrique décrits dans une symétrie hexagonale dans le cas d'un échantillon $(\text{KCN})_{0.70}(\text{KBr})_{0.30}$ non recuit. (Bouillot 1987)

Toutefois, dans tous les spectres nous observons une séparation de la raie (220) en quatre raies caractéristiques d'une phase monoclinique dès le début de la transition, que l'on peut observer pendant le temps de comptage sur l'écran de contrôle. Ceci indique qu'en tout état de cause la transition ordre désordre se fait au minimum avec l'apparition d'un mélange contenant du monoclinique. Ce qui est contraire aux affirmations de Knorr et Loidl.

Une phase rhomboédrique est théoriquement possible dans les cyanures alcalins (De Raedt (1981)) entraînant une déformation de la maille cubique le long de la direction $\langle 111 \rangle$. Rappelons à cet effet que la densité de probabilité d'orientation suivant $\langle 111 \rangle$

est prépondérante dans KCN (Rowe (1977)). Malgré cela, certaines questions restent posées.

1) Des mesures récentes (Knorr 1988) sur le système mixte $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ à $x = 0.50$ semblent indiquer que les dipôles CN^- ont tendance à s'orienter plutôt le long de directions $\langle 100 \rangle$ du cube et non le long de $\langle 111 \rangle$.

2) L'absence d'hystérésis à la transition semble indiquer qu'elle est plutôt du second ordre. Or, les travaux de Folk et al (1976 et 1979) traitant les transitions de phase ferroélastiques du second ordre en utilisant la théorie de renormalisation montrent que si le paramètre d'ordre de la transition est la constante élastique C_{44} , ce qui est le cas, alors cette transition peut se faire du cubique vers le monoclinique ou du cubique vers l'orthorhombique.

Ceci exclu-t'il le passage cubique-rhomboédrique ?

Parlinsky (1984) a étudié les passages de groupe à sous groupe par des considérations de symétrie entre les phases. Il montre qu'une phase rhomboédrique $R3m$ provient plutôt d'une phase cubique de structure $\text{Pm}3m$ (cas de CsCN) que $\text{Fm}3m$.

3) Matsuo et al. (1986) montrent que le comportement de l'anomalie de chaleur spécifique à la transition est très similaire à celle observée dans RbCN . Ces auteurs l'interprètent comme étant dû à une transition cubique-monoclinique.

Le problème apparait donc délicat, il a semblé primordial de vérifier si une phase rhomboédrique existe dans nos échantillons recuits.

5) Expérience de diffraction des neutrons sur un échantillon de concentration $x = 0.65$.

Nous avons donc entrepris avec Bouillot et Soubeyroux une expérience de diffraction de neutrons sur un échantillon de concentration $x = 0.65$. Le choix de cette concentration a été dicté par la volonté d'étudier une concentration pour laquelle d'après la littérature la phase rhomboédrique est la plus abondante sans toutefois être trop proche de la concentration critique.

Nos principales conclusions sur cette expérience sont :

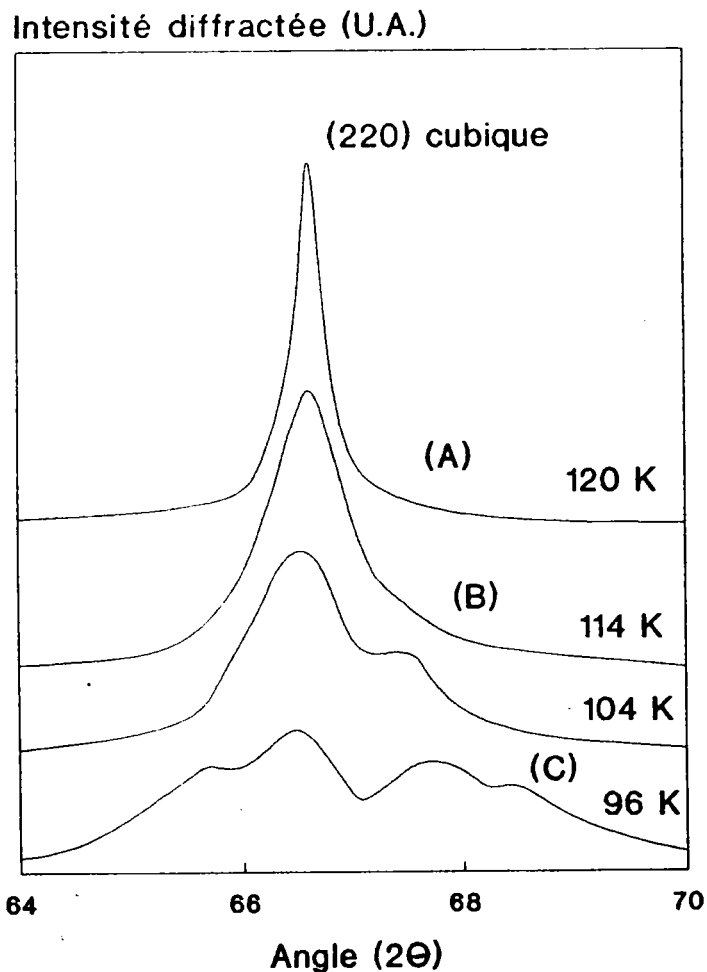


Figure 1.42 : Partie du spectre de diffraction des Neutrons d'un échantillon $(\text{KCN})_{0.65}(\text{KBr})_{0.35}$ montrant l'élargissement et la séparation de la raie cubique (220) en deux puis quatre raies lors de la descente en température.

- A l'approche de la transition, le spectre de la phase cubique présente une forte dissymétrie des raies de type (220) Comme le montre la figure 1.42, avant 120 K, le pic (220) est étroit et symétrique indiquant une phase cubique bien définie (partie marquée A dans les différentes figures). A une température de 114K ce pic devient large et assymétrique (partie B). Pour une température de 104K, on observe une séparation de ce pic en deux composantes puis vers 96K en quatre composantes (partie C). La température de transition est habituellement définie comme celle de l'apparition d'un pic supplémentaire donc à environ 104 K.

Au dessus de 114K, le spectre peut être bien ajusté en utilisant une structure purement cubique.

On peut indexer le spectre basse température ($< 104K$) par un mélange de structure monoclinique et cubique mais dans ce cas les intensités et surtout des largeurs de raies ne sont pas bien décrites.

Il nous faut donc introduire dans la structure cubique de ce mélange une certaine perturbation ou envisager un mélange de structure rhomboédrique plus monoclinique comme suggéré par Bouillot. L'ajustement obtenu par le mélange de structure monoclinique-rhomboédrique rend mieux compte des largeurs et des intensités du spectre.

Toutefois, la part relative de la phase rhomboédrique dans ce mélange ne représente que 5% à 10K. Cette proportion comme le montre la figure 1.43 reste constante sur une grande plage de température pour n'augmenter que faiblement jusqu'à 17% à l'approche la température de disparition du dédoublement de la raie (220) cubique (environ 104K).

Dans cette plage de température 10-104K, les paramètres de

la phase rhomboédrique (figure 1.44), pris dans une symétrie hexagonale, ne subissent pratiquement pas de variations. Ceci n'est pas le cas de l'angle β de la phase monoclinique qui diminue avec la température (figure 1.45) de 123.8° à 122.6° .

Pour la gamme de température 114-104K le spectre peut être ajusté de deux façons :

- * soit sous une forme pseudocubique dans laquelle pour rendre compte de la largeur dissymétrique des raies, on modifie considérablement les facteurs de Debye Waller et en déplaçant les ions K^+ par rapport aux noeuds du réseau (Bouillot 1987),

- * soit en ajustant cette dissymétrie de largeur en utilisant le même mélange de phases qu'à basse température.

Nous avons choisi la deuxième solution (figure 1.44 partie B) et nous pouvons remarquer que les paramètres rhomboédriques suivent une évolution continue entre la phase cubique et le mélange de phase basse température. La proportion relative de la phase rhomboédrique change rapidement entre 104K (17%) et 114K (44%) (figure 1.43).

L'angle β de la phase monoclinique demeure quant à lui pratiquement constant dans cette plage de température (figure 1.45).

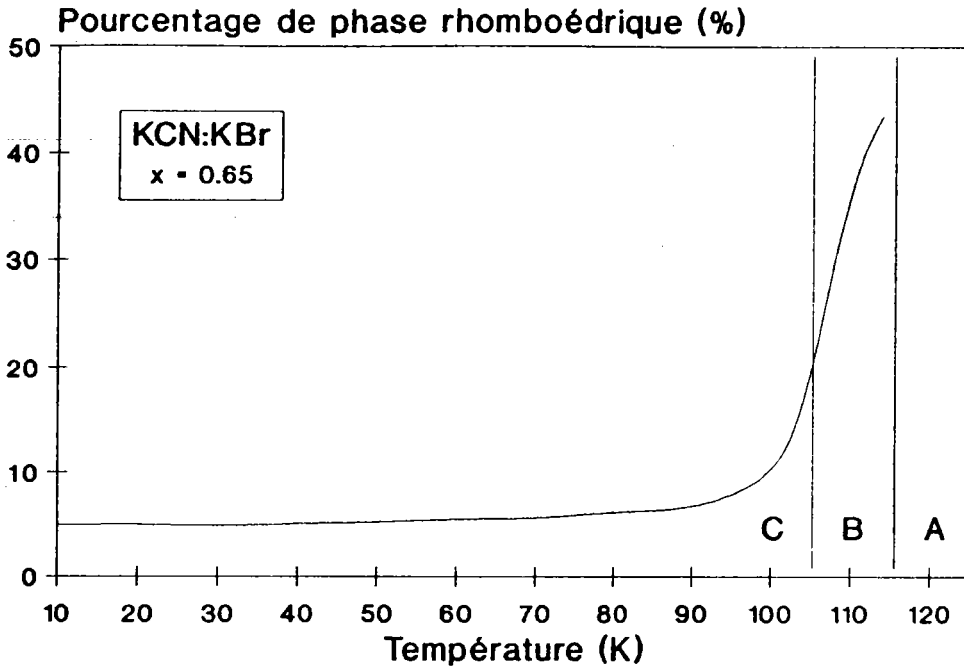


Figure 1.43: Pourcentage de phase rhomboédrique dans le mélange monoclinique - rhomboédrique mesuré dans l'échantillon $(\text{KCN})_{0.65}(\text{KBr})_{0.35}$ par diffraction des neutrons.

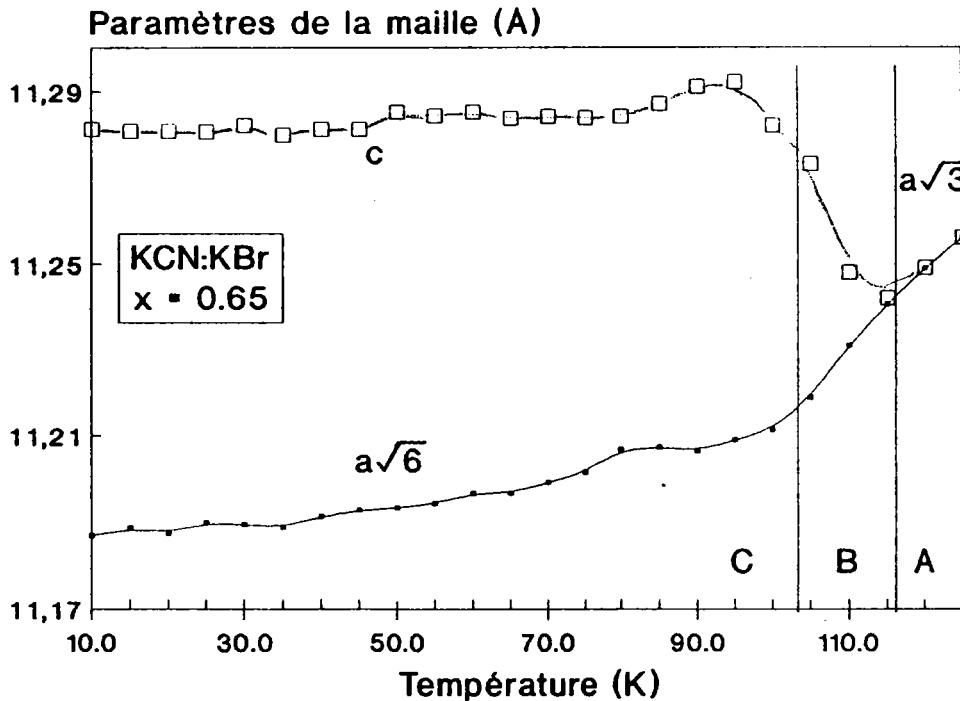


Figure 1.44: Evolution avec la température des paramètres ($a\sqrt{6}$ et c) de la phase rhomboédrique décrits dans une maille hexagonale. La partie A correspond à une phase cubique pure, B à l'observation d'un élargissement des raies de diffraction et C à un mélange rhomboédrique-monoclinique.

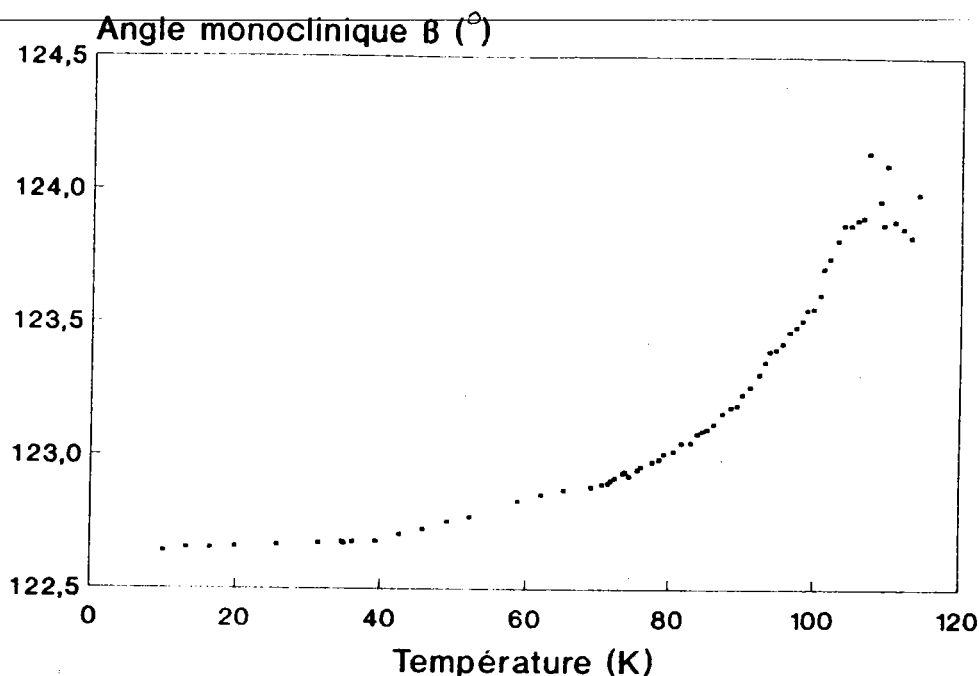


Figure 1.45: Evolution avec la température de l'angle β de la phase monoclinique du mélange monoclinique-rhomboédrique observée par diffraction des neutrons dans $(\text{KCN})_{0.65}(\text{KBr})_{0.35}$.

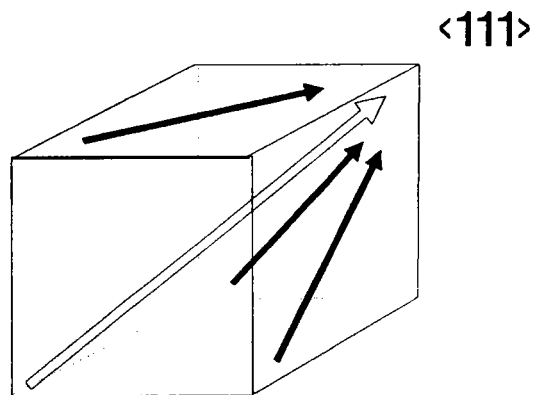
La principale différence entre notre étude et la littérature réside dans le fait que la phase rhomboédrique observée dans le cas d'échantillons non recuits (Knorr 1985 et Bouillot 1987) correspond à une plus grande distorsion de la maille cubique que dans notre cas avec recuit. De plus, cette distorsion se fait dans une direction opposée. La diagonale du cube schématisée dans la figure 1.46 est contractée de plus de 3% dans le cas d'échantillon non recuits (3.6% à 10K pour Bouillot (1987) et de plus de 3% à 97K pour Knorr (1985)).

Par contre, la déformation du cube origine se fait par allongement de la diagonale $\langle 111 \rangle$ dans le cas d'échantillon recuit. Cette déformation est toutefois très faible. La diagonale ne s'allonge au maximum que de 0.27% (à 10 K). La distorsion de l'angle du cube n'est que de 0.6°.

Figure 1.46

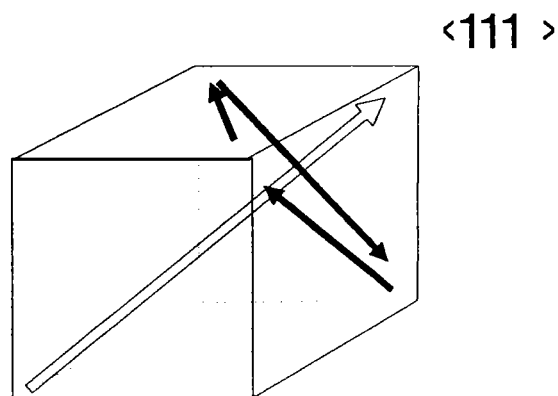
Orientations des molécules CN- dans la maille rhomboédrique

Cas d'un échantillon recuit



Elongation de la diagonale du cube

Cas d'un échantillon non recuit



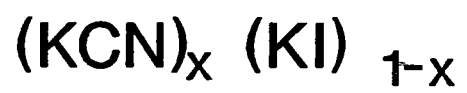
Contraction de la diagonale
(Bouillot 1987)

~~On peut interpréter cette différence de comportement en~~ considérant que le CN^- tend dans tous les cas à s'orienter à la transition le long des directions $\langle 110 \rangle$. En effet, l'amollissement du mode acoustique représentée par la constante élastique de propagation c_{44} parallèle à la direction $\langle 110 \rangle$ gouverne la transition et ce sont les raies de type (220) qui s'élargissent à l'approche de T_c .

Dans le cas d'un échantillon recuit, les CN^- s'orientent probablement autour des trois directions de type $\langle 110 \rangle$ telles que leur résultante soit parallèle à l'axe c du rhomboèdre (direction $\langle 111 \rangle$ du cube) (Figure 1.46). Sans recuit, les molécules s'orientent probablement le long des directions $\langle 110 \rangle$ du plan perpendiculaire à la direction $\langle 111 \rangle$ (Michel 1989).

Pour ces concentrations, proches de la concentration critique lorsque la transition est du second ordre, les dipôles CN^- peuvent présenter un certain désordre orientationnel. Lorsque la température diminue l'ordre s'organise progressivement et la proportion de cette phase rhomboédrique diminue. Malgré tout, des contraintes résiduelles ou d'éventuels défauts, peuvent maintenir l'existence d'un "désordre" jusqu'à basse température. La phase rhomboédrique ne pourrait être qu'une conséquence des contraintes résiduelles. Seule une expérience sur un monocristal libre de toute contrainte permettrait de lever l'incertitude.

LE SYSTEME MIXTE



D) Le système $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$

Nous avons étudié dans ce système les concentrations nominales suivantes :

$$x = 0.99, 0.95, 0.92, 0.90, 0.785, 0.75, 0.40 \text{ et } 0.20$$

1) Evolution des paramètres cubiques à température ambiante

Ce système présente à température ambiante deux types de comportements (figure 1.47) suivant sa concentration nominale.

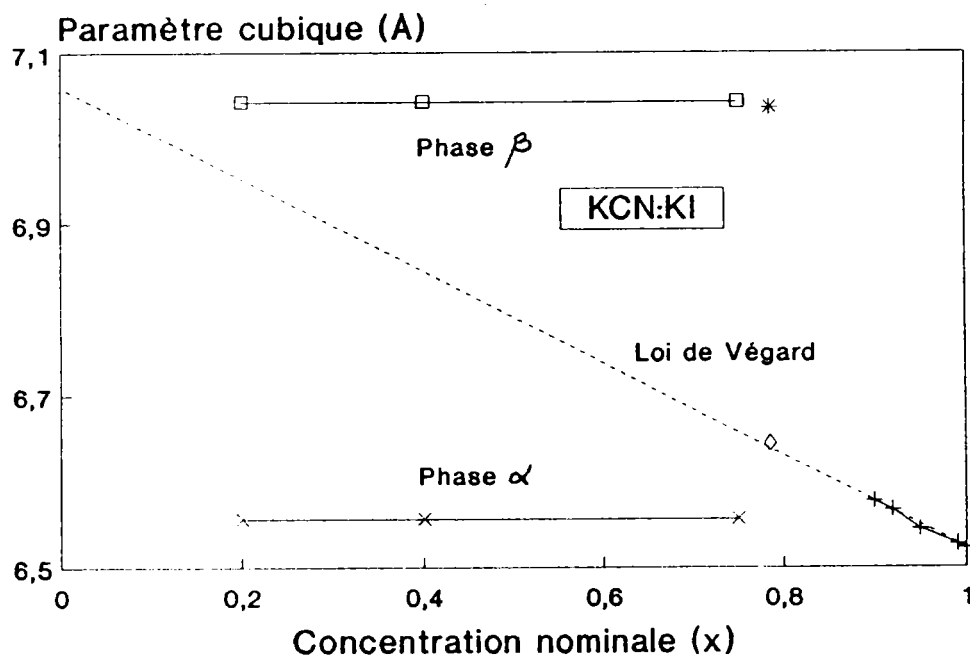


Figure 1.47: Paramètres cristallins à température ambiante du composé $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$ en fonction de la concentration nominale x .

* un comportement "classique" pour des concentrations comprises entre $x = 1$ et $x = 0.90$, c'est à dire que le paramètre cubique est fonction de la concentration et suit une loi de Vegard (ligne pointillée dans la figure)

* Pour les concentrations en ions CN^- comprises entre 0.78

et 0.20, les spectres de diffraction font apparaître deux séries de pics correspondant à la présence simultanément dans le cristal de deux phases cubiques distinctes (figure 1.48) dont les concentrations respectives déterminées par la valeur du paramètre cubique (loi de Végard) sont :

- Une phase α riche en ions CN^- de concentration $x = 0.94 \pm 0.02$.
- l'autre pauvre en ions CN^- (phase β) de concentration $x = 0.043 \pm 0.01$.

le concentration de chacune de ces phases reste constante dans le domaine $0.2 < x_N < 0.75$. Seule la proportion entre ces deux phases change avec la concentration nominale du mélange. Ce comportement est typique soit d'un mélange eutectique soit d'une lacune de miscibilité. Les systèmes mixtes dans lesquelles la différence de taille des ions de substitution est grande comme $(\text{KCl})_x(\text{NaCl})_{1-x}$ présentent dans leurs diagrammes de phase une lacune de miscibilité (Scheil (1952)).

C'est le cas du système KCN-KI pour lequel la différence entre les rayons ioniques de la molécule CN^- et de l'ion I^- est grande. Le rapport entre les paramètres de la maille de KCN et de KI est égale à 1.08, supérieur à la tolérance maximum de miscibilité totale (1.067) définie par Hume-Rothery (Guinier 1964). Les tensions internes générées par cette différence de taille dans le cristal entraînent alors une limite de solubilité.

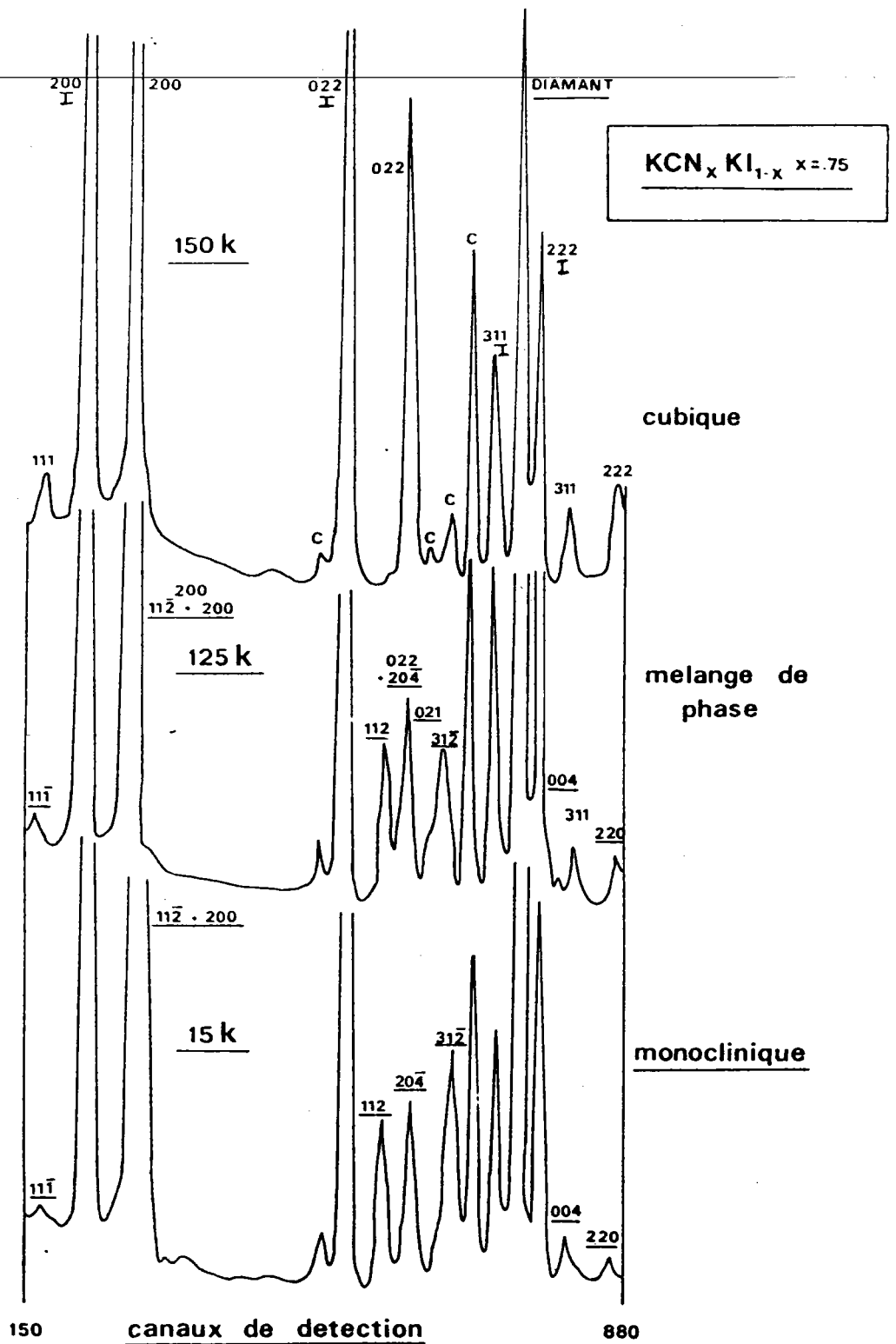


Figure 1.48: Spectre de diffraction X du composé $(\text{KCN})_{0.75}(\text{KI})_{0.35}$ présentant deux séries de raies de diffraction correspondant à deux phases cubiques (α et β (marquée I)). La phase présente une transition de phase cubique-monoclinique lors de la descente en température. Les raies indexées en monoclinique sont soulignées dans la figure.

La limite de miscibilité entre les deux constituants est de 94% à température ambiante pour la phase α et de 4.3% pour la phase β . Or, nous observons pour les concentrations nominales $x_N = 0.92$ et 0.90 une seule phase cubique. De même, l'échantillon de $x_N = 0.785$ présente à température ambiante deux phases cubiques, de concentrations ($x = 0.776$ et $x = 0.055$) différentes de celles du mélange $\alpha + \beta$. La phase pauvre en ions CN^- ne représente qu'environ 11% du mélange. Il semble donc que la démixtion ne s'amorce que pour des concentrations proches mais inférieures à 80%.

Le traitement thermique consécutif à la mise en poudre des échantillons ne peut être mis en cause dans l'apparition de cette démixtion car il est effectué à des températures relativement faibles (environ 320 °C).

De plus l'étude à température ambiante du mode d'élongation ("stretching mode") en diffusion Raman faite sur des monocristaux libres de toute contrainte et refroidis très lentement, fait apparaître un mode élargi pour les cristaux de concentration $x=0.92$ et 0.90 .

Nous avons tracé pour comparaison dans la figure 1.49 le mode d'élongation, à température ambiante, de deux échantillons de concentration $x = 0.92$ et 0.99 .

Pour le cristal de concentration $x = 0.785$, on voit apparaître 2 modes caractéristiques des 2 phases l'une riche en CN^- (pic principal) et l'autre pauvre en CN^- (pic à environ 2065 cm^{-1}). (figure 1.50).

Le monocristal et l'échantillon en poudre recuit présentent donc les mêmes caractéristiques de phase et de démixtion.

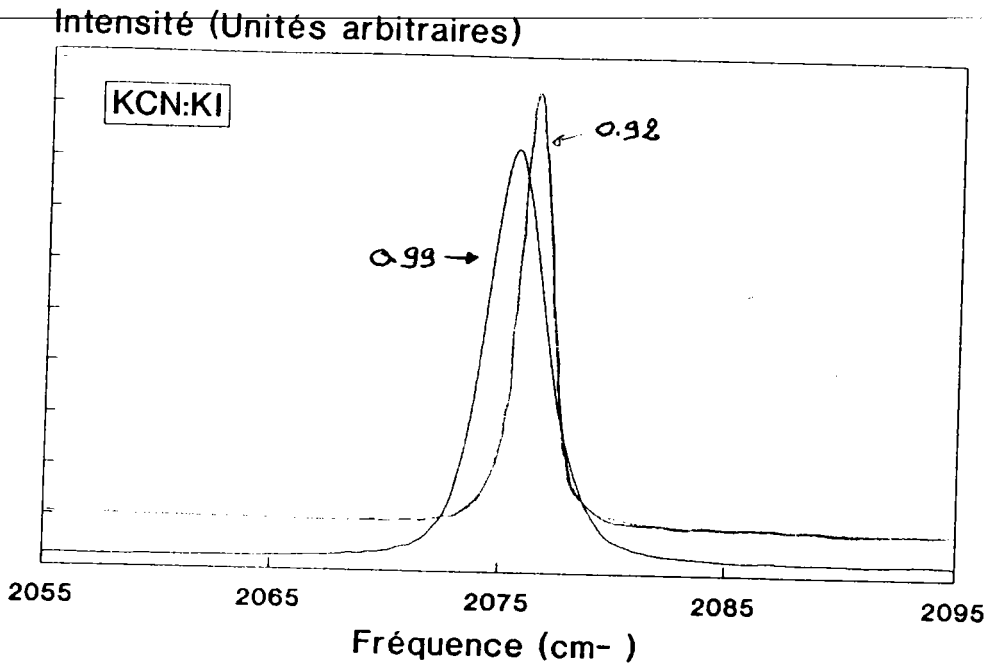


Figure 1.49 : Comparaison entre la largeur du mode d'élongation Raman de la molécule CN^- des échantillons $x = 0.99$ et $x = 0.92$ du système $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$, dans les configurations de polarisation (HH), spectre mesuré à température ambiante.

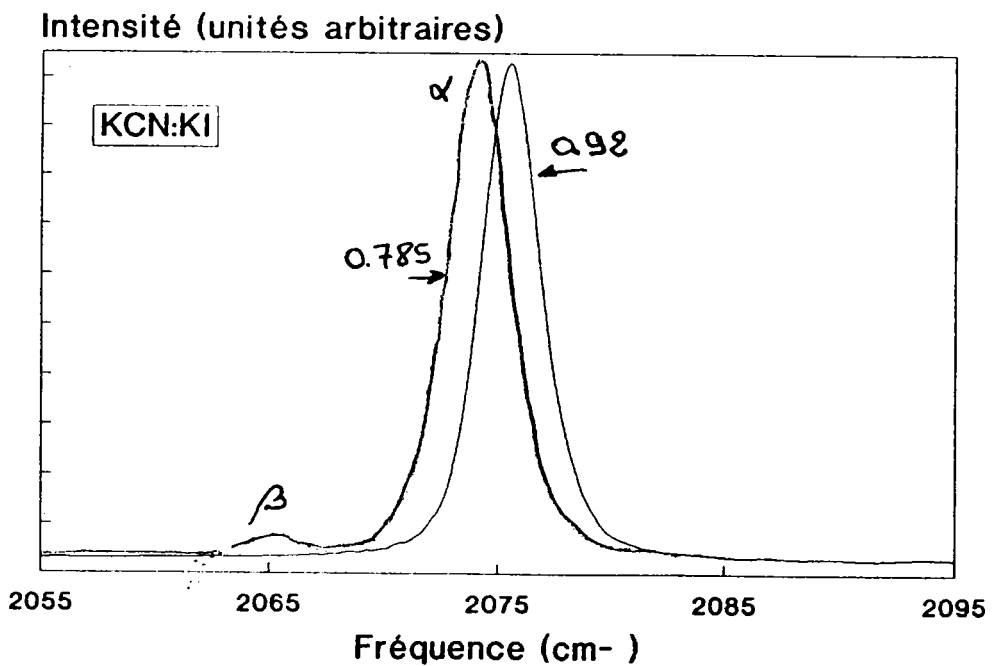


Figure 1.50 : Mode d'élongation Raman de la molécule CN^- pour les échantillons $x = 0.785$ et 0.92 du système $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$, spectre mesuré à température ambiante.

Pour les cristaux de concentration $x = 0.40$ et $x = 0.20$ (figure 1.51), on distingue très nettement la présence de deux modes d'élongation. L'intensité relative entre ces deux modes change avec la concentration nominale, le pic de la phase α riche en CN^- représente 65% de l'intensité totale du spectre pour $x = 0.40$ et seulement 7% pour $x = 0.20$.

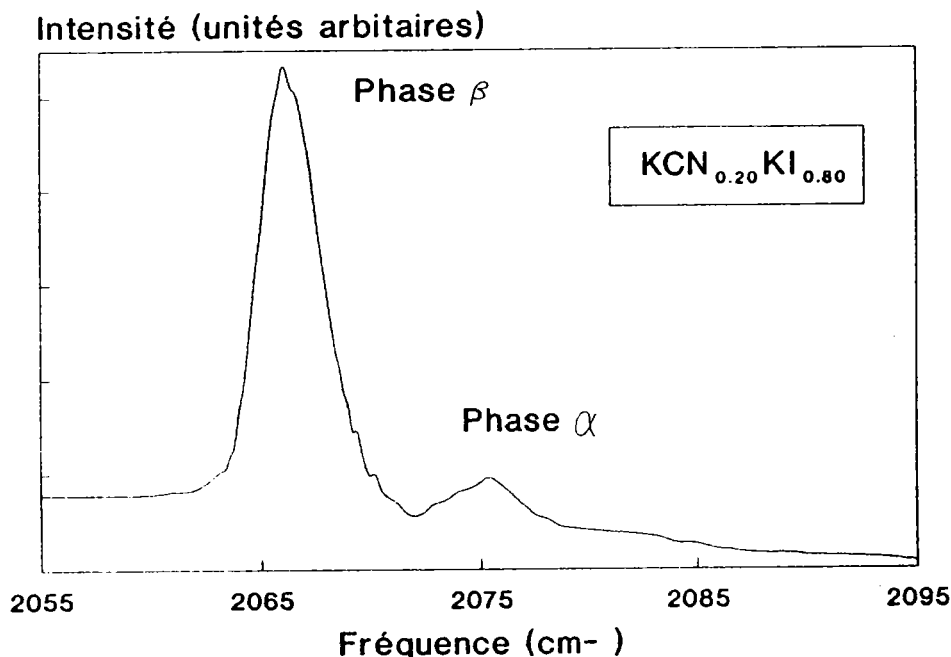


Figure 1.51 : Mode d'élongation de la molécule CN^- mesuré par diffusion Raman pour l'échantillon $(\text{KCN})_{0.20}(\text{KI})_{0.80}$ à température ambiante. On observe deux modes correspondant aux deux phases cubiques (α et β).

Durand (1989) dans une étude des modes d'élongation dans les cyanures alcalins donne une relation entre la position de ce mode est le volume de la maille cubique. Si on applique ces considérations à notre échantillon $x = 0.20$, nous trouvons que les concentrations en ions CN^- des phases α et β sont :

$$x(\alpha) = 0.92 \pm 0.04 \quad (\text{en R.X } x(\alpha) = 0.94 \pm 0.02)$$

$$x(\beta) = 0.07 \pm 0.03 \quad (\text{en R.X } x(\beta) = 0.04 \pm 0.02)$$

Les observations par spectroscopie Raman confirment donc

les résultats de diffraction des R.X..

A température ambiante, les monocristaux de concentration nominale $x = 0.92$, 0.90 présentent un élargissement à la fois de toutes les raies de diffraction des rayons X mais également du mode d'élongation en diffusion Raman exprimant une inhomogénéité de concentration de CN^- dans le matériau. On observe également le début de la démixion pour la concentration nominale $x = 0.785$.

2) Diagramme de phase

Passons en revue les différents résultats obtenus dans nos divers échantillons :

$x_n = 0.99$: Ce monocristal se comporte de la même façon que KCN pur, il transite à $T_c = 168 \pm 1\text{K}$ en un mélange de phase monoclinique-orthorhombique. A 164 K , la phase monoclinique disparaît pour ne laisser place à basse température qu'à une phase orthorhombique dont les paramètres sont très proches de ceux de la maille orthorhombique de KCN.

$x_n = 0.95$: Cette poudre présente une transition de phase cubique monoclinique à $T_c = 149.5 \pm 0.5\text{ K}$. La phase cubique persiste jusqu'à environ 140 K . Vers 110K apparaissent faiblement des pics que l'on peut indexer comme étant ceux d'une phase orthorhombique. A basse température, la phase monoclinique reste prépondérante et représente 75% du mélange monoclinique orthorhombique. Les paramètres de cette phase monoclinique sont par ailleurs proches de ceux de l'échantillon de concentration $x = 0.80$ du système KCN-KBr.

$x_n = 0.92$: Ce monocristal transite d'une phase cubique à une phase monoclinique à $T_c = 131.5 \pm 0.5\text{ K}$. La phase cubique

persiste jusqu'à environ 100K, la phase basse température étant uniquement monoclinique.

$x_n = 0.90$: Cette échantillon transite à $T_c = 125.0 \pm 0.5$ K en une phase monoclinique, mais le phase cubique reste présente jusqu'à environ 50K.

Remarque: On note pour ces deux derniers échantillons un élargissement de toutes les raies de diffraction à l'approche de la transition.

$x_n = 0.785$: Dans ce monocristal, à température ambiante nous sommes en présence de deux séries de raies indiquant la présence simultanée de deux phases cubiques dont les paramètres indiquent des concentrations en CN^- de 0.776 et 0.055. Cette deuxième phase pauvre en CN^- ne représente que 11% du mélange. Aucune de ces phases ne transite lors de la descente en température, ceci indique que la limite inférieure de concentration en ions CN^- , en dessous de laquelle l'ordre élastique n'est plus observé, est supérieure à 0.77.

$x_n = 0.75$: Comme pour la concentration précédente nous sommes, à température ambiante, en présence de deux phases cubiques : une phase (α) riche en ion CN^- de concentration $x(\alpha) = 0.94$, l'autre (β) pauvre en ion CN^- de concentration $x(\beta) = 0.043$. La phase α présente une transition de phase cubique-monoclinique pour $T = 137 \pm 1$ K. Cette température correspond à la température de transition d'un mélange KCN-KI de concentration de l'ordre de 0.92. La phase cubique reste présente sur une plage d'environ 15 K en dessous de la température de transition. Il n'y a pas dans cette échantillon d'apparition de phase orthorhombique. La phase β ne donne lieu bien évidemment à aucune transition de phase. Dans ce mélange de phases α et β , la phase α riche en ions CN^- est

majoritaire (environ 60%)

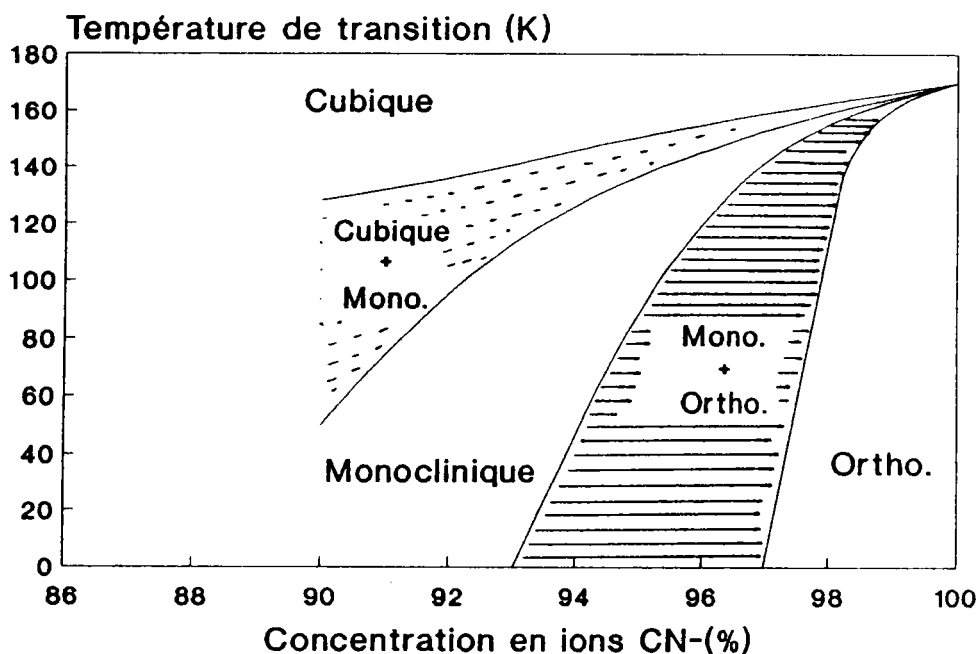


Figure 1.52: Représentation du diagramme de phase partiel du système $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$ pour des concentrations supérieures à 90%. La partie hachurée correspond à un mélange de phase monoclinique- orthorhombique et la partie ponctuee à la présence simultanée de la phase monoclinique et cubique.

$x_n = 0.40$ et 0.20 : Dans ces monocristaux, on est toujours à température ambiante en présence des deux phases cubiques A et B qui ont les mêmes concentrations que dans l'échantillon précédent ($x(\text{A}) = 0.94$ et $x(\text{B}) = 0.043$). Seule change la proportion entre ces deux phases, la proportion de phase A riche en ions CN^- diminuant fortement avec la concentration nominale de l'échantillon. Seule la phase A va transiter entre 132 et 140 K en une phase monoclinique dont les paramètres sont les mêmes que pour la phase A de l'échantillon $x_n = 0.75$. La précision sur la température de transition de la phase A est faible compte tenu de la faible proportion de cette phase A dans ces mélanges.

Nous avons donc pu grâce à ces résultats représenter le



diagramme de phase partiel de la phase α riche en CN^- (figure 1.52).

3) Evolution des paramètres cristallins

Dans ce composé, les paramètres des structures ordonnées, décrites dans une maille monoclinique, varient très peu avec la concentration et ou avec la température. La figure 1.53 donne à titre d'exemple la variation de l'angle β en fonction de la température pour différentes concentrations

Par différences avec les autres systèmes mixtes, on observe :

1 - Que la transition cubique - monoclinique entraîne une variation de l'angle β conséquente quelle que soit la concentration.

2 - Que la phase cubique haute température persiste après T_c sur une plage de température de plus en plus importante quand la concentration en ions CN^- diminue.

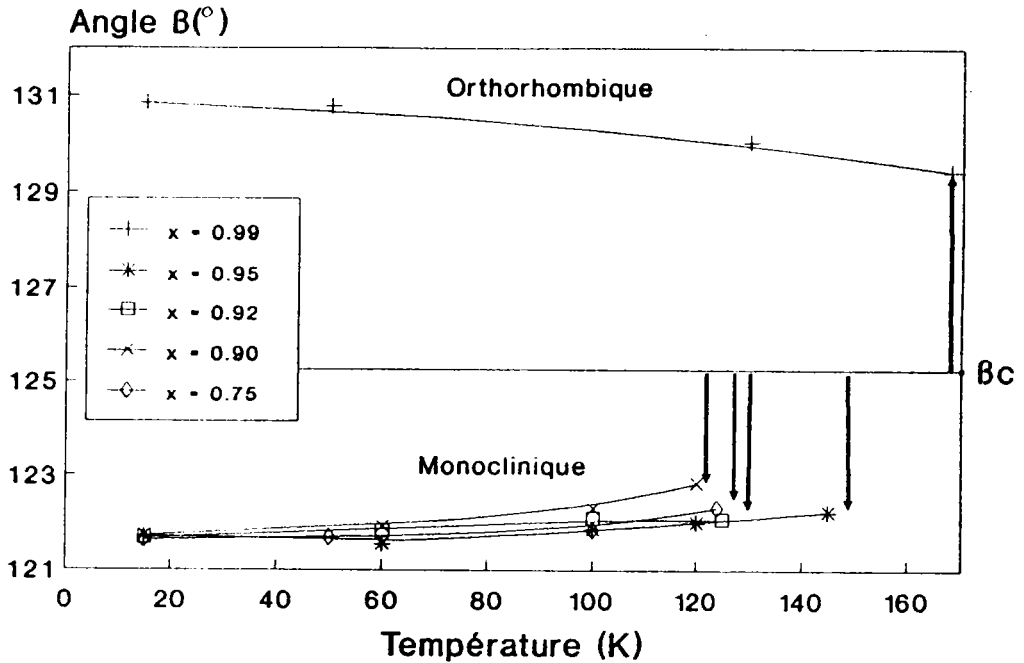


Figure 1.53 : Evolution pour différentes concentrations x du système $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$ de l'angle β des structures orthorhombique et monoclinique décrit dans une maille monoclinique.

Ces deux phénomènes semblent difficiles à relier.

L'ion de substitution participe à la création de tensions internes dans le cristal. Par analogie à ce qui a été observé dans des échantillons non recuits où la transition apparaît à de plus basses températures que dans des échantillons recuits, les tensions internes provoquées par l'ion I- vont jouer le même rôle que les contraintes résiduelles (cas des échantillons non recuits) et diminuer la température de disparition complète de la phase cubique désordonnée.

Toutefois, l'ordre monoclinique qui apparaît encore ne se rapproche pas graduellement du désordre cubique quand la concentration baisse du fait de l'encombrement de l'ion I- qui diminue les degrés de liberté d'orientation laissée à l'ion CN-. L'ordre monoclinique établi entraîne donc une forte déformation de

la maille cubique pour se mettre en place et la question non encore étudiée reste posée : Existe-t'il un ordre élastique courte distance type verre dans KCN-KI en dessous de la concentration critique ?

DISCUSSION

IV) Conclusions générales sur les structures ordonnées observées par diffraction des rayons X

1) Influence du traitement thermique des poudres

Nous avons montré que la réduction par un traitement thermique approprié des contraintes résiduelles introduites lors du broyage en poudre des échantillons, entraîne la réduction, à une concentration donnée, de la plage de température d'apparition de la phase intermédiaire (monoclinique ou rhomboédrique) observée par d'autres auteurs (disparition de la phase monoclinique dans KCN pur). Mais également dans la cas de la phase rhomboédrique par exemple, le recuit entraîne une diminution de la déformation de la maille cubique à la transition.

La première transition ordre-désordre apparaît à une température plus élevée dans le cas d'échantillon recuit et ceci quel que soit le système considéré, ceci est d'autant plus vrai que la concentration d'halogène de substitution est plus élevée.

L'influence des contraintes résiduelles est d'autant plus grande que l'interaction CN-CN responsable de l'ordre est affaiblie par la présence d'anions de substitution.

Les résultats expérimentaux publiés jusqu'à présent n'ont jamais pris en compte l'influence des contraintes résiduelles inhérentes à la préparation des échantillons. Pourtant les aspects théoriques notamment développés par K.H Michel pour expliquer les transitions de phases ordre-désordre dans ces matériaux à quadripôles élastiques font références aux contraintes internes du matériau liées à la nature de la molécule CN^- .

La réduction des contraintes par traitement thermique est primordiale pour l'étude des transitions ordre-désordre élastiques et donne une spécificité à nos travaux en comparaison avec ceux publiés assez récemment.

2) Les diagrammes de phases

Si on rapproche en une seule représentation les diagrammes de phases partiels des trois systèmes étudiés dans le domaine des grandes concentrations en ions CN^- (figure 1.54), il est intéressant d'analyser les évolutions des limites de phase en fonction de la nature de l'ion de substitution, de sa concentration dans le mélange et de la température. Ces différents diagrammes de phases font apparaître pour chaque système une concentration critique x_C en dessous de laquelle on n'observe plus d'ordre à longue distance. Cette concentration critique dépend de la nature de l'ion de substitution. Elle est d'autant plus faible que la différence d'encombrement stérique entre l'ion de substitution et l'ion CN^- en rotation est plus faible.

$$|a(\text{KBr}) - a(\text{KCN})| = 0.074 \text{ \AA} \quad x_C = 0,60$$

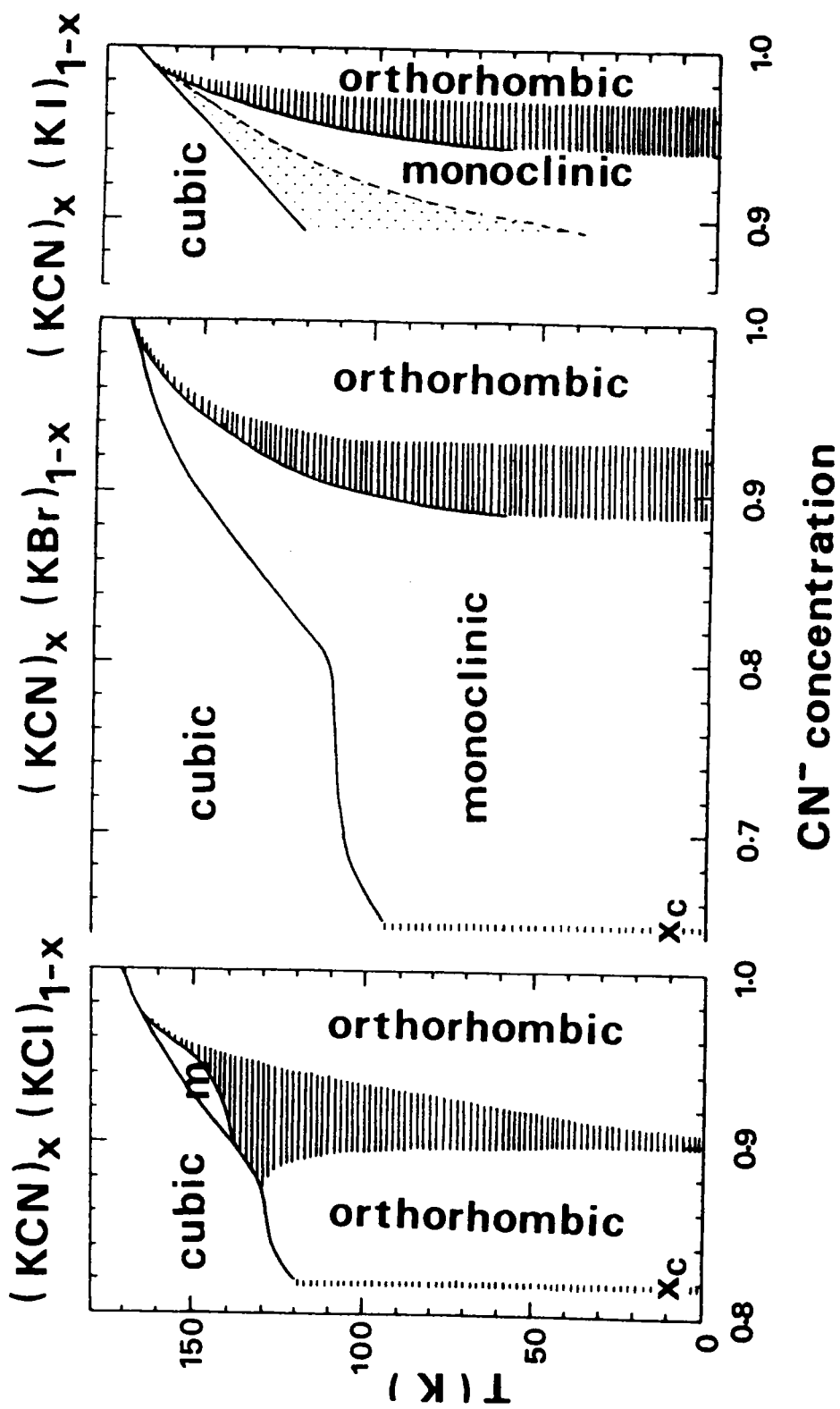
$$|a(\text{KCl}) - a(\text{KCN})| = 0.229 \text{ \AA} \quad x_C = 0,80$$

$$|a(\text{KI}) - a(\text{KCN})| = 0.538 \text{ \AA} \quad x_C = 0,90$$

On constate également que pour une concentration x juste supérieure à x_C la phase observée à basse température est différente suivant la nature de l'ion de substitution: orthorhombique pour KCN:KCl, monoclinique pour KCN:KBr et KCN:KI.

Figure 1.54: Diagrammes de phase partiels pour les trois systèmes $(\text{KCN})_x(\text{KA})_{1-x}$ ($A = \text{Cl}^-$, Br^- et I^-)

(Bourson et al. 1987)



Si on isole dans les diagrammes de phase les limites température-concentration d'apparition des deux principales phases ordonnées (orthorhombique et monoclinique) observées dans les trois systèmes étudiés, on remarque :

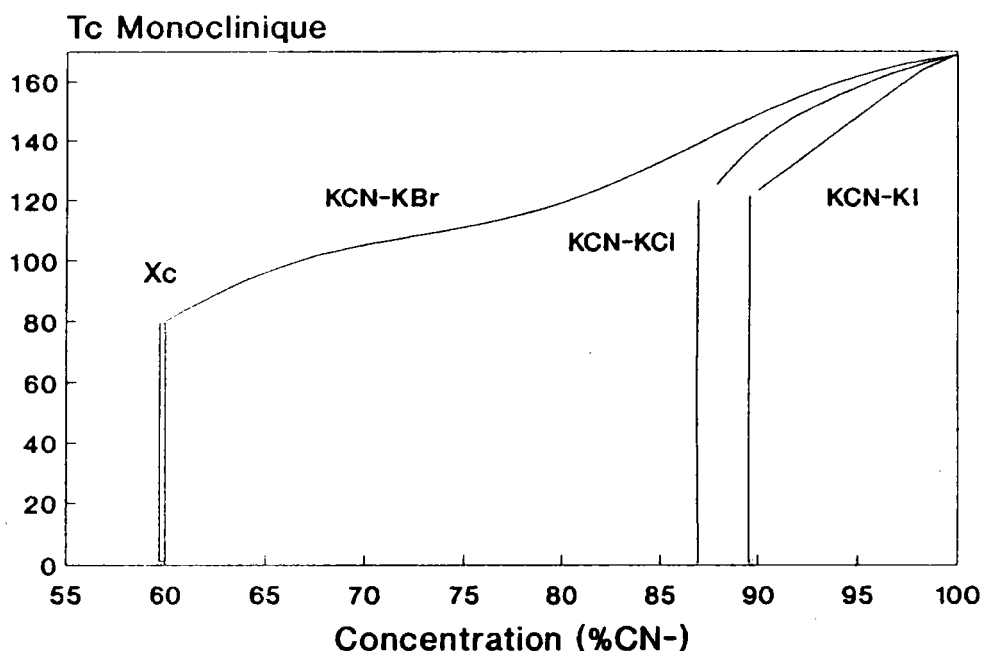


Figure 1.55 : Température d'apparition de la phase monoclinique dans les trois systèmes $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$, $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ et $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$ en fonction de la concentration x .

* Dans la figure 1.55, pour une concentration donnée, la phase monoclinique apparaît à une température d'autant plus élevée que la différence d'encombrement stérique entre les deux anions est plus faible (exemple pour $x = 0.90$ T_c est à peu près égale à 142K pour KCN:KBr, 132K pour KCN:KCl et 120K pour KCN:KI)

* Dans la figure 1.56, l'apparition de la phase orthorhombique, pour les fortes concentrations en ions CN^- ($x > 0.95$), est observée sensiblement pour les mêmes conditions de température dans les trois systèmes. D'autre part, la disparition de la phase orthorhombique se situe à une concentration d'autant

plus élevée que la taille de l'ion de substitution est grande. Ainsi la phase orthorhombique n'est déjà plus observée dès $x < 0.94$ dans le cas où l'ion de substitution est de l'iode.

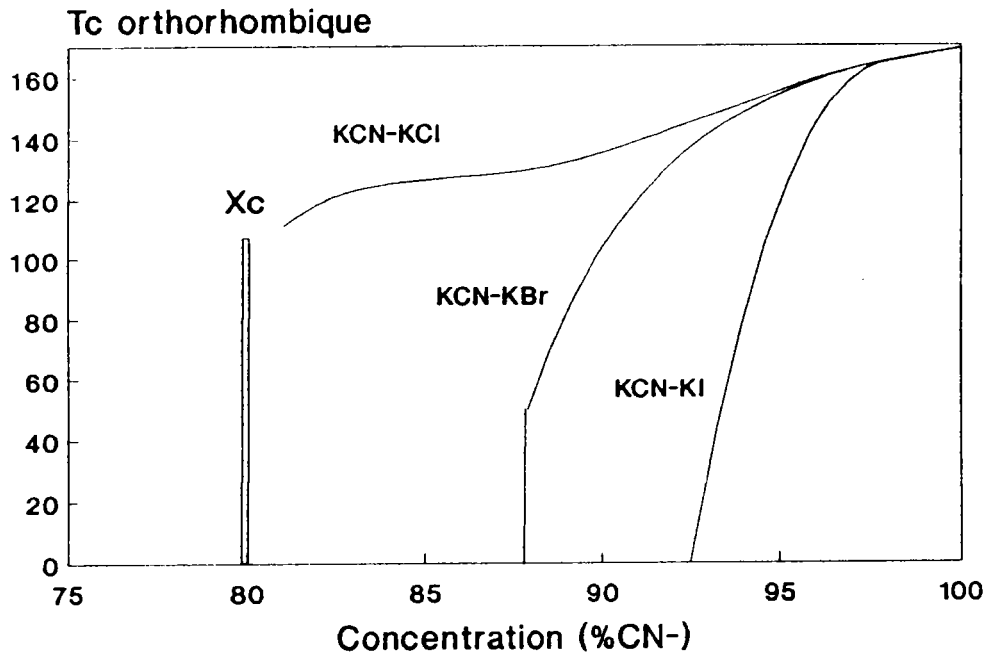


Figure 1.56 : Température d'apparition de la phase orthorhombique dans les trois systèmes $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$, $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ et $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$ en fonction de la concentration x .

Quelle que soit la taille de l'ion substitution, elle est de peu d'importance lorsque sa concentration est faible et le matériau s'apparente au cyanure pur. L'halogène de substitution se comporte comme un défaut isolé dans la matrice KCN.

3) Discussion

La structure monoclinique correspond à une déformation relativement faible de la maille cubique désordonnée haute température. Par contre, la structure orthorhombique entraîne une déformation importante de la maille cubique. Les deux phases ordonnées observées se différencient essentiellement sur ce

caractère.

L'existence d'ions de substitution différents va donner lieu à différentes possibilités de déformation de la maille cubique pour la mise en ordre des ions CN^- .

Lorsque la taille de l'ion de substitution est du même ordre de grandeur que celle de la molécule CN^- en rotation, l'ossature du matériau est peu modifiée dans ce cas par la présence de l'ion de substitution. La structure monoclinique est prépondérante dès que la concentration en ions de substitution devient importante donc que l'interaction CN-CN passe en dessous d'un seuil (cas du système KCN:KBr). La liberté de rotation de l'ion CN^- sera d'autant plus grande que la concentration en ion de substitution est grande et l'orientation du CN^- n'est plus imposée par une déformation de la maille.

Ce qui conduit graduellement à la concentration critique ou une structure type verre fait naturellement suite à la structure monoclinique.

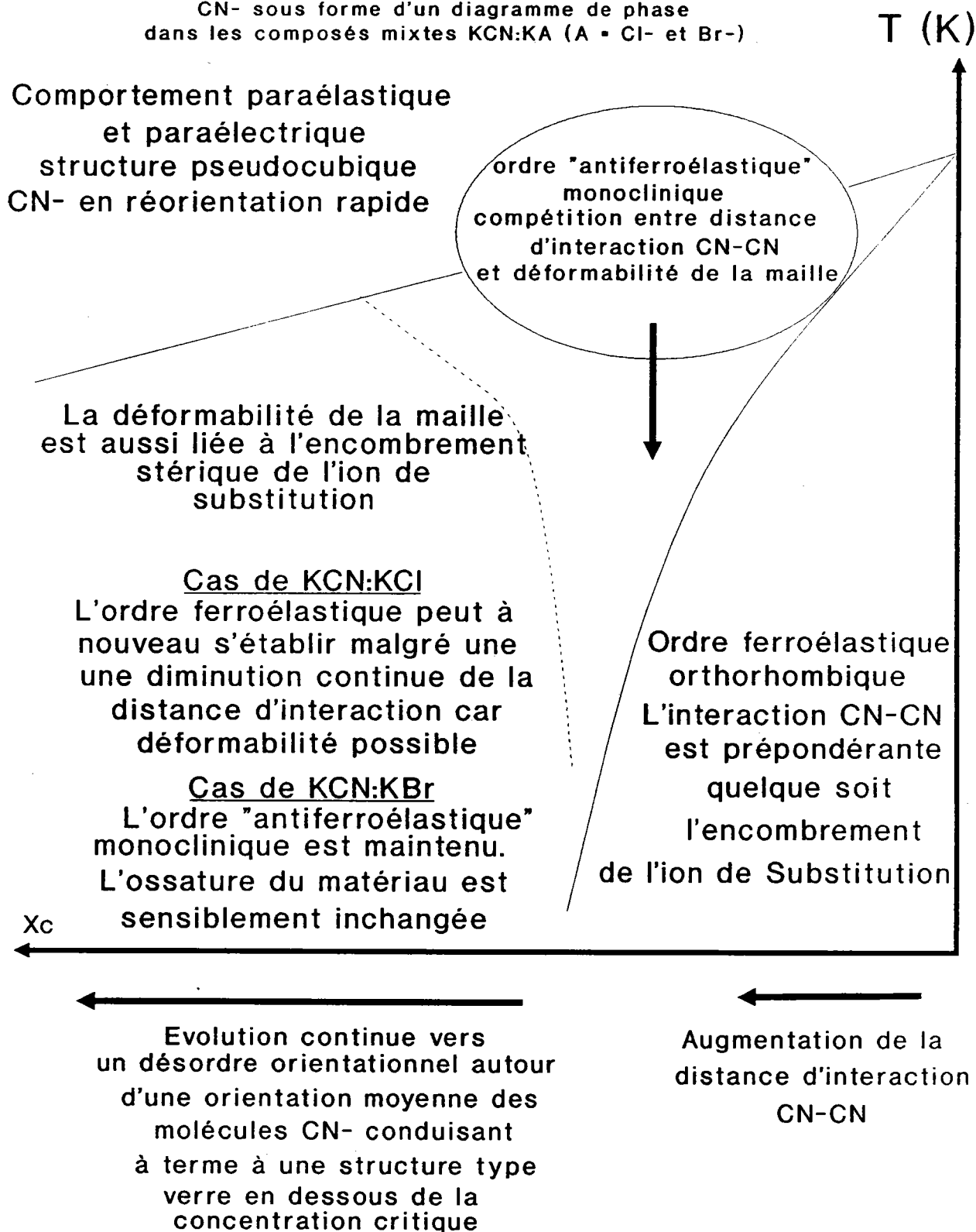
Dans le cas où l'ion de substitution a une taille plus faible que la molécule CN^- en rotation, on pourrait penser que sa présence libère de la place favorisant ainsi la possibilité de réorientation du CN^- , en fait sa présence donne la possibilité au matériau de se déformer lors de la mise en ordre des CN^- favorisant ainsi la structure orthorhombique. (Eg plus important dans le système KCN:KCl que dans KCN:KBr)

Un essai de représentation du comportement du quadripôle CN^- sous forme d'un diagramme de phase dans ces composés mixtes KCN:KX où X représente l'halogène de substitution, est schématisé dans la figure 1.57. Les interactions quadripolaires élastiques liées à la distance d'interaction CN-CN vont intervenir dans le

processus collectif de mise en ordre des CN^- . Mais d'autre part, la déformabilité de la maille cubique liée à sa composition particulière et gouvernée par l'encombrement stérique de l'ion de substitution va jouer un rôle prépondérant dans la nature final de la structure ordonnée à basse température.

Ceci nécessite d'envisager les deux cas différents, celui où l'ion de substitution Br^- change peu l'ossature du matériau pur KCN et celui où l'ion de substitution Cl^- donne à la maille une possibilité de déformation importante principalement suivant $\langle 001 \rangle$ (déformation de type E_g) lorsque sa concentration augmente.

Figure 1.57: Essai de représentation du comportement du CN- sous forme d'un diagramme de phase dans les composés mixtes KCN:KA (A = Cl- et Br-)



DEUXIEME PARTIE

**MODELE DE CALCUL DU POTENTIEL
D'INTERACTION**

PRESENTATION DES MODELES

DEUXIEME PARTIE

| | |
|---|-----|
| I) <u>Energie de cohésion</u> | 5 |
| A) L'énergie électrostatique coulombienne..... | 5 |
| B) Energie de Van der Walls..... | 8 |
| C) Energie répulsive..... | 16 |
| 1) Modèle à ions rigides (MIR)..... | 16 |
| a) Rayon ioniques du modèle de Born..... | 18 |
| b) Modèle de Born..... | 22 |
| c) Constantes élastiques dans une structure cubique de type NaCl..... | 27 |
| 2) Modèle à transfert de charge (MTC)..... | 31 |
| D) Constantes élastiques des halogénures cyanures alcalins..... | 39 |
| 1) Cas des halogénures alcalins..... | 39 |
| 2) Cas de KCN..... | 45 |
| II) <u>Application des modèles à ions rigides et à transfert de charge aux cyanures-halogénures alcalins</u> | 51 |
| A) Modèle à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC)..... | 51 |
| 1) Modèle à ions rigides (MIR)..... | 51 |
| 2) Modèle à transfert de charge (MTC)..... | 52 |
| B) Résultats des calculs..... | 53 |
| 1) Cas de KCl, KBr et KI..... | 53 |
| 2) Cas de KCN..... | 64 |
| a) résultats..... | 64 |
| b) Transfert de charge et caractère ionique de la liaison..... | 73 |
| C) Modèle à quadripôles CN^- orientés..... | 76 |
| 1) Principe du calcul..... | 76 |
| 2) Résultats..... | 78 |
| D) Discussion | 85 |
| E) Systèmes mixtes $(KCN)_x(KA)_{1-x}$ ($A= Cl^-, Br^-, et I^-$) | 91 |
| 1) Principe du calcul..... | 91 |
| a) Forme du potentiel..... | 92 |
| b) Les constantes élastiques..... | 93 |
| 2) Résultats..... | 95 |
| a) Analyse de l'évolution du potentiel..... total avec la température et la concentration | 95 |
| b) Etude de l'évolution des paramètres.... p, f_0 et b..... | 98 |
| c) Evolution de p, b et f_0 à la transition. | 104 |
| 3) Calcul du potentiel d'interaction dans les composés mixtes en orientant les dipôles CN^- ... dans la maille | |
| a) Principe du calcul..... | 108 |
| b) Résultats..... | 109 |

AVANT-PROPOS

Dans le chapitre précédent, nous avons observé et analysé les transitions de phase dans les systèmes mixtes halogénure-cyanure de potassium et montré que les phases observées dépendaient essentiellement de la taille et de la nature de l'ion de substitution.

Il nous a donc semblé intéressant de concevoir un modèle théorique susceptible de rendre compte des différentes observations faites précédemment.

Nous voulions un modèle qui ait les propriétés suivantes :

- qu'il prenne en compte la distance interatomique et la taille des ions en présence,

- qu'il soit fonction de la nature de l'ion de substitution (polarisabilité, nombre d'électrons, rayon ionique...)

- qu'il tienne compte du comportement élastique du cristal. Rappelons que le paramètre d'ordre de la transition ordre-désordre est l'amollissement de la constante élastique C_{44} (Feile 1982, Garland 1982).

Le modèle, qui répondait à nos préoccupations, était un modèle de calcul de l'énergie potentielle d'interaction que nous allons développer dans ce chapitre en explicitant les différentes hypothèses introduites.

INTRODUCTION

Dans un schéma simple, on peut représenter un cristal ionique comme un empilement de sphères chargées dont les forces interatomiques assurant sa cohésion et gouvernant les vibrations propres du cristal peuvent être de deux types :

- forces à courte portée en majorité répulsives,
- forces à longue portée essentiellement de type coulombienne.

Le premier type de forces est mal connu et l'usage consiste à les paramétrer. Leurs origines proviennent de l'encombrement dans le cristal ou plus précisément, ces forces traduisent les recouvrements des orbitales atomiques. Ceci reste vrai si l'on considère le cristal comme un ensemble de sphères rigides reliées entre elles par des ressorts et portant chacune une charge uniformément répartie. Cette image ou modèle constitue un modèle à ions rigides. Son grand mérite est sa simplicité. De plus, il donne des indications qualitatives intéressantes sur certaines propriétés du cristal. Cependant, il est loin d'apporter des informations quantitatives suffisamment précises. Son principal défaut est que du point de vue électrique, il assimile un ion à une sphère uniformément chargée (ou charge dite "ponctuelle"). Il est évident que l'ion se déforme au cours de son mouvement en particulier son nuage électronique (polarisabilité électronique) ce qui entraîne une modification et une déformabilité de la répartition des charges.

Pour rendre compte de ces phénomènes et pour mieux modéliser les courbes de dispersion de nombreux auteurs (cf.

"Phonon dispersion relations in Insulators" Bilz et Kretz (1979) ont été amenés à construire des modèles de plus en plus diversifiés. ("shell model", "Breathing model"...).

Dans notre cas, nous nous sommes plus particulièrement intéressé à un modèle décrit par Cochran (1971) dit modèle à trois corps (TBI "three body Interactions model") dont nous avons préféré l'appellation modèle à transfert de charge (MTC). Il a été élaboré pour tenir compte de l'anisotropie élastique du cristal, traduite par l'inégalité de Cauchy $C_{12} - C_{44} = 0$. Cette inégalité pour des cristaux ioniques est très peu différente de 0. Pour les cyanures alcalins, ce n'est plus le cas, l'inégalité de Cauchy devient importante (entre 1 et 1,5) et l'effet d'anisotropie élastique n'est plus du tout négligeable.

I) ENERGIE DE COHESION

L'énergie de cohésion d'un solide ionique dans des conditions d'équilibres thermodynamiques est définie par l'ensemble des forces et de leurs moments qui maintiennent associées les parties d'un même corps. Elle est due aux attractions entre les molécules, les atomes ou les ions qui composent la substance. La connaissance de l'énergie interne permet de déduire la température de fusion, le comportement physique du matériau, ... (Seitz 1940). Les aspects structuraux, périodiques et vibratoires ont une importance essentielle dans la détermination de l'énergie de cohésion du solide.

Born (1923) a été le premier à évaluer l'énergie du réseau d'un cristal ionique, comme étant la somme des énergies d'interaction entre ions en utilisant des paramètres ajustables pour représenter les propriétés du cristal.

De plus, il a montré que l'attraction électrostatique entre charges de signes opposés est presque entièrement responsable de la cohésion de la liaison ionique.

Reprenons en détail les différents types d'interaction en justifiant à chaque fois le choix des paramètres et leur signification physique.

A) L'énergie électrostatique coulombienne

La plus grande participation à l'énergie de cohésion dans les cristaux ioniques provient des interactions coulombiennes ou électrostatiques. Ces interactions à longue

distance ou longue portée sont de la forme qq'/r , attractive pour les ions de charge de signe opposé et répulsive pour des ions de charge de même signe.

L'énergie d'interaction entre une charge Z_p de l'ion p de référence dans la cellule de base et une charge $Z_{p'}$ appartenant à l'ions p' de la $l^{i\text{eme}}$ cellule unitaire est de la forme :

$$\frac{Z_p Z_{p'} e^2}{|\vec{r}_1 + \vec{r}_p - \vec{r}_{p'}|} \quad (2.1)$$

où r_1 est la distance entre la cellule l et la cellule de référence.

r_p est la position de l'ion p dans la cellule de référence.

$r_{p'}$ est celle de l'ion p' dans la cellule l .

Cette énergie d'interaction est à sommer pour chacun des atomes de la cellule de base et sur la totalité des cellules du cristal pour obtenir l'énergie coulombienne totale.

Cette sommation s'exprime de la façon suivante :

$$\omega_c = \frac{1}{2n} \sum_l \sum_{pp'} \frac{Z_p Z_{p'} e^2}{|\vec{r}_1 + \vec{r}_p - \vec{r}_{p'}|} \quad (2.2)$$

où n est le nombre d'ions par cellule élémentaire.

On peut également écrire cette somme sous la forme :

$$\omega_c = - \frac{(Ze)^2 \alpha_R}{R} \quad (2.3)$$

Avec Z sans dimension et R est la distance d'équilibre c'est-à-dire la distance entre les plus proches voisins dans

la cellule élémentaire. Dans le cas d'une structure NaCl (cubique faces centrées) $R = a_0/2$, a_0 étant le paramètre de maille.

α_R représente la valeur de la sommation zz'/r rapportée à R . Cette constante pour une structure donnée est appelée constante de Madelung, elle est définie de la façon suivante :

$$\alpha_R = \frac{-1}{2n} \sum_{p'} J_{p'} R \varphi(r_{p'}) \quad (2.4)$$

$$J_{p'} = \frac{Z_{p'}}{Z}$$

$$\varphi(r_{p'}) = \sum_l \sum_p \frac{J_p}{|\vec{r}_l + \vec{r}_p - \vec{r}_{p'}|} \quad (2.5)$$

(2.4) représente le potentiel électrostatique au point du réseau p' pour une charge $Z_{p'}$ et pour une distance interionique de R .

α_R représente une suite convergente dont la valeur dépend essentiellement de la structure du cristal ionique considéré. L'article de base de Tosi (1964) en recense les valeurs correspondantes.

Dans le cas d'une structure cubique faces centrées de type NaCl α_R est égale 1.747558 (Templeton 1953-1955). C'est cette valeur que nous utiliserons dans l'ensemble de nos calculs.

B) Energie de Van der Walls

Cette énergie a été mise en évidence par l'existence de phases condensées dans des gaz rares présentant une attraction entre les atomes (coquilles fermées) non explicable par l'attraction coulombienne et par des interactions répulsives de recouvrements que nous définirons plus tard.

Cette énergie serait connectée aux corrélations des mouvements électroniques dans les différents atomes de la phase condensée (Born et Huang 1954).

Le premier formalisme de l'énergie de Van der Walls a été introduit en considérant que le moment dipolaire instantané μ d'un atome induit, sur un atome similaire distant de r , un moment dipolaire qui est proportionnel à $\alpha\mu/r^3$ avec la polarisabilité électronique de l'atome considéré. Ceci produit sur l'atome inducteur, un champ électrique proportionnel à $\alpha\mu^2/r^6$.

L'énergie d'interaction entre atomes identiques est donc de la forme $\alpha\mu^2/r^6$. Cette interaction attractive varie en $1/r^6$ et représente l'interaction de Van der Walls encore connue sous le nom d'interaction de London (Seitz 1940) ou d'interaction dipôle-dipôle ou dipôle-quadripôles dans le cas d'une interaction en $1/r^8$.

Cette notion d'interaction de Van der Walls a considérablement évolué au cours des années, en introduisant dans le modèle des constantes dites de Van der Walls dont la formulation a fait l'objet de différentes approximations.

Généralement ces différentes approximations dans le traitement des interactions de Van der Walls entre paires

d'ions ou d'atomes supposent ces paires isolées. L'influence de ces interactions est limitée à des distances faibles lorsque le recouvrement des fonctions d'onde des atomes interagissant n'est plus négligeable.

Cette énergie de Van der Walls peut être représentée comme une somme d'interactions à deux corps. Dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle, cette énergie de Van der Walls s'écrit :

$$W_{dd}(r_{ij}) = - \frac{c_{ij}}{R^6} = - \frac{6}{R^6} \sum_{x,y} \frac{[\mu_i^x]^2 [\mu_j^y]^2}{E_i^x + E_j^y} \quad (2.6)$$

En rappelant que le nombre des plus proches voisins est de 6 dans une structure de type NaCl.

La sommation est effectuée sur tous les états excités x et y des atomes 1 et 2 d'énergie E_i^{OX} et E_j^{OY} relative à leur état fondamental.

μ_i^{OX} et μ_j^{OY} sont les éléments de la matrice moment dipolaire de chaque atome dans les états i et j respectivement (Born et Huang 1954).

Beaucoup d'états excités se trouvent dans une même gamme d'énergie. Pour une structure type cubique faces centrées, London (1920) a donc déterminé un coefficient c_{ij} de l'interaction dipôle-dipôle comme étant fonction de l'énergie moyenne d'excitations (E) et de la polarisabilité de l'ion (α) sous la forme :

$$c_{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{E_i E_j}{E_i + E_j} \quad (2.7)$$

L'évaluation de la polarisabilité électronique et de

l'énergie moyenne a été améliorée depuis London. En particulier Marguenau (1931 et 1939) par la méthode des perturbations a donné un formalisme à ces coefficients C_{ij} . Il s'en suit la formule de Stater Kirwood donnant l'expression du coefficient c_{ij} de l'interaction dipôle-dipôle (Narayan 1977):

$$C_{ij} = \frac{3}{2} \left[\frac{eh}{m^{1/2}} \right] \frac{\alpha_i \alpha_j}{\left[\frac{\alpha_i}{N_i} \right]^{1/2} + \left[\frac{\alpha_j}{N_j} \right]^{1/2}} \quad (2.8)$$

où N_i est le nombre effectif d'électrons de l'atome i participant à l'interaction. Scott (1965) calcule et recense pour différents ions ce nombre effectif N_i . α_i est la polarisabilité électronique de l'ion i .

Pour les atomes ou molécules relatifs à ce travail, la valeur des polarisabilités et du nombre effectif d'électrons sont donnés dans le tableau 2.1.

Le choix de la valeur de la polarisabilité électronique de CN^- (α_{CN}) a posé quelques problèmes car nous possédions plusieurs évaluations.

Tessman 1953 estimait cette valeur à 2.80 \AA^3 et Herards (1980) la calculait dans $RbCN$ comme étant égale à 1.80 \AA^3 . Nous avons préféré à ces estimations faites sur un ion CN^- isotrope celle des travaux de Gready (1970) qui détermine la polarisabilité électronique suivant les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe du dipôle CN^- (α_{xx} et α_{zz}).

Tableau 2.1 : Nombre effectif d'électrons (N) et polarisabilité électronique (α) pour les différents ions utilisés dans nos modèles.

| Ion | Nombre effectif d'électrons (N) (Scott 1965) | Polarisabilité électronique (α) (\AA^3) (Tessman 1953) |
|---------------|---|--|
| K^+ | 17 | 1.33 |
| Cl^- | 17 | 2.96 |
| Br^- | 22 | 4.16 |
| I^- | 30.5 | 6.43 |
| CN^- | 12 | 3.458 (Gready 1971) |

Les valeurs de ces sommes pour une structure NaCl sont les suivantes :

$$S_R^6(r-) = 6.5952$$

$$S_R^6(o) = 1.8067$$

$$S_R^8(r-) = 6.1457$$

$$S_R^8(o) = 0.8001$$

Les valeurs des différents coefficients c_{ij} et d_{ij} calculées à partir du tableau 2.1 sont données dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Valeurs des coefficients de Van der Walls (c_{ij} et d_{ij}) pour les différentes interactions ij dans KCl, KBr, KI et KCN. c_{ij} et d_{ij} sont exprimés en Kcal/(mole Å⁶) et Kcal/(mole Å⁸)

| Cristal | KCl | KBr | KI | KCN |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| c_{++} | 1145.44 | 1145.44 | 1145.44 | 1145.44 |
| c_{+-} | 2046.19 | 2805.00 | 4192.99 | 2040.34 |
| c_{--} | 3804.23 | 7208.53 | 16310.14 | 4034.17 |
| d_{++} | 484.08 | 484.08 | 484.08 | 484.08 |
| d_{+-} | 1100.44 | 1553.53 | 2417.06 | 1329.42 |
| d_{--} | 2397.71 | 4735.86 | 11314.35 | 3271.6 |
| C_R | 17965.39 | 26046.04 | 43422.07 | 18135.47 |
| D_R | 7915.61 | 11635.77 | 19839.09 | 9672.70 |

C) Energie répulsive

1) Modèles à ions rigides

Lorsque deux atomes se rapprochent, leurs nuages électroniques se chevauchent progressivement ce qui modifie l'énergie électrostatique du système. Pour des distances entre atomes relativement faibles, cette énergie est répulsive, ceci en grande partie à cause du principe d'exclusion de Pauli (Kittel 1983). Cette interaction est à courte portée, notée SR dans la suite du texte. La première tentative d'évaluation de l'énergie répulsive pour un cristal ionique a été donnée par Born (1930), ce modèle n'assurant qu'une dépendance de l'énergie répulsive avec la distance entre les ions.

Sa forme était la suivante :

$$W_{R \cdot P} = \frac{B}{R^n} \quad (2.15)$$

Où R est la distance entre les deux ions ($=r_{ij}$) et où B et n sont des quantités ajustables pour chaque sel en fonction des conditions d'équilibre du système. Par analogie avec le formalisme de l'énergie de Van der Waals, Born a considéré l'énergie répulsive du cristal comme étant égale à une somme des énergies d'interaction à deux corps ij avec B défini de la façon suivante :

$$B = b_{..} S_R(r_-) + \frac{1}{2} (b_{..+} + b_{..-}) S_R(o) \quad (2.16)$$

b_{ij} prend en compte la répulsion interionique. Pauli a par ailleurs utilisé ce concept pour le calcul de la distance interionique.

Ce modèle simple a été amélioré pour permettre une

meilleure représentation du comportement du cristal.

Dans la plupart des développements de ce modèle, appliqués au solide, la variation de l'énergie de répulsion avec la distance est représentée sous une forme exponentielle. L'évaluation de cette énergie pour un cristal ionique requiert la détermination de deux paramètres de répulsion et s'écrit sous la forme suivante :

$$W_{R,p} = B \exp(-R/p) \quad (2.17)$$

Dans cette expression n'est pris en compte que l'effet de répulsion entre les premiers voisins, la quantité B peut être exprimé de telle façon qu'elle contienne implicitement la contribution à cette énergie des autres ions.

p quant à lui, représente la possibilité qu'ont les ions de s'interpénétrer, il est appelé paramètre de dureté dans l'énergie de répulsion.

Ce paramètre, p, dit de dureté, est considéré comme constant pour une famille de sels (Huggins (1933), Mayer (1933)) ou variant d'un sel à l'autre (forme de Born-Mayer (1932)).

La contribution de l'énergie répulsive de Born (1923) à l'énergie de cohésion compte tenu de l'action des premiers (au nombre de 6) et seconds (au nombre de 8) voisins dans une structure de type NaCl s'écrit de la façon suivante :

$$W_{R,p} = 6 b_{..} \exp\left[-\frac{R}{p}\right] + \frac{1}{2} 8 (b_{..} + b_{..}) \exp\left[\frac{-\sqrt{2} R}{p}\right] \quad (2.18)$$

R 2 représentant la distance dans une structure type NaCl entre l'ion de référence et ses seconds voisins.

Born-Mayer (1932) ont montré que les paramètres b_{ij} sont fonctions d'un rayon ionique à introduire dans le calcul de l'énergie répulsive de Born que nous allons définir maintenant.

a) Rayons ioniques du modèle de Born

Il est important pour la suite de ces calculs de définir le rayon de chaque ion dans le cas d'un modèle dit de Born.

Dans un premier temps, rappelons comment est déterminé le rayon ionique (Tosi 1964).

La taille de l'ion libre dépend essentiellement de la distribution de charge. Ainsi, on considère le rayon moyen comme étant celui donné par l'état de la dernière orbitale lorsque le carré de la fonction d'onde de cette orbitale atteint un maximum.

Dans un cristal "purement ionique", on peut considérer que chaque électron de valence est localisé mais qu'il subit l'influence de ses plus proches voisins. De ce fait, le minimum de densité électronique entre les deux ions permet de déterminer la taille de l'ion dans le cristal (figure 2.1).

Dans ce cas la distance interionique est donnée par $R = r_+ + r_-$.

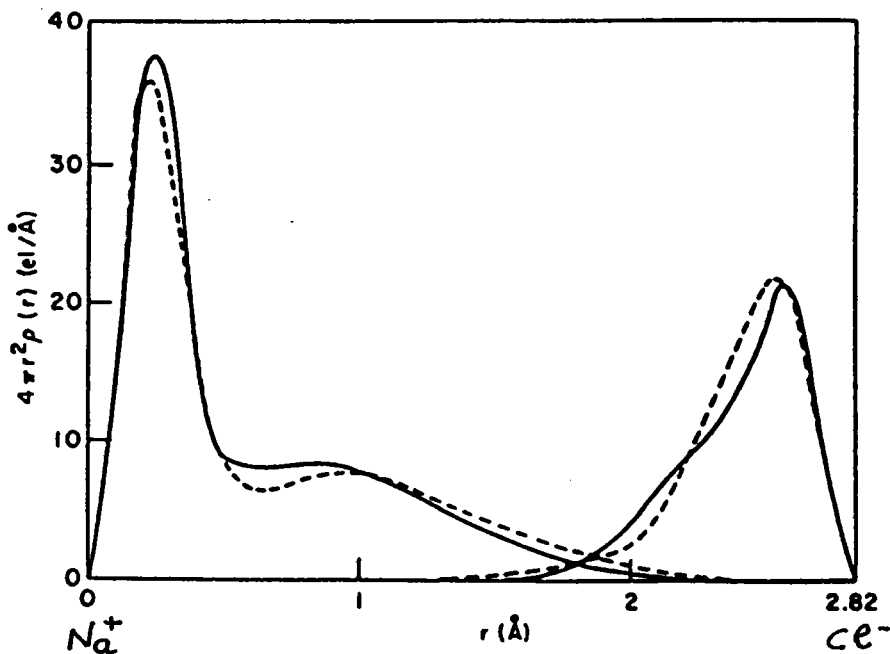


Figure 2.1 : Répartition de la densité électronique entre les ions Na^+ et Cl^- dans une structure de type NaCl (courbe solide) et dans un état libre (courbe pointillée).

Le rayon moyen peut donc être défini par cette mesure de la distribution de charge. Mais la présence du voisin déforme cette distribution de charge. La première des raisons de cette déformabilité est due au principe d'exclusion de Pauli qui a pour conséquence de réduire le recouvrement des orbitales.

Cette déformabilité du cortège électronique est différente selon la nature de l'ion.

Si l'ion est de signe + cela indique qu'il lui manque un électron donc de ce fait sa neutralité électrique entre noyau et cortège électronique est brisée, impliquant qu'il existe une force de répulsion ayant pour conséquence une

augmentation du rayon ionique par rapport à l'ion libre.

Au contraire, pour l'ion négatif une force d'attraction diminue le rayon ionique. De ce fait, la notion de taille de l'ion va dépendre de la structure mais également de la nature des autres ions l'entourant.

Plusieurs approches statistiques ou de minimalisation de l'énergie du cristal ont été faites pour calculer le plus précisément le rayon de chaque ion pour les cristaux ioniques comme décrit et répertorié dans l'article de base de Tosi (1964).

Dans le cas du modèle de Born, la notion de "rayon cristallin" d'un ion est définie comme le rayon caractéristique de l'ion dans une famille de sel de même structure. Il est calculé par l'addition empirique des distances interioniques. Ceci serait réellement significatif si chaque ion était dans le même état dans les différents cristaux d'une famille de sel.

L'importance des forces répulsives interioniques est alors fonction de la différence entre la somme des distances interioniques ($r^+ + r^-$) et le paramètre du cristal ($R = a_0/2$).

La distance interionique dans une famille de composés binaires peut être exprimée de la façon suivante :

$$R = r_+ + r_- + \Delta \quad (2.19)$$

où r^+ et r^- sont les longueurs caractéristiques de l'ion + et l'ion - pour une famille de sel. Δ varie légèrement d'un sel à l'autre. Les valeurs de la déviation Δ de cette somme ont été déterminées par des données cristallographiques sur la famille de cristaux étudiés.

Les variations de A pour une famille de sel sont connectées dans le modèle de Born-Mayer à la valeur du paramètre de dureté de la répulsion (p) qui est différent pour chaque corps et dépend des différents contributions constituant le potentiel du matériau.

Les travaux de Born ont permis de calculer les différents rayons ioniques moyens dans les halogénures alcalins de structure NaCl.

Le tableau 2.3 compare les rayons ioniques de l'ion libre et celui de l'ion évalués dans le modèle de Born.

Tableau 2.3 : Comparaison des rayons ioniques : suivant Pauling (1960) (ion libre) et dans le cas d'un modèle de Born (Sysion 1969) pour les différents ions utilisés dans nos travaux. (Les rayons sont donnés en Å)

| Ion | K^+ | Br^- | Cl^- | I^- | CN^- |
|---------------------------------|-------|--------|--------|-------|---------------------------|
| Rayon "libre" (Pauling 1960) | 1.33 | 1.96 | 1.81 | 2.16 | |
| Rayon de Born (Sysion 1969) | 1.503 | 1.809 | 1.648 | 2.048 | 1.77 (Jenkins 1976) |

Ces rayons sont obtenus par répartition à égalité entre les deux ions de la déviation théorique.

Dans notre cas, nous ne voulons qu'estimer les variations du potentiel d'interaction avec la température et la concentration. Les variations du rayon ionique d'un sel à

l'autre sont minimales, de l'ordre de $\pm 0.05 \text{ \AA}$, pour un ion donné suivant les différents types de modèle utilisés (Born-Mayer, Huggins, Mayer ou Pauling). Nous avons donc choisi pour le calcul de l'énergie répulsive de prendre comme valeur des rayons ioniques, les valeurs moyennes des rayons données par Sysion (1969) (tableau 2.3)

Dans le cas de KCN, le rayon de la molécule CN^- pris comme une sphère varie considérablement d'un auteur à l'autre. Rappelons que KCN a un paramètre cristallin proche de celui de KBr. Nous avons choisi comme rayon ionique de CN^- celui donné par Jenkins et Pratt (1976).

b) Modèle de Born

La contribution de l'énergie répulsive de Born (1923) à l'énergie de cohésion a été présentée dans l'équation 2.18. Cette expression fait apparaître des coefficients du type b_{ij} qui dépendent des rayons des différents ions sous la forme suivante :

$$b_{ij} = \beta_{ij} b \exp((r_i + r_j) / p) \quad (2.20)$$

où b est un paramètre ajustable.

Les β_{ij} sont des coefficients proposées par dans les travaux de Pauling (1960) pour rendre compte, de l'interpénétration des nuages électroniques des ions i et j par l'expression suivante:

$$\beta_{ij} = 1 + \frac{Z_i}{N_i} + \frac{Z_j}{N_j} \quad (2.21)$$

où Z_i est la valence de l'ion i (que nous prendrons égale à ± 1) et N_i est le nombre d'électrons de la dernière couche de l'ion. Pour les ions halogènes ou alcalins, N_i est égal à 8 alors que pour la molécule CN^- N_i est pris égal à 10 en considérant l'ion CN^- comme une entité dont la couche externe comporte 5+4+1 électrons. Ceci induit pour les β_{ij} les valeurs suivantes :

Pour KCl , KBr , KI

$$\beta_{\text{KK}} = 1.25 = \beta_{++}$$

$$\beta_{\text{Cl-Cl-}} = \beta_{\text{Br-Br-}} = \beta_{\text{I-I-}} = 0.75 = \beta_{--}$$

$$\beta_{\text{KCl}} = \beta_{\text{KBr}} = \beta_{\text{KI}} = 1 = \beta_{+-}$$

Pour KCN

$$\beta_{\text{KK}} = 1.25 = \beta_{++}$$

$$\beta_{\text{CN-CN-}} = 0.8 = \beta_{--}$$

$$\beta_{\text{KCN}} = 1.025 = \beta_{+-}$$

L'expression de l'énergie de répulsion 2.18 s'écrit alors :

$$W_{R \cdot p}(R) = b \left[6 \beta_{+-} \exp \left[\frac{r_+ + r_-}{p} \right] \exp \left[\frac{-R}{p} \right] + \frac{1}{2} 8 \left[\beta_{++} \exp \left[\frac{2r_+}{p} \right] + \beta_{--} \exp \left[\frac{2r_-}{p} \right] \right] \exp \left[\frac{-\sqrt{2} R}{p} \right] \right] \quad (2.22)$$

En résumé :

L'énergie du réseau par molécule pour un cristal de structure NaCl , fonction de la distance interionique (R), peut s'écrire comme une somme de 3 termes, l'énergie de Madelung (coulombienne), l'énergie de Van der Waals et l'énergie répulsive de Born donnant ainsi l'équation suivante :

$$W_L(R) = -\frac{\alpha_R e^2 Z^2}{R} - \frac{C_R}{R^6} - \frac{D_R}{R^8} + b \left[6\beta_{+-} \exp\left[\frac{r_+ + r_-}{p}\right] \exp\left[\frac{-R}{p}\right] + \frac{1}{2} \left[\beta_{++} \exp\left[\frac{2r_+}{p}\right] + \beta_{--} \exp\left[\frac{2r_-}{p}\right] \right] \exp\left[\frac{-\sqrt{2}R}{p}\right] \right] \quad (2.23)$$

Ces différentes contributions à l'énergie de cohésion sont schématiquement représentées dans la figure 2.2.

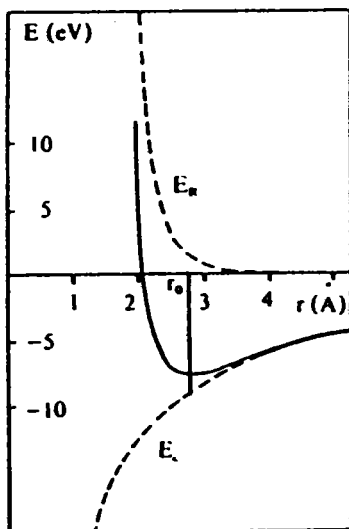


Figure 2.2: Contribution des parties attractive (E_C) et répulsive (E_R) à l'énergie totale (trait plein).

Néanmoins deux paramètres restent non déterminés :

b et p .

Le paramètre p , dit de dureté, dans l'énergie de répulsion représente la possibilité qu'ont les orbitales des ions à s'interpénétrer. Comme dans les travaux de Huggins Mayer (1953) nous avons choisi de prendre p commun à toutes les interactions ++, +-, --.

Hafemeister et Flygare (1965) ont reconsidéré l'interaction répulsive et ont calculé le paramètre p en utilisant des fonctions d'onde de champ autoconsistantes en considérant p comme dépendant radialement de l'interaction répulsive électrostatique entre charges d'échange et charges nucléaires effectives. Ce calcul des intégrales d'échange donne des estimations de p que nous comparerons aux valeurs calculées par notre modèle.

b le paramètre de répulsion n'est par contre qu'un paramètre ajustable déterminé par la condition d'équilibre du système lorsque la dérivée première du potentiel d'interaction est nulle pour la distance d'équilibre entre ions $R=a_0/2$ (figure 2.2).

Dans notre cas, nous déterminerons les deux paramètres ajustables p et b par deux équations :

- l'équation d'équilibre du système

$$\left. \frac{dW_L}{dr} \right|_{r=R} = 0 \quad (2.24)$$

- l'équation de la dérivée seconde de ce potentiel qui est fonction de la compressibilité.

En effet l'équation d'état d'un solide cubique sous une pression hydrostatique P est

$$P = - \left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T \quad (2.25)$$

où F est l'énergie libre d'Helmholtz du solide défini comme une fonction du volume (V) et de la température.

$$F(V, T) = W_L(V) + F_{vib}(V, T) \quad (2.26)$$

Une approximation harmonique annulant la contribution

de l'énergie de vibration dans la dérivée seconde de l'énergie libre, permet de réduire la dérivée de $F(V,T)$ par rapport au volume à :

$$- \left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T \approx - \left[\frac{\partial W_L}{\partial V} \right]_T \approx P \quad (2.27)$$

et

$$\frac{d^2 W_L}{dV^2} = \frac{1}{KV} = \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T \quad (2.28)$$

où K est la compressibilité isothermique égale à l'inverse du module de Young (Bulk modulus)

Il est important à ce stade de l'exposé de montrer que ce module de Young est lié aux constantes élastiques du matériau qui peuvent être mesurées expérimentalement. Ces constantes élastiques ont pour les cyanures alcalins des comportements singuliers en comparaison avec ceux observés pour les halogénures alcalins.

c) Constantes élastiques dans une structure cubique
de type NaCl.

Nous considérerons le cristal comme un milieu continu homogène. Cette approximation est valable compte tenu du fait que les constantes élastiques sont mesurées par la pente des branches acoustiques au centre de la zone de Brillouin donc de ce fait à des longueurs d'onde supérieures à 100Å. (soit environ 30 fois la distance interionique dans NaCl).

Pour mesurer des phénomènes physiques dans cette gamme de fréquences, on utilise des ondes ultrasonores, la diffusion Brillouin ou la diffusion inélastique des neutrons.

Dans la limite élastique, la déformation d'un cristal est proportionnelle à la contrainte appliquée, c'est la loi d'Hooke. Cette loi ne s'applique qu'au cas des faibles déformations c'est-à-dire dans le domaine des phénomènes linéaires.

La relation contrainte déformation est donnée en représentation tensorielle par :

$$T_{ij} = c_{ij} e_{ij} \quad (2.29)$$

où les T_{ij} représentent les contraintes appliquées et les e_{ij} les déformations (tenseur d'ordre 2).

c_{ij} représente le tenseur d'élasticité d'ordre 4 dont les éléments appelés constantes élastiques ou coefficients de rigidité élastique sont au nombre de 36. La symétrie permet de réduire le nombre de ces coefficients.

Dans une structure cubique ce tenseur est de la forme

| | e_{xx} | e_{yy} | e_{zz} | e_{xy} | e_{yz} | e_{xz} |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T_{xx} | c_{11} | c_{12} | c_{12} | 0 | 0 | 0 |
| T_{yy} | c_{12} | c_{11} | c_{12} | 0 | 0 | 0 |
| T_{zz} | c_{12} | c_{12} | c_{11} | 0 | 0 | 0 |
| T_{xy} | 0 | 0 | 0 | c_{44} | 0 | 0 |
| T_{yz} | 0 | 0 | 0 | 0 | c_{44} | 0 |
| T_{xz} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | c_{44} |

- Module de compression (Bulk modulus) et compressibilité.

Un cristal soumis à une déformation hydrostatique uniforme $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \delta/3$ acquiert une énergie volumique donnée par

$$U = \frac{1}{6} (C_{11} + 2 C_{12}) \delta^2 \quad (2.30)$$

On définit le module de compression $\beta=1/K$ ou K est la compressibilité par la relation :

$$U = \frac{1}{2} \frac{1}{K} \delta^2 \quad (2.31)$$

avec

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{3} (c_{11} + 2 c_{12}) \quad (2.32)$$

- En Dynamique, J. de Launay (1956) a montré que les constantes élastiques peuvent se calculer à partir de la densité du matériau ρ et de la mesure de la vitesse (v) de propagation du son dans des directions particulières dans le cristal de la façon suivante :

$$v = ac \frac{dv}{dk} \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (2.33)$$

où a est le paramètre cristallin

c la vitesse de la lumière

v la valeur de l'énergie du phonon exprimée en cm^{-1}
pour le point de la zone décrit par le vecteur d'onde réduit
 n dans cette relation est égal à 1, 2 ou 3 pour les
directions respectivement (001), (110) et (111)

Pour une onde longitudinale se propageant dans la
direction x , la composante du déplacement u_x de la particule
suivant x est de la forme :

$$\vec{u}_x = \vec{u}_0 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)) \quad (2.34)$$

le vecteur d'onde \vec{k} et le déplacement \vec{u}_x de la particule
sont colinéaires

On obtient alors la relation :

$$\omega^2 \rho = c_{11} k^2 \quad (2.35)$$

par conséquent la vitesse de propagation d'une onde
longitudinale dans les directions parallèles aux arêtes du
cube x , y , z est donnée par :

$$v = \frac{\omega}{k} = \left[\frac{c_{11}}{\rho} \right]^{1/2} \quad (2.36)$$

Généralisé à l'ensemble des vibrations possibles dans
un cristal cubique, le calcul précédent indique que les
constantes élastiques sont reliées aux vitesses longitudinale
ou transverse de propagation du son dans la direction x par
les expressions suivantes

$$\rho v^2_L = c_{11}$$

L = longitudinal

$$\rho v^2_T = c_{44}$$

T = transverse

On peut relier les constantes élastiques c_{ij} aux constantes de forces assurant la cohésion et la dynamique du matériaux.

Dans le cas d'un modèle de type ion rigide et dans une structure de type NaCl (Singh 1982)

$$c_{11} = \frac{e^2}{4R^4} (-5,112 Z^2 + A)$$

$$c_{12} = \frac{e^2}{4R^4} (0,225 Z^2 - B) \quad (2.37)$$

$$c_{44} = \frac{e^2}{4R^4} (2,556 Z^2 + B)$$

avec Z donné grâce à la condition d'équilibre de la façon suivante:

$$B = -1,165Z^2$$

A et B dépendant du potentiel répulsif courte portée, tel que :

$$A = \frac{4R^3}{e^2} W''_{REP}(R)$$

$$B = - \frac{4R^3}{e^2} W'_{REP}(R)$$

ce qui conduit à la relation de Cauchy.

$$c_{12} - c_{44} = 0 \quad (2.38)$$

2) Modèle à transfert de charge (MTC)

Dans le cas du modèle à ion rigide, on considère chaque ion comme une particule rigide ne subissant pas de déformations et possédant une charge ponctuelle Ze . Ce modèle simple donne une description approchée des propriétés dynamiques, par contre il est incapable de rendre compte par exemple des propriétés diélectriques du cristal ceci en particulier parce que la polarisabilité électronique des ions est supposée négligeable.

Dans le modèle de la coquille ("Shell model") introduit par Dick et al. (1958) et Cochran et al. (1959), chaque ion est constitué d'un coeur non polarisable comprenant le noyau et les électrons internes qui lui sont fortement liés et d'une coquille polarisable formée des électrons externes (électron de valence).

Cette coquille est reliée au coeur par une constante de rappel et peut donc se déplacer par rapport au coeur.

Ce déplacement peut être défini différemment selon la nature du phénomène que l'on veut traduire ou la propriété que l'on veut décrire.

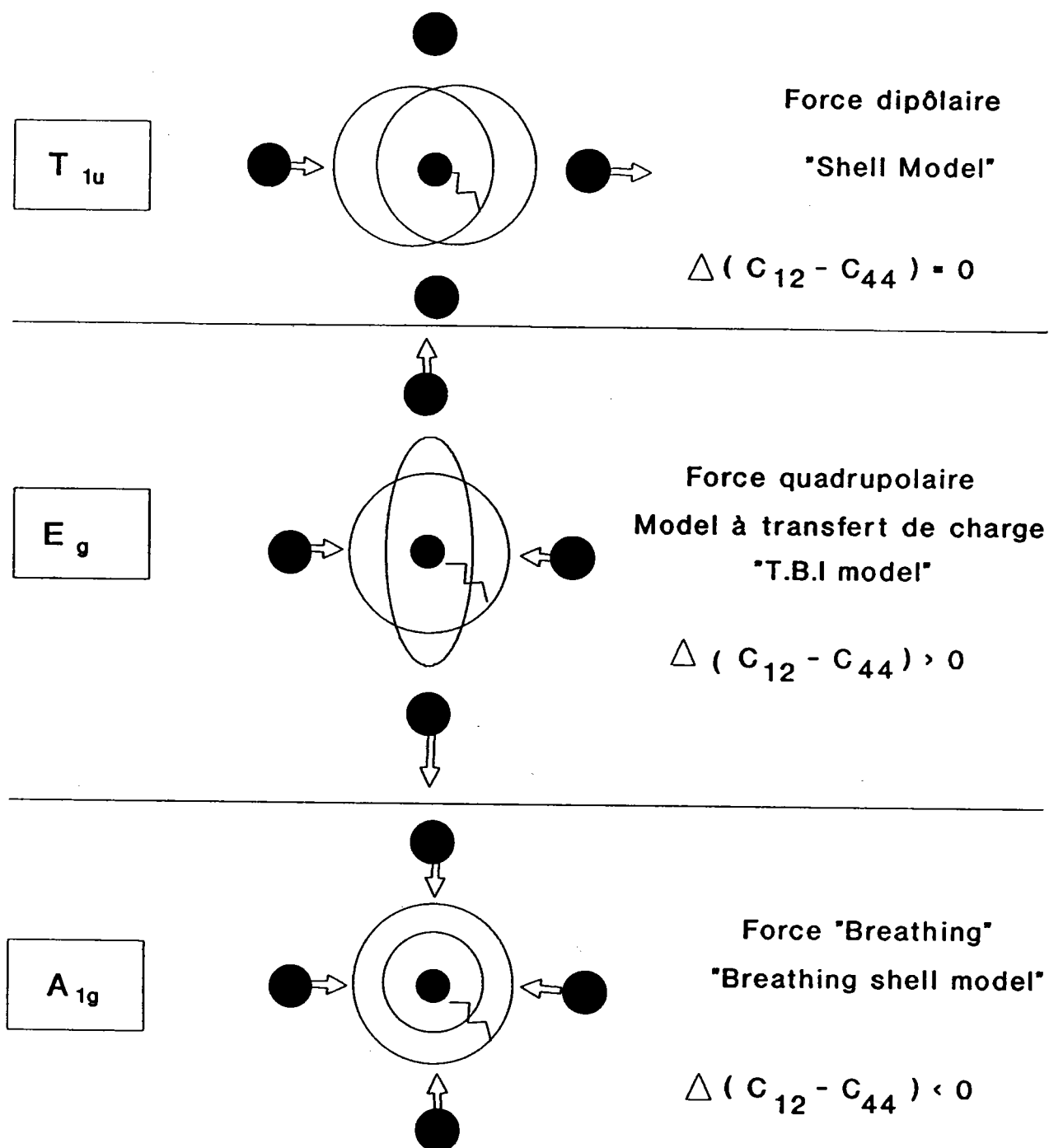
Le modèle de la coquille sépare deux grandeurs pour représenter les propriétés dynamiques du matériau.

- le déplacement de l'ensemble coeur-coquille dans le cristal,

- le mouvement relatif coeur-coquille introduisant une polarisabilité électronique et un moment dipolaire induit.

Figure : 2.3

Types et symétries de quelques déformations (Bilz 1970)



Dans certains cristaux comme par exemple NaBr (Reid 1970) le modèle de la coquille classique ne rends pas à rendre compte des courbes de dispersion des phonons notamment en bord de zone. Certains auteurs ont donc introduit une notion supplémentaire de déformabilité de l'ensemble coeur-coquille introduisant des degrés de liberté spécifiques représentés dans la figure 2.3 extraite de travaux de Bilz (1970).

Les déformations quadripolaires des coquilles présentent pour nous un fort intérêt puisqu'elles traduisent le comportement élastique particulier des cyanures alcalins représenté par le signe de la relation de Cauchy. Cette déformation quadripolaire a, par ailleurs, été envisagée par plusieurs auteurs (cf. Bilz 1979) sur des composés tels que AgCl ou AgBr qui présentent un comportement élastique très proche de celui de KCN.

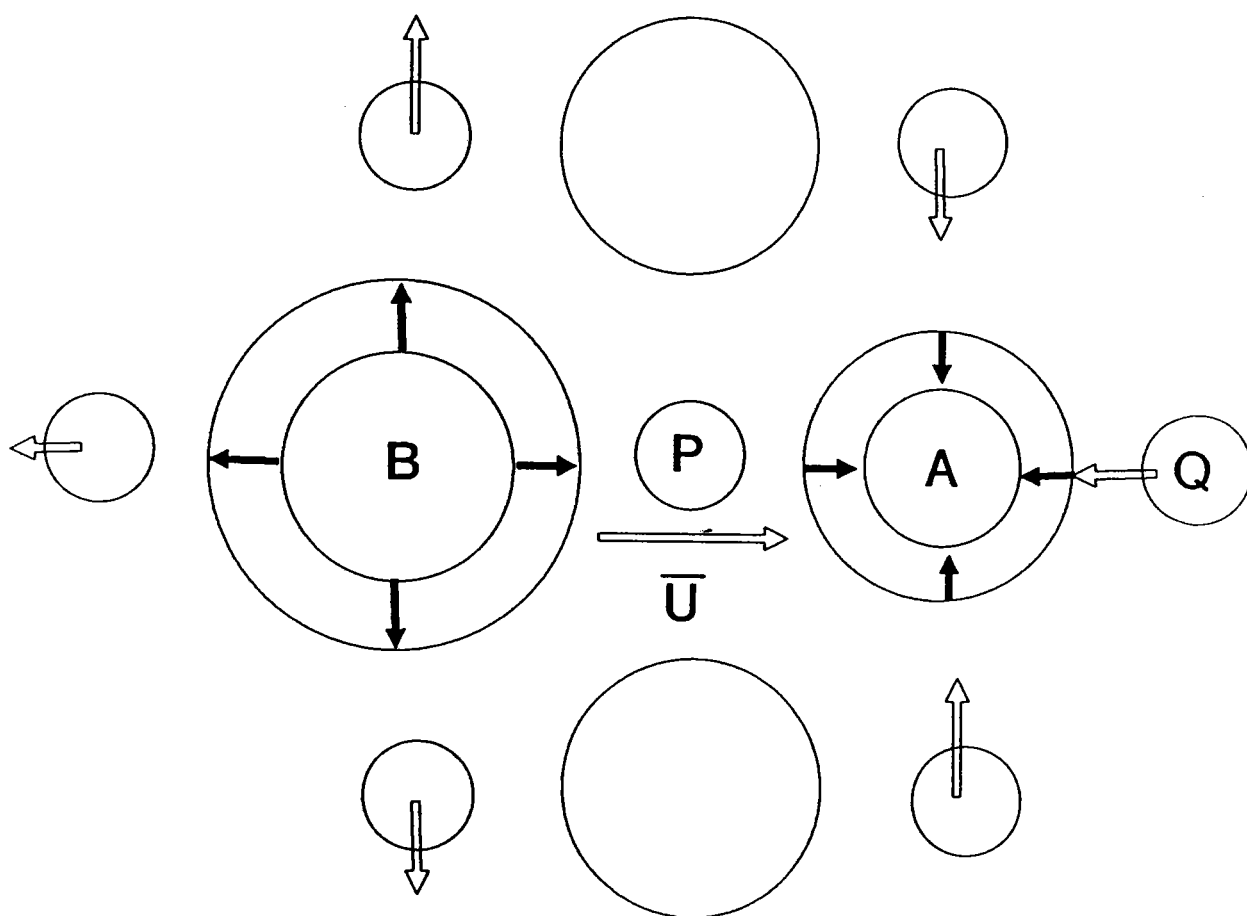
Il a été d'ailleurs montré par Kuhner (1970) que l'introduction d'un effet quadripolaire induit un abaissement de la valeur de la constante élastique C_{44} par rapport à C_{12} pour rendre compte des courbes de dispersion.

Pour mieux rendre compte de ces effets d'anisotropie élastique exprimés par l'inégalité de Cauchy $C_{12} \neq C_{44}$ différente de 0, certains auteurs comme Basu (1968) ont montré que cette déformation quadripolaire pouvait être due à un effet à trois corps.

Considérons comme le montre la figure 2-4 qu'un ion positif (P) puisse se déplacer suivant la direction \vec{u} .

Figure : 2.4

Modèle à coquille déformable :
le fait de déplacer le cation (P) vers la droite
implique une compression de l'anion adjacent (A)
et une expansion de l'anion (B), ce qui induit des forces
sur les cations (Q) les plus proches voisins de (A) et (B)



Il s'en suit instantanément un développement de forces sur ses plus proches voisins, conduisant à une contraction radiale de l'ion A et une dilatation de l'ion B et un déplacement consécutif des ions Q, seconds voisins de l'ion P, comme montré sur la figure. Ces contractions ou dilatation radiales des ions se traduisent par des transferts de charge entre ions.

Lorsque le cation P se déplace vers la droite, il entraîne une diminution de la charge négative de l'ion A qui occasionne une augmentation de celle de Q.

Il existe donc une interaction entre les trois voisins PAQ d'où le nom d'interaction à trois corps avec un transfert de charges entre ces ions.

Les premiers travaux théoriques de Lowdin (1956) sur l'énergie de cohésion dans les halogénures alcalins ont été étendus par Lundquist (1957) pour prendre en compte un effet de transfert de charge sur la détermination des constantes élastiques et des modes optiques aux grandes longueurs d'onde. Verma (1969) a développé une forme approximative de la théorie de Lundquist et reprend en compte le transfert de charge entre ions en remplaçant la charge Ze d'un ion par la fonction $Ze(1+6f(r))$ dans laquelle le facteur 6 est dû au nombre de premiers voisins de l'ion considéré dans une structure de type NaCl.

$f(R) = f(r) \Big|_{r=R}$ représente l'influence du recouvrement des fonctions d'onde entre plus proches voisins à la distance d'équilibre R , sous la forme $f(r)=f_0 \exp (-r/p)$.

La charge Ze d'un ion subit donc une variation due au recouvrement de ses plus proches voisins.

Dans les travaux de Lowdin $f(R)$ et sa première dérivée $f'(R)$ sont traités comme des constantes paramétrées.

La partie coulombienne de l'énergie de cohésion qui s'écrit maintenant

$$W_c(R) = - \frac{\alpha_r e^2 Z^2}{R} (1 + 6 f(R))^2 \quad (2.39)$$

peut être réduite à

$$W_c(R) = - \frac{\alpha_r e^2 Z^2}{R} (1 + 12 f(R)) \quad (2.40)$$

lorsque $f(R)$ est petit devant 1.

Le potentiel répulsif devient donc dans cette approximation égal à :

$$W_R(R) = W_{R(\text{Born})}(R) - \frac{12\alpha_r e^2 Z^2}{R} f(R) \quad (2.41)$$

De la même façon que pour le modèle à ions rigides, on peut exprimer et calculer les constantes élastiques en fonction de l'énergie de cohésion (Cochran 1960).

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{e^2}{R^4} \left[-1.278 (1 + 12 f(R)) + \frac{1}{4} A + \frac{4}{3} \alpha_r R f'(R) \right] \\ c_{12} &= \frac{e^2}{R^4} \left[0.348 (1 + 12 f(R)) + \frac{4}{3} \alpha_r R f'(R) \right] \\ c_{44} &= \frac{e^2}{R^4} \left[0.348 (1 + 12 f(R)) \right] \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\text{avec } f'(R) = \left. \frac{df}{dr} \right|_{r=R}$$

A étant la contribution de la première dérivée par rapport à R de l'énergie dans le cas d'un modèle à ions rigides donc sans transfert de charge.

Cochran (1959) exprime alors l'inégalité de Cauchy en accord avec les travaux de Lundquist (1957) sous la forme:

$$c_{12} - c_{44} = \frac{4}{3} \frac{e^2}{R^4} \alpha_R R f'(R) \quad (2.43)$$

Lundquist a également montré que l'effet de transfert de charge est d'autant plus important que la différence de taille entre les ions est importante.

L'approximation $(1+6f(R))^2 = 1+12f(R)$ est valable pour les halogénures alcalins où la différence $C_{12}-C_{44}$ est très faible entre 0.1 et 0.01 10^{11} dyne/cm², alors que dans le cas de KCN cette approximation n'est plus possible car la différence $C_{12}-C_{44}$ est 10 à 100 plus importante et $f(R)$ devient grand devant l'unité.

De ce fait, le potentiel coulombien doit donc s'écrire :

$$w_c(R) = - \frac{(Ze)^2 \alpha_R}{R} \left[1 + 6f_0 \exp\left(-\frac{R}{p}\right) \right]^2 \quad (2.44)$$

Il s'ensuit que la relation de Cauchy s'écrit à présent de la façon suivante :

$$c_{12} - c_{44} = 0.1942 \left[12f_0 \exp\left(-\frac{R}{p}\right) + 36 f_0^2 \exp\left(-\frac{R}{p}\right)^2 \right] \quad (2.45)$$

Remarques :

Le modèle donne accès à certaines grandeurs physiques :

- La constante de force (f) entre premiers voisins en prenant une approximation harmonique.

$$f = \frac{6R}{1/K} = \frac{1}{3} \left[W_L(R) + \frac{2}{R} W_{KK'}(R) \right] \quad (2.46)$$

$W_{KK'}(R)$ étant l'énergie d'interaction courte portée de entre les plus proches voisins ($K \neq K'$).

- La fréquence infrarouge d'absorption

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{f}{\mu} \right]^{1/2} \quad (2.47)$$

μ étant la masse réduite de la molécule

- La température de Debye

$$\Theta_D = \frac{h\nu_0}{K_B} \quad (2.48)$$

h et k étant les constantes de Planck et de Boltzmann

- le paramètre de Gruneisen (γ)

$$\gamma = -\frac{R}{6} \left[\frac{W_L''(R)}{W_L'(R)} \right] \quad (2.49)$$

Ce paramètre est intéressant car il traduit l'anharmonicité du cristal liée aux déformations mécaniques. Il est entre autre sensible au caractère covalent ou ionique des liaisons (Sindeshmukh 1968)

- le rapport du coefficient d'expansion volumique (α_V) et de la chaleur spécifique (C_V)

$$\frac{\alpha_V}{C_V} = - \left[\frac{W_L''(R)}{2R W_L'(R)} \right] \quad (2.50)$$

D) Constantes élastiques des halogénures cyanures alcalins

Dans cette partie nous allons présenter et discuter les différentes valeurs des constantes élastiques et du module de compression extraites de la littérature que nous utiliserons dans les différents modèles développés ici.

1) Cas des halogénures alcalins

Nous avons besoin des valeurs des constantes élastiques en fonction de la température et une étude bibliographique des données de la littérature est donc nécessaire (Landolt-Bornstein 1973 présente une revue de l'ensemble des mesures des constantes élastiques dans les matériaux).

- Cas de KCl et KI

Nous avons retenu les résultats obtenus par ultrasons de Norwood et Briscoe (1958). Ces auteurs ont mesuré la vitesse de l'onde transverse et longitudinale dans la direction (100) pour obtenir C_{11} et C_{44} . Ils ont déterminé C_{12} en mesurant la vitesse d'onde longitudinale dans la direction (110) et en la comparant à celle obtenue par l'onde transverse dans la direction (100) avec une polarisation perpendiculaire à l'axe 001. Ces différents résultats sont rassemblés dans les tables 2-5 et 2-6 et représentés dans les figures 2-5 et 2-6.

L'erreur relative est respectivement de l'ordre de 0,3 à 0,5 % sur C_{11} et C_{44} dans KCl et 2 à 1 % dans KI suivant la température de mesure.

Tableau 2.5 : Paramètre de la maille cubique et constantes élastiques de KCl en fonction de la température.

| T (K) | a_0 (Å) | c_{11} $(10^{11} \text{ dynes/cm}^2)$ | c_{12} | c_{44} | Inégalité de Gauchy $c_{12} - c_{44}$ | Compressibilité $k = 3 / (c_{11} + 2c_{12})$ |
|----------|--------------|--|----------|----------|---|---|
| 300 | 6.2940 | 4.032 | 0.660 | 0.629 | 0.031 | 0.56054 |
| 280 | 6.2896 | 4.095 | 0.650 | 0.632 | 0.018 | 0.55607 |
| 260 | 6.2852 | 4.158 | 0.630 | 0.635 | -0.005 | 0.55371 |
| 240 | 6.2808 | 4.218 | 0.620 | 0.638 | -0.018 | 0.54965 |
| 220 | 6.2764 | 4.274 | 0.620 | 0.640 | -0.020 | 0.54407 |
| 200 | 6.2720 | 4.331 | 0.610 | 0.643 | -0.033 | 0.54044 |
| 180 | 6.2679 | 4.394 | 0.600 | 0.646 | -0.046 | 0.53629 |
| 160 | 6.2638 | 4.453 | 0.590 | 0.648 | -0.058 | 0.53258 |
| 140 | 6.2599 | 4.510 | 0.590 | 0.650 | -0.060 | 0.52724 |
| 120 | 6.2562 | 4.582 | 0.580 | 0.652 | -0.072 | 0.52247 |
| 100 | 6.2519 | 4.644 | 0.580 | 0.655 | -0.085 | 0.51867 |
| 80 | 6.2501 | 4.697 | 0.570 | 0.657 | -0.107 | 0.51751 |
| 60 | 6.2478 | 4.743 | 0.550 | 0.658 | -0.108 | 0.51343 |
| 40 | 6.2464 | 4.780 | 0.550 | 0.660 | -0.110 | 0.51020 |
| 20 | 6.2458 | 4.811 | 0.540 | 0.661 | -0.121 | 0.50925 |

Tableau 2.6 : Paramètre de la maille cubique et constantes élastiques de KI en fonction de la température.

| T (K) | a_0 (Å) | c_{11} $(10^{11} \text{ dynes/cm}^2)$ | c_{12} | c_{44} | Inégalité de Gauchy $c_{12} - c_{44}$ | Compressibilité $k = 3 / (c_{11} + 2c_{12})$ |
|----------|--------------|--|----------|----------|---|---|
| 300 | 7.0660 | 2.710 | 0.450 | 0.364 | 0.086 | 0.83100 |
| 280 | 7.0640 | 2.760 | 0.440 | 0.365 | 0.075 | 0.82418 |
| 260 | 7.0620 | 2.820 | 0.420 | 0.366 | 0.054 | 0.81967 |
| 240 | 7.0560 | 2.870 | 0.410 | 0.367 | 0.043 | 0.81301 |
| 220 | 7.0460 | 2.920 | 0.390 | 0.367 | 0.023 | 0.81081 |
| 200 | 7.0360 | 2.960 | 0.390 | 0.368 | 0.022 | 0.80214 |
| 180 | 7.0310 | 3.010 | 0.380 | 0.368 | 0.012 | 0.79575 |
| 160 | 7.0257 | 3.050 | 0.370 | 0.368 | 0.002 | 0.79156 |
| 140 | 7.0200 | 3.100 | 0.350 | 0.369 | -0.019 | 0.78947 |
| 120 | 7.0150 | 3.140 | 0.330 | 0.369 | -0.039 | 0.78947 |
| 100 | 7.0100 | 3.190 | 0.320 | 0.369 | -0.049 | 0.78329 |
| 80 | 7.0050 | 3.230 | 0.300 | 0.369 | -0.069 | 0.78329 |
| 60 | 7.0000 | 3.280 | 0.280 | 0.369 | -0.089 | 0.78125 |
| 40 | 6.9970 | 3.320 | 0.260 | 0.368 | -0.108 | 0.78125 |
| 20 | 6.9950 | 3.360 | 0.240 | 0.368 | -0.128 | 0.78125 |

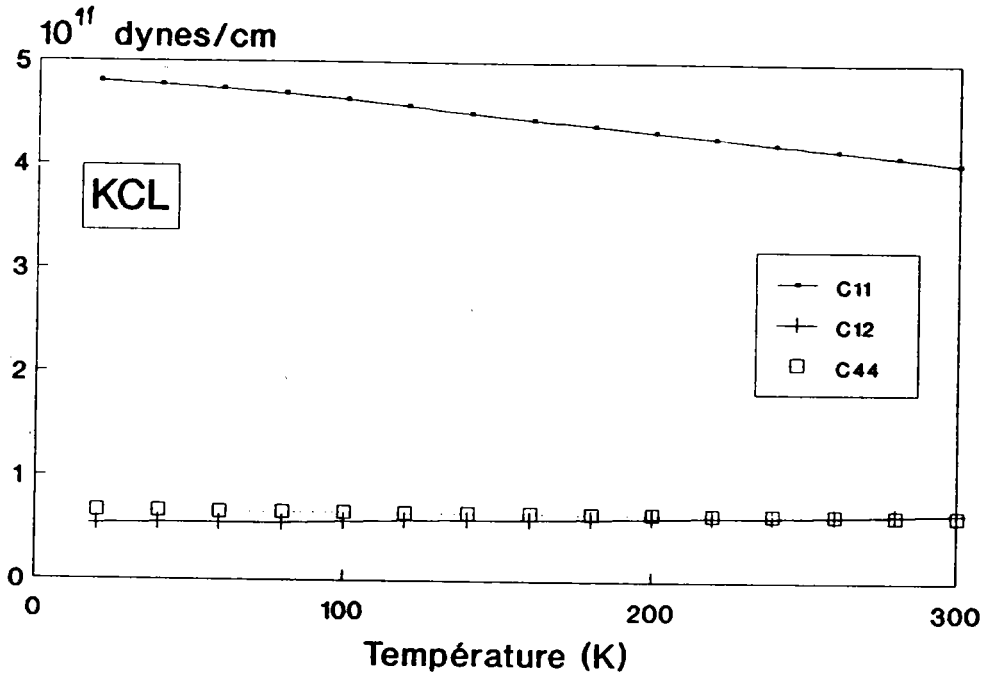


Figure 2.5 : Evolution avec la température des constantes élastiques de KCl (Norwood 1958)

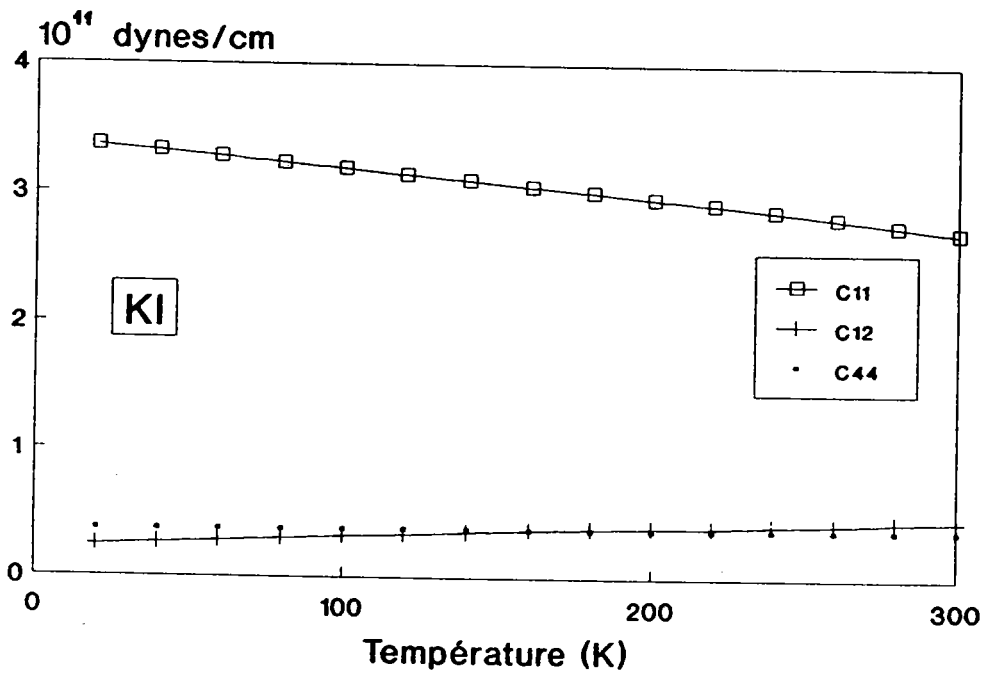


Figure 2.6 : Evolution avec la température des constantes élastiques de KI (Norwood 1958)

C_{12} présente par contre une erreur relative qui va de 35 % à 4 K à 9 % à température ambiante pour KCl et de 30 % à 9 % pour KI.

- Cas de KBr

Pour ce matériau, seul Illapko (1970) a mesuré ces constantes élastiques dans la gamme de température souhaitée 300K-80K. A température ambiante, ses résultats pour C_{11} et C_{44} sont comparables aux résultats répertoriés dans la littérature (Landolt-Bornstein 1973). Les valeurs de C_{12} présentent par contre des grandes différences suivant les auteurs (environ 10 % de variation) ainsi :

$$C_{12} (300K) = 0.522 \text{ pour Illapko (1970)}$$

$$C_{12} (300K) = 0.57 \text{ pour Haussühl (1960)}$$

En l'absence d'autres données, nous utiliserons, malgré ces différences, les résultats d'Illapko dont les valeurs sont reportées dans le tableau 2-7 et la figure 2-7.

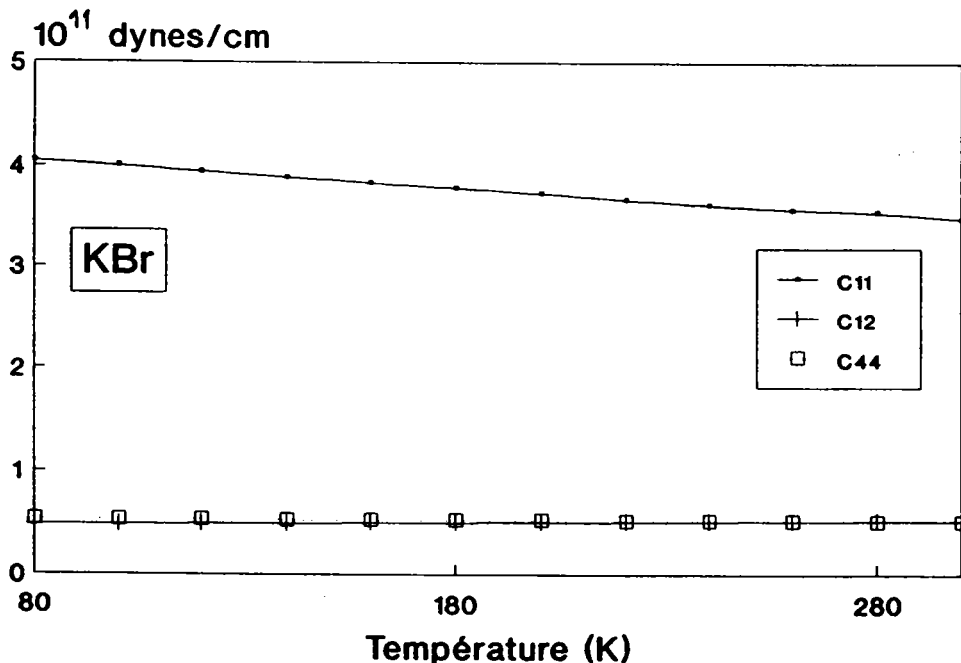


Figure 2.7 : Evolution avec la température des constantes élastiques de KBr (Illapko 1970)

Tableau 2.7 : Paramètre de la maille cubique et constantes élastiques de KBr en fonction de la température.

| T (K) | a_0 (Å) | c_{11} $(10^{11} \text{ dynes/cm}^2)$ | c_{12} | c_{44} | Inégalité de Gauchy $c_{12} - c_{44}$ | Compressibilité $k = 3 / (c_{11} + 2c_{12})$ |
|----------|--------------|--|----------|----------|---|---|
| 300 | 6.5960 | 3.484 | 0.520 | 0.508 | 0.012 | 0.66313 |
| 280 | 6.5912 | 3.522 | 0.518 | 0.509 | 0.009 | 0.65818 |
| 260 | 6.5863 | 3.571 | 0.513 | 0.511 | 0.002 | 0.65260 |
| 240 | 6.5814 | 3.618 | 0.509 | 0.514 | -0.005 | 0.64711 |
| 220 | 6.5766 | 3.668 | 0.505 | 0.516 | -0.011 | 0.64130 |
| 200 | 6.4717 | 3.731 | 0.501 | 0.518 | -0.017 | 0.63385 |
| 180 | 6.5671 | 3.779 | 0.497 | 0.519 | -0.022 | 0.62853 |
| 160 | 6.5626 | 3.830 | 0.493 | 0.521 | -0.028 | 0.62292 |
| 140 | 6.5581 | 3.888 | 0.489 | 0.523 | -0.034 | 0.61652 |
| 120 | 6.5539 | 3.941 | 0.486 | 0.525 | -0.039 | 0.61062 |
| 100 | 6.5501 | 4.002 | 0.483 | 0.527 | -0.044 | 0.60386 |
| 80 | 6.5466 | 4.050 | 0.481 | 0.528 | -0.047 | 0.59856 |

2) Cas de KCN

Pour ce matériau, nous utiliserons les travaux de Haussühl (1974, 1977) tableau 2-8 et figure 2-8 qui par des mesures ultrasonores a déterminé la vitesse de l'onde élastique transverse et longitudinale dans les directions (100) et (110). Les erreurs relatives estimées sont le l'ordre de 0,4 % pour C_{11} , 1 % pour C_{12} et 0,8 % pour C_{44} .

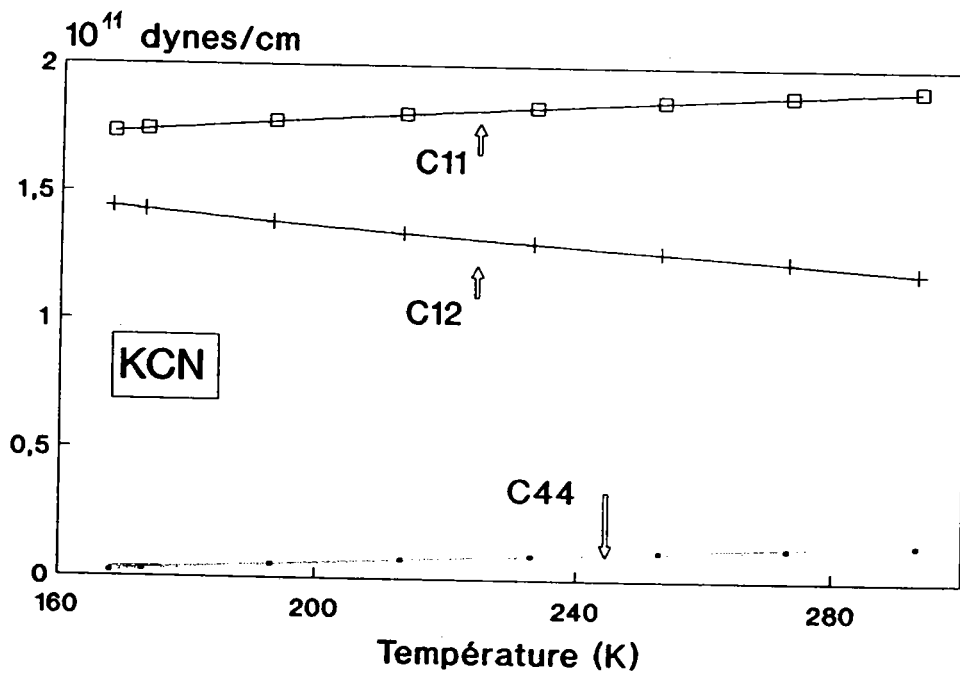


Figure 2.8 : Evolution avec la température des constantes élastiques de KCN (Haussühl 1977)

Tableau 2.8 : Paramètre de la maille cubique et constantes élastiques de KCN en fonction de la température.

| T (K) | a_0 (Å) | c_{11} (10^{11} dynes/cm ²) | c_{12} | c_{44} | Inégalité de Gauchy $c_{12} - c_{44}$ | Compressibilité $k = 3 / (c_{11} + 2c_{12})$ |
|----------|--------------|---|----------|----------|---|---|
| 293 | 6.5219 | 1.916 | 1.197 | 0.140 | 1.0565 | 0.69609 |
| 273 | 6.5154 | 1.893 | 1.236 | 0.123 | 1.1125 | 0.68730 |
| 253 | 6.5086 | 1.868 | 1.271 | 0.108 | 1.1635 | 0.68028 |
| 233 | 6.5016 | 1.840 | 1.305 | 0.091 | 1.2140 | 0.67418 |
| 213 | 6.4943 | 1.810 | 1.341 | 0.073 | 1.2680 | 0.66786 |
| 193 | 6.4866 | 1.777 | 1.381 | 0.052 | 1.3290 | 0.66098 |
| 173 | 6.4786 | 1.742 | 1.429 | 0.026 | 1.4032 | 0.65438 |
| 168 | 6.4766 | 1.733 | 1.441 | 0.019 | 1.4215 | 0.65008 |

Remarques:

Les 3 halogénures alcalins auxquels nous nous sommes intéressés ont un comportement élastique comparable à savoir :

- grande déformabilité hydrostatique du cristal représentée par la valeur importante de C_{11}

- l'égalité de Cauchy $C_{12} = C_{44}$ est presque respectée. L'écart à cette égalité s'accroît toutefois avec la différence de taille entre les deux ions. On observe aussi une évolution de la différence $C_{12}-C_{44}$ avec la température. Ceci peut s'expliquer en admettant que les ions peuvent se déformer différemment lorsque la maille se contracte du fait de leur polarisabilité électronique différente. On constate par ailleurs que plus l'anion possède une polarisabilité importante plus la différence $C_{12}-C_{44}$ est grande (figure 2-9).

- Dans le cas de KCN, la molécule de CN^- n'est pas sphérique et la phase haute température est pseudocubique. La part de déformation anisotrope devient prépondérante réduisant d'autant la part isotrope de la déformation identifiable par la valeur de C_{11} . Cette anisotropie dans la déformation du matériau entraîne une valeur plus grande de la différence $C_{12}-C_{44}$ (figure 2-9). On observe une diminution importante de C_{44} , qui comme le montrent Garland (1982) et Feile (1982), tend vers 0 à la transition.

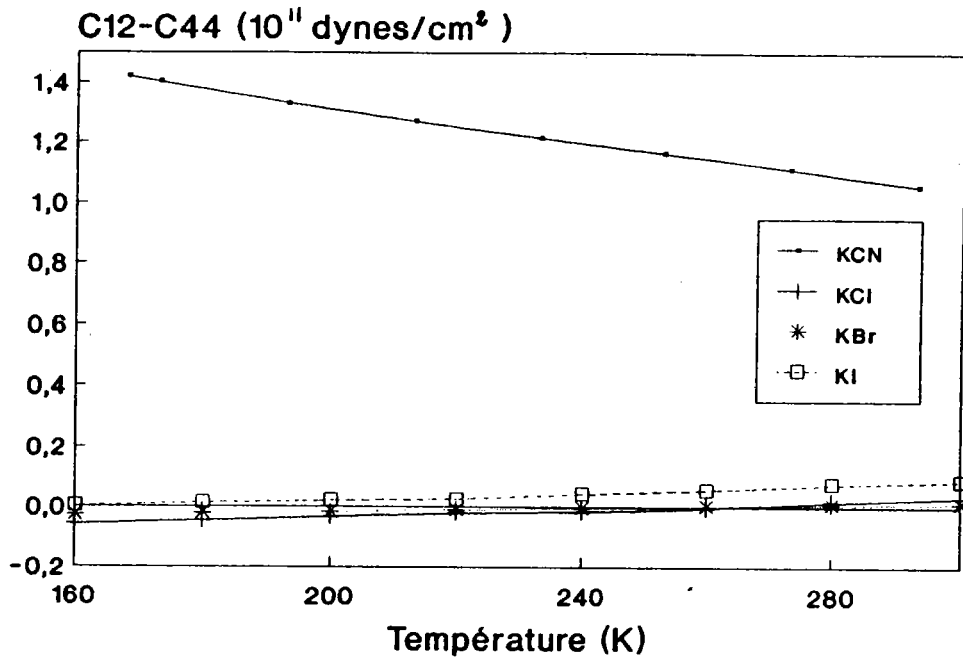


Figure 2.9 : Inégalité de Cauchy $c_{12}-c_{44}$ en fonction de la température pour KCN, KCl, KBr et KI

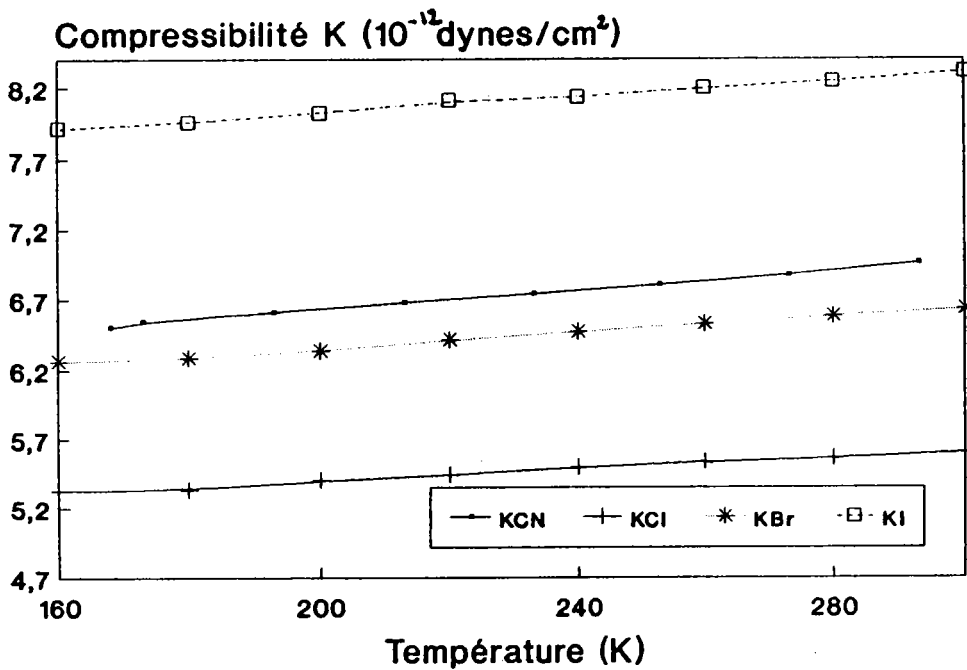


Figure 2.10 : Module de compressibilité en fonction de la température pour KCN, KCl, KBr et KI.

Si on compare à présent le module de compressibilité de ces différents cristaux (figure 2-10), on observe que KCN possède un comportement similaire en température avec les halogénures de potassium KCl, KBr et KI. La valeur de ce module pour KCN est d'ailleurs très proche de celui de KBr qui possède un paramètre de maille voisin de celui de KCN.

Toujours en comparant le comportement élastique de ces différents cristaux, il est intéressant de calculer le degré d'anisotropie de la maille cubique.

Pour un matériau isotrope, la déformation est la même quelle que soit la contrainte appliquée, ce qui implique que :

$$C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (\text{Brown 1967})$$

le pourcentage d'anisotropie est évalué par :

$$\delta = (C_{11} - C_{12})/2C_{44}$$

est représenté en fonction de la température dans la figure 2-11, on observe que :

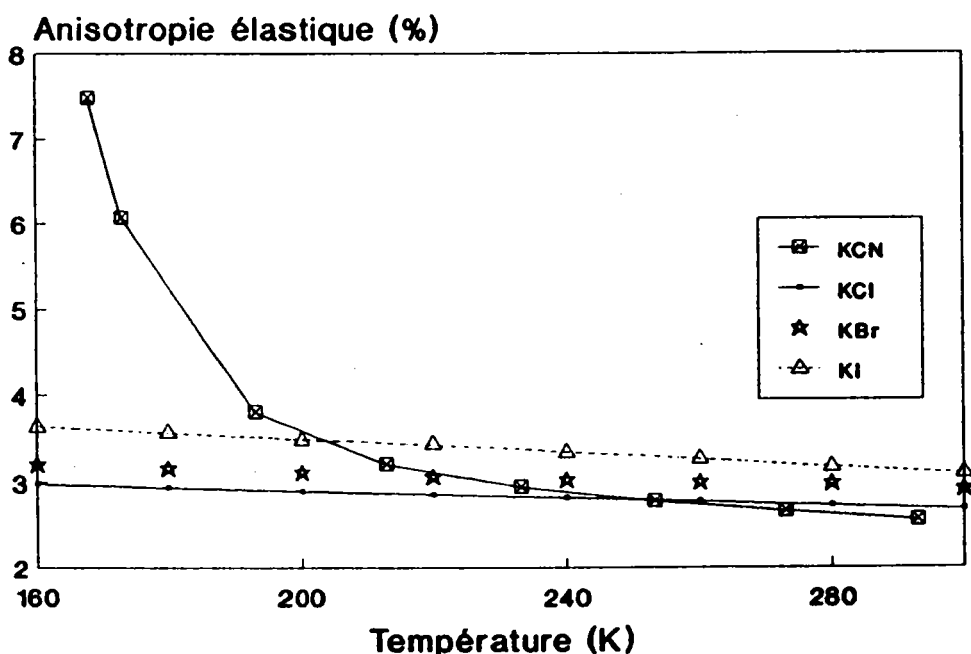


Figure 2.11: Pourcentage d'anisotropie élastique en fonction de la température pour KCN, KCl, KBr et KI.

Dans cette équation, b et p sont deux paramètres ajustables, où p , le recouvrement moyen des orbitales, sera supposé le même pour chaque interaction $++$, $+ -$ et $--$ (comme dans le modèle de Born-Mayer (Tosi 1964)).

Pour ajuster ces deux paramètres, nous avons eu recours à deux équations :

- la condition d'équilibre

$$\left. \frac{dW_L}{dr} \right|_{r=R} = 0 \quad (2.24)$$

Où R est la distance d'équilibre entre les plus proches voisins ($R=a/2$).

- L'expression de la seconde dérivée de l'énergie de réseau par rapport à la distance R à l'équilibre qui est relié au module de Young $1/K$, grandeur physique accessible expérimentalement.

2) Modèle à transfert de charge (MTC)

Par rapport au modèle précédent, on introduit en plus de b et p un nouveau paramètre ajustable f_0 qui est relié au paramètre de recouvrement p par l'intermédiaire de l'inégalité de Cauchy (Cochran (1971), Singh (1982)) suivant par l'équation 2.45 donnée précédemment.

L'équation générale de l'énergie d'interaction ainsi définie s'écrit alors de la façon suivante :

$$W_L(R) = - \frac{\alpha_R e^2 Z^2}{R} (1 + 6f_0 \exp(-\frac{R}{p}))^2 - \frac{C_R}{R^6} - \frac{D_R}{R^8} + b \left[6\beta_{+-} \exp\left(\frac{r_+ + r_-}{p}\right) \exp\left(\frac{-R}{p}\right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[\beta_{++} \exp\left(\frac{2r_+}{p}\right) + \beta_{--} \exp\left(\frac{2r_-}{p}\right) \right] \exp\left(\frac{-\sqrt{2}R}{p}\right) \right] \quad (2.51)$$

B) Résultats des calculs

1) Cas de KCl, KBr et KI

Il est intéressant dans un premier temps de calculer l'énergie d'interaction en fonction de la température pour les halogénures alcalins purs, ces résultats n'existant pas dans la littérature. Il nous fallait aussi d'une part tester nos programmes mais également connaître cette énergie d'interaction lorsque nous aborderons l'étude des systèmes mixtes $(KCN)_x(KA)_{1-x}$ (avec $A = Cl^-$, Br^- et I^-).

Les tableaux 2.9, 2.10 et 2.11 donnent les valeurs du potentiel coulombien (W_C), de Van der Waals (W_{VDW}), répulsif (W_R) et du potentiel total (W_L) en fonction de la température pour ces trois cristaux, ceci dans le cas du modèle à "ions rigides" (MIR) (formule 2.23) et du modèle à transfert de charge (MTC) (formule 2.51).

Notons que le potentiel répulsif donné par le modèle à transfert de charge (MTC) est la somme du potentiel répulsif de type Born-Mayer et de l'interaction à trois corps du au transfert de charge .

Rappelons également que pour déterminer les paramètres b , p et f_0 nous avons utilisé les données expérimentales des tableaux 2.5, 2.6 et 2.7.

Tableau 2.9 : Valeurs du potentiel d'interaction (W_L) et des contributions coulombienne (W_C), Van der Walls (W_{VDW}), répulsive (W_R) pour KCl dans le modèle à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) exprimés en Kcal/mole.

| T (K) | W_C | W_{VDW} | W_R | | W_L | |
|----------|----------|-----------|--------|--------|----------|----------|
| | | | MIR | MTC | MIR | MTC |
| 293 | -184.657 | -19.318 | 34.726 | 33.429 | -169.250 | -169.226 |
| 280 | -184.787 | -19.400 | 35.707 | 33.961 | -169.480 | -169.465 |
| 260 | -184.916 | -19.483 | 34.761 | 34.967 | -169.638 | -169.642 |
| 240 | -185.045 | -19.566 | 34.756 | 35.492 | -169.857 | -169.871 |
| 220 | -185.175 | -19.650 | 34.695 | 35.509 | -170.130 | -170.146 |
| 200 | -185.305 | -19.734 | 34.703 | 36.037 | -170.336 | -170.363 |
| 180 | -185.426 | -19.813 | 34.682 | 36.530 | -170.557 | -170.594 |
| 160 | -185.548 | -19.892 | 34.674 | 36.993 | -170.765 | -170.809 |
| 140 | -185.663 | -19.967 | 34.602 | 36.985 | -171.029 | -171.074 |
| 120 | -185.773 | -20.039 | 34.543 | 37.381 | -171.269 | -171.325 |
| 100 | -185.901 | -20.123 | 34.547 | 37.866 | -171.477 | -171.552 |
| 80 | -185.954 | -20.158 | 34.549 | 38.721 | -171.564 | -171.646 |
| 60 | -186.023 | -20.204 | 34.468 | 38.659 | -171.758 | -171.841 |
| 40 | -186.064 | -20.231 | 34.397 | 38.643 | -171.898 | -171.988 |
| 20 | -186.082 | -20.243 | 34.373 | 39.037 | -171.953 | -172.045 |

Tableau 2.10 : Valeurs du potentiel d'interaction (W_L) et des contributions coulombienne (W_C), Van der Waals (W_{VDW}), répulsive (W_R) pour KBr dans le modèle à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) exprimés en Kcal/mole.

| T (K) | W_C | W_{VDW} | W_R | | W_L | |
|----------|----------|-----------|--------|--------|----------|----------|
| | | | MIR | MTC | MIR | MTC |
| 293 | -176.203 | -21.073 | 34.997 | 35.007 | -162.278 | -162.268 |
| 280 | -176.331 | -21.166 | 35.001 | 35.009 | -162.496 | -162.488 |
| 260 | -176.462 | -22.262 | 34.999 | 34.992 | -162.734 | -162.732 |
| 240 | -176.594 | -21.358 | 34.980 | 34.976 | -162.972 | -162.976 |
| 220 | -176.722 | -21.453 | 34.957 | 34.947 | -163.219 | -163.229 |
| 200 | -176.854 | -21.551 | 34.887 | 34.873 | -163.518 | -163.532 |
| 180 | -176.978 | -21.643 | 34.868 | 34.851 | -163.752 | -163.770 |
| 160 | -177.099 | -21.733 | 34.838 | 34.816 | -163.995 | -164.017 |
| 140 | -177.221 | -21.824 | 34.782 | 34.755 | -164.263 | -164.290 |
| 120 | -177.335 | -21.909 | 34.730 | 34.699 | -164.514 | -164.545 |
| 100 | -177.437 | -21.986 | 34.637 | 34.601 | -164.787 | -164.823 |
| 80 | -177.532 | -22.058 | 34.578 | 34.542 | -165.012 | -165.048 |

Tableau 2.11 : Valeurs du potentiel d'interaction (W_L) et des contributions coulombienne (W_C), Van der Waals (W_{VDW}), répulsive (W_R) pour KI dans le modèle à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) exprimés en Kcal/mole.

| T (K) | W_C | W_{VDW} | W_R | | W_L | |
|----------|----------|-----------|--------|--------|----------|----------|
| | | | MIR | MTC | MIR | MTC |
| 293 | -164.482 | -23.134 | 34.745 | 34.805 | -152.872 | -152.812 |
| 280 | -164.529 | -23.174 | 34.655 | 34.707 | -153.048 | -152.996 |
| 260 | -164.575 | -23.214 | 34.613 | 34.651 | -153.177 | -153.138 |
| 240 | -164.716 | -23.334 | 34.642 | 34.671 | -153.408 | -153.378 |
| 220 | -164.949 | -23.536 | 34.884 | 34.900 | -153.601 | -153.585 |
| 200 | -165.184 | -23.739 | 34.984 | 34.999 | -153.940 | -153.924 |
| 180 | -165.301 | -23.842 | 34.986 | 34.994 | -154.158 | -154.149 |
| 160 | -165.426 | -23.952 | 35.048 | 35.048 | -154.330 | -154.329 |
| 140 | -165.560 | -24.070 | 35.179 | 35.154 | -154.452 | -154.476 |
| 120 | -165.678 | -24.174 | 35.319 | 35.289 | -154.534 | -154.563 |
| 100 | -165.796 | -24.279 | 35.335 | 35.288 | -154.741 | -154.788 |
| 80 | -165.915 | -24.385 | 35.476 | 35.422 | -154.824 | -154.877 |
| 60 | -166.033 | -24.491 | 35.580 | 35.510 | -154.944 | -155.014 |
| 40 | -166.105 | -24.554 | 35.670 | 35.583 | -154.989 | -155.075 |
| 20 | -166.152 | -24.597 | 35.732 | 35.627 | -155.017 | -155.122 |

De la comparaison entre ces trois tableaux, on peut remarquer que

* plus le paramètre de la maille (a) est faible, c'est à dire plus la distance entre les plus proches voisins est faible, plus le potentiel sera important en valeur négative quel que soit le modèle choisi.

$$\begin{aligned} |W_L(\text{KCl})| &> |W_L(\text{KBr})| > |W_L(\text{KI})| \\ a(\text{KCl}) &< a(\text{KBr}) < a(\text{KI}) \end{aligned}$$

* L'introduction d'une interaction de type transfert de charge due à la déformation anisotrope élastique ne change pratiquement pas le niveau du potentiel d'équilibre (la différence maximale constatée est de 0.1 kcal/mole). Ceci est compréhensible, puisque ces composés présentent une forte ionicité et une faible anisotropie élastique.

* Le potentiel répulsif, W_R représentant l'interaction courte portée dans le cristal, présente très peu de variation entre les trois matériaux.

Tableau 2.12 : Contributions respectives du transfert de charge (W_{TC}) et de l'interaction de Born Mayer (W_{BM}) au potentiel répulsif W_R (MTC) exprimé en Kcal/mole pour KBr, KCl et KI.

| T | KBr | | | KCl | | | KI | | |
|-----|-----------------|----------|----------|-----------------|----------|----------|-----------------|----------|----------|
| | $C_{12}-C_{44}$ | W_{TC} | W_{BM} | $C_{12}-C_{44}$ | W_{TC} | W_{BM} | $C_{12}-C_{44}$ | W_{TC} | W_{BM} |
| 293 | 0.012 | 0.588 | 34.419 | 0.031 | 1.320 | 33.429 | 0.086 | 5.242 | 29.563 |
| 280 | 0.090 | 0.439 | 34.570 | 0.018 | 0.761 | 33.960 | 0.075 | 4.541 | 30.166 |
| 260 | 0.002 | 0.097 | 34.895 | -0.005 | -0.210 | 34.967 | 0.054 | 3.246 | 31.405 |
| 240 | -0.005 | -0.241 | 35.217 | -0.018 | -0.752 | 35.492 | 0.043 | 2.567 | 32.104 |
| 220 | -0.011 | -0.526 | 35.474 | -0.020 | -0.830 | 35.509 | 0.023 | 1.365 | 33.535 |
| 200 | -0.017 | -0.807 | 35.680 | -0.033 | -1.361 | 36.037 | 0.022 | 1.298 | 33.702 |
| 180 | -0.022 | -1.039 | 35.890 | -0.046 | -1.885 | 36.530 | 0.012 | 0.703 | 34.291 |
| 160 | -0.028 | -1.314 | 36.130 | -0.058 | -2.362 | 36.993 | 0.002 | 0.117 | 34.984 |
| 140 | -0.034 | -1.585 | 36.339 | -0.060 | -2.428 | 36.985 | -0.019 | -1.102 | 36.256 |
| 120 | -0.039 | -1.806 | 36.505 | -0.072 | -2.893 | 37.381 | -0.039 | -2.254 | 37.543 |
| 100 | -0.044 | -2.023 | 36.624 | -0.085 | -3.395 | 37.866 | -0.049 | -2.814 | 38.102 |
| 80 | -0.047 | -2.149 | 36.691 | -0.107 | -4.254 | 38.721 | -0.069 | -3.948 | 39.370 |
| 60 | | | | -0.108 | -4.273 | 38.659 | -0.089 | -5.067 | 40.577 |
| 40 | | | | -0.110 | -4.335 | 38.643 | -0.109 | -6.127 | 41.911 |
| 20 | | | | -0.121 | -4.756 | 39.037 | -0.128 | -7.236 | 42.864 |

La partie transfert de charge est d'autant plus faible que l'inégalité de Cauchy est petite. Le tableau 2.12 donne pour les 3 halogénures purs KCl, KBr et KI, en fonction de la température, les deux parties constituant le potentiel répulsif à savoir : la partie due au transfert de charge (W_{TC}) et la partie de type Born-Mayer (W_{BM}).

Dans les tableaux 2.13, 2.14 et 2.15 nous avons reporté les paramètres utilisés dans les deux modèles (MTC et MIR). Pour chaque halogénure, on peut remarquer que quel que soit le modèle utilisé :

- Le paramètre p représentant le recouvrement moyen des orbitales est en bon accord avec la valeur calculée à partir des intégrales d'échanges par Hafemeister-Flygare (1968) (tableau 2.16) à température ambiante, et d'autre part p est d'autant plus important que le rayon de l'anion est plus grand. La diminution de p , donc du recouvrement moyen des ions avec la température est liée à la réduction de l'agitation thermique avec la température .

Dans le modèle à ions rigides, le paramètre b diminue avec la température indiquant que les interactions à longue distance deviennent de plus en plus importantes par rapport aux interactions courte distance. Dans le modèle à transfert de charge, l'évolution des b est inversée. Dans ce calcul la proportion d'interactions longue et courte distances est liée au couple b, f_0 .

Quel que soit le matériau, le paramètre f_0 (sans dimension) change de signe à une température donnée. Lorsque $f_0 = 0$, les deux modèles MIR et MTC sont équivalents. A cette température, la valeur $C_{12}-C_{44}$ est effectivement nulle.

Tableau 2.13 : Valeurs des paramètres (p , f_0 et b) déterminés dans les modèles à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) pour KCl.

| T (K) | MIR | | f_0 | MTC | |
|----------|------------|--------------------|--------|------------|--------------------|
| | p (Å) | b (Kcal/mole) | | p (Å) | b (Kcal/mole) |
| 293 | 0.36700 | 5.5186 | -3.030 | 0.36874 | 5.3097 |
| 280 | 0.36573 | 5.4842 | -1.818 | 0.36674 | 5.3647 |
| 260 | 0.36527 | 5.4601 | 0.519 | 0.36499 | 5.4928 |
| 240 | 0.36414 | 5.4274 | 1.928 | 0.36316 | 5.5440 |
| 220 | 0.36242 | 5.3872 | 2.207 | 0.36135 | 5.5151 |
| 200 | 0.36145 | 5.3565 | 3.743 | 0.35969 | 5.5647 |
| 180 | 0.36024 | 5.3239 | 5.392 | 0.35781 | 5.6104 |
| 160 | 0.35918 | 5.2932 | 6.992 | 0.35617 | 5.6503 |
| 140 | 0.35746 | 5.2547 | 7.468 | 0.35438 | 5.6195 |
| 120 | 0.35594 | 5.2195 | 9.324 | 0.35228 | 5.6514 |
| 100 | 0.35497 | 5.1890 | 11.343 | 0.35058 | 5.6907 |
| 80 | 0.35456 | 5.1762 | 14.679 | 0.34921 | 5.8049 |
| 60 | 0.35315 | 5.1480 | 15.234 | 0.34780 | 5.7772 |
| 40 | 0.35206 | 5.1277 | 15.916 | 0.34658 | 5.7637 |
| 20 | 0.35165 | 5.1188 | 17.835 | 0.34573 | 5.8178 |

Tableau 2.14 : Valeurs des paramètres (p , f_0 et b) déterminés dans les modèles à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) pour KBr.

| T (K) | MIR | | f_0 | MTC | |
|----------|------------|--------------------|--------|------------|--------------------|
| | p (Å) | b (Kcal/mole) | | p (Å) | b (Kcal/mole) |
| 293 | 0.38576 | 5.3932 | -1.411 | 0.38655 | 5.3032 |
| 280 | 0.38460 | 5.3613 | -1.078 | 0.38519 | 5.2946 |
| 260 | 0.38324 | 5.3265 | -0.246 | 0.38337 | 5.3119 |
| 240 | 0.38190 | 5.2919 | 0.632 | 0.38158 | 5.3280 |
| 220 | 0.38043 | 5.2560 | 1.431 | 0.37973 | 5.3343 |
| 200 | 0.37840 | 5.2128 | 2.302 | 0.37735 | 5.3322 |
| 180 | 0.37705 | 5.1789 | 3.055 | 0.37571 | 5.3316 |
| 160 | 0.37558 | 5.1439 | 4.005 | 0.37389 | 5.3357 |
| 140 | 0.37383 | 5.1053 | 5.040 | 0.37180 | 5.3349 |
| 120 | 0.37221 | 5.0693 | 5.971 | 0.36991 | 5.3293 |
| 100 | 0.37023 | 5.0302 | 7.021 | 0.36766 | 5.3195 |
| 80 | 0.36871 | 4.9979 | 7.722 | 0.36601 | 5.3038 |

Tableau 2.15 : Valeurs des paramètres (p , f_0 et b) déterminés dans les modèles à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) pour KI.

| T (K) | MIR | | f_0 | MTC | |
|----------|------------|--------------------|---------|------------|--------------------|
| | p (Å) | b (Kcal/mole) | | p (Å) | b (Kcal/mole) |
| 293 | 0.41207 | 5.2286 | -12.226 | 0.41887 | 4.441 |
| 280 | 0.41041 | 5.2041 | -11.131 | 0.41628 | 4.5238 |
| 260 | 0.40937 | 5.1861 | -8.393 | 0.41355 | 4.7010 |
| 240 | 0.40815 | 5.1529 | -6.880 | 0.41143 | 4.7722 |
| 220 | 0.40854 | 5.1240 | -3.698 | 0.41028 | 4.9243 |
| 200 | 0.40714 | 5.0757 | -3.577 | 0.40878 | 4.8885 |
| 180 | 0.40586 | 5.0451 | -2.010 | 0.40674 | 4.9443 |
| 160 | 0.40522 | 5.0207 | -0.341 | 0.40526 | 5.0040 |
| 140 | 0.40532 | 5.0033 | 3.303 | 0.40382 | 5.1573 |
| 120 | 0.40571 | 4.9815 | 6.844 | 0.40289 | 5.3070 |
| 100 | 0.40458 | 4.9627 | 8.850 | 0.40096 | 5.3525 |
| 80 | 0.40497 | 4.9510 | 12.575 | 0.40006 | 5.4958 |
| 60 | 0.40490 | 4.9343 | 16.545 | 0.39861 | 5.6283 |
| 40 | 0.40519 | 4.9280 | 20.379 | 0.39759 | 5.7635 |
| 20 | 0.40540 | 4.9241 | 24.631 | 0.39642 | 5.9076 |

Tableau 2.16: Paramètres (p , f_0 et b), à température ambiante, utilisés dans nos calculs pour les différents modèles (MIR et MTC) pour KCl, KBr, KI et KCN. Les valeurs de p (HF) sont les valeurs calculées par intégrales d'échanges par Hafemeister et Flygare (1967)

| | | KCl | KBr | KI | KCN |
|------------------------|-----|---------|---------|---------|---------|
| p (Å) | MTC | 0.36874 | 0.38655 | 0.41887 | 0.34637 |
| | MIR | 0.36700 | 0.38576 | 0.41207 | 0.39359 |
| | HF | 0.375 | 0.387 | 0.409 | |
| f_0 | MTC | -3.030 | -1.411 | -12.226 | -306.06 |
| b (Kcal/ mole) | MTC | 5.3097 | 5.3062 | 4.4414 | -3.2264 |
| | MIR | 5.5186 | 5.3932 | 5.2286 | 4.9070 |

2) Cas de KCN

a) Résultats

Le modèle à transfert de charge peut représenter le comportement anisotrope des halogénures alcalins dont les ions présentent une symétrie sphérique. Nous avons appliqué alors ce modèle au cas de KCN où le comportement anisotrope dans la phase pseudocubique est très prononcé à l'approche de la transition. Bien qu'il soit connue que la molécule CN^- ne possède pas une symétrie sphérique, ce modèle à transfert de charge est toutefois dans un premier temps utilisé en considérant le dipôle CN^- comme une entité sphérique de rayon égal à celui de la molécule CN^- en rotation ($r = 1.77 \text{ \AA}$ cf. tableau 2.5). Cette hypothèse, rappelons le, est justifiée au moins à température ambiante par la réorientation rapide des dipôles (Diaz Congara (1978)). L'anisotropie de la molécule est prise en compte par le comportement élastique du matériau introduit dans le modèle à transfert de charge. Les écarts avec le modèle à ions rigides sont intéressant à présenter.

Dans un deuxième temps nous orienterons le quadripôle CN^- dans des directions de symétries particulières et discuterons des résultats obtenus en comparaison avec les résultats de ce paragraphe.

Dans le tableau 2.17 sont reportées avec les deux modèles développés (MIR et MTC) les différentes valeurs des contributions au potentiel (Coulombienne, Van der Walls et répulsive) en utilisant les données expérimentales données dans le tableau 2.8.

On peut remarquer que l'introduction du transfert de charge à un effet important sur la valeur du potentiel de réseau (W_L), l'écart entre les valeurs obtenues par les deux modèles pouvant aller jusqu'à 7 kcal/mole. Dans la figure 2.11, nous avons tracé le potentiel d'interaction de KBr calculé par le modèle transfert de charge et de KCN calculé par les deux modèles. On peut remarquer qu'il existe très peu de différence entre le potentiel de KBr et celui de KCN pris dans le modèle "ions rigides". Ceci s'explique par le fait que KBr et KCN possède des paramètres cristallins comparables.

Tableau 2.17 : Potentiel d'interaction (W_L) de KCN et les différentes contributions, à ce potentiel, de type coulombienne (W_C), Van der Walls (W_{VDW}), répulsive (W_R) en fonction de la température, pour le modèle à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) le tout exprimé en Kcal/mole.

| T (K) | W_C | W_{VDW} | W_R | | W_L | |
|----------|----------|-----------|--------|--------|----------|----------|
| | | | MIR | MTC | MIR | MTC |
| 293 | -178.205 | -15.839 | 32.563 | 28.193 | -161.481 | -165.851 |
| 273 | -178.382 | -15.935 | 32.504 | 27.733 | -161.814 | -166.584 |
| 253 | -178.569 | -16.037 | 32.497 | 27.355 | -162.108 | -167.251 |
| 233 | -178.761 | -16.142 | 32.520 | 27.000 | -162.384 | -167.903 |
| 213 | -178.962 | -16.253 | 32.543 | 26.621 | -162.672 | -168.585 |
| 193 | -179.175 | -16.371 | 32.561 | 26.180 | -162.985 | -169.366 |
| 173 | -179.396 | -16.495 | 32.533 | 25.604 | -163.358 | -170.287 |
| 168 | -179.451 | -16.526 | 32.527 | 25.466 | -163.450 | -170.511 |

Tableau 2.18 : Valeurs des paramètres (p , f_0 et b) déterminés dans les modèles à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) pour KCN.

| T (K) | MIR | | f_0 | MTC | |
|----------|------------|--------------------|----------|------------|--------------------|
| | p (Å) | b (Kcal/mole) | | p (Å) | b (Kcal/mole) |
| 293 | 0.39359 | 4.9070 | -306.06 | 0.34637 | -3.2264 |
| 273 | 0.39129 | 4.8600 | -404.03 | 0.33701 | -3.4572 |
| 253 | 0.38959 | 4.8181 | -518.40 | 0.32890 | -3.6389 |
| 233 | 0.38821 | 4.7789 | -663.37 | 0.3247 | -3.7970 |
| 213 | 0.38678 | 4.7380 | -868.54 | 0.31302 | -3.9454 |
| 193 | 0.38517 | 4.6939 | -1189.71 | 0.30394 | -4.0914 |
| 173 | 0.38293 | 4.6418 | -1785.39 | 0.29289 | -4.2438 |
| 168 | 0.38239 | 4.6290 | -1974.91 | 0.29025 | -4.2759 |

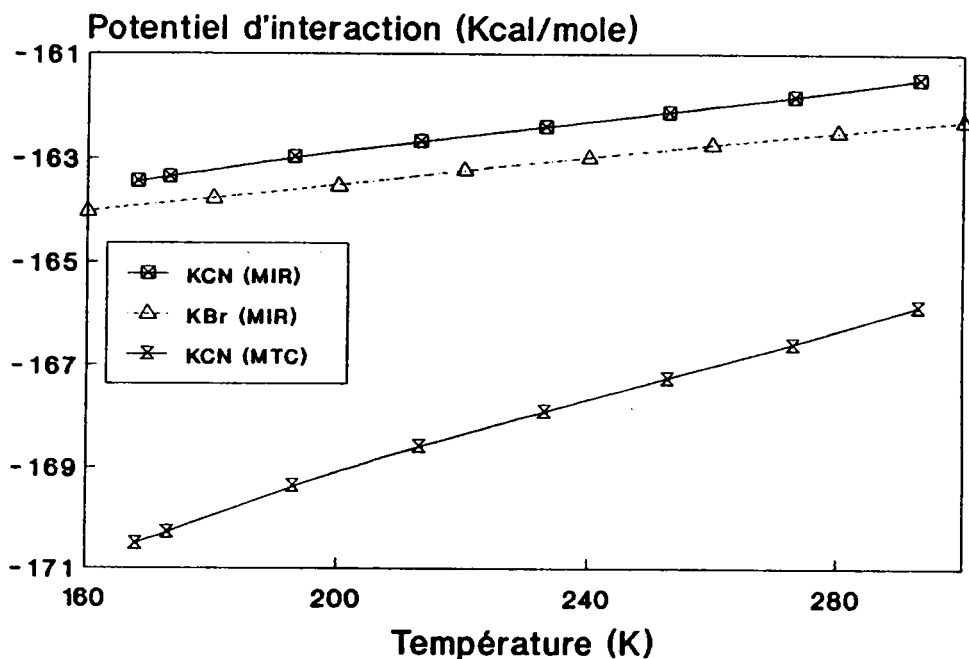


Figure 2.11: Variation avec la température du potentiel d'interaction de KBr et KCN calculé dans le modèle à ions rigides (MIR) et comparaison avec celui de KCN calculé dans le modèle à transfert de charge (MTC).

La différence importante entre les valeurs obtenues pour KCN à partir des deux modèles provient de l'introduction dans le modèle MTC de l'anisotropie élastique traduite sous forme d'un transfert de charge. La décomposition de la partie répulsive du potentiel en sa partie type Born-Mayer (W_{BM}) et sa partie type transfert de charge (W_{TC}) est donnée dans le tableau 2.19. Dans ce tableau, on peut remarquer que le fait de tenir compte d'une anisotropie élastique forte nous oblige à modifier considérablement la partie Born-Mayer qui devient négative.

Tableau 2.19 : Contributions respectives du transfert de charge (W_{TC}) et de l'interaction de Born Mayer (W_{BM}) au potentiel répulsif W_R (MTC) et W_R (MIR) exprimé en Kcal/mole pour KCN.

| T | C_{12-C44} | W_{TC} | MTC W_{BM} | W_R | MIR W_R |
|-----|--------------|----------|-----------------|--------|--------------|
| 293 | 1.0565 | 49.362 | -21.170 | 28.193 | 35.563 |
| 273 | 1.1125 | 50.599 | -22.865 | 27.733 | 32.503 |
| 253 | 1.1635 | 51.647 | -24.291 | 27.355 | 32.497 |
| 233 | 1.2140 | 52.609 | -25.608 | 27.000 | 32.520 |
| 213 | 1.2680 | 53.536 | -26.915 | 26.621 | 32.543 |
| 193 | 1.3290 | 54.456 | -28.275 | 26.180 | 32.561 |
| 173 | 1.4032 | 55.372 | -29.768 | 25.604 | 32.533 |
| 168 | 1.4215 | 55.578 | -30.111 | 25.466 | 32.527 |

Il s'en suit que le paramètre b devient négatif pour compenser la forte perturbation introduite dans le modèle par l'inégalité de Cauchy. L'écart entre les valeurs du potentiel répulsif W_R obtenues dans les deux modèles peut s'expliquer par le fait que le potentiel calculé par le modèle "ions rigides" considère le dipôle CN^- comme totalement désorienté ou du moins que la répartition statistique de l'orientation des CN^- est uniforme, ce qui est loin d'être le cas (cf première partie figure 1.1).

Le potentiel total du modèle (MTC) prend en compte l'effet d'orientation des CN^- sous la forme d'un transfert de charge qui s'accroît lorsque la température diminue (différence de pente du potentiel total (figure 2.11)).

Il s'ensuit que dans le modèle à ions rigides le paramètre de recouvrement p pour KCN est comparable à température ambiante à celui des halogénures alcalins (tableau 2.16). Par contre le paramètre de recouvrement est largement différent dans le modèle à transfert de charge. Il diminue considérablement lors de la descente en température et rend compte du gel progressif des quadripôles CN^- dans des orientations préférentielles.

A ce stade de l'exposé, il nous a semblé intéressant de comparer nos résultats à ceux de la littérature (tableau 2.20) qui n'existent qu'à température ambiante. On peut remarquer qu'en ce qui concerne les halogénures alcalins, le fait d'introduire une anisotropie élastique par le biais d'un transfert de charge modifie peu les calculs. Par contre dans KCN, le modèle à transfert de charge modifie considérablement la valeur du potentiel de réseau W_L .

Remarque :

Rana (1984) et Singh (1986), effectuant des calculs similaires aux nôtres, ont utilisé le modèle de Cochran pour déterminer les propriétés thermodynamiques de KCN. Ces auteurs emploient l'approximation d'un f_0 faible, malgré la forte anisotropie élastique révélée par l'inégalité de Cauchy. De plus, ils prennent en contradiction avec le modèle de Cochran un signe négatif pour le potentiel W_{TC} dû au transfert de charge. Ceci n'est mathématiquement pas correct puisque pour KCN $c_{12} - c_{44} > 0$, en effet la relation de Cochran utilisant l'inégalité de Cauchy donne:

$$c_{12} - c_{44} = 4/3 \alpha_M R f'(R) = -4/3 \alpha_M R/p f_0 \exp(-R/p)$$

Ceci implique que $f'(R)$ soit positif donc de ce fait f_0 doit prendre le signe moins. Dans ce cas, la contribution W_{TC} au potentiel total est positive et non négative comme ces auteurs l'ont écrit.

Tableau 2.20 : Comparaison de nos résultats obtenues à température ambiante par les modèles à ions rigides (MIR) et à transfert de charge (MTC) pour KBr, KCl, KI et KCN et des résultats extraits de la littérature, ainsi que le calcul de différentes propriétés thermodynamiques. (1 calculés avec le modèle de Born et 4 mesurés expérimentalement (Tosi 1964), 2 Happ (1983), 3 Illapko (1970), 5 Yatsimirskii (1961), 6 Singh (1986), 7 Haussühl (1973))

| Cristal | B $10^{-11} \text{m}^2/\text{N}$ | W_L Kcal/mole | f 10N/m | ν_0 Thz | θ_D K | γ | α_V/C_V 10^{-3}J^{-1} |
|---------|---------------------------------------|--|--------------|---------------------------|---------------------------|------------------|---|
| KBr | 6.6315 | -162.28 (MIR) -162.27 (MTC) -163.2 (exp 4) -161.2 (1) | 29.829 | 4.164 4.217(2) | 199.85 174 (3) | 1.7915 1.7925 | 0.1647 0.1648 |
| KCl | 5.6054 | -169.25 (MIR) -169.23 (MTC) -170.2 (exp 4) -167.9 (1) | 33.685 | 5.2569 | 252.32 235 (3) | 1.7850 1.7872 | 0.1805 0.1808 |
| KI | 8.3103 | -152.87 (MIR) -152.81 (MTC) -153.6 (exp 4) -151.8 (1) | 25.508 | 3.6079 3.478(2) | 173.17 132 (3) | 1.831 1.837 | 0.1467 0.1471 |
| KCN | 6.9606 | -161.48 (MIR) -165.85 (MTC) -167.1 (5) -160.72 (6) | 35.576 | 5.8938 4.44 (2) | 282.89 203 (7) | 1.723 0.693 | 0.1620 0.1950 |

a) Transfert de charge et caractère ionique de la liaison

Dans cette partie, examinons plus en détail la modification de la charge de la liaison KA (A étant Cl^- , Br^- , I^- ou CN^-), introduite dans le modèle à transfert de charge.

Si on compare les diverses valeurs calculées de $qq' = (Ze)^2(1+6f_0\exp(-R/p))^2$ en fonction de la température, tracées dans la figure 2.12, on remarque que les valeurs de qq' pour les halogénures alcalins sont très proches de 1 et indiquent ainsi une très bonne "ionicité" de ces cristaux. Par contre KCN présente lui un transfert de charge important $qq' = 0.85 e^2$.

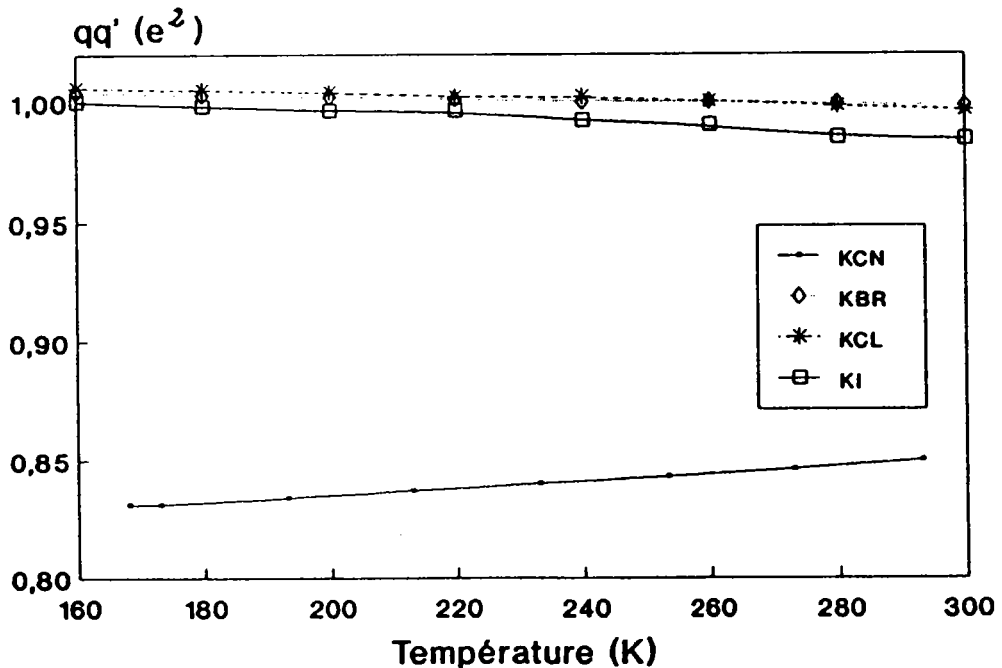


Figure 2.12: Valeurs du transfert de charge (qq') en e^2 calculées à partir du modèle à transfert de charge (MTC) pour KCN, KBr, KCl et KI.

On peut comparer ces résultats aux calculs du degré d'ionité de la liaison chimique effectués par Phillips

(1970). L'auteur utilise dans un premier temps le modèle de Pauling qui calcule "une fraction du caractère ionique" $f_i(AB)$ dépendant de l'électronégativité (X_A, X_B) des deux composantes de la liaison chimique de la façon suivante:

$$f_i(AB) = 1 - \exp[-(X_A - X_B)^2/4]$$

$$0 < f_i(AB) < 1$$

Phillips par la suite décrit plutôt le caractère ionique de la liaison par une relation liant le nombre d'électrons et le rayon des ions telle que f_i soit proportionnel au carré d'un paramètre C_{AB} ayant la forme suivante:

$$C_{AB} = b(Z_A/r_A - Z_B/r_B) \exp(-K_S R)$$

Avec $R = (r_A + r_B)/2$, r_A et r_B étant les rayons ioniques des atomes A et B. Les équations ci dessus présentent un réel caractère de similitude avec celle développées dans le modèle à transfert de charge.

Remarques: AgBr, par exemple, a un caractère d'ionicté de $f_i=0.85$ (Phillips) et 0.86 (Pauling). Or on sait que AgBr présente une ionicté très proche de celle de KCN pour laquelle nous trouvons un transfert de charge de 0.85 .

Comme on le remarque dans la figure 2.12, le transfert de charge n'est pas grandement modifié lorsque la température diminue alors que le calcul pour le déterminer fait appel à l'inégalité de Cauchy qui elle subit une forte variation.

Cette variation de l'inégalité de Cauchy influence logiquement p et f_0 , mais n'influence pas l'ionicté de la liaison K-CN, dont la variation en température est comparable à celle de K-I (2% sur 125 K pour KCN et 1.6% sur 130 K pour KI).

Le transfert de charge ou l'ionicité de la liaison reste pratiquement constant avec la température pour KCN notamment à l'approche de la transition.

Ce résultat est important car il montre que la transition de phase n'est pas un phénomène lié aux interactions électriques. Nous utiliserons dans le cas de l'étude des systèmes mixtes.

MODELE A DIPOLES CN- ORIENTES

C) Modèle à dipôles CN⁻ orientés

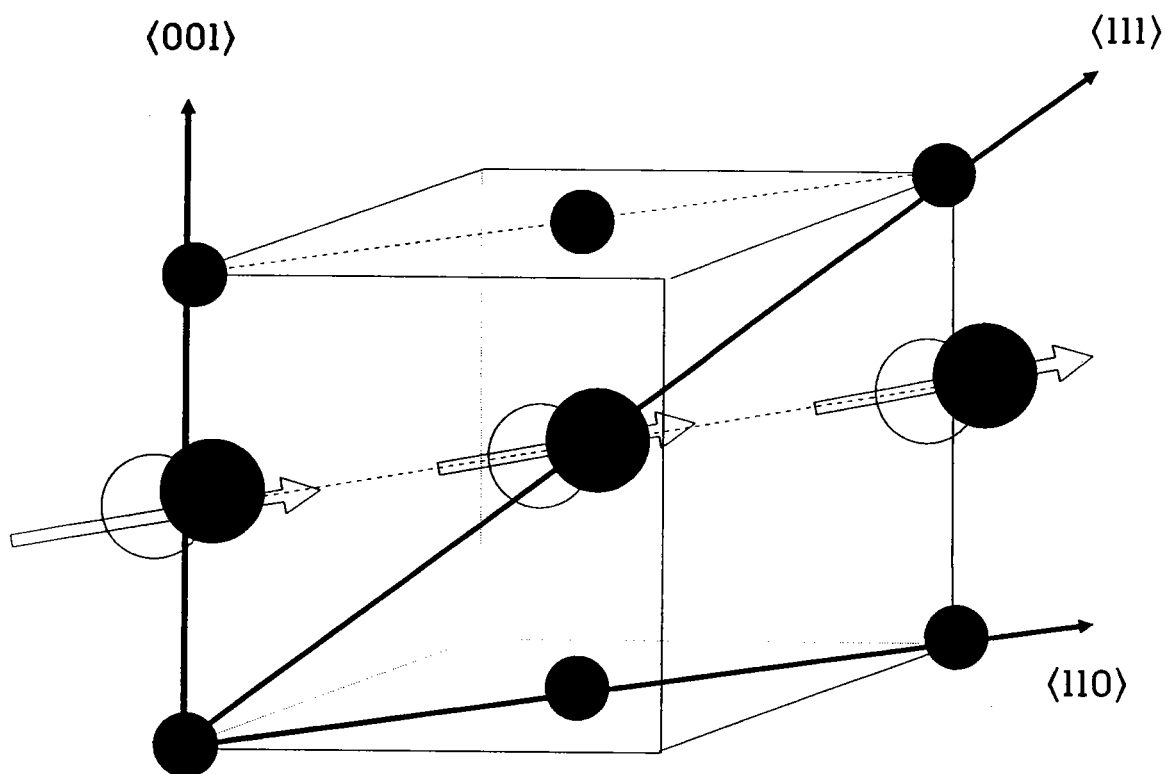
Il est intéressant d'étudier à présent l'évolution du potentiel de réseau en considérant la molécule CN⁻ non plus comme une entité unique et sphérique mais comme constituée de deux ions identiques de rayons ioniques $r_C = r_N = 1.185 \text{ \AA}$ (Jenkins 1976) et séparés par la distance $d(C-N) = 1.17 \text{ \AA}$, chaque ion étant uniformément chargé $q_C = q_N = -0.5 e$. Nous avons choisi de calculer le potentiel du réseau dans 3 cas en orientant les dipôles CN⁻ ainsi constitués le long des directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ qui présentent des densités de probabilité d'orientation différentes.

Il est néanmoins indispensable de conserver la valeur de certains paramètres du modèle MTC développés précédemment, notamment le recouvrement moyen (ρ) des orbitales. Conserver ce paramètre moyen indépendant de l'orientation compense le fait qu'une structure cubique dans laquelle tous les CN⁻ sont orientés ne peut exister. Seul la "cage" entourant le CN⁻ est ainsi maintenu.

1) Principe du calcul

Pour ce type de calcul, il nous a fallu déterminer les différentes interactions participant au potentiel total dans les 3 cas d'orientation du quadripôle élastique CN⁻. Nous avons donc calculé pour une orientation donnée les distances et les angles entre les différents ions interagissant.

Figure 2.13: Représentation de directions $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du plan (110) dans la maille cubique
Position des K^+ et CN^- dans ce plan



Pour le potentiel coulombien, nous avons effectué ce calcul sur 1728 mailles élémentaires pour permettre une convergence acceptable de la série. (soit une matrice de $10 \times 10 \times 10$ mailles élémentaires)

Pour le potentiel de Van der Waals nous avons introduit la polarisabilité électronique orientée du dipôle CN^- sous forme d'une ellipsoïde, pour chaque interactions la valeur de la polarisabilité a été calculée en utilisant les valeurs de la polarisabilité parallèle (α_{zz}) et perpendiculaire (α_{xx}) à la direction du dipôle, données par Gready (1970) (Tableau 2.1).

La partie répulsive du potentiel de type Born Mayer a été calculée en tenant compte de l'interaction des premiers et seconds voisins suivant leurs orientations relatives. Le paramètre b est ajusté par la condition d'équilibre. (équation 2.24).

2) Résultats

Les résultats reportés dans le tableau 2.21 montrent qu'à température ambiante , c'est la configuration ou les dipôles sont orientés le long de la direction $\langle 100 \rangle$ qui présentent le potentiel le plus bas. Lors de la descente en température, c'est la configuration $\langle 111 \rangle$ qui devient la plus probable, la différence avec la configuration $\langle 100 \rangle$ étant très faible.

Tableau 2.21 : Comparaison entre le potentiel d'interaction de la phase pseudocubique dans le modèle à transfert de charge (MTC) et les potentiels calculés avec les quadripôles CN^- orientés suivant $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. (exprimés en kcal/mole)

| T (K) | W_L $\langle 100 \rangle$ | W_L $\langle 110 \rangle$ | W_L $\langle 111 \rangle$ | W_L Cubique (MTC) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 293 | -163.939 | -162.927 | -163.844 | -165.851 |
| 273 | -164.962 | -163.972 | -164.890 | -166.584 |
| 253 | -165.890 | -164.919 | -165.847 | -167.251 |
| 233 | -166.800 | -165.849 | -166.787 | -167.903 |
| 213 | -167.768 | -167.948 | -167.788 | -168.585 |
| 193 | -168.854 | -167.948 | -168.909 | -169.366 |
| 173 | -170.161 | -169.284 | -170.259 | -170.287 |
| 168 | -170.480 | -169.609 | -170.588 | -170.511 |

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie neutronique (Rowe (1973)) (figure 1.1).

On sait depuis les travaux de Bijvoet (1940) que les dipôles CN^- s'orientent à T_c le long de $\langle 110 \rangle$ et non le long de $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$ qui présentent pourtant les potentiels les plus bas et les densités de probabilité d'orientation les plus grandes. On sait également que le dipôle CN^- isolé dans une matrice de KBr par exemple s'oriente préférentiellement le long de $\langle 111 \rangle$ (Lüty 1973, Durand 1977).

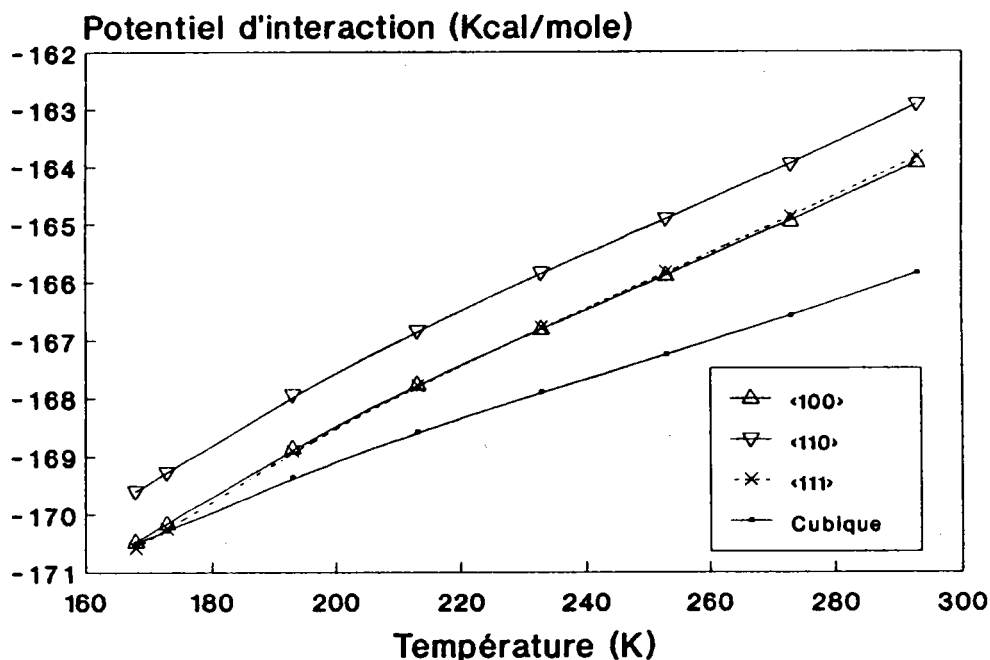


Figure 2.14: Evolution avec la température du potentiel d'interaction calculé avec les quadripôles CN^- orientés le long de la direction $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ et dans la phase pseudocubique (modèle MTC).

Nous avons reporté dans la figure 2.14, l'évolution avec la température de ces potentiels "orientés" conjointement à celui "non orienté" calculé pour une phase pseudocubique. On remarque que les potentiels, lorsque les CN^- sont orientés, sont à température ambiante moins négatif que celui de la

phase pseudocubique.

Avec une pente plus accentuée, les différentes courbes des potentiels "orientés" croisent celle du potentiel "pseudocubique" aux températures suivantes:

* Configuration $\langle 111 \rangle$: $T_c = 168.5$ K

* Configuration $\langle 100 \rangle$: $T_c = 156$ K

* Configuration $\langle 110 \rangle$: $T_c = 107$ K

Rappelons que la température de transition observée expérimentalement est de 168.3 K (Matsuo 1968). Elle correspond à la température où les potentiels calculés dans l'hypothèse d'une orientation des CN^- suivant $\langle 111 \rangle$ et dans l'hypothèse d'une molécule CN^- sphérique sont égaux.

A la température de transition, les dipôles CN^- se figent dans une position. Le calcul du potentiel orienté montre que juste avant la transition les CN^- sont orientés plutôt le long des directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ que suivant $\langle 110 \rangle$ qui présente le potentiel le moins négatif. $\langle 110 \rangle$ est pourtant l'orientation des CN^- dans la phase ordonnée orthorhombique.

On peut également remarquer que les températures auxquelles les potentiels orientés $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$ sont égaux au potentiel pseudocubique W_C à la température de transition sont les suivantes :

$$W_L(100) = W_L(\text{pseudocubique}) = -170.45 \text{ kcal/mole à } T = 167.0\text{K}$$

$$W_L(110) = W_L(\text{pseudocubique}) = -170.45 \text{ kcal/mole à } T = 153.0\text{K}$$

Haussühl (1970) a montré que la constante élastique c_{44} s'annule une dizaine de degré en dessous de T_c à 153.7 K. C'est environ la température pour laquelle le potentiel de la configuration $\langle 110 \rangle$ est le même que celui d'une maille pseudocubique à T_c .

Ces concordances sont intéressantes si elles ne sont pas fortuites.

Un calcul approché du potentiel en dessous de la température de transition, en utilisant les paramètres de la maille orthorhombique et en prenant comme hypothèse que le recouvrement moyen (ρ) reste constant et égal à celui de la phase pseudocubique montre (tableau 2.22) que la configuration où le potentiel est le plus bas est celle où les dipôles CN^- sont orientés le long des directions $\langle 110 \rangle$. Ce calcul est largement approché et n'est qu'indicatif car la phase orthorhombique observée ne peut bien évidemment pas exister avec des orientations des CN^- suivant $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$.

Tableau 2.22 : Potentiel d'interaction dans la maille orthorhombique en orientant les CN⁻ le long des directions <100>, <110> et <111>.

| T (K) | Paramètres ortho. | | | W_L | | |
|----------|-------------------|----------|-------|----------|----------------------|----------|
| | a | b (Å) | c | <100> | <110> (kcal/mole) | <111> |
| 168 | | | 6.477 | -170.480 | -169.609 | -170.588 |
| 166 | 4.266 | 5.103 | 6.161 | -168.835 | -170.560 | -170.045 |
| 130 | 4.238 | 5.175 | 6.144 | -168.154 | -170.112 | -169.441 |
| 100 | 4.210 | 5.206 | 6.120 | -168.151 | -170.285 | -169.506 |
| 60 | 4.185 | 5.242 | 6.074 | -168.218 | -170.627 | -169.664 |
| 15 | 4.180 | 5.249 | 6.061 | -168.285 | -170.768 | -169.755 |

Nous avons également évalué le potentiel de la phase orthorhombique dans l'hypothèse d'un ordre ferroélectrique ou antiferroélectrique des CN⁻ en prenant comme répartition des charges dans CN⁻ celle donnée par Anderson (1983), à savoir $q_C = 0.37 e$ et $q_N = 0.63 e$. On trouve que le potentiel d'un ordre antiferroélectrique est plus bas que celui d'un ordre ferroélectrique (rejoignant en cela les travaux de Koiler (1985)):

A 166 K : W_L (Antiferroélectrique) = -170.408 kcal/mole

W_L (ferroélectrique) = -170.311 kcal/mole

La différence de potentiel entre ces deux représentations s'accroît au cours de la descente en température.

Nos calculs approchés continuant dans cette voie approximative montrent que W_L orthorhombique ferroélastique

$\langle 110 \rangle$ croise W_L orthorhombique antiferroélectrique $\langle 110 \rangle$ à environ 100K ce qui est l'ordre de grandeur de la température de transition du second ordre antiferroélectrique observée expérimentalement.

Le fait que W_L (ferroélastique) soit très proches de W_L (antiferroélectrique) sur une grande gamme de température montre que la transition électrique ne peut être que du second ordre.

D) Discussion

Nous savons expérimentalement que jusqu'à T_c , les quadripôles CN^- ont tendance à être statistiquement orientés le long des directions $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ (Rowe 1973). Alors que en dessous de T_c , les quadripôles CN^- s'orientent le long des directions $\langle 110 \rangle$ (Bijvoet 1940)

Nos calculs ayant rendu compte de ces constatations, nous allons tenter de voir comment avant la transition un quadripôle élastique CN^- peut passer d'une orientation $\langle 111 \rangle$, que l'on sait statistiquement une des plus probables, à une autre orientation $\langle 111 \rangle$. Pour schématiser cela, nous avons choisi deux passages, soit par une orientation $\langle 100 \rangle$ soit par une orientation $\langle 110 \rangle$.

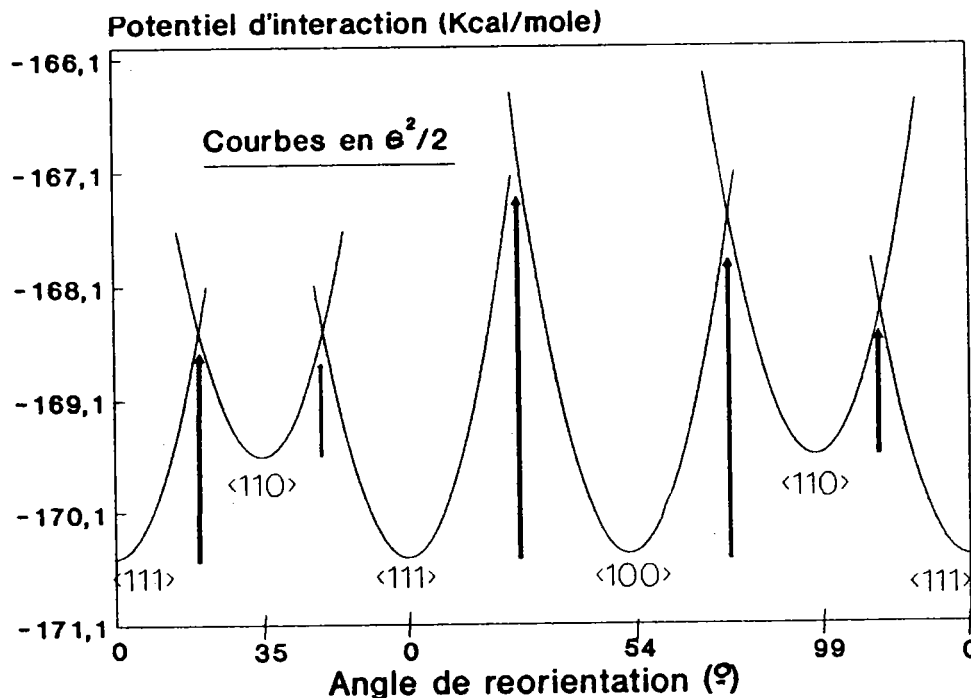


Figure 2.15: Topographie des minima de potentiel pour chaque orientation $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ représentés en fonction de l'angle entre ces différentes orientations suivant le trajet de réorientation possible de la molécule CN^- . Les différentes courbes liant les minimums ont été calculées en utilisant une fonction en $e^2/2$.

On peut par un calcul géométrique simple montrer que pour passer d'une orientation $\langle 111 \rangle$ à une direction $\langle 100 \rangle$ le dipôle doit effectuer une rotation d'environ 54° . Tandis que le passage vers une orientation $\langle 110 \rangle$ ne lui demandera qu'une rotation d'environ 35° . Le passage d'une orientation $\langle 100 \rangle$ à une orientation $\langle 110 \rangle$ entraîne quant à lui une rotation de 45° dans le plan (100).

Rappelons également qu'il existe dans un cube deux fois plus de directions $\langle 110 \rangle$ que de directions $\langle 001 \rangle$. Il est donc du point de vue statistique et géométrique plus facile et plus probable d'effectuer le passage d'une direction $\langle 111 \rangle$ à une autre en passant par une direction $\langle 110 \rangle$.

Toutefois comme nous le montre la figure 2.15 pour le CN^- la direction $\langle 110 \rangle$ est plus énergétique qu'une quelconque directions $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 001 \rangle$. Mais compte tenu des distances angulaires entre chacune de ces positions la hauteur de la barrière à franchir pour atteindre le minimum respectif est différente. Dans notre représentation, le passage de $\langle 111 \rangle$ à $\langle 100 \rangle$ demande de franchir une plus grande barrière de potentiel que le passage $\langle 111 \rangle$ à $\langle 110 \rangle$.

Dans la figure 2.13, nous avons schématisé la disposition des dipôles CN^- dans un plan (110) du cube dont l'axe c est conservé dans la phase orthorhombique, en indiquant les trois orientations possible des dipôles suivant $\langle 001 \rangle$, soit $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$.

En supposant les ions jointifs, le calcul de l'encombrement le long de c pour ces trois directions est :

$$c(001) = 2 r_{\text{K}^+} + 2 r_{\text{CN}^-} = 6.546 \text{ \AA}$$

$$c(111) = 2 r_{\text{K}^+} + 2 r_{\text{CN}^-} / \sqrt{2} = 5.509 \text{ \AA}$$

$$c(110) = 2 r_{K^+} + (r_C + r_N) \text{ ou } (2r_C) \text{ ou } (2r_N) = 5.376 \text{ \AA}$$

Cet encombrement est à comparer au paramètre cubique à la transition $c = 6.4766 \text{ \AA}$ à 168 K.

Ce calcul rapide montre que les dipôles CN^- orientés suivant $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ possèdent encore une amplitude de mouvement possible. Dans la direction $\langle 001 \rangle$ l'encombrement des ions jointifs est supérieur au paramètre de maille. De ce fait, les dipôles CN^- pour pouvoir se réorienter en passant par la direction $\langle 001 \rangle$ sont obligés de déplacer les ions K^+ ce qui leur demande un surcroît d'énergie donc une hauteur de barrière à franchir importante.

Considérons à présent la partie répulsive du potentiel de réseau et sa part relative dans le potentiel total (tableau 2.23).. Elle reflète l'effet des interactions à courte portée.

Tableau 2.23 : Potentiel d'interaction (W_L), part du potentiel répulsif (W_R) et pourcentage qu'il représente dans le potentiel total avant (168K) et après (166K) la transition dans le cas où les quadripôles CN^- sont orientés soit le long de $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$. (en kcal/mole)

| | T = 168 K | | | T = 166K | | |
|-----------------------|-----------|--------|-------|----------|--------|-------|
| | W_L | W_R | % | W_L | W_R | % |
| $\langle 110 \rangle$ | -169.60 | 23.743 | 14.% | -170.56 | 13.648 | 8% |
| $\langle 111 \rangle$ | -170.59 | 32.581 | 19.1% | -170.04 | 15.862 | 9.3% |
| $\langle 100 \rangle$ | -170.48 | 35.183 | 20.6% | -168.83 | 22.303 | 13.2% |

On remarque que la configuration ou les dipôles CN^-

sont orientés le long de $\langle 110 \rangle$ présente la plus faible contribution répulsive au potentiel total. Par contre la configuration $\langle 100 \rangle$ présente une forte contribution répulsive. Le phénomène est identique en dessous de la transition

Au vue de ces données purement géométriques, des mesures statistiques sur la probabilité d'orientation au dessus de la transition (Rowe 1973) et de la valeur du potentiel de réseau calculé pour chaque orientation, on peut donc se faire une idée du déroulement de la transition :

1) A l'approche de T_c , les quadripôles élastiques CN^- se "gèlent" préférentiellement le long des deux directions $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$ équivalentes énergétiquement, l'orientation selon $\langle 110 \rangle$ n'étant que le point de passage presque obligé pour passer de $\langle 100 \rangle$ à $\langle 111 \rangle$ ou vice versa compte tenu des angles et des hauteurs des barrières de potentiel. Ceci entraîne des contraintes mécaniques liées à un encombrement stérique différent pour chacune des trois orientations $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, c'est ce que Michel (1989) qualifie dans une publication récente de gel orientationnel local.

2) Du fait que l'orientation dans la direction $\langle 001 \rangle$ n'est plus prépondérante à la transition, la déformation de la maille se fera préférentiellement le long de cette direction, ce qui correspond à la déformation de type E_g décrite précédemment. Cette déformation privilégie l'orientation des quadripôles dans une direction perpendiculaire, c'est à dire la direction $\langle 110 \rangle$ (figure 2.18).

La figure 2.17 donne une nouvelle représentation schématique après la transition de la topographie du potentiel de réseau pour les différentes directions où l'on remarque

bien que l'orientation privilégiée est maintenant l'orientation $\langle 110 \rangle$. Pour le matériau KCN pur, ce changement dans la profondeur des puits de potentiel est abrupte, la transition est du premier ordre.

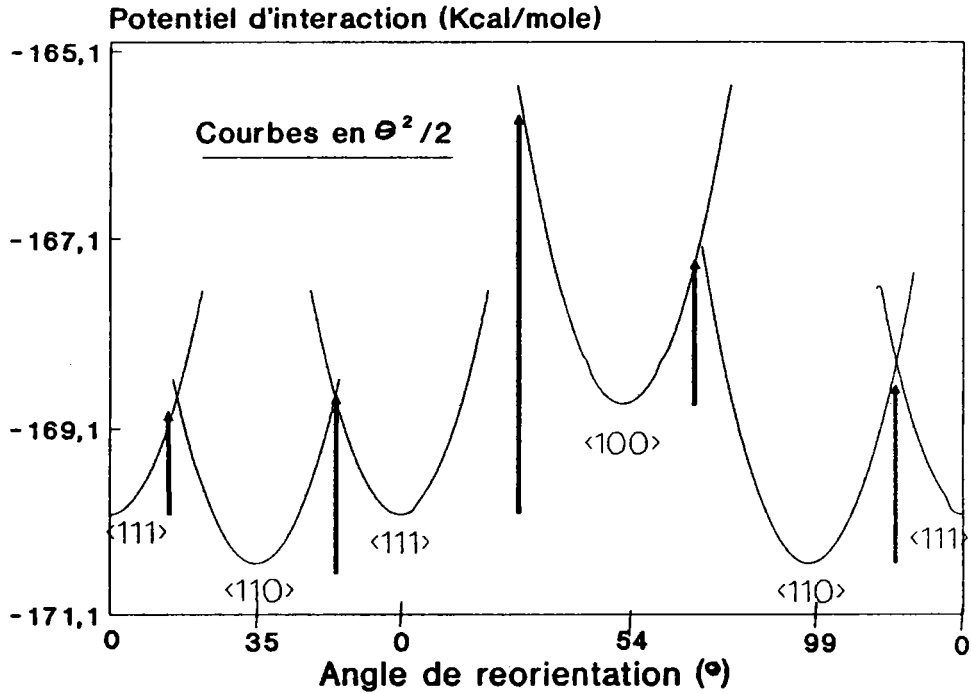
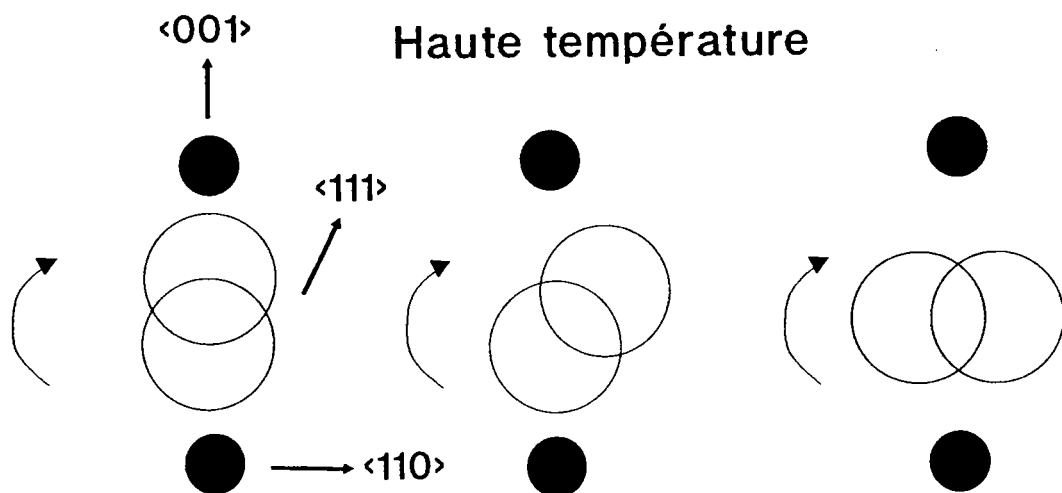
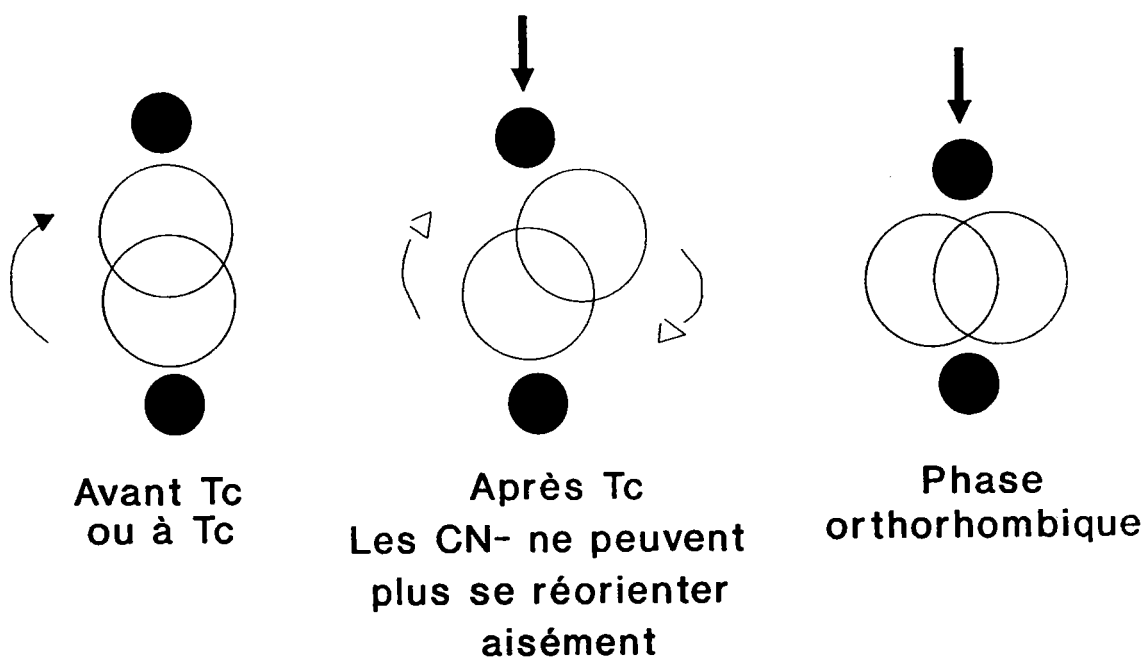


Figure 2.17: Topographie des minima de potentiel pour chaque orientation $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ représentés en fonction de l'angle entre ces différentes orientations suivant le trajet de réorientation possible de la molécule CN^- en dessous de la transition à 166 K.

Figure : 2.18 Effet de la contraction thermique isotrope sur l'orientation des quadripôles CN⁻ dans KCN à la transition



Les dipôles CN⁻ peuvent se réorienter librement dans les 3 directions privilégiées $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Une contraction thermique et isotrope de la maille diminue la distance interréticulaire (001).



SYSTEMES MIXTES $(\text{KCN})_x (\text{KA})_{1-x}$

(A = Cl⁻, Br⁻ et I⁻)

E) Systèmes mixtes (KCN)_x(KA)_{1-x} (A = Cl⁻, Br⁻ et I⁻)

1) Principe du calcul

Notre modèle devrait permettre de comprendre ce qui se passe dans les systèmes mixtes à la transition lorsque l'on modifie les interactions élastique et électrique entre les dipôles CN⁻ en leur substituant des ions halogènes à encombrement stérique et polarisabilité différents.

Nous avons donc tenté d'appliquer les calculs de potentiel décrit précédemment sur ces systèmes mixtes. Notre plus gros problème réside dans l'absence de mesures de la constante élastique c_{12} et du module de compressibilité pour ces composés. Les différents résultats expérimentaux publiés pour ces systèmes portent en effet uniquement sur l'évolution de la constante c_{44} et de son amollissement à la transition.

Nous avons donc dû faire plusieurs hypothèses de travail que nous allons présenter maintenant:

* **Le transfert de charge** est différent mais à peu près constant avec la température, pour chaque matériau constitutifs du mélange (cf. page 75). Nous le considérerons comme fonction de la concentration pour chaque température de telle façon que :

$$qq'_{mixte} = x qq'_{KCN} + (1-x) qq'_{KA} \quad (2.52)$$

Ceci revient à considérer que l'anisotropie élastique due à la présence des molécules CN⁻ et traduite par un effet

de transfert de charge, est une fonction de la concentration seule. Cette hypothèse semble justifiée du fait que le transfert de charge dans les halogénures alcalins est très faible comparé à celui observé dans KCN.

* La constante élastique c_{12} correspondant à une déformation du matériaux perpendiculairement à la contrainte appliquée a été considérée également comme fonction de la concentration. Ce point est hélas l'hypothèse la plus critiquable de ce modèle car c_{12} intervient à la fois dans le module de compression mais également dans l'inégalité de Cauchy nécessaire à l'évaluation du transfert de charge. Nous n'avons pas de réels arguments physiques pour justifier cette façon de procéder. L'absence de mesure nous imposait l'obligation de trouver une solution.

$c_{12}(\text{mixte}) = c_{12}(\text{KCN}) + (1-x) c_{12}(\text{KA})$ pour une température donnée.

a) Forme du potentiel

Les différentes contributions au potentiel ont été écrites sous la forme suivante:

- le potentiel coulombien et la partie transfert de charge:

$$W_C = -\alpha_M e^2 Z^2 / R (1 + 6f_0 \exp(-R/p))^2 \quad (2.53)$$

- le potentiel de Van der Walls:

$$W_{VDW}(R) = x W_{VDW}(\text{KCN}) + (1-x) W_{VDW}(\text{KA}) \quad (2.54)$$

- le potentiel répulsif de type Born-Mayer:

$$W_R(R) = b \left[6 \left[x \beta_{KCN} \exp\left(\frac{r_K + r_{CN}}{p}\right) + (1-x) \beta_{KA} \exp\left(\frac{r_K + r_A}{p}\right) \right] \exp\left(-\frac{R}{p}\right) \right. \\ \left. + 4 \left[x \beta_{CNCN} \exp\left(\frac{2r_{CN}}{p}\right) + (1-x) \beta_{AA} \exp\left(\frac{2r_A}{p}\right) + \beta_{KK} \exp\left(\frac{2r_K}{p}\right) \right] \exp\left[-\frac{R\sqrt{2}}{p}\right] \right] \quad (2.55)$$

Une contribution au potentiel total des interactions de Van der Waals et de Born Mayer sous une forme proportionnelle à la part relative des composés formant le système mixte est couramment admise.

Dans ces équations 2.53 et 2.55, 3 inconnues p, f_0 et b restent à déterminer, il nous faut donc trois équations qui sont:

- la condition d'équilibre:

$$\left. \frac{dW_L}{dr} \right|_{r=R} = 0 \quad (2.24)$$

- la relation de Cauchy :

$$c_{12} - c_{44} = 0.1942 \left[12p_0 \exp\left(-\frac{R}{p}\right) + 36 p_0^2 \exp\left(-\frac{R}{p}\right)^2 \right] \quad (2.45)$$

- le transfert de charge fonction de la concentration :

$$qq' = x qq'_{KCN} + (1-x) qq'_{KA} = (1 + 6f_0 \exp(-R/p))^2 \quad (2.56)$$

Nous avons par ailleurs testé cette forme de potentiel sur les halogénures alcalins mixtes KCl-KBr, KCl-KI et KBr-KI avec des résultats conformes aux valeurs expérimentales.

b) Les constantes élastiques

Il n'existe qu'une seule étude sur l'évolution avec la

température de la constante élastique c_{44} pour les fortes concentrations dans les systèmes mixtes $(\text{KCN})_x(\text{KA})_{1-x}$ ($A = \text{Cl}^-$ et Br^-). Ces mesures par techniques ultrasonores ont été faites par Garland et al.(1982) sur des échantillons de concentration en ion cyanure de 0.8, 0.6 et 0.5 pour $A = \text{Br}^-$ et 0.85, 0.75, 0.6 et 0.5 pour $A = \text{Cl}^-$.

Garland montre que l'évolution de c_{44} avec la température répond à une loi de type Curie-Weiss suivant:

$$1 / c_{44} - 1/ c_{44}^0 = B / (T - T_c) \quad (2.57)$$

Où c_{44}^0 est une constante introduite par Nokross et al. (1978). T_c est la température critique pour laquelle c_{44} est égale par extrapolation à 0. B est un paramètre ajustable lié à des constantes de couplage.

Garland montre que ces deux derniers paramètres B et T_c sont proportionnels à la concentration.

Pour sa part, Feile et al(1982) a montré que c_{11} répondait également à une loi de ce type et que c_{11}^0 est lui aussi proportionnel à la concentration.

Nous avons donc déterminé c_{11} et c_{44} , en prenant ou en extrapolant les valeurs de Feile et de Garland .

Remarque : nous n'avons pas pu hélas faire de calcul sur le composé $(\text{KCN})_x(\text{KI})_{1-x}$ car il n'existe aucune mesure des constantes élastiques sur ces composés.

2) Résultats

1) Analyse de l'évolution du potentiel total avec la température et la concentration

Nous n'allons pas dans ce texte donner tous les résultats numériques ceci serait fastidieux. Nous n'extrairons que les courbes et résultats qui nous paraissent les plus significatifs.

L'évolution du potentiel de réseau calculé en fonction de la température est donné dans les figures 2.18 et 2.19.

A une température donnée, le niveau du potentiel est sensiblement proportionnel à la concentration. A une concentration donnée son évolution avec la température n'est pas loin d'être linéaire.

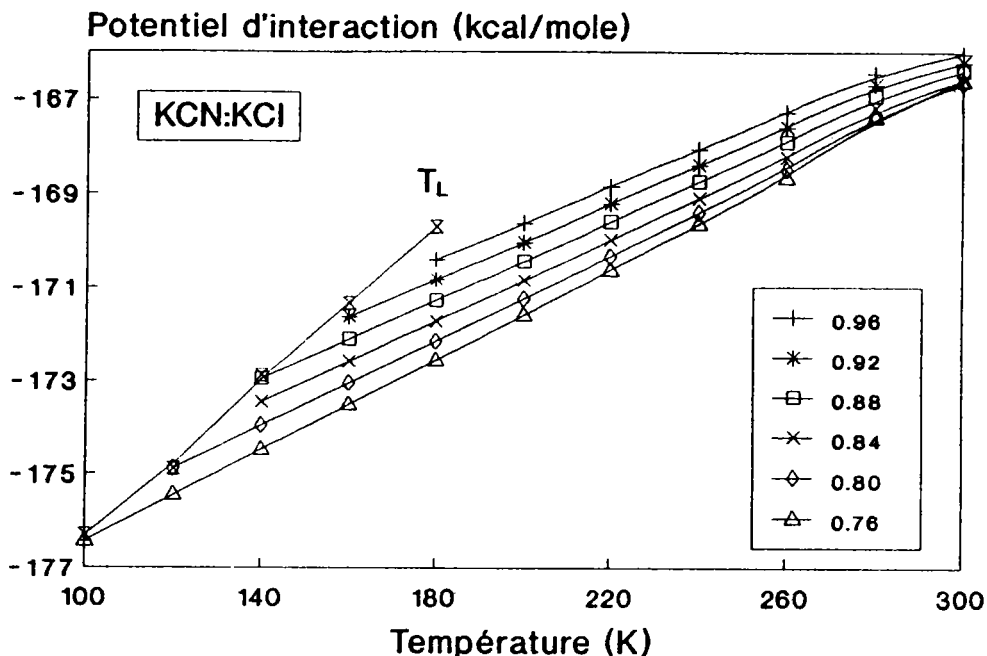


Figure 2.18: Potentiel d'interaction en fonction de la température pour différentes concentrations du mélange dans le système $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$. La ligne T_L représente pour chaque concentration le niveau du potentiel atteint à la température de transition.

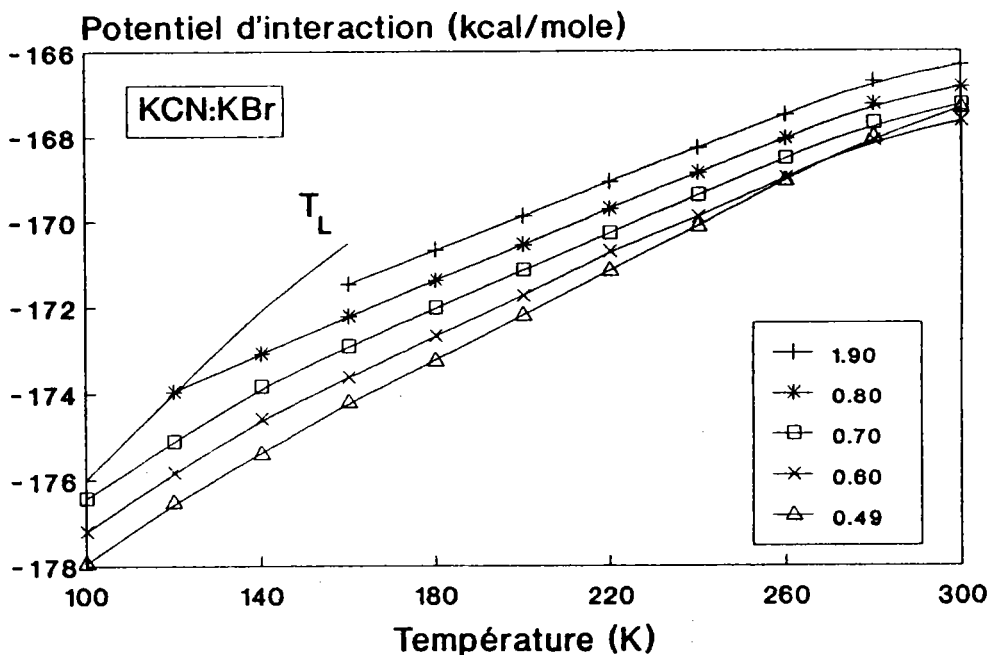


Figure 2.19: Potentiel d'interaction en fonction de la température pour différentes concentrations du mélange dans le système $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$. La ligne T_L représente pour chaque concentration le niveau du potentiel atteint à la température de transition.

La trace limite T_L joint pour chaque concentration le niveau de potentiel atteint à la température de transition T_C observée expérimentalement. Les courbes $W_L = f(T)$, lorsque la concentration x est inférieure à la concentration critique x_C en dessous de laquelle une texture multidomaine n'est plus observée, ne croisent plus cette trace ($x = 0.78$ et 0.76 pour KCN-KCl (figure 2.18) et $x = 0.57$ et 0.49 pour KCN-KBr (figure 2.19)).

On observe de plus pour les concentrations (les concentrations $x = 0.57$ et 0.49 pour KCN-KBr et $x = 0.78$ et 0.76 pour KCN-KCl) inférieures à la concentration critique, c'est à dire pour , un changement dans la pente de l'évolution avec la température du potentiel.

b) Etude de l'évolution des paramètres p, f_0 et b

Pour nous permettre d'analyser l'évolution avec la température et la concentration des paramètres p, f_0 et b , que nous allons présenter maintenant, il convient de se rappeler que la phase orthorhombique est la phase observée dans KCN pur lorsque aucune perturbation ne vient modifier la transition ordre désordre (cycle de température par exemple). Les perturbations ou les contraintes dues à la substitution d'ions de tailles différentes conduisent à l'apparition de phases que l'on peut qualifier d'intermédiaire comme les phases monoclinique ou rhomboédrique. Elles correspondent à un ordre intermédiaire des dipôles entre le désordre représenté par la phase cubique et l'ordre de type ferroélastique qu'est la phase orthorhombique. Pour une concentration donnée, le potentiel d'apparition de ces phases intermédiaires sera supérieur à celui observée pour la phase ferroélastique.

Il va s'en suivre des modifications en fonction de la concentration et de la température des paramètres comme par exemple p . Ce paramètre, lié au recouvrement moyen des orbitales, évolue de façon différente selon que l'ion de substitution modifie ou non la maille. Pour le système KCN-KBr, p varie de façon quasi-linéaire avec la température (figure 2.20), et pour les concentrations inférieures à la concentration critique, comme par exemple $x = 0.49$, on observe un changement de pente dans l'évolution de ce paramètre avec la température.

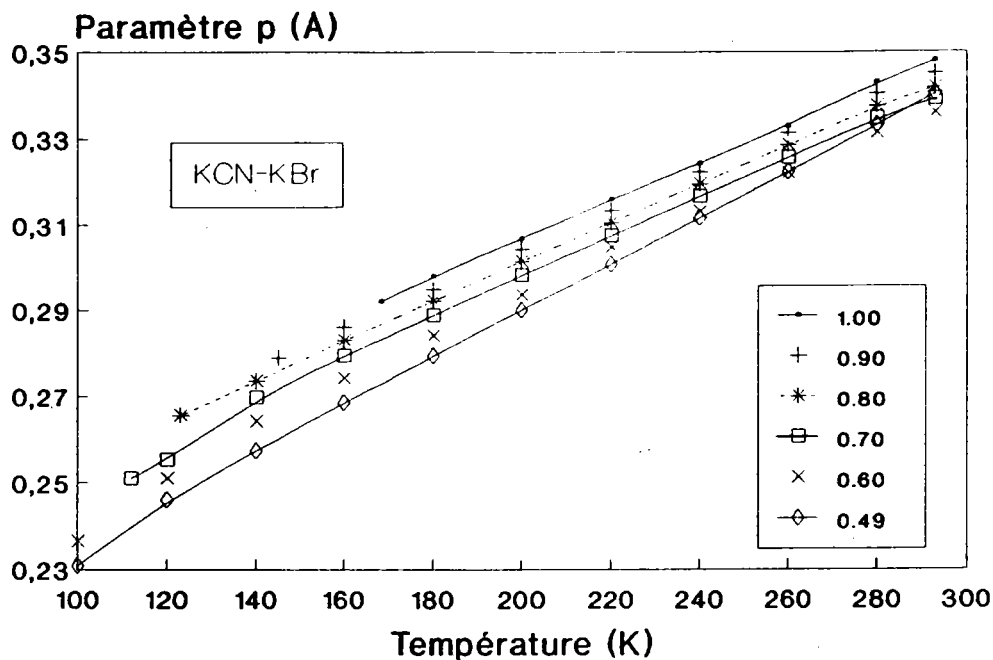


Figure 2.20: Evolution avec la température du paramètre p (Å) pour différentes concentration du mélange dans le système $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$.

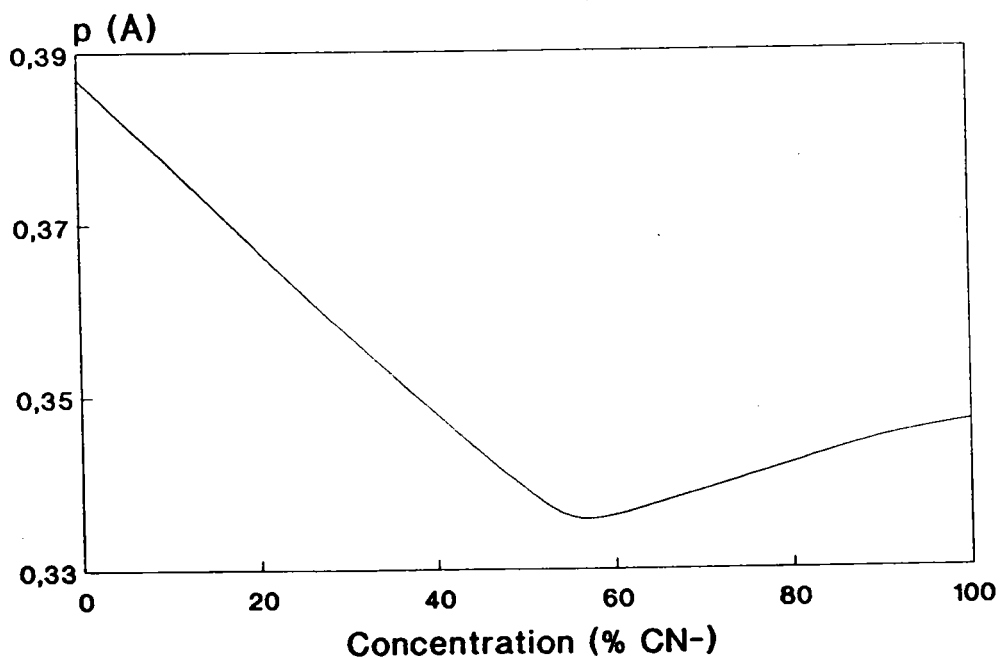


Figure 2.21: Valeurs du paramètre p (Å) à température ambiante en fonction de la concentration du mélange dans le système $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$.

Cet effet est confirmé par l'étude de l'évolution à température ambiante de ce paramètre (figure 2.21) qui présente un minimum pour une concentration de l'ordre de 54%.

Pour le système KCN-KCl, p varie très peu avec la concentration (figure 2.22) à l'exception des températures élevées. On constate également un changement dans l'évolution à température ambiante de ce paramètre pour des concentrations inférieures à la concentration critique ($x_c = 0.80$) (figure 2.23).

Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le paramètre p moyen calculé résulte du recouvrement moyen dû aux ions CN^- et à celui dû aux ions halogénés de substitution. La courbe de l'évolution de p , à température donnée, représente en fait la somme de ces deux recouvrements. Dans le cas du système KCN-KBr, le fait de diminuer la concentration en ion Br^- conduit à une diminution du recouvrement des orbitales entre ions Br^- , tandis que le recouvrement entre les ions CN^- augmentent. L'effet dû aux ions CN^- devient prépondérant pour une concentration de l'ordre de 54% dans la système KCN-KBr. Si on compare ce résultat au rapport entre les volumes moyens des ions CN^- et Br^- :

$$V(\text{CN}^-) = (1.77)^3 \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{Br}^-) = (1.809)^3 \text{ \AA}^3$$

On trouve que $x V(\text{CN}^-) = (1 - x) V(\text{Br}^-)$ pour x environ égal à 0.52. On peut donc dire qu'en dessous de cette concentration ce sont les ions brome qui constituent la plus grande partie du recouvrement et c'est donc eux qui constituent la "charpente" de la maille. Ce changement de comportement correspond pratiquement à la concentration

critique au delà de laquelle la transition n'est plus observée.

Dans le cas du système KCN-KCl, l'apport d'ion Cl^- fait diminuer le paramètre cristallin et donc entraîne une augmentation du paramètre p (figure 2.23). On observe toutefois également pour une concentration proche de la concentration critique ($x_c = 0.80$) un changement de pente.

L'évolution avec la concentration du paramètre b représentant le rapport entre les interactions courtes et longues portées, est, à température ambiante, une fonction de la concentration quel que soit le système mixte étudié comme nous le montre la figure 2.24.

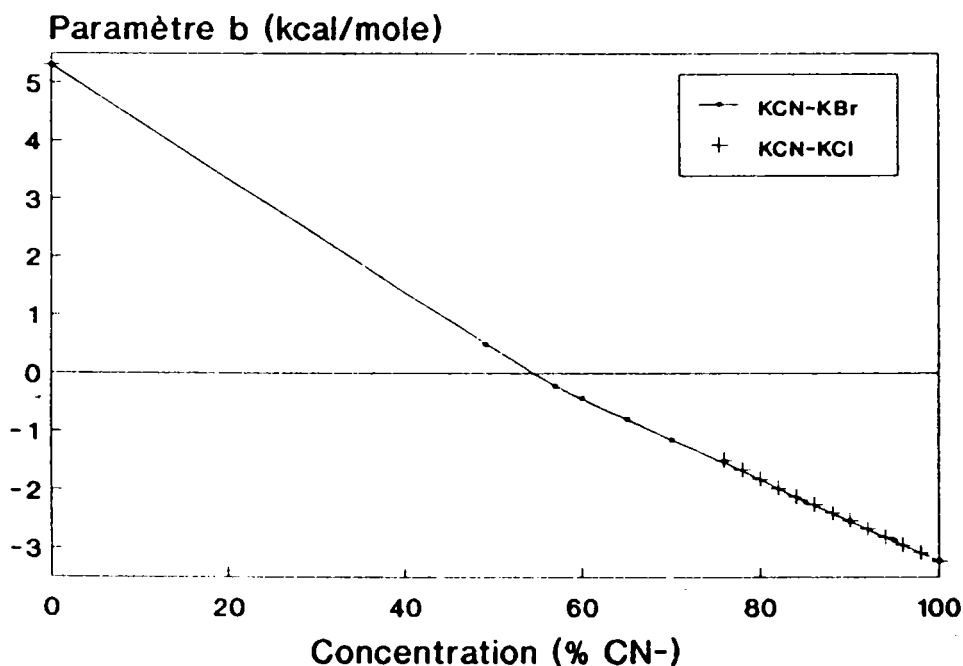


Figure 2.24: Evolution avec la concentration du paramètre b (kcal/mole) pour les systèmes mixtes $(KCN)_x(KCl)_{1-x}$ et $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$

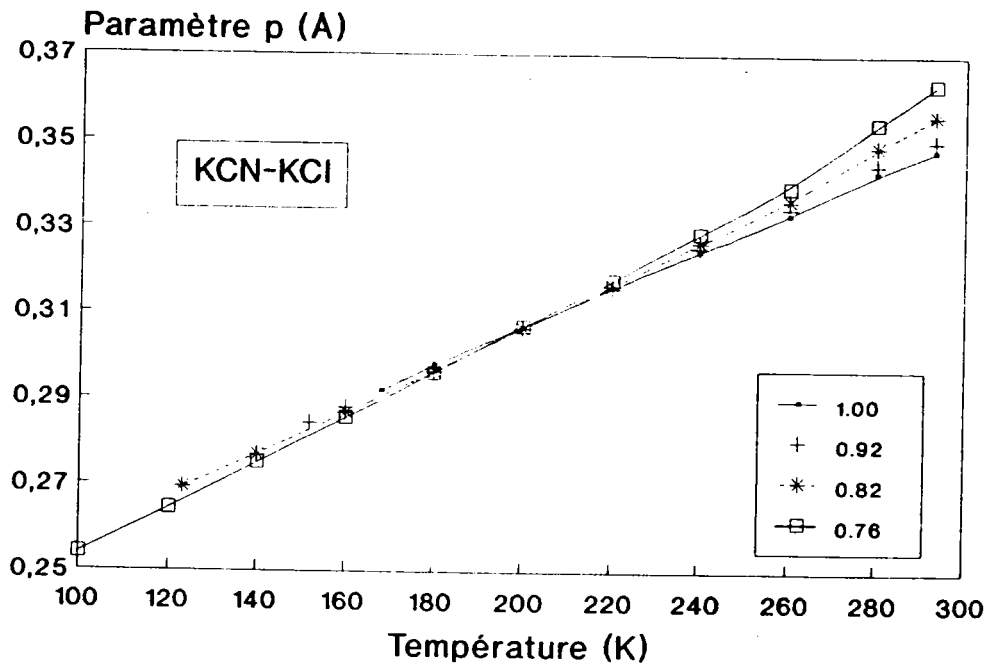


Figure 2.22: Evolution avec la température du paramètre p (Å) pour différentes concentration du mélange dans le système $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$.

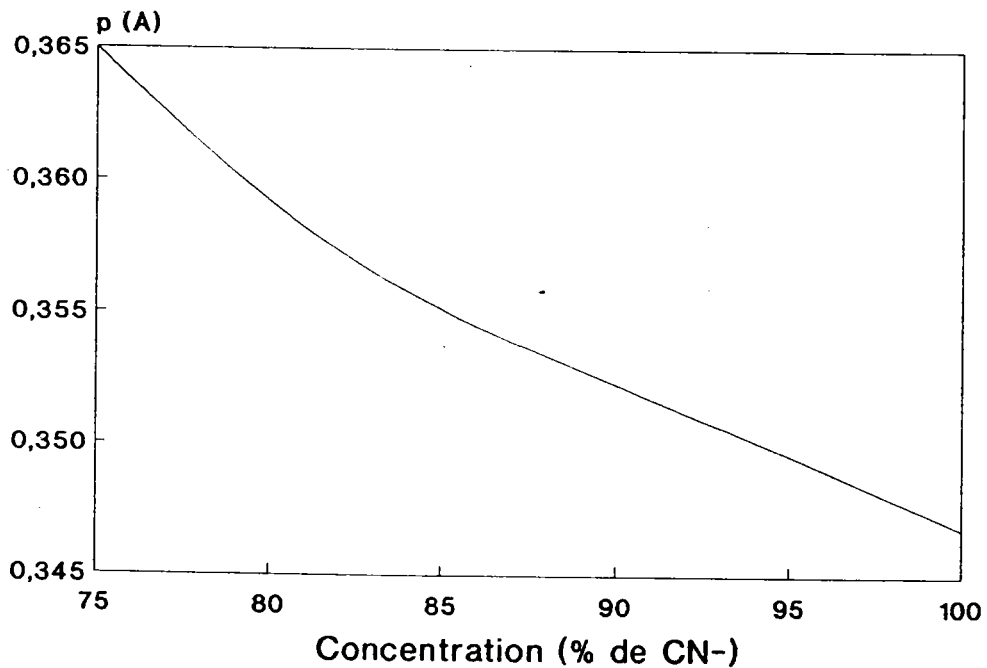


Figure 2.23: Valeurs du paramètre p (Å) à température ambiante en fonction de la concentration du mélange dans le système $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$.

Par contre l'évolution de f_0 , à température ambiante, en fonction de la concentration présente un comportement totalement différent selon que l'on soit dans le système KCN-KBr ou que l'on soit dans KCN-KCl comme le montre la figure 2.25.

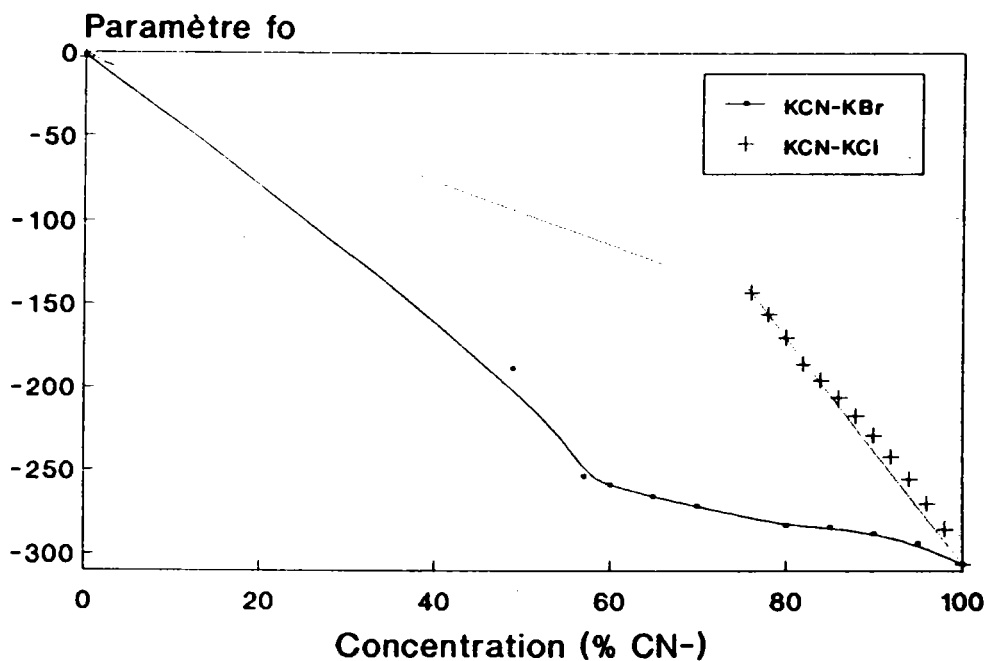


Figure 2.25: Evolution avec la concentration du paramètre f_0 pour les systèmes mixtes $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$ et $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$

c) Evolution de p , b et f_0 à la transition

Analysons à présent le comportement de ces paramètres à la transition et en premier celui du paramètre cubique à la transition (figure 2.26).

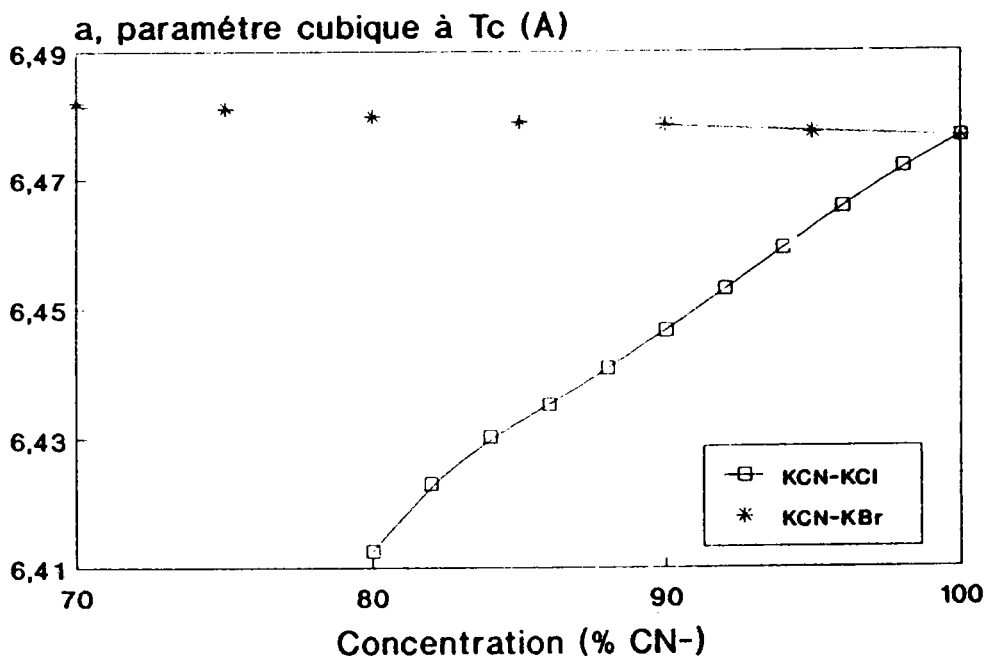


Figure 2.26: Evolution avec la fonction de la concentration dans les systèmes KCN:KBr et KCN:KCl du paramètre de la maille de la phase cubique à la transition (Å).

On remarque que le paramètre de maille dans le cas du système KCN-KBr, à la transition est sensiblement constant ou ne présente qu'une faible augmentation avec la concentration. Par contre, le paramètre de maille du système KCN-KCl diminue fortement avec la concentration. Malgré ces différences du paramètre cubique à la transition donc de la distance d'équilibre R , il semble, comme le montre les évolutions des paramètres p , b et f_0 calculés à T_c (figure 2.27, 2.28 et 2.29), que la transition se fasse pour un même jeu de

paramètre quelque soit l'halogène de substitution. Ces paramètres à la température de transition apparaissent donc indépendant de la taille et de la nature de l'ion de substitution, mais ils ne suffisent pourtant pas à expliquer la transition dont le résultats (ordre élastique "ferro." ou "antiferro.") est différent suivant le mélange étudié.

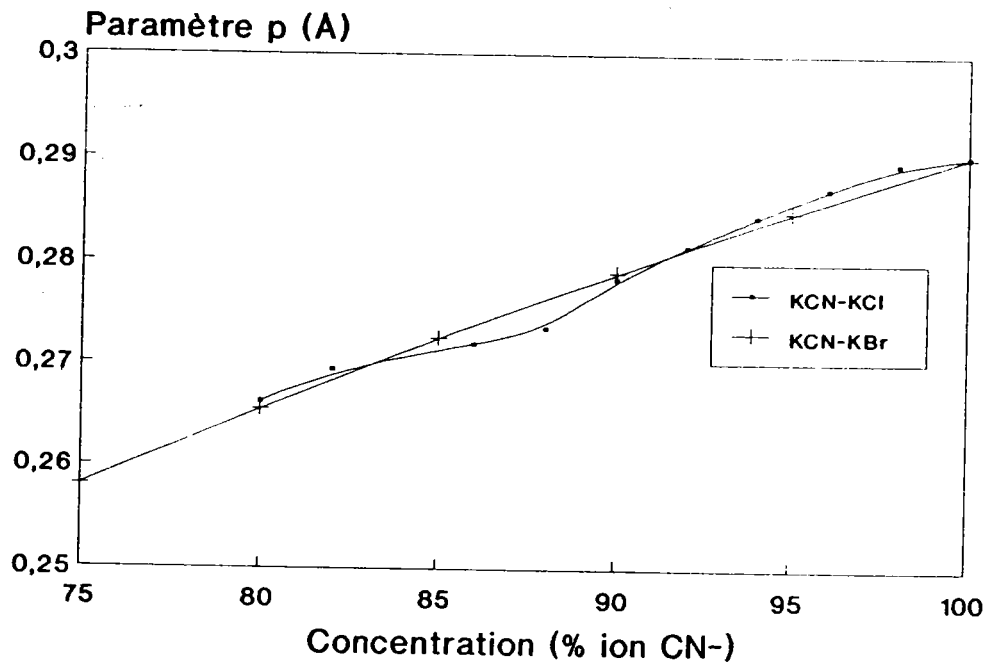


Figure 2.27: Valeurs du paramètre p (Å) à la transition en fonction de la concentration dans les systèmes $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ et $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$.

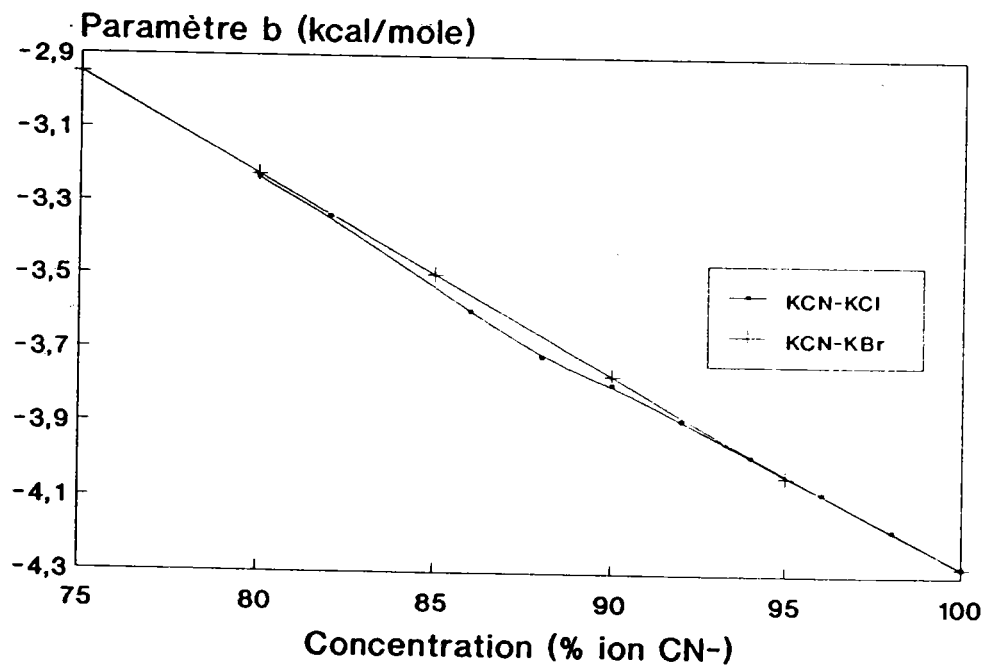


Figure 2.28: Valeurs du paramètre b (kcal/mole) à la transition en fonction de la concentration dans les systèmes $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ et $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$.

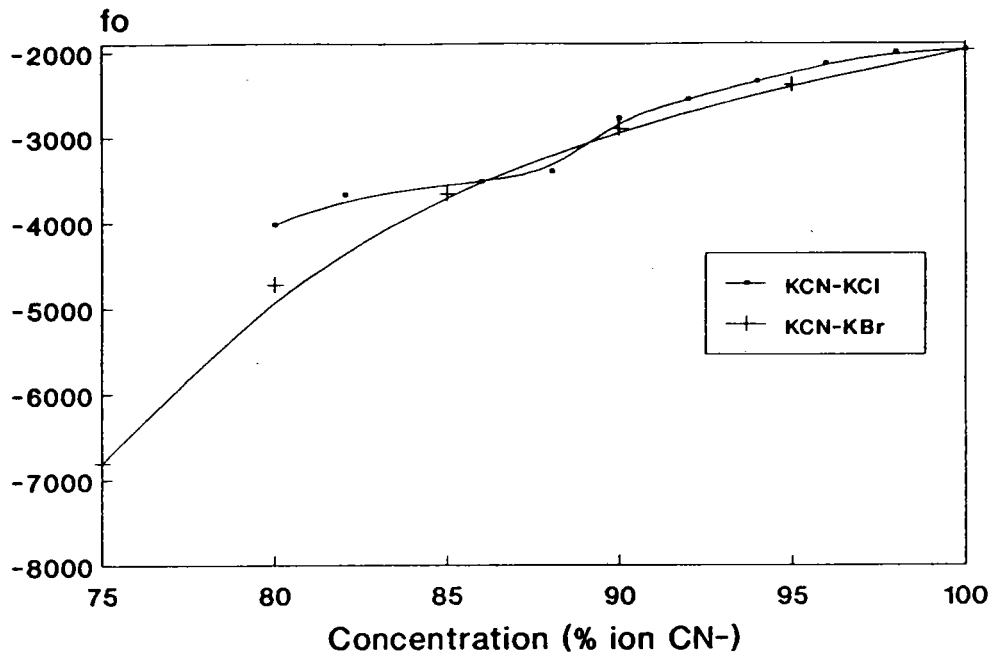


Figure 2.29: Valeurs du paramètre f_0 à la transition en fonction de la concentration dans les systèmes $(\text{KCN})_x(\text{KBr})_{1-x}$ et $(\text{KCN})_x(\text{KCl})_{1-x}$.

3) Calcul du potentiel d'interaction dans
les composés mixtes en orientant les
dipôles CN⁻ dans la maille.

Encouragé par les résultats obtenus précédemment dans le matériau pur KCN, il est possible d'évaluer dans les deux systèmes mixtes KCN-KBr et KCN-KCl le potentiel de réseau en orientant dans la maille les dipôles CN⁻ suivant les directions <100>, <110> et <111>.

a) Principe du calcul

Comme dans le cas de KCN pur, nous avons considéré le paramètre p du mélange obtenue précédemment comme représentant le recouvrement moyen des orbitales quelque soit l'orientation. En utilisant ce paramètre de recouvrement moyen, pour une concentration donnée, nous avons alors calculé un potentiel de réseau de KCN pur avec les CN⁻ orientés. Le potentiel du mélange est évalué ensuite de la façon suivante :

$$W_L = x W_{\text{KCNorienté}} + (1-x) W_{\text{KA}} \quad (2.58)$$

Dans ce nouveau calcul, il n'a pas été introduit de transfert de charge puisque les CN⁻ sont orientés.

Le paramètre b est déterminé par la condition d'équilibre (2.24).

b) Résultats

Dans le système KCN-KBr nous avons choisi de ne représenter que l'évolution caractéristique de trois concentrations celle de $x = 0.90$, 0.70 et 0.49 figures 2.30, 2.31 et 2.32 respectivement. Chaque figure donne l'évolution du potentiel dans une hypothèse de phase pseudocubique et pour les trois configurations d'orientation des dipôles ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$).

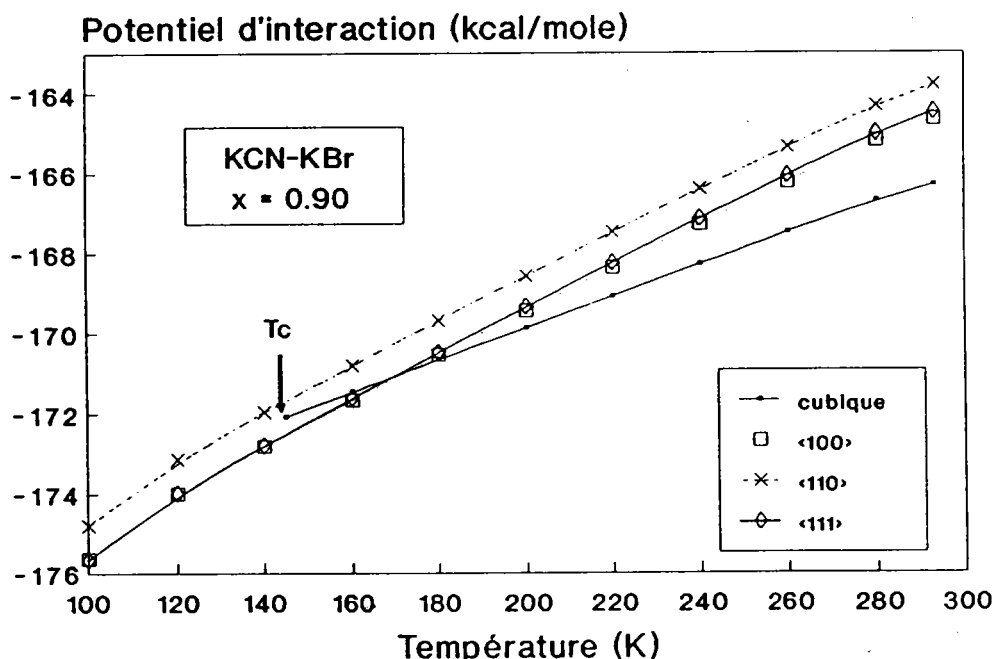


Figure 2.30: Evolution avec la température du potentiel de réseau de la phase pseudocubique dipôles non orientés et en orientant les dipôles pour l'échantillon $(\text{KCN})_{0.90}(\text{KBr})_{0.10}$.

On observe que pour la concentration $x = 0.90$, la transition de phase apparaît, à 4 k près, à l'intersection entre les courbes d'évolution du potentiel de la phase pseudocubique et du potentiel orienté suivant $\langle 110 \rangle$.

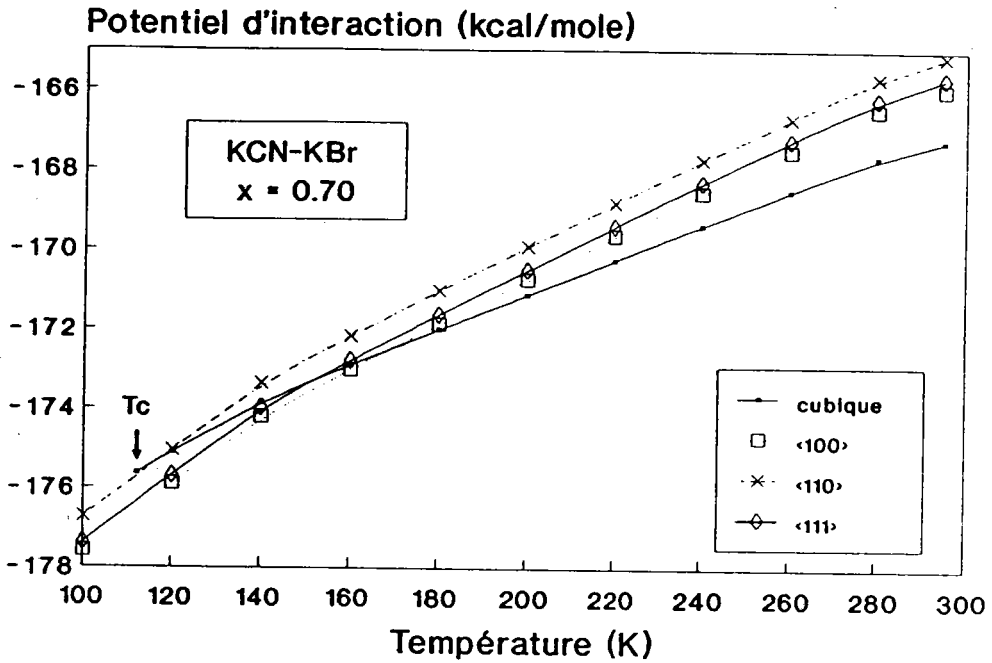


Figure 2.31: Evolution avec la température du potentiel de réseau de la phase pseudocubique dipôles non orientés et en orientant les dipôles pour l'échantillon (KCN)_{0.70}(KBr)_{0.30}.

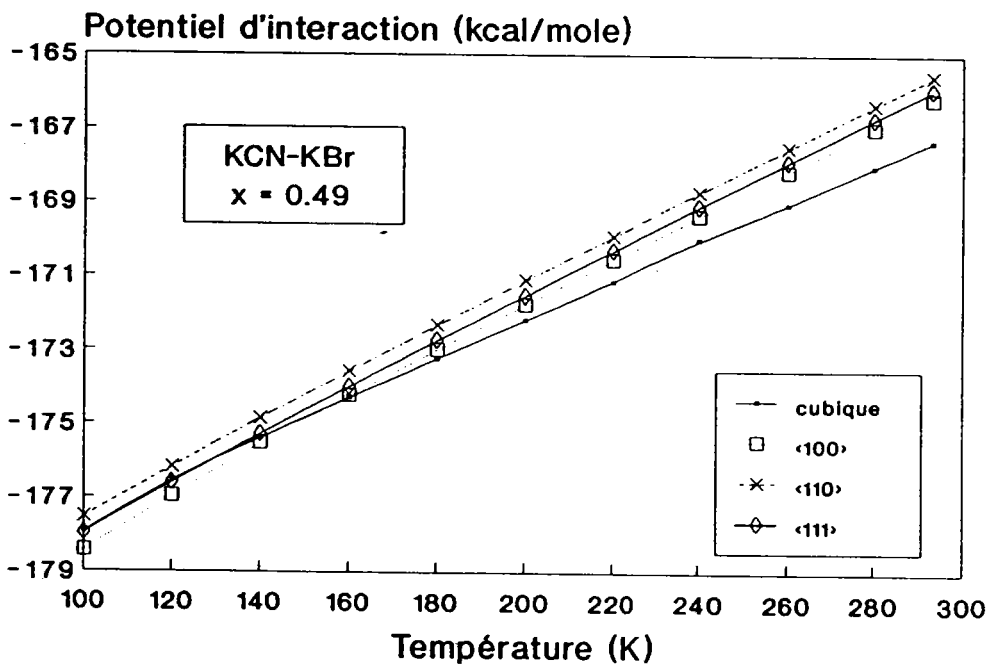


Figure 2.32: Evolution avec la température du potentiel de réseau de la phase pseudocubique dipôles non orientés et en orientant les dipôles pour l'échantillon (KCN)_{0.49}(KBr)_{0.51}.

Ceci est vrai aussi pour la concentration $x = 0.70$ où les évolutions des potentiels pseudocubique et orienté $\langle 110 \rangle$ sont tangents sur une plage d'environ 20 K pour se croiser à T_c .

Pour la concentration $x = 0.49$ inférieure à la concentration critique, la courbe du potentiel pseudocubique ne coupe plus celle du potentiel orienté $\langle 110 \rangle$.

Rappelons que dans KCN:KBr, les raies (220) s'élargissent à l'approche de la transition pour des concentrations inférieures à 80%. C'est à dire dans le cas où les courbes de potentiel pseudocubique et de potentiel "orienté" $\langle 110 \rangle$ sont tangentes à la transition. C'est le cas pour $x = 0.70$ (figure 2.31).

On remarque également que la configuration où les CN^- sont orientés suivant $\langle 100 \rangle$ devient la plus probable au fur et à mesure de la diminution de la concentration x . Ce résultat est à rapprocher de récentes mesures faites aux neutrons par Loidl (1988) qui montre que la densité de probabilité d'orientation des CN^- dans la direction $\langle 100 \rangle$ pour un échantillon de $x = 0.50$ est la plus probable.

Pour le système KCN-KCl, nous avons représenté les courbes de $x = 0.92$, 0.80 et 0.76 (figure 2.33, 2.34 et 2.35 respectivement). On remarque que la transition pour la concentration 0.92 se fait bien pour l'intersection entre la courbe du pseudocubique et de celle de la configuration $\langle 110 \rangle$.

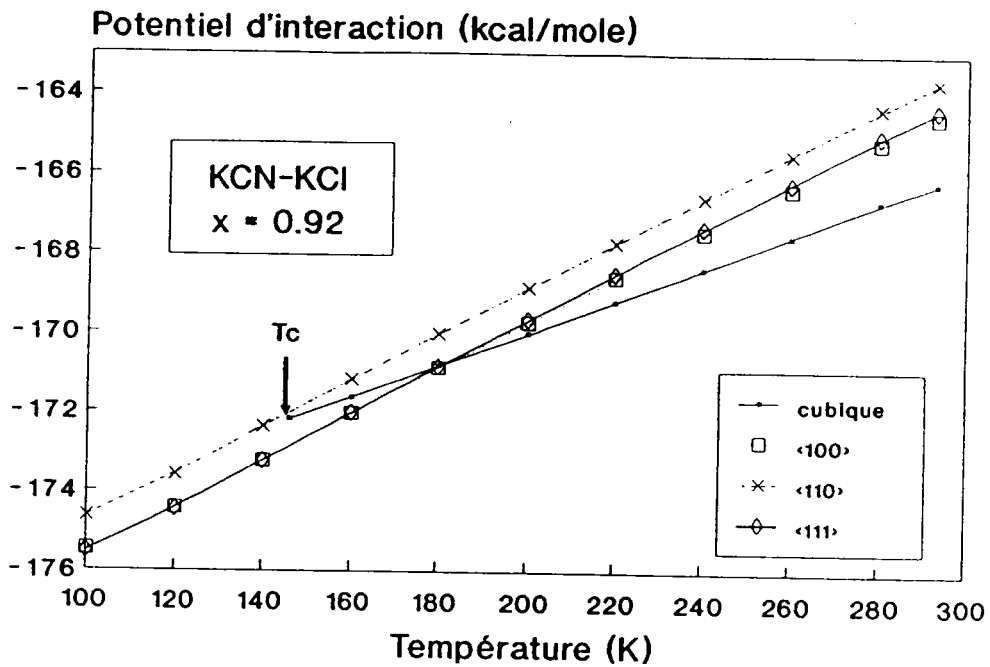


Figure 2.33: Evolution avec la température du potentiel de la phase pseudocubique et utilisant les dipôles orientés pour l'échantillon $(\text{KCN})_{0.92}(\text{KCl})_{0.08}$.

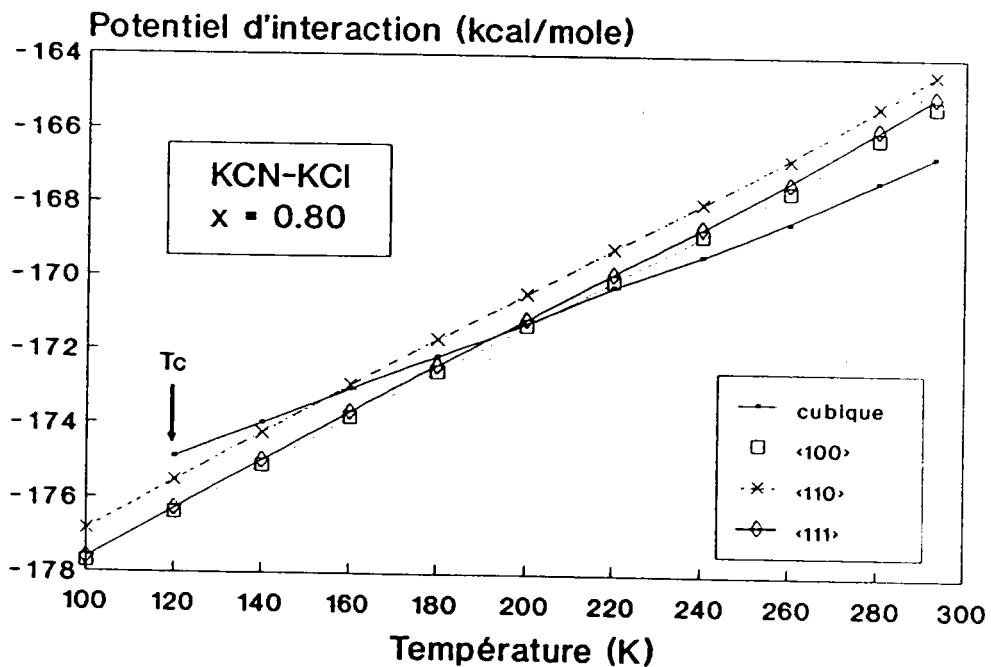


Figure 2.34: Evolution avec la température du potentiel de la phase pseudocubique et utilisant les dipôles orientés pour l'échantillon $(\text{KCN})_{0.80}(\text{KCl})_{0.20}$.

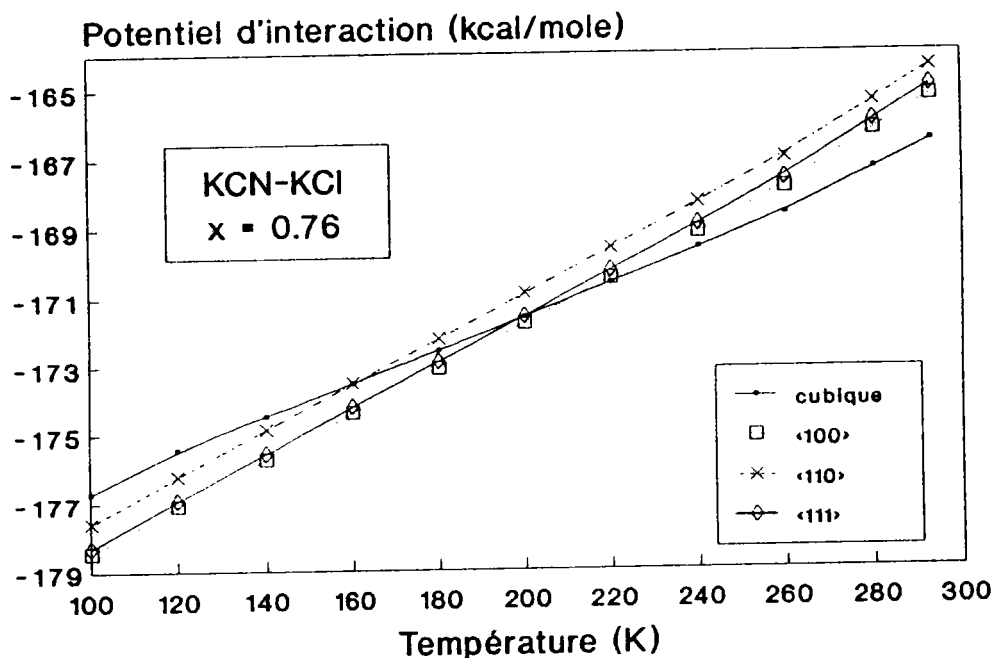


Figure 2.35: Evolution avec la température du potentiel de la phase pseudocubique et utilisant les dipôles orientés pour l'échantillon $(\text{KCN})_{0.76}(\text{KCl})_{0.24}$.

Pour ce qui est de la concentration $x = 0.80$ (figure 2.34), ce n'est plus le cas et les courbes se croisent pour une température nettement supérieure (40 degrés environ) à la température de transition. Cet effet s'accroît pour des concentrations inférieures à la concentration critique comme par exemple pour la concentration $x = 0.76$ (figure 2.35).

Dans le domaine de concentration inférieure à 90% du système KCN:KCl, la déformation de la maille due à la présence des ions Cl^- est importante et vraisemblablement pas prise en compte dans notre modèle.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS GENERALES

L'étude structurale des composés mixtes $(\text{KCN})_x(\text{KX})_{1-x}$ ($X=\text{Cl}^-$, Br^- et I^-) présentée dans la première partie, met en évidence l'importance primordiale d'un traitement thermique de nos échantillons. Nous avons montré que l'histoire thermique (cycle de température) ou mécanique (broyage en poudre par exemple) de nos échantillons, favorise la création de contraintes résiduelles pouvant entraîner un abaissement de la température de transition de phase, mais également modifier la nature de la phase ordonnée observée à la première transition ordre-désordre en favorisant, par exemple, l'apparition d'une phase intermédiaire monoclinique dans KCN. Le traitement thermique que nous avons conçu réduit ces contraintes résiduelles ce qui a comme conséquence la disparition de cette phase intermédiaire et par là même, une augmentation de la température de transition.

L'établissement des diagrammes de phase des systèmes mixtes dans le domaine des grandes concentrations en ions CN^- et la détermination des déformations de la phase pseudocubique à la transition, nous ont permis de conclure que deux paramètres sont prépondérants :

- les interactions quadripolaires élastiques CN-CN
- la déformabilité de la maille liée à la nature de l'anion de substitution.

Les interactions quadripolaires élastiques, liées à la distance d'interaction CN-CN, interviennent dans le processus de mise en ordre des CN^- car sans elles, il n'y aurait pas de transition ordre-désordre.

La déformabilité de la maille cubique liée à sa composition particulière et gouvernée par l'encombrement stérique de l'ion de substitution va jouer un rôle prépondérant dans la nature finale de la structure ordonnée à basse température.

Cette compétition entre distance d'interaction CN-CN et la déformabilité possible de la maille entraîne, selon la taille de l'ion de substitution, des changements dans la nature de la phase ordonnée observée à la transition (orthorhombique si la déformabilité est possible, monoclinique dans le cas contraire) lorsque la distance CN-CN augmente.

Dans la deuxième partie de ces travaux, nous présentons un modèle de calcul du potentiel d'interaction applicable à la phase pseudocubique et réunissant les contributions coulombienne, "Born-Mayer", Van der Waals et de déformation dipolaire, cette dernière prenant en compte l'anisotropie élastique liée aux CN^- . Ce modèle a été élaboré à partir de nos données structurales et des valeurs des constantes élastiques. Bien que ce modèle soit simple, macroscopique, harmonique et qu'il ne prenne pas en considération les effets dynamiques, il rend bien compte, d'une part des températures de transition de phase dans le corps pur KCN comme dans les systèmes mixtes, d'autre part, des densités de probabilités d'orientation des CN^- , avant la transition.

De l'évolution en température des potentiels calculés soit dans une phase "pseudocubique", où le CN^- est considéré comme une entité sphérique, soit avec des dipôles CN^- orientés suivant les directions privilégiées de la cage cubique, nous avons pu déduire le processus phénoménologique de transition

de phase dans KCN et les systèmes mixtes, en accord avec les observations expérimentales déterminées à partir des études structurales.

Suite aux études expérimentales et théoriques présentées dans ce travail, plusieurs axes d'approfondissement sont actuellement déjà en développement :

- Etude structurale mixte $(\text{KCN})_x(\text{RbCN})_{1-x}$

Après avoir étudié le sous-réseau du quadripôle CN^- perturbé par la présence d'anions de substitution Cl^- , Br^- et I^- , il nous semble intéressant d'étudier le processus de transition de phase dans des composés où le sous réseau de CN^- reste inchangé et où le sous réseau des cations est modifié. Nous avons débuté l'investigation du composé mixte $(\text{KCN})_x(\text{RbCN})_{1-x}$ dans lequel les extrémités du mélange présentent une séquence de transition de phase différente :

- pour KCN pur : pseudocubique, ordre ferroélastique puis antiferroélectrique à structure orthorhombique,

- pour RbCN pur : pseudocubique, ordre anti-ferroélastique à structure monoclinique.

Un diagramme de phase de ce système mixte déterminé par des mesures de diffraction des neutrons réalisé à l'Institut Laue Langevin a déjà fait l'objet d'une publication en 1990 (Bourson 1990). Nous avons l'intention de poursuivre cette étude.

- Etude des propriétés dynamiques et de la transition de phase structurale dans RbCN

L'étude des propriétés dynamiques de RbCN à l'approche de la transition a été entreprise en collaboration avec le professeur J. BOUILLLOT de l'Université de Savoie (à l'Institut Laue Langevin de Grenoble) par des méthodes spectroscopiques neutronique , Raman et Infrarouge et aux données structurales déjà acquises.

- Modèle de dynamique moléculaire

Dans la suite logique du modèle simple que nous avons utilisé, il convient de développer un modèle de dynamique moléculaire qui doit nécessairement prendre en compte nos données spectroscopiques de diffusion inélastique.

REFERENCES

Bibliographie

- Anderson A., Gash P., Lüty F.
Phys. Stat. Sol (b) **105**, 315 (1981)
- Basu A.N. et Gupta S.
Phys. Status Solidi **29**, 367 (1968)
- Bijvoet J.M. et Lely J.A.
Rec. Trav. Chem., Pays-Bas **59**, 908 (1940)
- Bilz H., Gliss B., Hanke W.
Dynamical Prop. of solids Vol. I Horton
Maradurin - North Holland (1970)
- Bilz H., Kress W.
"Phonon dispersion relations in insulators" Springer Verlag
Solid State Sciences **10** (1979)
- Born M. "Atomtheorie des festen Zustandes"
Teubner, Leipzig and Berlin (1923)
- Born M. , Huang K.
"Dynamical theory of crystal lattice" Oxford Press
London Edition de 1968
- Born M., Mayer J.E.
Z. Physik **75**, 1 (1932)
- Bouillot J., Rowe J.M., Rush J.J.
Physical Review **B36**, 1766 (1987)
- Bouillot J., Soubeyroux J.L., Lüty F.
Physica B, **156-157**, 81 (1987)
- Bourson P., Gorczyca G., Durand D.
Cryst. Lattice defects Amorphous. Mater **16**, 311 (1987)
- Bourson P., Bouillot J., Soubeyroux J.L. et Durand D.
Ferroelectrics, **106**, 163 (1989)
- Bourson P., Durand D., Bouillot J. et Soubeyroux J.L.
Phase transition (A paraitre) (1990)
- Brown F.C.
"The Physics of Solids" W.A. Benjamin NY (1967)
- Cimino A., Parry G.S.
Nuovo Cimento **19** , 971 (1961)
- Civera Garcia E., Knorr K., Loidl A., Haussühl S.
Phys. Rev. B **36**, 8517 (1987)
- Cochran. W.
Proc. Roy. Soc. **B40**, 5761 (1959)

- Cochran W.
CRC Crit-Rev. Solid State Sc 2, 1-44 (1971)
- Cochran W.
Acta. Cryst. **A22**, 556 (1971)
- Cubicciotti D.
Journal of Chem. Physics **31**, 1646 (1959)
- De Launay J.
Sol. State physics 2, Acad. Press. (1956)
- De Raedt B., Binder K., Michel K.H.
J. Chem. Phys. **75**, 2977 (1981)
- Diaz Gongara A., Lüty F.
Phys. Stat. Sol. (b) **86**, 127 (1978)
- Dick B.G., Overhauser A.W.
Phys. Rev. **112**, 90 (1958)
- Durand D., Lüty F.
Ferroelectrics **16**, 205 (1977)
- Durand D., Lüty F.
Phys. State Sol. **81**, 443 (1977)
- Durand D., Scarvardo do Carmo L.C., Anderson A., Lüty F.
Phys. Rev. B **22**, 4005 (1980)
- Durand D., Lüty F.
"International Conference on Defects In Insulating
crystals"
University of UTAH, Salt lake city p 134 (1984)
- Durand D., Scavardo do Carmo L.C., Lüty F.
Phys. rev. B39, 6096 (1989)
- Feile R., Loidl A., Knorr K.
Phys. Rev. B26, 6875 (1982)
- Folk R., Iro H., Schwabl F.
Zeit. Physik B25, 69 (1976)
- Folk F., Iro H., Schwabl F.
Phys. Rev. B **20**, 1229 (1979)
- Fontaine D.
Thèse de doctorat Paris VI (1978)
- Fumi F.G., Tosi M.P.
J. Phys. Chem. Solids, **25**, 31 (1964)
- Garland C.W., Kwiecen J.Z., Damien J.C.
Phys. Rev. B **25**, 5818 (1982)

- Gash P. , Lüty F.
Journal of Microscopy 140, 351 (1985)
- Gready J.E., Bacskay G.B. et Hush N.S.
Chem. Phys. 31, 467 (1970)
- Gruneisen E.
Ann. Physik 4, 26, 393 (1908)
- Guinier A.
"Theorie et technique de la radiocristallographie"
Dunod Paris (1964)
- Hafemeister D.W., Flygare W.H.
J. Chem. Phys. 43, 795 (1965)
- Hafemeister D.W., Zahrt J.D.
Journal Chem. Phys. 47, 4 (1967)
- Happ H., Sowa W.
Solid State Comm. 48, 1003 (1983)
- Haussühl S.
Z. Physik 159, 223 (1960)
- Haussühl S.
Solid State Com., 13, 147 (1973)
- Haussühl S.
Acta Cryst A30, 455 (1974)
- Haussühl S., Eckstein J., Recker K., Wallrafen F.
Acta Cryst., A33, 847-849 (1977)
- Hérards
(1980)
- Huggings M.L., Mayer J.E.
J. chem. physics 1, 643 (1933)
- Illapko A.B., Bomaku A.A.
Soviet Solid State Physics, 12, 8 (1970)
- Jenkins H.D.B., Pratt K.F.
J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1775 (1976)
- Julian M.D.
Ph. D. Thèse Université de l'Utah, Salt lake City (1976)
- Julian M.D., Lüty F.
Ferroelectric, 16, 205 (1977)
- Julian M.D., Lüty F.
Phys. Rev., B21, 1647 (1980)

- Kittel C.
 "Introduction à la physique du solide"
 Dunod (1983)
- Knorr K., Loidl A.
 Phys. Rev., B31, 5387 (1985)
- Knorr K., Loidl A., Kjems J.K.
 Phys. Rev. Letters, 55, 2445 (1985)
- Krasser W., Buchenau V., Haussühl S.
 Solid State Com., 18, 287 (1976)
- Kuhner D.H.
 Z. Phys., 235, 85 (1970)
- Ladd M.F.C.
 Trans. Faraday Soc., 65, 2712 (1969)
- Ladd M.F.C.
 J. Chem. Phys., 60, 1954 (1974)
- Landolt-Börnstein
 Groupe III Spinger Verlag
 Berlin-Heidelberg. N.Y. (1973)
- Landolt-Börnstein
 Band II/Volume 11 - Groupe III
 Spinger Verlag Berlin-Heidelberg N.Y. (1979)
- Loidl A., Knorr K., Rowe J.M., Mc Intyre G.T.
 Phys. Rev., B37, 389 (1988)
- London
 Z. Physik chem., B111, 222 (1930)
- Löwdin D.O.
 Adv. Phys. S 1 (1956)
 Phil. Mag. Suppl. 5, 1, (1956)
- Lundquist S.D.
 Ark Fysik 6, 25 (1952)
 9, 935 (1955)
 12, 263 (1957)
- Lüty F. et Ortiz-Lopez J.
 Phys. Rev. Letters (1974)
- Lüty F.
 "Defect on Insulating Crystals"
 Edité par V.M. Turkevich, KK Shwatz
 Springer Verlag Berlin p. 69 (1981)
- Marguenau H.
 Phys. Rev., 38, 747 (1931)
 Rev. Mod. Phys., 11, 1 (1939)

- Marquardt D. W.
Journ. Soc. Ind. Appl. Math. **11**, 431 (1963)
- Matsuo T., Suga H., Seki S.
Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 583 (1968)
- Matsuo T., Kishimoto I., Suga H., Lüty F.
Solid State com. **58**, 177 (1986)
- Mayer J.E.,
J. chem. physics **1**, 270 (1933)
- Michel K.H., Naudts J.
Phys. Rev. Lett., **39**, 212 (1977)
J. Chem. Phys., **67**, 547 (1977)
- Michel K.H., Theuns T.
Phys. Rev. **B40**, 5761 (1989)
- Narayan R.
J. Phys. Chem. Solids, **38**, 1097 (1977)
- Norwood M.H., Briscoe C.V.
Phys. Rev., **112**, 1 (1958)
- Ortiz Lopez J., Lüty F.
Phys. Rev. **B37**, 5452 (1988)
Phys. Rev. **B37**, 5461 (1988)
- Parlinski K.
Z Phys. **B56**, 51 (1984)
- Parry G.S.
Acta Cryst., **15**, 601 (1962)
- Pauling L.
"The Nature of the Chemical Bond"
Cornell Univ. Press
Ithaca, New York (1960)
- Phillips J.C.
Rev. of Modern physics, **42**, 317 (1970)
- Price D.L., Rowe J.M., Rush J.J., Prince E., Hinks D.G.,
Susman S.
J. of Chem. Phys., **56**, 3697 (1972)
- Rana J.P.S., Sanyal S.P., Varshney G.B.
Acta physica polonica, **A66**, 209 (1984)
- Rowe J.M. , Rush J. J. and Prince E.
Ferroelectrics , **16**, 5147 (1977)
- Rowe J.M., Rush J.J., Prince E.
J. Chem. Phys., **66**, 5147 (1977)
- Rowe J.M., Rush J.J., Susman S.
Phys. Rev., **B28**, 3506 (1983)

- Rowe J.M., Rush J.J., Lüty F.
Phys. Rev., B29, 2168 (1984)
- Rowe J.M., Bouillot J., Rush J.J., Lüty F.
Physica B136, 498 (1986)
- Rowe J.M., Hinks D.G., Price D.L., Susman S., Rush J.J.
J. Chem. Phys., 58, 2039 (1973)
- Sangster M.J.L, Peckman G. et Saunderson D.M.
J. Phys. C3, 1026 (1970)
- Sangster M.J.L., Schröder U., Atwood R.M.
J. Phys. Solid State Phys., 12, 1523
- Scavardo do Carmo L.C. , Lüty F.
Phys. Stat. Solidi, B89, 149 (1978)
- Scott R.A., H.A. Scheraga
J. Chemical physics , 42, 2209 (1965)
- Seitz F.
"Modern Theory of solids"
Mc Graw-Hiel NY (1940)
- Singh R.K.
Physics Reports 85 n° 5 page 259-401 (1982)
- Singh R.K., Kumar N., Varshney G.V.
Phys. stat. sol. (b) 136, 457 (1986)
- Sirdeshmukh D.B.
J. Appl. Physics, 39, 349 (1968)
- Suga H., Matsuo T., Seki S.
Bull Chem. Soc. Japan, 38, 1115 (1965)
- Sysio P.A.
Acta cryst., B25, 2374 (1969)
- Templeton D.H
J. chem. physics 21, 2097 (1953)
J. chem. physics 23, 1629 (1955)
J. chem. physics 34, 2004 (1961)
- Tessman J.R., Kahn A.M., Shockley W.
Phys. Rev., 92, (1953)
- Tosi M.P.
J. Phys. chem.24, 965 (1963)
- Tosi M. P.
Solid State Physics, 16, 1 (1964)
- Verma M.D., Singh R.K.
Phys. status solidi, 33, 769 (1969)

Verweel H.J., Bijvoet J.M.
Zeit. Krist., **100**, 201 (1939)

Vitgevers M.
Structure Reports, **9**, Utrecht (1955)

Wang C.H., Satiga S.K.
J. Chem. Phys., **67**, 851 (1977)

Yat Simerskii K.B.
J. Gen. Chem., **26**, 2655 (1956)

Yoshimura Y., Shimaoka K.
J. phys. soc., **57**, 3052 (1988)

Yvon K., Jeitschko W., Pathe E.
J. Appl. Cryst., **10**, 73 (1977)

**TITRE : ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE
DANS LES CYANURES HALOGENURES ALCALINS**

par BOURSON Patrice

L'objectif de cette étude est de comprendre le processus de transition ordre-désordre élastique dans les cyanures alcalins et les différences structurales observées à basse température, entre NaCN, KCN et RbCN : ordre ferroélastique puis ordre antiferroélectrique à structure orthorhombique pour KCN et NaCN, désordre électrique mais ordre "antiferroélastique" à structure monoclinique pour RbCN.

Les cyanures alcalins cristallisent dans la structure cubique faces centrées et présentent des propriétés anisotropes mécanique et électrique, liées à la nature des molécules CN^- , qui possèdent :

- un moment quadripolaire élastique dû à la non sphéricité de la molécule CN^- .
- un moment dipolaire électrique permanent dû à l'asymétrie de la distribution des charges le long de la liaison CN.

Cette double propriété entraîne des interactions élastiques et électriques entre les molécules CN^- . Le changement des conditions thermodynamiques (température, pression...) modifie fortement ces interactions et provoque des changements structuraux dans le cristal par l'intermédiaire d'une transition ordre-désordre.

La phase pseudocubique, où les CN^- sont totalement désorientés, se transforme en une phase où les CN^- (quadripôle élastique d'abord puis dipôle électrique ensuite) sont orientés les uns par rapport aux autres.

La possibilité de faire croître des composés mixtes entre les cyanures alcalins et les halogénures alcalins correspondants permet d'approcher la transition ordre-désordre sous l'aspect des interactions quadripolaires élastiques et dipolaires électriques entre molécules CN^- dans un sous-réseau d'ions CN^- rendu incomplet par la présence d'anions de substitution (Cl^- , Br^- et I^-) à encombrement stérique et polarisabilité différentes.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale de ces différents systèmes mixtes par des techniques de diffraction des rayons X et des neutrons.

Dans un deuxième temps, nous avons, à partir de ces différents résultats, conçu un modèle de calcul de l'énergie d'interaction permettant de connaître la part relative, dans l'énergie du réseau, des interactions à longue et à courte portée.

Nous donnons alors une description phénoménologique du processus de transition de phase dans ces composés mixtes cyanures-halogénures alcalins.

MOTS CLES : Cristaux orientationnellement désordonnés - Transitions de phase ordre-désordre - Cristaux mixtes moléculaires - $(KCN)_x(KCl)_{1-x}$ - $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$ - $(KCN)_x(KI)_{1-x}$ - Interaction quadripolaire élastique - Diffraction des rayons X et neutrons